

Bulletin de la Société belge de Géologie Bulletin van de Belgische Vereniging voor Geologie	T. 94 V. 94	fasc. 4 deel 4	pp. 255-267 blz. 255-267	Bruxelles 1985 Brussel 1985
--	----------------	-------------------	-----------------------------	--------------------------------

LE DOSAGE DES RADIOELEMENTS NATURELS U - Ra - Th - K₂O PAR SPECTROMETRIE GAMMA SUR CHAINE DE MESURES AUTOMATISEE, LES APPLICATIONS AUX SCIENCES DE LA TERRE

par Y. QUINIF, Ph. LAIR, J.-M. CHARLET (*)

RESUME. - Cet article constitue une synthèse sur l'utilisation de la spectrométrie gamma de laboratoire dans le domaine des Sciences de la Terre. Il décrit une chaîne de mesure informatisée mise au point dans les laboratoires G.E.P. de la Faculté Polytechnique de Mons et donne un aperçu des applications développées par ces laboratoires : métallogénie de l'uranium, caractérisation des roches sédimentaires, comportement géochimique des radioéléments dans les processus d'altération.

ABSTRACT. - This paper constitutes a synthesis about the use of the laboratory gamma spectrometry in the field of Earth Sciences. This one describes a computerized measurement chain which we have developed in the G.E.P. laboratories of the Faculté Polytechnique of Mons. We give a general idea of the applications : uranium metallogeny, characterization of the sedimentary rocks, geochemical behaviour of the radioelements in the process of the alteration.

I. INTRODUCTION.

L'intérêt de la spectrométrie gamma dans les sciences de la terre réside, d'une part dans ses caractéristiques, d'autre part dans ses possibilités d'applications.

La méthode est non destructive, la préparation de l'échantillon se limite à un simple broyage. Facilement automatisable, la spectrométrie gamma permet le dosage simultané du radium, du thorium et du potassium ainsi que de l'uranium métal en contrôlant l'état d'équilibre radioactif de la famille de l'uranium-238. La sensibilité est élevée pour l'uranium et le thorium, même lorsqu'ils sont simultanément présents dans le même échantillon. Enfin, la spectrométrie gamma est utilisable in situ, en affleurement ou en sondage.

Les domaines d'applications sont nombreux et diversifiés. Nous retiendrons

les suivants, couramment traités dans notre laboratoire :

- la prospection de l'uranium et son comportement géochimique dans la genèse des gisements;
- la caractérisation des roches sédimentaires, débouchant sur les corrélations entre sondages, les études lithostratigraphiques, les mécanismes de transport et de sédimentation;
- le comportement géochimique des radioéléments lors des phénomènes d'altération (pédogénèse, précipitations par descensum, etc...).

II. PRINCIPES DE LA METHODE.

De nombreux radioéléments des familles de l'^U238 et du Th²³² sont des

() Equipe G.E.P., Faculté Polytechnique de Mons, rue de Houdain 9, B-7000 Mons (Belgique).

émetteurs gamma. La détermination de l'énergie des photons gamma émis par une roche constitue donc une analyse qualitative des radioéléments contenus dans cette roche, la mesure du nombre des photons émis, une analyse quantitative. Deux problèmes se posent donc en spectrométrie gamma : la détection du rayonnement et le classement des photons gamma en fonction de leur énergie.

A. La détection du rayonnement.

La sonde à scintillations est le détecteur que nous utilisons actuellement. Elle est basée sur l'effet de fluorescence d'un cristal d'iode de sodium (Na I) dopé au Thallium (Tl), dû aux électrons libérés dans le cristal par le passage du rayonnement gamma. Il existe trois processus d'interaction des gammas avec la matière : l'effet photoélectrique, l'effet Compton et l'effet de paires. Le premier consiste en une absorption totale de l'énergie du photon utilisable pour l'analyse, le second en une absorption partielle de son énergie avec réémission d'un photon secondaire d'énergie plus faible conduisant à des signaux parasites. Enfin, l'effet de paires est une matérialisation d'un électron et d'un positron à partir de photons d'énergie supérieure à 1.02 MeV. Le spectre gamma d'un radioélément se compose donc d'un ou plusieurs pics photoélectriques dont l'énergie est caractéristique d'un radioélément et d'une "bosse" de basse énergie due aux rayonnements secondaires (fig. 1). L'intensité du photo-pic est proportionnelle à la teneur du radioélément dans l'échantillon.

Le rapport entre l'intensité lumineuse des scintillations et l'énergie du rayonnement incident est d'autant plus grand que le cristal est plus volumineux. De plus, un cristal de grandes dimensions renforce les photocopies par rapport à la bosse Compton.

Les photocopies ont une largeur non négligeable, le rapport de la largeur à mi-hauteur par l'énergie du pic définit

la résolution de ce dernier. La résolution fut considérablement améliorée par l'emploi de détecteurs à semi-conducteur germanium-lithium [Ge (Li)] ou germanium à haute pureté. Néanmoins, nous continuons à utiliser les scintillateurs pour deux raisons : leur coût peu élevé et leur facilité d'emploi (les semi-conducteurs doivent être maintenus à la température de l'azote liquide).

B. Le classement du rayonnement gamma en fonction de son énergie.

L'émission lumineuse qui prend naissance au sein du scintillateur est transformée en impulsion électrique par un tube photomultiplicateur, impulsion dont l'amplitude est proportionnelle à la fraction d'énergie absorbée par le cristal. Ces signaux, amplifiés, sont classés suivant leurs hauteurs dans un analyseur multicanaux, ce qui revient à classer les gammas suivant leur énergie. Chaque canal groupe les photons dont l'énergie est comprise entre E et $E + \Delta E$, ΔE caractérisant la largeur du canal. Nous obtenons ainsi le spectre gamma de la roche analysée.

C. Le spectre-gamma des radioéléments naturels.

Les radioéléments couramment détectés appartiennent aux familles du thorium 232 et de l'uranium 238 auxquels il faut ajouter l'uranium-235 et le potassium-40.

1. le potassium 40 est caractérisé par une raie unique à 1.461 KeV (fig. 1);
2. le thorium est le père d'une famille radioactive dont les éléments descendent les uns des autres jusqu'à l'obtention du Pb^{208} stable (fig. 2). Les principaux émetteurs gamma sont l'actinium 228 (908, 960 keV), le plomb 212 (239 keV), le thallium 208 (511, 580, 2.615 keV) (fig. 3);
3. l'uranium 238 est également le père d'une famille dans laquelle les radioéléments détectés sont : le radium-226 (186 keV), le plomb 214 (242, 295, 352 keV), le bismuth 214 (609, 1.120, 1.760 keV) (fig. 4 et 5);

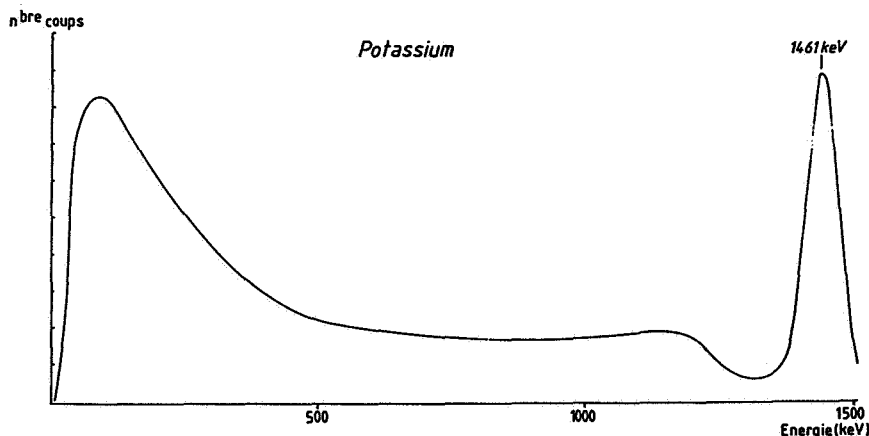


Figure 1 - Spectre gamma du K^{40} faisant apparaître la raie photoélectrique à 1.461 keV et la "bosse Compton" à basse énergie.

Gamma spectrum of K^{40} which shows the photoelectric line at 1.461 keV and the "Compton bump" at low energy.

