

Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene

Faculté de Physique



MEMOIRE

Présenté Pour l'obtention du diplôme de Magister en Physique

En : Physique

Spécialité : Sciences Nucléaires et Interaction Rayonnement -Matière

Par : BOUDRA Naziha

Sujet :

**Analyse des éléments polluants dans l'eau de mer
et les sédiments marins par les techniques nucléaires :
PIXE, EDXRF et NAA**

Soutenu publiquement, le 07Avril 2010, à la salle de conférence de la faculté de physique, devant le jury composé de :

M.	M. BELGAID	Professeur à l'USTHB	Président
M.	A.AMOKRANE	Professeur à l'USTHB	Directeur de thèse
M.	A.MELLAH	Directeur de recherche au CRNA	Examineur
Mme.	M.HADDAD	Maître de conférences A à l'USTHB	Examinatrice
M.	M.A BENAMMAR	Maître de conférences A à l'université de BLIDA	Examineur
M.	M.BELAMERI	Chargé de recherche au CRNA	Invité

Tables des matières

INTRODUCTION GENERALE.....	1
----------------------------	---

CHAPITRE I

A.THEORIE DE L'EMISSION X INDUITE ET METHODES D'ANALYSE

IA .1. PRODUCTION DES RAYONS X CARACTERISTIQUES	4
IA. 1.1. Principe.....	4
IA .1.2. Rendement de fluorescence.....	6
IA .1.3. Transitions de COSTER – KRONING.....	7
IA.1.4. Rayons X non caractéristiques.....	8
IA.2. MODES D'IONISATION.....	9
IA.2.1. Excitation par effet photoélectrique.....	9
IA.2.2. Excitation par des particules chargées lourdes.....	11
IA.3.MODELES THEORIQUES.....	12
IA.3.1. Modèle P.W.B.A (Plane Wave Born Approximation).....	12
IA.3.2. Modèle B.E.A. (Binary Encounter Approximation).....	13
IA.3.3. Modèle S.C.A. (Semi- Classical Approximation).....	13
IA.3.4. Modèle E.C.P.S.S.R.....	14
IA.4. ANALYSE QUANTITATIVE.....	15
IA.4.1. Introduction.....	15

IA.4. 2. Analyse basée sur la détection des rayons X.....	16
IA.5. METHODES DES PARAMETRES FONDAMENTAUX.....	23
IA.6. METHODE DES STANDARDS.....	24
IA.6.1. Méthode du standard externe.....	24
IA.6.2. Méthode du standard interne.....	25

B. THEORIE DE L'ACTIVATION NEUTRONIQUE

IB. 1. GENERALITES.....	27
IB. 2. PRINCIPE DE L'ACTIVATION NEUTRONIQUE.....	27
IB. 3. SPECTRE ENERGETIQUE DES NEUTRONS.....	29
IB. 3.1. Neutrons thermiques.....	30
IB. 3. 2. Neutrons épithermiques.....	31
IB. 3.3. Neutrons rapides.....	31
IB.4. ANALYSE QUANTITATIVE.....	32
IB.4.1. Introduction.....	32
IB.4.2. Equation fondamentale de l'activation.....	32
IB.4.3. Méthodes d'analyse quantitative.....	33
IB.4. 3.1. Méthode absolue.....	33
IB.4. 3.2. Méthode comparative.....	34
IB.4.4. Sources d'erreurs.....	34

IB.4.4. 1. Erreurs physiques.....	35
IB.4.4.2. Erreurs chimiques.....	35
IB.4.4.3. Interférences.....	35

CHAPITRE II

ECHANTILLOAGE ET DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

II.INTRODUCTION.....	37
IIA. TECHNIQUES EXPERIMENTALES DE L'ANALYSE PAR EMISSION-X	38
IIA.1. LIEU DE PRELEVEMENT D'ECHANTILLONS MARINS.....	38
IIA.2. METHODES DE PREPARATION DES CIBLES.....	39
IIA.2.1.Méthode de préconcentration chimique par complexation avec Na- DDTc.....	39
IIA.2.1 1.Préparation des filtres.....	39
IIA.2.1.2.Matériels analytiques.....	40
IIA.2.1.3. Réactifs	40
IIA.2.1.4.Préparation des cibles minces.....	40
IIA.2.1.5. Préparation des standards.....	41
IIA.2.2. Méthode de lyophilisation.....	42
IIA.3. CONVERSION DES CONCENTRATIONS DE L'ETAT POUDRE Á L'ETAT LIQUIDE.....	45
IIA.4.DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX	46
IIA.4.1.Sources radioactives (EDXRF).....	46
IIA.4.1.1. Disposition des cibles.....	47
IIA.4.1.2. Détecteur utilisé en XRF.....	47

IIA.4.1.3. Sensibilité du détecteur.....	47
IIA.4.2.Accélérateur et lignes de faisceaux.....	49
IIA.4.2.1.Faisceau	49
IIA.4.2.2. Chambre à réaction.....	50
IIA.4.3. Détecteurs utilisés en PIXE.....	50
IIA.4.3.1. Détecteur Si (Li).....	50
IIA.4.3.2. Détecteur Si: NEW X –PIPS detector, Silicon Drifted Detector (SDD).....	52
IIA.4.4. Electroniques associées.....	53
IIA.4.5.Traitement des spectres expérimentaux.....	53
IIB. ANALYSE PAR ACTIVATION NEUTRONIQUE.....	56
IIB. 1. INTRODUCTION.....	56
IIB. 2. PREPARATION DES CIBLES ET ETALONS.....	56
IIB. 3. DISPOSITIF EXPERIMENTAL.....	56
IIB. 3.1. Réacteur nucléaire de Draria (NUR).....	56
IIB. 3.1.1. Conditions d'irradiation et de mesure.....	57
IIB. 3.1.2. Chaîne de spectrométrie γ	57
IIB. 3.2. Réacteur nucléaire de AIN OUESSARA.....	58
IIB. 3.2.1. Conditions d'irradiation et de mesure au CRNB.....	59
IIB. 3.2.2. Mesure des activités.....	59
IIB. 4. DEPOUILLEMENT DES SPECTRES γ	62

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSIONS

IIIA.1.INTRODUCTION.....	64
IIIA.2. ANALYSE PAR FLUORESCENCE X	66
IIIA.2. 1. Rayons X produits par sources radiatives.....	66
IIIA.2. 2. Rayons X produits par PIXE.....	66
a -Analyse des cibles épaisses d'eau de mer.....	66
b- Analyse des sédiments marins.....	71
C-Analyse des cibles minces d'eau de mer.....	77
IIIA.2. 3. Influence de l'analyse des spectres.....	80
IIIA.2. 3.1. Précision et sensibilité des mesures.....	80
IIIA.2.3.2. Déconvolution des pics superposés.....	81
IIIA.2.3.3. Analyse des pics voisins d'intensités très différentes.....	81
IIIA.2.3.4 .Erreurs sur les grandeurs utilisées pour les calculs.....	82
IIIA.3. CONCLUSION.....	82
IIIB.ANALYSE PAR ACTIVATION NEUTRONIQUE.....	86
IIIB.1.INTRODUCTION	86
CONCLUSION.....	94

CONCLUSION GENERALE

NOMENCLATURE

ANNEXE

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REMERCIEMENTS

Mes remerciements et gratitude vont en premier lieu à mon créateur « ALLAH » SEBHANOU azza wadjal, qui m'a donné la vie, la santé, le fait d'être musulmane, la chance d'étudier et m'a ouvert toutes les portes et m'a guidé dans la vie, un grand amour à « ALLAH » et à notre prophète « MOHAMMED » salla ALLAH alyhi wassalam, notre lumière dans l'obscurité et notre bateau de sauvetage, pour le paradis InchaALLAH.

Mes remerciements, vont par la suite à mon promoteur, le professeur A. AMOKRANE qui a bien voulu accepter de diriger ce travail. Je remercie également le professeur M. BELGAID qui a accepté de présider le jury d'examen et pour les conseils qu'il m'a apportés durant ce travail. Je ne peux omettre de remercier Mr A. MELLAH, directeur de recherche et Directeur Général du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger, pour avoir accepté d'examiner ce travail et pour m'avoir accueillie au CRNA. Que Mme M. HADDAD, maitre de conférences soit remerciée pour avoir accepté d'examiner ce travail et pour ses précieux conseils. Je remercie aussi Mr M.A. BEN AMMAR, maitre de conférences pour m'avoir honorée en acceptant d'examiner ce travail. Enfin, mes remerciements vont à Mr M. BELAMRI, chargé de recherches, invité d'honneur, pour m'avoir permis d'accéder aux laboratoires de la division des techniques nucléaires et réaliser mes travaux de recherches.

Je suis très reconnaissante envers Mr. S.A. Telmoune qui m'a beaucoup aidée et soutenue durant tout mon séjour au CRNA, ainsi qu'à tous ses collègues : Mrs A. Zahri, R. Slimani,, B. Abdelouehab.

Je n'oublierai pas le professeur N. ABDELMJID qui m'a accueillie au laboratoire de Chimie Nucléaire de Strasbourg en France, et m'a offert toute l'aide dont j'avais besoin, ainsi que Mr M. Mesradi à qui je dois des remerciements particuliers pour toute son aide durant mon séjour au C.N.R.S sans oublier toute l'équipe du laboratoire. Ma gratitude va aux membres des services de l'activation neutronique des centres des recherches, C.R.N.D et C.R.N.B.

Mes remerciements vont spécialement à M.ABDESSELAM, Mr M.DJEBARA et Mme Z. Meliani pour leurs conseils et aides permanentes, sans oublier Mr S.ouichaoui, enseignants au laboratoire des sciences nucléaires, de la faculté de physique de l'USTHB, et à tout les collègues du Laboratoire.

Mes vifs remerciements s'adressent à Mme L.OMARI, Mr.A.AZZEBOUCHE, N.Belouadah, pour leurs soutien et aides permanents, sans oublier Melle .C. CHAOUECHE, Mrs Z. IDIRI, A.AMMI, M.MESNOURI de la Division Des Techniques Nucléaires du C.R.N.A.

J'exprime un remerciement particulier à mes très chères copines de la bibliothèque de la faculté de physique, de l'USTHB Nacima, Nacera, Nadia, et du C.R.A.P.C, Karima et Naima, qui m'ont beaucoup aidée et soutenue, sans oublier tout le personnel sans oublier Mme H. BENTARZI directrice de la bibliothèque à la faculté de physique à l'USTHB et ceux qui m'ont aidé au C.N.R.S (France).

Un grand remerciement à Mr ACHAB de la société SEEAL et Mr ZOUAKH de l'institut de la mer « ISMAL».

A la fin, j'adresse mes remerciements à mes copines: Samira, Isma, Amina, les trois Amels de mon laboratoire, Naima sans oublier M'lle S. OURABAH et à tous ceux qui m'ont soutenu moralement, Hocine Dalila, Nadhira et Soumia, Bahia et Zouina.

a tout mes collègues de la promotion de la post graduation en 2007

DEDICACES

Je dédie ce travail spécialement à mon très cher défunt papa AMMAR Rahimahou ALLAH, qui nous a quittés a jamais ça fait un an, il attendait ce jour avec impatience, malheureusement il n'a pas pu assister et partager ma joie, ainsi à ma très chère maman KHEDIDJA qui attendait ce jour avec de grandes prières, à mes frères MOHAMMED et FARID qui étaient toujours présents a mes cotés, à FAROUK, à mes sœurs FARIDA, ASSIA et HAFIDA.

A ma très chère nièce AMINA et mes neveux LIES et YUCEF.

A tous ceux qui m'ont soutenu de près ou de loin à la faculté de physique de Bab Ezzouar et au C.R.N.A et partout.

INTRODUCTION

INTRODUCTION

La pollution de la mer Méditerranée est un problème d'actualité. De part son activité économique importante, le port d'Alger est l'un des points les plus touchés par ce phénomène. Ce travail a été entrepris à des fins d'applications environnementales, il vise à contribuer à l'étude de cette pollution par application de trois techniques analytiques à savoir; l'EDXRF (la fluorescence X par l'énergie dispersive) utilisant les trois sources radioactives ^{55}Fe , ^{109}Cd et ^{241}Am et la N.A.A (Neutron Activation Analysis) comme deux techniques comparatives à la PIXE (l'émission X induite par des particules chargées ou Particle Induced X-Rays Emission), afin de déterminer les éléments polluants. Ces techniques sont non destructives et très utilisées pour l'analyse élémentaire de divers matériaux.

La détermination des concentrations des éléments contenus dans l'eau de mer et surtout les éléments polluants a été faite en deux points de la baie d'Alger plus précisément l'eau de surface à la pêcherie, l'eau et les sédiments marins à 11.4 m de profondeur et à 100m du quai du port d'Alger; afin d'évaluer le degré de pollution en utilisant les techniques nucléaires citées ci-dessus. Le principe de ces méthodes d'analyse consiste en l'observation des effets induits par un rayonnement corpusculaire ou ondulatoire, frappant un échantillon à partir des lois de l'interaction ion-matière. Le développement des techniques nucléaires de microanalyse a été rendu possible grâce, particulièrement, à l'avènement des détecteurs à semi-conducteur de meilleurs performances (résolution et efficacité) et des ordinateurs de plus en plus puissants. Ceci a permis d'améliorer d'une manière significative, la sensibilité des techniques développées autour des installations nucléaires telles que les réacteurs nucléaires ou les accélérateurs de particules. Elles présentent l'avantage d'être multi élémentaires (plusieurs éléments peuvent être dosés simultanément), non destructives, rapides (quelques minutes ou heures) et de bonne sensibilité.

