

PRÉSIDENCE DU CONSEIL
COMMISSARIAT A
L'ÉNERGIE ATOMIQUE

Quelques nouvelles applications des radioéléments en France

par

P. LEVEQUE, R. HOURS, P. MARTINELLI, S. MAY et J. SANDIER
Commissariat à l'Énergie atomique

et

J. BRILLANT
Société Solétanche

Rapport CEA n° **1000**

CENTRE D'ÉTUDES
NUCLÉAIRES DE SACLAY
SERVICE DE DOCUMENTATION
Boîte postale n° 2 - Gif-sur-Yvette (S.-et-O.)

LEVEQUE P., HOURS R., MARTINELLI P., MAY S., SANDIER J., BRILLANT J.

Rapport CEA n° 1000

Quelques nouvelles applications des radio-éléments en France.

Sommaire. — La mesure de la transmission d'un faisceau plat de neutrons thermiques permet d'évaluer à ± 4 pour cent l'humidité d'un échantillon parallélépipédique de sol et d'en effectuer une exploration longitudinale systématique. La méthode peut s'appliquer à la détermination de l'eau de constitution ainsi qu'à la mesure des coefficients de diffusion de l'eau à travers des substances faiblement hydrogénées.

En utilisant la fluorescence X excitée au moyen de rayons β il est possible de mesurer des épaisseurs ($< 20 \mu$) de dépôts métalliques de faible numéro atomique ($Z < 40$). Ces essais ont porté sur : Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu et Zn. L'emploi d'écrans métalliques convenables permet de mesurer l'épaisseur d'un métal dont le numéro atomique diffère de 1 unité de celui du métal de base.

L'injection de ciment dans les forages a pour but la consolidation et l'imperméabilisation des sols dans une certaine zone. L'extension de cette zone est étudiée en marquant le ciment et en envoyant dans les forages voisins non injectés une sonde Geiger-Müller qui détecte si le ciment a ou non atteint ces forages. On peut ainsi contrôler l'extension de la zone injectée.

LEVEQUE P., HOURS R., MARTINELLI P., MAY S., SANDIER J., BILLANT J.

Report CEA n° 1000

New applications of radio-isotopes in France.

Summary. — By measuring the transmission of a flat beam of thermal neutrons, the moisture content of a parallelepipedon shaped soil sample can be measured to ± 4 per cent and the moisture gradient along the longitudinal axis determined. The method permits the determination of chemically bound water and the measurement of diffusion coefficients of water into low hydrogenated materials.

By measuring the intensity of fluorescence excited by β radiation it is possible to determine the thickness of metal coatings of less than 20μ for metals of atomic number less than 40. This method has been applied to chromium, manganese, iron, cobalt, nickel, copper and zinc. By using a suitable metal filter it is possible to measure coating thicknesses of metals differing by only one atomic number from the supporting material.

By employing labeled cement it is possible to determine the extent or movement of cement grout used for soil stabilization and impermeabilization.

La cinétique des échanges d'ions entre différents outremers et des solutions aqueuses est étudiée en suivant un ion radioactif, soit dans la solution, soit dans l'outremer lui-même. Différentes valeurs de coefficients de diffusion et d'énergies d'activation sont données par les échanges étudiés.

1958

23 pages

The kinetic of ion exchange of different ultramarines in aqueous solutions were studied by tracing the movement of labeled ions in the solution or in the exchanger. Values of the diffusivity coefficients and activation energies were determined from the exchange studies.

1958

23 pages

QUELQUES NOUVELLES APPLICATIONS DES RADIOELEMENTS EN FRANCE

par

P. LEVEQUE, R. HOURS, P. MARTINELLI, S. MAY et J. SANDIER
Commissariat à l'Energie Atomique - France

et

J. BRILLANT
Ingénieur à la Société SOLETANCHE

Cette publication n'a pas pour but de résumer toutes les applications des radioéléments faites en France depuis la dernière conférence de Genève, mais de présenter quelques unes d'entre elles non publiées à ce jour.

I - MESURES D'HUMIDITE PAR TRANSMISSION DE NEUTRONS THERMIQUES.

La méthode utilisée consiste à mesurer l'absorption totale d'un faisceau plat de neutrons thermiques obtenu au moyen du dispositif que nous avons schématisé à la figure 1. La source de Ra-Be est située à l'intérieur d'un bloc de paraffine formant canon à neutrons. Le faisceau est délimité par deux fenêtres de cadmium entre lesquelles passe l'échantillon à examiner. Le détecteur est un compteur proportionnel à trifluorure de bore enrichi à 96 pour cent en bore 10, de 5 cm de diamètre et de 30 cm de longueur utile, rempli à une pression de 45 cm de Hg.

Au tableau 1 nous avons porté les sections efficaces totales des éléments les plus absorbants que l'on trouve dans la nature. Sur ce tableau on voit que, sauf certaines terres rares, le cadmium, le bore et le lithium, les éléments naturels ont une section efficace massique totale très faible vis à vis de celle de l'hydrogène qui est de 21 cm² par gramme. Des sols secs aussi différents que du sable de Fontainebleau, du limon de Versailles ou de l'argile plastique, ont à peu près la même section efficace totale, environ 0,109 cm²/gramme. Cette section efficace est principalement due à la diffusion des neutrons par les constituants de ces sols.

1° Mesure de l'humidité d'échantillons de sols.

Il est intéressant de mesurer la concentration d'eau d'un échantillon, afin de déterminer la vitesse de déplacement de cette eau.

Nous avons adopté des échantillons contenus dans des boîtes parallélépipédiques en duralumin de section 40 x 120 mm². Nous avons obtenu les courbes de la figure 2 qui donnent le nombre de neutrons détectés en fonction de la teneur totale en eau, pour du sable de Fontainebleau, du limon de Versailles, de la vermiculite du commerce et de la vermiculite calcinée à 1000 °C.

Pour mesurer la teneur en eau d'un sable de densité apparente 1,325, à 5 pour cent près en valeur relative, avec un degré de certitude de 99 pour cent, les temps de comptage suivants sont nécessaires :

-	autour de	5	pour cent d'eau :	10	minutes ;
-	"	"	10	"	" : 8 " ;
-	"	"	15	"	" : 6 " ;
-	"	"	20	"	" : 6 " .

Notons que si l'on se contente d'un degré de certitude de 95 pour cent, ces temps sont ramenés à 4,5 minutes et pour 90 pour cent à 3 minutes environ. Remarquons que les courbes peuvent se déduire l'une de l'autre par translation selon l'axe des abscisses. On peut ainsi mesurer un équivalent-eau du terrain sec en se reportant à une courbe d'étalonnage absolu. Cette courbe peut s'obtenir par translation parallèlement à l'axe des abscisses de la courbe correspondant à la vermiculite (sèche ou calcinée) de façon à la faire passer par le point obtenu avec la boîte vide. Avec cet équivalent-eau et la masse par cm² de l'échantillon sec, on retrouve à 5 pour cent près la section efficace totale de l'échantillon calculée à partir des sections efficaces de ses constituants. Ceci n'est valable que si l'échantillon ne contient pas d'eau de constitution ou des proportions importantes d'éléments qui capturent les neutrons, auquel cas de nouvelles corrections seraient nécessaires. Une analyse chimique est alors requise.

Une application intéressante de la méthode est la mesure de la vitesse de migration de l'eau dans un échantillon. La courbe A de la figure 3 représente l'activité enregistrée au cours des premières explorations d'un échantillon mixte contenant d'un côté du sable sec et de l'autre du sable humide en contact direct le long d'une surface de séparation plane, sans interposition d'un matériau étranger. La diminution de l'activité observée au début de l'exploration du sable humide est, au moins en partie, dû à un tassement plus important provoqué lors de l'applanissement de la surface. La courbe B a été obtenue 3 heures après la préparation de l'échantillon. On y voit nettement l'évolution de l'eau du sable humide vers le sable sec. Notons que la résolution de l'appareil est excellente car l'épaisseur de la tranche examinée est de 2 cm, ce qui correspond bien sur la courbe A à la zone de transition observée entre les deux milieux.

Une mesure de densité du terrain sec, une fois mis en place dans la boîte de mesure, est nécessaire si l'on désire exprimer l'humidité en pourcentage du terrain sec. Cette détermination peut se faire en mesurant l'absorption des rayons γ et X émis par une source de thulium ou une source de rayonnement de freinage.

Signalons enfin que l'appareillage utilisé pour mesurer les

humidités est entièrement automatique : comptage, enregistrement du nombre de coups, déplacement de l'échantillon entre chaque comptage. Cette méthode évite l'emploi des constantes de temps d'intégration qui amènent toujours une déformation des courbes enregistrées en continu.

