

A

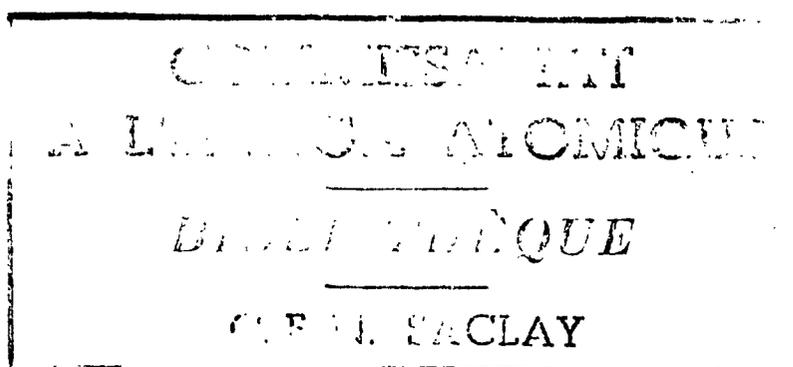
PREMIER MINISTRE
COMMISSARIAT A
L'ÉNERGIE ATOMIQUE

**METHODES DE CHRONOLOGIE
PAR LE DESEQUILIBRE RADIOACTIF**

par

C. COQUEMA, R. COULOMB
M. GOLDSZTEIN, J.C. SCHILTZ

Rapport CEA N° 2034



CENTRE D'ÉTUDES NUCLÉAIRES
DE FONTENAY-AUX-ROSES

CEA 2034 - COQUEMA C. , COULOMB R. , GOLDSZTEIN M. ,
SCHILTZ J.-C.

METHODES DE CHRONOLOGIE PAR LE DESEQUILIBRE RADIOACTIF
(1961).

Sommaire. - L'existence dans les familles de l'uranium de deux descendants à vie longue : ionium (période 80 000 ans) et protactinium (période 32 000 ans), ainsi que les différences de comportement géochimique des divers radio-éléments naturels, en particulier du thorium, permettent d'envisager plusieurs modèles d'échelles géochronologiques couvrant un domaine allant de 0 à 500 000 ans.

Nous développons la théorie de deux de ces modèles les plus importants, et décrivons les méthodes de dosage radiochimiques des divers nucléides dont la connaissance est nécessaire à la résolution des modèles (^{238}U , ^{234}Th , ^{230}Th , ^{226}Ra , ^{231}Pa , ^{232}Th , ^{228}Th , ^{210}Po).

On donne un exemple de chronologie d'une minéralisation secondaire sur la partie altérée du gisement du Limouzat (Forez). Des échantillons d'autunite et de chalcolite pris à différents niveaux de la mine ont pu être datés de 30 000 à 240 000 ans.

CEA 2034 - COQUEMA C. , COULOMB R. , GOLDSZTEIN M. ,
SCHILTZ J.-C.

DATING METHODS BASED ON THE "RADIOACTIVE DISEQUILIBRIUM"
(1961).

Summary. - The existence in the uranium families of two long-life descendants : ionium (half-life 80 000 years) and protactinium (half-life 32 000 years), together with the differences in geochemical behaviour of the various natural radio-elements, particularly thorium, make it possible to envisage several models of geological time-scales covering periods from 0 to 500 000 years

The theory of two of the most important models is developed and methods are described for making radiochemical measurements on the various nuclides which are essential for resolving these models (U^{238} , Th^{234} , Th^{230} , Ra^{226} , Pa^{231} , Th^{232} , Th^{228} , Po^{210})

An example of dating is given in the case of a secondary mineralisation on a weathered portion of a deposit in the Limouzat (Forez). Samples of autunite and chalcolite taken at different levels of the mine were calculated to be between 30 000 and 240 000 years old.

- Rapport C.E.A. n° 2034 -

Service de Minéralogie

**METHODES DE CHRONOLOGIE
PAR LE DESEQUILIBRE RADIOACTIF**

par

**C. COQUEMA, R. COULOMB
M. GOLDSZTEIN, J.C. SCHILTZ**

- 1961 -

METHODES DE CHRONOLOGIE

PAR LE DESEQUILIBRE RADIOACTIF

Les méthodes de chronologie classiques (isotopes du plomb, potassium-argon, rubidium-strontium et carbone 14) laissent un trou important entre 30 000 ans et 1 million d'années (fig. 1).

Les méthodes que nous groupons sous l'appellation de "déséquilibre radioactif", utilisant la période intermédiaire de l'ionium (80 000 ans), peuvent permettre de couvrir une échelle allant de 0 à 500 000 ans, c'est-à-dire d'une part recourent les données du carbone 14 et d'autre part nous renseignent sur la climatologie, la géologie et la chronologie d'une grande partie du pléistocène.

HISTORIQUE

Ces méthodes ont deux origines en apparence fort éloignées : d'une part, les études de sédimentologie marine et d'océanographie, d'autre part, les recherches de gisements de minerais radioactifs.

Dès les premiers dosages de radium et d'uranium dans les eaux de mer et dans les carottes de sédiments, il a été démontré que l'on se trouvait en présence d'un fort déficit de radium dans l'eau de mer par rapport à l'uranium avec lequel il aurait dû s'équilibrer. Les travaux de JOLY, PETERSON, HOLLAND, URRY, PIGGOT, KOCZY, KULP, PICCIOTTO, ont prouvé que cette anomalie était due à une séparation préférentielle des isotopes du thorium (dont l'ionium, parent du radium). Les sédiments se trouvent en contrepartie enrichis en thorium et radium.

D'un autre côté, l'importance des phénomènes de déséquilibre s'est révélée dès les débuts de la prospection systématique à grande échelle des gisements d'uranium : la prospection radiométrique dans la zone d'altération à fortes anomalies d'équilibre peut conduire, si l'on ne prend pas de précautions dans l'interprétation, à des surestimations ou des sous-estimations graves des indices de minéralisation. Les travaux de notre laboratoire se sont surtout situés dans ce domaine, parallèlement à ceux de BARANOV et de ROSHOLT.

Il apparaît pratiquement que les techniques radiométriques et radiochimiques mises au point sont communes aux différents problèmes qui ne sont en fait que deux aspects particuliers du cycle géochimique des radioéléments naturels.

- CHAPITRE I -

CAUSES DU DESEQUILIBRE RADIOACTIF ET CHRONOLOGIE

La mise en équilibre d'une famille présuppose un milieu clos pendant un temps suffisant (500 000 ans environ). En effet, les divers corps en filiation se situent dans des cases très diverses de la classification périodique et toute action extérieure ne peut qu'agir différemment sur les divers nucléides, tendant à bouleverser ou contrecarrer la mise en équilibre idéal.

L'uranium existe sous plusieurs valences et passe facilement, dans les phénomènes d'oxydo-réduction naturels, des valences IV à VI

et réciproquement, étant tantôt extrêmement mobile sous forme de complexes (valence VI) et tantôt fortement insoluble (valence IV).

Le thorium au contraire, toujours à la valence IV, est le plus souvent bloqué dans des structures cristallines peu solubles, très résistantes et peu mobiles.

L'ionium, bien qu'isotope du thorium, n'a pas forcément le même comportement que lui, de par son origine radioactive dans un état physique très différent.

Le radium, qui forme des sulfates particulièrement insolubles, se mobilise dans des conditions réductrices, conditions dans lesquelles précisément l'uranium précipite.

Le protactinium a un comportement capricieux, assez voisin de celui de l'ionium.

Le radon, qui est un gaz à période assez longue, émane de façons très diverses et circule aisément surtout s'il est lessivé par des eaux souterraines.

Les fins de série se trouvent ainsi plus ou moins loin de leurs parents.

Le tout se complique par la formation de complexes, de phénomènes d'adsorption et de processus biochimiques divers, dépendant étroitement de l'environnement géochimique. Mais dans tous les

cas, après un bouleversement et une coupure des familles radioactives, et le blocage d'une partie dans un système clos, la remise en équilibre ou la décroissance est commandée par deux radioéléments à vie longue :

- l'ionium, période 80 000 ans,
- le protactinium, période 32 000 ans.

L'expérience montre que deux modèles fréquents permettent d'établir une chronologie radioactive :

1° Déséquilibre dans les familles uranium - Contribution thorium négligeable

C'est le cas où l'uranium, mobile et pratiquement débarrassé de ses descendants, se fixe assez rapidement dans un milieu favorable; le système devenant clos, les produits de filiation recommencent à s'accumuler. Les rapports $\frac{Io}{U}$, $\frac{Ra}{U}$, $\frac{Pa}{U}$, $\frac{Io}{Pa}$ sont liés directement à l'âge (courbes fig. 2). On obtient donc 3 âges indépendants qui ne sont pas forcément concordants. Le gros avantage est de vérifier ainsi la validité du modèle. En effet, une forte discordance dans les âges montre que l'échantillon a été soit contaminé, soit altéré, et un âge seulement probable ne peut résulter que d'une interprétation détaillée des conditions de l'environnement géochimique.

2° Séparation et fixation préférentielle des isotopes du thorium

Comme nous l'avons déjà dit, il est un fait bien établi que les isotopes du thorium et le radium sont en défaut dans les eaux de mer

par rapport à l'équilibre théorique avec l'uranium en solution. L'ionium et le radium se retrouvent en excès dans les sédiments. Le mécanisme exact de cette sédimentation a fait l'objet de nombreuses études et hypothèses.