Diverses méthodes ont été utilisées pour l'analyse élémentaire de divers matériaux, l'une des techniques répandues est la PIXE. L'article fondateur de cette technique date de 1970 [JOH-70], dans lequel JOHANSSON et al. ont montré que l'émission de rayons X caractéristiques produits lors du bombardement d'un matériau par des protons de quelques MeV peut être à la base d'une analyse élémentaire très sensible. Dans la majorité des cas, les faisceaux incidents de particules chargées, généralement des protons de 1 à 4MeV, sont produits par des petits accélérateurs (cyclotron, accélérateur Van de Graaf). La PIXE et la XRF ont été utilisées dans l'archéologie [LAH-86, DEM-84], dans des applications médicales [KAU-73; HAS-77],

géologiques [NEK-86], biologiques [GAM-93, SWA-84] et environnementales pour l'analyse d'eau de mer et des sédiments marins [GRA-76, VAN-93, YSH-96, WRO-98, BEN-99, YOU-00]. Les analyses des liquides par la méthode de préconcentration « chimique » ont été expliquées par [VAN-84]. Les analyses qualitatives sont relativement aisées, le développement de méthodes quantitatives se heurte à plus de difficultés. Celles-ci résultent surtout du parcours relativement faible des particules dans la matière. Aux énergies utilisées, la pénétration des protons n'est que de l'ordre de la dizaine de microns. Les analyses seront donc de surface et la précision est très fortement influencée par l'homogénéité des cibles, qu'elles soient minces ou épaisses.

Signalons que dans notre travail, nous avons choisi d'analyser des cibles minces sous forme de dépôt sur filtre millipore et des cibles épaisses, des poudres d'eau de mer et de sédiments marins sous forme de pastilles par les techniques XRF et PIXE. Ces deux dernières sont complémentaires alors que l'activation est une technique différente qui vise également la détermination quantitative et qualitative des éléments contenus dans les échantillons marins notamment les éléments polluants. En activation neutronique, la littérature scientifique a fait état de travaux assez nombreux sur le dosage de certains éléments d'eau de mer [INT-68, ROB-68], mais la plupart de ces travaux relatent seulement la détermination des éléments de périodes longues sans séparation chimique. Dans notre travail, l'échantillon à analyser, mis sous forme de poudres, (après une étape de lyophilisation) a été irradié par des neutrons thermiques. Ces mêmes poudres ont été compactées sous forme de pastilles et analysées par les rayons X (EDXRF et PIXE). De plus lors de l'analyse, nous n'avons pas imposé des conditions expérimentales spécifiques pour favoriser un élément (ou un ensemble d'éléments) mais nous nous sommes intéressés à tous les éléments « accessibles », en particulier, nous n'avons pas pu dosé les radio-isotopes de périodes inférieures à quelques heures.

Le chapitre I, englobe les bases théoriques de la XRF, la PIXE et la NAA ainsi que l'analyse quantitative. Le chapitre II, comporte l'échantillonnage et les dispositifs expérimentaux, alors que le chapitre III comprend les résultats et discussions des trois techniques nucléaires utilisées et une comparaison de nos résultats à ceux d'autres auteurs.

CHAPITRE I

A. THEORIE DE L'EMISSION X INDUITE

L'interaction des rayonnements corpusculaires ou électromagnétiques avec la matière est la base de toutes les méthodes d'analyse que nous utilisons, les résultats de ces interactions peuvent générer soit des :

- Rayons X ou Rayons γ .
- Particules diffusées chargées ou neutres.
- Radio-isotopes.

IA .1. PRODUCTION DES RAYONS X CARACTERISTIQUES

IA. 1.1. Principe

Il existe différentes manières pour induire l'émission d'un rayonnement X d'un atome, elles consistent toutes à irradier l'atome par un rayonnement X, γ , électrons, particules chargées (protons, alphas ou ions lourds). Quand un rayonnement est suffisamment énergétique, il interagit avec l'atome, plusieurs phénomènes peuvent prendre place. Lors de cette interaction, le transfert d'énergie à un électron le fera éjecter de l'atome. La distribution des électrons dans l'atome ionisé est hors équilibre et dans un temps extrêmement court, environ 10^{-15} secondes, retournera dans son état fondamental par la transition des électrons des couches externes aux couches internes, chaque transition s'accompagne de l'émission d'un photon dont l'énergie E_ν est la différence des énergies de liaison des deux couches; figure (-IA.1-).

Divers phénomènes peuvent avoir lieu :

- Des transitions radiatives avec émission d'un rayonnement X caractéristique dont l'énergie est :

$$E_\nu = E_i - E_f \quad (\text{IA-1})$$

où E_f est l'énergie de la couche où est produite la lacune et E_i est l'énergie de la couche d'où provient l'électron du réarrangement, selon que la lacune est produite dans la couche K, L,etc.

- Des transitions non radiatives : lors de l'émission des rayons X, il arrive que ceux-ci ne « sortent » pas tous, ils ont la possibilité par collision d'expulser un électron plus périphérique, qui est l'électron AUGER, ce phénomène est appelé « EFFET AUGER ».

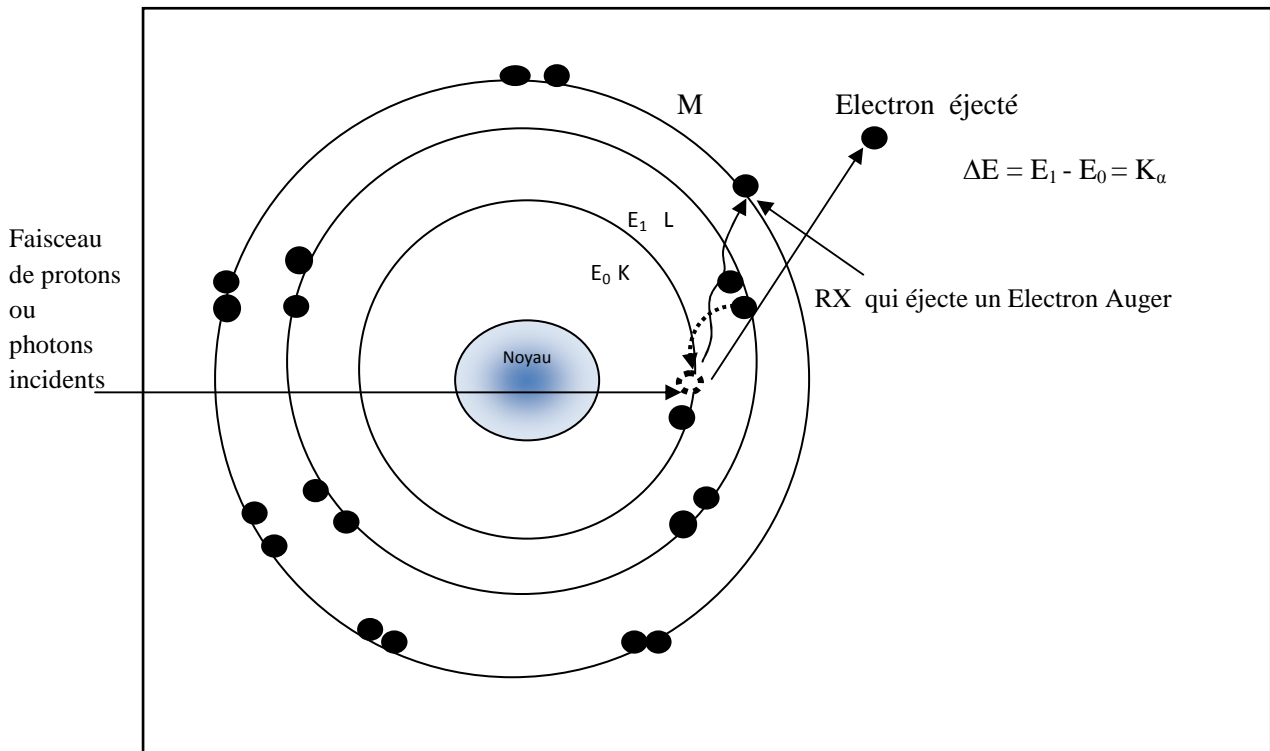


Figure- IA.1- : Production des rayons X et effet Auger

L'énergie de cet électron est caractéristique du matériau étudié, elle peut donc servir à caractériser la composition du matériau, son énergie est donnée par :

$$E_A = (E_i - E_f) - E_M \quad (\text{IA-2})$$

Avec E_M énergie de liaison de la couche d'où est expulsé l'électron Auger.

Toutes les transitions électroniques ne sont pas équiprobables; celles "permises" sont d'origine dipolaires électriques et représentées sur la figure (-IA.2-) obéissent aux règles de sélection quantiques :

$$\Delta n \geq 1, \Delta l = \pm 1, \Delta j = 0, \pm 1 \quad (\text{IA-3})$$

où n désigne le nombre quantique principal, l et j sont respectivement les nombres quantiques associés aux moments angulaires orbitaux et totaux de l'électron.

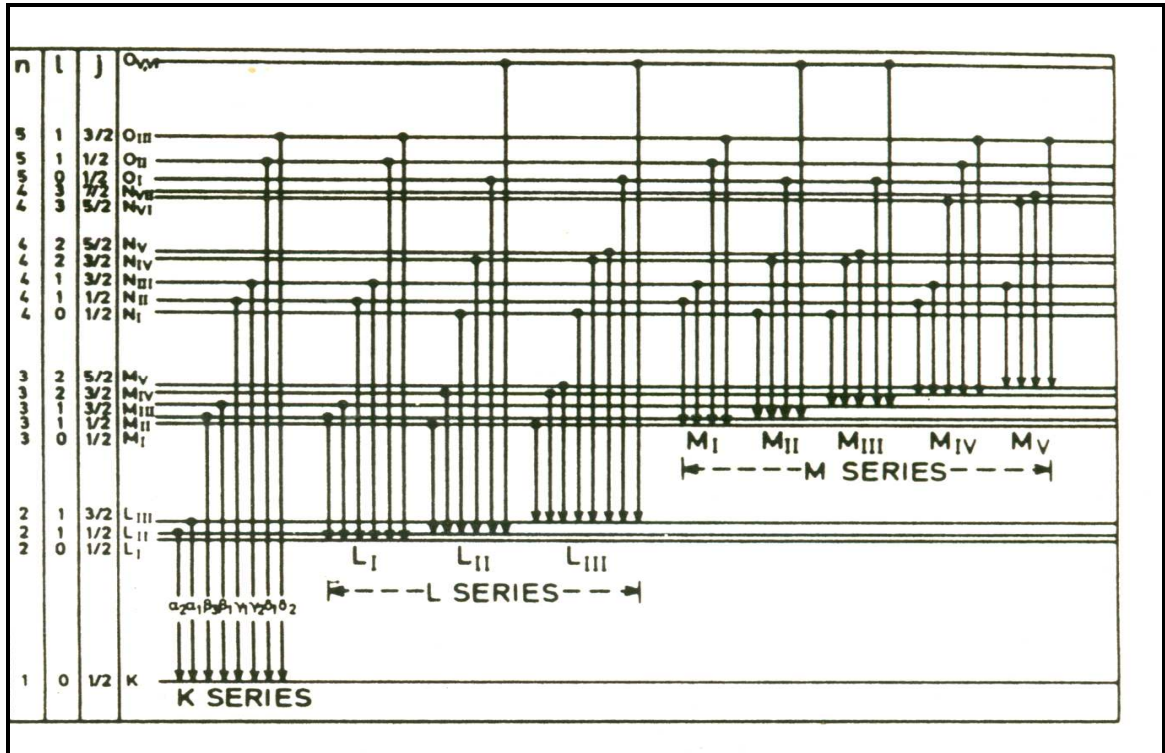


Figure -IA .2-: Transitions permises et raies X associées [JOH-88]

IA .1.2. Rendement de fluorescence

Une des conséquences de l'effet Auger est que l'intensité des raies X n'est pas aussi grande que pouvait le laisser prévoir le nombre de lacunes créées dans les différentes couches, on définit alors le rendement de fluorescence « ω » qui est la probabilité pour qu'une lacune créée dans une couche soit comblée par une transition radiative ; si on désigne par N le nombre initial des lacunes électroniques, par N_x et N_A les nombres de rayons X et d'électrons Auger émis, on a

$$\omega = \left(\frac{N_x}{N_x + N_A} \right) = \left(\frac{N_x}{N} \right) \tag{IA-4}$$

En réalité, la relation précédente n'est simple que pour la couche K qui ne comporte qu'un seul niveau et dont le rendement de fluorescence est représenté sur (figure -IA.3-) :

$$\omega_K = \left(\frac{N_{xK}}{N_K} \right) \tag{IA-5}$$

Où N_{xK} est le nombre de raies K émises pour N_K lacunes produites, pour les autres couches la situation est plus complexe. Nous examinons ci-après le cas de la couche L.

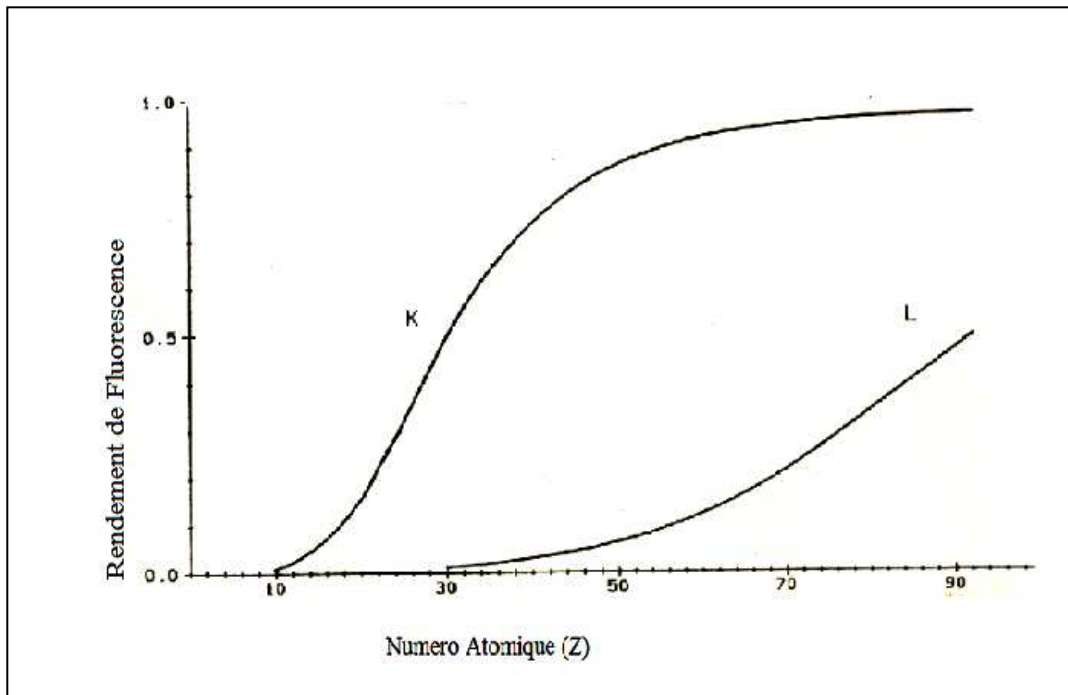


Figure -IA.3- : Rendement de Fluorescence des couches K et L [JOH-88]

IA .1.3. Transitions de COSTER - KRONING

La couche L comporte trois niveaux L_1 , L_2 , L_3 pour lesquelles l'expression (IA-5) s'applique séparément. Cette définition pose toutefois deux difficultés :

➤ il est impossible d'ioniser toujours un niveau exclusivement, les mesures conduisent à un rendement moyen de fluorescence $\overline{\omega_L}$ dépendant du mode d'ionisation. Les rendements ω_1 , ω_2 , ω_3

de L_1 , L_2 et L_3 ne sont pas forcément égaux, le rendement mesuré est donc lié à la distribution des lacunes initiales dans les trois niveaux.