2° Mesure de l'eau de constitution d'un sol.

Par la même méthode, on peut mesurer l'eau de constitution d'un sol, surtout s'il ne contient pas d'éléments qui absorbent fortement les neutrons thermiques.

L'échantillon desséché à l'étuve à 130 °C est pesé et introduit dans la boîte standard à travers laquelle on mesure la transmission des neutrons thermiques. A l'aide de la courbe d'étalonnage absolu, on obtient la somme : équivalent-eau de l'échantillon + poids de l'eau de constitution en g/cm². S'il s'agit d'un sol ne contenant pas de matières organiques, ni de proportions appréciables d'éléments qui absorbent fortement les neutrons, on peut prendre comme section efficace totale de sol sec 0,109 cm²/g, soit un équivalent-eau de 0,031 g d'eau par g de terrain. On peut également faire une analyse chimique du terrain et calculer théoriquement son équivalent-eau par gramme. Par soustraction on obtient l'eau de constitution.

3° Remontée de l'eau à travers une brique réfractaire.

Ce test a été effectué en vue de contrôler la qualité des produits réfractaires fabriqués. Une brique de dimensions 27 x 60 x 120 mm baigne dans l'eau par sa face inférieure. Nous pouvons mesurer l'évolution de l'eau contenue dans la brique à une hauteur déterminée en mesurant l'absorption du faisceau de neutrons thermiques. Une courbe d'étalonnage obtenue avec des briques humidifiées de façon variable, ou par comparaison avec l'absorption des neutrons dans du polythène, permet de traduire les résultats en pourcentage d'humidité contenue dans la brique, en fonction du temps. La courbe de la figure 4 en donne un exemple. On peut en déduire que la vitesse ascensionnelle de l'eau est de 1,3 mm/mn.

4° Autres applications.

D'autres dosages sont possibles par cette méthode. Nous avons effectué, par exemple, le dosage du bore dans le pyrex, et celui des matières organiques dans le soufre.

Ce genre de montage, relativement simple, s'est révélé un excellent outil de travail.

II - MESURE DES EPAISSEURS DE DEPOTS PAR EXCITATION DE LA FLUORESCENCE X AU MOYEN DES RAYONS β .

La mesure des épaisseurs de dépôts métalliques peut se faire en excitant, au moyen d'une source de rayons β , les raies X caractéristiques des matériaux qui constituent le dépôt ainsi que son support, et en mesurant leurs intensités.

Nous avons déjà dans ce but utilisé un compteur à scintillation équipé d'un cristal mince d'INa (Tl) et d'un filtre destiné à arrêter les particules β rétrodiffusées par la pièce examinée. Malheureusement, le compteur à scintillation est assez sensible au rayonnement de freinage produit dans la source et sa résolution devient très mauvaise aux basses énergies, de sorte qu'on ne peut guère l'utiliser quand le métal de base et son dépôt sont tous deux de numéro atomique inférieur à 40 environ. En particulier, il ne sera pas possible par ce moyen de différencier les métaux suivants : Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn.

L'emploi d'un compteur proportionnel comme détecteur permet d'éviter ces inconvénients et d'étendre la mesure jusqu'à des éléments de numéro atomique très faible.

La figure 5 représente le dispositif que nous avons utilisé. La source de $^{90}\text{(Sr + Y)}$, placée à l'intérieur d'un bloc d'aluminium, irradie le dépôt à examiner. Le rayonnement diffusé par la pièce est observé à l'aide d'un compteur proportionnel à fenêtre de béryllium. Un aimant permanent et une plaque P éliminent les particules β rétrodiffusées, de sorte que seuls les rayons X atteignent la fenêtre du compteur. Les impulsions sont amplifiées, sélectionnées, et l'on peut en tracer un spectre. Il suffit de compter ou d'intégrer celles qui correspondent aux raies X (K_α et K_β) du dépôt ou du support et de se reporter à des courbes d'étalonnage pour avoir l'épaisseur du dépôt. L'accroissement de l'épaisseur du dépôt se manifeste à la fois par l'augmentation de la raie X K_α du revêtement et par la diminution de la raie X K_α du support. La figure 6 donne les courbes obtenues avec des dépôts de chrome sur du cuivre. La figure 7 donne la forme des spectres obtenus. On voit que dans ce cas précis la méthode est surtout intéressante pour mesurer les épaisseurs de dépôt inférieures à 20 microns, et que la sensibilité est très grande pour les 5 premiers microns. Par exemple une variation d'épaisseur de chrome de $\pm 0,05 \mu$ autour de 1μ entraîne une variation de l'intensité du pic du chrome de plus de 1 pour cent.

En pratique, la nature du gaz de remplissage, ainsi que sa pression, doivent être convenablement choisis. Le rendement de détection doit être suffisamment élevé pour les raies X que l'on désire examiner (60 à 80 pour cent par exemple), de façon à éviter des pics de fuite trop intenses, et demeurer assez faible afin de diminuer l'effet Compton des photons plus énergiques, créant un bruit de fond gênant. Ce gaz pourra être de l'argon, du krypton ou du xénon, mélangé à du propane. Au cours de nos essais, le compteur proportionnel était rempli avec un gaz à une pression de 1 atmosphère, renfermant 90 pour cent d'argon et 10 pour cent de propane, ce qui nous assurait un rendement excellent pour les raies X caractéristiques des métaux dont le Z est inférieur à 30 environ, et un bruit de fond pratiquement nul dans le domaine de nos mesures.

Le compteur proportionnel permet de séparer les raies X caractéristiques d'éléments dont le numéro atomique diffère de 3 unités. Il est possible par l'emploi de filtres appropriés de mesurer les épaisseurs de dépôts dont le numéro atomique diffère de 1 unité (et

de 2 unités) de celui du matériau de base.

L'emploi combiné de filtres et de la sélection d'énergie permet de mesurer les épaisseurs de deux ou trois dépôts métalliques successifs.

Enfin, si l'on utilise des filtres, on peut se contenter d'un simple compteur de Geiger à rayons X suivi d'une classique échelle de comptage et d'un intégrateur.

III - ETUDE DE LA CONSOLIDATION DES SOLS PAR DES CIMENTS MARQUES.

La technique de la consolidation des sols par des ciments est utilisée notamment dans les chantiers de barrages en terrains meubles. Elle consiste à forer des trous équidistants dans la zone à consolider et à y injecter un "coulis" de ciment contenant ciment, argile et eau. Les trous sont généralement distants de quelques mètres, leur profondeur est de quelques dizaines de mètres, leur diamètre de l'ordre de 100 mm ; ils sont tubés.

Comme l'on se propose de remplir le plus complètement possible les vides du terrain, la tendance est de rapprocher les trous de façon à ne pas risquer l'inétanchéité. En marquant le ciment, on se propose de reconnaître la zone d'influence d'une injection : en utilisant une sonde détectrice de radioactivité dans les trous entourant celui d'injection du ciment radioactif, on verra si le ciment a atteint une distance donnée. On pourra aussi étudier l'extension de la zone réellement injectée à partir d'un trou et ainsi implanter en connaissance de cause les points d'injection.

1° Choix du marqueur.

La radioactivité du ciment sera décelée en utilisant le matériel de prospection des minerais d'uranium, le seul au point pour ce genre de travail. Il faut donc un corps donnant un rayonnement γ de l'ordre de 1 MeV.

En ce qui concerne la période, nous avons choisi une période de l'ordre de quelques mois, de façon que d'une part le produit marqué puisse attendre quelques semaines entre sa fabrication et son utilisation, d'autre part que la période ne soit pas trop longue pour que le chantier ne se pollue pas.

Nous avons le choix entre les éléments suivants :

Eléments	Nature du rayonnement γ	Période	Prix approximatif d'une source émettant par seconde environ $3,7 \cdot 10^7$ photons de l'ordre de 1 MeV dans 4π		Observations
			1	2	
^{192}Ir	70 pour cent de plus de 0,3 MeV Maximum 0,6 MeV	74 j	100 F	1 F	Rayonnement trop mou pour les détecteurs Geiger Müller dont nous disposons. Sera utilisable avec des scintillateurs
^{106}Co	1 γ de 0,39 MeV 1 γ de 1,12 MeV	85 j	200 F	5 F	Adopté pour la première série d'essais
^{228}Th	1 γ de 1 MeV	111 j	300 F	10 F	
^{210}Po	100 pour cent de 0,9 MeV 100 pour cent de 0,6 MeV	270 j	4000 F	200 F	

Activité faible : $2 \cdot 10^{10}$ n/cm²x s pendant une semaine ;
Activité forte : $2 \cdot 10^{12}$ n/cm²x s pendant un mois.

