

IPNO-T-45-12
FR7602691

T H E S E

présentée

à l'UNIVERSITE DE PARIS-SUD
CENTRE D'ORSAY

pour obtenir le titre de Docteur 3^o Cycle

Spécialité : Physique Nucléaire

Mention : Analyse par Activation

par

Sami MELKY

Sujet de la Thèse :

*Contribution à l'étude des possibilités de l'analyse par
activation à l'aide de sources de Californium 252 dans le
domaine des sciences de la terre et de la recherche minière.*

Soutenue le Septembre 1975 devant la Commission d'Examen

Mme.	N. MARTY	Président
MM.	C. ALLEGRE	Examineur
	Ph. ALBERT	Examineur
	J. N. BARRANDON	Rapporteur
	J. HALFON	Invité

T H E S E

présentée

à l'UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

pour obtenir le titre de Docteur 3^o Cycle

Spécialité : Physique Nucléaire

Mention : Analyse par Activation

par

Sami MELKY

Sujet de la Thèse :

*Contribution à l'étude des possibilités de l'analyse par
activation à l'aide de sources de Californium 252 dans le
domaine des sciences de la terre et de la recherche minière.*

Soutenue le Septembre 1975 devant la Commission d'Examen

Mme.	N. MARTY	Président
M. M.	C. ALLEGRE	Examineur
	Ph. ALBERT	Examineur
	J. N. BARRANDON	Rapporteur
	J. HALFON	Invité

Madame le Professeur N. MARTY a bien voulu nous accorder l'honneur de présider notre jury de thèse. Qu'elle trouve ici l'expression de notre profonde gratitude.

Nous exprimons également toute notre gratitude à Monsieur Ph. ALBERT, Directeur des Recherches au Service du Cyclotron d'Orléans, qui nous a accepté parmi ses chercheurs.

Nous tenons à remercier Monsieur le Professeur C. ALLEGRE qui a bien voulu faire partie de notre jury de thèse.

Que Monsieur J. HALFON , qui a bien voulu s'associer à notre jury de thèse, accepte nos remerciements.

Nous remercions Monsieur R. MUXART, Directeur du Service du Cyclotron, qui nous a accueilli dans son laboratoire.

Nous tenons à exprimer notre profonde reconnaissance à Monsieur J.N. BARRANDON qui a guidé nos premiers pas dans la recherche scientifique : qu'il trouve ici l'expression de nos sentiments les plus sincères.

Que les chercheurs du laboratoire, en particulier J.L. DEBRUN, qui nous ont apporté leurs conseils et leurs encouragements, soient remerciés.

Nous ne saurions oublier les techniciens du laboratoire dont l'aide nous a permis de réaliser le dispositif expérimental.

Nous remercions également Madame MORNAS qui a pris le plus grand soin à dactylographier ce travail.

Ce travail n'aurait pu être accompli sans la bourse d'études supérieures qui nous a été attribuée par la Faculté des Sciences de l'Université Libanaise à laquelle nous sommes particulièrement reconnaissants.

I N T R O D U C T I O N

Dès l'origine de l'analyse par activation (Hevesy et Levi en 1936) les sources isotopiques de neutrons ont été utilisées en analyse par activation. Leur simplicité d'utilisation et d'implantation dans un laboratoire a fait qu'elles ont été utilisées dans de nombreux domaines pour le dosage d'éléments majeurs.

Jusqu'à une date récente, les sources utilisées, basées sur l'émission de neutrons par réactions nucléaires (γ, n) ou (α, n), ne permettaient pas la production de sources très intenses, ce qui limitait leurs applications.

Dans le domaine des sciences de la terre et de la recherche minière, ce type de sources a surtout été utilisé à la détermination d'éléments métalliques dans le domaine de concentration de l'ordre du pourcent (1).

L'apparition sur le marché du californium 252 a facilité l'obtention de sources de neutrons plus intenses. Cette nouvelle génération de sources de neutrons permet d'envisager un plus grand nombre d'applications analytiques, notamment dans le domaine des sciences de la terre et de la recherche minière.

L'objectif principal de notre travail a été l'étude des possibilités de l'analyse par activation à l'aide de sources de

²⁵²Cf dans le domaine des sciences de la terre et de la recherche minière.

Après avoir rappelé les propriétés nucléaires du californium ²⁵²Cf et comparé ce type de sources isotopiques de neutrons avec les autres sources, nous décrivons notre dispositif expérimental d'activation. Ce dispositif a été étudié et réalisé en vue de l'irradiation de quantités assez importantes d'échantillons géologiques et miniers, ce qui est nécessaire si l'on veut que les résultats de l'analyse soient les plus représentatifs possible du minerai à analyser.

Dans le chapitre suivant, les résultats qualitatifs et quantitatifs obtenus sur différents échantillons miniers seront exposés. Afin d'effectuer des dosages quantitatifs, nous avons été amenés à étudier deux méthodes d'étalonnages :

- l'une consiste à étalonner à l'aide d'un étalon multiélémentaire;
- l'autre fait appel au dopage d'une roche avec des quantités croissantes de l'élément que l'on désire doser.

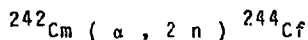
Enfin nous étudierons brièvement l'exactitude et la reproductibilité des dosages effectués grâce à la deuxième méthode.

L'ensemble de ce travail a été effectué en collaboration avec le Bureau de Recherche Géologique et Minière, dans le cadre d'une action concertée, Chimie Analytique Appliquée de la Délégation Générale de la Recherche Scientifique et Technique.

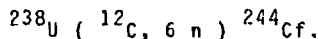
PROPRIETES NUCLEAIRES DU ^{252}Cf &
COMPARAISON AVEC LES AUTRES SOURCES
ISOTOPIQUES DE NEUTRONS.

A - DIFFERENTS ISOTOPES DU CALIFORNIUM.

Le Californium ($Z = 98$) a été découvert en 1950 par Thompson, Street Jr. , Ghiorso et Seaborg, à l'Université de Berkley en Californie, en irradiant une cible de quelques microgrammes de $^{242}_{96}\text{Cm}$ par des particules α de 35 MeV. On obtient ainsi l'isotope 244 du Californium selon la réaction :



Le ^{244}Cf peut aussi être produit par la réaction :



D'autres isotopes ont été découverts plus tard. Dans le tableau 1, on donne la liste des isotopes du Californium.

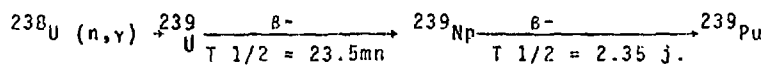
Parmi ces isotopes, seuls deux se désintègrent par fission spontanée : le ^{252}Cf et le ^{254}Cf , et sont donc les deux seuls utilisables comme source isotopique de neutrons. En fait, l'isotope 254 ayant une période courte (60 j) et le nombre des neutrons émis étant très faible, seul l'isotope 252 est pratiquement utilisable comme source de neutrons. Il est à noter que l'apparition du ^{252}Cf comme nouvelle source isotopique de neutrons, est relativement récente. En effet, seulement quelques milligrammes de ce radioisotope étaient disponibles en 1968, et ce n'est qu'à partir de 1970 que l'utilisation du ^{252}Cf , en tant que source de neutrons s'est développée particulièrement aux Etats - Unis.

B - PRODUCTION DU ²⁵²Cf

On peut augmenter le nombre de protons d'un noyau par capture neutronique et émission β- successives. C'est une méthode courante pour produire des éléments transuraniens.

En général, on part de l'uranium qui est l'élément naturel le plus lourd et abondant (²³⁸U).

Le bombardement neutronique produit dans les barreaux de combustible d'un réacteur nucléaire, une grande quantité de ²³⁹Pu grâce à la chaîne de réactions suivante :



Le ²³⁹Pu (de période 2.44 x 10⁴ ans) est extrait des barreaux et sert de radioisotope de départ pour la production du Californium. Ensuite, on irradie pendant un temps assez long (deux ans ...), plusieurs kilogrammes de ²³⁹Pu et l'on obtient quelques centaines de grammes de ²⁴²Pu, ²⁴³Am et ²⁴⁴Cm. Ces radioisotopes, après séparation des produits de fission, sont à nouveau irradiés, pendant 18 mois, dans un réacteur à flux neutronique intense (comme le réacteur HFRI du Laboratoire National d'Oak-Ridge, dont le flux est de 3 x 10¹⁵ neutrons x cm² x sec⁻¹) On obtient ainsi quelques grammes des différents isotopes du Californium.

L'intensité du flux neutronique d'une part et le choix du matériau de départ d'autre part, ont une grande importance pour produire une quantité donnée du Californium. A titre d'exemple, une augmentation d'un facteur 10 du flux neutronique se traduit par un facteur 10⁶ sur la masse du Californium produit.

Du point de vue chimique, le Californium peut se présenter sous forme de fluorures (Cf F₃, Cf F₄), chlorures (Cf Cl₃), bromures (Cf Br₂, Cf Br₃), iodures (Cf I₂, Cf I₃) et surtout oxydes (Cf O₂, Cf₂ O₃).

Le Californium que nous avons utilisé était sous la forme d'oxyde (Cf O₃ Pd) et avait la composition isotopique donnée dans le tableau 2.

C - PROPRIETES NUCLEAIRES DU ²⁵²Cf.

Les propriétés nucléaires du ²⁵²Cf sont données dans le tableau 3, et par le schéma de désintégration de la figure 1. On sait que le ²⁵²Cf se désintègre selon deux modes :

- Emission α à 96.9 % avec $\lambda_{\alpha} = 83 \times 10^{-10} \text{ sec}^{-1}$
- Fission spontanée à 3.1% avec $\lambda_{F.S.} = 2.6 \times 10^{-10} \text{ sec}^{-1}$

Il en résulte donc une période effective de 2.63 ans.

La fission du ²⁵²Cf est accompagnée d'une émission de neutrons. Au total, la production de neutrons est importante :

$$4.4 \times 10^9 \text{ neutrons. sec}^{-1} \cdot \text{Ci}^{-1}$$

$$\text{soit } 2.34 \times 10^{12} \text{ neutrons. sec}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$$

Ces neutrons émis par fission ont une certaine distribution N(E). La figure 2 donne le spectre neutronique du ²⁵²Cf. L'énergie moyenne \bar{E} des neutrons, donnée par :

$$\bar{E} = \int_0^{\infty} N(E) E dE$$

est égale à 2.35 MeV;

D - COMPARAISON AVEC LES AUTRES SOURCES ISOTOPIQUES DE NEUTRONS.

Si l'on compare les caractéristiques des différentes sources isotopiques de neutrons que l'on peut se procurer actuellement, on voit (Tableau 4) que le rendement des neutrons émis par curie de radioisotope est beaucoup plus important pour le ^{252}Cf que pour toutes les autres sources isotopiques de neutrons.

Les avantages du ^{252}Cf deviennent encore plus évidents si l'on désire une source intense de neutrons ($> 10^9$ neutrons.sec $^{-1}$). En effet, comme le montre le tableau 5, c'est pratiquement le Californium qui est la source de neutrons la moins chère si l'on désire une source intense (5×10^{10} neutrons sec. $^{-1}$).

Un des autres avantages du ^{252}Cf par rapport aux sources faisant appel à une réaction nucléaire (γ , n ou α , n), c'est qu'il permet d'obtenir des sources d'un très petit volume, car son volume spécifique est inférieur à 1 cm 3 par gramme. De plus le pouvoir calorifique dû à la décroissance α (18.8. Watts g $^{-1}$) et à la fission spontanée (19.7 Watts g $^{-1}$), étant faible, le ^{252}Cf a le dégagement de chaleur le plus faible (0.8 Watts pour une source de 5×10^{10} neutrons. sec $^{-1}$). Notons que le Californium n'est pas la source qui émet le moins de rayonnement gamma, mais c'est celle qui émet les gamma les moins énergiques (< 100 kev).

Par contre, le ^{252}Cf présente un inconvénient par rapport à la plupart des sources (α , n) c'est sa période relativement courte (2.63 ans). De ce fait, d'une part il est nécessaire, même pour des temps courts, de faire des corrections sur la valeur du flux (décroissance de 0.5 % pendant une semaine et de 2.17 % pendant un mois).

De plus, la valeur du flux diminuant d'un facteur deux au bout de 2.63 ans, il est nécessaire de " recharger " la source

environ tous les 5 ans, ce qui augmente notablement le coût d'amortissement de la source.

Néanmoins nous pensons que, malgré cet inconvénient, le ^{252}Cf est à l'heure actuelle la source isotopique de neutrons la plus adaptée à l'analyse par activation neutronique.

- CHAPITRE 2 -

DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Le problème à étudier étant l'analyse de minerais, il était souhaitable, afin d'avoir des résultats les plus représentatifs possibles du minerai que l'on désire analyser, de pouvoir irradier une assez grande quantité de matière. De ce fait nous avons dû mettre au point un système d'irradiation permettant d'activer de tels échantillons.

A - SYSTEME D'IRRADIATION .

Dans notre laboratoire nous disposons d'un ensemble de quatre sources identiques, dont les caractéristiques sont données dans le tableau 6.

Des études préliminaires ont été effectuées avec quatre micro-sources de 0.54 μ g de ^{252}Cf chacune. L'utilisation des microsources est nécessaire afin de faciliter les manipulations. Des mesures de flux de neutrons thermiques, effectuées à l'aide d'un détecteur de neutrons, ont montré que si l'on dispose les quatre sources de façon symétrique, en croix (distance inter-source égale à 10 cm) et dans un même plan, on obtient un flux de neutrons thermiques bien homogène. En effet, la variation du flux dans un volume assez grand (3 cm de diamètre et 6 cm de hauteur) est inférieure à 7 %.