➤ Des transitions « non – radiatives » peuvent avoir lieu entre les niveaux de même couche et conduire à un déplacement de lacunes, ce sont les transitions dites de «Coster-Kroning». En effet, une lacune dans le niveau L_1 peut être renvoyée au niveau L_2 (ou L_3) avant qu'elle ne soit comblée par un électron d'une couche externe.

La distribution initiale des lacunes entre les trois niveaux L_i s'en trouve modifiée et il est nécessaire de tenir compte de cet effet.

$\overline{\omega_L}$ est alors une combinaison linéaire des rendements ω_i et de la distribution des lacunes résultants des transitions de Coster-Kroning

$$\overline{\omega_L} = v_1 \omega_1 + v_2 \omega_2 + v_3 \omega_3 \quad (\text{IA-6})$$

Avec $v_1 + v_2 + v_3 \geq 1$, au moins une lacune (IA-7)

$\overline{\omega_L}$ est une combinaison linéaire de la distribution des lacunes initiales N_i et des coefficients v_i .

$$\overline{\omega_L} = N_1 v_1 + N_2 v_2 + N_3 v_3 \quad (\text{IA-8})$$

Avec $N_1 + N_2 + N_3 = 1$ (IA-9)

Les coefficients v_i et N_i sont reliés par :

$$v_1 = N_1 \quad (\text{IA-10})$$

$$v_2 = f_{12} N_1 + N_2 \quad (\text{IA-11})$$

$$v_3 = (f_{13} + f_{12} f_{23}) N_1 + f_{23} N_2 + N_3 \quad (\text{IA-12})$$

où f_{ij} est la probabilité des transitions de Coster-Kroning entre les niveaux L_i et L_j . A partir des expressions précédentes, apparaît la définition du rendement de fluorescence moyen qui sera la somme des taux de transition à partir des couches externes vers un niveau L_i . Des tables donnant le rendement de fluorescence et les probabilités de transitions de Coster-Kroning ont été établies par Krause [KRA-79].

IA.1.4. Rayons X non caractéristiques

- Un faisceau de particules tombant sur une cible solide produit un fond continu de rayons X non caractéristique, l'importance de ce fond peut limiter la sensibilité des analyses car celle – ci diminue lorsque le fond augmente. La principale contribution au bruit de fond en PIXE provient du Bremsstrahlung associé non à la décélération des protons mais plutôt aux électrons éjectés suite à des collisions inélastiques.

En effet, l'intensité du Bremsstrahlung primaire émis par une particule chargée est proportionnelle au carré de sa décélération. Comme les forces coulombiennes sont les mêmes pour les protons et les électrons mais que la masse diffère d'un facteur 1836, l'intensité du Bremsstrahlung primaire est négligeable par rapport à celui produit par un faisceau d'électrons.

Le Bremsstrahlung des électrons secondaires (BES) est émis quand un électron éjecté est freiné par le champ coulombien des noyaux atomiques des éléments de l'échantillon. Pour une collision frontale entre un ion de masse M_p d'énergie E_p et un électron libre, l'énergie cinétique maximale T_m qui peut être transmise à l'électron est :

$$T_m = 4(m_e/M_p) E_p \quad (\text{IA-13})$$

Nous présentons dans la figure ci-dessous, des raies X caractéristiques et le bruit de fond sous forme de raies X non caractéristiques

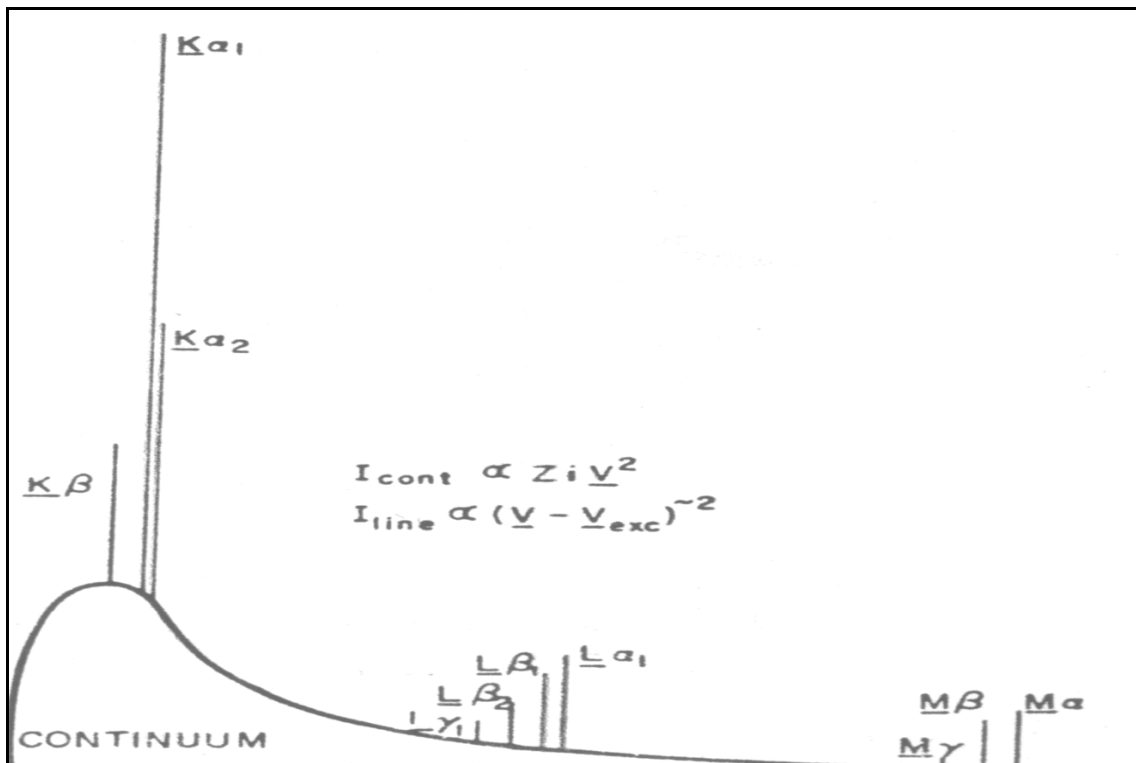


Figure -IA .4: Raies caractéristiques et non caractéristiques dans un spectre de rayons X [BER-80]

IA.2. MODE D'IONISATION

La fluorescence X, se fait par irradiation du spécimen soit par le rayonnement d'un tube à rayons X ou d'une source radioactive (EDXRF) ou soit par des particules chargées (PIXE).

IA.2.1. Excitation par effet photoélectrique

L'effet photoélectrique représente l'interaction d'un photon d'énergie $h\nu$ avec un électron lié, au cours de laquelle le photon disparaît et l'électron est éjecté avec une énergie cinétique.

$$E_{cc} = h\nu - E \text{ (Liaison)} \quad (\text{IA-14})$$

Il apparait que le processus n'est possible que pour les photons dont l'énergie est supérieure à l'énergie de liaison de l'électron sur son orbite. Le réarrangement électronique qui s'en suit donne les rayons X. La plupart des études tant théoriques qu'expérimentales ont surtout concerné la couche K pour les éléments légers, l'hypothèse de base est l'approximation d'un électron en mouvement dans un champ coulombien. Les mesures qui ont été déjà faites jusqu'à présent rapportent en général un accord satisfaisant avec la théorie [BHA-81, SCO-79]. La section efficace de l'effet photoélectrique est obtenue pour une raie $K\alpha$ donnée par :

$$\sigma_{K\alpha} = \left(1 - \frac{1}{r_k}\right) \omega_k g_k \mu(E) \quad (\text{IA-15})$$

Où

$(1-1/r_k)$: est la probabilité d'excitation du niveau K, r_k étant l'amplitude du saut d'absorption

ω_k : le rendement de fluorescence de la couche K.

g_k : la probabilité d'émission d'une raie d'énergie donnée ($K\alpha$ par exemple).

$\mu(E)$: le coefficient d'absorption massique de la cible pour la raie excitatrice d'énergie E.

La relation (IA-14) montre que la section efficace présente un maximum lorsque l'énergie de la raie excitatrice est voisine mais légèrement supérieure à l'énergie du saut d'absorption. L'essor connu par ce modèle d'excitation, durant la dernière décennie est une conséquence de l'élaboration de sources radioactives de longues périodes. L'avantage de ces sources réside dans le caractère quasi monochromatique du rayonnement émis, en plus de leur faible coût et de la simplicité du dispositif expérimental. La fluorescence X peut être induite par des sources radioactives émettrices de gammas ou de X.

Lorsque les énergies de ces rayonnements sont situées dans des domaines appropriés, ils peuvent être utilisés pour exciter les cibles.

Les isotopes les plus utilisés avec leurs caractéristiques sont portés dans le tableau -IA.1- :

Radio-isotopes	Périodes	Désintégration	Rayonnement produit	E (keV)
^{55}Fe	2.6 ans	$^{55}\text{Fe} (e, \gamma) ^{55}\text{Mn}$	Raies K du Mn	5.9 et 6.4
^{109}Cd	453 J	$^{109}\text{Cd} (e, \gamma) ^{109}\text{Ag}$	Raies K d' Ag Raie γ	22 et 25 88
^{241}Am	451 ans	$^{241}\text{Am} \rightarrow ^{237}\text{Np} + \alpha$	Raies L du Np Raies γ	11-22 26 et 59.9

Tableau -IA.1- Sources radioactive utilisées en EDXRF et leurs caractéristiques

IA.2.2. Excitation par des particules chargées lourdes

Historiquement les rayons X ont été produits par l'impact d'électrons sur un matériau. En remplaçant les électrons par des particules chargées (protons, alpha, ..., etc.), on obtient le même phénomène, avec un bruit de fond (bremsstrahlung plus faible); les théories de l'ionisation se classent en deux catégories. Les processus physiques correspondants dépendent de deux paramètres :

- Le rapport Z_1/Z_2 entre les numéros atomiques de l'ion incident et de l'atome cible.
- Le rapport V_1/V_2 entre la vitesse de l'ion incident et la vitesse de l'électron susceptible d'être éjecté. Les définitions « classiques » donnent :

$$\frac{V_1}{V_2} \approx 6.3 \left(\frac{E_1}{M_1} \right)^{1/2} \frac{n}{Z_2} \quad (\text{IA-16})$$

où E_1 , M_1 sont respectivement l'énergie en (MeV) et la masse en (UMA) de l'ion incident, n est le nombre quantique principal associé à la couche considérée.

- Pour $Z_1/Z_2 \geq 1$ et pour des ions de faibles vitesses, l'ionisation peut résulter de l'interaction des cortèges électroniques des deux particules (projectile et cible). La condition sur l'énergie incidente dans ce cas est :

$$V_1/V_2 \leq 1 \quad (\text{IA-17})$$

• Pour $Z_1/Z_2 \leq 1$ et pour des vitesses élevées, l'ionisation est régie par le mécanisme coulombien; l'électron est attiré par le champ électrique du noyau incident et est éjecté de son orbite. Ce mécanisme s'adresse aux ions incidents assimilables à des charges ponctuelles.

IA.3.MODELES THEORIQUES

Plusieurs modèles théoriques ont été proposés pour rendre compte de l'ionisation des couches électroniques internes par des particules lourdes. Ils sont en général désignés par les initiales des approximations utilisées par les auteurs respectifs. Les principaux modèles sont :

- Le modèle Plane Wave Born Approximation (P.W.B.A) développé par Merzbacher et Lewis ; [MER-58].
- Le modèle Binary Encounter Approximation (B.E.A) de Garcia [GAR-70].
- Le modèle Semi Classical Approximation (S.C.A) de Hansteen et Mosebeck [HAN-73].
- Le modèle développé à partir du modèle PWBA corrigé par les effets de la perte d'énergie (E), de la déflexion coulombienne (C), de l'énergie de liaison (PSS) Perturbed Stationary State Approximation et relativiste (R) (E.C.P.S.S.R) proposé par Brandt et Lapicki [BRA-74].

Ces modèles ont tous connu des développements ultérieurs, en particulier pour tenir compte des effets relativistes [BRA-81]. L'accord entre la théorie et l'expérience est en général excellent dans des domaines de validité respectifs des différents modèles.

IA.3.1. Modèle P.W.B.A (Plane Wave Born Approximation)

Dans ce modèle, la particule incidente est assimilée à une onde plane avant et après l'interaction. Les fonctions d'onde associées sont assimilées aux fonctions d'ondes d'atomes hydrogénéoïdes. L'approximation de Born consiste à admettre que le potentiel d'interaction entre la particule et l'atome cible est négligeable devant l'énergie du projectile c'est-à-dire :

$$2 Z_1 Z_2 e^2 \ll \hbar V_1 \quad (\text{IA-18})$$

Par ailleurs, la polarisation des orbites électroniques de l'atome cible par la charge positive du projectile doit être négligeable. Ce qui suppose une charge faible, par rapport à la charge du noyau cible. Le modèle s'applique donc tout spécialement à des particules légères (protons et alphas) incidentes sur des atomes lourds. Merzbacher et Lewis [MER-58] montrèrent alors qu'en première approximation, la section efficace d'ionisation de la couche K est donnée par l'expression :

$$\sigma_k = 2^{20} Z_1^2 a_0^2 (m/M_1)^4 E_1^4 / Z_2^{12} \quad (\text{IA-19})$$

m et M_1 sont respectivement les masses de l'électron et du projectile, a_0 est le rayon de Bohr de l'atome d'hydrogène, et E_1 l'énergie de la particule incidente.