L'important pour la chronologie est qu'une fois déposés, ces nucléides ne subissent plus, dans la colonne de sédiments, de phénomènes de migration.

L'ionium, dans le système clos, décroît exponentiellement avec le temps, c'est-à-dire avec sa position dans la colonne de sédiment.

Le radium suit une loi plus compliquée puisqu'il s'en forme une partie à partir de l'ionium puis décroît selon une loi commandée par la période de ce dernier.

Les premiers chercheurs ont utilisé le radium qu'ils savaient mieux doser que l'ionium en faible quantité, compliquant par contre considérablement l'interprétation ; et c'est l'ionium lui-même qu'il est nécessaire de doser. Une méthode de loin préférable, proposée par PICCIOTTO et WILGAIN et récemment développée par ALMODOVAR, utilise le thorium-232 comme traceur naturel.

On suppose que l'ionium et le thorium-232 se déposent dans un rapport constant ne dépendant pas de la vitesse de sédimentation, et que ce rapport est resté constant durant les 800 000 dernières années. Le rapport $I_0 / {}^{232}\text{Th}$ dans la colonne de sédiment va varier

régulièrement selon la loi de décroissance de l'ionium puisque ^{232}Th ne décroît pratiquement pas. Il faut cependant tenir compte de l'uranium qui a pu se fixer également et produire de l'ionium. On peut, avec ALMODOVAR, appeler :

$$I = \frac{{}^{230}\text{Th} - {}^{238}\text{U}}{{}^{232}\text{Th}} \quad \text{l'index d'âge.}$$

Cet index est lié à l'âge par :

$$\frac{I}{I_g} = e^{-\lambda t}$$

^{230}Th = ionium (en activité)

^{238}Th = uranium (en activité)

^{232}Th = thorium (en activité)

λ = constante de désintégration de l'ionium

I_g , valeur extrapolée de l'indice d'âge dans le niveau supérieur.

Mais ^{238}U est en équilibre avec ^{234}Th (UX_1), et

$$I = \frac{{}^{230}\text{Th} - {}^{234}\text{Th}}{{}^{232}\text{Th}}$$

On voit que cet index ne dépend que des isotopes du thorium présents dans le sédiment. L'extraction et l'isolement des isotopes du thorium de l'échantillon n'auront pas besoin d'être quantitatifs puisque seuls les rapports d'isotopes sont en jeu, ce qui est un avantage pratique considérable.

Dans le même ordre d'idées, le rapport $\frac{\text{Pa}}{\text{Io}}$ pourrait donner une méthode de chronologie, puisque Pa, bien que n'étant pas un isotope de Io, présente avec lui de grandes similitudes géochimiques et semble se trouver précipité avec lui dans les sédiments dans un rapport constant. Le rapport $\frac{\text{Io}}{\text{Pa}}$ dans le sédiment doit se trouver lié à l'âge par :

$$\frac{\text{Io}}{\text{Pa}} = \frac{\lambda_{238} \frac{^{238}\text{U}}{\lambda_{230}}}{\lambda_{235} \frac{^{238}\text{U}}{\lambda_{235}}} e^{-(\lambda_{231} - \lambda_{230}) t}$$

le rapport $\frac{^{238}\text{U}}{^{235}\text{U}}$ étant connu et n'ayant pas varié dans les derniers 500 000 ans.

Malheureusement, le dosage de Pa se révèle extrêmement difficile en d'aussi petites quantités.

En résumé, on voit que pour avancer un âge pour un problème donné, il est nécessaire :

- a) de connaître la position géochimique de l'ensemble des échantillons ;
- b) de dresser le bilan complet d'équilibre de chaque échantillon ;
- c) d'adopter un calcul basé sur le modèle géochimique le plus plausible ;
- d) de s'assurer que les divers âges ainsi calculés concordent.

On voit donc qu'il faut avant tout pouvoir doser dans des quantités extrêmement faibles et avec une précision suffisante et sur un grand nombre d'échantillons :

^{238}U , ^{234}Th , ^{230}Th , ^{231}Pa , ^{227}Th , ^{232}Th , ^{228}Th , ^{226}Ra , ^{210}Pb ,
 ^{210}Po .

- CHAPITRE II -

METHODES RADIOMETRIQUES ET RADIOCHIMIQUES UTILISEES

Le dosage des différents nucléides présente des difficultés techniques extrêmement variables. Pour pouvoir traiter un nombre important d'échantillons, nous avons adopté un ordre opératoire progressif permettant d'une part d'éliminer rapidement les échantillons sans intérêt et d'autre part de classer les échantillons intéressants par familles homogènes de radioactivité ou de type de déséquilibre sensiblement semblables.

Nous faisons systématiquement :

- 1° dosage simultané de l'uranium, du radium et du thorium par spectrométrie γ ;
- 2° dosage de contrôle de l'uranium total par fluorimétrie ;
- 3° dosage de l'uranium facilement soluble, également par fluorimétrie.

Ces deux opérations à grand rendement et à précision convenable orientent nettement le travail. Sur le nombre d'échantillons plus restreint ainsi délimité :

- 4° dosage de contrôle du radium par radon et ballons scintillants ;
- 5° dosage éventuel des fins de série à vie longue ;
- 6° dosage radiochimique des isotopes du thorium.

C'est sur cette dernière manipulation que nous allons nous arrêter plus en détail.

Dosage radiochimique des isotopes du thorium

Le schéma suivant a été adopté après essai de diverses variantes (il faut se rappeler que ce qui nous intéresse est un rapport entre divers isotopes et que le rendement de la manipulation n'a pas besoin d'être quantitatif) :

1° Séparation radiochimique des isotopes du thorium

On attaque de quelques milligrammes à plusieurs dizaines de grammes de l'échantillon selon la radioactivité déterminée par la spectrométrie γ :

- ébullition pendant 1 h dans 30 cm³ de HCl 6 N,
- filtration
- ajouter 4 mg de lanthane
- précipiter le fluorure de lanthane

<u>Précipité</u>	<u>Solution</u>
La, Ca, Ra, Th, Fe, Ac	Fe, Ti, Zn, Sn, Bi, Pa, Po,
U, Po, Terres rares	Rejetée

- Précipité repris par l'acide perchlorique à fumée blanche puis ClH 2 N
- ajouter 5 mg de Bi, précipiter par SH₂

<u>Précipité</u>	<u>Solution</u>
Dépôt actif	
Polonium	voir la suite
Rejeté	

- ajouter une deuxième fois Bi et précipiter par SH₂
- contrôler que le précipité de bismuth est totalement inactif en α

Solution :

- faire bouillir pour chasser SH₂
- passer sur colonne de résine IR 110 amberlite
- éluer la totalité des ions gênants par 100 cm³ ClH 2 N
- 100 cm³ ClH 6 N
- 100 cm³ ClH 8 N
- 100 cm³ H₂O
- noter l'heure de la séparation
- éluer les isotopes du thorium purifiés par 100 cm³ d'acide oxalique 0,5 M.

Le mode opératoire varie selon que l'on veut faire ou non de la spectrométrie α :

- dépôts des isotopes en couche mince :
 - évaporer l'acide oxalique sous épiradiateur
 - reprendre par le minimum d'acide nitrique dilué
 - sur un disque de platine ou d'inox parfaitement plan et poli, déposer une goutte d'insuline sur toute la surface où l'on veut voir s'étaler le dépôt
 - sécher sous infra-rouge
 - déposer la solution goutte à goutte et évaporer sous infra-rouge

Cette opération est très délicate et longue.

- dépôts des isotopes en couche épaisse :
 - précipiter directement dans la solution oxalique à ébullition en ajoutant 5 mg de praséodyme (ou de cérium)
 - filtrer le précipité sur un filtre plat de 3 cm de diamètre
 - laver à l'alcool, sécher
 - le pourtour du filtre est enduit d'une petite quantité de colle
 - on plaque sur le filtre un scintillateur au sulfure de Zn de diamètre identique, le sulfure de zinc contre le précipité (fig. 3)
 - le tout est pressé pendant quelques minutes
 - le numéro, la date et l'heure de la séparation sont inscrits au dos du papier filtre
 - le tout est conservé dans une boîte à l'abri de la poussière

2° Radiométrie du dépôt des isotopes du thorium

Le dépôt de compose de :

Isotope	Nom usuel	Emetteur	Energie	Période	Fonction d'évolution
^{234}Th	U_X	β	0,1 MeV	24 j	f_β ^{234}Th
^{230}Th	Ionium	α	25 % 4,6 MeV 75 % 4,7 MeV	83 000 ans	1
^{232}Th	Thorium	α	4,0 MeV	$1,39 \cdot 10^{10}$ ans	f_α ^{232}Th
^{228}Th	Radio-thorium	α	72 % 5,4 MeV 28 % 5,3 MeV	1,9 ans	f_α ^{228}Th f_β ^{228}Th
^{231}Th	U_Y	β	0,2 MeV	25,65 h	
^{227}Th	Radio-actinium	α	24 % 6,1 MeV 22 % 6,0 MeV 7 % 5,9 MeV 25 % 5,8 MeV 22 % 5,5 MeV	18,6 j	f_α ^{227}Th f_β ^{227}Th

