

## 87. Dosage de l'uranium, du thorium et du plomb dans les zircons par la fluorescence des rayons X

par Armand Buchs

(22 I 62)

**Introduction.** – Parmi les méthodes classiques de la géochronométrie, qui reposent sur la présence dans un minéral des éléments uranium et thorium, il en est une – appliquée surtout aux zircons, un minéral omniprésent – qui contrairement aux autres ne nécessite pas une analyse isotopique du plomb issu de la désintégration de l'uranium et du thorium. C'est la méthode de LARSEN, dite aussi méthode chimique du plomb<sup>1)</sup>.

On peut calculer l'âge d'un minéral par cette méthode si l'on connaît sa teneur en plomb ainsi que sa radioactivité  $\alpha$ . Il faut en outre faire l'hypothèse que tout le plomb contenu dans le zircon provient de la désintégration de l'uranium et du thorium.

Une autre méthode, dite des «états métamictes»<sup>2)</sup> consiste à mesurer, par des études de diffraction des rayons X, les altérations subies par le réseau cristallin du zircon, sous l'action conjuguée du bombardement par les hélions émis lors de la désintégration de l'uranium et du thorium, et des noyaux de recul. La connaissance de l'intensité des perturbations qu'a subies le réseau, et celle de l'activité  $\alpha$  du zircon, qui est fonction de la teneur de ce dernier en uranium et thorium, permet alors d'estimer le temps durant lequel l'action destructrice a agi.

L'activité  $\alpha$  d'un minéral contenant uniquement de l'uranium et du thorium comme source de particules  $\alpha$ , se mesure en général par des comptages de radioactivité<sup>3)</sup>. Elle peut cependant également se calculer à l'aide de la formule suivante:

$$\alpha/\text{mg} \cdot \text{h} = 0,366 \text{ U} + 0,0869 \text{ Th} \quad (\text{U et Th en ppm}) \quad (\text{a})$$

La méthode de dosage de l'uranium, du thorium et du plomb que nous présentons ici, nous permet de déterminer rapidement des concentrations de l'ordre de 10 à 10000 ppm avec une précision acceptable. Nous pouvons ainsi d'une part calculer l'activité  $\alpha$  d'un zircon en vue des déterminations d'âge faites par la méthode des «dommages dus à la radioactivité», d'autre part, pour certains zircons, trouver l'âge approximatif par la méthode de LARSEN, sans avoir recours à des analyses de plomb

1) E. S. LARSEN JR., N. B. KEEVIL & H. C. HARRISON, Bull. geol. Soc. America 63, 1045 (1952); D. GOTTFRIED, H. W. JAFFE & F. E. SENFLE, Evaluation of the lead-alpha (Larsen) method for determining ages of igneous rocks, Geological Survey Bull. 1097-A (1959).

2) H. D. HOLLAND, Age determination based on radiation damage measurements in zircon, Techn. Rep. 3 to Office of Naval Research, Princeton Univ. 1955; H. D. HOLLAND & L. J. KULP, Science 111, 312 (1950); H. D. HOLLAND, L. J. KULP & D. GOTTFRIED, Acta crystallogr. 8, 291 (1955); P. M. HURLEY & H. W. FAIRBAIRN, Bull. geol. Soc. America 64, 659 (1953).

3) L. J. KULP, H. D. HOLLAND & H. L. VOLCHOK, Trans. Amer. geophysic. Union 33, 101 (1952).

par voie chimique, qui, en général plus précises, sont cependant toujours laborieuses et délicates quand il s'agit de teneurs de l'ordre de quelques dizaines de ppm.

### Partie expérimentale

*Principe de la méthode.* Sur un mélange homogène de 200 mg de zircon et 800 mg de  $\text{CaCO}_3$ , comprimé en pastille, on mesure l'intensité des raies  $L\alpha_{1,2}$  de l'uranium et du thorium, et  $L\beta_{1,2}$  du plomb, et on la compare à celle donnée par des échantillons témoins.

*Préparation des standards.* On incorpore à  $(2-x)$  g d'un mélange  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$  (65%–35%)  $x$  g d'un mélange analogue, contenant en outre des quantités d'uranium, de thorium et de plomb telles que les concentrations finales s'échelonnent de 0 à 1000 ppm.