Dans cette expression, apparait la variation de la section efficace en E_1^4/Z_2^{12} . Généralement, les sections efficaces d'ionisation calculées selon l'approximation de Born sont en bon accord avec les sections efficaces expérimentales. Les écarts les plus importants s'observent pour des projectiles de faible énergie et pour les cibles de numéro atomique très élevé.

IA.3.2. Modèle Binary Encounter Approximation (B.E.A)

Ce modèle a été développé par Garcia [GAR-70], l'ionisation est attribuée à un échange direct d'énergie entre le projectile et un électron libre, le rôle du noyau de l'atome cible étant d'assurer une distribution moyenne des quantités de mouvement des électrons. De là, le nom de Binary Encounter Approximation. Le modèle présente l'avantage de permettre la représentation des sections efficaces sous forme d'une courbe universelle correspondant à la relation :

$$E_K^2 \sigma_k = Z_1^2 f(E_1/\lambda E_K) \quad (\text{IA-20})$$

où : - E_K est l'énergie de liaison en MeV de la couche K.

- σ_k est la section efficace d'éjection d'un électron de la couche K d'un atome cible.
- λ est le rapport entre la masse du projectile et celle de l'électron.
- E_1 et Z_1 sont l'énergie et le numéro atomique de l'ion incident.
- f est une fonction qui dépend de λ , E_1 et E_K

IA.3.3. Modèle Semi- Classical Approximation (S.C.A)

Ce modèle est une approche simple visant à compenser les insuffisances du modèle P.W.B.A. Dans le domaine des faibles énergies, les deux modèles précédents présentent des écarts importants avec les valeurs expérimentales.

C'est pour pallier à ces difficultés que [BAN-59 ; HAN-70] ont proposé un modèle tenant compte de la déflexion coulombienne du projectile dans le champ du noyau cible, en considérant la dépendance de la section efficace en fonction du paramètre d'impact, ceci ayant été négligé auparavant. Le mouvement du projectile aura une trajectoire hyperbolique ce qui implique un

traitement classique alors que l'interaction particule-électron lié est traitée à l'aide de la mécanique quantique. La condition nécessaire pour la validité de ce modèle est :

$$2 Z_1 Z_2 e^2 \gg \hbar V_1 \quad (\text{IA-21})$$

IA.3.4. Modèle E.C.P.S.S.R

Ce modèle a été développé par Basbas et al. [BAS-73] et Brandt et Lapicki [BRA-74] dans le but d'améliorer l'accord entre l'expérience et la théorie. Il consiste à prendre en considération quelques effets correctifs non pris en compte dans le modèle P.W.B.A., il s'agit de :

- l'effet de déflexion coulombienne du projectile dans le champ du noyau cible comme pour le modèle S.C.A.
- l'augmentation des énergies de liaison des électrons due à la présence du projectile lent au voisinage de la couche atomique durant le temps d'interaction.
- l'effet relativiste en utilisant des fonctions d'ondes relativistes pour l'électron orbital au lieu des fonctions d'ondes non relativistes, notamment pour les atomes lourds.
- l'effet de la perte d'énergie à faible vitesse du projectile. En raison de toutes ces corrections, ce modèle conduit actuellement au meilleur accord avec les résultats expérimentaux. Il a servi de base aux tables de sections efficaces d'ionisation des niveaux K et L établies par COHEN et HARRIGAN [COH-85].

$$\sigma^{\text{ECSSR}} = C_K(x) \sigma^{\text{EPSSR}} = C_K(x) F_K(z_K) \sigma^{\text{PSSR}} \quad (\text{IA-22})$$

$$\text{où } C_K \text{ est le facteur coulombien } C_K(x) = 9 \exp(-x) / (9+x) \quad (\text{IA-23})$$

$$\text{avec } x = 2\pi d_{0K} \zeta_K / (z_K (1+z_K)) \quad (\text{IA-24})$$

• ζ_K est le facteur de correction de l'énergie de liaison /polarisabilité tel que

$$\zeta_K = 1 + 2 Z_1 (G_K - H_K) / (Q Z_2) \quad (\text{IA-25})$$

G_K et H_K sont des fonctions calculées par un programme informatique, voir [BEN-90].

F_K est un facteur de correction pour la perte d'énergie, il est donné par :

$$F_K = (9 z_K - 1) (1 + (1 + z_K)^9 + (9 z_K + 1)(1 - z_K)^2) / 2^{12} \quad (\text{IA-26})$$

$$Z_K = \sqrt{(1 - U_K M_1 / (\lambda E_1))} \quad (\text{IA-27})$$

σ^{PSSR} est la section efficace d'ionisation donnée par l'approximation de l'état stationnaire perturbé basé sur le modèle P.W.B.A corrigé par l'effet relativiste. Elle est donnée par :

$$\sigma^{\text{PSSR}} = \sigma_0 F (\eta^R / (\theta \zeta)^2 / (\theta \zeta)) \quad (\text{IA-28})$$

où, η est le paramètre réduit de la vitesse relativiste

θ est l'énergie de liaison réduite de l'électron

σ_0 est la section efficace de Bohr

Les différents modèles théoriques sont en général en bon accord avec l'expérience dans les domaines de validités définis. Ce qui est intéressant et **qui** a conduit aux applications analytiques; c'est la valeur élevée des sections efficaces d'ionisation et leur variation monotone en fonction du numéro atomique des atomes cibles. Une importante comparaison quantitative entre diverses théories et les mesures de section efficaces pour des protons est donnée par Helmut Paul [HEL-82].

IA.4. ANALYSE QUANTITATIVE

IA.4.1. Introduction

En général, l'analyse qualitative ne présente pas de difficulté, les éléments présents dans l'échantillon sont identifiés par l'intermédiaire des rayons X caractéristiques ou des rayons γ résultants des réactions nucléaires connues. Nous remarquons bien que dans le premier cas, l'identification de l'élément est immédiate alors dans le second, elle se fait par l'intermédiaire d'un isotope. L'analyse quantitative est plus difficile puisque, elle consiste en la détermination des quantités d'éléments présents dans un échantillon. Elle implique la connaissance de l'intensité du pic gamma ou pic X caractéristique de l'élément recherché, en tenant compte à la fois du ralentissement du projectile dans la cible, de l'absorption des radiations émises dans la matière et des sections efficaces des réactions observées.

IA.4. 2. Analyse basée sur la détection des rayons X

L'analyse peut porter sur des cibles minces ou des cibles épaisses. Une cible est dite mince si elle satisfait aux conditions suivantes :

- La perte d'énergie de la particule incidente est négligeable ; la section efficace de production de raies X dans la cible est alors constante.
- L'auto absorption des raies X de l'élément à analyser est négligeable.

Considérons le cas d'une cible mince irradiée avec un faisceau de photons ou de protons d'énergie E.

, N_{xj} est donné par la relation :

$$N_{xj} = I_0 n_j \Delta X \sigma_{xj}(E) \quad (\text{IA-29})$$

où :

- I_0 est le flux des photons ou protons tombant sur la cible.
- $\sigma_{xj}(E)$ est la section efficace de production de la raie X_j à l'énergie incidente E.
- n_j est le nombre d'atomes de l'élément j par unité de volume, (concentration).
- ΔX est l'épaisseur de la cible.

Dans notre cas, N_{xj} , I_0 , n_j , ΔX et $\sigma_j(E)$ sont respectivement exprimés en $s^{-1} \text{ cm}^{-2}$; $s^{-1} \text{ cm}^{-2}$; cm^{-3} ; cm et cm^2 .

En fait, pour une raie X détectée dans un angle solide Ω par un détecteur d'efficacité ϵ_j est partiellement absorbée entre la cible et le détecteur, le nombre d'événements par unité de temps et de surface, devient :

$$N'_{xj} = I_0 n_j \Omega/4\pi \Delta x \epsilon_j \sigma_{xj}(E) \exp(-\sum \mu_j x_j) \quad (\text{IA-30})$$

où

- μ_j est le coefficient linéaire d'absorption d'un écran j placé entre le détecteur et la cible.
- x_j est l'épaisseur de l'absorbant j.

La mesure de N'_{xj} permet donc le calcul de n_j à condition que les autres facteurs de l'expression (IA-30) soient connus ou puissent être déterminés.

Dans le cas de cibles épaisses, les effets négligés précédemment doivent être pris en compte, en particulier le ralentissement des particules chargées incidentes dans la matière, entraînant la variation de la section efficace et l'absorption des rayons X produits par la matière située entre le site de la production et la surface de la cible.

Le principe de calcul consiste à considérer une couche mince d'épaisseur dx située à une profondeur x dans la cible et à calculer le rendement de rayons X émis dans la direction du détecteur ; un schéma explicatif est donné sur la figure -IA.5-

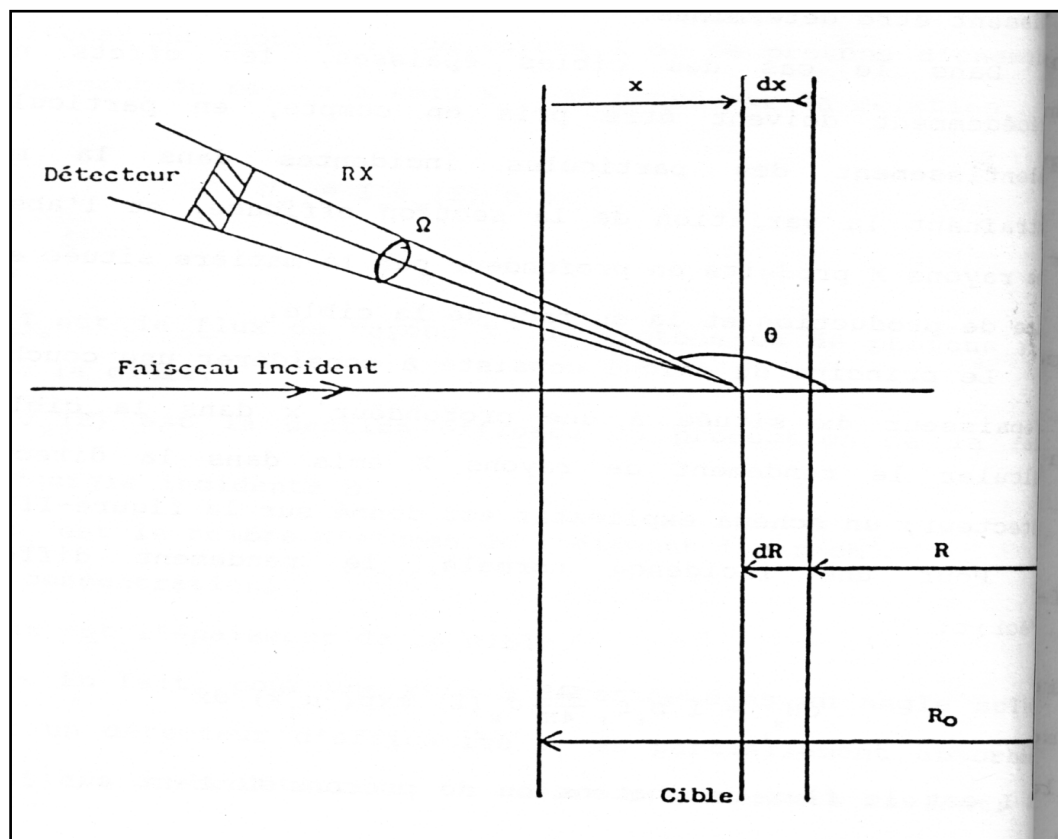


Figure -IA.5- Schéma de principe de la détection des rayons X produits dans une cible épaisse par un faisceau de particules [GAM-94]

Pour une incidence normale, le nombre de rayons X détectés par unités de temps et de surface pour une épaisseur dx s'écrit :

$$dN_{xj} = I n_j \Omega/4\pi \epsilon_j \sigma_{xj}(E) \exp(-\mu_j x) dx \quad (IA-31)$$

ou' I est le flux incident tombant sur la cible élémentaire d'épaisseur dx .

Dans le cas d'excitation par proton (PIXE), nous supposons que le nombre de protons reste constant tout au long du parcours :

$$I = I_0 \tag{IA-32}$$

Ce qui n'est pas le cas pour l'excitation par photons (XRF) :

$$I = I_0 \exp (-\mu_0 x) \tag{IA-33}$$

μ_0 est le coefficient linéaire d'absorption de la matrice pour la radiation incidente.

En XRF, la section efficace de production de rayons X est constante. L'intégration de l'expression (IA-31), où l'on a remplacé I par son expression donnée par (IA-33), conduit alors à :

$$N_{X_j} = \frac{\Delta x}{\mu_0 + \mu_j} I_0 n_j \epsilon_j \sigma_{pij}(E_0) \frac{\Omega}{4\pi} \tag{IA - 34}$$

En PIXE [WAK-95], la section efficace varie en fonction de l'énergie des protons, donc en fonction de la profondeur de pénétration par conséquent :

$$dN_{ij} = \left(\epsilon_i \frac{\Omega}{4\pi} \right) \left(e^{-\frac{\mu_i \rho r \cos\theta_e}{\cos\theta_s}} \right) \left(\frac{\sigma_{pij} Q C_j N_a \rho}{e A_j} dr \right) \tag{IA-35}$$

Les trois termes entre parenthèses se référant respectivement à la détection, la transmission par l'échantillon et à la production des rayons X, par la suite on appellera T (le terme de transmission). La signification des différents facteurs est la suivante :

r : parcours des protons dans l'échantillon : $x = r \cos\theta$

θ_e : angle entre la direction du faisceau incident et la normale à l'échantillon.

θ_s : angle de sortie des rayons X relatif à la normale à l'échantillon.

ϵ_i : efficacité du détecteur pour l'énergie de la raie i.

Ω : angle solide sous-tendu par le détecteur.

C_j, A_j : concentration pondérale et masse atomique de l'élément j (en ppm).

N_a : nombre d'Avogadro.

Q/e : nombre de protons incidents.