Compte tenu des résultats de cette étude, nous avons réalisé le système d'irradiation suivant :

les quatre sources sont placées de façon symétrique par rapport à l'axe de l'échantillon, dans un modérateur en polyéthylène nucléaire de haute densité. La photographie 1 et les figures 3 et 4 montrent le dispositif d'irradiation. Le modérateur est placé dans une cuve d'eau d'un mètre cube qui sert d'écran biologique; l'ensemble est entouré de blocs de béton.

La partie active des sources se présente sous la forme d'un cylindre de 1.2 mm de diamètre et de 12.5 mm de hauteur (figure 5) Chaque source est enfermée dans une navette en polyéthylène nucléaire de haute densité.

Un tel dispositif permet d'irradier un volume d'échantillons assez important; avec les navettes d'irradiation utilisées (photographie 2) le volume d'échantillon irradié est de 25 cm^3 soit un poids de minerai pouvant varier de 25 à 75 grammes suivant la densité du minerai. Un tel poids d'échantillon nous semble suffisant pour que l'analyse soit représentative du minerai à étudier.

Afin d'avoir une irradiation bien homogène, un dispositif permet la rotation verticale à 12 tours par minute de la navette pendant l'irradiation.

B - ELECTRONIQUE ASSOCIEE.

A cet ensemble d'irradiation est associé un système de mesure de la radioactivité. Ce système schématisé par la figure 6 se compose d'un cristal (100 cm^3 de volume actif) de Germanium compensé au Lithium, ayant les caractéristiques suivantes :

Efficacité : 19.8 %
Résolution : < 2.5 kev
Rapport pic sur compton : 33 / 1

Ces caractéristiques sont mesurées conventionnellement sur le pic à 1332.52 kev du ^{60}Co par rapport à un Na I de 75 x 75 mm, la source étant placée à 25 cm du détecteur.

A ce détecteur, nous avons associé une électronique comprenant un préamplificateur, un amplificateur, un système " Anti-empilement " qui diminue les phénomènes d'empilement des impulsions, et un analyseur multicanal (4096 canaux).

Afin d'effectuer les traitements des spectres gamma, l'analyseur est couplé à un mini-ordinateur (PDP 11/05) de 16 Kmots. La sortie des résultats, après traitements des spectres, peut être effectuée sur différents périphériques : mini-cassette, disque magnétique et imprimante rapide.

- CHAPITRE 3 -

APPLICATION DE L'ACTIVATION NEUTRONIQUE

A L'AIDE DU ²⁵²Cf A L'ANALYSE DE MINERAIS.

Au cours de ce chapitre nous étudierons les possibilités analytiques du dispositif décrit précédemment dans le cas d'analyse de minerais.

La première étude a porté sur l'analyse des grès et quartzites à titane et zirconium, puis nous avons déterminé les sensibilités du dosage de nombreux éléments présentant un intérêt minier. La première étude a été choisie car le dosage du zirconium par les méthodes chimiques présente deux inconvénients :

- temps de manipulation assez long, et
- dosage global du zirconium et du hafnium.

A - ETUDE & ANALYSE DU " GRES & QUARTZITES A ZIRCON & RUTILE " -

Nous avons étudié, en collaboration avec le B.R.G.M., un minerai de grès et quartzites à zircon et rutile du massif Armoricaïn d'origine détritique; grès et quartzites dans lesquels le zircon et le rutile forment un amas finement cristallisé.

Dans cette roche dont les éléments majeurs sont le silicium, l'aluminium, le titane et le zirconium (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrSiO_4) les éléments à doser sont essentiellement le titane, le zirconium, et le hafnium, caractéristiques des zircons; l'euporium, le lanthane, l'uranium et le thorium, éléments caractéristiques de la monazite sont également présents.

1) ANALYSE QUALITATIVE :

Afin d'étudier les possibilités intrinsèques d'un tel dispositif d'activation, nous avons irradié un cylindre de minerai de 28 grammes de poids pendant 90 heures. Une première mesure de cinq minutes de la radioactivité a été effectuée deux minutes après la fin de l'irradiation. Deux autres mesures de 15 heures chacune ont été effectuées respectivement sept heures et deux semaines après la fin de l'irradiation. Il est bien évident qu'une telle irradiation et des temps de mesure aussi longs ne sont pas compatibles avec une utilisation rationnelle de la source en analyse de routine de minerais.

Comme on peut le voir sur les spectres gamma des figures 7, 8 et 9, il est possible de doser d'une part un certain nombre d'éléments majeurs et mineurs : Ti, Zr, Al, Fe, Mn, et K, et d'autre part un assez grand nombre d'éléments traces : Na, Sc, V, Cr, As, W, Ce, Pr, Sm, Eu, Tb, Dy, Yb, Lu, Hf, Ta, Th, La, Nd et U. Nous rappellerons qu'en recherche minière on appelle éléments majeurs, des éléments dont les concentrations sont comprises entre 0,2 % et 100 %, les éléments mineurs sont Ti, Mg et P, dont les teneurs sont comprises entre 0,05 % et 0,5 % ; les autres éléments (concentration < 0,2 %) étant les éléments traces.

On peut remarquer sur le spectre de la figure 9, que les pics du ^{59}Fe provenant du fer présent dans la roche, sont très petits, alors que la quantité de fer contenue dans cette roche est de l'ordre de 14 %. De même, dans le spectre de la figure 8, on ne voit pas le pic à 1266.20 keV du ^{31}Si , alors que la quantité de silicium présente est de 35.7 %.

On voit donc que ce dispositif d'irradiation au ^{252}Cf ne permet pas la détermination précise de deux des constituants majeurs de presque toutes les roches : le silicium et le fer.

Il est à noter qu'un grand nombre de terres rares (10 éléments sur 15) peut être déterminé, et cela même si l'on effectue une irradiation beaucoup plus courte.

Les spectres gamma des figures 8 et 9 montrent aussi que le thorium et l'uranium peuvent être déterminés par deux méthodes :

- soit la mesure de la radioactivité de ^{233}Pa et de ^{239}Np provenant respectivement des réactions $^{232}\text{Th} (n, \gamma, \beta^-)$ et $^{238}\text{U} (n, \gamma, \beta^-)$;
- soit la mesure de la radioactivité naturelle et en particulier ^{214}Pb de la série de l'uranium et ^{212}Pb et ^{228}Ac de la série du thorium.

Dans le cas d'une courte irradiation (2 heures) le dosage est plus sensible par la mesure de la radioactivité naturelle, le bruit de fond de notre installation en ^{212}Pb , ^{214}Pb et ^{228}Ac étant négligeable dans le cas du dosage de plusieurs dizaines de ppm d'uranium et de thorium. Il est à noter que cette mesure peut être effectuée sur l'échantillon irradié lui-même; en effet la radioactivité artificielle ne perturbe pas de façon gênante la mesure de la radioactivité naturelle en ^{212}Pb , ^{214}Pb et ^{228}Ac , ce qui permet de n'effectuer qu'une seule mesure, relativement longue (environ 2 h 30 mn) de la radioactivité, quelques heures après l'irradiation.

Le tableau 7 regroupe les différents éléments dosables dans cette roche, le meilleur radioisotope utilisable et pour ce radioisotope le ou les pics gamma sur lesquels doit être effectuée la mesure de la radioactivité.

2) ANALYSE QUANTITATIVE :

A la différence de l'activation dans un réacteur nucléaire, l'échantillon et l'étalon ne peuvent pas être irradiés en même temps. L'étalonnage se fait donc d'une façon différente. Nous envisagerons deux méthodes d'étalonnage.

La première méthode consiste en l'étalonnage grâce à un étalon ayant une composition voisine, en ce qui concerne les éléments majeurs, mineurs et à l'état de traces, du minerai que l'on désire analyser.

La deuxième méthode consiste en l'étalonnage grâce à plusieurs étalons de roches dopées avec des quantités croissantes de l'élément que l'on désire doser.

Dans le cas de l'analyse des grès et quartzites, nous avons utilisé la première méthode d'étalonnage. Dans un autre paragraphe nous exposerons la deuxième.

a - Obtention d'un étalon grès et quartzites à zircon et rutilé -

Le B.R.G.M. a préparé une quantité d'une dizaine de kilogrammes d'une roche qu'il jugeait représentative de l'ensemble du minerai à analyser.

Cette roche a été finement broyée (80 microns) et distribuée dans différents laboratoires afin d'effectuer les dosages par différentes méthodes analytiques usuelles : gravimétrie, volumétrie, colorimétrie et spectrographie. Certains éléments ne pouvant pas être dosés par ces différentes méthodes, nous avons déterminé leurs teneurs par l'analyse par activation après irradiation au réacteur nucléaire.

b - Détermination des teneurs d'un certain nombre d'éléments après radioactivation au réacteur nucléaire.

Par radioactivation au réacteur nucléaire nous avons déterminé les teneurs des éléments suivants :

- Na, K, As, La, Sm, Eu, Yb, Th, Hf, U et Zr.

Les irradiations ont été effectuées sous écran de cadmium au réacteur Osiris; les temps d'irradiation ont duré de quelques minutes à une heure. L'écran de cadmium a pour effet de supprimer la partie du flux dite thermique. En effet, le cadmium, grâce à sa section efficace de capture très élevée (2×10^4 barns) a la propriété d'absorber les neutrons thermiques. L'intérêt de ce procédé d'irradiation est de réduire considérablement l'activation des éléments ayant un " rapport " cadmium élevé, en particulier le fer et le scandium dans le cas d'échantillons géologiques.

Pour effectuer ces dosages nous avons irradié simultanément plusieurs échantillons de poids variant de 50 à 250 mg et plusieurs étalons contenant des poids croissants de l'élément que l'on veut doser. Chacun de ces étalons était constitué d'un morceau de papier filtre pur sur lequel avait été déposée une solution titrée.

Afin d'avoir des dosages les plus précis possible, nous avons effectué plusieurs fois la même expérience. Le tableau 8 donne les résultats que nous avons obtenus.

Le tableau 9 donne les résultats obtenus par les autres méthodes. Comme le montre l'examen de ces tableaux, il n'y a que quatre éléments qui ont pu être déterminés par deux méthodes différentes: K, La, Hf, et Zr, et les différents résultats obtenus sont compatibles entre eux sauf pour le hafnium où nous avons trouvé une

valeur légèrement plus faible; néanmoins nous avons préféré nos valeurs car elles sont le résultat d'une moyenne effectuée sur plusieurs analyses.

Enfin, le tableau 10 donne les valeurs que nous avons adoptées, pour déterminer les activités spécifiques après irradiation au ^{252}Cf .

c - Détermination des activités spécifiques.

La connaissance des teneurs, données au tableau 10, des différents éléments contenus dans le grès étalon, nous a permis de déterminer les activités spécifiques après irradiation au ^{252}Cf .

Pour déterminer ces activités spécifiques, nous avons irradié 35 grammes de la roche étalon pendant deux heures. Le temps d'irradiation a été fixé à deux heures pour deux raisons principales : tout d'abord ce temps d'irradiation est suffisant pour pouvoir déterminer la plupart des éléments présentant un intérêt pour la recherche minière, et d'autre part, ce temps relativement court permet d'effectuer plusieurs analyses par jour (3 à 4 analyses environ).

Pour les mêmes raisons, nous avons limité les mesures de la radioactivité à deux : l'une de 600 secondes, deux minutes après la fin de l'irradiation, l'autre de 10^4 secondes, quatre heures après la fin de l'irradiation. Les tableaux 11 et 12 donnent les activités spécifiques pour les différents éléments qui peuvent être déterminés grâce à de telles conditions expérimentales.

On remarque que les activités spécifiques les plus fortes sont obtenues pour les deux terres rares : l'euporium et le samarium, ce qui permet d'envisager des dosages sensibles pour ces deux éléments.

3) ANALYSE DE MINÉRAI DE GRES & QUARTZITES A ZIRCON et RUTILE.

La connaissance des activités spécifiques nous a permis d'analyser 14 échantillons de minéral différents, de grès et quartzites à zircon et rutile. Les échantillons, broyés aussi finement que l'étalon, ont été irradiés et analysés dans les mêmes conditions d'irradiation (même poids et même temps, même géométrie et mêmes temps de mesure). Il est très important que les poids de l'étalon et de l'échantillon soient les mêmes, si l'on veut effectuer des dosages exacts et les plus reproductibles possible. Des poids différents entraînent d'une part des géométries d'irradiation et de comptage différentes et d'autre part des variations qui peuvent être non négligeables dans la valeur du flux de neutrons.

Les résultats que nous avons obtenus sont rassemblés dans le tableau 13 . Dans le cas du dosage du titane et du zirconium, nous avons comparé nos résultats avec ceux obtenus par d'autres méthodes (analyses chimiques et analyse par fluorescence X).

Les graphiques des figures 10 et 11 schématisent les différents résultats obtenus par les méthodes chimiques et la fluorescence X, la moyenne calculée à partir de ces résultats et nos valeurs. Nous voyons d'une part que les valeurs obtenues par analyses chimiques et par la fluorescence X sont assez dispersées et que d'autre part nos valeurs sont très voisines de la valeur moyenne de ces différentes méthodes. Le tableau 14 chiffre cet écart. Il est toujours inférieur à 10 % dans le cas du titane (écart moyen 3.25 %) et il est un peu plus fort dans le cas du zirconium (écart moyen 6.23 %).