Activité à injecter.

La détermination a été faite d'après l'expérience que nous avons faite en prospection des minerais. La teneur limite en uranium naturel que l'on peut déceler dans un trou de sondage est de 2,5 dix millièmes %.

1° Dans le granit, roche ayant le mouvement propre le plus important en France (à part certains schistes vosgiens), on trouve au maximum 10 chocs par seconde avec un compteur 3G3 dans un trou tubé. On fera facilement une lecture de 20 chocs par seconde (vitesse de descente de la sonde 50 cm à 1 m/s), correspondant à une activité de 10 chocs/s, correspondant approximativement à une teneur en uranium de 0,25 pour mille.

Or :

1 m³ de roche pèse 2,5 tonnes, en place
1 curie de radium est en équilibre avec 3 tonnes d'uranium et émet environ $1,22 \cdot 10^{10}$ photons de plus de 1 MeV par seconde.

Cette teneur limite est donc de : $0,2 \text{ mcuries/m}^3$ émettant par seconde $1,22 \cdot 10^7 \times 0,2 = 0,25 \cdot 10^7 = 25 \cdot 10^5$ photons de plus de 1 MeV dans 4π .

Or, 1 mcurie de scandium 46 émet $7,4 \cdot 10^7$ photons d'environ 1 MeV par seconde dans 4π .

La concentration en scandium 46 équivalente est donc de :

$$\frac{25 \cdot 10^5}{7,4 \cdot 10^7} = 3,4 \cdot 10^{-2} \text{ mcuries/m}^3 \text{ de roche en place}$$

Les photons γ du scandium étant un peu plus mous que ceux du radium C considérés, nous prendrons une équivalence de $4 \cdot 10^{-2}$ mcuries/m³.

On estime la porosité de la roche à 20 pour cent. Il faut donc mettre dans le coulis $4 \cdot 10^{-2} \times 5 = 0,2$ mcurie de scandium par m³ de matière solide du coulis, soit $0,2 \times \frac{1000}{600} = 0,33$ mcurie par m³ de coulis, (le rapport volume total/volume₆₀₀ de la matière solide étant de $\frac{1000}{600}$), soit encore 0,02 mcurie de scandium 46 par bétonnière de 50 l.

Nous avons pris un facteur de sécurité de 10 et injectons 200 μ curies de scandium par unité de 50 l.

3° Préparation du marqueur.

Nous pouvions placer le corps marqué dans le ciment sous deux formes : soit sous forme liquide, soit sous forme solide. Nous allons examiner les possibilités pratiques de ces deux cas :

a) Forme solide.

La plus pratique était la préparation d'un verre au scandium ou au tantale, verre sans sodium, broyé à la granulométrie du ciment. Un projet a été fait sous la forme suivante : cachets contenant la dose correspondant à 1 unité de malaxage du ciment, soit 200 μ curies de scandium dans un verre à 5 pour cent de scandium (possibilité également d'un verre à 15 pour cent de tantale), irradié à $2 \cdot 10^{10}$ n/cm²/s dans un canal à grand volume de la pile EL2.

b) Forme liquide.

Le coulis de ciment utilisé a un grand excès d'eau et peut en rejeter jusqu'à 30 pour cent à sa consolidation. Il faut donc avoir un marqueur qui précipite ou s'adsorbe sur les particules solides de ciment ou d'argile, lors de la consolidation qui a lieu à un pH de l'ordre de 12. Le chlorure de scandium en solution répond doublement à ces conditions, comme cela a été vérifié en laboratoire : il précipite sur le ciment au pH 12, il s'adsorbe entièrement sur l'argile au pH 7 aux très faibles concentrations (de l'ordre de $5 \cdot 10^{-6}$) suffi-

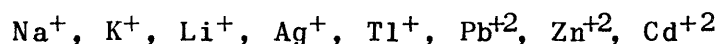
santes dans ces conditions. Des essais sur des unités de malaxage de 20 litres ont bien vérifié que d'une part il n'y avait aucune radio-activité dans la phase liquide lors de la consolidation, d'autre part que le ciment était bien homogène au point de vue radioactivité (à ± 10 pour cent, ce qui est suffisant).

C'est cette méthode qui a été adoptée, elle est meilleur marché parce qu'elle permet une activité spécifique plus grande (voir tableau page 6), elle est plus facile à mettre en oeuvre pratiquement, car le volume de corps radioactif à transporter et à manipuler est plus faible.

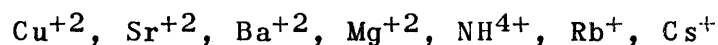
IV - ETUDES CINETIQUES D'ECHANGES D'IONS DANS L'OUTREMER.

R.M. BARRER et J.S. RAITT avaient, en 1954, fait plusieurs études cinétiques sur les échanges d'ions dans l'outremer ²⁾

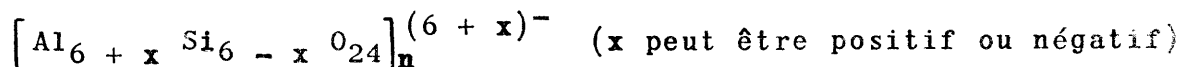
Ils avaient montré que les ions facilement échangeables sont :



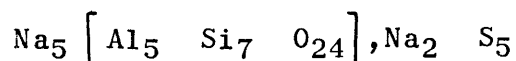
et ceux qui échangent difficilement :



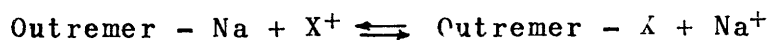
La formule générale des outremer est :



La charge anionique peut être neutralisée par des ions sodium Na^+ . Dans les cavités de la structure, on trouve en plus des groupements S_5 et Na_2 , d'autres formes de polysulfures. L'outremer utilisé par RAITT et BARRER répondait à la formule :



Nous avons entrepris l'étude de quelques échanges de cations, qui n'ont pas été signalés ultérieurement et nous avons plus précisément étudié les échanges entre l'outremer et les ions cuivre, cobalt et nickel. L'outremer utilisé est un produit synthétique fourni par les Ets GUIMET. Sa stabilité à la température est très grande. D'autre part, les cristaux d'outremer ne contiennent pas d'eau normalement. Les échanges en solution aqueuse peuvent se schématiser de la façon suivante :



1° Méthodes et techniques.

Les études que nous avons faites concernent essentiellement des

2) R.M. BARRER et J.S. RAITT J. Chem. Soc. 1954, 4641

échanges par la méthode hydrothermique, c'est-à-dire que le cation pouvant s'échanger avec l'outremer, est mis en solution aqueuse sous forme d'un sel soluble, généralement un nitrate.

L'outremer est purifié de la façon suivante : ébullition prolongée avec un grand volume d'eau, pour éliminer le kaolin. Puis l'outremer est centrifugé, lavé, séché et chauffé à 200 °C ; cette dernière opération élimine le soufre libre qui se sublime.

La teneur en sodium de l'outremer a été déterminée par activation neutronique. Nous avons trouvé par cette méthode 14,7 pour cent de Na dans l'outremer utilisé (RAITT et BARRER donnaient 15,1 pour cent pour leur composé correspondant).

L'échange est étudié en fonction du temps pour une température donnée.

L'outremer et la solution aqueuse sont mélangés en ampoules de verre Pyrex scellées. L'ensemble est placé dans un thermostat avec un dispositif d'agitation des ampoules. Cette technique est longue et nécessite une ampoule pour un temps déterminé. C'est pourquoi nous avons utilisé, dans la mesure du possible, le dispositif suivant : l'outremer et la solution du sel échangeant sont mélangés dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux. Dans l'axe du réfrigérant passe un agitateur de verre. Dans le fond du ballon, quelques petites billes de verre sont disposées. L'agitation des billes par l'agitateur permet l'homogénéité de la solution aqueuse et de l'outremer.

Des prises d'essais par pipettages successifs sont réalisées au cours du temps.

L'avancement de la réaction est suivi par la technique des traceurs ; le cation étudié (en solution) est activé dans un réacteur. On peut alors suivre la vitesse de réaction par la perte d'activité spécifique de la solution du sel échangeant ou par le gain d'activité de l'outremer.

Un autre procédé utilisé consiste à étudier le passage d'activité de l'outremer (préalablement activé en neutrons, ce qui donne Na 24) dans la solution du sel. La variation de la concentration de ce dernier est déterminée par des méthodes classiques (dosages volumétriques, spectrophotométrie).