$\sigma_{pij}(E(r))$: section efficace de production pour la raie Xi de l'élément j, à l'énergie E des protons après un parcours r.

ρ : densité volumique de la cible.

μ : coefficient d'absorption massique de la cible pour la raie j. les coefficients élémentaires ayant une structure additive, ont été calculés pour les éléments majeurs, on aura pour un échantillon composé de k éléments.

$$\mu = \sum_k C_k \mu_{kj} \quad (\text{IA-36})$$

Si la cible est une couche mince, il est possible d'utiliser directement l'expression (IA-35) en assimilant le terme d'absorption T à 1. Dans le cas contraire une intégration le long du parcours des protons est nécessaire. Dans le cas de cibles «épaisses», c.-à-d. d'épaisseur supérieure au parcours du proton.

$$N_{ij}' = \frac{Q C_j N_A \varepsilon_i \Omega \rho}{\varepsilon A_j 4\pi} \int_0^R \sigma_{pij} T_i dr \quad (\text{IA-37})$$

$$N_{ij}' = \frac{Q C_j N_A \varepsilon_i \Omega \rho}{\varepsilon A_j 4\pi} \int_{E_0}^0 \sigma_{pij} \frac{T_i}{S} dE \quad (\text{IA-38})$$

La valeur de l'intégrale est calculée numériquement, N_{ij} désigne la surface du pic correspondant à la raie i de l'élément j. Dans la pratique, un calcul des concentrations par standard externe ou standard interne est préférable au calcul absolu. Cela permet souvent de limiter les incertitudes expérimentales sur Q et ε et les imprécisions sur les paramètres fondamentaux (σ , ...etc.).

L'expression (IA-38) n'est pas intégrable aisément et nécessite donc un traitement approprié, pour résoudre ce problème, plusieurs procédés ont été proposés [BAU-78 ; AHL-77; LAG-83]. Le principe de base [LAG-83], consiste à découper la cible épaisse en une succession de couches minces dans lesquelles $\sigma_x(E_x)$ peut être considérée comme constante. Ensuite, les rendements en rayons X des diverses couches sont calculés et additionnés en tenant compte de l'atténuation du rayonnement X et le ralentissement des protons dans les couches précédentes. Les différences entre les diverses méthodes résident dans la définition des épaisseurs des couches.

Dans ce travail, nous avons adopté la méthode proposée par [BAU-78], dans laquelle les épaisseurs dx_1 sont constantes, correspondent à une perte d'énergie du faisceau variable, voir figure-IA.6. La cible épaisse est assimilée à une succession de couches minces d'épaisseur :

$$\Delta X = X_{l+1} - X_l = \text{cst} \quad (\text{IA-39})$$

Dans une tranche l, les valeurs adoptées pour l'énergie dans le calcul sont celles prises au centre de chaque tranche :

$$E_l = \frac{1}{2} (E(X_l) + E(X_{l+1})) \quad (\text{IA-40})$$

$$[\sigma_j]_{X_l}^{X_{l+1}} = \sigma_j(E_l) \quad (\text{IA-41})$$

où, l désigne le numéro de tranche et j un élément de la cible.

Dans ces conditions, le nombre de rayons X par unité de temps et unité de surface, de l'élément j émanant de la l^{ième} tranche dans la direction du détecteur est :

$$\left(\frac{dN_{X_j}}{dx} \right)_l = I_0 C_j \frac{\Omega}{4\pi} \sigma_j(E_l) \exp\left(-\frac{\mu_j x}{\cos\theta}\right) \quad (\text{IA-42})$$

- θ est l'angle formé par la direction du détecteur et le faisceau (135°) en PIXE.

- $\mu_j(E_{X_j})$ est le coefficient massique d'absorption de la cible pour la raie j.

Pour une cible composée de n éléments :

$$\mu_l(E_{X_l}) = \sum_{j=1}^n C_j \mu_j(E_{X_l}) \quad (\text{IA-43})$$

Avec C_j la fraction massique d'un élément j de la cible et $\mu_j(E_{X_l})$ son coefficient d'absorption pour

la raie considérée.

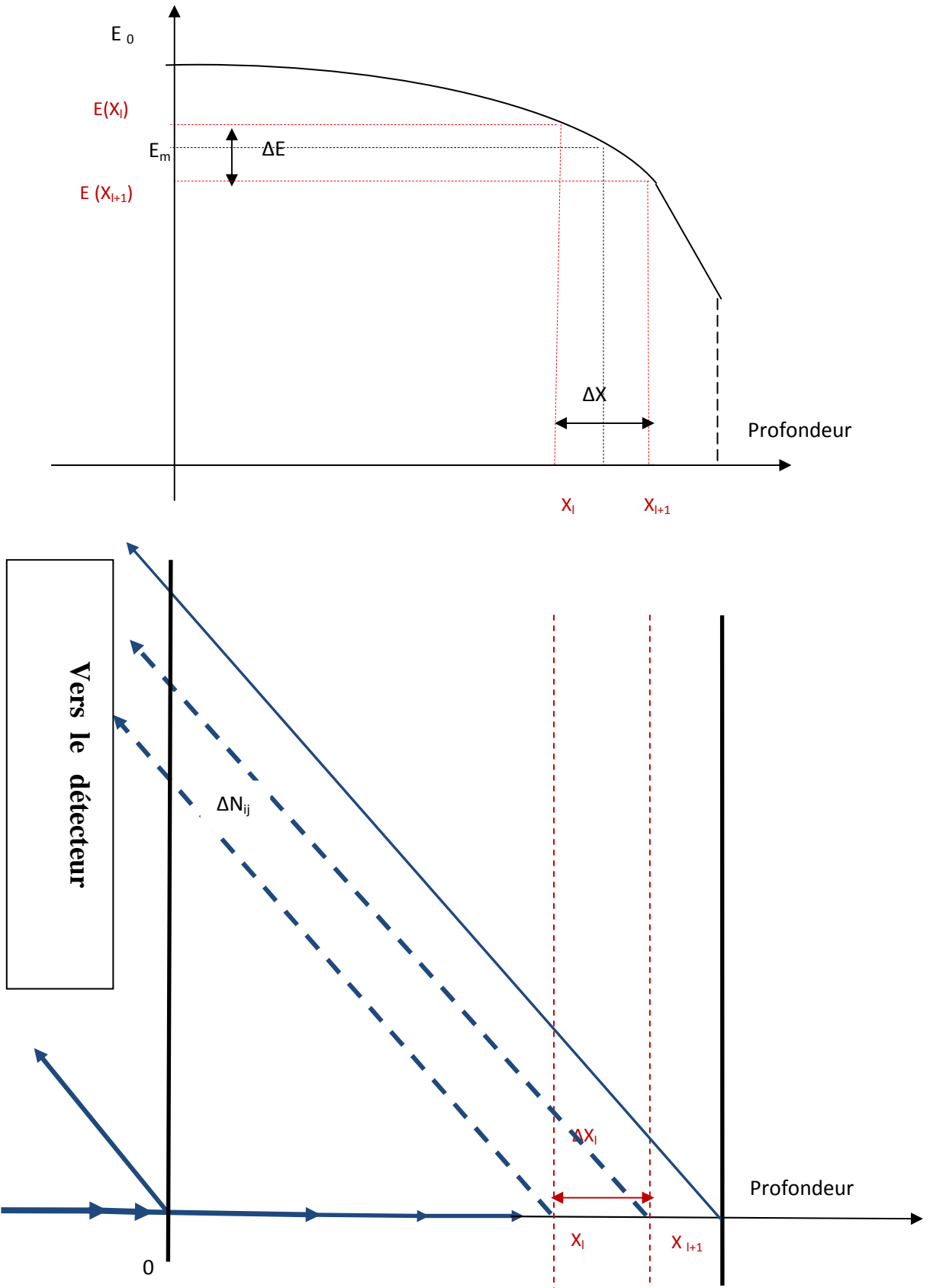


Figure-IA.6- Illustration de l'arrêt des particules et de l'émission des raies X à travers une cible épaisse

Dans notre cas, ne pouvant pas effectuer d'intégration, nous avons assimilé l'intégrale à une sommation sur les dx_i c.-à-d. :

$$[\Delta N_{X_i}]_1 = I_0 C_j \frac{\Omega}{4\pi} \sum_{l=1}^n \sigma_l(E_{X_i}) \exp[-\mu_l X_l \sqrt{2}] \Delta x_l \quad (\text{IA-44})$$

où ΔX_l sera déduit des pouvoirs d'arrêt des particules incidentes d'énergie E_l d'après les expressions :

$$\Delta X_l = \frac{\Delta E_l}{S(E_l)} \quad (\text{IA-45})$$

où :

$$X_l = \sum_{k=0}^{l-1} \frac{\Delta E_k}{S(E_k)} \quad (\text{IA-46})$$

Le pouvoir d'arrêt de la cible s'exprime en fonction des pouvoirs d'arrêt spécifiques $S_i(E_l)$ des constituants de la cible, mais comme notre cible est multi-élémentaire et contient des éléments majeurs, mineurs et traces, le pouvoir d'arrêt pris dans les calculs est celui des éléments majeurs de la poudre d'eau de mer et du sédiment marin.

$$S(E_l) = \sum_j C_j S_j(E_l) \quad (\text{IA-47})$$

En substituant $\mu_l(E_{X_l})$, X_l , ΔX_l par leurs expressions respectives dans l'expression (IA-44) et en additionnant les rendements des m couches de la cible, il vient :

$$N_{X_j} = \sum_{l=0}^m [\Delta N_{X_j}]_l \quad (\text{IA-48})$$

$$N_{X_j} = \sum_{l=0}^m I_0 C_j \frac{\Omega}{4\pi} \frac{\Delta E_l}{S(E_l)} \sigma(E_{X_l}) \exp\left[-\sqrt{2} \sum_{k=0}^{l-1} \frac{\Delta E_k \mu_k}{S(E_k)}\right] \quad (\text{IA-48})'$$

Le nombre de rayons X détectés par unités de temps et de surface s'écrit alors

$$N'_{X_i} = \epsilon_i T_i N_{X_i} \quad (\text{IA-49})$$

où T_i est la transmission à travers tous les absorbants placés entre la cible et le détecteur.

Nous pouvons ainsi calculer les concentrations C_j à partir de l'expression (IA-49) à condition que tous les éléments présents dans la cible donnent des pics de rayons X caractéristiques détectables dans les spectres avec les détecteurs utilisés, ceci n'étant possible que pour les éléments de numéro atomique supérieur à 12. Or, de nombreux échantillons contiennent des éléments plus légers (C, O). Dans le cas où les concentrations de ces éléments ne sont pas connues; LAGARDE et al. [LAG-83] proposent leur assimilation à l'oxygène.

IA.5. METHODES DES PARAMETRES FONDAMENTAUX

Les paramètres physiques fondamentaux concernant l'émission, la transmission et la détection des rayons X sont connus avec de grandes précisions, il s'agit des paramètres suivants :

- coefficients d'absorption massique μ/ρ .
- seuils d'absorption.
- rendement de fluorescence ω .
- intensité relatives g_i .
- masse atomique A_i .
- poids spécifique élémentaire ρ .
- sections efficaces d'ionisation σ_i .

D'autres paramètres doivent être mesurés expérimentalement, il s'agit de :

- l'intensité du rayonnement excitateur I_0 .
- l'angle solide de détection Ω .
- l'épaisseur des filtres situés entre la cible et le détecteur.
- dimensions du détecteur.
- l'efficacité de détection.

L'utilisation de l'ensemble de ces facteurs permet d'établir une relation entre le nombre de rayons X détectés et la concentration des éléments présents dans l'échantillon, mais le calcul effectif de celle-ci se heurte à des difficultés considérables qu'on peut résumer sommairement : même si la précision sur certains des paramètres est excellente (2% sur les coefficients d'absorption) ou quasi absolue (masses atomiques), elle est de l'ordre de 1 à 5 % pour d'autres en particulier pour ceux qui doivent être déterminés expérimentalement .

La précision sur l'ensemble des mesures est donc loin d'être satisfaisante puisque l'ensemble des erreurs est additif. Le calcul lui-même repose sur la mise au point de programmes informatiques relativement complexes qui font appel à des modèles traduisant les diverses interactions. Selon les approximations utilisées pour l'établissement de ces modèles, les résultats sont plus ou moins près de la réalité. Dans ce cas encore, les précisions relatives à une série d'échantillons similaires sont meilleures que pour des spécimens totalement différents.

IA.6. METHODE DES STANDARDS

Les difficultés rencontrées par la méthode des paramètres fondamentaux peuvent être surmontées en utilisant des standards multi-élémentaires, contenant des éléments connus, avec des concentrations connues. L'irradiation des standards et des échantillons à analyser dans des conditions expérimentales identiques, permet alors le calcul des concentrations inconnues des éléments constituant un échantillon voisin du standard afin que les effets de matrices soient similaires. Plusieurs méthodes, basées sur l'utilisation de standards ont été proposées, elles sont en général valables aussi bien en PIXE qu'en XRF.

IA.6.1. Méthode du standard externe

Le principe consiste à comparer raie à raie, les surfaces de pics d'un standard de composition connue et de l'échantillon à doser. En XRF et en PIXE, nous appliquons la formule (IA-50).

$$\frac{C_X}{C_S} = \frac{I_X}{I_S} \quad (\text{IA-50})$$

Pour une cible mince, nous avons soustrait les intensités des impuretés estimées à partir de l'irradiation d'un filtre blanc avec des protons ou des X, en appliquant l'équation (IA-51).

$$\frac{C_X}{C_S} = \frac{I_{ech} - I_{bech}}{I_S - I_{bstd}} \quad (\text{IA-51})$$

$$\frac{C_X}{C_S} = \frac{I_{Net}}{I_{SNET}} \quad (\text{IA-52})$$

I_X : est l'intensité de l'élément inconnu

I_S : est l'intensité de l'élément dans le standard.

I_{ech} : est l'intensité de l'élément inconnu dans l'échantillon.

I_{bech} : est l'intensité de l'élément inconnu dans le blanc.

I_{bstd} : est l'intensité de l'élément dans le blanc standard.

I_{Net} : est l'intensité nette de l'élément inconnu.

$I_{S Net}$: est l'intensité nette de l'élément dans le standard.