Le rayonnement α peut se décomposer selon :

$$C_\alpha = C_\alpha^{230}\text{Th} + C_\alpha^{232}\text{Th} f_\alpha^{232}\text{Th} + C_\alpha^{228}\text{Th} f_\alpha^{228}\text{Th} + C_\alpha^{227}\text{Th} f_\alpha^{227}\text{Th}$$

où C_α est le nombre total d' α

$C_\alpha^{n}\text{Th}$ le nombre d' α dus au ^{n}Th au temps de la séparation

$f_\alpha^{n}\text{Th}$ la fonction d'évolution α de ^{n}Th (tables en annexe)

De même, le rayonnement β peut s'écrire :

$$C_{\beta} = C_{\beta}^{234\text{Th}} f_{\beta}^{234\text{Th}} + C_{\beta}^{232\text{Th}} f_{\beta}^{232\text{Th}} + C_{\beta}^{228\text{Th}} f_{\beta}^{228\text{Th}} + C_{\beta}^{227\text{Th}} f_{\beta}^{227\text{Th}} \quad (2)$$

C_{β} est le nombre de β total

$C_{\beta}^{n\text{Th}}$ est le nombre de β dus au ^{n}Th au temps de la séparation

$f_{\beta}^{n\text{Th}}$ est la fonction d'évolution β de ^{n}Th

3° Résolution des équations (1) et (2)

Deux méthodes peuvent permettre de résoudre l'équation (1) :

- a) la spectrométrie α
- b) l'étude de l'évolution des dépôts

a) La spectrométrie paraît à priori la méthode la plus séduisante. On peut examiner le dépôt en couche infiniment mince, soit dans une chambre à grille, soit par la technique des semi-conducteurs qui donne des résolutions suffisantes.

Mais on se heurte à des difficultés pratiques considérables :

- la résolution dépend en fait de la qualité du dépôt mince qui est extrêmement délicat à réaliser ;
- la quantité d'activité du dépôt n'est jamais très forte dans nos problèmes et le détecteur doit être couplé à un analyseur multicanaux pour pouvoir stocker les comptages sur de très longues durées, ce qui mobilise finalement un ensemble électronique très coûteux pour un rendement assez faible.

La spectrométrie α , nous allons le voir, sera réservée à des échantillons très spéciaux et en réalité très rares.

b) Etude de l'évolution des dépôts par comptage brut α et β .

L'étude de l'évolution de l'équation (1) devrait en théorie être poursuivie pendant plusieurs années mais plusieurs simplifications interviennent :

Dans les échantillons géologiques d'une cinquantaine d'années :

$$C_{\alpha}^{232}\text{Th} = C_{\alpha}^{228}\text{Th}$$

et $f_{232} = 1$ pendant la durée des mesures

$$C_{\alpha} = C_{\alpha}^{230}\text{Th} + C_{\alpha}^{228}\text{Th} (1 + f_{\alpha}^{228}\text{Th}) + C_{\alpha}^{227}\text{Th} f_{\alpha}^{227}\text{Th}$$

La résolution de cette équation demande l'observation répétée pendant 180 jours, ce que ROSHOLT réalise couramment, mais qui est pratiquement peu commode ¹⁾.

En fait, on est ramené le plus souvent à deux simplifications qui correspondent d'ailleurs aux deux modèles géochimiques déjà décrits.

a) On peut négliger la contribution thorium, et

$$C_{\alpha} = C_{\alpha}^{230}\text{Th} + C_{\alpha}^{227}\text{Th} f_{\alpha}^{227}\text{Th}$$

1) Voir en annexe une autre méthode radiochimique de résolution

qui nécessite quelques comptages α répétés pendant une douzaine de jours seulement.

On construit graphiquement, ou mieux par les moindres carrés, C_α en fonction de f (227) tabulé. On obtient une droite dont l'ordonnée est $C_\alpha^{230}\text{Th}$ et la pente $C_\alpha^{227}\text{Th}$.

^{227}Th étant dans les échantillons géologiques solides en équilibre avec Pa, nous avons la mesure de ce dernier.

C_β est obtenu par un comptage au compteur β , cloche classique, et donne pratiquement directement U_X , c'est-à-dire ^{238}U , puisque ce dernier est en équilibre avec U_X

$$\frac{\text{Activité Io}}{\text{Activité U}} = K \frac{C_\alpha^{230}\text{Th}}{C_\beta^{234}\text{Th}}$$

$$\frac{\text{Activité Pa}}{\text{Activité U}} = 1 \frac{C_\alpha^{227}\text{Th}}{C_\beta^{234}\text{Th}}$$

K et 1 étant déterminés par une manipulation sur un échantillon à l'équilibre.

b) On peut négliger la contribution ^{227}Th

La famille de ^{235}U n'entre que pour environ 4 pour cent dans le rayonnement d'un échantillon uranifère à l'équilibre, et si l'uranium est en quantité équivalente ou plus faible que le thorium, cette part du rayonnement devient pratiquement nulle.

$$C_{\alpha} = C_{\alpha}^{230}\text{Th} + C_{\alpha}^{228}\text{Th} (1 + f_{\alpha}^{228}\text{Th})$$

qui peut être résolu par comptage répété sur une dizaine de jours.

$$C_{\beta} = C_{\beta}^{234}\text{Th} f^{234}\text{Th} + C_{\beta}^{228}\text{Th} f^{228}\text{Th}$$

qui est également résolu par quelques comptages poursuivis sur une trentaine de jours.

Dispositifs pratiques

Ces comptages peuvent être faits sur des installations classiques et peu coûteuses de comptage β à compteur et comptage α à scintillation.

La pastille filtre-scintillateur est simplement posée sur la photocathode d'un photomultiplicateur côté rhodoïd pour le comptage α , et présentée sous le compteur cloche papier vers le compteur, pour le comptage β . Les deux comptages pourraient d'ailleurs être simultanés, sur deux échelles.

Nous nous orientons actuellement vers un comptage α à passeur d'échantillons automatique et impression des résultats sur bande, pouvant marcher jour et nuit.

La condition nécessaire est une grande stabilité des installations dans le temps. De toutes manières, des étalons stables d'activité sont intercalés dans les mesures pour vérifier l'absence de dérives. Il est absolument indispensable de faire fonctionner les appareils nuit et jour pour obtenir une stabilité suffisante.

Expression des résultats

L'uranium et le thorium 232 sont exprimés en quantité pondérale, ou en pour cent, ou en p. p. m.

Pour les descendants de la famille uranium, on a adopté la terminologie utilisée par pratiquement toutes les équipes travaillant sur ce sujet. Ils sont dosés en activité sous le nom "d'équivalent uranium". L'équivalent est défini comme la quantité du premier parent qui devrait être théoriquement en équilibre avec la quantité réellement présente du descendant mesuré.

Soit N_n le nombre d'atomes du $n^{\text{ième}}$ descendant. Son activité (c'est-à-dire le nombre de désintégrations par seconde) est $\lambda_n N_n$.

L'activité du premier descendant théoriquement à l'équilibre est $\lambda_1 N_1 = \lambda_n N_n$.

Si N_1 est ^{238}U et si l'on pose $\lambda_{238} N_{238\text{U}} = 1$ g équivalent uranium, nous avons défini une échelle de mesure d'activité des différents descendants, strictement parallèle à celle du curie et d'un emploi extrêmement commode.

En effet, si un échantillon contient 2 pour cent d'uranium, il contient à l'équilibre 2 pour cent d'équivalent ionium, 2 pour cent d'équivalent radium. Et si, par contre, un échantillon contient 2 pour cent d'uranium et si la mesure de radium donne 4 pour cent d'équi-

valent radium, on dira que le rapport d'équilibre est :

$$\frac{e \text{ Ra}}{\text{U}} = \frac{4}{2} = 2$$

Le minerai est suréquilibré en radium.

Les équivalents uranium seront notés eRa, eIo, eRn, ...

Etalonnage

Les mesures C_{α} ou C_{β} donnent directement l'activité de chaque nucléide à un facteur d'étalonnage près. Il suffit donc de passer des échantillons à l'équilibre pour obtenir les coefficients d'étalonnage.

Pour les isotopes du thorium, il est nécessaire de faire la manipulation avec des échantillons équilibrés et dont le rapport chimique $\frac{\text{U}}{\text{Th}}$ a été soigneusement dosé.

- CHAPITRE III -

EXEMPLE D'ETUDE DE CHRONOLOGIE D'UNE MINERALISATION SECONDAIRE

L'étude a porté sur le gisement du Limouzat, situé dans le massif des Bois-Noirs, dans la partie nord des monts du Forez. Le massif des Bois-Noirs est un batholite granitique situé entre la

faille du Forez à l'est et la faille du Sichon à l'ouest. La mine du Limouzat a été explorée jusqu'à 400 m de profondeur par sondages et travaux miniers.

Le principal minéral d'uranium est la pechblende mais l'altération supergène est importante dans les premiers 40 mètres du gisement et dans les niveaux profonds au voisinage des failles. Cette altération a produit en milieu oxydant des minéraux hexavalents colorés : gummite, becquerelite, chalcocite, autunite ; en milieu réducteur, on trouve la ianthinite qui s'altère rapidement.

Nous nous sommes intéressés aux minéraux de la phase oxydante, plus particulièrement à la chalcocite qui est abondamment représentée à tous les niveaux de la mine et à l'autunite avec laquelle elle se trouve souvent associée.

Les échantillons ont été prélevés dans la carrière au niveau 35 m puis dans la mine aux niveaux 80, 120, 160 et 200 m (fig. 4).