Notons toutefois que la méthode utilisée permet le dosage rapide (2 heures d'irradiation et environ 3 heures de comptage)

de trois éléments majeurs : Ti, Zr, et Al, et de 9 éléments présents à l'état de traces. Certains éléments peuvent être dosés avec une bonne sensibilité. C'est le cas du lanthane, du thorium, de l'uranium, du manganèse, du vanadium et du sodium (limites de l'ordre de quelques dizaines de ppm) et surtout du samarium (limite de l'ordre de 2 ppm) et de l'euporium (limite de l'ordre de 0.1 ppm) . Le tableau 15 donne, pour les douze éléments dosés, des limites de détection que l'on peut atteindre.

B - ETUDE DES POSSIBILITES DE DOSAGES DES ELEMENTS IMPORTANTS
EN RECHERCHE MINIERE -

Au cours de cette deuxième série d'expériences, nous avons étudié les possibilités de dosage de certains éléments importants en recherche minière. Nous nous sommes particulièrement intéressés aux éléments suivants : Ni, Cu, Zn, Sn, Sb, Hf, W, Pb et aux éléments de la mine du platine, en particulier l'or et l'argent.

Nous avons, pour cette série d'expériences, utilisé une autre méthode d'étalonnage qui consiste à doper une roche finement broyée par des quantités connues des différents éléments à étudier. Ces différents étalons nous ont permis de tracer la droite d'étalonnage donnant l'activité en fonction de la teneur :

$$\text{Activité} = \text{Constante} \times \text{Teneur}$$

et de définir les teneurs limites détectables, L_d , dans les conditions de nos expériences. Pour calculer ces limites nous avons utilisé le critère de Currie (2) :

$$L_d = 1.65 \sqrt{DB}$$

où μ_B représente l'intégrale du nombre d'impulsions du fond continu, prise sur une bande d'énergie correspondant à celle de l'étalon, mais dans une roche non dopée.

Sauf indication contraire, nos conditions pour l'ensemble de ces expériences, ont été les suivantes :

- temps d'irradiation : 1 heure
- temps de décroissance : 1 minute
- temps de mesure, effectuée à l'aide d'un détecteur Geli : 1 heure
- poids de la roche dopée : 30 grammes.

1) LE CUIVRE .

Le cuivre peut être dosé par l'intermédiaire de deux radioisotopes :

^{66}Cu de période 5.1 minutes, qui émet une raie gamma à 1039.00 kev, et ^{64}Cu de période 768 minutes émetteur β^+ (511.00 kev) . Nous avons irradié des étalons dopés à des teneurs comprises entre 0.1 et 6.0 % et mesuré l'activité en ^{64}Cu et en ^{66}Cu . Les figures 12 et 13 donnent les droites d'étalonnage obtenues, ainsi que les équations de ces droites.

On voit que le dosage est beaucoup plus sensible si l'on utilise ^{64}Cu . En effet, la teneur limite détectable est de 0.035 % dans le cas de ^{66}Cu , alors qu'elle est de 0.002 % dans le cas de ^{64}Cu . Une mesure du β^+ , grâce à la détection par deux cristaux NaI (Tl) de 75 x 100 mm des γ de 511.00 kev émis en coïncidence, doit permettre d'abaisser la teneur minimum détectable d'un facteur dix environ. Ceci permet, dans le cas du dosage de minerai de cuivre, de diminuer à la fois le temps d'irradiation et le temps de mesure.

En effet, nous avons calculé qu'une irradiation de cinq minutes suivie d'une mesure en coïncidence de la radioactivité pendant cinq minutes également, doit permettre de doser 1 % de cuivre avec une précision relative de quelques %. Un tel temps d'irradiation et de mesure rend possible la réalisation d'un assez grand nombre de dosage par jour. Nous pensons que, pour de telles concentrations en cuivre et si l'on dispose d'un système automatique, une cinquantaine de dosages peuvent être réalisés par jour.

Ce mode d'activation est très satisfaisant dans le cas de la prospection minière, puisque la gamme des teneurs qu'il faut déterminer est comprise entre 0.05 et 5 %.

2) LE ZINC .

Dans le cas du zinc, un seul radioisotope est pratiquement utilisable : ^{69m}Zn qui émet une raie gamma à 438.90 keV, avec une période de 828 minutes. En effet, la période trop longue de ^{69}Zn (245 jours) ne permet pas d'envisager l'utilisation de ce radioisotope .

Comme dans le cas du cuivre, nous avons, à l'aide d'étalons dopés à des teneurs comprises entre 0.5 et 10 %, déterminé la droite d'étalonnage et son équation (figure 14).

Le dosage du zinc est beaucoup moins sensible que celui du cuivre. La teneur minimum détectable est de 0.18 %. Cette limite semble suffisante puisque la gamme des teneurs qu'il faut déterminer se situe entre 0.5 % et 15 %. De toute façon, il est bien évident que des limites inférieures peuvent être atteintes, soit en augmentant le temps d'irradiation, soit en augmentant le temps de comptage.

3) L' ETAIN.

Deux radioisotopes de périodes courtes sont utilisables pour doser l'étain : ^{123m}Sn de 39.5 minutes de période qui émet une raie gamma à 159.70 kev, et ^{125}Sn de 9.7 minutes de période qui émet une raie gamma à 332.00 kev.

Pour ces deux radioisotopes nous avons déterminé les droites d'étalonnage pour des teneurs comprises entre 2 et 17 %, et leurs équations (figure 15). La teneur minimum détectable est de 0.07 %; quelque soit le radioisotope utilisé.

Cette limite est pratiquement suffisante pour résoudre les problèmes miniers. En effet, la gamme des teneurs en prospection minière de l'étain se situe entre 0.3 et 5 %. Pour cette gamme de teneur une irradiation et une mesure de radio-activité de dix minutes sont suffisantes, ce qui permettrait de réaliser un plus grand nombre d'analyses par jour : une vingtaine d'analyses sont facilement envisageables.

4) L' ANTIMOINE.

L'isotope 124 de l'antimoine ayant une période trop longue (60.2 jours) seul le radioisotope ^{122}Sb est pratiquement utilisable. Sa période est de 3916.8 minutes et il émet une raie gamma à 564.03 kev. La figure 16 donne la droite d'étalonnage et son équation.

On voit que, malgré sa période relativement longue par rapport au temps d'irradiation, le dosage de l'antimoine est très sensible.

La teneur minimum détectable est de 0.005 % soit 50 ppm. Cette limite est largement supérieure à celle nécessaire en recherche minière (gamme comprise entre 0.3 et 5 %), ce qui permettrait de réduire à la fois le temps d'irradiation et le temps de la mesure de la radioactivité. Nous avons calculé qu'une irradiation de 15 minutes et un temps de mesure de la radioactivité de 15 minutes doit résoudre les problèmes de recherche minière pour cet élément.

5) LE TUNGSTÈNE.

Bien que le tungstène donne par activation neutronique plusieurs radioisotopes, un seul est pratiquement utilisable : ^{187}W de 1434 minutes de période et qui émet, avec des rendements d'émission du même ordre de grandeur, trois raies gamma à 134.24 keV (10.10 %), à 479.48 keV (26.60 %) et à 685.70 keV (32.00 %). Nous avons déterminé, pour chacune de ces raies, la droite d'étalement et son équation (figure 17).

Ces équations montrent que les intensités des rayonnements γ détectés à partir de chacune de ces raies sont comparables.

Le bruit de fond diminuant avec l'énergie, la meilleure limite sera obtenue si l'on effectue le dosage sur la raie gamma à 685.70 keV. En effet, les teneurs limites détectables sont respectivement de 0.02 % sur la raie à 134.24 keV de 0.01 % sur la raie à 479.48 keV et de 0.008 % sur la raie à 685.70 keV. Ces limites sont suffisantes pour la recherche minière, dont la gamme des teneurs est comprise entre 0.03 % et 5 %.

CAS DU NICKEL, DU CADMIUM, DU HAFNIUM et DU PLOMB.

Un seul radioisotope permet le dosage du nickel. C'est ^{65}Ni de période 152.4 minutes, émettant une raie gamma à 1481.70 kev. Le dosage du nickel n'est pas très sensible. La teneur minimum détectable est de l'ordre de 1 %; cette limite est insuffisante en recherche minière.

Le dosage du Cadmium se fait à partir de l'isotope ^{111m}Cd de période 48.6 minutes. La teneur minimum détectable calculée sur la raie gamma à 245.35 kev est de 0.01 %. Cette limite est satisfaisante.

Pour le Hafnium, un dosage très sensible peut être réalisé à partir du radioisotope ^{179m}Hf de 18.60 secondes de période. Si le temps séparant la fin de l'irradiation et le début de la mesure de la radioactivité n'excède pas une vingtaine de secondes, la teneur minimum détectable sur la raie gamma à 215.50 kev, est de quelques ppm (50 g/g).

Dans le cas du Plomb, l'activation au moyen des neutrons thermiques ne conduit qu'à des radioisotopes de très courtes périodes (de l'ordre de la milliseconde) ou n'émettant que des β^- . Notre installation ne permet donc pas le dosage du plomb. Par contre, l'activation au moyen de neutrons non thermalisés, permettrait le dosage du plomb soit à partir de l'isotope ^{204m}Pb de période 66.9 minutes provenant de la réaction $^{204}\text{Pb} (n,n')$, soit à partir de l'isotope ^{207m}Pb de période de 0.8 seconde, provenant des réactions $^{208}\text{Pb} (n,2n)$ et $^{207}\text{Pb} (n,n')$.

ETUDE DU DOSAGE DES ELEMENTS DE LA MINE DU PLATINE.

Nous nous sommes plus particulièrement intéressés au dosage de deux de ces éléments, les plus importants du point de vue économique, l'argent et l'or.

Dans le cas de l'argent, deux radioisotopes de courte période sont utilisables : ^{110}Ag de 24.57 secondes et ^{108}Ag de 2.42 minutes. L'utilisation de roche dopée en argent nous a permis de déterminer la teneur limite détectable. Cette limite, pour une irradiation de 10 minutes et un comptage de 10 minutes effectué 30 secondes après la fin de l'irradiation, est respectivement de 300 ppm si l'on effectue la mesure sur la raie gamma à 632.90 keV de ^{108}Ag et de 600 ppm si l'on effectue la mesure sur la raie gamma à 657.72 keV de ^{110}Ag .

Afin de voir les possibilités de notre dispositif expérimental dans le cas du dosage de l'or, nous avons irradié pendant 15 heures, 42.6 grammes d'une roche étalon en éléments de la mine du platine dont la composition est donnée par le tableau 16. Nous avons effectué deux mesures de radioactivité, l'une de 15 minutes, 15 secondes après la fin de l'irradiation, l'autre de 900 minutes, 2 jours après la fin de l'irradiation. Les figures 18 et 19 montrent les spectres obtenus. Nous voyons que la première mesure de la radioactivité permet le dosage de quatre éléments majeurs : le magnésium, l'aluminium, le calcium et le sodium, et de quatre éléments à l'état de traces : le titane, le manganèse, le vanadium et le cuivre. La deuxième mesure permet le dosage du chrome, du scandium et de l'or. De cette expérience, nous avons pu tirer les conclusions suivantes :

1) le dosage du magnésium peut être effectué par la mesure de la radioactivité du radioisotope ^{27}Mg de 9.45 minutes de période. La teneur limite détectable est de 0.2 % si l'on effectue la mesure sur la raie gamma à 1014.40 kev et de 0.04 % si l'on effectue la mesure sur la raie gamma à 843.76 kev. L'énergie de cette dernière raie étant très proche de l'énergie de la principale raie gamma de ^{56}Mn (846.60 kev), il sera nécessaire d'effectuer plusieurs mesures de radioactivité si l'on désire, en présence de quantité importante de manganèse, effectuer le dosage du magnésium sur la raie gamma à 843.76 kev. En effet, les périodes du ^{27}Mg et du ^{56}Mn étant très différentes (9.45 minutes et 154.8 minutes) il est très facile de suivre la décroissance du pic à 846.6 kev.

2) La raie gamma à 3084.40 kev du ^{49}Ca de 8.8 minutes de période permet le dosage du calcium. La limite minimum détectable n'est pas très bonne; elle est de l'ordre de 1 %.

3) Le dosage du chrome, à partir du radioisotope ^{51}Cr de 27.8 jours de période, n'est pas sensible. La limite minimum détectable est d'environ 0.1 % pour une irradiation d'une heure et une mesure de trois heures de la radioactivité.

4) Comme le montre le spectre de la figure 19, et malgré sa faible teneur (0.4 ppm), on peut facilement doser l'or. Une irradiation de deux heures et un comptage de trois heures, doit permettre d'atteindre une limite de l'ordre de 1 ppm, limite qui malheureusement, pour de nombreux problèmes miniers, est insuffisante.

5) Par contre sur les deux spectres des figures 18 et 19, on ne voit ni les pics photoélectriques dus à ^{108}Ag et ^{110}Ag , ce qui est normal puisque la limite est de 300 ppm, ni ceux dus à ^{194}Ir la limite étant de 0.4 ppm.

EXACTITUDE & REPRODUCTIBILITE DES DOSAGES .

Afin d'évaluer l'exactitude et la reproductibilité de nos dosages, nous avons comparé, sur des échantillons dopés de plusieurs éléments (composit) en quantités connues, nos résultats avec ceux obtenus par pesée lors du dopage. Nous avons fait cette étude pour les éléments suivants : Cu, Zn, Ag, Sn et Sb. Le tableau 17 donne les résultats obtenus. Ces résultats montrent que cette méthode d'activation est exacte et que la reproductibilité est, dans la plupart des cas, inférieure à 10 % (la moyenne sur le cuivre est de 3.1 %, et sur le zinc est de 4.25 %), ce qui suffit largement en recherche minière. Une reproductibilité supérieure doit pouvoir être obtenue si l'on détermine avec plus de précision la droite d'étalonnage.