Ces intensités sont obtenues après le fit avec le programme « AXIL ».

IA.6.2. Méthode du standard interne

Le moyen de dosage par standard interne est d'effectuer une mesure sur un échantillon identique dopé avec une quantité faible et connue de cet élément. où T_s et T_x sont respectivement les coefficients qui tiennent compte du ralentissement du proton dans la matière et de l'absorption des rayons X caractéristiques dans l'échantillon et du standard calculés par un programme « FORTAN ».

$$\frac{C_x}{C_s} = \frac{N'_x \epsilon_s T_s}{N'_s \epsilon_x T_x} \quad (\text{IA} - 53)$$

CHAP ITRE I

B. THEORIE DE L'ACTIVATION NEUTRONIQUE

IB. THEORIE DE L'ACTIVATION NEUTRONIQUE

IB. 1. GENERALITES

Les neutrons, particules électriquement neutres, pénètrent dans les noyaux sans sentir la barrière coulombienne. Ils constituent, de ce fait des projectiles de choix pour provoquer des réactions nucléaires exothermiques utilisables en analyse par activation neutronique à travers la réaction (n, γ).

Le neutron à l'état « non -lié» est une particule instable qui se transforme spontanément en proton par émission d'un rayonnement β^- avec une période de 15 mn ; selon la réaction suivante :

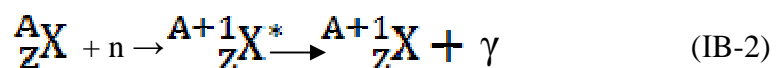


De ce fait les neutrons doivent être produits artificiellement au cours des réactions nucléaires telles que ${}^9\text{Be} (\alpha, n) {}^{12}\text{C}$, ${}^2\text{H} (d, n) {}^3\text{He}$; ${}^3\text{H} (d, n) {}^4\text{He}$ ou lors de la fission spontanée du ${}^{252}\text{Cf}$ ou provoquée dans le cas de ${}^{235}\text{U}$. Cependant l'énergie des neutrons produits par de telles réactions dépend du noyau cible, du type de projectile et de son énergie. Les réactions de capture radiative peuvent être provoquées par des neutrons de faible énergie dont la seule source intense est le réacteur nucléaire.

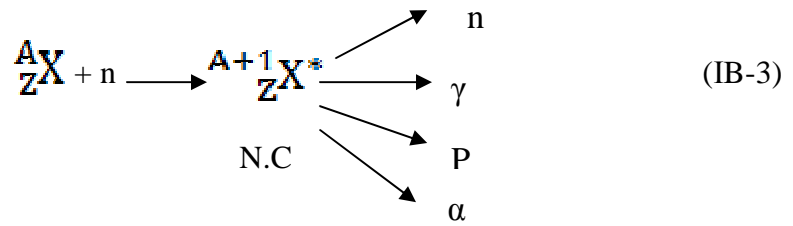
Les neutrons produits par fission dans le réacteur sont émis avec une grande énergie et doivent être « thermalisés », après une interaction avec le milieu modérateur pour donner des neutrons « thermiques ».

IB. 2. PRINCIPE DE L'ACTIVATION NEUTRONIQUE

La méthode consiste à irradier un échantillon et un étalon de composition connue dans un flux de neutrons thermiques, c'est-à-dire très lents. Un noyau atomique de symbole chimique X, de numéro atomique Z et de masse atomique A capture avec une section efficace σ un neutron, formant un noyau radioactif de symbole X^* , de nombre de masse A+1 selon la réaction :



L'absorption d'un neutron conduit à la formation d'un noyau composé qui se désexcite en un temps très bref ($<10^{-20}$ s.) en émettant des rayons gamma. Les états excités étant caractéristiques de l'élément, les gammas le sont également. D'autres types de réactions nucléaires et d'autres modes de désintégrations sont également possibles et présentés ci-dessous.



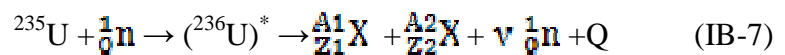
Ainsi par exemple, le noyau ^{27}Al peut être dosé à travers les trois réactions différentes :



Ces réactions ne sont pas équiprobables et sont caractérisées par des sections efficaces dépendant de l'énergie des neutrons incidents. Pour des neutrons thermiques d'énergie 0.025 eV, les réactions conduisant à l'émission des particules chargées (p, α , d, etc....) sont peu probables en raison de la barrière coulombienne. Les neutrons épithermiques (d'énergie 0.5eV à 1MeV) ou rapides leur sont par contre beaucoup plus favorables. Le réacteur nucléaire constitue la source de neutrons la plus utilisée en analyse par activation neutronique.

La production des neutrons résulte de la fission de l'uranium ^{235}U après capture de neutron de faible énergie au cours de laquelle, l'énergie Q libérée est de l'ordre de 200 MeV.

$\begin{array}{c} A1 \\ Z1 \end{array} X$ et $\begin{array}{c} A2 \\ Z2 \end{array} X$ sont les noyaux résultant de la fission.



Le spectre énergétique des neutrons produits par fission de ^{235}U est représenté sur la figure -IB .1- [GAM-94].

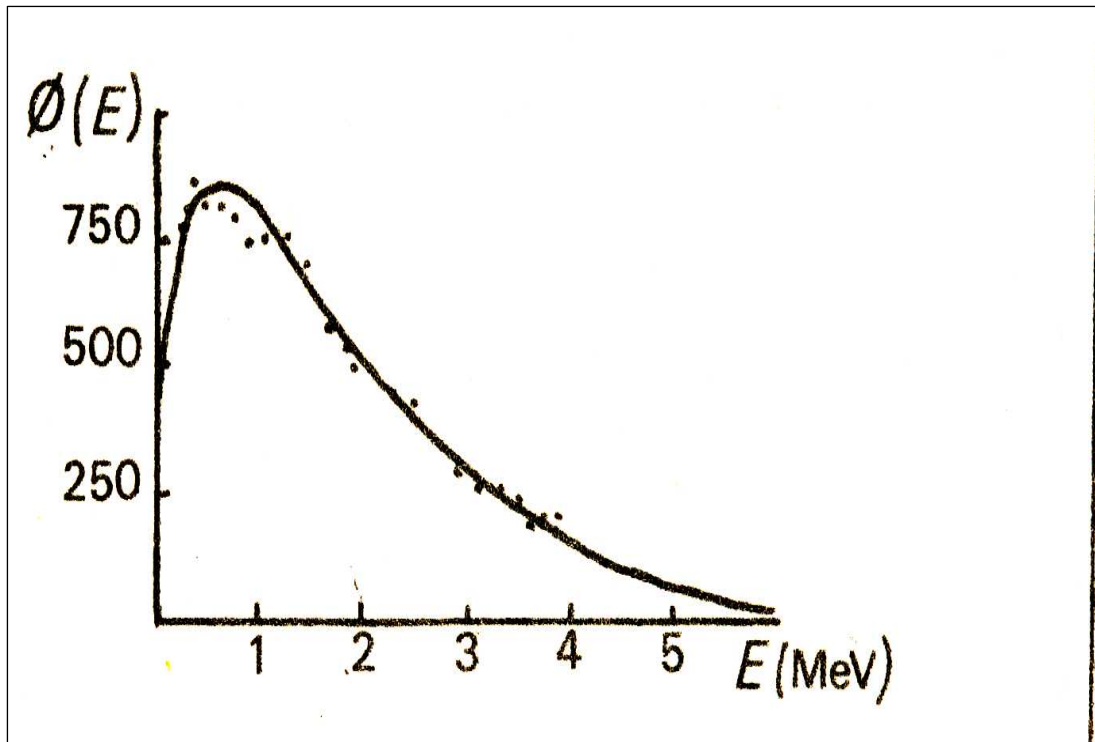


Figure -IB .1- : Spectre énergétique des neutrons produits par la fission de l' ^{235}U [GAM-94]

Les énergies des neutrons produits s'étalent sur une plage très large, l'énergie moyenne étant de 2 MeV. Ces neutrons perdent progressivement leur énergie par collision avec les noyaux du milieu modérateur situé au voisinage du combustible, jusqu'à ce qu'ils soient en équilibre thermique avec le milieu ralentisseur. Dans un réacteur l'énergie des neutrons s'échelonne de 0 à 10 MeV.

IB. 3. SPECTRE ENERGETIQUE DES NEUTRONS

Le spectre énergétique des neutrons peut être subdivisé en trois régions différentes selon les gammes d'énergies, en ne tenant compte que du degré de ralentissement des neutrons, nous distinguons, généralement les domaines d'énergie suivants :

- La région thermique
- La région « rapide » correspondant à des neutrons d'énergies élevées telles qu'ils résultent de la fission.

- La région « épithermiques », correspondant à des énergies intermédiaires. Dans ce domaine d'énergie, les neutrons peuvent donner lieu à des réactions résonnantes lorsque leur énergie correspond à un niveau d'excitation d'un noyau défini. Cette subdivision est purement arbitraire car le spectre de neutrons est continu dans un réacteur. Dans notre travail nous n'avons procédé qu'à des activations par les neutrons thermiques.

IB. 3.1. Neutrons thermiques

Le spectre énergétique des neutrons suit une distribution de Maxwell correspondant à la température T (°K) du modérateur. Cette distribution peut être exprimée en fonction de la vitesse v des neutrons ou de leur énergie E, la densité de neutrons n(v) est donnée par :

$$n = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{m}{2KT}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2KT}} \quad (\text{IB} - 8)$$

Le flux $\Phi(E)$ des neutrons est donné par :

$$\Phi(E) = \frac{E}{KT^2} e^{-\frac{E}{KT}} \quad (\text{IB-9})$$

À une température T_0 , la vitesse et l'énergie les plus probables sont respectivement :

$$V_0 = \left[\frac{2KT}{m} \right]^{1/2} \quad (\text{IB-10})$$

$$\text{et } E_0 = KT_0 = \frac{1}{2} mv_0^2 \quad (\text{IB-11})$$

m étant la masse du neutron et K la constante de Boltzmann.

La grandeur importante pour les applications analytiques est le flux de neutrons thermique Φ_{th} donné par

$$\Phi_{th} = nv_0 \quad (\text{IB-12})$$

Où n désigne la densité totale des neutrons, v_0 étant la vitesse la plus probable d'une distribution de Maxwell à la température de 300° K égale à 2200m/s. L'énergie est donnée par l'équation (IB-11) est égale à 0.025 eV.

Lorsque l'échantillon est exposé à un flux de neutrons d'énergie E , le nombre de noyaux radioactifs produits par unités de temps et de volume, en supposant que le flux de neutrons ne varie pas dans l'échantillon, est donné par la relation:

$$R = \Phi(E) \sigma N \quad (\text{IB-13})$$

- N est le nombre de noyaux cibles.

- σ est la section efficace de la réaction à l'énergie E . Pour des neutrons d'énergie E comprise entre 0 et E_{\max} , le nombre total de noyaux produits est alors :

$$R_{\text{th}} = N \int_0^{E_{\max}} \phi(E) \sigma(E) dE \quad (\text{IB-14})$$

Cette expression ne peut en général pas être évaluée analytiquement pour des grandes variations de E , en raison du manque d'information sur $\Phi(E)$ et $\sigma(E)$ imposés par la répartition des neutrons en domaine d'énergie. Mais en considérant chaque domaine séparément, nous pouvons déterminer une section efficace relative à ce domaine. Pour les neutrons thermiques dont le flux est décrit par une distribution de Maxwell autour d'une énergie E_0 , les sections efficaces « thermiques » sont connues pour de nombreux isotopes, ce qui permet de les utiliser pour l'analyse des éléments correspondants.

$$R_{\text{th}} = \Phi_{\text{th}}(E) \sigma_{\text{th}} N \quad (\text{IB-15})$$

IB. 3. 2. Neutrons épithermiques

Dans cette région délimitée par les énergies 0.55 eV et 0.5 Me, le spectre énergétique des neutrons est déterminé par les collisions élastiques avec les noyaux du modérateur. Le flux ici est inversement proportionnel à l'énergie des neutrons.

IB. 3.3. Neutrons rapides

Une fraction importante des neutrons de fission possède une énergie supérieure à 0.5 MeV et correspond aux neutrons rapides. Mais puisque nous travaillons dans la région des neutrons thermique alors nous nous limitons à ce type de neutrons.

IB.4. ANALYSE QUANTITATIVE

IB.4.1. Introduction

La réaction nucléaire la plus utilisée pour l'analyse élémentaire par des particules électriquement neutres est la réaction (n,γ) , où la capture du neutron s'accompagne de l'émission d'un rayonnement gamma instantané de plusieurs MeV, qui représente l'énergie de liaison du neutron et qui n'a rien de commun avec le gamma émis par décroissance radioactive d'où le nom de «capture radiative». Chaque radionucléide est caractérisé par la nature, l'énergie du rayonnement émis et par la période radioactive.

IB.4.2. Equation fondamentale de l'activation

Quand un échantillon contenant N_0 noyaux de l'isotope A_ZX est soumis à un flux Φ de neutrons, le nombre N_1 des noyaux de l'isotope ${}^{A+1}_ZX$, de constante radioactive λ et de période T , formés pendant un temps d'irradiation t_i est proportionnel au flux Φ et à la section efficace σ . L'évolution de N_1 en fonction du temps est donnée par :

$$\frac{dN_1}{dt} = N_0 \Phi \sigma - \lambda N_1 \quad (\text{IB-16})$$

La solution est :

$$N_1 = \frac{N_0 \Phi \sigma}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t_i}) \quad (\text{IB-17})$$

Et puisque N_0 est proportionnel au nombre de masse A de l'élément activé selon :

$$N_0 = \left(\frac{m N}{A} \right) \Theta \quad (\text{IB-18})$$

où N est le nombre d'Avogadro, A le nombre de masse de l'élément ${}^{A+1}_ZX$ et Θ l'abondance isotopique de l'isotope A_ZX

N_1 s'écrira alors comme suit :

$$N_1 = \left(\frac{mN}{A} \right) \Theta \frac{\sigma\Phi}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t_i}) \quad (\text{IB-19})$$

Cette expression tend vers :

- $\left(\frac{mN}{A} \right) \Theta \frac{\sigma\Phi}{\lambda}$ quand $t_i \gg T$ pour les radio-isotopes de courtes périodes, appelé saturation.
- Quand $t_i \ll T$ (radio-isotopes de longues périodes), N_1 est proportionnel au temps d'irradiation t_i ; de longues irradiations sont donc nécessaires.