2° Etudes cinétiques.

Comme RAITT et BARRER l'avaient déjà observé, il semble que la vitesse de réaction dépende d'un processus de diffusion à travers les grains d'outremer. Nous pouvons alors utiliser la formule suivante :

$$\frac{Q_t}{Q_\infty} = \frac{2 A}{V} \sqrt{\frac{D t}{\pi}}$$

où : Q_t = échange au temps t
 Q_∞ = échange au temps ∞
 A = surface des cristaux d'outremer utilisés
 V = volume " " " "
 D = coefficient de diffusion.

L'énergie d'activation peut se calculer en partant de la formule d'Arrhénius :

où : $D = D_0 e^{-E/RT}$
 E = énergie d'activation
 R = constante des gaz
 T = température absolue.

3° Etude de l'échange outremer-Na + Ag⁺.

La solution aqueuse utilisée est une solution de nitrate d'argent 0,1 moléculaire. Le nitrate d'argent restant en solution après échange est dosé par volumétrie, au solfocyanure d'ammonium. Pour une température donnée, l'échange est suivi en fonction du temps.

Les courbes du pourcentage de Na passé en solution en fonction de $\sqrt{t}$ (t étant exprimé en secondes) coupent l'axe des ordonnées pour une valeur peu différente de 10 pour cent. Cette valeur correspond probablement à la formation instantanée de $S Ag_2$ provenant de la réaction du sulfure libre dans l'outremer sur le nitrate d'argent.

Cette valeur a été confirmée par des essais à froid : mélange outremer-Na + NO_3Ag aqueux et séparation immédiate de la solution.

Les résultats généraux de la cinétique de l'échange peuvent se résumer dans le tableau ci-dessous :

TABLEAU I

Température en °C	$10^{15} D \text{ cm}^2/\text{s}$	$\log D \cdot 10^{15}$
85,5	113	2,053
71,7	30,5	1,484
55,7	11,5	1,060
41,2	3,5	0,544

Les valeurs correspondantes de RAITT et BARRER étaient :

TABLEAU II

Température en °C	$10^{15} D \text{ cm}^2/\text{s}$
60	8,9
75	41
95	222

et correspondaient à une énergie d'activation voisine de 22000 cal/ion/g. Nos propres déterminations conduisent à une valeur de 17700 cal/ion/g.

Les valeurs de D sont calculées sur la partie linéaire de la courbe d'échange en fonction de $\sqrt{t}$. L'écart des résultats doit pouvoir s'expliquer en partie par une structure différente d'outremer dans les deux cas. Le coefficient de diffusion répond à la formule :

$$D = 0,00696 e^{-\frac{17700}{RT}}$$

4° Etude de l'échange : outremer-Na + Cu⁺⁺.

Le cuivre est utilisé sous forme d'une solution aqueuse de nitrate de cuivre 0,033 M.

La technique expérimentale est identique à celle utilisée pour l'étude avec l'argent.

Le cuivre restant en solution est dosé par spectrophotométrie du complexe bleu cuivre-ammoniaque, à 578 mμ. L'outremer-cuivre échangé à 50 pour cent a une couleur jaunâtre. Par des études de l'influence de la concentration de l'ion Cu⁺⁺ en solution, nous avons vérifié qu'un atome de cuivre est susceptible de remplacer 2 atomes de sodium dans l'outremer initial. Les résultats expérimentaux sont résumés dans le tableau ci-dessous :

TABLEAU III

Température en °C	$10^{17} D \text{ cm}^2/\text{s}$	$\log D \cdot 10^{17}$
98,5	770	2,8865
90	385	2,5860
81,5	202	2,3050
41,5	4,4	0,6440

L'énergie d'activation correspondante est de 20800 cal/ion.g.

$$D = 0,01348 e^{-\frac{20800}{RT}}$$

5° Echange outremer-Na + Co⁺⁺.

La solution de nitrate de cobalt utilisée est $\sim 0,033$ M. Cette concentration est déterminée de manière que le nombre d'atomes de cobalt dans 100 cm³ de solution aqueuse soit le même que le nombre d'atomes de sodium dans un gramme de l'outremer initial.

Le cobalt en solution après échange est dosé par spectrophotométrie du complexe rouge du cobalt avec l' α - nitroso β - naphthol ou du complexe bleu cobalt + sulfocyanure d'ammonium.

Les échanges que nous avons étudiés ne donnent pas apparemment de changement de couleur de l'outremer échangé.

Cependant, en mélangeant à sec du nitrate de cobalt et de l'outremer, après 12 heures à 110 °C, on obtient un corps violet très foncé. Comme dans les cas précédents, le coefficient de diffusion D est calculé sur la partie linéaire des courbes d'échange en fonction de $\sqrt{t}$. Les résultats expérimentaux sont donnés dans le tableau ci-dessous :

TABLEAU IV

Température en °C	10 ¹⁶ D cm ² /s	log(D.10 ¹⁶)
99	25,20	1,4010
91,5	16,50	1,2173
81,5	9,71	0,9873
71	3,30	0,5185
60	1,145	0,0590

Si l'on emploie des solutions de (NO₃)₂Co dont la concentration correspond à des teneurs de cobalt supérieures à celles du Na dans l'outremer mis en jeu, la vitesse de réaction est très peu modifiée, et la quantité de cobalt fixé à l'équilibre reste la même.

L'énergie d'activation est de 19800 cal/ion.g et :

$$D = 0,001218.e^{-19800/RT}$$

6° Etude de l'échange outremer-Na + Ni⁺².

Par mélange d'outremer initial et de nitrate de nickel en excès, à 110 °C pendant 12 heures, on obtient un outremer échangé de couleur mauve clair. Les résultats des études cinétiques sont les suivants :

TABLEAU V

Température en °C	$10^{17} D \text{ cm}^2/\text{s}$	$\log(D \cdot 10^{17})$
99	497,30	2,6965
88,5	263,50	2,4207
76,3	96,30	1,9833
59,5	19,29	1,2850
44,3	2,86	0,4565

L'énergie d'activation correspondante est 21500 cal/ion.g et :

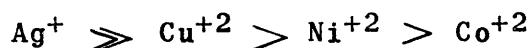
$$D = 0,0196 \cdot e^{-21500/RT}$$

7° Discussion.

En résumé, les expressions cinétiques de détermination du coefficient de diffusion d'échange sont (fig. 8) :

$$\begin{aligned} D &= 0,00696 \cdot e^{-17700/RT} \text{ pour l'argent} \\ D &= 0,01348 \cdot e^{-20800/RT} \text{ pour le cuivre} \\ D &= 0,00122 \cdot e^{-19800/RT} \text{ pour le cobalt} \\ D &= 0,01960 \cdot e^{-21500/RT} \text{ pour le nickel} \end{aligned}$$

Dans les domaines de températures étudiées pour les échanges envisagés l'ordre de réactivité des cations en solution est le suivant :



Si l'on compare les diamètres ioniques des ions ($\text{Na}^+ : 0,95 \text{ \AA}$
 $\text{Ag}^+ : 1,13 \text{ \AA}$; $\text{Ni}^{+2} \begin{cases} 1,35 \\ 1,244 \end{cases}$; $\text{Co}^{+2} \begin{cases} 1,257 \\ 1,37 \end{cases}$) on peut constater que la faciliter d'entrée de l'ion dans l'outremer est fonction du diamètre de cet ion.

Il faut également noter que les ions étudiés forment des sulfures insolubles. RAITT et BARRER avaient déjà remarqué que les ions qui peuvent former des sulfures insolubles ont une affinité pour les cristaux d'outremer supérieure à celle montrée par des éléments beaucoup plus électropositifs pouvant former des sulfures solubles.

Il est intéressant de comparer la capacité de l'outremer avec celle des montmorillonites. La capacité moyenne des montmorillonites est environ 1 à 1,3 meq/g à pH 7 et 0,5 à 0,8 meq/g à pH 3-4.

Pour l'outremer-Na la capacité est voisine de 7 meq/g. Cette capacité dépasse largement celle des montmorillonites et même celle de la plupart des résines échangeuses d'ions.

Cependant, dans le cas des outremer, c'est la température de l'échange qui est importante pour la capacité. Il faut noter également que les échanges ne peuvent avoir lieu qu'en milieu neutre ou basique. Des essais d'échange en milieu organique sont en cours mais il n'est pas encore possible de donner des résultats quantitatifs. Nous signalerons seulement que la vitesse d'échange outremer-Na + Cu⁺⁺ en milieu alcoolique est de 4 à 5 fois inférieure à celle du même échange en solution aqueuse.