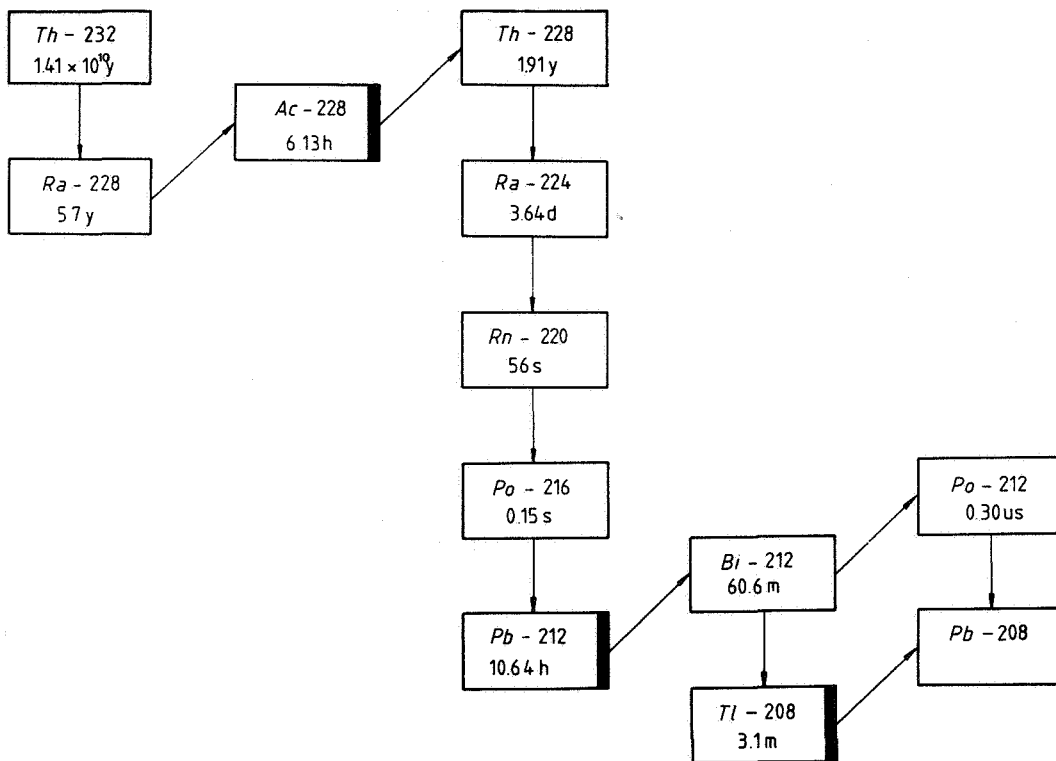


Figure 2 - Famille radioactive du Th^{232} . Les principaux émetteurs gamma sont pointés par un trait noir.
 Th^{232} decay serie. The principal gamma emitters are pointed by a black line.

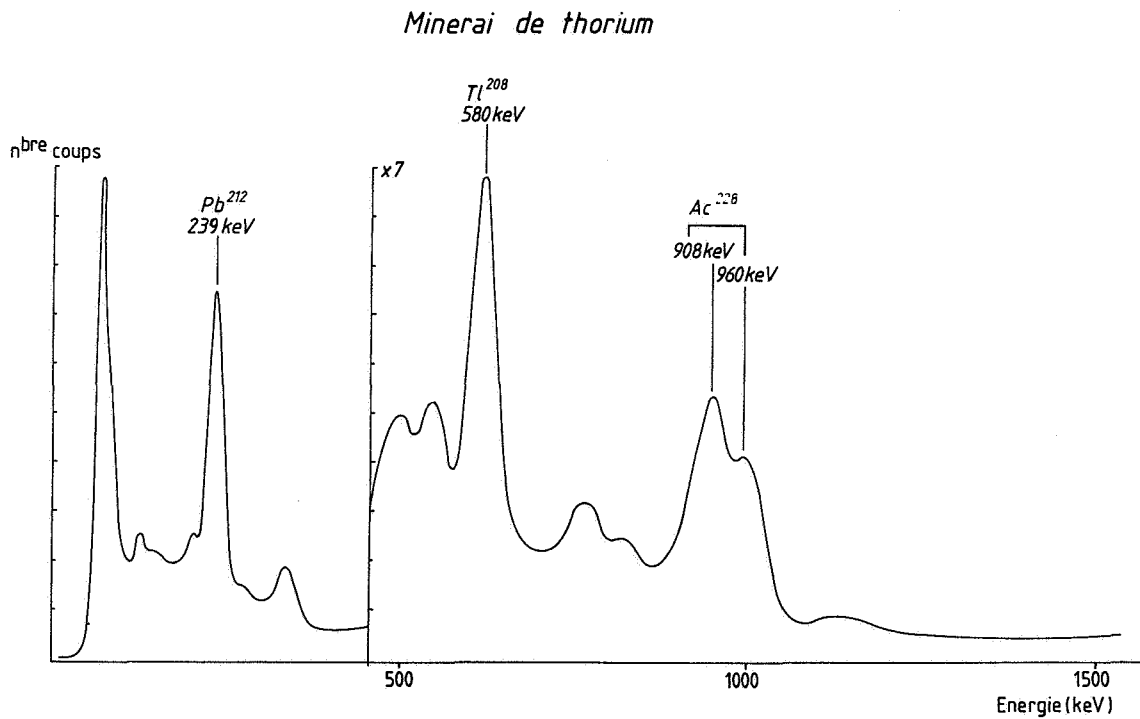


Figure 3 - Spectre gamma du Thorium-232 et de ses descendants.
 Gamma spectrum of the Thorium-232 and its daughters.

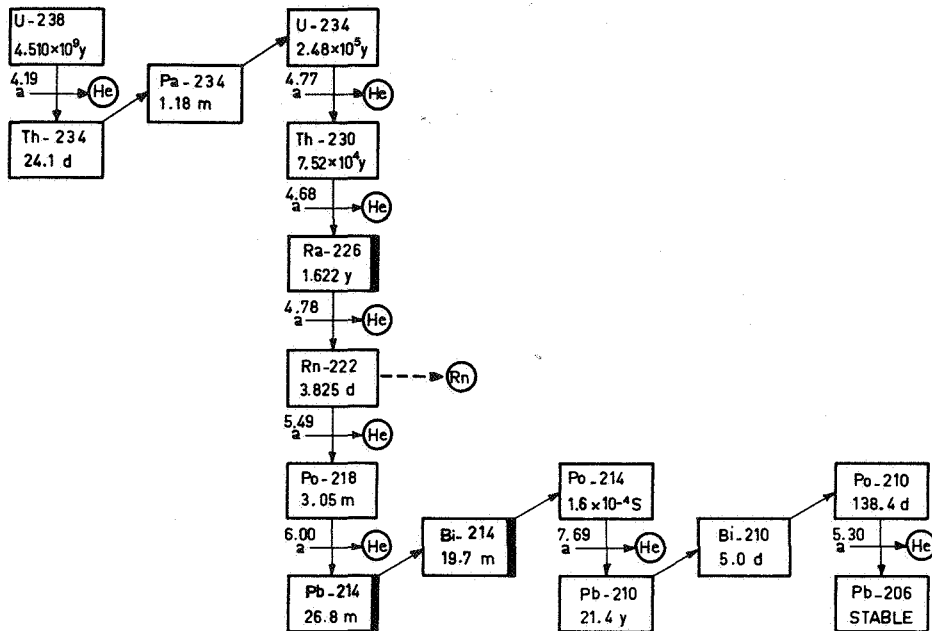


Figure 4 - Famille de l'uranium-238. Les principaux émetteurs gamma radioactifs sont pointés par un trait noir.
 U²³⁸ decay serie. The principal emitters are pointed by a black line.