C O N C L U S I O N

L'objectif principal de notre travail a été l'étude des possibilités analytiques de l'analyse par activation à l'aide de sources de ^{252}Cf dans le domaine de la recherche minière.

Après avoir mis au point un dispositif d'irradiation qui permet d'activer une assez grande quantité de roches ou de minerais nous avons étudié deux méthodes d'étalonnage.

Nous pensons que si l'on désire effectuer une analyse multi-élémentaire, il est souhaitable d'utiliser des roches étalons de composition très voisine de la roche que l'on désire analyser. Par contre, pour un dosage de deux à quatre éléments, la méthode du dopage doit être employée.

Une étude de l'activation des éléments majeurs des roches et d'un certain nombre d'éléments importants pour le mineur, a été effectuée. Cette étude nous a permis de tirer actuellement les conclusions suivantes :

- Une irradiation d'une heure et une seule mesure d'une heure également de la radioactivité, doit permettre la détermination, dans certains cas, des éléments majeurs suivants :

Al, Mg, Ca, Na, K, Mn et Ti.

Certains éléments traces peuvent être aussi déterminés au cours de la même mesure suivant la nature de la roche et les teneurs de ces éléments. C'est le cas du vanadium, du strontium, du hafnium, du barium et de plusieurs terres rares (La, Sm, Eu, Dy, Yb, Lu,).

Certains éléments importants en recherche minière peuvent être dosés avec une irradiation et un temps de mesure courts (5 à 15 minutes). C'est le cas du cuivre, de l'étain, de l'antimoine, du tungstène et de l'argent (pour ce dernier, la teneur minimum détectable est de l'ordre de quelques centaines de ppm).

Pour d'autres éléments, une irradiation et une mesure plus longues (1 heure) sont nécessaires. C'est le cas par exemple du zinc, du cadmium et du zirconium. Notons aussi qu'un dosage sensible de l'or (de l'ordre de 1 ppm) nécessite 2 heures d'irradiation et 3 heures de comptage.

Comme nous l'avons vu précédemment, le dosage d'un certain nombre d'éléments n'est pas sensible. C'est le cas du nickel, du chrome, de l'iridium et du fer, ainsi que du plomb et du silicium.

Si l'on se fixe une irradiation d'une heure et une mesure de l'activité ne dépassant pas trois heures, on peut atteindre les limites de dosage dont les valeurs sont rassemblées dans la figure no 20.

En conclusion, nous pensons qu'une telle méthode d'activation doit pouvoir rendre de grands services au mineur, soit comme méthode d'analyse dans un laboratoire même non spécialisé dans les mesures nucléaires, soit comme une méthode d'analyse sur le terrain même du mineur. En effet, il est très facilement concevable d'installer une "unité" à fonctionnement automatique, source de ^{252}Cf et système de mesure de la radioactivité, sur le chantier même du mineur.

Tableau 1
Isotopes du CALIFORNIUM

Isotope	Période	Désintégration
240 Cf	1.1 mn	α
241 Cf	3.8 mn	α , CE
242 Cf	3.5 mn	α , CE
243 Cf	10.7 mn	α , CE
244 Cf	20 mn	α
245 Cf	44 mn	α , CE
246 Cf	36 h	α
247 Cf	2.5 h	CE
248 Cf	350 j	α
249 Cf	352 ans	α
250 Cf	13.1 ans	α
251 Cf	900 ans	α
252 Cf	2.63 ans	α , F.S.
253 Cf	17.8 j	α , β^-
254 Cf	60 j	α , F.S.
255 Cf	1 h	β^-

F.S. : Fission Spontanée

C.E. : Capture Electronique

Tableau 2
Composition isotopique du CALIFORNIUM
(au 1er juillet 1974)

Isotope	% en poids
249 Cf	2
250 Cf	15
251 Cf	4
252 Cf	79
253 Cf	traces
254 Cf	traces

Tableau 3

Propriétés Nucléaires du ^{252}Cf

Desintégration	α	96.9 %
	Fission	3.1 %
Période	α	2.65 ans
	Fission	85.5 ans
	Effective	2.63 ans
Emission neutronique	$2.34 * 10^{12}$	neutrons. sec ⁻¹ g. ⁻¹
	$4.4 * 10^9$	neutrons. sec ⁻¹ Ci ⁻¹
Energie moyenne des neutrons : 2.35 MeV		

Figure 1
Schema de desintegration du ^{252}Cf

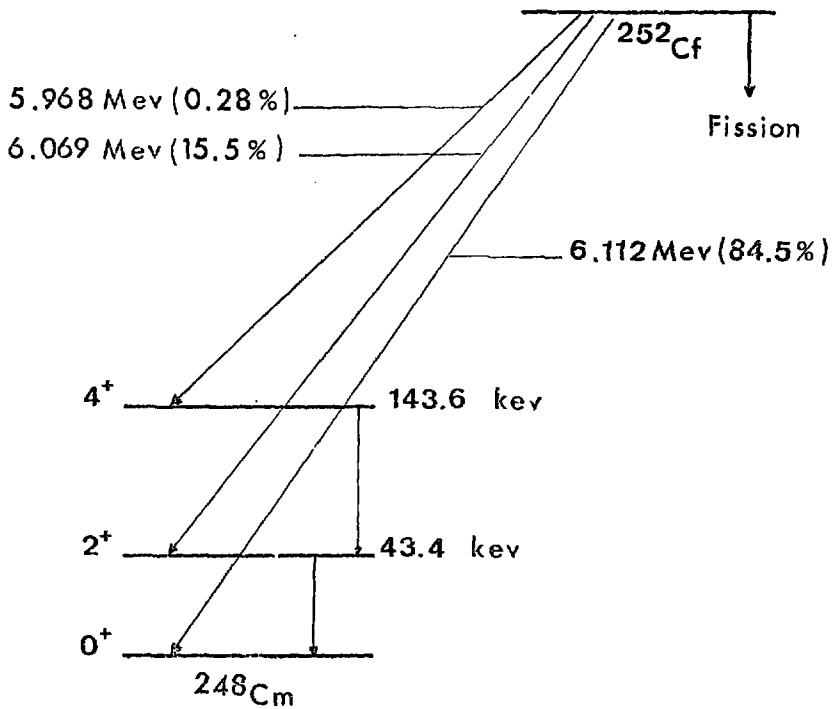


FIGURE 2

SPECTRE NEUTRONIQUE DU ^{252}Cf

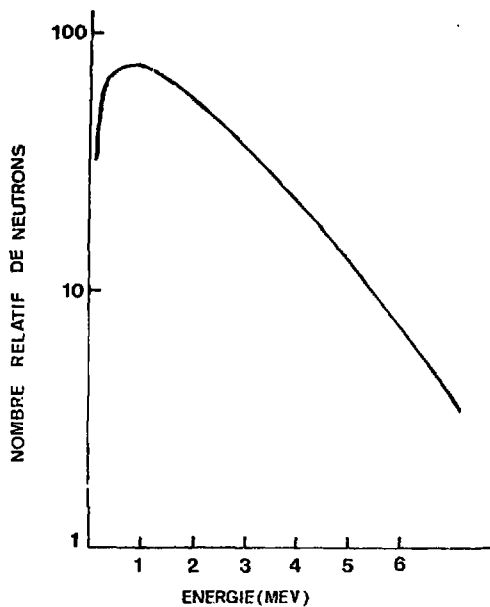


Tableau 4

CARACTERISTIQUES des SOURCES ISOTOPIQUES de NEUTRONS

	Type	Énergie moyenne de neutrons	Débit en n.sec ⁻¹ . Ci ⁻¹	Période	Dose γ * (Rad/h à 1m)	Dose calorifique en Watts *	Volume en cm ³ *
¹²⁴ Sb - Bi	(γ, n)	24 kev	1.6 x 10 ⁶	60 j	4.5 x 10 ⁴	20 -	4.274
²³⁹ Pu - Be	(α, n)	4.5 Mev	2 x 10 ⁶	2436 ans	-	-	-
²⁴¹ Am - Be	"	~ 4 Mev	2 x 10 ⁶	433 ans	2.5	750 -	470.140
²¹⁰ Po - Be	"	4.3 Mev	2.5 x 10 ⁶	138 j	2.0	640 -	4.274
²³⁸ Pu - Be	"	~ 4 Mev	2.8 x 10 ⁶	89 ans	0.4	550 -	7.480
²⁴⁴ Cm - Be	"	~ 4 Mev	3 x 10 ⁶	18.1 ans	0.2	600 -	1.496
²⁴² Cm - Be	"	~ 4 Mev	4 x 10 ⁶	163 j	0.3	600	0.043
²²⁶ Ra - Be	"	~ 3.6 Mev	1.5 x 10 ⁷	1 620 ans	3 x 10 ³	-	-
²²⁷ Ac - Be	"	4 Mev	2.4 x 10 ⁷	21.8 ans	400	-	-
²²⁸ Th - Be	"	4 Mev	2.8 x 10 ⁷	1.9 ans	1500	-	-
²⁵² Cf	Fission	2.35 Mev	4.4 x 10 ⁹	2.63 ans	2 9	0.8 -	< 0.021

* Les chiffres indiqués sont normalisés à 5 x 10¹⁰ neutrons -sec⁻¹

Tableau 5

Prix des sources neutroniques intenses

Source	Prix en Dollars (normalisés à 5×10^{10} n sec. ⁻¹)	Prix d'1 gr.
124 Sb - Be	25.000	
241 Am - Be	1.500.000	200
210 Po - Be	20.000	4.300
238 Pu - Be	310.000	280
244 Cm - Be	280.000	1.400
242 Cm - Be	10.000	2.000
227 Ac - Be	387.500	
228 Th - Be	491.000	
252 Cf	20.000	10.000.000

Tableau 6

Caractéristiques des Sources de ^{252}Cf
 (au 1er juillet 1974)

Forme chimique : Oxyde Cf O_3 Pd

Forme Physique : Cermet

N° de la Source	Poids du ^{252}Cf	Flux des neutrons Sec^{-1} émis dans 4π	Activités ($\pm 3\%$)
1	223.657 μg	$5.14 * 10^8$	119.8 m Ci
2	225.864 μg	$5.19 * 10^8$	121.0 m Ci
3	226.860 μg	$5.21 * 10^8$	121.5 m Ci
4	227.790 μg	$5.24 * 10^8$	122.0 m Ci

Activité totale : 484.3 m Ci

Poids total : 904.171 μg

PHOTOGRAPHIE 1

DISPOSITIF D' IRRADIATION

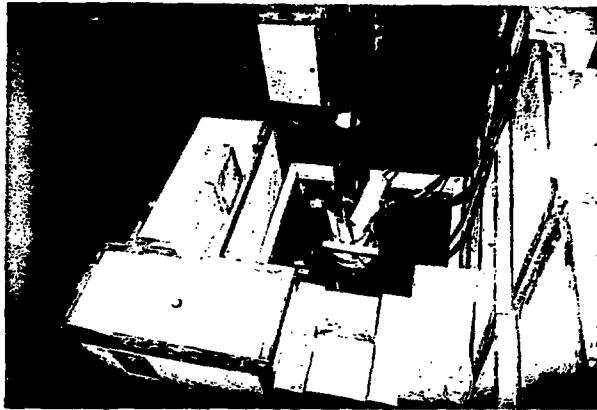
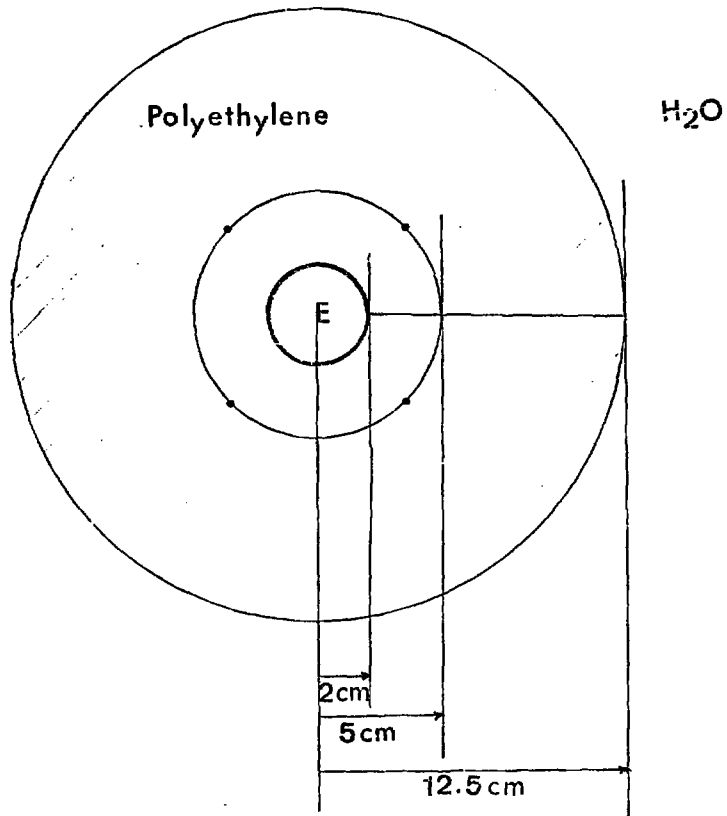