Pour tenir compte de la décroissance des noyaux N_1 entre la fin de l'irradiation et le début de la mesure, on introduit le facteur de décroissance D qui dépend du temps de refroidissement (t_d) :

$$D = e^{-\lambda t_d} \quad (\text{IB-20})$$

Soit :

$$C = (1 - e^{-\lambda t_c}) \quad (\text{IB-21})$$

C est un facteur qui tient compte de la décroissance durant le comptage, ε étant l'efficacité du système de détection et I_γ intensité des gammas émis. Les quantités λ , σ , Φ , Θ , A et I_γ sont imposées par les caractéristiques atomiques ou nucléaires de l'élément recherché et des isotopes A_ZX et ${}^{A+1}_ZX$ et ε dépend du détecteur utilisé.

IB.4.3. Méthodes d'analyse quantitative

IB.4. 3.1. Méthode absolue

La mesure de l'activité permet de déterminer la teneur de l'élément dans l'échantillon à partir de l'expression (-IB.22-). Cependant son application repose sur la connaissance d'un grand nombre de paramètres dont certains peuvent être entachés d'une erreur expérimentale élevée, comme c'est le cas du flux de neutrons, de l'efficacité du détecteur ou des sections efficaces de capture. L'équation de l'activation [HOS -72] pour l'élément recherché est:

$$A = m \frac{N}{A} \theta \sigma \Phi I_\gamma \varepsilon (1 - e^{-\lambda t_i}) (1 - e^{-\lambda t_c}) e^{-\lambda t_d} \quad (\text{IB-22})$$

IB.4. 3.2. Méthode comparative

Afin d'éliminer certains paramètres et d'améliorer la précision des mesures, il est préférable de comparer l'analyse d'un échantillon et un étalon, irradiés dans les mêmes conditions. Dans cette situation la procédure choisie est non destructive, l'échantillon est analysé sans prétraitement chimique. Cette analyse permet d'identifier, dans un mélange radioactif complexe, les divers radionucléides formés au cours de l'irradiation; l'activité s'écrit pour l'étalon.

$$A_s = m_s \frac{N}{A} \theta_s \sigma_s \Phi I_{\gamma s} \epsilon_s (1 - e^{-\lambda_s t_i}) (1 - e^{-\lambda_s t_c}) e^{-\lambda_s t_{d_s}} \quad (\text{IB-23})$$

Le temps d'irradiation étant le même, L'efficacité du détecteur peut également être éliminée dans le cas où l'activité de l'échantillon et celle de l'étalon sont mesurées dans les mêmes conditions.

La masse m s'obtient à partir de :

$$\frac{A}{A_s} = \frac{m}{m_s} (e^{-\lambda(t_d - t_{d_s})}) \quad (\text{IB-24})$$

C'est-à-dire :

$$m = \frac{m_s A (e^{\lambda(t_d - t_{d_s})})}{A_s} \quad (\text{IB-25})$$

L'expression (IB-25) montre que la méthode comparative se passe de la connaissance du flux neutronique et de la section efficace (même élément) qui sont les principales sources d'erreurs pour la méthode absolue. La concentration en ppm, de l'élément recherché dans l'échantillon est :

$$C = \frac{m}{M_{\text{éch}}} \quad (\text{IB-26})$$

où $M_{\text{éch}}$ est la masse de l'échantillon irradié en grammes et m celle de l'élément en μg .

IB.4.4. Sources d'erreurs

Plusieurs sources d'erreurs dans la technique d'analyse par activation neutronique contribuent à diminuer la sensibilité de la méthode, quelques sources sont citées ci-dessous :

IB.4.4. 1. Erreurs physiques

Les erreurs physiques qui peuvent intervenir lors du calcul des concentrations sont classées de la manière suivante :

- Erreurs liées à la mesure des activités (fluctuations statistiques).
- Erreurs liées à l'absorption des neutrons pendant l'irradiation [MAR-04].

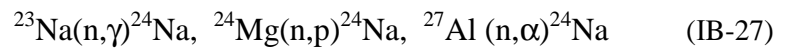
IB.4.4.2. Erreurs chimiques

- La contamination de la cible pendant sa préparation.
- Le mauvais traitement du standard.

IB.4.4.3. Interférences

Si on irradie un échantillon contenant un élément X, le radio-isotope formé par la réaction $X(n,\gamma)X^*$ peut être aussi produit par d'autres réactions, ou par la radioactivité naturelle.

Ce phénomène est appelé interférence, qui ne se produit que si les trois éléments sont présents simultanément dans l'échantillon, la formation d'un radio-isotope par deux ou plusieurs réactions qu'on appelle interférence du premier ordre.



CHAPITRE II

ECHANTILLONNAGE ET DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

II. INTRODUCTION

Diverses méthodes ont été développées pour l'élaboration des cibles à analyser par les techniques nucléaires. Nous avons également choisi des méthodes ne nécessitant pas de prétraitement chimique dans le cas d'échantillons lyophilisés, contrairement pour les échantillons marins liquides, il était nécessaire d'ajouter un complexant chimique "Na-DDTC" afin de faciliter la précipitation des sels marins dans le cas des préconcentrations chimiques.

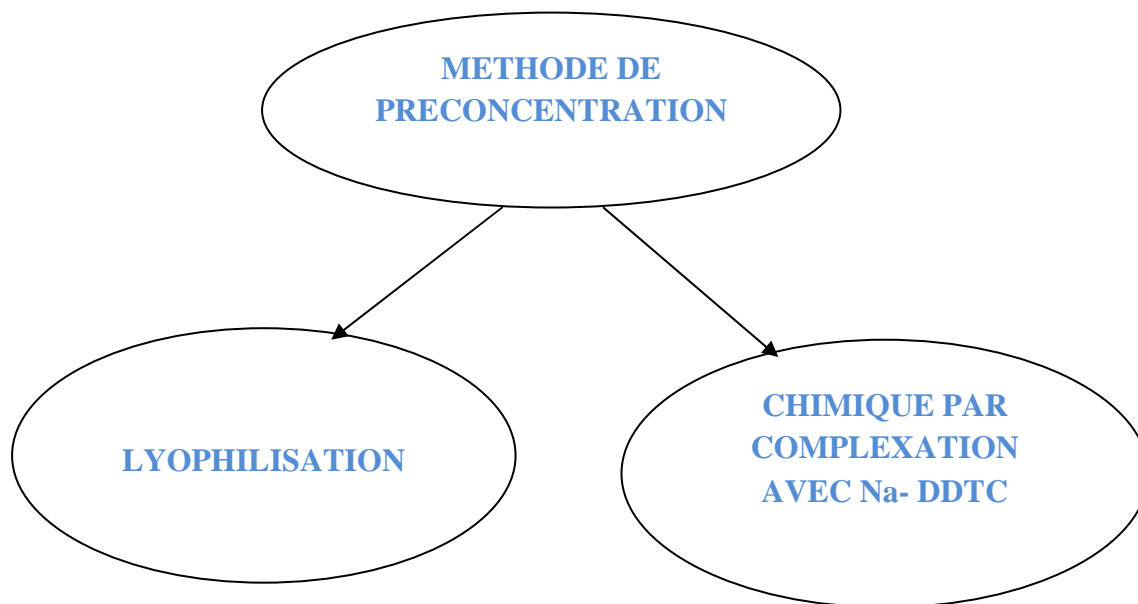
Pour avoir des résultats fiables, il fallait travailler dans un laboratoire spécifique appelé « salle blanche ». Pour la préparation des cibles à partir des échantillons marins la contamination apparaît nettement dans la poudre d'eau due à sa couleur blanche, très facile à salir et à contaminer [GHE-96]. Comme nous n'avons pas pu bénéficier de cette salle au moment de la préparation des cibles au C.R.N.A ou à Strasbourg, nous avons prévu des contaminations de diverses sources. Les cibles analysées, poudres et dépôt sur filtres millipores ont été choisies pour éviter les difficultés d'analyse de l'eau de mer à l'état liquide [REP-95] et augmenter la sensibilité. Les problèmes majeurs de cette analyse, quand un liquide est analysé directement par XRF, sont :

- un grand bruit de fond dû à la diffusion des rayons X résultant des faibles limites de détection.
- évaporation du solvant.
- formation des bulles d'eau durant l'analyse avec le changement des lignes d'intensités d'analyte.
- faible sensibilité pour les éléments légers, où leur irradiation doit passer à travers la fenêtre de la coupe qui porte l'échantillon d'eau liquide.
- le chauffage durant l'irradiation peut entraîner des réactions ou ionisations du liquide du à l'interaction avec le rayonnement.
- le renversement d'échantillon d'eau durant la mesure peut endommager gravement la fenêtre du détecteur.

Les limites de détections typiques sont en ppm avec un temps de comptage de 30 mn, c'est absolument insuffisant pour des analyses environnementales. En effet, les concentrations d'éléments en traces contenus dans l'eau sont souvent faibles, c'est pour cela qu'une méthode de préconcentration est nécessaire et exigée. La préconcentration chimique conduisant aux cibles minces est la mieux indiquée. Les inconvénients de la préconcentration sont la consommation d'un temps assez long et les effets d'intélements qui impliquent des contaminations des échantillons.

Nous avons utilisé deux méthodes de préconcentration :

- La première par lyophilisation (sans prétraitement chimique).
- La deuxième est la préconcentration chimique avec un ajout d'un complexant organique chimique qui est le Na-DDTC.



IIA. TECHNIQUES EXPERIMENTALES DE L'ANALYSE PAR EMISSION-X

Les échantillons marins analysés par EDXRF et PIXE ont été prélevés au niveau de la pêcherie et du port d'Alger.

IIA.1. LIEU DE PRELEVEMENT D'ECHANTILLONS MARINS

Nous avons effectué deux prélèvements :

- l'eau de mer en surface à la pêcherie d'Alger au point S₁.
- l'eau et le sédiment à 11.4 m en profondeur du port d'Alger et à 100 m du quai N°18 par une équipe de recherche de l'institut des Sciences de la mer ISMAL avec une bouteille « transversale ». Les positions géographiques du prélèvement sont : 36° 46' 209" N et 03° 03' 969" E, la température de l'eau est de 16.2°C.



Figure -IIA.1-Point de prélèvement des échantillons marins dans la pêche de Alger

IIA.2. METHODES DE PREPARATION DES CIBLES

Dans notre présent travail, nous nous sommes intéressés à l'élaboration de deux types de cibles, minces et épaisses, à analyser par les rayons X, et de la poudre sèche à analyser par NAA.

IIA.2.1.Méthode de préconcentration chimique par complexation avec Na- DDTc

Le but de cette méthode est de préparer des cibles minces à analyser par les rayons X, à partir d'un filtrat d'eau de mer obtenu après une première filtration de l'eau prélevée afin d'éliminer la matière en suspension appelé « MES » au Centre de Recherche Nucléaire d'Alger.

IIA.2.1 1.Préparation des filtres

Les filtres utilisés sont du type millipore hyper purs (37mm \varnothing) et de 45 μ m de porosité. Pendant la pesée de nos échantillons, des précautions doivent être prises :

- toute manipulation de filtre doit être effectuée avec une pince spéciale filtres.
- nettoyage de la balance avec un papier hygiénique et l'eau bidistillée avant et après la pesée des filtres.
- ne pas interrompre la pesée des filtres ou poudres par un autre type d'échantillon.

- ne pas interrompre la pesée des filtres provenant d'une même série d'échantillon.
- respecter le mode d'emploi de la balance, particulièrement en ce qui concerne le temps de stabilisation de la mise ou remise en route après le calibrage éventuel, (le réglage de zéro).

IIA.2.1.2. Matériels analytiques

Le matériel utilisé pour la préparation des cibles à analyser est composé de:

- verrerie (bêcher, pétrie, ...etc.).
- balance de marque Mettler avec une précision de 10^{-5} g.
- étuve de marque Prolabo.
- pincés.
- micropipette.
- pH-mètre.

La verrerie est lavée et rincée avec l'eau du robinet ensuite avec de l'eau bidistillée puis séchée dans l'étuve.

IIA.2.1.3. Réactifs

- produits Merck (solutions standards).
- sels et métaux en poudre de pureté analytique; eau bidistillée; HCl et HNO₃, éthanol.

IIA.2.1.4. Préparation des cibles minces

La préconcentration chimique [APR-84, GHE-96, BOL-06] repose sur la précipitation des métaux solubles dans les liquides. Nous avons choisi l'analyse du filtrat d'eau de mer, le volume trouvé est de 10ml avec ajout de 0.5 ml d'un complexant chimique de nature organique « Na-DDTC », (Sodium-Diéthyl Dithio-Carbamates) de concentration de 10%, le pH doit être ajusté à 3.5, un louche blanc apparaît après agitation de la solution qui est un signe de la réaction chimique. Une deuxième filtration est nécessaire pour obtenir la cible mince qui est sous forme de dépôt formé sur le filtre, que nous avons laissé sécher à 30° pendant près d' 1h. Voir figure - IIA.2-



Figure - IIA.2-: Cible mince obtenue sous forme de dépôt sur filtre millipore après une étape de préconcentration chimique en utilisant le Na-DDTC comme complexant

IIA.2.1.5. Préparation des standards

- pour le tracé de la sensibilité du détecteur Si(Li) utilisé en EDXRF, une goutte de 50 μ l de standards a été déposée sur un filtre millipore de concentrations 17.39 ppm pour le Sb et 1000 ppm pour le reste des éléments. (voir annexe 1).
- d'autres cibles minces sont préparées par préconcentration chimique, le volume déposé sur le filtre dans la première est de 10 ml contenant les éléments suivant : S, Cl, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Sr, Pb, complété par l'eau bidistillée formant une solution de standard multiélémentaire, la deuxième cible est un dépôt de standard de KBr complété à 10ml avec l'eau bidistillée.

Dans l'analyse par XRF, pour retrouver les concentrations de Sn, Ag et Sb, nous avons utilisé les concentrations des standards préparés (voir annexe 1). Pour travailler dans les mêmes conditions expérimentales, nous avons remonté au volume des cibles inconnues [VAN-93].