Des analyses systématiques des eaux de mine (pH, rH, température, CO_3H^- , SO_4^{--} , uranium, radium et radon) ont été effectuées, afin de s'assurer que le modèle 1 (uranium déposé seul en milieu clos) était pratiquement réalisé et que l'uranium ou ses descendants avaient peu de chance de repasser en solution. Seules les pertes de radon sont importantes.

Les échantillons ont été concassés, broyés, tamisés. Les minéraux ont été séparés par triage électromagnétique et finalement purifiés à la pince sous binoculaire avec contrôle par fluorescence

pour l'autunite. Des analyses quantitatives complètes ont été faites sur certains échantillons pour vérifier la pureté minéralogique. Une trentaine de lots de quelques centaines de mg ont été ainsi réunis pour étude d'équilibre.

La spectrométrie γ nous a montré évidemment l'absence de ^{232}Th et nous a donné le rapport $\frac{e \text{ Ra}}{\text{U}}$ (tableau I).

Sur les échantillons non équilibrés (dont le nombre est beaucoup plus restreint) on a vérifié le rapport $\frac{e \text{ Ra}}{\text{U}}$ par dosages séparés de Ra (émanation) et U (par fluorimétrie).

Les rapports $\frac{e \text{ Io}}{\text{U}}$ et $\frac{e \text{ Pa}}{\text{U}}$ ont été évalués par les méthodes radiochimiques décrites précédemment.

Le tableau II résume les résultats.

Les âges sont résumés au tableau III.

On voit que les concordances sont acceptables.

- TABLEAU I -

			<u>e Ra/U</u>
Niveau 200	n° 1	Chalcolite	1
	2	"	1
	3	"	1
	4	"	1
	5	"	1
	6	"	1
Niveau 160	n° 1	Chalcolite	1
	2	"	1
	3	"	1
	4	"	1
	5	"	1
	6	"	1
Niveau 120	n° 1	Chalcolite	1
	2	"	1
	2	Autunite	0,85 ± 0,05
Niveau 80	n° 1	Chalcolite	1
	2	"	1
	2	Autunite	0,64 ± 0,05
	3	Chalcolite	1
	4	"	1
	5	"	1
	6	"	1
	6	Autunite	0,87 ± 0,05
Niveau 35	Chalcolite "mur"		0,53 ± 0,05
	Chalcolite "toit"		0,49 ± 0,05
	Autunite "mur"		0,31 ± 0,05
	Autunite "toit "		0,32 ± 0,05

- TABLEAU II -

	e Io/U	e Ra/U spectre γ	e Ra/U émanation	e Pa/U
Niveau 35 Chalcolite "mur"	0, 55 \pm 0, 05	0, 53 \pm 0, 05	0, 46 \pm 0, 05	0, 8 \pm 0, 1
Chalcolite "toit"	0, 53 \pm 0, 05	0, 49 \pm 0, 05	0, 50 \pm 0, 05	0, 8 \pm 0, 1
Autunite "mur"	0, 33 \pm 0, 05	0, 31 \pm 0, 05	0, 27 \pm 0, 05	0, 5 \pm 0, 1
Autunite "toit"	0, 34 \pm 0, 05	0, 32 \pm 0, 05	0, 35 \pm 0, 05	0, 5 \pm 0, 1
Niveau 80 Autunite n°2	0, 70 \pm 0, 05	0, 64 \pm 0, 05		
120 Autunite n°2	0, 90 \pm 0, 05	0, 85 \pm 0, 05		

- TABLEAU III -

	Milliers d'années		
	Age Ionium	Age Radium	Age Protactinium
Niveau 35 Chalcolite "mur"	90 \pm 10	80 \pm 10	60 - 110
Chalcolite "toit"	86 \pm 10	80 \pm 10	60 - 110
Autunite "mur"	48 \pm 8	45 \pm 8	25 - 45
Autunite "toit"	50 \pm 8	48 \pm 8	25 - 45
Niveau 80 Autunite n° 2	135 \pm 20	120 \pm 20	
Autunite n° 6		\sim 240	
Niveau 120 Autunite n°2	250 \pm 40	220 \pm 40	

Point de vue géochimique

Il n'est pas dans nos intentions de développer longuement ici l'interprétation géochimique qui nécessiterait que ces résultats soient intégrés dans l'ensemble des données de la minéralisation.

On peut voir déjà que la chalcopite et l'autunite ont une histoire différente. Les chalcopites sont pratiquement à l'équilibre au delà du niveau 40. Les autunites sont beaucoup plus déséquilibrées et beaucoup plus jeunes. A niveau égal, et même à prélèvement identique au niveau 35 m, l'âge diffère de plus de 40 000 ans de celui de la chalcopite.

Les autunites sont d'autant plus récentes que le niveau s'élève. On connaît, en d'autres lieux, l'existence dans les niveaux superficiels (que nous n'avons pas ici) d'autunites pratiquement subactuelles, ce qui confirme la facilité avec laquelle se forme ce minéral à partir d'eaux pratiquement vadoses.

L'autunite, dont la valeur d'indice pour la recherche des gisements est dévalorisée par sa trop grande fréquence (souvent apparemment sans signification), pourrait, avec une étude d'équilibre, reprendre une importance particulière.

CONCLUSIONS

Les études de déséquilibre radioactif sont en plein développement au Service de Minéralogie du C.E.N./FAR. Le travail est orienté vers un accroissement de la précision des mesures sur des échantillons de moins en moins radioactifs afin de couvrir un large éventail de problèmes géochimiques.

L'aspect géochronologique de ces méthodes n'est qu'un aspect particulier qui ne doit pas faire perdre de vue la richesse d'information qu'elles donnent sur les mécanismes de migration et de fixation des radioéléments naturels.

Leur emploi peut paraître délicat, mais c'est le lot de toute méthode physico-chimique appliquée à la géologie.

On oublie trop souvent que les échelles thermométriques, barométriques, chronologiques, etc., établies par les physiciens et les radiogéologues ne sont "absolues" que dans le cadre d'un modèle physique infiniment plus simple que la nature.

La valeur des résultats géologiques obtenus est largement conditionnée, non par la précision des résultats physiques, mais le plus souvent par la qualité de l'échantillon qui doit être observé dans son environnement géochimique, sous l'angle de la minéralogie, de la métallogénie et de la pétrographie. Et c'est l'avantage des méthodes par le déséquilibre radioactif que de ne pouvoir se concevoir que dans cet esprit.

ANNEXE I

Si un corps est radioactif :

$$\frac{dN}{dt} = - \lambda N$$

N nombre d'atomes

λ constante radioactive

$\frac{dN}{dt}$ = le nombre de désintégrations par unité de temps

Si plusieurs corps sont en filiation :

soit $N_{1,0}$ le nombre d'atome du premier parent

N_n le nombre d'atome du radioélément de rang n

λ_n le constante radioactive

$N_n \lambda_n$ le nombre de rayons émis par le corps n au temps t

$N_{0,1} \lambda_1$ le nombre de rayons émis par le parent initial au temps t = 0,

le rapport :

$$\frac{N_n \lambda_n}{N_{1,0} \lambda_1} = (-1)^{n-1} (\lambda_1 \dots \lambda_n) \frac{e^{-\lambda_1 t}}{(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_1 - \lambda_3) \dots (\lambda_1 - \lambda_n)} + \dots + \frac{e^{-\lambda_n t}}{(\lambda_n - \lambda_1)(\lambda_n - \lambda_2) \dots (\lambda_n - \lambda_{n-3})}$$

Courbes fig. 2

$$\frac{N^{230}_{\text{Th}} \lambda_{230}}{N^{238}_{\text{Th}} \lambda_{238}} = 1 - e^{-\lambda_{230} t}$$

$$\lambda_{230} = 8,7 \cdot 10^{-6} \text{ans}^{-1}$$

$$\frac{N^{226}_{\text{Ra}} \lambda_{226}}{N^{238}_{\text{U}} \lambda_{238}} = e^{-\lambda_{230} t} + e^{-\lambda_{226} t}$$

$$\lambda_{226} = 4,28 \cdot 10^{-4} \text{ans}^{-1}$$

$$\frac{N^{231}_{\text{Pa}} \lambda_{231}}{N^{235}_{\text{U}} \lambda_{235}} = 1 - e^{-\lambda_{231} t}$$

$$\lambda_{231} = 2,02 \cdot 10^{-5} \text{ans}^{-1}$$

A N N E X E II

Résolution de l'équation (1) par la génération des radiums

$$C_{\alpha} = C_{\alpha}^{230}\text{Th} + C_{\alpha}^{228}\text{Th} (1 + f_{\alpha}^{228}\text{Th}) + C_{\alpha}^{227}\text{Th} f_{\alpha}^{227}\text{Th} \quad (1)$$

On peut écrire l'équation (1) :

$$C_{\alpha} = C_{\alpha}^{230}\text{Th} + C_{\alpha}^{228}\text{Th} + C_{\alpha}^{228}\text{Th} f_{\text{Th}}^{228} + C_{\alpha}^{227}\text{Th} f_{\alpha}^{227}\text{Th}$$

$$C_{\alpha} = (C_{\alpha}^{230}\text{Th} + C_{\alpha}^{226}\text{Th}) + C_{\alpha}^{227}\text{Th} (f_{\alpha}^{227}\text{Th} + K f_{\alpha}^{228}\text{Th}) \quad (3)$$

$$K = \frac{C_{\alpha}^{228}\text{Th}}{C_{\alpha}^{227}\text{Th}}$$

La connaissance de K permettrait de résoudre (3) par comptages répétés sur environ 15 jours.