L'homogénéité du mélange est obtenue en broyant chaque fraction de 2 g, additionnée de 2 ml d'alcool absolu, durant 40 minutes dans un mortier mécanique. Quand l'alcool est évaporé, la poudre adhérant au pistil et aux parois du mortier est rassemblée au centre de ce dernier, et le broyage est poursuivi, à sec, durant 40 min encore. Le mélange est ensuite séché à 100–110° pendant environ 1 h. On en prélève alors 200 mg auxquels on ajoute 800 mg de  $\text{CaCO}_3$  et 2 ml d'alcool absolu. On broye à nouveau pendant 20 min. Quand l'alcool est évaporé, on rassemble la substance et continue le broyage durant 20 min encore.

Enfin, le mélange est comprimé en une pastille de 2 cm de diamètre et 1,5 mm d'épaisseur. Une imprégnation des pastilles par quelques gouttes d'un vernis Araldit, suivie d'une polymérisation à 130°, leur confère une certaine solidité, ce qui permet de les manipuler fréquemment sans les abîmer.

On contrôle ensuite l'homogénéité du mélange en mesurant, sur les deux faces de chaque pastille, l'intensité d'une raie de l'un des éléments que l'on y a incorporés. On peut également se servir de la raie  $L\gamma_1$  du hafnium, cet élément étant toujours présent dans les zircons.

Pour la préparation des standards nous avons utilisé les substances suivantes:

$\text{ZrO}_2$  «spectrographiquement pur» JOHNSON, MATTHEY & Co., London;  $\text{SiO}_2$  *idem*;  $\text{PbO}$  *idem*;  $\text{ThO}_2$  *idem*;  $\text{U}_3\text{O}_8$  Standard N° 950 du NATIONAL BUREAU OF STANDARDS, Washington;  $\text{CaCO}_3$  *puriss.*, MERCK.

*Préparation des échantillons à analyser.* Le zircon, après séparation de la roche qui le contient, et concentration<sup>4)</sup>, est réduit en une fine poudre. On en prélève 200 mg que l'on dilue et homo-

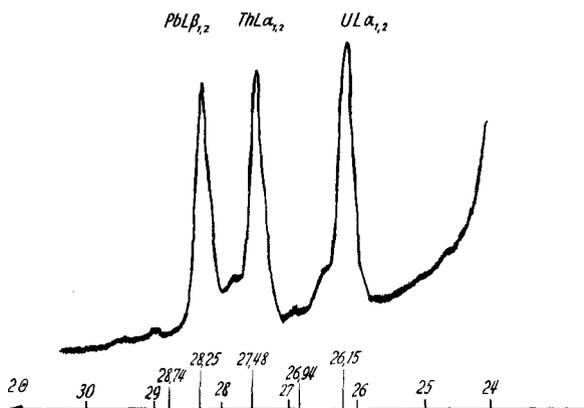


Fig. 1. Diagramme d'un échantillon contenant environ 0,1% de chacun des éléments uranium, thorium et plomb

Tube	48 kV 20 mA	Anode en Mo	Vitesse d'exploration	$\frac{1}{4}^\circ/\text{min}$
Multiplication	$\times 32 \times 1$		Vitesse du papier	400 mm/h
Cristal	LiF		Constante de temps	4 s
Scintillateur	900 V			

<sup>4)</sup> R. CHESSEX & M. VUAGNAT, Bull. Lab. Géol., Minér., Géophys. et du Musée géol. de l'Univ. de Lausanne (Suisse), N° 129, 1 (1961).

génése avec 800 mg de  $\text{CaCO}_3$  (Voir préparation des standards). Le mélange obtenu est mis sous forme de pastille de la manière décrite ci-dessus.

*Appareillage de mesure.* Les mesures sont faites avec un spectromètre à rayons X PHILIPS, type PW 1520, muni d'un tube à anticathode de molybdène type 25715/60 et d'un discriminateur des hauteurs d'impulsions. Le rayonnement secondaire, caractéristique de la substance irradiée, est séparé en ses diverses composantes par un cristal de LiF de distance réticulaire  $d = 2,014 \text{ \AA}$ , et son intensité est mesurée par une sonde à scintillation qui transmet au système enregistreur des impulsions dont l'amplitude est proportionnelle au quantum d'énergie du photon incident, ce qui permet l'emploi du discriminateur.

*Technique de la mesure.* Sur chaque échantillon mis sous forme de pastille, on mesure successivement l'intensité des raies  $L\alpha_{1,2}$  de l'uranium et du thorium et  $L\beta_{1,2}$  du plomb aux positions qui sont indiquées sur la figure 1. On mesure ensuite les valeurs du fond continu.