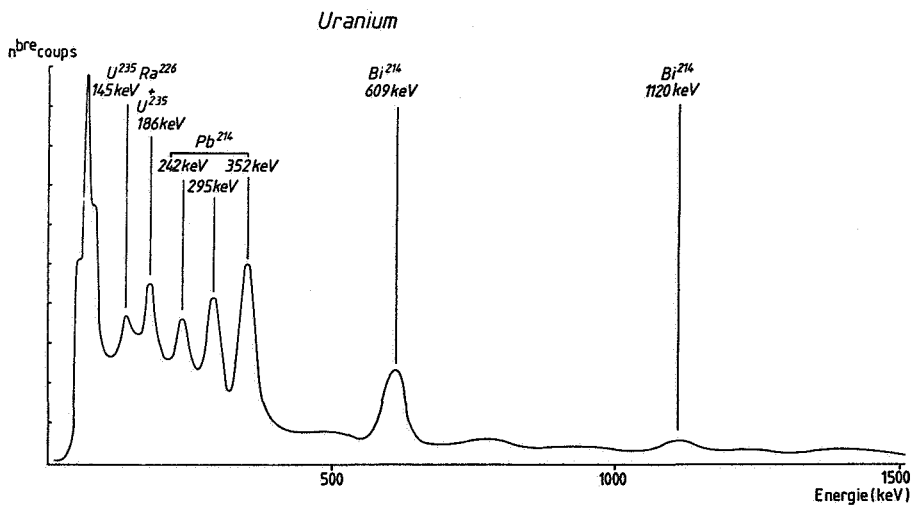


Figure 5 - Spectre gamma de l'uranium et de ses descendants.
 Gamma spectrum of uranium and its daughters.

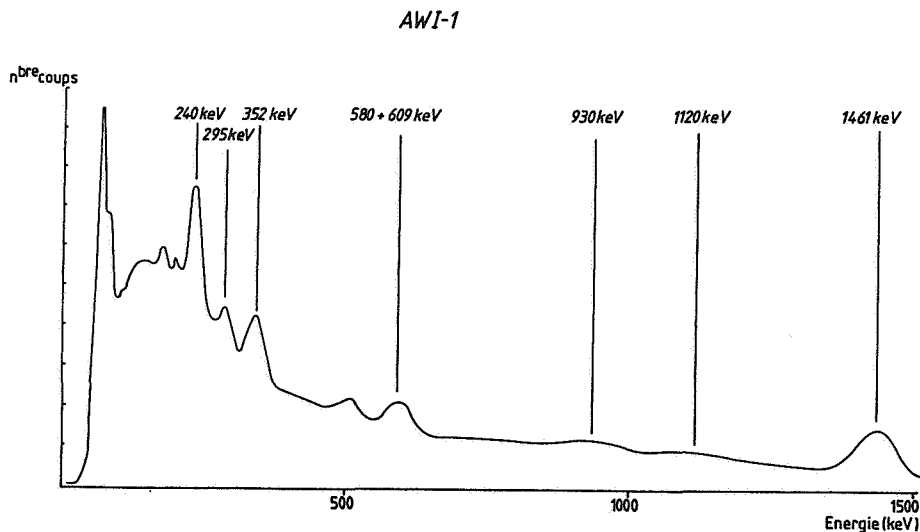


Figure 6 - Spectre d'une roche (argilite) - Gamma spectrum of a rock (clay slate).

4. L'uranium-235 émet 2 raies à 143 et 185 keV.

Le spectre gamma d'une roche qui, souvent, renferme les 3 radioéléments K^{40} , U^{238} et Th^{232} sera donc toujours complexe, caractérisé par un grand nombre de pics (fig. 6). Une difficulté se présente ainsi avec l'utilisation du scintillateur : la majorité des pics, de largeur non négligeable, sont convolus les uns avec les autres. Un traitement mathématique est donc nécessaire pour discriminer et mesurer les différentes raies d'émission utilisées.

D. L'équilibre radioactif.

Les lois de la radioactivité montrent que, dans une famille radioactive, un équilibre s'établit au bout d'un temps égal à 10 fois environ la plus longue période dans la famille. Cet équilibre est caractérisé par une activité égale pour tous les descendants : il se crée autant de chaque radioisotope qu'il ne s'en désintègre.

Lorsque les périodes de chaque descendant sont courtes, l'équilibre est rapidement atteint. La famille du $Th-232$ le réalise en 70 ans, ce qui est instantané à l'échelle des temps géologiques. Dans ce cas, la mesure de n'importe quel descendant revient à mesurer l'isotope-père de la famille.

La situation est différente dans le cas de l' $U-238$ où certains isotopes-fils ont des périodes non-négligeables à l'échelle géologique ($U^{234} = 2,48.10^5$ ans, $Th^{230} = 75.200$ ans, $Ra^{226} = 1.600$ ans). De plus, le $Rn-222$, de période de 3.825 jours est gazeux. Leurs propriétés physiques et chimiques très différentes peuvent provoquer un fractionnement dans la famille de l'uranium (lessivage ou précipitation) qui aboutit à un déséquilibre radioactif. Dans ce cas, la mesure d'un des descendants n'est plus équivalente à celle de l'uranium-métal. Nous devons donc tenir compte de ce phénomène dans le dosage par spectrométrie gamma de l'uranium-métal.

III. APPAREILLAGE (Fig. 7).

En fonction de ce qui vient d'être vu, la chaîne de spectrométrie γ se compose des éléments suivants :

- Le détecteur constitué d'un cristal de NaI dopé au Tl associé par un joint optique à un tube photomultiplicateur et un préamplificateur. Nous utilisons un cristal 2" x 4" et un autre de 3" x 3".
- Un château de plomb doublé intérieurement de cuivre. Il isole le détecteur de la radioactivité ambiante. Le cuivre absorbe les rayons X de réémission provenant du plomb.
- Une électronique d'amplification amène les impulsions reçues du préamplificateur dans la gamme des quelques volts où travaille l'analyseur multicanaux.
- Un analyseur multicanaux classe ces impulsions suivant leur hauteur et, donc leur énergie.

- Un ensemble microinformatique assure l'acquisition et le traitement des données. Il se compose d'un microordinateur, une vidéo, de 2 unités de disques souples et d'une imprimante.

IV. LOGICIEL.

A. Acquisition du spectre.

L'analyseur réalisant lui-même le comptage des impulsions, l'ordinateur n'intervient qu'à la fin de la mesure pour l'enregistrement. Le programme d'acquisition des données est donc essentiellement un programme d'attente : 24 heures sur 24, l'ordinateur teste régulièrement la logique de contrôle de l'analyseur en attendant la fin de la mesure. Le logiciel a été conçu pour être facilement interrompu pendant les périodes de comptage, en vue de toute autre utilisation du microordinateur. Il suffit, après usage, de relancer le programme d'acquisition. Il est également prévu une procédure de remise en marche automatique après coupure intempestive du courant. En fin de compte, la séquence des opérations est la suivante : acquisition des données, reconstruction et vérification de la validité du spectre, sauvegarde sur disque, remise à zéro des mémoires de l'analyseur et remise en route du nouveau comptage (l'arrêt est automatique au bout d'un temps présélectionné). De plus, le logiciel gère un catalogue de spectres archivés et un fichier de contrôle de l'état d'avancement des mesures.

B. Traitement du spectre.

Le but essentiel de ce logiciel est le calcul des teneurs en radioéléments à partir du spectre bruit selon une démarche mathématique expliquée en détail ci-après : étalonnage, suppression du bruit de fond, résolution de systèmes d'équations, calcul du déséquilibre. Divers

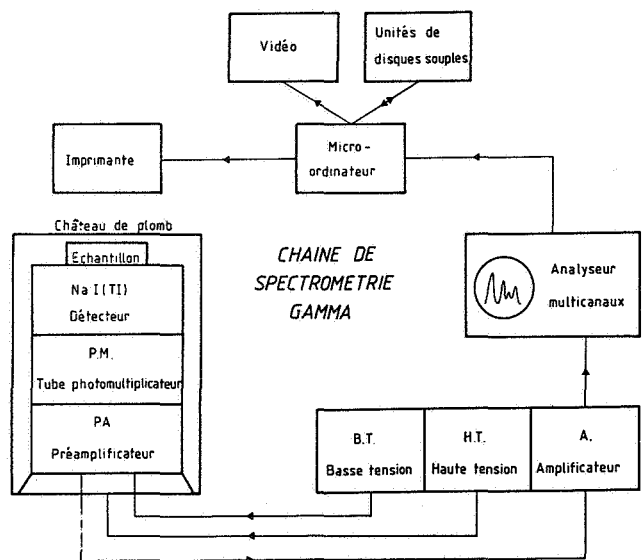


Figure 7 - Structure de la chaîne de spectrométrie gamma.