La droite de croissance donnant :

$(C_{\alpha}^{230}\text{Th} + C_{\alpha}^{228}\text{Th})$ ordonnée à l'origine

$C_{\alpha}^{227}\text{Th}$ pente de la droite

d'où $C^{228}\text{Th}$

et $C^{230}\text{Th}$

Détermination de K

On laisse accumuler dans le dépôt des thoriums pendant environ 30 jours ^{224}Ra et ^{223}Ra (^{226}Ra ne se forme pratiquement pas).

On attaque le dépôt des Th et on fait une séparation radiochimique des Ra.

Le dépôt des Ra s'exprime en :

$$C_{\alpha} = C_{\alpha}^{223}\text{Ra} f_{\alpha}^{223}\text{Ra} + C_{\alpha}^{224}\text{Ra} f_{\alpha}^{224}\text{Ra}$$

$$\frac{C_{\alpha}}{f_{\alpha}^{224}\text{Ra}} = C^x^{224}\text{Ra} + C^x^{223}\text{Ra} \frac{f_{\alpha}^{223}\text{Ra}}{f_{\alpha}^{224}\text{Ra}}$$

L'évolution de ce précipité permet d'obtenir :

$$C^x^{224}\text{Ra} \text{ et } C^x^{223}\text{Ra}.$$

Connaissant le temps d'accumulation dans le dépôt des thoriums, on obtient :

$$C_{\alpha}^{228}\text{Th} = \varphi C_{\alpha}^x^{224}\text{Ra}$$

$$C_{\alpha}^{227}\text{Th} = \varphi C_{\alpha}^x^{224}\text{Ra}$$

d'où K.

A N N E X E III

Calcul de : $f_{\alpha}^{228}\text{Th}$, $f_{\beta}^{228}\text{Th}$

Parent initialement pur ^{228}Th , pas de fuites dans les descendants

$$n = 1 \text{ (} ^{228}\text{Th)} \quad \frac{N_1 \lambda_1}{N_0 \lambda_1} = e^{-\lambda_1 t}$$

$$n = 2 \text{ (} ^{224}\text{Ra)} \quad \frac{N_2 \lambda_2}{N_0 \lambda_1} = 1.00528 (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t})$$

$$n = 3 \text{ (} ^{220}\text{Rn)} \quad \frac{N_3 \lambda_3}{N_0 \lambda_1} = 1.00528 e^{-\lambda_1 t} - 1.00545 e^{-\lambda_2 t + 0.00017 e^{-\lambda_3 t}}$$

$$n = 4 \text{ (} ^{216}\text{Po)} \quad \frac{N_4 \lambda_4}{N_0 \lambda_1} = \frac{N_3 \lambda_3}{N_0 \lambda_1}$$

$$n = 5 \text{ (} ^{212}\text{Pb)} \quad \frac{N_5 \lambda_5}{N_0 \lambda_1} = 1.00592 e^{-\lambda_1 t} - 1.14424 e^{-\lambda_2 t + 0.13833 e^{-\lambda_5 t}}$$

$$n = 6 \text{ (} ^{212}\text{Bi)} \quad \frac{N_6 \lambda_6}{N_0 \lambda_1} = 1.00598 e^{-\lambda_1 t} - 1.15759 e^{-\lambda_2 t} + 0.15287 e^{-\lambda_5 t} - 0.00125 e^{-\lambda_6 t}$$

$$n = 7 \text{ (} ^{212}\text{Po)} \quad \frac{N_{7a} \lambda_{7a}}{N_0 \lambda_1} = \frac{N_6 \lambda_6}{N_0 \lambda_1}$$

$$n = 7' \text{ (} ^{208}\text{Tl)} \quad \frac{N_7 \lambda_7}{N_0 \lambda_1} = 1.00598 e^{-\lambda_1 t} - 1.15827 e^{-\lambda_2 t} + 0.15362 e^{-\lambda_5 t} - 0.00132 e^{-\lambda_6 t}$$

$$f_{\alpha} \text{}^{228}\text{Th} \frac{\alpha_t}{\alpha_0} = 5.02182 e^{-\lambda_1 t} - 4.17377 e^{-\lambda_2 t} + 0.00034 e^{-\lambda_3 t} + \\ 0.51287 e^{-\lambda_5 t} - 0.00125 e^{-\lambda_6 t}$$

$$f_{\beta} \text{}^{228}\text{Th} \frac{\beta_t}{N_0 \lambda_1} = 2.67886 e^{-\lambda_1 t} - 3.06999 e^{-\lambda_2 t} + 0.39330 e^{-\lambda_5 t} - \\ 0.00215 e^{-\lambda_6 t}$$

Calcul de : $f_{\alpha} \text{}^{227}\text{Th}$, $f_{\beta} \text{}^{227}\text{Th}$

Parent initialement pur $\text{}^{227}\text{Th}$, pas de fuites dans les descendants

$$n = 1 (\text{}^{227}\text{Th}) \frac{N_1 \lambda_1}{N_0 \lambda_1} = e^{-\lambda_1 t}$$

$$n = 2 (\text{}^{223}\text{Ra}) \frac{N_2 \lambda_2}{N_0 \lambda_1} = 2.51351 (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t})$$

$$n = 3 (\text{}^{219}\text{Rn}) \frac{N_3 \lambda_3}{N_0 \lambda_1} = 2.51352 (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t})$$

$$n = 4 (\text{}^{215}\text{Po}) \frac{N_4 \lambda_4}{N_0 \lambda_1} = \frac{N_3 \lambda_3}{N_0 \lambda_1}$$

$$n = 5 (\text{}^{211}\text{Pb}) \frac{N_5 \lambda_5}{N_0 \lambda_1} = 2.51691 e^{-\lambda_1 t} - 2.51916 e^{-\lambda_2 t} + \\ 0.00225 e^{-\lambda_5 t}$$

$$n = 6 (\text{}^{211}\text{Bi}) \frac{N_6 \lambda_6}{N_0 \lambda_1} = 2.51712 e^{-\lambda_1 t} - 2.51950 e^{-\lambda_2 t} + \\ 0.00239 e^{-\lambda_5 t} - 0.00001 \\ e^{-\lambda_6 t}$$

$$n = 7 \text{ (}^{207}\text{Tl)} \frac{N_7 \lambda_7}{N_0 \lambda_1} = 2.51756 e^{-\lambda_1 t} - 2.52024 e^{-\lambda_2 t} + \\ 0.00276 e^{-\lambda_5 t} + 0.00001 e^{-\lambda_6 t} - 0.00008 e^{-\lambda_7 t}$$

$$f_{\alpha} \text{ }^{227}\text{Th} \frac{\alpha_t}{N_0 \lambda_1} = 11.05767 e^{-\lambda_1 t} - 10.06006 e^{-\lambda_2 t} + \\ 0.00001 e^{-\lambda_3 t} + 0.00239 e^{-\lambda_5 t} - 0.00001 e^{-\lambda_6 t}$$

$$f_{\beta} \text{ }^{227}\text{Th} \frac{\beta_t}{N_0 \lambda_1} = 5.03448 e^{-\lambda_1 t} - 5.03941 e^{-\lambda_2 t} + 0.00501 e^{-\lambda_5 t} + \\ 0.00001 e^{-\lambda_6 t} - 0.00008 e^{-\lambda_7 t}$$

A N N E X E IV

Jours	$f_{\beta}^{234}\text{Th}$	$f_{\alpha}^{228}\text{Th}$	$f_{\beta}^{228}\text{Th}$	$f_{\alpha}^{227}\text{Th}$	$f_{\beta}^{227}\text{Th}$
0	1.0000	1.0000	0.0000	1.0000	0.0000
1	0.9716	1.5986	0.2204	1.1968	0.1133
2	0.9441	2.1666	0.5929	1.3746	0.2202
3	0.9173	2.6508	0.9404	1.5326	0.3165
4	0.8913	3.0535	1.2356	1.6724	0.4030
5	0.8661	3.3861	1.4809	1.7952	0.4804
6	0.8415	3.6603	1.6835	1.9025	0.5495
7	0.8176	3.8861	1.8506	1.9955	0.6109
8	0.7945	4.0718	1.9882	2.0754	0.6651
9	0.7719	4.2245	2.1015	2.1432	0.7127
10	0.7501	4.3503	2.1950	2.1998	0.7543
11	0.7288	4.4533	2.2717	2.2463	0.7903
12	0.7081	4.5372	2.3345	2.2835	0.8212
13	0.6880	4.6060	2.3861	2.3121	0.8473
14	0.6685	4.6619	2.4283	2.3330	0.8691
15	0.6496	4.7072	2.4626	2.3467	0.8870
16	0.6312	4.7437	2.4905	2.3540	0.9012
17	0.6133	4.7729	2.5130	2.3555	0.9121
18	0.5959	4.7968	2.5314	2.3517	0.9200
19	0.5790	4.8156	2.5462	2.3430	0.9251
20	0.5626	4.8299	2.5577	2.3300	0.9277
21	0.5466	4.8410	2.5669	2.3132	0.9280
22	0.5311	4.8493	2.5741	2.2928	0.9262
23	0.5161	4.8554	2.5795	2.2604	0.9226
24	0.5014	4.8596	2.5836	2.2431	0.9173
25	0.4872	4.8622	2.5865	2.2144	0.9105
26	0.4734	4.8635	2.5884	2.1836	0.9023
27	0.4600	4.8637	2.5896	2.1509	0.8929
28	0.4469	4.8631	2.5901	2.1165	0.8825
29	0.4343	4.8617	2.5901	2.0808	0.8711
30	0.4220	4.8597	2.5896	2.0438	0.8588