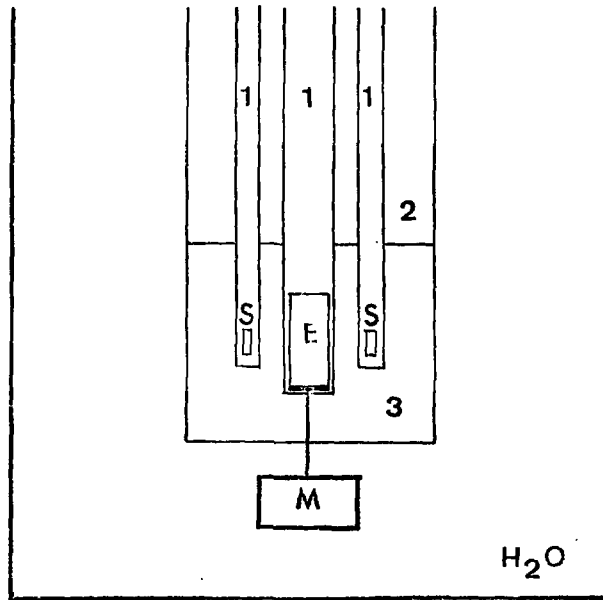
Figure 3
Dispositif experimental
Vue de dessus



• Source de ^{252}Cf

E Echantillon

Figure 4



Vue en coupe

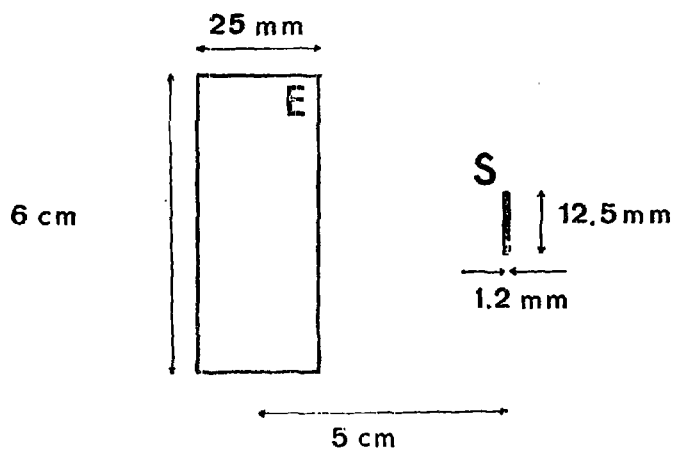
- 1 Transfert pneumatique
- S Source de ^{252}Cf
- E Echantillon
- 2 Paraffine
- 3 Polyethylene
- M Moteur

Dispositif experimental

Figure 5

Positions de l'échantillon (E)

et des sources de ^{252}Cf (S)



PHOTOGRAPHIE 2

NAVETTE D' IRRADIATION

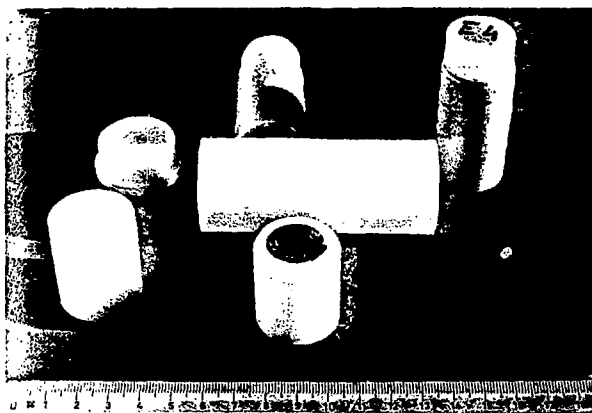
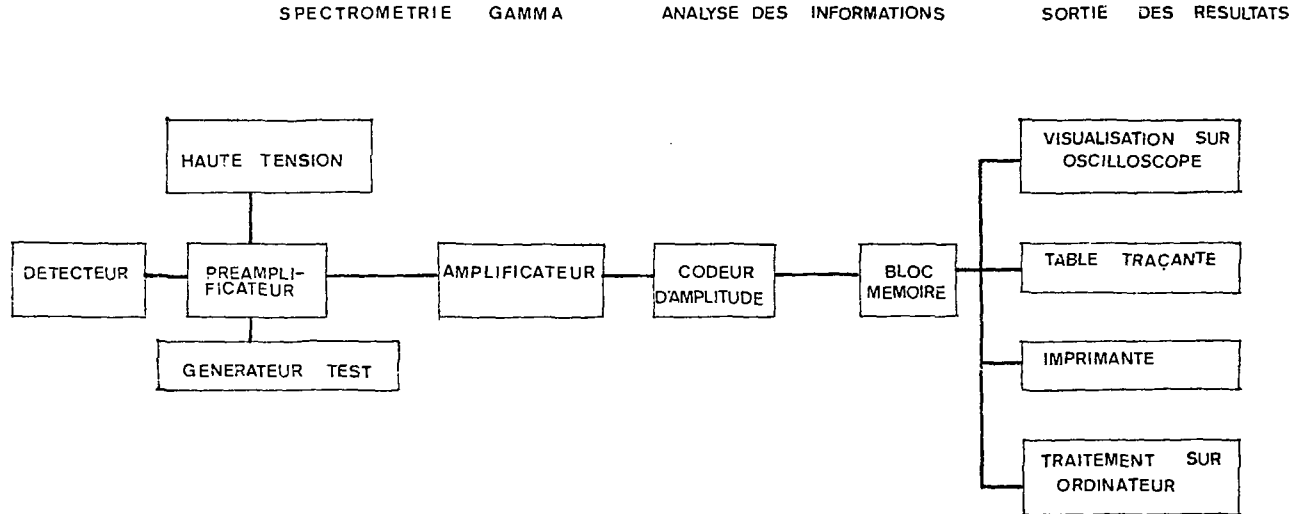
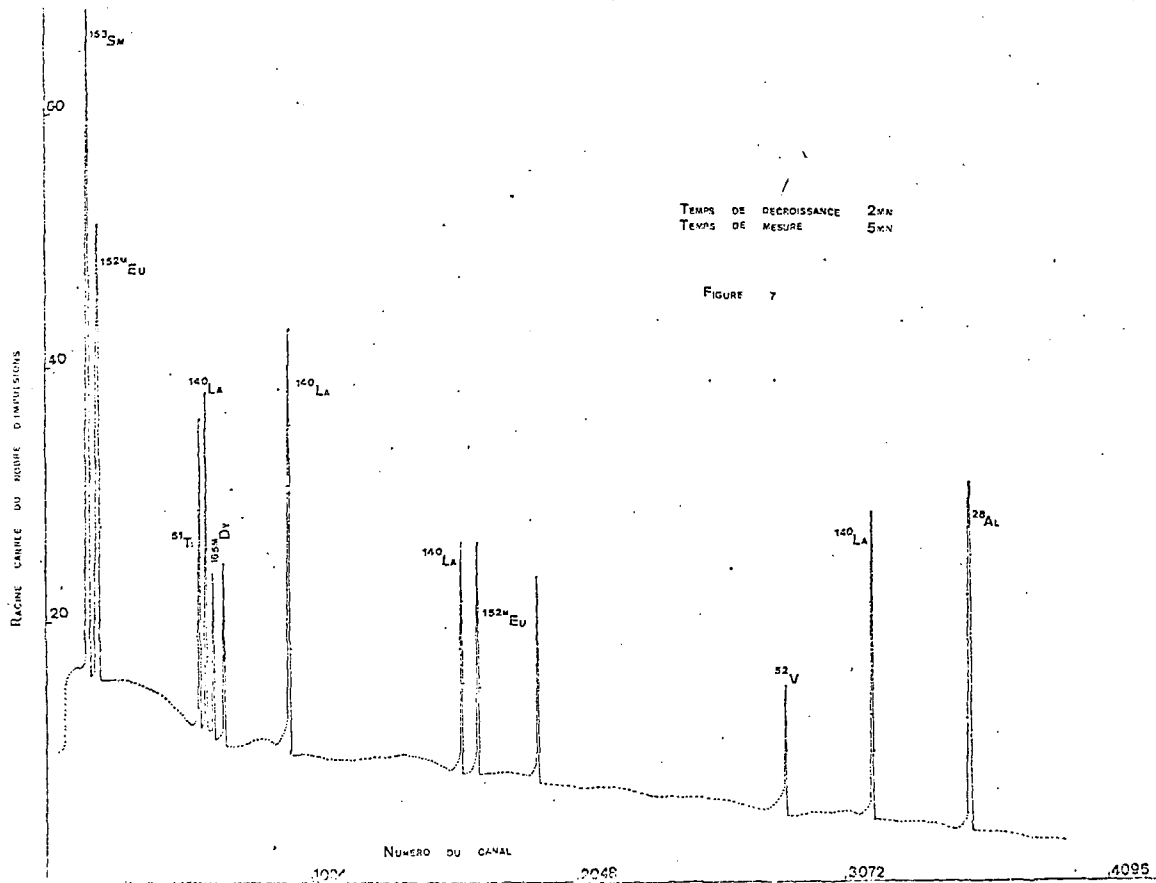


Figure 6



Electronique associée



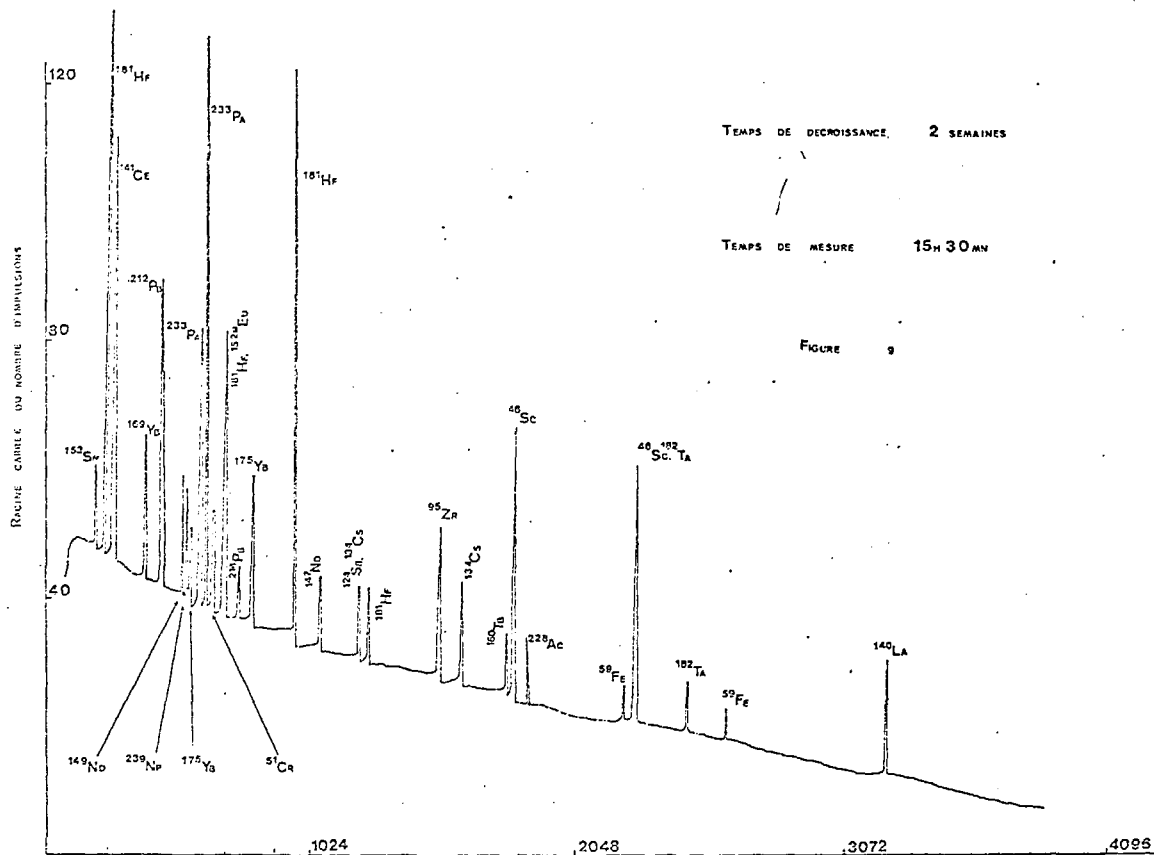


Tableau 7

RAIES γ CARACTERISTIQUES des RADIOISOTOPES
UTILISES pour les DOSAGES

Z	Elément	Isotope	T 1/2	E γ keV
11	Na	Na 24	15 h	1368.55
13	Al	Al 28	2.31 mn	1778.80
19	K	K 42	12.36 h	1524.70
21	Sc	Sc 46	83.9 j	889.30
22	Ti	Ti 51	5.79 mn	320.00
23	V	V 52	3.75 mn	1434.20
24	Cr	Cr 51	27.8 j	320.10
25	Mn	Mn 56	2.576 h	846.60
				1811.20
26	Fe	Fe 59	44.6 j	1099.27
				1291.58
33	As	As 76	26.3 h	559.10
40	Zr	Nb 97m	17 h	743.37
51	Sb	Sb 124	60.2 j	602.71
55	Cs	Cs 134	2.046 a	795.79
57	La	La 140	40.27 h	487.03
				815.80
				1596.20
58	Ce	Ce 143	33.7 h	293.30
59	Pr	Pr 142	19.2 h	1575.90
60	Nd	Nd 149	1.8 h	211.32
				114.30

Tableau 7 (suite)

Z	Elément	Isotope	T 1/2	E γ keV
62	Sm	Sm 153	46.8 h	103.18
63	Eu	Eu 152 ^m	9.3 h	121.78 963.50
65	Tb	Tb 160	72.1 j	879.31
66	Dy	Dy 165	2.32 h	545.70
70	Yb	Yb 169	31.8 j	197.80
		Yb 175	4.21 j	396.10 282.60
71	Lu	Lu 177m	155 j	208.30
72	Hf	Hf 181	42.5 j	133.05
73	Ta	Ta 182	115 j	1221.31
74	W	W 187	24 h	685.70
90	Th	Pb 212	radioacti- vité naturelle	238.63
		Ac 228	"	338.70 911.20
92	U	Pb 214	"	351.99

Tableau 8

Teneurs déterminées par activation
neutronique au réacteur nucléaire.