Le temps durant lequel sont faits les comptages sur chaque position dépend de la précision désirée et des concentrations. Pour des teneurs de l'ordre de 100 à 1000 ppm on fait en général 5 mesures de 30 secondes sur la raie et sur le fond continu pour chaque élément à doser.

Sur la figure 2, nous avons indiqué l'intensité nette en coups/seconde, en fonction des concentrations, pour chacun des éléments.

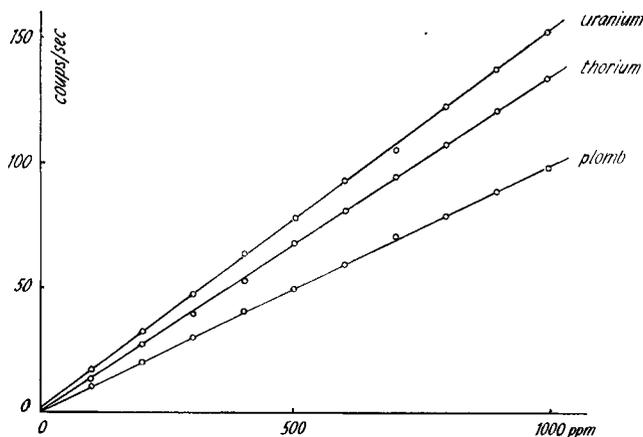


Fig. 2. Droites d'étalonnage pour l'uranium, le thorium et le plomb

Echantillons: Pastilles de 200 mg de «zircon»  
+ 800 mg de  $\text{CaCO}_3$

Cristal: LiF  
Scintillateur: 900 V

Tube: 48 kV 20 mA Anode en Mo

Positions où se font les mesures

	Raie	Fond continu
Uranium	26,15°	26,94°
Thorium	27,48°	28,74°
Plomb	28,25°	28,74°

Chaque point représente la moyenne de 5 comptages de 30'' chacun

«zircon» = mélange contenant environ 65% de  $\text{ZrO}_2$ , 35% de  $\text{SiO}_2$  et 0-0,1% d'uranium, thorium ou plomb

**Discussion des procédés utilisés.** – Si l'on veut obtenir des résultats reproductibles, il faut considérer plusieurs facteurs.

Tout d'abord, les droites d'étalonnage (Fig. 2) ne peuvent être employées directement pour une détermination précise, car les valeurs de l'intensité pour une même concentration changent quelque peu d'un jour à l'autre. Ces droites sont utiles pour situer rapidement l'ordre de grandeur des teneurs et permettent le choix correct des deux standards auxquels on comparera l'échantillon inconnu.

Il faut ensuite tenir compte des interférences dues aux éléments autres que l'uranium, le thorium ou le plomb, de l'interférence possible de ces trois éléments, de la préparation des échantillons et de la façon de faire alterner les mesures.

*Interférences dues aux éléments autres que l'uranium, le thorium ou le plomb.* S'il se trouve dans le zircon analysé des éléments qui ont dans leur spectre de rayons X des raies diffractées sous les mêmes angles que les raies servant à l'analyse, ou sur les positions servant à la mesure des fonds continus, le dosage de l'un ou l'autre des trois éléments U, Th et Pb sera perturbé. Les principaux éléments dont certaines raies du spectre de premier ordre interfèrent sont: Hg, Au, Tl, Bi, Rb et Sr. Les raies des spectres de second ordre qui gênent sont celles des éléments Sn, Sb, Cd, Ag et Te.

Mentionnons cependant que la présence dans un zircon de l'un de ces éléments n'est qu'accidentelle. Nous n'avons jusqu'à présent, sur une cinquantaine de zircons analysés, rencontré qu'un seul cas de ce type d'interférence. Il s'agissait d'un échantillon contenant un peu de Sn, ce qui rendait le dosage du Pb impossible.

Il y a aussi des interférences qui peuvent provenir d'éléments susceptibles de renforcer ou de diminuer l'émission des raies de l'un ou l'autre des trois éléments à doser. Outre le zirconium et le hafnium, on rencontre fréquemment dans les zircons un peu d'yttrium.

Les raies  $K_{\beta 1}$  et  $K_{\beta 2}$  du zirconium, dont les longueurs d'onde sont inférieures aux discontinuités d'absorption de l'uranium, du thorium et du plomb, excitent favorablement les raies analytiques de ces trois éléments. Ceci est particulièrement le cas pour le plomb, dont le spectre est encore excité par les raies  $K\alpha_{1,2}$  du zirconium.