31	0.4100	4.8572	2.5888	2.0059	0.8459
32	0.3984	4.8543	2.5876	1.9671	0.8323
33	0.3871	4.8511	2.5862	1.9277	0.8181
34	0.3761	4.8476	2.5846	1.8878	0.8035
35	0.3654	4.8439	2.5829	1.8475	0.7885
36	0.3551	4.8399	2.5810	1.8069	0.7732
37	0.3450	4.8359	2.5789	1.7662	0.7570
38	0.3352	4.8317	2.5768	1.7255	0.7419
39	0.3257	4.8274	2.5746	1.6848	0.7200
40	0.3165	4.8230	2.5724	1.6443	0.7100
41	0.3075	4.8185	2.5701	1.6039	0.6940
42	0.2988	4.8140	2.5677	1.5639	0.6779
43	0.2903	4.8094	2.5653	1.5242	0.6619
44	0.2821	4.8048	2.5629	1.4849	0.6459
45	0.2741	4.8002	2.5605	1.4461	0.6301
46	0.2663	4.7955	2.5580	1.4077	0.6143
47	0.2588	4.7908	2.5556	1.3699	0.5987
48	0.2514	4.7861	2.5530	1.3328	0.5832
49	0.2443	4.7814	2.5506	1.2960	0.5679
50	0.2374	4.7767	2.5481	1.2600	0.5529

Remarque

Il est à noter que pour une précision donnée sur le rapport d'équilibre, la précision sur l'âge diminue au fur et à mesure que l'on se rapproche de l'équilibre.

Les conditions optimales de stabilité des appareils de mesure n'étaient pas réunies sur ces premiers travaux et la précision sur les dosages d'ionium et de radium peut être notablement améliorée, d'une part avec l'habileté des manipulateurs, d'autre part avec l'affinement des coefficients d'étalonnage par des études statistiques de fluctuation de très longue durée.

Par contre, le dosage du protactinium reste assez pénible et sert surtout de preuve de la justesse de l'hypothèse du modèle choisi.

Il est probable qu'avec l'extension de nos travaux et le comptage automatique, nous adopterons comme ROSHOLT la mise des résultats sur cartes IBM et le traitement par machines.

Nous avons dosé sur un nombre important d'échantillons (y compris parmi ceux où $\frac{e \text{ Ra}}{U} = 1$) les fins de série (groupes Pb, Po) ; ces dosages se sont révélés assez peu significatifs si ce n'est pour montrer que le déséquilibre s'accroît à partir du radium, les fuites de radon étant plus ou moins importantes. Cela n'entraîne évidemment aucune conséquence sur notre chronologie, mais montre par contre que l'on ne peut pratiquement pas utiliser les variations du rapport : $\frac{\text{Activité totale } (\alpha \text{ ou } \beta)}{\text{Teneur en U}}$ pour établir une échelle.

BIBLIOGRAPHIE

- Anonyme ;
Scintillators and semiconductors,
Nucleonics, 1960, 18, 5, 85.

- ALMODOVAR I.,
Thorium isotopes method for dating Marine Sediments, Doctoral
Dissertation, 1960.

- BARANOV V.I., KUZMINA L.A.,
Ionium method of the age determination of sea sediments. Direct
determination of Io. Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.,
1954, 97, 37, 483.

- CHERDYNCEV V.V., ASYLBAEV U.K.
Teneur des eaux naturelles en thorium et autres radioéléments,
Traduction B.R.G.G.M., 1958.

- CHERVET J., COULOMB R.,
Geochemistry of U in the alteration cycle, 15/P/1250,
Actes de la Conférence de Genève, 1958, 2, 199.

- CHERVET J.,
Les Minerais Uranifères français, Presses Universitaires de
France,
1960, 1, chap. II.

- COULOMB R., GOLDSZTEIN M.,
Utilisation d'un spectromètre γ à 100 canaux dans quelques pro-
blèmes de géologie nucléaire,
Bull. Soc. Fr. Minér. et Crist., 1960,
Tome LXXXIV, 1, 13.

- COULOMB R., GOLDSZTEIN M.,
Méthodes de dosage de l'uranium utilisées en géochimie,
1956, note C.E.A. n° 156.

- FAUL H.,
Nuclear Geology, John Wiley and Sons, New-York,
1955.

- HOLLAND H.D., KULP. J.L.,
The mechanism of removal of ionium and radium from the
oceans,
Geochimica et Cosmochimica Acta,
1954, 214.

- HOLLAND H.D., KULP J.L.,
The transport and deposition of uranium, ionium and radium in
rivers, oceans and ocean sediments,
Geochimica et Cosmochimica Acta, 1954, 197.

- HYDE E.K.,
The radiochemistry of thorium,
National Academy of Sciences, National Research Council, 1960.

- Mme JOLIOT-CURIE,
Les radioéléments naturels,
Hermann et Cie, Paris, 1946.

- KIRBY H.W.,
Decay and Growth Tables for the Naturally Occuring Radioactive
Series,
Analytical Chemistry, 1954, 1063.

- KOCH L., MESSIE J., VALIER J.,
Détecteurs de rayonnement. Description des jonctions NIP utilisées
comme détecteur de particules,
C.R. Acad. des Sciences, séance du 5 septembre, 1960.

- KOOCZY F.F., PICCIOTO E., POULAERT G., WILGAIN S.,
Mesure des isotopes du thorium dans l'eau de mer,
Geochimica et Cosmochimica Acta, 1957, 103.

- MITSUNOBA, TATSUMOTO, GOLDBERG E.D.,
Some aspects of the marine geochemistry of uranium,
Geochimica et Cosmochimica Acta,
1959, 17, 201-208.

- PETERSON H.,
Radium and the deep sea,
Amer. Sci., 1953, 41.245.

- PICCIOTTO E., WILGAINS,
Thorium determination in deep sea sediments,
Nature, 1954, 173, 632.

- PRADEL J.,
La prospection de l'uranium par le radon,
Bull. Inf. Scient. Techn. C.E.A.,
1956, 8-9.

- RONA E., URRY W.D.,
Radium and Uranium content of ocean and river waters,
Amer. J. of Science,
1952, 241.

- ROSHOLT,
Radioactive Disequilibrium,
Natural Migration of Uranium 15/P/772,
Actes de la Conférence de Genève, 1958, 2, 230.

- ROSHOLT J.N., DOOLEY J.R.,
Automatic measurements and computation for radiochemical
analyses,
Analytical chemistry, 1960, 1093.

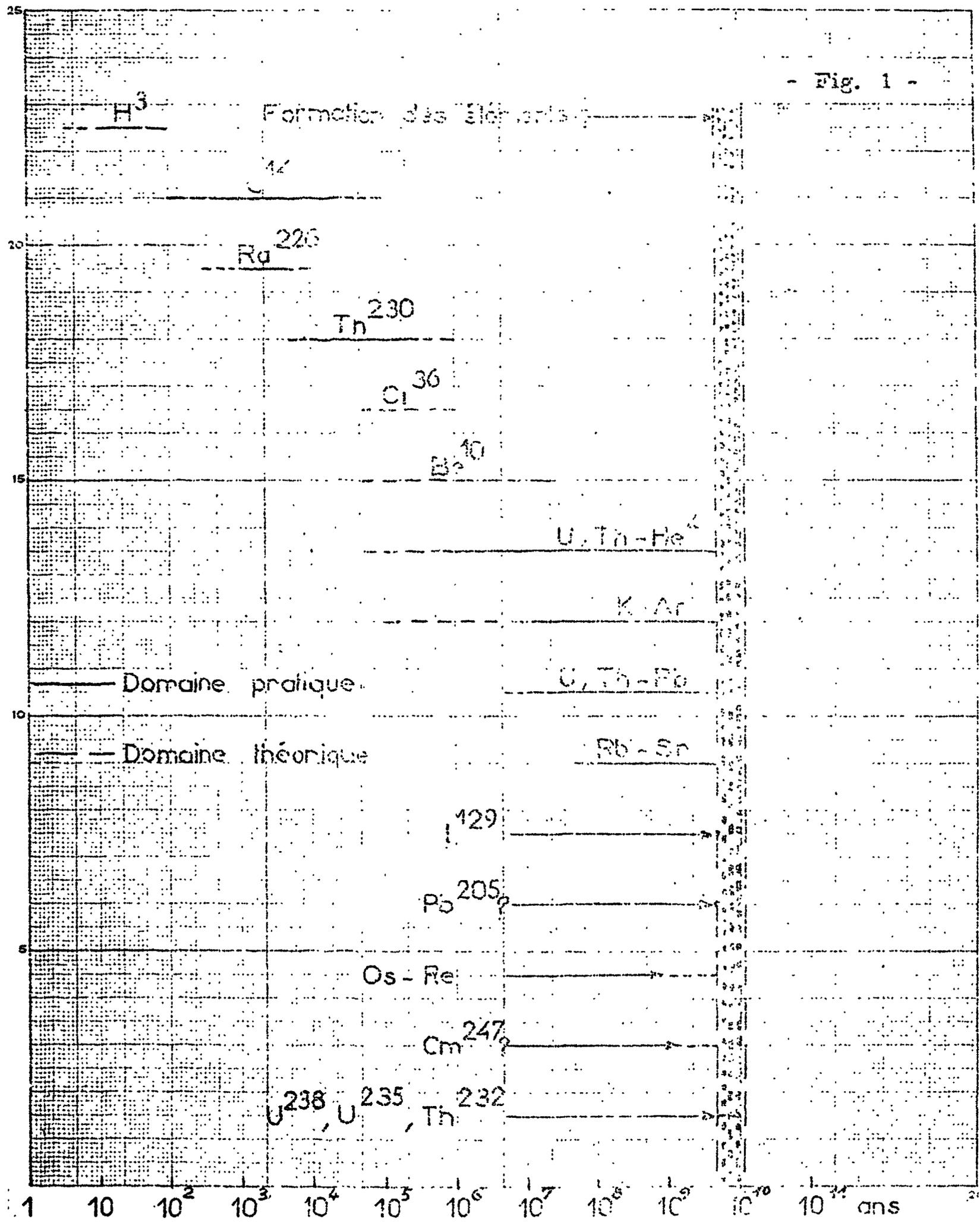
- ROSHOLT J.N.,
Quantitative radiochemical methods for determination of the
sources of natural radioactivity,
Analytical chemistry, 1957, 1398.