Elément	Radioisotope utilisé pour le dosage	Résultat du dosage (en ppm)	Précision (en %)
"	24 Na	102 ± 7	6.9
K	42 K	3810 ± 320	8.4
As	76 As	36 ± 3	8.4
La	140 La	718 ± 45	6.3
Sm	153 Sm	115 ± 15	13.0
Eu	152 Eu	7.8 ± 0.8	10.3
Yb	169 Yb, ¹⁷⁵ Yb	35 ± 4	11.4
Th	233 Pa	575 ± 30	5.2
Hf	180 Hf	726 ± 30	4.1
U	239 Np	30 ± 5	16.7
Zr	97 Nb, ^{97m} Nb	28970 ± 2028	7.0

Tableau 9

Teneurs déterminées par différents
procédés chimiques.

Al	1.95 %
Si	35.7 %
Fe	1.40 %
Mn	1.630 ppm
Ca	1.070 ppm
K	3.650 ppm
P	1.350 ppm
Zr	30.950 ppm
Ti	66.400 ppm
Hf	900 ppm
La	800 ppm
Cr	130 ppm
V	70 ppm
Sr	50 ppm
Ba	100 ppm
Hg	300 ppm
Pb	25 ppm
Zn	38 ppm
Cu	28 ppm

Tableau 10

Teneurs adoptées pour la roche étalon

Eléments majeurs et mineurs - teneurs en %

Si	35.70
Al	1.95
Fe	1.40
Ti	6.64
Zr	2.90
K	0.38
Mn	0.16
P	0.14
Ca	0.11

Eléments à l'état de traces - teneurs en ppm :

La	750	:	Sr	50
Hf	730	:	Zn	38
Th	575	:	As	36
Mg	300	:	Yb	35
Cr	130	:	U	30
Sm	115	:	Cu	28
Na	102	:	Pb	25
Ba	100	:	Eu	7.8
V	70	:		

Tableau 11

Activités Spécifiques

Temps d'irradiation : 2 h

Temps de décroissance : 2 mn

Temps de mesure : 10 mn

Elément	teneur (en ppm)	teneur total (en mg)	isotope	E γ	A _t	A _s
Sm	115	4.025	Sm 153	103.18	10243	2545
Eu	7.8	0.273	Eu 152 m	121.78	5886	44608
Ti	66400	2324	Ti 51	320.00	17037	7.33
La	750	26.25	La 140	815.80	683	26
Mn	1600	56	Mn 56	846.60	48408	864.4
				1811.20	6256	111.7
Al	190000	6650	Al 28	1778.80	21295	3.2
V	70	2.45	V 52	1434.20	4394	1793.5

A_t : nombre d'impulsions pendant le temps de mesure

A_s : " " par mg d'élément

Tableau 12

ACTIVITES SPECIFIQUES

Temps de décroissance : 4 h

Temps de mesure : 10.000 sec.

Elément	teneur (en ppm)	teneur total (en mg)	isotope	E _γ (kev)	A _t	A _s
Sm	115	4.025	Sm 153	103.18	59509	14785
Eu	7.8	0.273	Eu 152m	121.78	68032	249201
				963.50	24426	89472
La	750	26.25	La 140	487.03	31055	1183
				815.80	11251	428
				1596.20	21929	835
Zr	29000	1015	Nb 97m	743.37	3478	3.43
Na	102	3.57	Na 24	1368.55	2755	771.7
K	3800	133	K 42	1524.70	2422	18.2
Th	575	20.125	Pb 212	238.63	14917	741.2
			Ac 228	338.70	2945	146.3
				911.20	2578	128.1
Mn	1600	56	Mn 56	846.60	194600	3475
				1811.20	24881	445
U	30	1.05	Pb 214	351.99	2944	2804

Tableau 13

RESULTATS de la détermination des teneurs dans différents échantillons
après irradiation au Californium

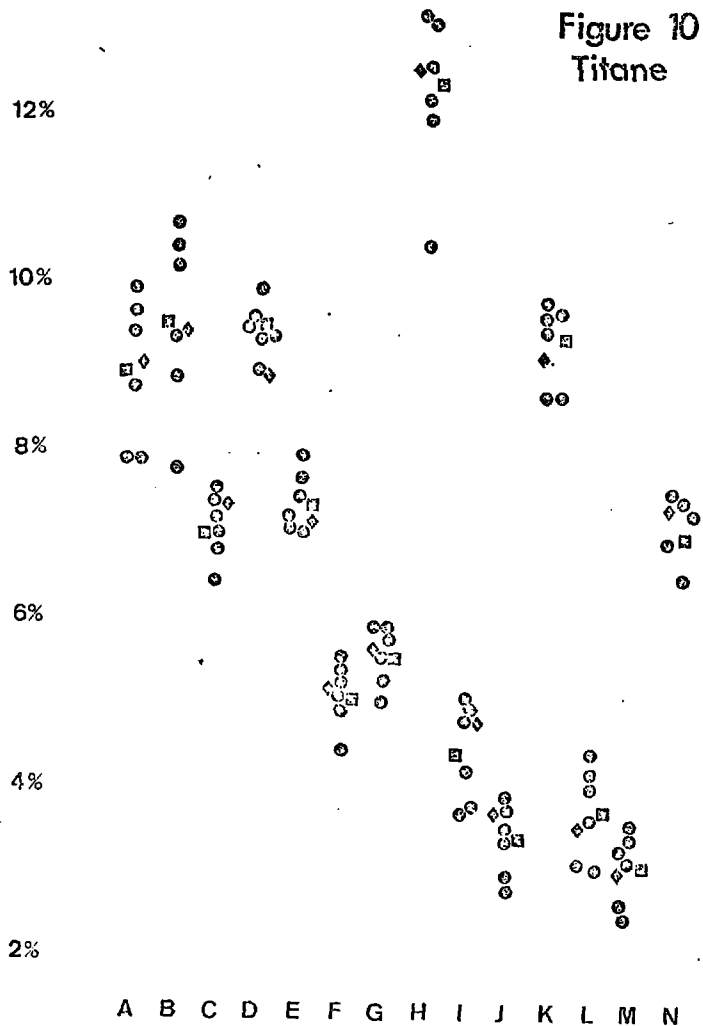
	Eléments majeurs (en %)			Eléments à l'état de traces (en ppm)								
	Ti	Zr	Al	Na	K	V	Mn	La	Sm	Eu	Th	U
A	9.12	3.54	2.40	197	6681	103	2000	960	154	11.5	796	58
B	9.41	6.84	1.30	62	-	101	1780	1460	211	11.8	1409	69
C	7.47	1.62	2.60	150	4320	70	1330	500	80	7.1	354	24
D	9.12	3.05	2.60	296	-	114	2470	1000	168	14.7	809	65
E	7.34	2.48	1.60	106	1100	61	1160	720	116	10.5	519	28
F	5.21	2.61	2.30	270	4974	61	921	880	134	8.5	577	32
G	5.70	1.87	1.70	130	2442	79	1940	700	108	9.2	507	32
H	12.60	2.85	2.90	264	9654	131	1030	800	131	13.0	583	51
I	4.92	2.70	1.30	144	2536	58	2250	600	89	7.4	413	29
J	3.78	1.54	2.50	188	6651	52	1120	570	92	8.4	333	28
K	9.21	3.15	2.50	309	1907	115	2410	1120	172	13.0	804	67
L	5.65	2.30	4.00	3651	26000	66	2500	340	52	5.4	537	40
M	3.18	1.47	1.50	116	4703	43	1750	550	90	7.6	421	22
N	7.47	2.80	1.50	95	2237	67	1450	715	116	10.2	609	35

Pour chaque échantillon :

Les ● représentent les résultats des différentes analyses chimiques et par fluorescence X.

Le ■ représente la moyenne de ces résultats

Le ◆ représente notre résultat.



Pour chaque échantillon :

Les ● représentent les résultats des différentes analyses chimiques et par fluorescence X

Le ■ représente la moyenne de ces résultats.

Le ◆ représente notre résultat.

Figure 11
Zirconium

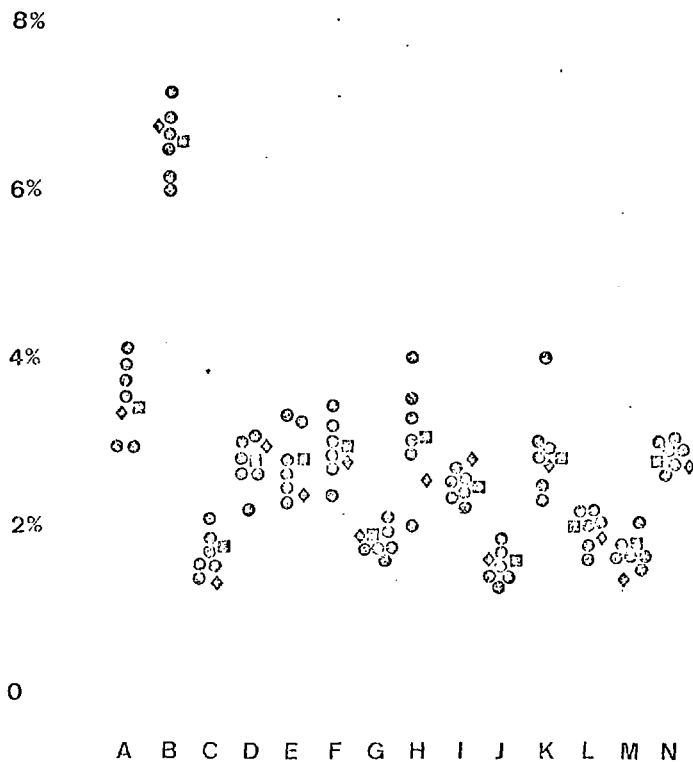


Tableau 14

COMPARAISON entre nos résultats (a) et les autres méthodes (b)

ZIRCONIUMTITANE

	a	b	Δ	$\frac{100 \Delta}{a}$	a	b	Δ	$\frac{100 \Delta}{a}$
A	3.54	3.65	-0.11	-3.11	9.12	9.01	0.11	1.21
B	5.84	6.70	0.14	2.05	9.41	9.53	-0.12	-1.28
C	1.62	1.83	-0.21	-11.5	7.47	7.09	0.38	5.09
D	3.05	2.84	0.21	6.89	9.12	9.52	-0.4	-4.39
E	2.48	2.81	-0.33	-13.31	7.34	7.44	-0.1	-1.36
F	2.61	2.76	-0.15	-5.75	5.21	5.16	0.05	0.96
G	1.87	1.9	-0.03	-1.61	5.70	5.65	0.05	0.88
H	2.85	3.29	-0.44	-13.4	12.6	12.55	0.05	0.40
I	2.70	2.48	0.22	8.15	4.92	4.48	0.44	8.94
J	1.54	1.55	-0.01	0.65	3.78	3.44	0.34	8.99
K	3.15	3.12	0.03	0.95	9.21	9.34	-0.13	-1.41
L	2.30	2.16	0.14	6.09	3.65	3.77	-0.12	-3.29
M	1.47	1.69	-0.22	-13.00	3.18	3.16	0.02	0.63
N	2.80	2.82	-0.02	-0.72	7.47	6.97	0.50	6.69

a = 252_{Cf}

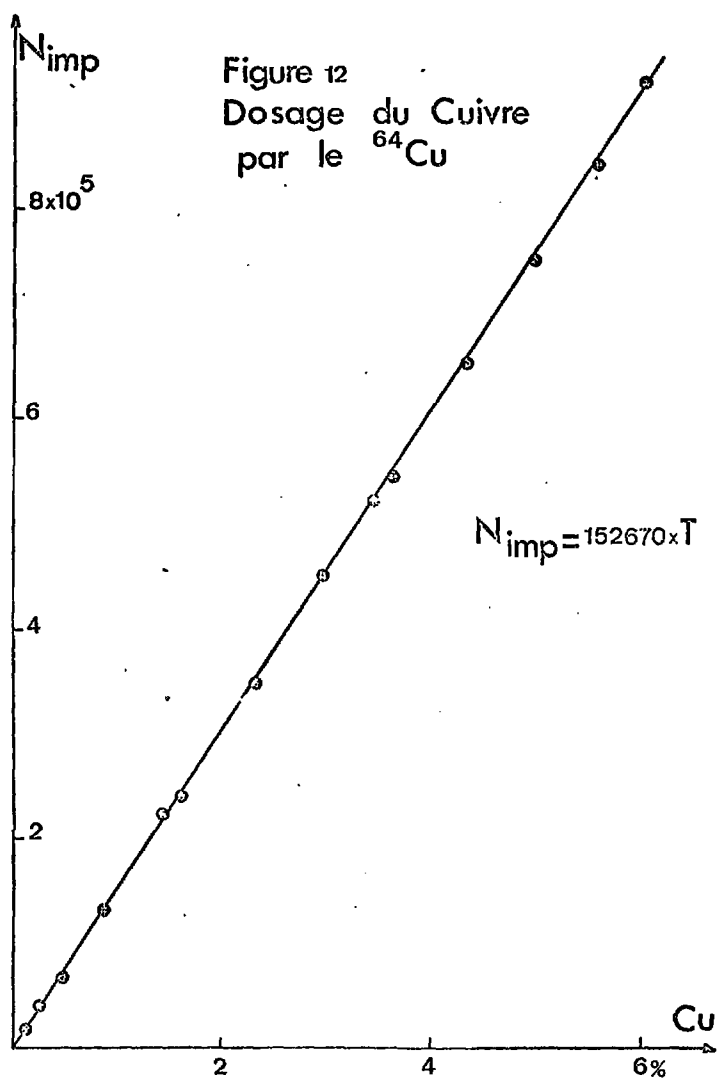
b = moyenne des autres méthodes

 $\Delta = a - b$

Tableau 15

Élément		Teneur minimum détectable
Sm	~	2 ppm
Eu	~	0.1 ppm
La	~	25 ppm
Th	~	40 ppm
U	~	10 ppm
Mn	~	10 ppm
V	~	15 ppm
K	~	1000 ppm
Na	~	40 ppm
Al	~	100 ppm
Ti	~	5000 ppm
Zr	~	1 %