Structure of the gamma spectrometry system.

programmes assurent, en outre, l'analyse graphique des spectres enregistrés : visualisation, impression, lissages, effets de coupe, ...

C. Extension en cours.

Etant donné la nature "passive" de la liaison entre l'ordinateur et l'élément de mesure, il est facile de concevoir le pilotage par un même microprocesseur de plusieurs chaînes de spectrométries nucléaires. Un ensemble, actuellement en cours de mise au point, comprendra deux spectromètres gamma et un spectromètre alpha.

V. PROCEDURE ANALYTIQUE.

A. Etalonnage en énergie.

Il faut attribuer à chaque canal une énergie bien déterminée et connue. On obtient ainsi une droite d'étalonnage en énergie, fonction linéaire entre le numéro de canal et l'énergie. Nous pouvons faire varier, suivant les conditions de travail, la pente de cette droite. Notre choix s'est porté sur la droite de la fig. 8. Il a l'avantage de combiner la possibilité d'analyser tous les radioéléments en incluant en fin de spectre le pic du K^{40} et d'étaler suffisamment la partie basse-énergie pour discriminer les pics de l' U^{235} et estimer ainsi l'équilibre radioactif. L'étalonnage s'effectue à l'aide de radioisotopes artificiels. On le teste régulièrement pour pallier à une dérive possible de l'appareillage.

B. Etalonnage en intensité.

En vue d'établir les relations entre l'intensité des pics photoélectriques et la teneur en radioéléments, nous avons constitué une collection d'étalons conservés dans des conditions géométriques identiques. Les étalons d'uranium et de thorium ont été fabriqués à partir de minerais à l'équilibre dosés dans différents laboratoires, les étalons d'uranium métal et de potassium à partir de sels préparés chimiquement. Les différentes dilutions

ont été obtenues en mélangeant intimement les minerais et sels avec une matrice de sable blanc landénien lavé sur 200 - 400 microns et de radioactivité globale négligeable (fig. 9). Les caractéristiques des différentes droites de calibrage sont données au tableau 1. Les coefficients se rapportent aux photopics potentiellement intéressants.

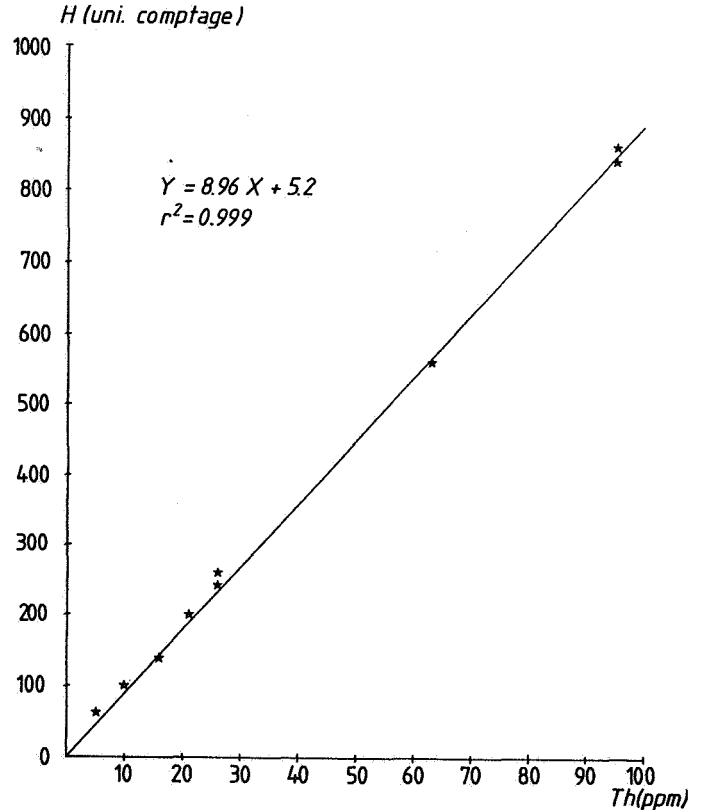


Figure 9 - Droite d'étalonnage en intensité exprimant l'intégrale d'une raie (ici, celle de l' Ac^{228} à 930 KeV) en fonction de la teneur.

Intensity-calibration straight line, expressing the integral of the peak (here from the Ac^{228} at 930keV) in function of the content.

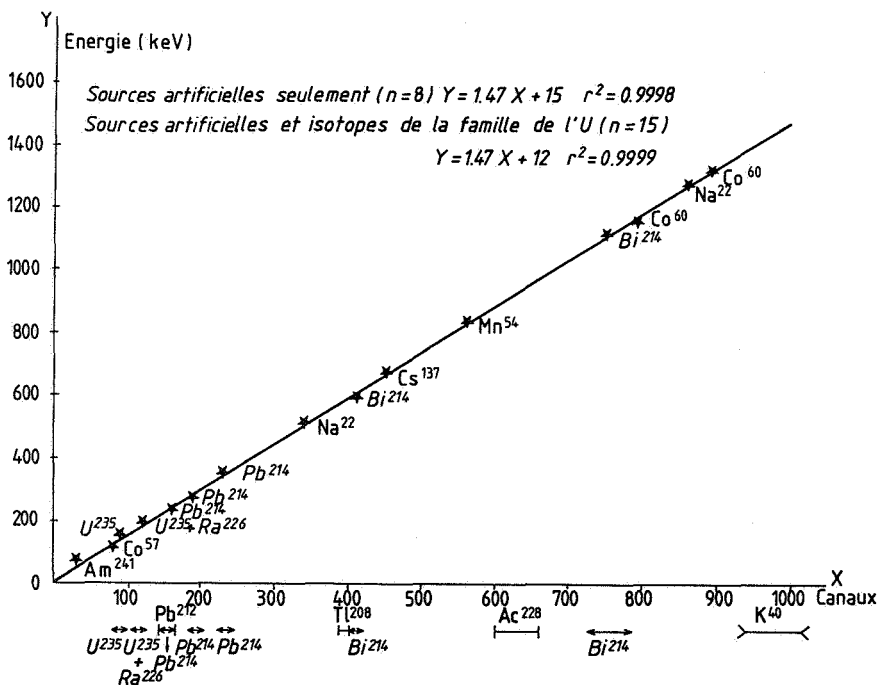


Figure 8 - Droite d'étalonnage en énergie. Energy-calibration straight line.

TABLEAU 1 - DROITES D'ETALONNAGE - NOVEMBRE 1983

	PICS.	U _M		Ra		Th		K ₂ O	
		A	R ²	A	R ²	A	R ²	A	R ²
1	143	9.366	0.9921	76.36	0.9997	32.74	0.9994	63.71	0.9978
2	184	17.27	0.9923	95.86	0.9997	29.69	0.9995	50.06	0.9978
3	240/E	1.788	0.9806	73.16	0.9997	86.05	0.9995	48.30	0.9957
4	240/L	1.871	0.9867	63.75	0.9997	60.88	0.9995	48.29	0.9977
5	295/E	1.092	0.9848	88.31	0.9997	18.98	0.9995	35.05	0.9929
6	295/L	1.112	0.9854	69.83	0.9997	19.76	0.9996	35.20	0.9960
7	352/E	0.7346	0.9884	109.7	0.9998	20.34	0.9995	26.35	0.9946
8	352/L	0.7370	0.9844	80.11	0.9998	18.79	0.9996	26.72	0.9961
9	610/E	0.3032	0.9446	54.30	0.9998	11.45	0.9991	15.47	0.9927
10	610/L	0.3088	0.9612	34.07	0.9998	11.36	0.9995	15.14	0.9973
11	1120	0.0331	0.8813	8.775	0.9987	1.535	0.9989	19.63	0.9973
12	239/E	1.792	0.9815	73.05	0.9997	86.23	0.9995	48.43	0.9960
13	239/L	1.916	0.9873	63.82	0.9997	61.24	0.9995	48.47	0.9976
14	580/E	0.3014	0.9712	32.56	0.9971	18.99	0.9995	14.55	0.9829
15	580/L	0.3261	0.9646	34.13	0.9989	15.17	0.9995	15.43	0.9955
16	930	0.2443	0.9909	6.058	0.9973	8.961	0.9996	16.35	0.9972
17	1460	0.0161	0.8261	3.749	0.9986	0.8123	0.9994	67.25	0.9989

C. Le choix des photocopics.

Il est basé sur plusieurs critères :

- L'intensité intrinsèque du pic : plus elle est élevée, plus le rapport signal sur bruit sera amélioré, la sensibilité élevée et l'erreur réduite.
- Les convolutions entre pics de familles différentes : le signal est d'autant plus pur que le pic considéré est seul émetteur dans sa gamme d'énergie. Dans ce cas la discrimination sera meilleure, la sensibilité élevée et l'erreur réduite.