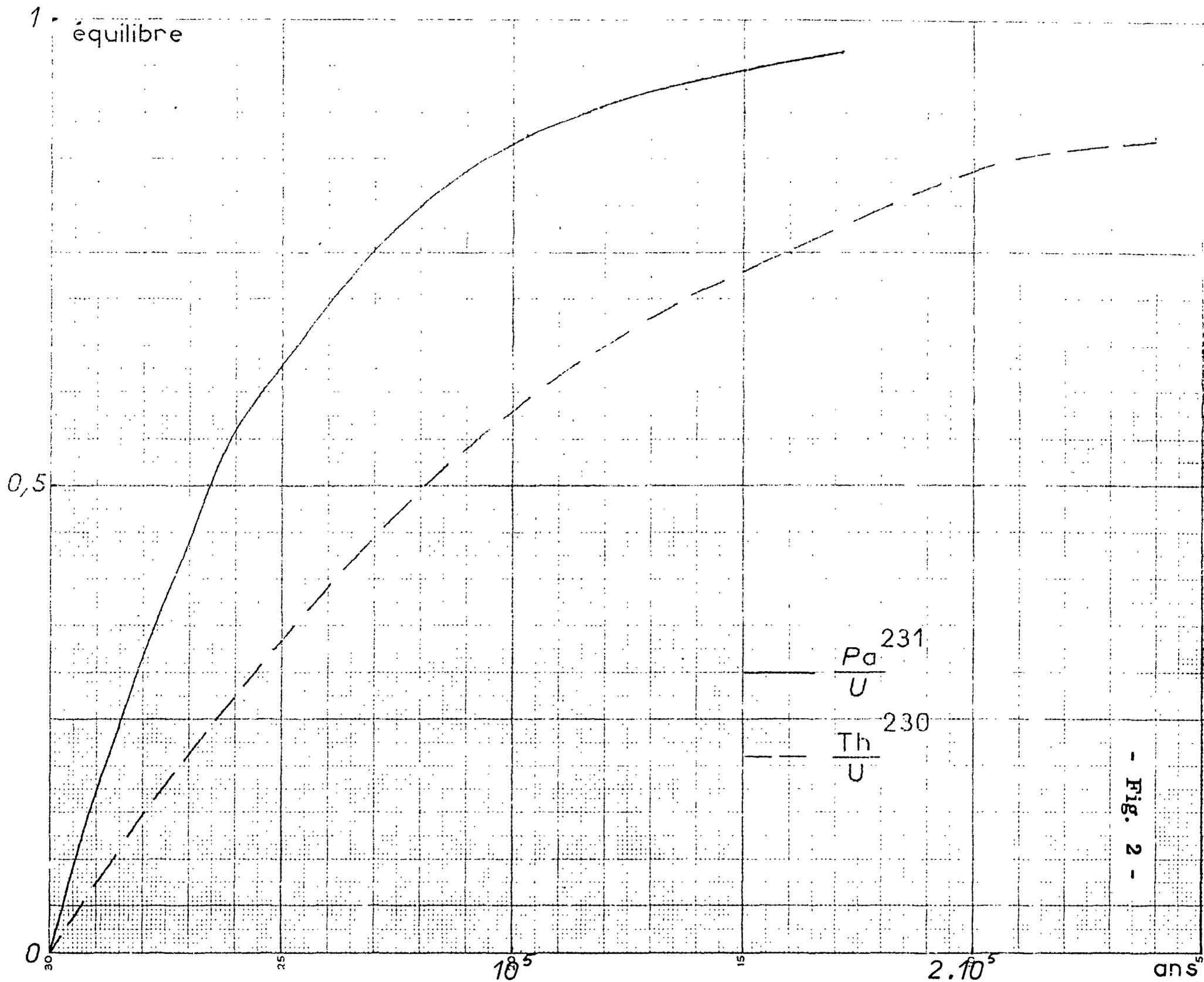
- ROUBAULT M., COPPENS R.,
Sur la présence d'autunite de formation récente dans les granites
altérés de la région de Mallièvre-les-Epesses,
C.R. Acad. Sci., 1957, 245, 101-103.

- SARCIA et al.,
Geology of uranium vein deposits of France, 15/P/1243,
Actes de la Conférence de Genève, 1958, 2, 592.

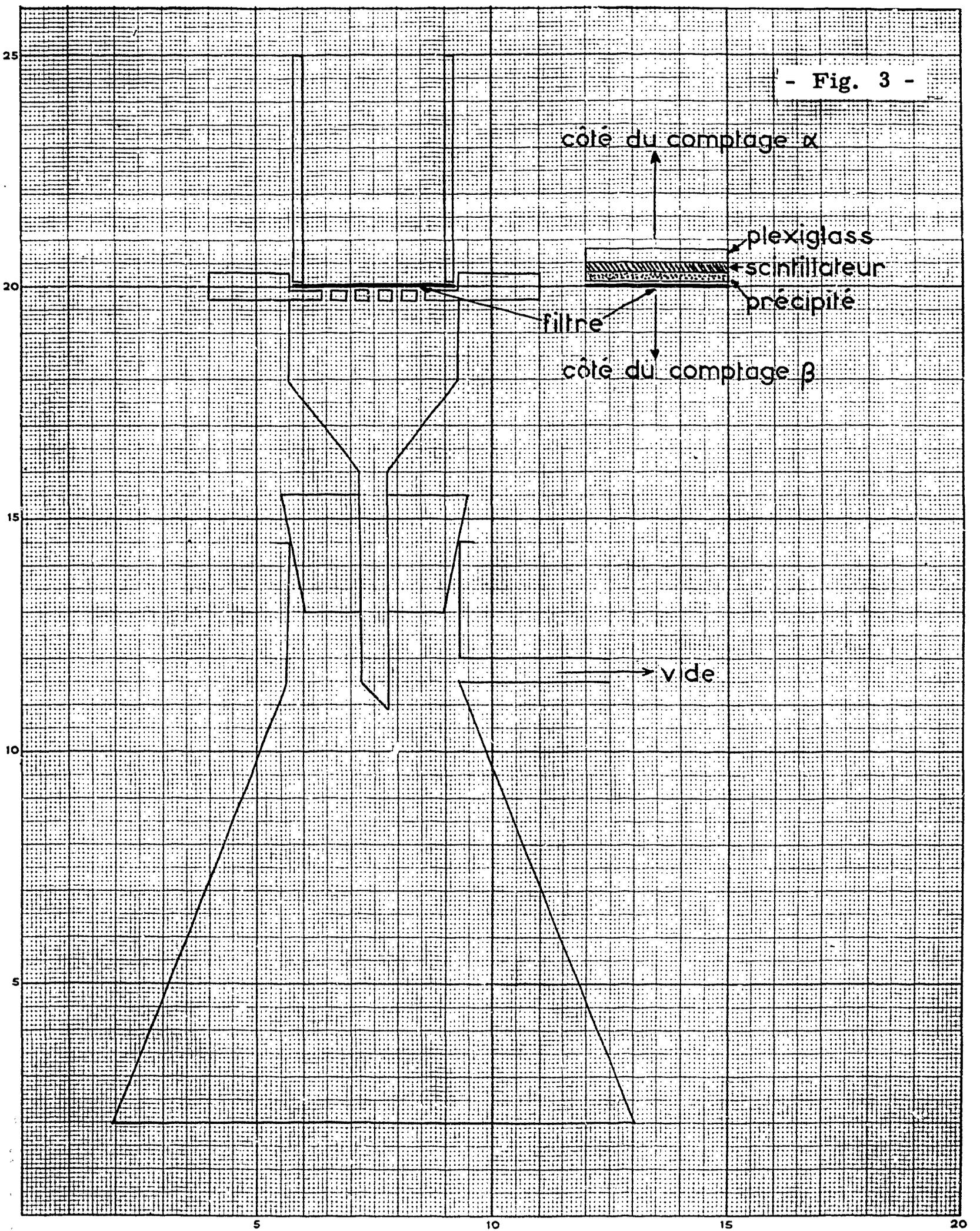
- STROMINGER D., HOLLANDER J.M., SEABORG G.T.,
Tables of isotopes,
Reviews of modern Physics, 1958, 30, 2, part. 2, avril.