Figure 12
Dosage du Cuivre
par le ^{64}Cu



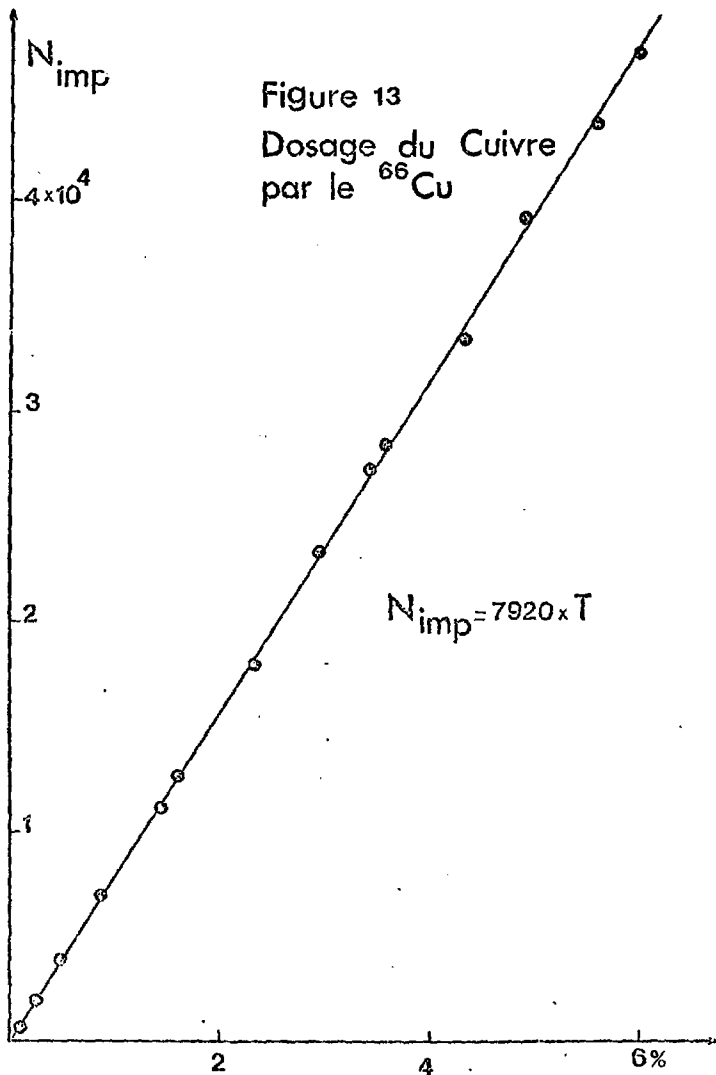
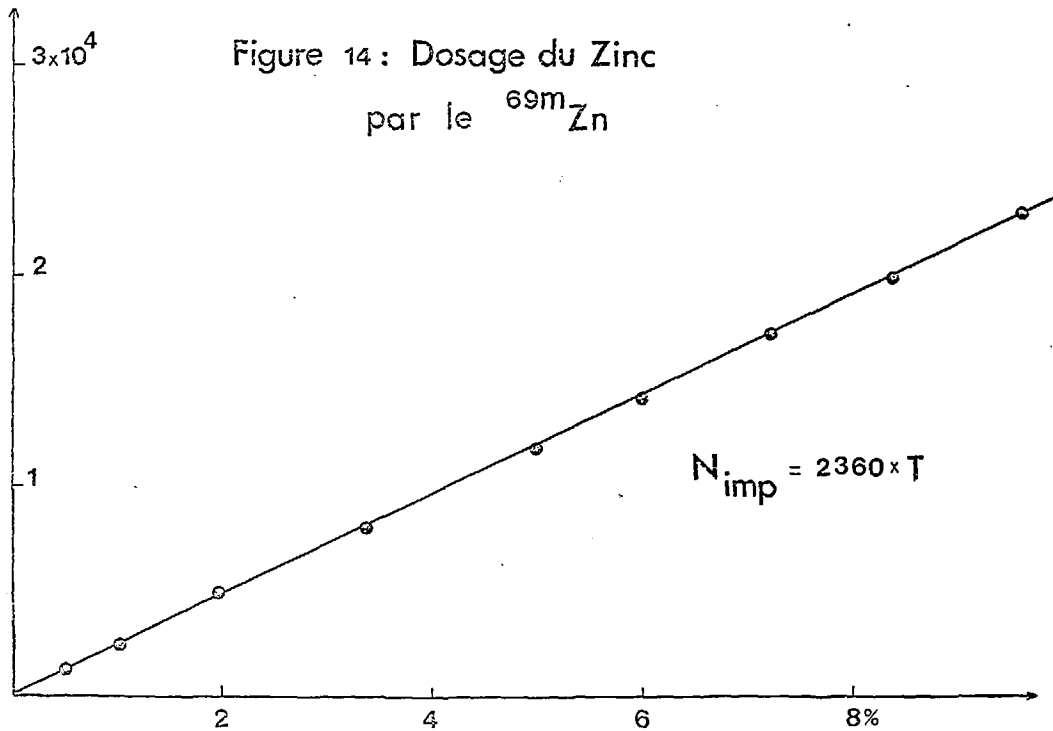
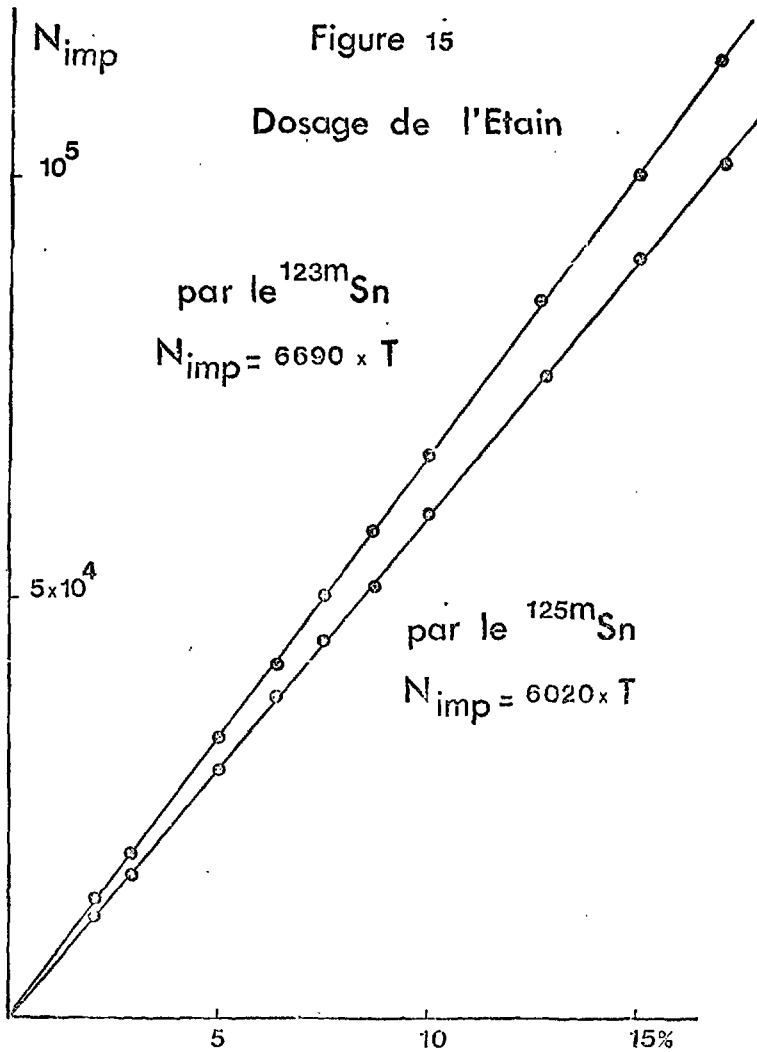


Figure 14 : Dosage du Zinc
par le ^{69m}Zn





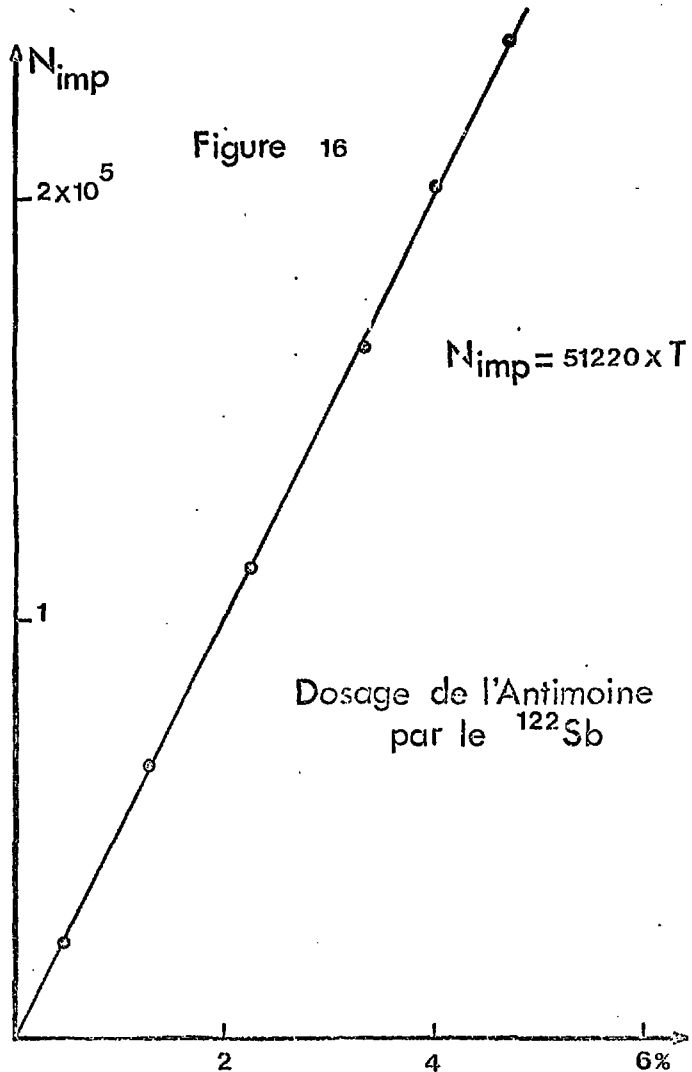


Figure 17

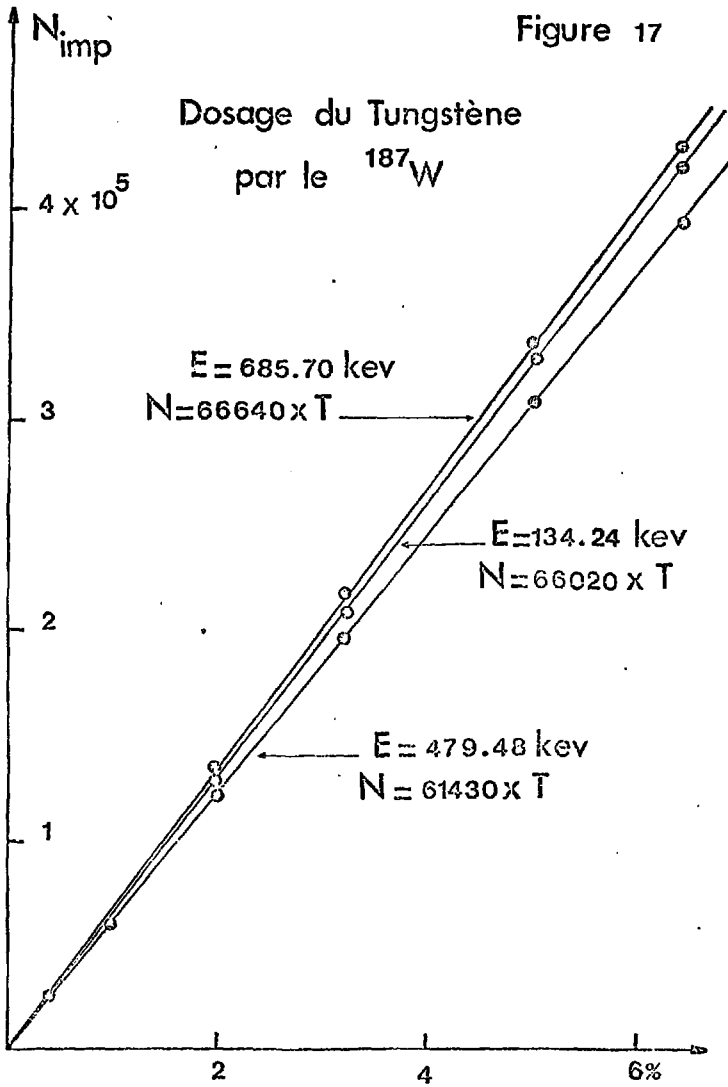


Tableau n° 16

Eléments majeurs

Si O ₂	51,8 %
Mg O	20,1 %
Fe O	8,9 %
Fe ₂ O ₃	2,0 %
Al ₂ O ₃	8,3 %
Ca O	5,4 %
Na ₂ O	0,8 %
Cr ₂ O ₃	0,6 %