Sur ces bases, notre choix s'est porté sur les pics suivants :

- K⁴⁰ = photopic unique à 1.461 keV;
- U²³⁵ (pour le calcul du déséquilibre) = il émet un pic à 143 keV, un autre à 184 keV. Ce dernier est le plus intense. Il est hélas entièrement confondu avec le pic à 186 keV du Ra²²⁶, ce qui oriente notre démarche analytique pour estimer le déséquilibre.
- Famille de l'U²³⁸. De nombreux pics sont utilisables.
 - * Le pic à 610 keV du Bi²¹⁴ est le plus intense. De plus, il est situé à l'écart de la "bosse Compton". Son seul défaut est d'être en partie convolué avec le pic à 580 keV du Tl²⁰⁸.
 - * Le pic à 1120 keV du même Bi²¹⁴, bien que peu intense, est intéressant car il se trouve dans une zone où aucun autre pic n'existe.
 - * Le "triplet" du Pb²¹⁴ (240 keV, 295 keV, 352 keV) est utilisable; les intensités des 3 pics sont suffisamment

grandes, mais le pic à 240 keV est entièrement convolué avec celui à 239 keV du Pb²¹² (descendant du Th²³²).

- Famille de Th²³². C'est le pic complexe à 930 keV de l'Ac²²⁸ qui est le plus commode. Son intensité est moyenne et il se situe dans la zone où ne se trouve aucun autre pic. Le pic à 239 keV, particulièrement intense, est inutilisable à cause de sa totale convolution avec le pic de même énergie du Pb²¹⁴. Le pic à 580 keV peut être utilisé, mais il est convolué partiellement avec le pic à 610 keV du Bi²¹⁴ tout en étant moins intense pour des concentrations usuelles.

D. Traitement mathématique.

Un photopic donne toujours naissance à des émissions gamma secondaires qui influencent donc tous les autres photopics de plus basse énergie. C'est ainsi que la raie à 930 keV de l'Ac²²⁸ est influencée à la fois par la raie à 1120 keV du Bi²¹⁴ et celle à 1461 keV du K⁴⁰ et ainsi de suite. Le calcul de la contribution d'un photopic déterminé doit donc faire intervenir les 3 radioéléments concernés : U - Th - K₂O (en admettant, pour le moment, l'équilibre dans la famille de l'U²³⁸). La détermination des teneurs de ces 3 radioéléments passe par la résolution d'un système de 3 équations à 3 inconnues (Tableau 2). Les systèmes sont choisis en fonction des photopics retenus. Nous travaillons habituellement sur 3 systèmes : 610 keV - 930 keV - 1461 keV, 295 keV - 930 keV - 1461 keV, 1120 keV - 930 keV - 1461 keV. Le choix des différentes raies a été argumenté au paragraphe 3. L'utilisation simultanée de plusieurs systèmes constitue un moyen efficace de contrôle.

TABLEAU 2

$$H_{610} - H_{610}^{BF} = a_{11} [Ra] + a_{12} [Th] + a_{13} [K_2O]$$

$$H_{930} - H_{930}^{BF} = a_{21} [Ra] + a_{22} [Th] + a_{23} [K_2O]$$

$$H_{1460} - H_{1460}^{BF} = a_{31} [Ra] + a_{32} [Th] + a_{33} [K_2O]$$

$$a_{11} = 54.3 \quad a_{12} = 1145 \quad a_{13} = 15.47$$

$$a_{21} = 6058 \quad a_{22} = 8.961 \quad a_{23} = 16.35$$

$$a_{31} = 3.749 \quad a_{32} = 0.8123 \quad a_{33} = 67.25$$

VI. DOSAGE DE L'URANIUM METAL
PAR SPECTROMETRIE GAMMA.

A. PRINCIPE DE LA METHODE.

1. Etalonnage à l'aide d'un minerai à l'équilibre.

Le dosage de l'uranium-métal (U_M) se fait par l'intermédiaire de ses descendants (Pb^{214} et Bi^{214}); l'équilibre étant atteint dans les étalons, l'analyse est exacte pour tous les échantillons à l'équilibre.

2. Etalonnage à l'aide du pic à 184 kev.

Ce pic provient de U^{235} . De ce fait, il peut servir à doser l' $U(M)$. Une difficulté provient de ce que le Ra émet une raie gamma à 186 kev, donc indiscernable de celle due à U^{235} . Un étalonnage à l'aide d'un sel artificiel d' U permet de tenir compte uniquement de la contribution de U^{235} (fig. 10). C'est donc une méthode de dosage de l' $U(M)$ en l'absence de ses descendants.

L'étude du déséquilibre radioactif consiste à considérer l' $U(M)$ et la famille du Ra comme deux éléments distincts et les doser séparément. Deux difficultés surgissent :

- a) d'ordre fondamental : le pic à 184 kev dépend à la fois de l' $U(M)$ et du Ra;
- b) d'ordre pratique : l'étalon, descendant du radium n'a pu être constitué à l'aide du sel de Ra mais à l'aide d'un minerai à l'équilibre.

B. METHODE UTILISEEE.

On effectue deux étalonnages :

- à l'aide d'un minerai à l'équilibre, pour le Ra et l' $U(M)$;
- à l'aide d'un sel artificiel pour l' $U(M)$ seulement.

Il faut maintenant tenir compte des deux difficultés mentionnées antérieurement. Considérons un échantillon contenant de l'uranium à l'équilibre, à l'exclusion du Th et du K. L'intensité du pic à 184 kev (H_{184} , H_{184}^{BF} étant le bruit de fond) est égale à :

$$H_{184} - H_{184}^{BF} = a_1 (Ra + U^*) + b_1 U^* \quad (1)$$

U^* est le défaut ou l'excès d'uranium par rapport à la teneur équivalente en U à l'équilibre.

En effet, cette teneur équivalente est prise en compte par l'étalonnage à l'aide d'un minerai à l'équilibre; $a_1 (Ra + U^*)$ représente donc la contribution du Ra et de l' U étalonnée par le minerai à l'équilibre. a_1 est le coefficient angulaire de la droite d'étalonnage pour le pic à 184 kev d'un minerai à l'équilibre. b_1 est le coefficient angulaire de la droite d'étalonnage pour le pic à 184 kev d'un sel artificiel.

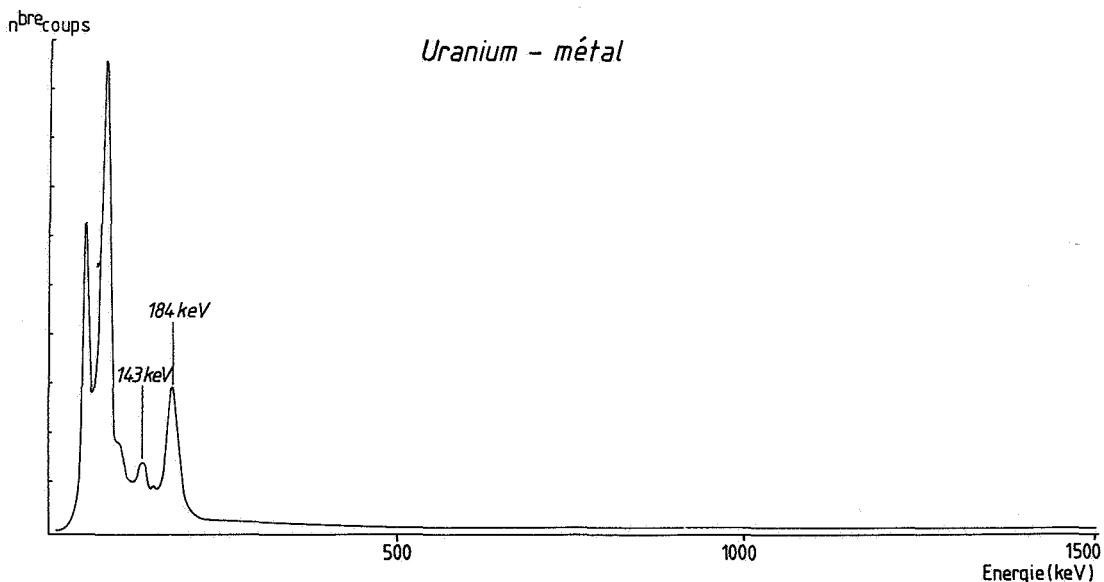


Figure 10 - Spectre gamma de l'uranium métal, en l'absence de ses descendants.