- Fig. 1 -

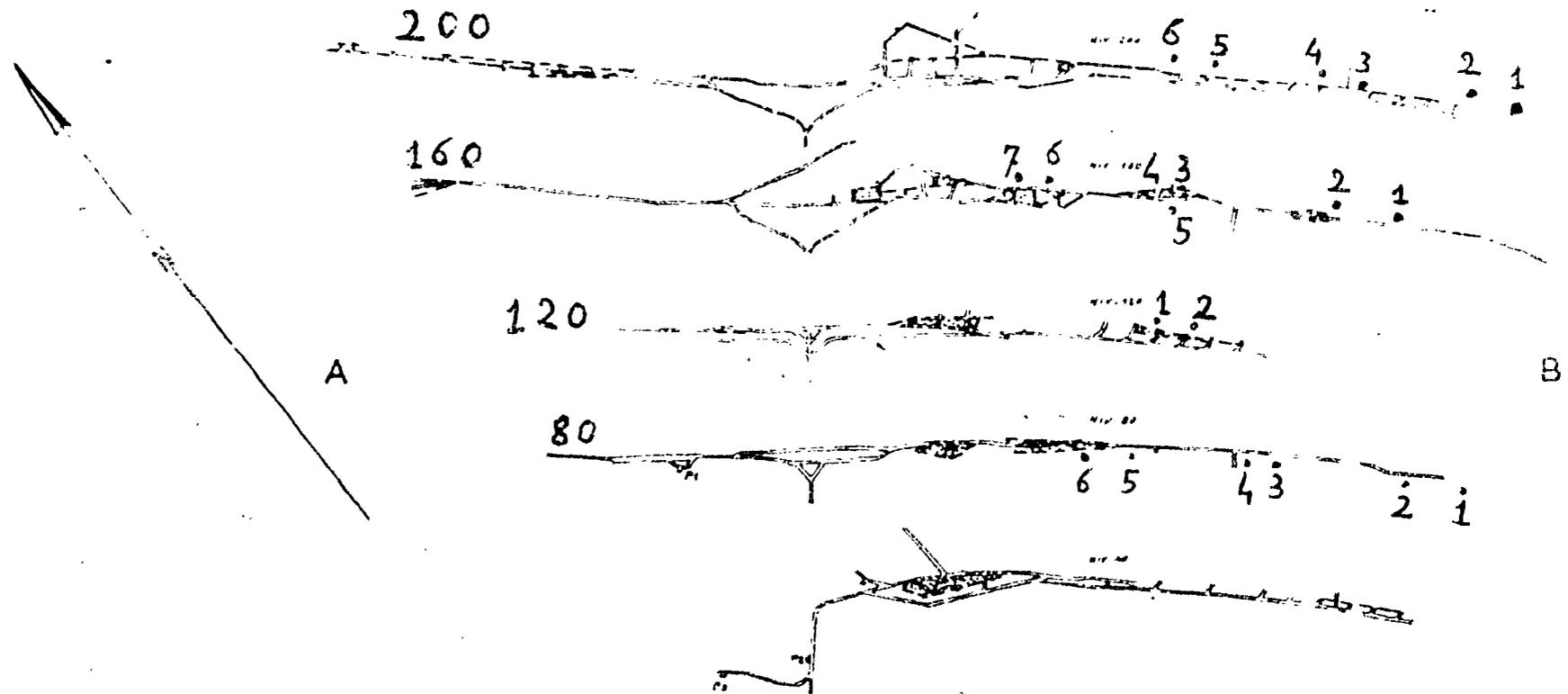




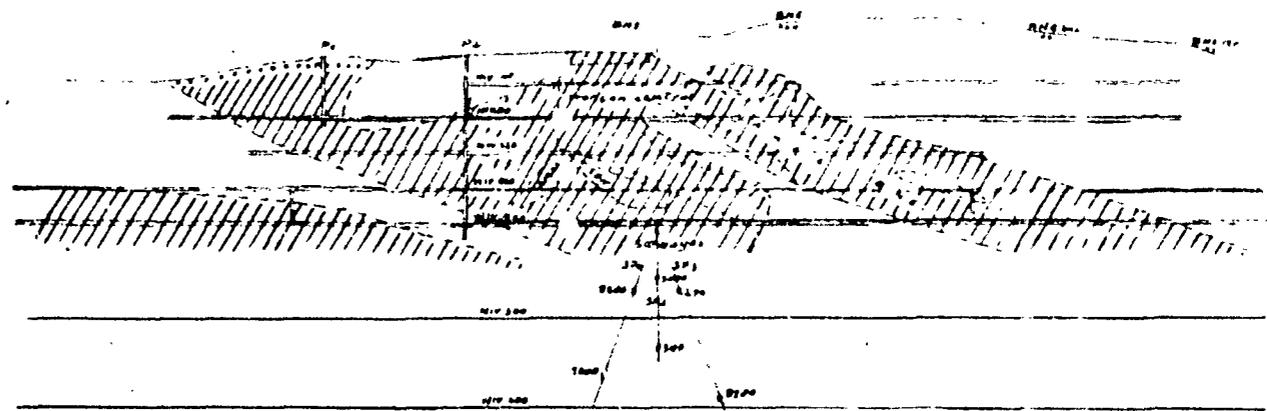
- Fig. 3 -



Plan par niveaux décalés



Coupe suivant AB

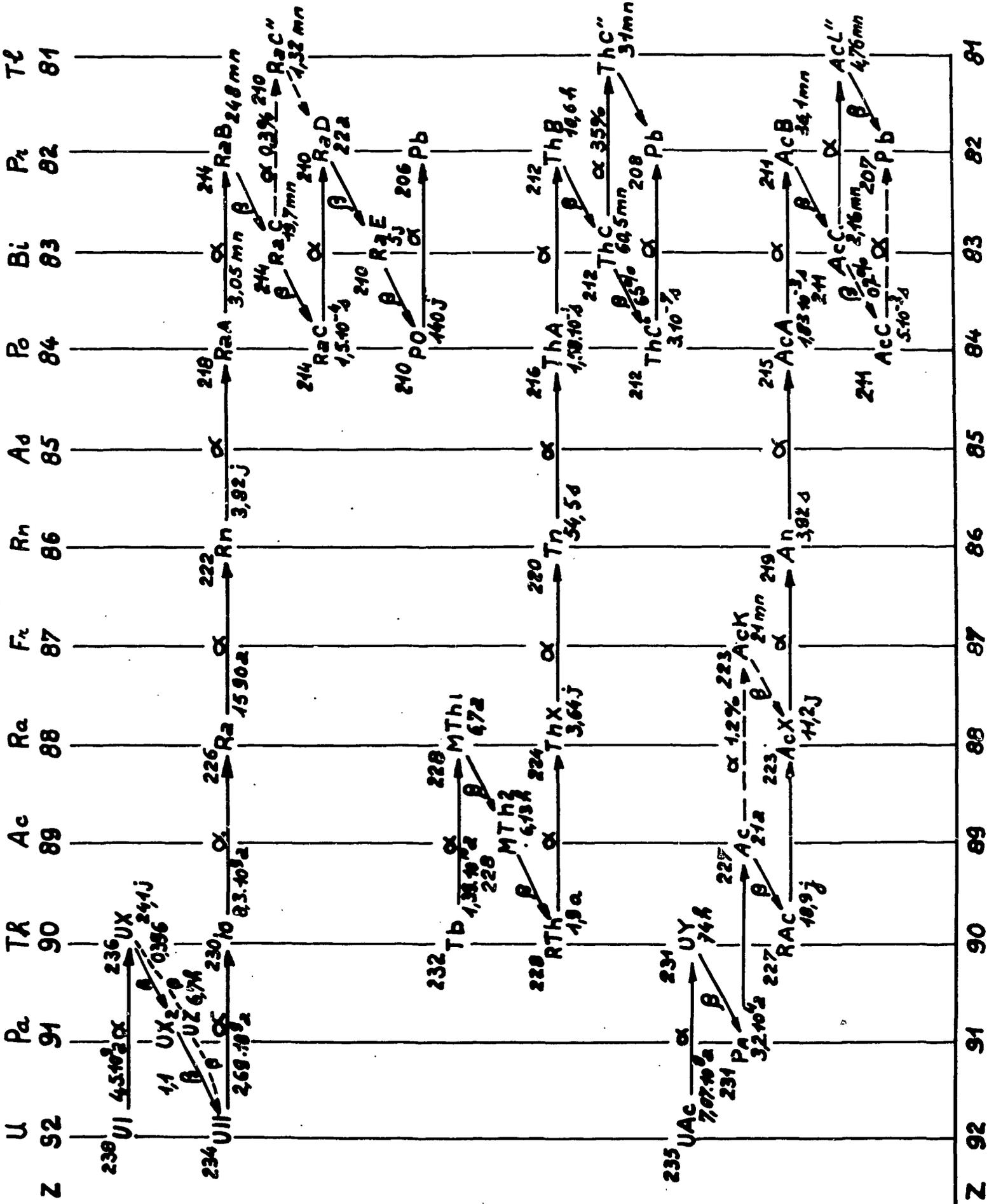


CEA - FOREZ
Gisement du Limouzat

Echelle 1/10000

- Fig. 5 -

FAMILLES RADIOACTIVES



FIN