Eléments de la mine de platino à l'état de trace - en ppm -

Ru	=	0.45
Rh	=	0.24
Pd	=	1.5
Ag	=	0.45
O _s	=	0.06
Ir	=	0.20
Au	=	0.40

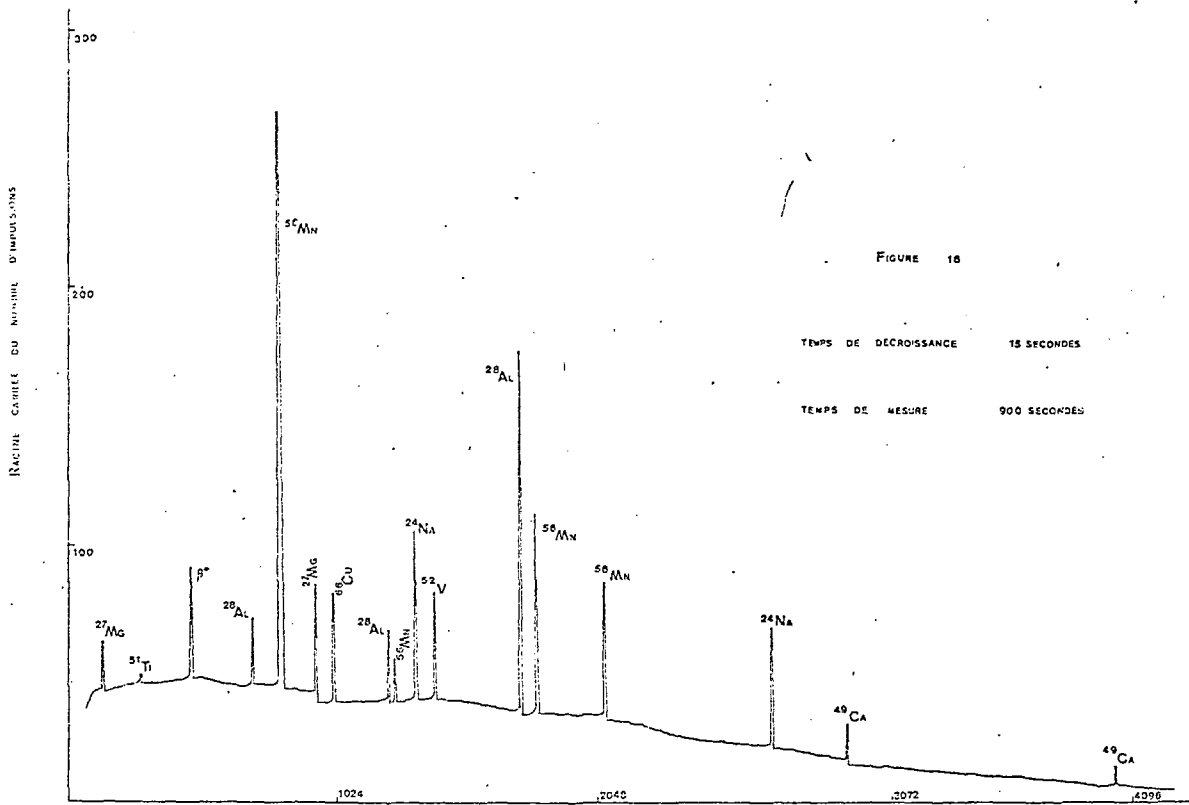


FIGURE 16

TEMPS DE DECROISSANCE 15 SECONDES

TEMPS DE MESURE 900 SECONDES

NUMERO DU CANAL

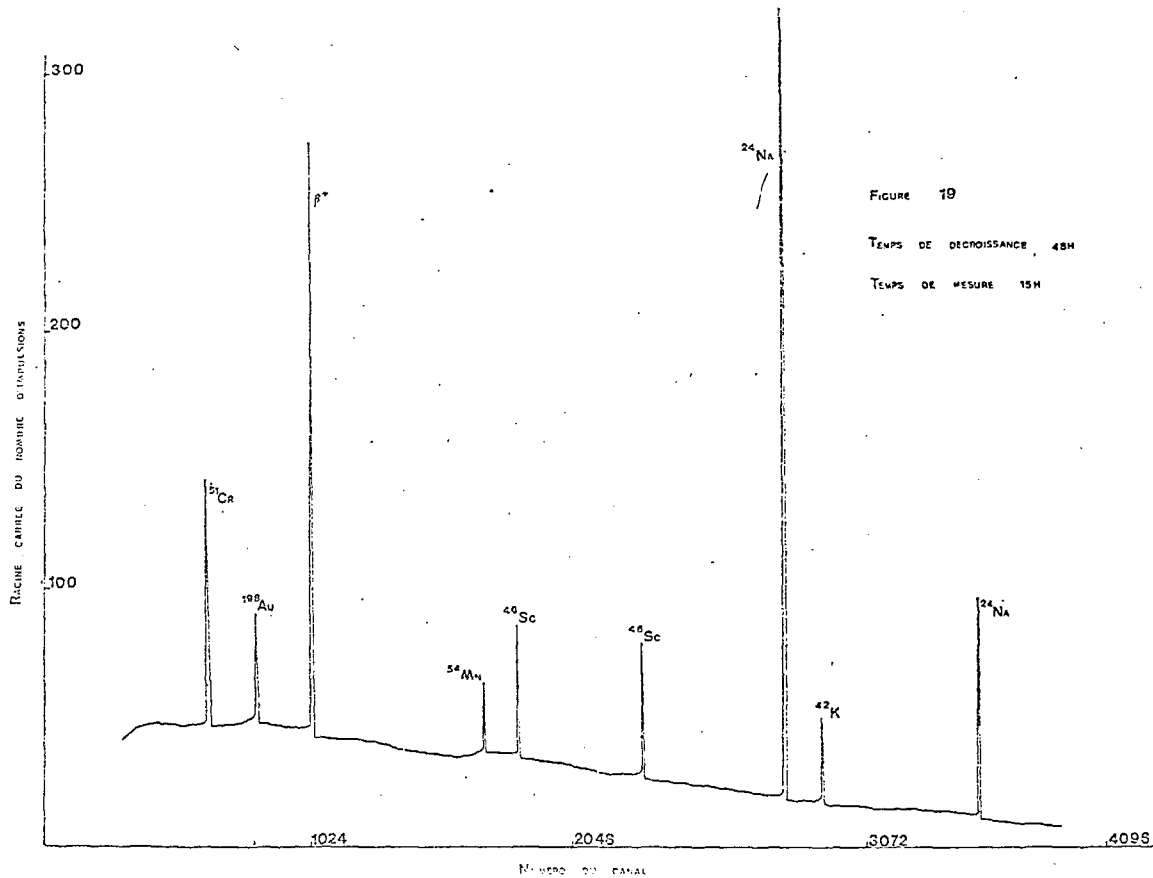


Tableau 17

		Cu	Zn	Ag	Sn	Sb
1	T	0.497			1.98	
	T'	{ 0.53 (1) 0.48 (2)			{ 2.26 (3) 2.06 (4)	
	Δ	{ + 6.6 - 3.4			{ + 14.1 + 4.10	
2	T	0.977	3.90		3.958	
	T'	{ 0.98 (1) 0.935 (2)	3.51		{ 4.18 (3) 4.01 (4)	
	Δ	{ + 0.3 - 4.3	- 10.0		{ + 5.6 + 1.3	
3	T	0.485	4.837		0.982	
	T'	{ 0.502 (1) 0.475 (2)	4.585		{ 1.185 (3) 1.077 (4)	
	Δ	{ + 3.5 - 2.1	- 5.2		{ + 20.6 + 9.7	
4	T	0.504	4.005	0.202	10.537	
	T'	{ 0.516 (1) 0.526 (2)	4.00	{ 0.201 (5) 0.219 (6)	{ 11.168 (3) 10.918 (4)	
	Δ	{ + 2.4 + 4.4	- 0.1	{ - 0.5 + 8.4	{ + 6.0 + 3.6	
5	T	0.952	1.902			0.485
	T'	{ 0.961 (1) 0.924 (2)	1.87			0.477
	Δ	{ + 0.9 - 2.9	- 1.7			- 1.7

T = Teneur mesurée par pesée lors de la préparation du composite en %

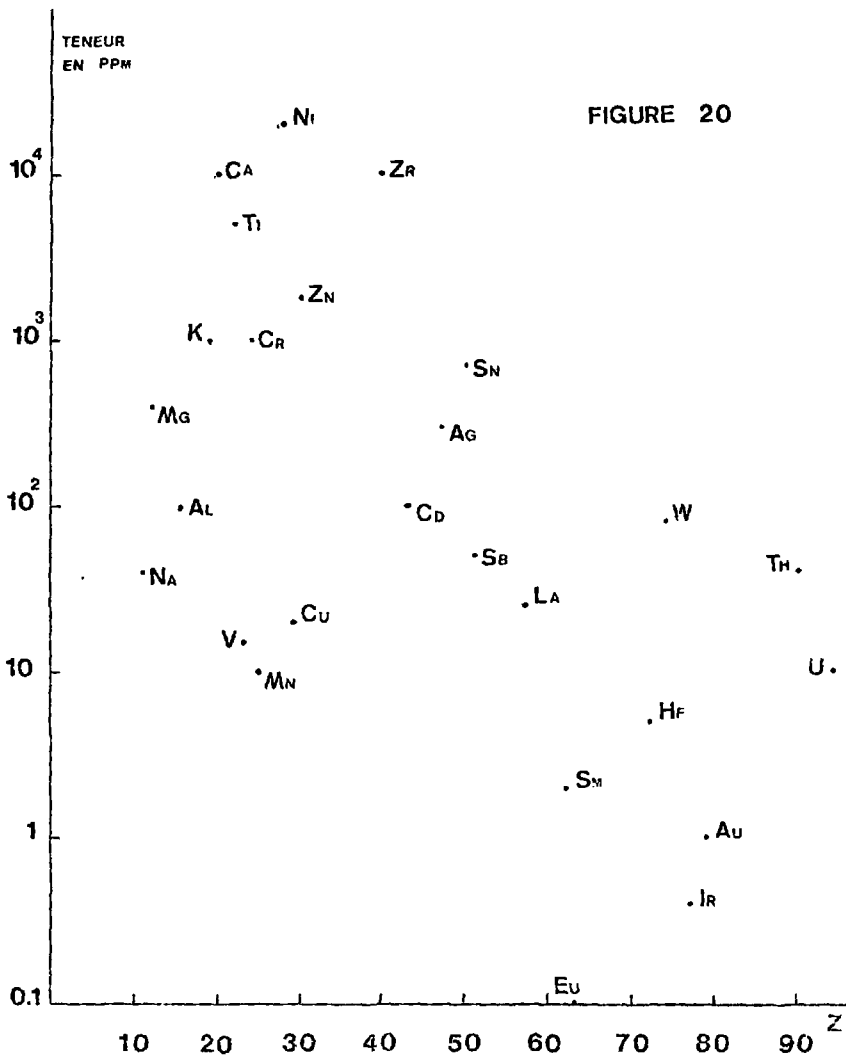
T' = Teneur mesurée (en %)

Δ = $\frac{100 \times T' - T}{T}$

(1) ^{64}Cu (E_γ = 511 keV) (4) ^{125}Sn (E_γ = 332.00 keV)

(2) ^{66}Cu (E_γ = 1039 keV) (5) ^{108}Ag (E_γ = 632.90 keV)

(3) ^{123}Sn (E_γ = 159.70 keV) (6) ^{110}Ag (E_γ = 657.70 keV)



REFERENCES

- (1) " Neutron activation analysis of ores and minerals " par R. GIJBELS, Minerals Science and Engineering; Octobre 1973.
- (2) L.A. CURRIE
Anal. Chem. 40 (586 - 593) 1968

- BIBLIOGRAPHIE -

- Ph. ALBERT
L'Analyse par Activation (1964) Gauthiers-Villars, Paris.
- Proceedings of the American Nuclear Society :
Neutrons Sources and Applications (1971)
- The American Nuclear Society
" Californium 252 " by James J. BARKER (1969)
- The " Californium 252 Progress " (Revue)
U.S.A.E.C.
- LEDERER , HOLLANDER and PERLMAN
Tables of Isotopes (1968)
- ERDTHANN and SOYKA
Die γ - Linien der Radionuklide (1973)

T A B L E d e s M A T I E R E S

-	INTRODUCTION	
-	CHAPITRE 1 : Propriétés nucléaires du ^{252}Cf et comparaison avec les autres sources isotopiques de neutrons	
	A - Différents isotopes du Californium	1
	B - Production du ^{252}Cf	2
	C - Propriétés nucléaires du ^{252}Cf	3
	D - Comparaison avec les autres sources	4
-	CHAPITRE 2 : Dispositif expérimental	
	A - Système d'irradiation	6
	B - Electronique associée	7
-	CHAPITRE 3 : Application de l'activation neutronique à l'aide du ^{252}Cf dans l'analyse de minerais	
	A - Etude et Analyse du " Grès et Quartzites à Zircon et Rutile "	9
	1) Analyse Qualitative	10
	2) Analyse Quantitative	12
	3) Analyse de minerais de Grès et Quartzites à Zircon et Rutile	15
	B - Etude des possibilités de dosages des éléments importants en recherche minière	16

Le Cuivre	17
Le Zinc	18
L'Etain	19
L'Antimoine	19
Le Tungstène	20
Cas du Nickel, du Cadmium, du Hafnium et du Plomb	21
Etude et dosage des éléments de la mine du Platine	22
Exactitude et reproductibilité des dosages	24

- CONCLUSION