Gamma spectrum of the uranium-metal without its daughters.

L'équation (1) contient deux inconnues, une seconde équation est nécessaire :

$$H_{610} - H'_{610} = a_2 Ra + b_2 U^*$$

b_2 est théoriquement nul.

En tenant compte de tous les radioéléments, nous utilisons le système d'équation suivant :

$$H_{186} - H'_{186} = 113.13 U^* + 95.86 Ra + 29.69 Th + 50.06 K_2O$$

$$H_{610} - H'_{610} = 0.3032 U^* + 54.30 Ra + 11.45 Th + 15.47 K_2O$$

$$H_{930} - H'_{930} = 0.2443 U^* + 6.058 Ra + 8.961 Th + 16.35 K_2O$$

$$H_{1460} - H'_{1460} = 0.0161 U^* + 3.749 Ra + 0.8123 Th + 67.25 K_2O$$

TABLEAU 3.

C. INFLUENCE DU THORIUM.

Pour des raisons mal définies, le thorium a une influence sur le calcul du déséquilibre. Empiriquement, nous avons constaté que c'est le rapport Th/U qui joue le rôle prépondérant.

A l'aide d'étalons, on calcule la droite d'équation % des. = f (Th/U). On détermine ainsi le pourcentage de déséquilibre extrapolé à Th/U = 0 (voir fig. 11).

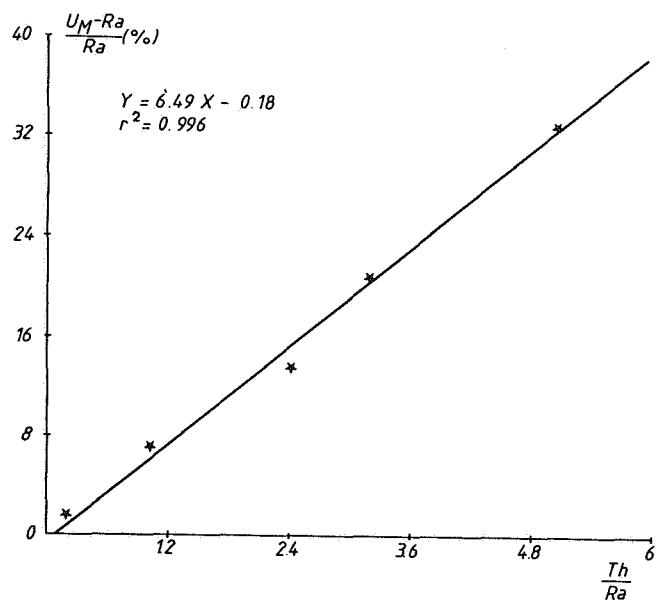


Figure 11 - Droite de corrélation entre le pourcentage de déséquilibre et le rapport thorium sur radium.

Correlation straight line between the disequilibrium percentage and the ratio thorium on radium.

VII. PRECISION ET SENSIBILITE DE LA METHODE.

A. SENSIBILITE DE LA METHODE.

Cette grandeur est définie comme la plus petite quantité d'élément détecté significativement par la méthode.

Soit N_T le nombre total des coups et N_{BF} le nombre de coups de bruit de fond.

Nous définissons le nombre de coups efficaces par :

$$N_{eff} = N_T - N_{BF}$$

Vu le caractère aléatoire du phénomène, N_T et N_{BF} sont définis comme suit :

$$N_T \pm g \sqrt{N_T}$$

$$N_{BF} \pm g \sqrt{N_{BF}}$$

g étant un coefficient exprimant le degré de fiabilité du résultat ($g = 1 : 67\%$; $g = 2 : 95\%$; $g = 3 : 99,7\%$).

Le nombre de coups efficaces est donc défini de la manière suivante :

$$N_{eff} \pm g \sqrt{N_T + N_{BF}}$$

En se plaçant dans les conditions de mesure les plus défavorables, on a $N_T \approx N_{BF}$. Dans ce cas, N_{eff} est défini à

$$\pm g \sqrt{2 N_{BF}}$$

Pour que la mesure ait un sens physique, il faut donc que :

$$N_{eff} > g \sqrt{2}, \sqrt{N_{BF}}$$

Cette grandeur constitue la sensibilité de la méthode.

En introduisant les N_{eff} dans les systèmes d'équations, on obtient les teneurs limites détectables suivantes :

	610-930-1460			1120-930-1460		
	U(ppm)	Th(ppm)	K ₂ O(%)	U(ppm)	Th(ppm)	K ₂ O(%)
99 %	0,17	4,19	0,47	3,87	1,67	0,24
95 %	0,11	2,79	0,31	2,57	1,12	0,16
67 %	0,07	1,39	0,15	1,29	0,55	0,08

TABLEAU 4.

B. STATISTIQUES D'ERREUR.

La difficulté d'apprécier l'erreur commise en spectrométrie gamma est telle qu'on ne peut que l'évaluer par les résultats obtenus.

1. Etude de la "cohérence interne" de la méthode.

Afin de tester la cohérence interne de notre méthode d'analyse et aussi pour calculer empiriquement l'effet du rapport Th:Ra sur le déséquilibre, nous avons fabriqué des échantillons de référence à l'aide des minerais nous ayant servi à composer les étalons, mélangés à une matrice

sableuse non radioactive dans des proportions variables. Les résultats sont présentés au tableau 5.

ECHANTILLON		ANALYSE EXT.	610-930-1460	1120-930-1460	295-930-1460
RPMS1	U	101	106,6	101	103,9
	Th	104	104	107,8	105,9
	K ₂ O	0	0	0	0
	U _M	101	106,5		
RPMS2	U	200	206,7	207,6	202,3
	Th	200	195,9	195,3	199
	K ₂ O	0	0	0	0
	U _M	200	207,9		
RPMS3	U	47,4	48,9	46,3	46,6
	Th	150,8	149,6	151,4	151,2
	K ₂ O	0	0	0	0
	U _M	47,4	53		
RPMS4	U	46,5	47,9	45,8	47,4
	Th	102,0	100,2	101,6	100,6
	K ₂ O	0	0	0	0
	U _M	46,5	49,8		
RPMS5	U	47,4	49,2	50,9	50,8
	Th	9,6	9,46	8,31	8,37
	K ₂ O	0	0	0	0
	U _M	47,4	51,6		
RPMS6	U	23,7	25,5	22,8	23,9
	Th	103,1	102,9	104,8	104
	K ₂ O	0	0	0	0
	U _M	23,7	25,8		

TABLEAU 5.

2. Exactitude (écart à la "vraie" valeur).

Nous avons analysé différents standards. La première famille est composée de laves provenant du laboratoire de Gif-sur-Yvette et fournies par le Prof. J.-L. CHEMINÉE. Le premier standard a été analysé par plusieurs méthodes : LiO₄. En voici les résultats :

- Uranium (tableau 6a).

Les analyses utilisées à Paris sont : la fluorimétrie, la spectrométrie de masse, la spectrométrie gamma (en eU). Nous avons nous-mêmes effectué 12 mesures consécutives de l'échantillon. En tenant compte des résultats de la spectrométrie de masse, méthode réputée la plus précise, nous voyons que l'échantillon est en léger déséquilibre radifère (p.r. aux résultats à 610). L'écart par rapport au résultat exprimé en U_M est de 10 %.