Le hafnium provoque une action inverse: les raies de l'uranium, ainsi que celles du thorium et du plomb sont capables d'exciter le spectre du hafnium et sont de ce fait quelque peu absorbées par le hafnium.

Nous avons cependant remarqué que l'action conjuguée du zirconium et du hafnium ne perturbe pas les mesures; nos standards contiennent en effet tous des quantités de  $ZrO_2$  et de  $HfO_2$  qui sont proches de celles que renferment les zircons naturels.

Par exemple, nous avons pu vérifier qu'une différence de teneur de 5% de  $ZrO_2$  entre deux standards contenant chacun 500 ppm de plomb ne changeait pas significativement les résultats. Comme le plomb est l'élément le plus sensible à l'action du zirconium, nous pouvons en déduire que les résultats pour l'uranium et le thorium ne sont pas faussés.

Les teneurs en yttrium sont en général trop petites pour pouvoir exciter de façon mesurable le spectre du Pb.

*Interaction des éléments uranium, thorium et plomb.* Ici également, les teneurs sont en général trop faibles pour qu'une interaction se manifeste. Dans les zircons, les teneurs maximales sont de l'ordre de 10000 ppm pour l'uranium et le thorium. Après dilution par le  $CaCO_3$ , cette valeur s'abaisse de 80%. Le seul effet qui aurait pu se manifester était que l'uranium et le thorium, du fait de leur poids atomique élevé, absorbent quelque peu les radiations du plomb. Quelques essais nous ont montré que cette absorption reste négligeable tant que la somme des concentrations en uranium et thorium ne dépasse pas 15000 ppm environ. On peut donc se servir de standards sans uranium et thorium pour le dosage du plomb, tant que l'échantillon renferme moins que 15000 ppm d'uranium et thorium réunis.

*Erreur provenant de la préparation des échantillons.* 7 échantillons ont été préparés avec le même zircon. Sur l'un de ces 7 échantillons, nous avons fait 6 mesures de 5 fois 30 secondes chacune, et sur les 6 autres, 1 mesure de 5 fois 30 secondes sur chacun d'eux. Les résultats (Tabl. I) montrent que les 6 échantillons ne diffèrent pas significativement les uns des autres.

Tableau I. *Erreur due à la préparation des échantillons*

	Valeurs individuelles						Moyenne	Ecart standard
Ech. N° 1	2173	2196	2157	2164	2190	2207	2181	19
Ech. N° 2 à 7	2181	2155	2144	2189	2151	2193	2169	21

7 échantillons ont été préparés avec le zircon N° 1, contenant 2175 ppm d'uranium. Sur l'un de ces échantillons il a été effectué 6 dosages et sur chacun des autres, 1 dosage. Pour chaque dosage nous avons fait 5 comptages de 30 s chacun.

*Influence de la technique de mesure.* La façon de faire alterner les mesures sur l'échantillon inconnu et sur les deux standards qui l'encadrent a une influence non négligeable sur la reproductibilité des résultats.

Nous faisons en général 5 comptages de 30 secondes pour l'échantillon inconnu et pour chacun des deux standards, de la façon suivante:

30 secondes sur la raie et 30 secondes sur le fond continu pour l'échantillon inconnu; *Idem* pour le standard dont la concentration est inférieure à celle de l'inconnu; *Idem* pour le standard dont la concentration est supérieure à celle de l'inconnu.

Cette série de 3 mesures est alors répétée dans le même ordre 4 fois.

Les résultats indiqués sur le tableau II montrent que les valeurs obtenues de cette manière sont moins dispersées que celles données par des mesures non alternées, c'est-à-dire obtenues en faisant d'abord les 5 mesures sur l'échantillon inconnu, suivies de celles sur les deux standards.

Cette dispersion plus grande provient de plusieurs facteurs, dont le principal est que le temps écoulé entre chaque série de mesures est trop long quand on n'alterne pas, et que les conditions de l'appareil ont pu changer entre chaque série de mesures.

Tableau II. *Influence de la manière de compter sur la dispersion des résultats*

Comptages alternés		Comptages non alternés
2189		2238
2158		2259
2196		2130
2157		2190
2165		2137
2147		2253
2186		2224
2192		2252
2161		2142
2143		2191
<u>2169</u>	<i>Moyennes</i>	<u>2203</u>
21	<i>Ecart standard</i>	51

Sur le zircon N° 1 il a été fait 10 dosages d'uranium, une fois en alternant les comptages, l'autre fois sans les alterner. Pour chaque dosage nous avons fait 5 mesures de 30 s chacune.