En conclusion, l'outremer semble être un bon échangeur d'ions dans certaines conditions de température. Nous nous proposons d'ailleurs d'étudier les échanges ioniques avec différents outremer substitués préalablement.

SECTIONS EFFICACES TOTALES AUX NEUTRONS THERMIQUES DE QUELQUES ELEMENTS NATURELS

Neutrons de 0,025 à 0,030 eV

Eléments	Section efficace en cm ² /g
Bore	39,6
Hydrogène	21,0
Terres rares	13,6
Cadmium	13,5
Eau	3,51
Chlore	0,795
Azote	0,546
Carbone	0,237
Manganèse	0,169
Oxygène	0,156
Calcium	0,143
Fer	0,142
Titane	0,128
Fluor	0,125
Sodium	0,099
Magnésium	0,080
Potassium	0,065
Silicium	0,050
Aluminium	0,038

TABLEAU I

Fig. 1 - Dispositif pour mesures par transmission de neutrons thermiques. 1 - Source Ra-Be ; 2 - Bloc de paraffine ; 3 - Protection de plomb ; 4 - Compteur proportionnel ; 5 - Feuilles de cadmium ; 6 - Préamplificateur ; 7 - Amplificateur ; 8 - Discriminateur ; 9 - Echelle de comptage ; 10 - Enregistreur ; 11 - Moteur ; 12 - Programmateur ; 13 - Haute tension.

Fig. 2 - Courbe d'étalonnage pour mesures d'humidité.

■ $\div$ vermicullite calcinée : 0,514 g/cm²
 ⊙ $\div$ vermicullite ordinaire : 0,554 g/cm²
 X $\div$ sable : 5,165 g/cm²
 O $\div$ terre : 4,122 g/cm²
 ④ $\div$ courbe d'étalonnage absolu.

Fig. 3 - Migration de l'eau dans le sable.

(A) Première exploration ;
 (B) Exploration 3 h après
 la mise en place.

Fig. 4 - Migration de l'eau dans une brique réfractaire. Examen sur une tranche située à 6 cm au-dessus de la surface libre du liquide.

Fig. 5 - Dispositif pour la mesure des épaisseurs par fluorescence
 β - X

Fig. 6 - Courbes d'étalonnage pour la mesure d'un dépôt de chrome sur du cuivre. X = intensité des raies X-K du chrome ;
 ⊙ = " " " " X-K du cuivre.

Fig. 7 - Spectres obtenus pour du cuivre (....), du chrome (—), et un dépôt de chrome sur du cuivre (—).

Fig. 8 - Echanges outremer-Na avec Ag⁺, Cu⁺⁺, Ni⁺⁺, Co⁺⁺.