- Thorium (tableau 6b).

Les teneurs trouvées à Mons, en utilisant les pics 610-930, s'écarte de 0,8 % des résultats obtenus en spectrométrie de masse.

- Potassium (tableau 6c).

L'écart est de 4 % entre nos résultats et ceux trouvés à Paris.

D'autres échantillons de lave ont été analysés en spectrométrie gamma sur Gif-sur-Yvette. Le tableau 7 en donne la comparaison avec nos propres valeurs.

U(610) Mons	U(1120) Mons	U(295) Mons	U _M Mons	U Fluor.	U Spect. Mas.	U(eU)
21,27	19,98	19,0	19,1	13	17,2	12,8

TABLEAU 6a

Th(610-930) Mons	Th(1120-930) Mons	Th(295-930) Mons	Th (γ-Paris)	Th (Sp.Mas.)
51,9	52,8	53,4	48,8	52,3

TABLEAU 6b

K(610-1460)	K(1120-1460)	K(295-1460)	K ()
4,40	4,48	4,54	4,60

TABLEAU 6c

ECHANTILLON	ELEMENT	PARIS	610-930-1460	1120-930-1460	295-930-1460
MD 101	U	21	274	158	256
	Th	64	677	756	689
	K ₂ O	19	227	234	228
	U(M)		257		
VY 260	U	4,2	5,89	4,81	5,83
	Th	18,2	19,5	20,3	19,6
	K ₂ O	5,1	5,45	5,51	5,45
	U(M)		5,64		
LT 10	U	15,1	15,6	12,9	12,9
	Th	87,6	87,11	88,9	89,0
	K ₂ O	8,2	8,88	9,05	9,05
	U(M)		13,7		
VY 910	U	?	0,05	0	0,36
	Th	?	0	0,7	0
	K ₂ O	?	0	0,01	0
	U(M)		0,35		
VS 171	U	42	54,4	53,2	51,0
	Th	13,2	15,5	16,4	17,9
	K ₂ O	6,1	6,29	6,37	6,49
	U(M)		44,5		

TABLEAU 7.

On constate que les accords sont souvent bons. Le VS 171, par contre est presque en complet déséquilibre radifère, ce qui rend notre détermination en U(M) caduque.

Enfin, le tableau 8 résume les données concernant l'analyse de 2 échantillons standards de l'IAEA. Remarquons que le S12 est en déséquilibre radioactif. La valeur IAEA de 131 se rapporte aux analyses non radiométriques, celle de 169 est obtenue par spectrométrie gamma.

I.A.E.A. S 12	610-930-1460	1120-930-1460	295-930-1460	
131 ou 169	160,7	159,8	152	U
-	0	0	3,8	Th
-	4,41	4,46	4,93	K ₂ O
-	139,9			U _M

TABLEAU 8a

IAEA S8	Voie chimique(1)	1420
	Voie chimique(2)	1360
	Fluorescence X	1370
	Fluorimétrie	1490
	Radiométrie β	1360
	G.S. Ra ₆₁₀	1373
	G.S. Ra ₁₁₂₀	1364
	G.S. Ra ₂₉₅	1353
G.S. U _M	1391	

TABLEAU 8b

3. Précision (erreur de reproduction).

Quatre échantillons ont été analysés plusieurs fois de suite, avec encadrement de bruit de fond. Une étude statistique des résultats ainsi trouvés a été réalisée.

Ces quatre échantillons sont proches des roches habituellement analysées :

1. Un sédiment meuble de grotte (limon) : 2A5, à basses teneurs (U = 3.7, Th = 10,8, K₂O = 1.6) du même ordre que celles des roches sédimentaires détritiques.
2. Une lave Li O₄ à plus fortes teneurs (U = 21, Th = 52, K₂O = 4.4) représentative des roches magmatiques acides (granites notamment).
3. Un minerai d'uranium dilué (Bo/R4) (31 ppm) exempt de Th et de K₂O représentatif de minerais, phosphates, ...
4. Une stalagmite, Fr-St-4 à très basse teneur en U (0,5 ppm) et proche de la limite de détection.

Sur l'ensemble des teneurs trouvées à chaque mesure, nous calculons l'écart type et l'erreur relative pour un écart de 2 σ (tableau 9). Nous répétons ces calculs pour les moyennes de trois comptages et de six comptages, ce qui permet d'estimer le gain de précision obtenu de cette manière.

Les trois erreurs sont dépendantes des teneurs, 2A5 exige au moins trois comptages, la moyenne sur 6 comptages permet un gain appréciable de précision. Par contre, 3 comptages de Li O₄ sont amplement suffisants (1 % d'erreur). Bo/R4 est

2A5	1 comptage (2s)	3 comptages (2s)	6 comptages (2s)
U(610)	17%	10%	4,9%
Th	10,7%	7,4%	3,7%
K ₂ O	3,7%	0,5%	0%
U _M	11,8%	6,4%	4,4%

Li O ₄	1 comptage (2s)	3 comptages (2s)	6 comptages (2s)
U(610)	3,4%	1,13%	0,5%
Th	3,2%	1,3%	0,6%
K ₂ O	2,3%	1,4%	0,5%
U _M	3,1%	1,2%	0,5%

Bo/R4	1 comptage (2s)	3 comptages (2s)	6 comptages (2s)
U(610)	1,1	0,52	0,19
U _M	1,2	0,79	0,40

FR-St-4	1 comptage (2s)	3 comptages (2s)	6 comptages (2s)
U(610)	86	62	39
U _M	46	29	11

TABLEAU 9

évidemment l'échantillon le plus favorable : un seul comptage suffirait mais on s'expose dans ce cas à une erreur accidentelle. Un échantillon très pauvre en U comme Fr-St-4 exige au moins 6 comptages.

Enfin, 4 échantillons font l'objet de mesures répétées depuis plusieurs années. Le tableau 10 en donne les résultats. Ce test permet de contrôler la dérive de la chaîne de mesures et met en évidence la très faible influence du dégazage du Rn-222, provoquant seulement une légère augmentation de l'erreur sur le pic à 610 par rapport à la détermination de l'uranium-métal (UM).

4. Contrôle permanent de l'appareillage.

a. ETALONNAGE EN ENERGIE.

La bonne thermostatisation du laboratoire assure une remarquable stabilité : la variation est de l'ordre de 5 KeV par année. Vu la faible largeur de certaines raies, cette stabilité est nécessaire.

b. INTENSITE.

Un fragment d'uraninite témoin, placé dans des conditions géométriques semblables fait l'objet de plusieurs comptages de trois minutes toutes les deux semaines. On calcule l'intensité du pic à 610 keV, intensité nous servant de mesure témoin. La reproduction est excellente.

VIII. QUELQUES EXEMPLES D'APPLICATIONS.

1. LA DISTRIBUTION DE L'URANIUM DANS LE DEVONIEN INFÉRIEUR DE L'ARDENNE.

Une centaine d'échantillons de schistes et grès du Dévonien inférieur ont été analysés en spectrométrie gamma. La figure 12 illustre la distribution des teneurs en uranium dans les schistes. Le mode principal à basse teneur représente le clarke régional. Le second mode à moyenne teneur groupe les roches à concentration primaire, synsédimentaire d'uranium. Enfin, les échantillons à teneurs plus élevées ont connu un enrichissement secondaire, postsédimentaire (CHARLET, DORCHIES, QUINIF, 1984; DORCHIES, 1984).

	<x>	s	% (1s)
<u>2A5</u> (n=25)	23.2.78	10.8.84	
Ra(610)	3.95	0.22	5.6
Th	10.8	0.4	3.7
K ₂ O	1.62	0.05	3.1
U _M	3.96	0.14	3.5
<u>LiO4</u> (n=21)	3.9.77	9.8.84	
Ra(610)	21.1	0.75	3.6
Th	52.3	0.94	1.8
K ₂ O	4.46	0.16	3.6
U _M	19.1	0.40	2.1
%	9.3	3.3	35
<u>Les Perdus 2</u> (n=9)	12.7.81	22.7.84	
Ra(610)	3.62	0.23	6
U _M	3.68	0.22	6
%	2.7	1.7	63
<u>BO6</u> (n=5)	15.7.81	15.8.84	
Ra(610)	0.94	0.11	12
U _M	1.25	0.13	10

TABLEAU 10.