**Résultats.** – Nous avons à notre disposition 2 zircons dont les teneurs en uranium, thorium et plomb avaient été déterminées par dilution isotopique. L'un contenait 2175 ppm d'uranium, 355 ppm de thorium et 345 ppm de plomb. L'autre contenait 208 ppm d'uranium, 63 ppm de thorium et 42 ppm de plomb.

Les résultats que nous avons obtenus pour ces deux échantillons sont indiqués sur les tableaux III, IV et V.

On constate que l'écart standard diminue avec l'augmentation du nombre de comptages. Les valeurs des moyennes semblent indiquer qu'il n'y a apparemment pas une erreur systématique supérieure à l'erreur statistique des comptages.

Pour des concentrations de thorium supérieure à 300 ppm environ, il est possible de se passer du dosage de cet élément à l'aide de standards de thorium. Si l'on ne désire pas une précision maximum, mais une bonne approximation pour la valeur de la concentration en thorium, approximation d'ailleurs souvent suffisante pour le calcul de l'activité  $\alpha$ , on peut sur quelques diagrammes mesurer les hauteurs respectives des pics de l'uranium et du thorium et calculer la concentration de ce dernier élément à l'aide du rapport uranium/thorium. Le tableau VI montre les résultats

Tableau III. Dosage de l'uranium

Comptes de 30 s	Zircon N° 1 208 ppm (dil. isotopique)				Zircon N° 2 2175 ppm (dil. isotopique)			
	1	2	5	10	1	2	5	10
Valeurs individuelles	225 163 211 225 206 189 229 219 228 167	216 222 189 226 194 228 210 200 236 199	204 222 193 210 199 200 217 227 203 212	201 215 212 213 200 218 217 196 203 221	2218 2207 2153 2190 2120 2193 2146 2133 2156 2224	2205 2177 2143 2174 2188 2120 2172 2191 2145 2193	2189 2158 2196 2157 2165 2147 2186 2192 2161 2143	2185 2170 2160 2183 2194 2170 2163 2184 2154 2217
<i>Moyenne</i>	204	212	208	209	2174	2171	2168	2178
Ecart standard	25	16	11	9	35	26	21	17
En %	12	8	5	4,5	1,6	1,2	1,0	0,8
Ecart standard de la moyenne	8	5	4	3	11	8	7	6

Tableau IV. Dosage du thorium

Comptes de 30 s	Zircon N° 1 63 ppm (dil. isotopique)				Zircon N° 2 355 ppm (dil. isotopique)			
	1	2	5	10	1	2	5	10
	36 89 43 97 39 60 73 15 30 51	49 46 78 47 52 92 79 50 59 23	52 89 75 66 52 67 60 51 57 72	65 66 47 69 55 52 63 60 78 59	394 398 351 400 346 330 370 341 378 333	368 336 365 367 332 333 369 356 391 370	353 353 331 365 357 344 340 367 341 370	349 362 343 350 360 340 343 368 346 357
<i>Moyenne</i>	54	58	64	61	364	358	351	352
Ecart standard	27	20	12	9	28	19	13	9
En %	50	35	19	16	8	5	3,7	2,5
Ecart standard de la moyenne	9	6	4	3	9	6	4	3

que l'on obtient de cette manière, comparés à ceux donnés par les comptages. Quoique plus dispersés, ces résultats sont acceptables pour le calcul de l'activité  $\alpha$ , qui ne varie que d'une unité pour une différence de concentration de 11 ppm en thorium, comme le montre la formule (a).

Sur le tableau VII nous avons indiqué quelques valeurs de l'activité  $\alpha$  trouvées par la fluorescence X, comparées à celles obtenues par des mesures de radioactivité

faites par l'un de nos collaborateurs, M. le D<sup>r</sup> R. CHESSEX, dans les laboratoires de Minéralogie de l'Université de Lausanne. Ces valeurs concordent suffisamment pour ne pas faire varier sensiblement l'âge de ces échantillons, calculé par la méthode des «dommages dûs à la radioactivité».