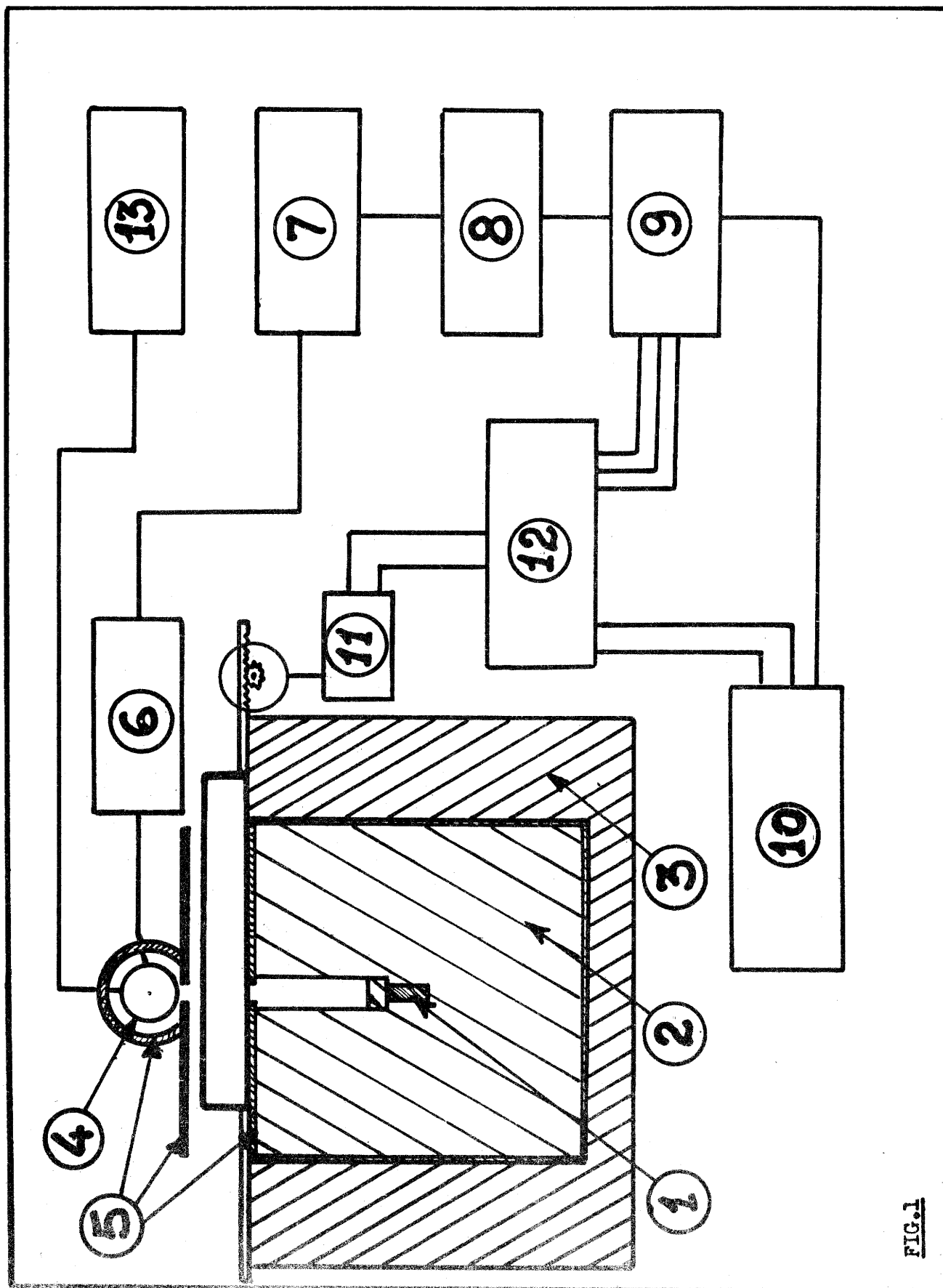
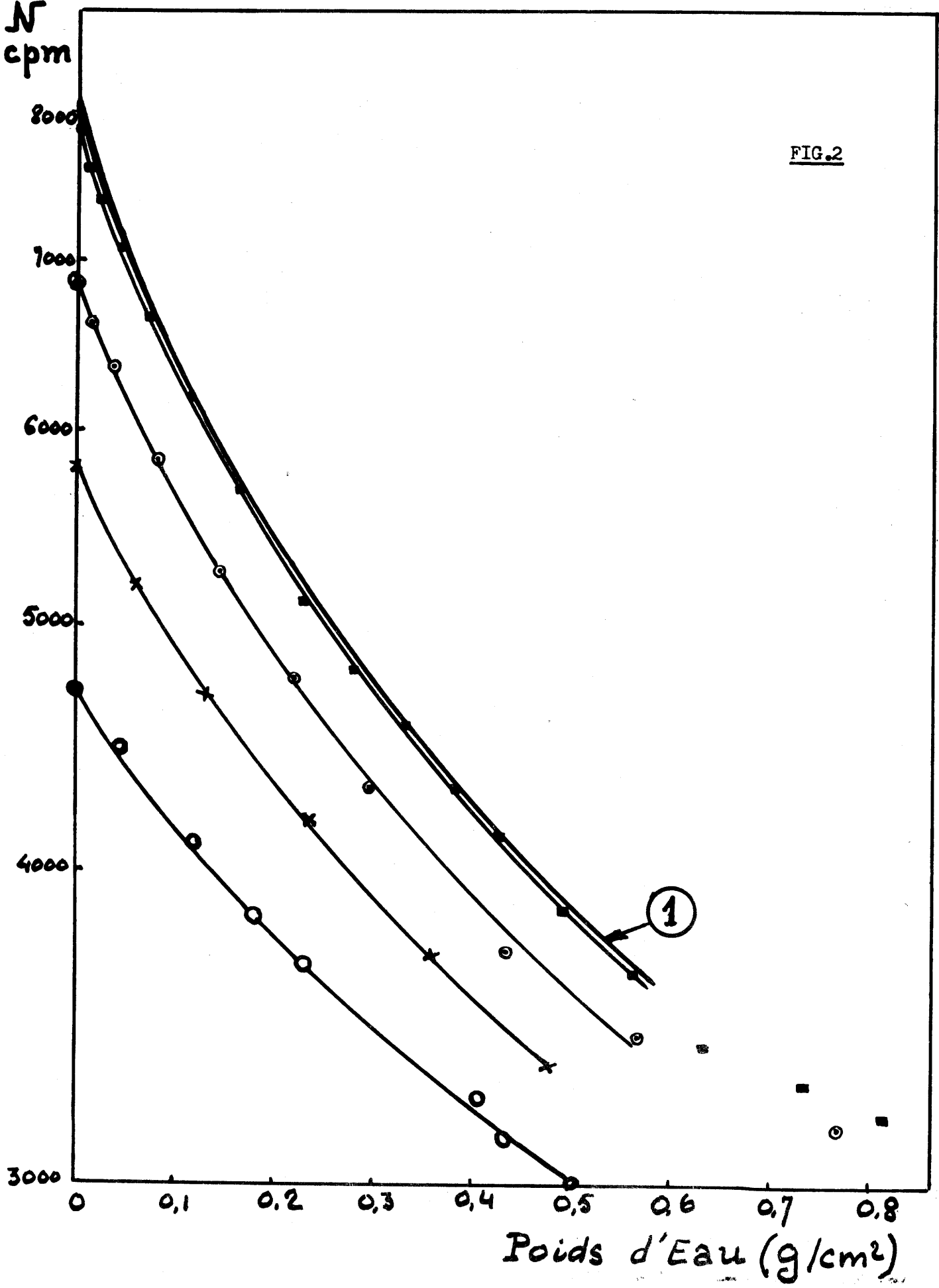
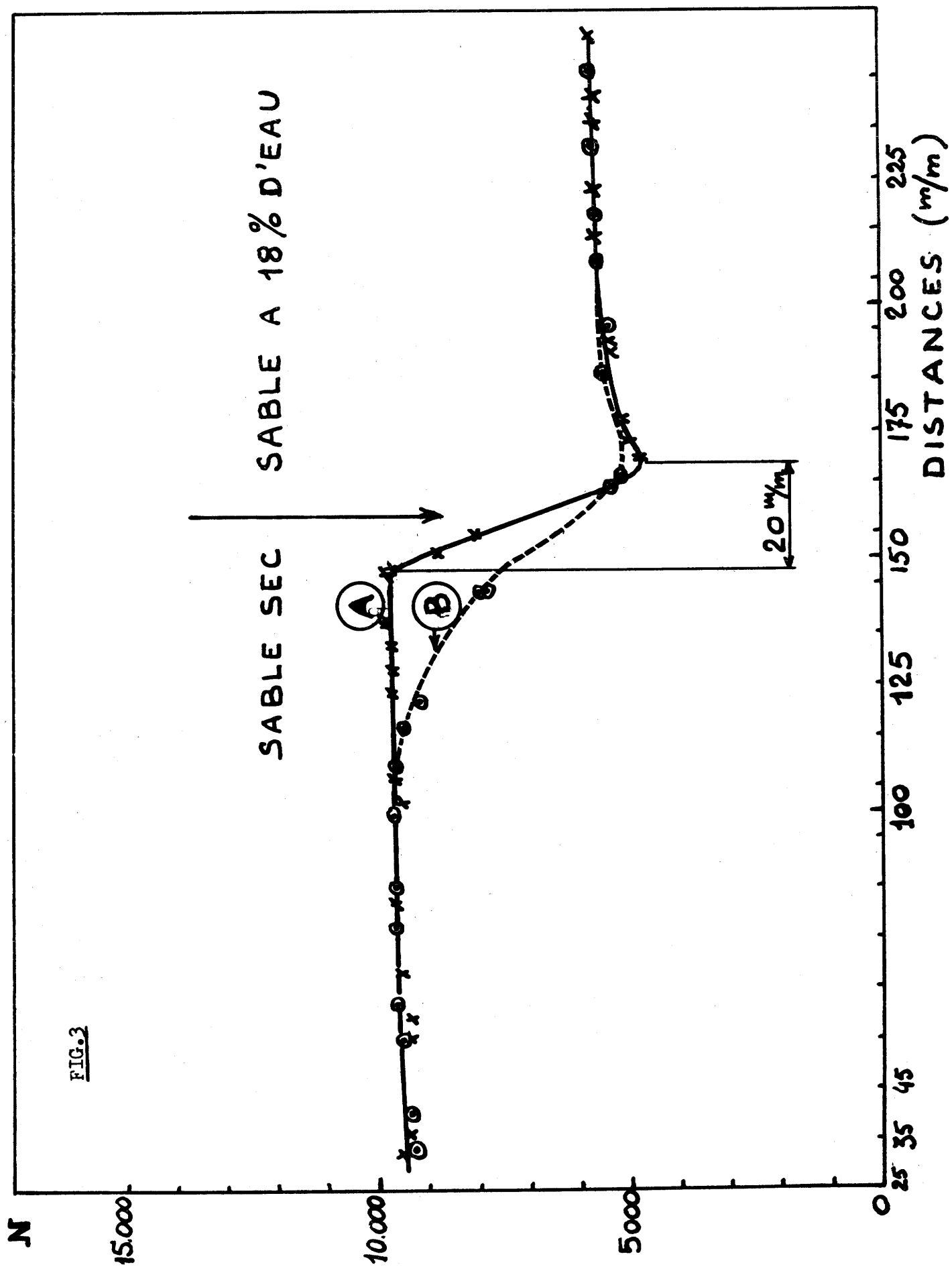