Ces catégories se retrouvent dans le diagramme de la figure 13 où nous avons porté le logarithme du rapport $\frac{U}{K_2O}$ en fonction du logarithme du rapport $\frac{Th}{U}$. Les échantillons représentés, tous de faciès schisteux, se distribuent suivant une droite, représentation étudiée dans une précédente publication (QUINIF, CHARLET, DUPUIS, 1982) que nous avons appelée "représentation T-U-K". Cette méthode permet de classer les roches détritiques selon la nature et l'origine de leurs minéraux, le transport, le mode de dépôt et les conditions physicochimiques de sédimentation. Elle constitue ainsi un cadre de traitement des mesures de spectrométrie gamma naturelle. On distingue 3 ensembles de points : l'ensemble I groupe les échantillons les plus anormaux ayant subi une

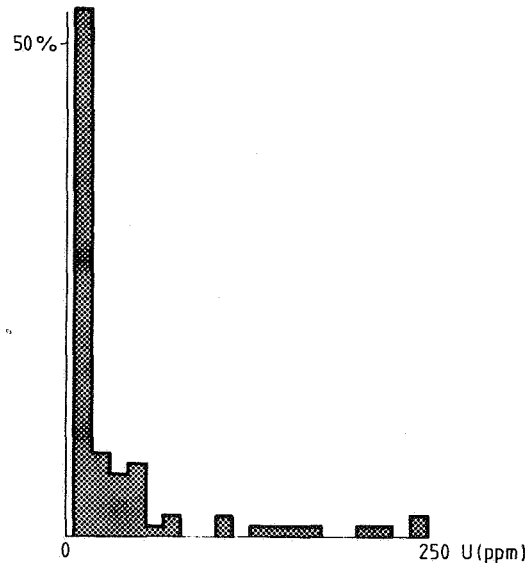


Figure 12 - Distribution de l'uranium dans les schistes du Dévonien inférieur de l'Ardenne belge.

Distribution of the uranium in the shales of the lower Devonian of the Belgian Ardenne.

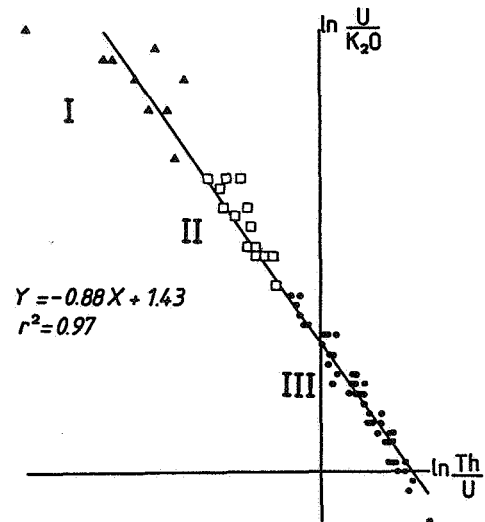


Figure 13 - Relation "T.U.K." dans les schistes du Dévonien inférieur de l'Ardenne.

- 3 groupes d'échantillons apparaissent :
1. Roches à concentrations secondaires en uranium.
 2. Roches à concentrations primaires en uranium.
 3. Roches présentant des teneurs normales en uranium.

Relation in the shales of the lower Devonian of the Ardenne. Three groups of samples appear :

1. Rocks with secondary concentrations in uranium.
2. Rocks with primary concentrations in uranium.
3. Rocks showing normal contents in uranium.

concentration secondaire en U, ce qui se traduit ici par une dispersion des points. L'ensemble II contient les roches à concentration primaire d'U et l'ensemble III, les roches à concentration normale. La dispersion diminue de l'ensemble I vers l'ensemble III.

2. LA DISTRIBUTION DE L'URANIUM DANS LES PHOSPHATES DU BASSIN DE MONS.

L'uranium y est lié linéairement aux phosphates ainsi que l'indique la figure 14. La relation dépend du site choisi et varie de gisement à gisement (QUINIF, CHARLET, DUPUIS, ROBASZYNSKI, 1981). Cette propriété permet de doser le phosphate par diagraphie gamma lorsque la loi est calculée.

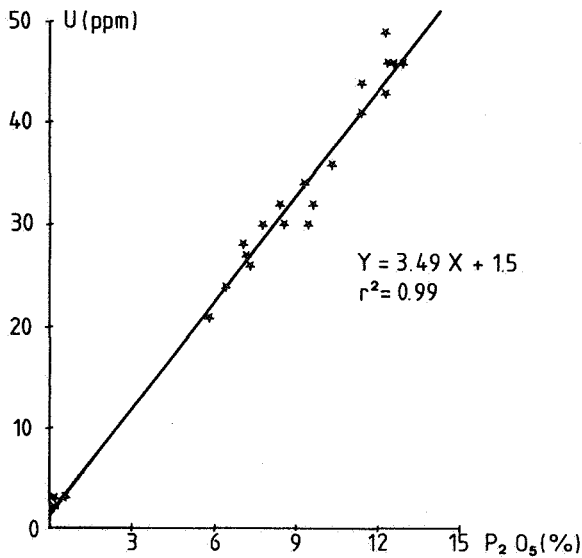


Figure 14 - Corrélation entre l'uranium et la teneur en phosphate dans les craies phosphatées du Bassin de Mons.

Correlation between uranium and the content in phosphate in the phosphatic chalks in the Mons basin.

3. LA GEOCHIMIE DU THORIUM ET DU POTASSIUM DANS LES ARGILES.

Une série d'analyses d'argiles tertiaires (figure 15) du bassin belge ont mis en évidence une corrélation linéaire entre le potassium et le thorium. Les coefficients sont typiques du faciès considéré (argiles yprésiennes, rupéliennes, ...) tandis que la dispersion des points est une conséquence de l'intensité de la pédogénèse continentale préalable (QUINIF, MERCIER, ROCHE, DUPUIS, 1978).

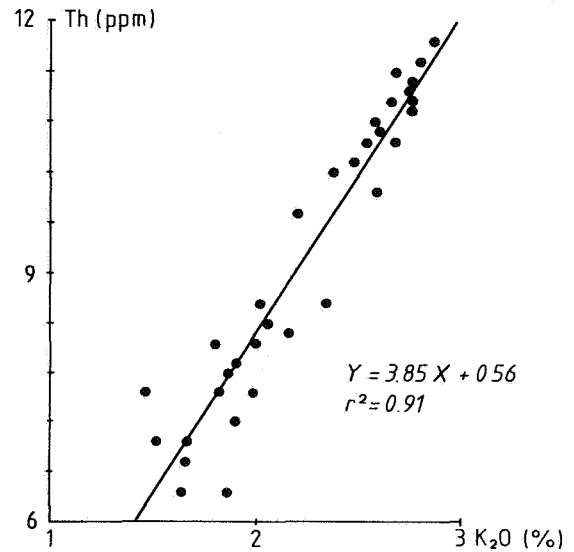


Figure 15 - Corrélation entre le thorium et le potassium dans les roches argileuses du bassin tertiaire belge.

Correlation between thorium and potassium in the clayed rocks of the Belgian tertiary basin.

IX. CONCLUSIONS.

Méthode d'analyse non destructive des radioéléments naturels, la spectrométrie gamma trouve de nombreuses applications dans le domaine des sciences de la terre. Nous avons développé dans les laboratoires du G.E.P. à la Faculté Polytechnique de Mons, un ensemble comprenant 2 chaînes de spectrométrie gamma et une chaîne de spectrométrie alpha pilotées par un microordinateur. Nous nous sommes spécialement intéressés à la métallogénie de l'uranium, à la caractérisation des roches sédimentaires et au comportement géochimique des radioéléments dans les processus d'altération.

Communication présentée au cours de la séance du 7 novembre 1984.

N. V. SMET D. B.

VERKENNINGSBORINGEN

WATERWINNINGSPUTTEN

POMPENINBOUW

WATERBEHANDELING

AFVALWATERSTATIONS

BETONBORINGEN

Stenehei 30
2480 DESSEL
Tel. 014/37 76 56
Telex 33189