**Conclusion.** – Les principaux avantages de la fluorescence X appliquée au dosage de l'uranium, du thorium et du plomb dans les zircons peuvent se résumer ainsi:

Tableau V. *Dosage du plomb*

Comptes de 30 s	Zircon N° 1 42 ppm (dil. isotopique)				Zircon N° 2 345 ppm (dil. isotopique)			
	1	2	5	10	1	2	5	10
	31	71	63	49	381	353	351	349
	91	33	35	35	390	369	345	344
	78	65	35	48	374	335	325	330
	44	30	43	55	326	341	329	352
	41	37	40	47	384	320	338	334
	20	68	40	36	329	381	339	336
	27	17	63	56	316	364	319	353
	43	54	35	56	323	342	358	337
	77	46	45	42	340	319	332	333
	78	30	39	38	363	372	372	351
<i>Moyenne</i>	53	45	43	44	353	349	341	342
<i>Ecart standard</i>	26	19	11	8	29	22	16	9
<i>En %</i>	50	42	25	18	8	6	4,5	2,5
<i>Ecart standard de la moyenne</i>	9	4	3,5	2,5	9	7	5	3

Tableau VI. *Concentrations du thorium calculées, comparées aux concentrations du thorium mesurées*

U/Th	Th (calculé)	Th (mesuré)
6,8	330	353
5,5	408	353
5,5	408	331
6,8	330	365
6,6	340	357
6,1	367	344
5,8	386	340
6,4	348	367
6,9	324	341
7,1	315	370
<i>Moyennes</i>	355	341
<i>Ecart standard</i>	35	12

Teneur en uranium de l'échantillon: 2175 ppm. Hauteur nette du pic sur le diagramme: env. 57 mm. Chaque valeur du «thorium mesuré» est le résultat de 5 comptages de 30 s chacun.

Chaque valeur du rapport U/Th est le résultat de la mesure des hauteurs des pics de l'uranium et du thorium sur 5 diagrammes.

Les conditions de l'enregistrement sont celles indiquées sur la figure 1.

Tableau VII. *Activités alpha mesurées par comptages de la radioactivité, comparées à celles calculées d'après les teneurs en U et Th déterminées par la fluorescence X*

Zircon N°	Provenance	Radioactivité alpha/mg·h âge		Fluorescence X alpha/mg·h âge	
23 B 1	Syénite de Biella	731	37	758	39
26 Ba 1	Granite du Monte Orfano	558	81	620	73
29 Bs 1	Diorite de Bassetta	175	86	183	82
30 Ad 1	Tonalite de l'Adamello	262	31	278	30
31 Bl 3	Granite du Bergell	1269	25	1316	24
34 MB 1	Granite du Mt-Blanc	1076	62	1053	63
35 GP 1	Gneiss du Grand Paradis	401	63	395	64

Les âges sont donnés en millions d'années.

$Activité\ alpha = 0,366 \times U + 0,0869 \times Th$  (U et Th en ppm.).

1. L'analyse est rapide. Il faut environ trois heures pour déterminer les trois éléments, y compris la préparation de l'échantillon, à partir du zircon purifié.
2. L'analyse ne nécessite pas une quantité de substance excessive, ce qui est important, car pour obtenir quelques centaines de mg de zircon, il faut parfois traiter plusieurs dizaines de kg de roche.
3. L'analyse n'est pas destructive, ce qui permet de récupérer l'échantillon.
4. L'absence de réactifs évite les contaminations.

Ce travail a été effectué dans le cadre d'un projet de géochronométrie dirigé par MM. les Professeurs M. GYSIN et M. VUAGNAT et subventionné par la COMMISSION POUR LA SCIENCE ATOMIQUE du FONDS NATIONAL SUISSE POUR LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE.

#### RÉSUMÉ

On décrit un procédé de dosage de l'uranium, du thorium et du plomb dans les zircons, par fluorescence X. Sur des prises de 200 mg, des teneurs de l'ordre de 10 à 10000 ppm peuvent être déterminées avec une précision suffisante pour le calcul de l'activité  $\alpha$  des zircons. Les résultats sont discutés.

Institut de Minéralogie de l'Université de Genève.

## 88. Wasserdampf-Sorptionsisothermen des Caseins bei kleinen Wasseraktivitäten<sup>1)</sup>

von S. Gál, H. Arm und R. Signer

(27. I. 62)

Die BRUNAUER-EMMETT-TELLER'sche Adsorptionsgleichung reduziert sich bekanntlich gegen kleinere Partialdrücke auf die Isotherme von LANGMUIR. Diese postuliert hier eine lineare Beziehung zwischen Partialdruck der gasförmigen Kompo-

<sup>1)</sup> Eine ausführliche Beschreibung der Versuche findet sich in der Dissertation von S. GÁL, Untersuchungen über die Wasserdampfsorption von Casein, Bern 1961. Mikrofilme der ungekürzten Dissertation sind bei der Stadt- und Hochschulbibliothek erhältlich.