FIG.1

N
cpm

FIG.2





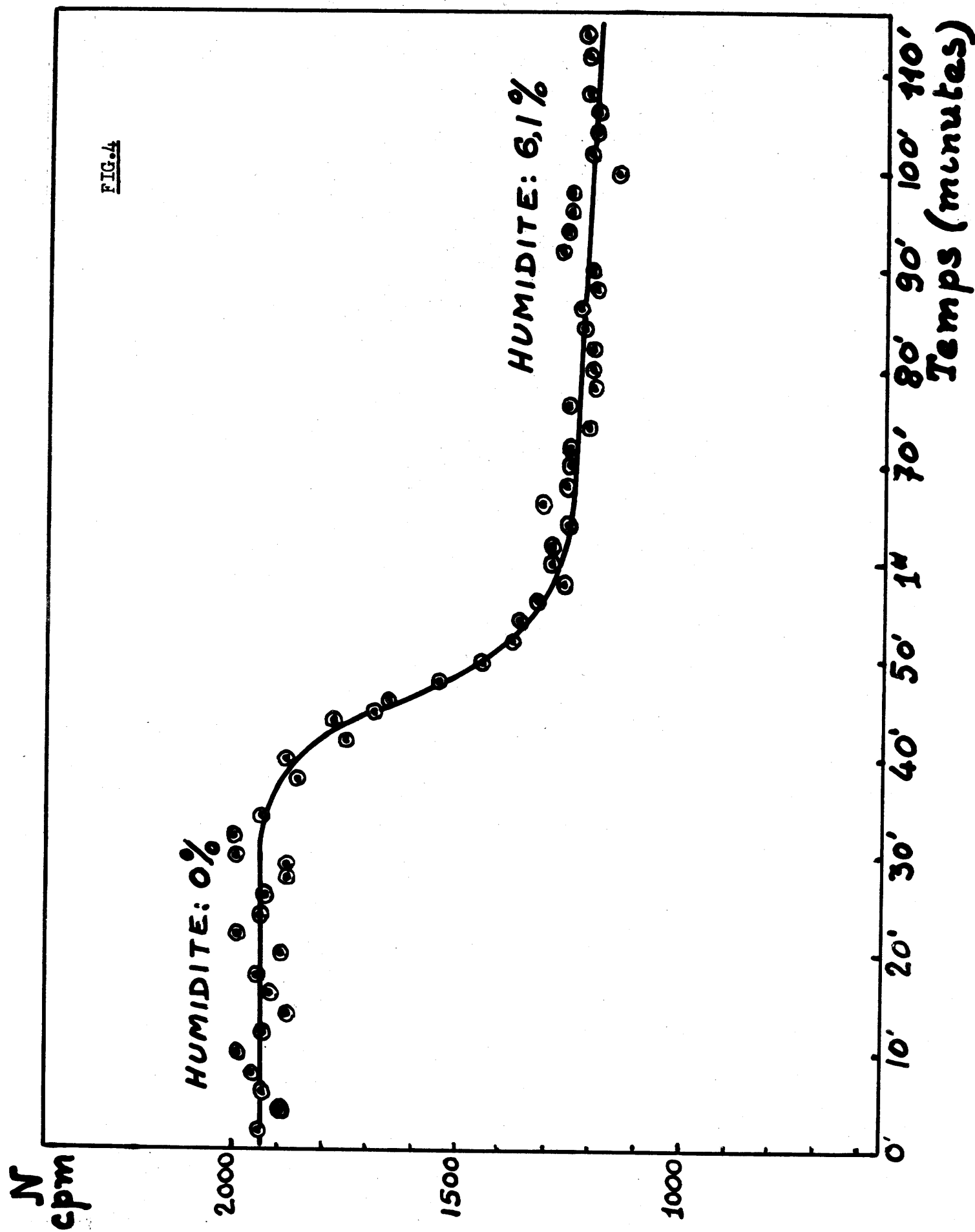
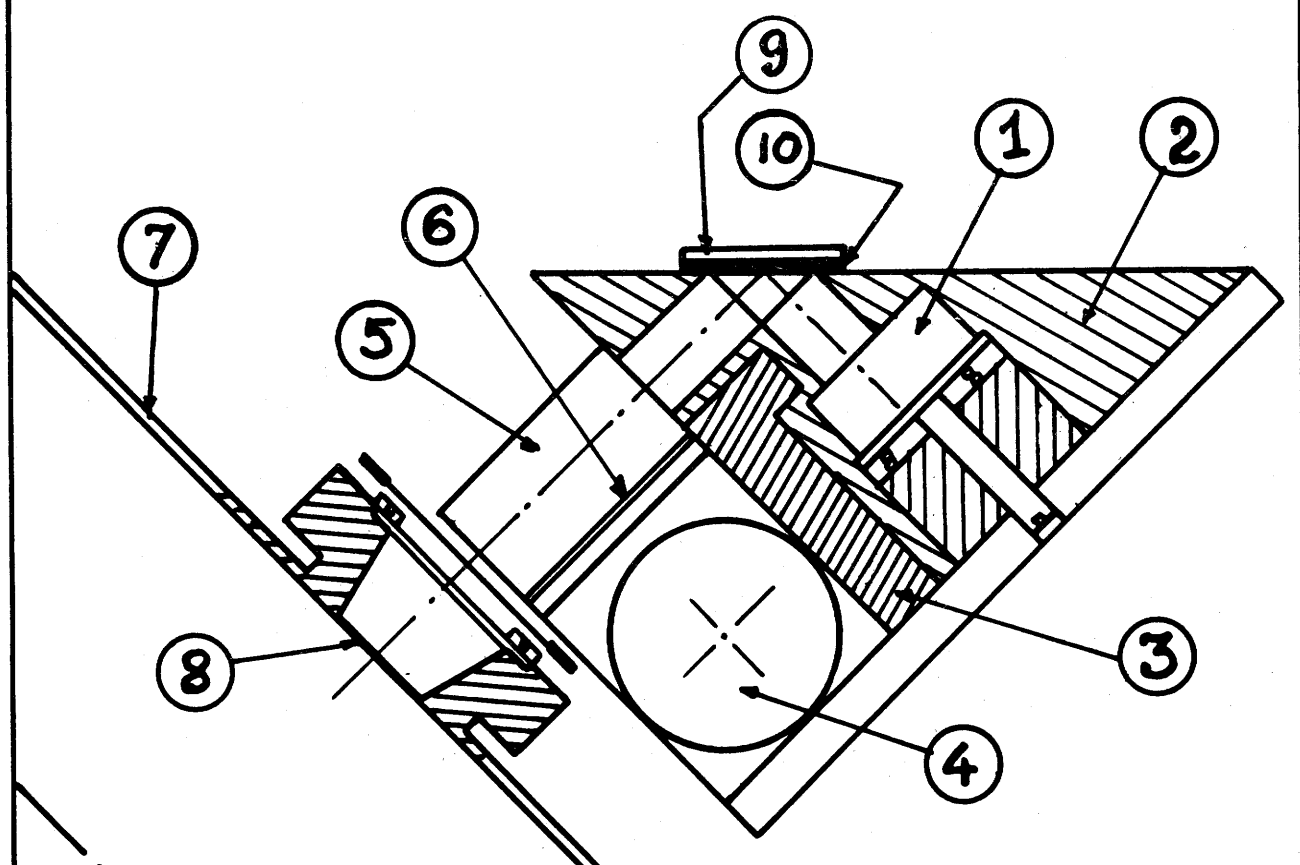


FIG. 5



- | | |
|----|---|
| 1 | SOURCE β [$^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$] |
| 2 | CORPS EN ALUMINIUM |
| 3 | BOUCLIER EN PLOMB |
| 4 | AIMANT PERMANENT |
| 5 | ENTREFER |
| 6 | ECRAN EN PLEXIGLASS |
| 7 | COMPTEUR PROPORTIONNEL |
| 8 | BERYLLIUM : 20 MG/CM ² |
| 9 | SUPPORT |
| 10 | DEPÔT |

N

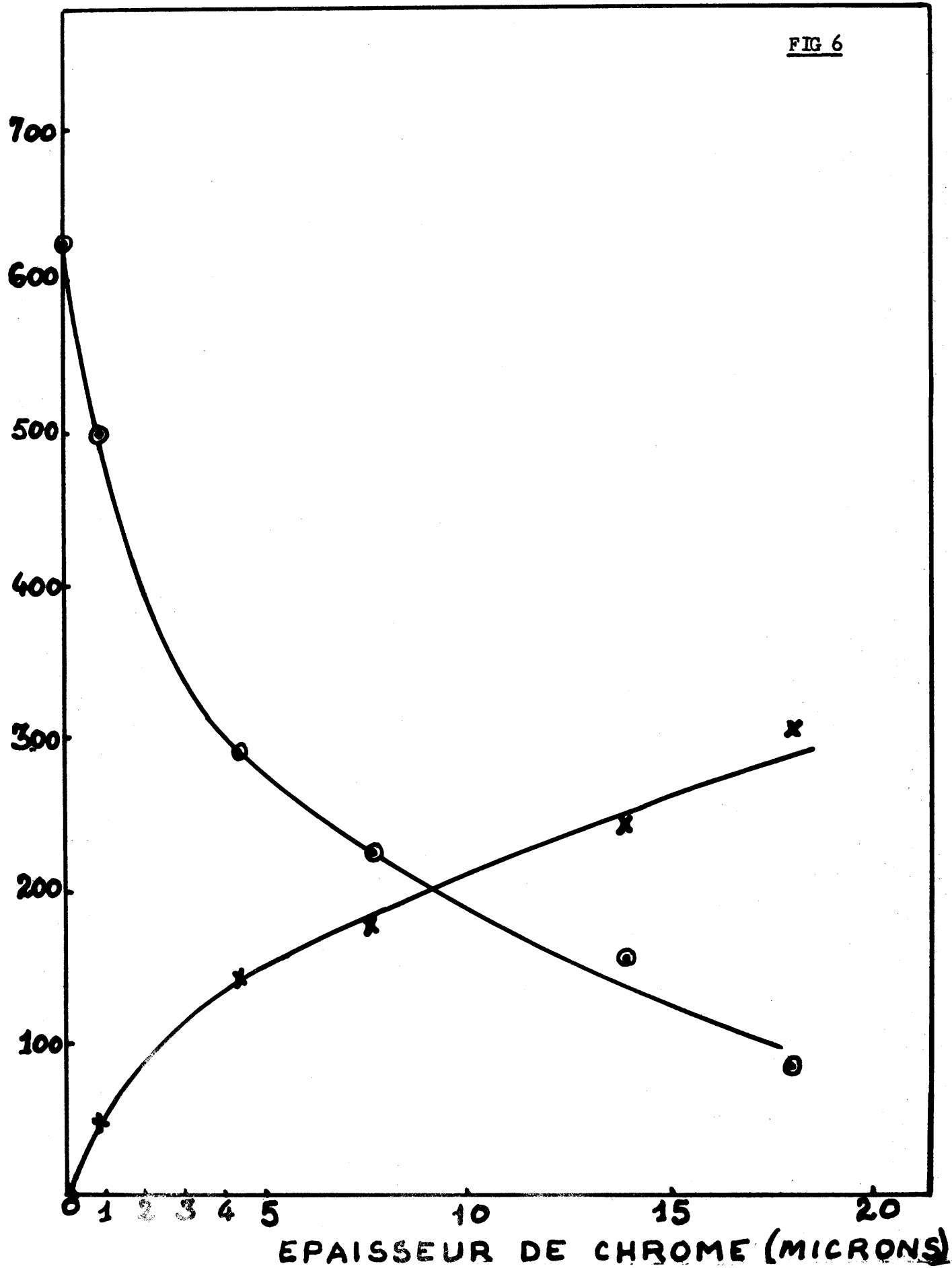
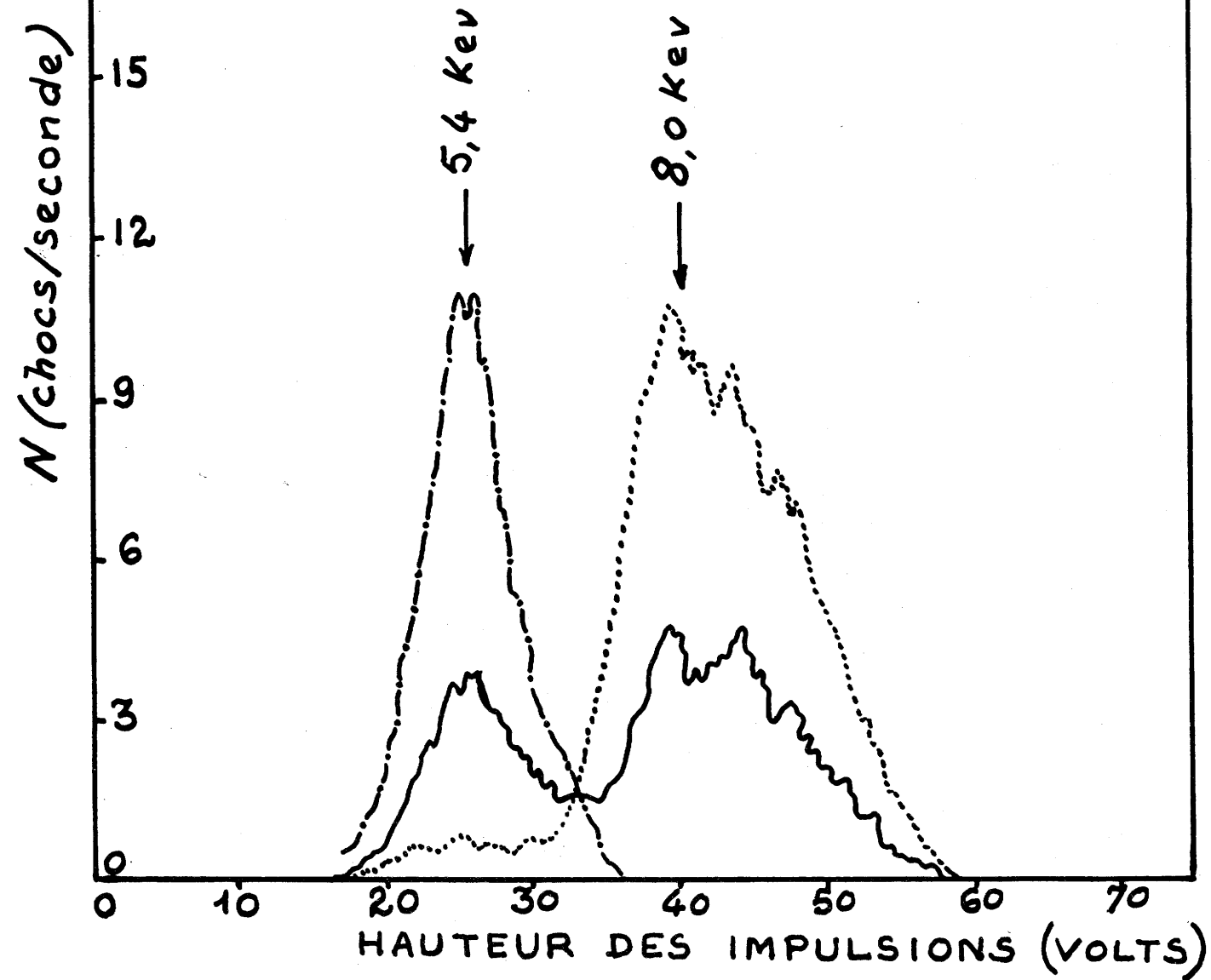


FIG 7



Echanges outremer-Na

avec Ag^+ ()
 Cu^{++} (x)
 Ni^{++} (o)
 Co^{++} (▲)

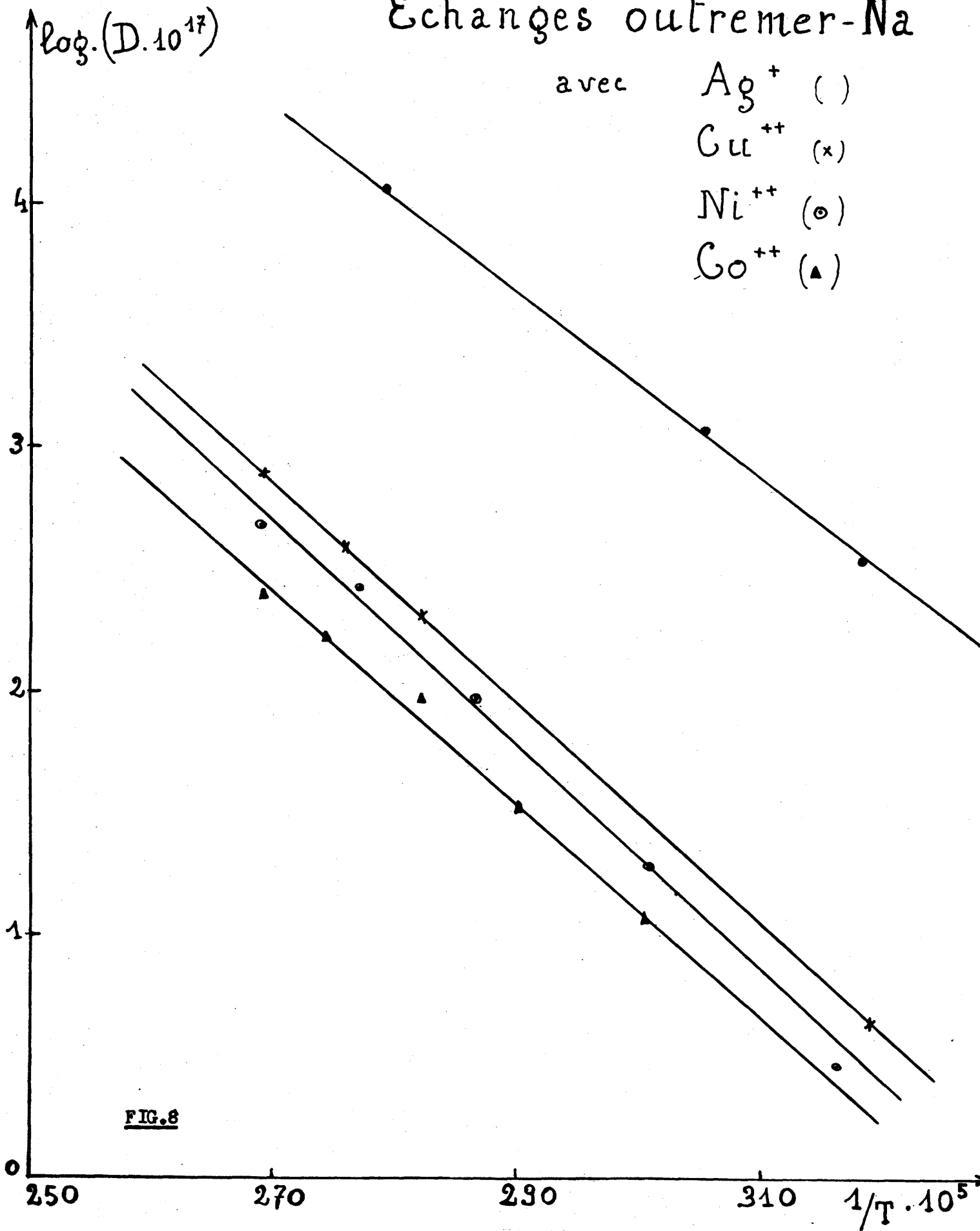


FIG.8