Nous présentons dans le tableau ci-dessous, les concentrations des standards utilisés dans les cibles minces analysées, considérés comme des standards externes.

Eléments	S	Cl	K	Ca	Pb
C±ΔC	40.00±1.00	600.00±3.12	52.56±1.00	300.00±24.40	1.000±0.003
Eléments	Cr	Mn	Fe	Co	Sb
C±ΔC	1.000±0.003	1.000±0.003	1.000±0.003	1.000±0.003	17.39±0.01
Eléments	Zn	Br	Sr	Mo	V
C±ΔC	1.000±0.003	107.425±0.003	1.000±0.003	5.000±0.005	3.000±0.003
Eléments	Sn	Ag	Cu		
C±ΔC	1000±0.6	1000±0.6	1.000±0.003		

Tableau - IIA .1- Concentrations en ppm du standard externe utilisé

IIA.2.2. Méthode de lyophilisation

Pour obtenir des concentrations élémentaires les plus élevées, des échantillons marins ont été lyophilisés. L'opération consiste à plonger les ballons et les erlenmeyer remplis d'eau de mer et de sédiments marins dans un dewar d'azote liquide à la température d'ébullition (-196 °C); une fois l'équilibre thermique atteint l'eau devient congelée dans les ballons qui ont été placés dans le lyophilisateur (de marque BIOTECH); Après 30 mn de la mise en marche de l'appareil, la température baisse jusqu'à (-60° C) et la pression atteint 0.076 mm de Hg.

La lyophilisation repose sur l'élimination de l'eau par un pompage prolongé, dans notre cas au moins 7h, selon la quantité d'eau à lyophiliser (10 ml à 15 ml), nous obtenons une poudre de masse entre 350 et 400 mg qui a été mise juste après dans un dessiccateur afin d'éviter l'humidité. Le produit sec compacté, peut être mis sous forme d'une pastille de 1.3cm de diamètre sous une pression de 5t/cm². L'épaisseur de cette dernière (eau de mer) analysée par PIXE est de 22.64 mg/cm², alors que celle de la poudre d'eau, qui contient le gallium comme standard interne, est de

31.01mg/cm²; celle de la pastille des sédiments marins analysée par PIXE est de 24.53 mg/cm², et celle analysée par XRF est de 22.64 mg/cm².

Deux standards multi élémentaires ont été compactés sous forme de pastilles pour être analysés en XRF, de mêmes épaisseurs que nos cibles. Le premier en granite appelé GSN et le second de sédiment SL1(AIEA).

En PIXE, nous avons utilisé deux standards internes :

- 1- le chlore comme standard interne naturel.
- 2- le gallium sous forme solide dissout dans l'acide.

Nous présentons dans les figures -IIA.3-, -IIA.4-, -IIA.5- et -IIA.6- respectivement, un lyophilisateur, des ballons qui contiennent les poudres d'eau de mer et sédiment marin et les pastilles des échantillons marins et le standard GSN qui a été utilisé en analyse par XRF.



Figure -IIA.3- Lyophilisateur

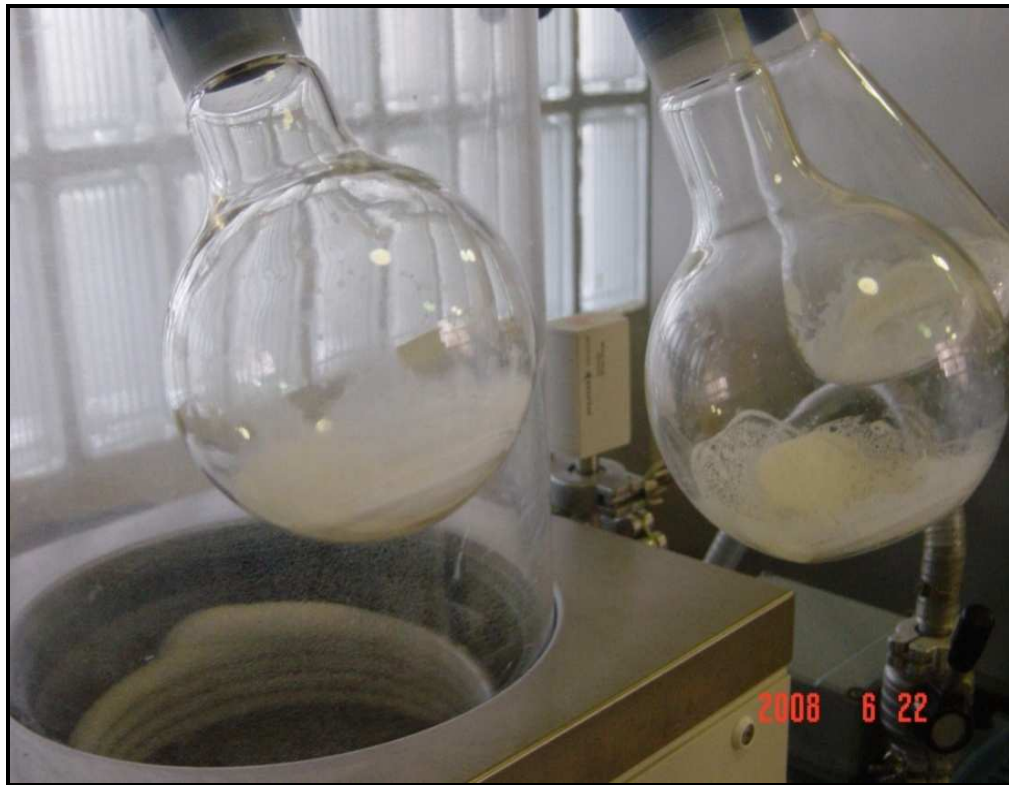


Figure -IIA. 4-: Ballons contenant la poudre d'eau de mer et de sédiment à la fin de la lyophilisation



Figure -IIA.5- : Cibles obtenues sous formes de pastilles à partir des poudres d'eau de mer (1et3) et de standard GSN (2) compactées après lyophilisation



Figure -IIA.6- : Cible de sédiment marin sous forme de pastille

IIA.3. CONVERSION DES CONCENTRATIONS DE L'ETAT POUVRE A L'ETAT LIQUIDE

Nous calculons la concentration de l'élément recherché dans l'échantillon après une normalisation par rapport à la concentration du chlore calculée par la méthode absolue, qui a été pris comme standard interne naturel. Le facteur de conversion est calculé expérimentalement. Voir (annexe 2).

Les standards en poudres utilisés en XRF sont représentés sur le tableau -IIA .2-.

Eléments	Concentrations du Standard GSN	Concentrations du standard sédiment SL ₁	Eléments	Concentrations du Standard GSN	Concentrations du standard sédiment SL ₁
S	140		As	1.6	27.5±2.9
Cl	450		Br		6.82±1.73
K	19217,92	14500±2100	Rb	185	113±11
Ca	17867,27		Sr	570	80±44
Sc	7.3	17.3±1.1	Zr	235	223±10
Ti	4075,97		Nb	21	
V	65	170±15	Mo	1.2	
Cr	55	104± 9	Sn	3	
Mn	433,69	3460±160	Sb	0.4	1.31±0.12
Fe	12825,47	67.4±1.7	Pb	53	37.7±7.4
Co	65	19.8±1.5	Ba		639±53
Ni	34		Cu	20	30±5.6
Zn	48				

Tableau - IIA .2- Concentrations en ppm des standards en poudres utilisés en XRF

IIA.4.DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

Le dispositif expérimental utilisé est constitué d'une source d'excitation (source radioactive ou faisceau de protons), de la cible et d'un détecteur de rayonnement avec son électronique associée (amplificateur, analyseur d'amplitudes et d'un système de traitement de données)

IIA.4.1.Sources radioactives (EDXRF)

Les analyses par sources radioactives ont été effectuées au Laboratoire de Fluorescence X au niveau de la Division des Techniques Nucléaires du Centre de Recherche Nucléaires d'Alger (C.R.N.A). Les sources utilisées sont : ²⁴¹Am, ⁵⁵Fe et ¹⁰⁹Cd dont l'activité était de 30mCi au moment de leur fabrication. L'américium ²⁴¹Am se désintègre par émission α , conduisant au niveau d'énergie 59.6 keV du ²³⁷Np qui se désexcite par émission d'un rayonnement γ (36%) ou par conversion interne conduisant à l'émission de rayons X_L du Np.

Les sources utilisées sont recouvertes d'une feuille d'acier, éliminant les rayons α et les raies L du Np émettent pratiquement un rayonnement monochromatique d'énergie 59.6 keV. Ce dernier permet d'ioniser par effet photoélectrique les niveaux atomiques d'énergies inférieures à 59.6 keV. La période de 432 ans rend cette source particulièrement intéressante puisque il n'y a pas lieu d'effectuer des corrections de décroissance. L'activité de la source, au moment de l'utilisation était de l'ordre de 29.81 mCi ($1\text{mCi}=3.7 \cdot 10^7 \text{ Bq}$).

Le cadmium, ^{109}Cd , se désintègre par capture électronique conduisant à ^{109}Ag . La capture électronique laisse une lacune dans la couche K de ^{109}Ag qui est comblée par une transition radiative. Elle émet donc les raies X_K de Ag (22 et 25keV). La période de ^{109}Cd est 453 j, ce qui constitue un inconvénient pour les mesures étalées dans le temps. L'activité de la source, au moment de l'utilisation était de l'ordre de 3.35 mCi.

Le fer, ^{55}Fe , se désintègre par capture électronique conduisant au manganèse, ^{55}Mn . Elle émet les raies X_K du ^{55}Mn (5.9keV et 6.4 keV). La période de cette source est 2.6 ans ce qui évite d'effectuer les corrections de décroissance. L'activité de la source, au moment de l'utilisation était de l'ordre de 10.44 mCi. Une protection en plomb est montée sur la source face au détecteur. Elle permet d'éviter l'excitation d'un élément situé entre la source et le détecteur. Les cibles sans et avec étalons sont placées bien que possible dans les mêmes conditions afin de minimiser l'erreur due au facteur géométrique.

IIA.4.1.1. Disposition des cibles

Les cibles sont placées de telle façon que leur surface fasse un angle de 90° avec la direction des rayons X incidents provenant des sources annulaires et avec celle du détecteur. La cible est posée sur un support troué afin de minimiser le bruit de fond du au matériau de ce dernier, les distances source-cible et source – détecteur sont définies et ajustables à volonté.

IIA.4.1.2. Détecteur utilisé en XRF

Le détecteur Si (Li) utilisé a un diamètre de 1cm et une résolution de 140eV à 5.9 keV de la raie du Mn.

IIA.4.1.3. Sensibilité du détecteur

Les figures -IIA.7- et -IIA.8-, représentent les sensibilités du détecteur Si(Li) utilisé en XRF à l'aide de deux sources radioactives ^{109}Cd et ^{241}Am , voir (annexe1). La sensibilité du détecteur à un élément [MEL-07] est donnée par coups/ppm, sachant que dans les cibles minces, les rayons X ne sont pas absorbés alors elle est donnée par l'équation suivante :

$$S=I/C$$

-IIA.1-

I: Intensités émises des rayons X (en coups) et C: Concentration de l'élément standard (en ppm).

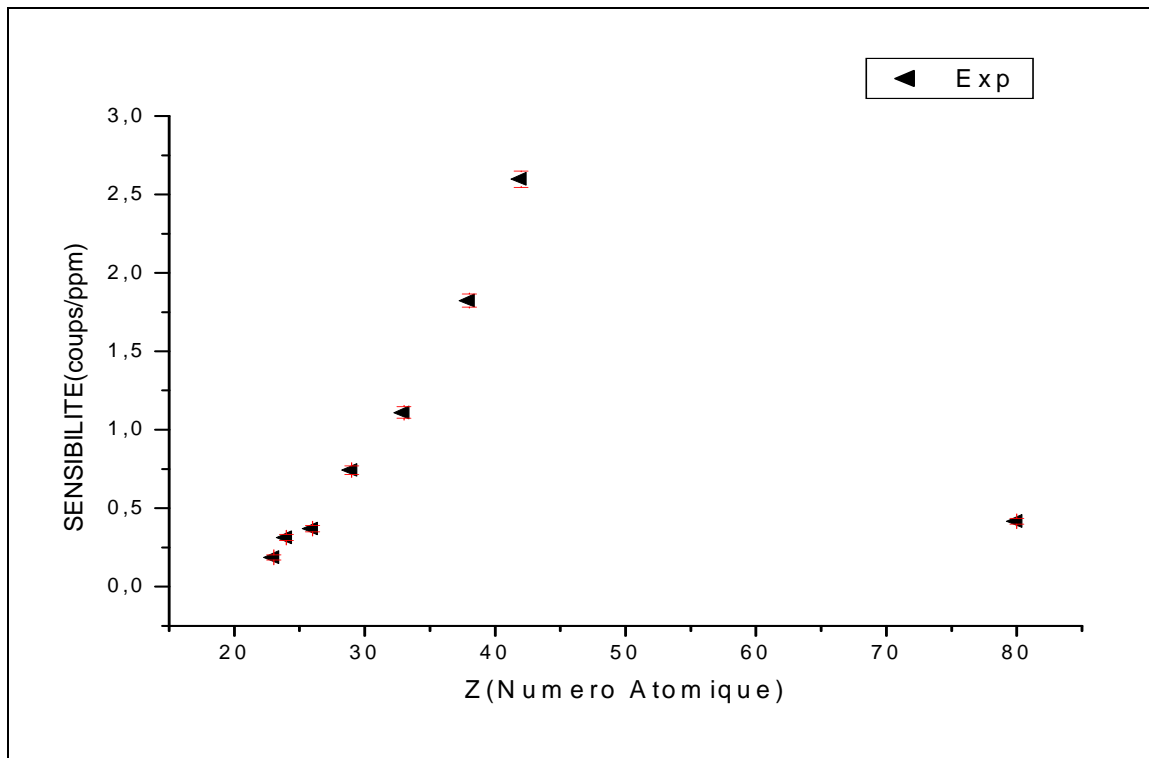


Figure -IIA.7- Sensibilité du détecteur Si(Li) utilisé en EDXRF par la source radioactive de ^{109}Cd

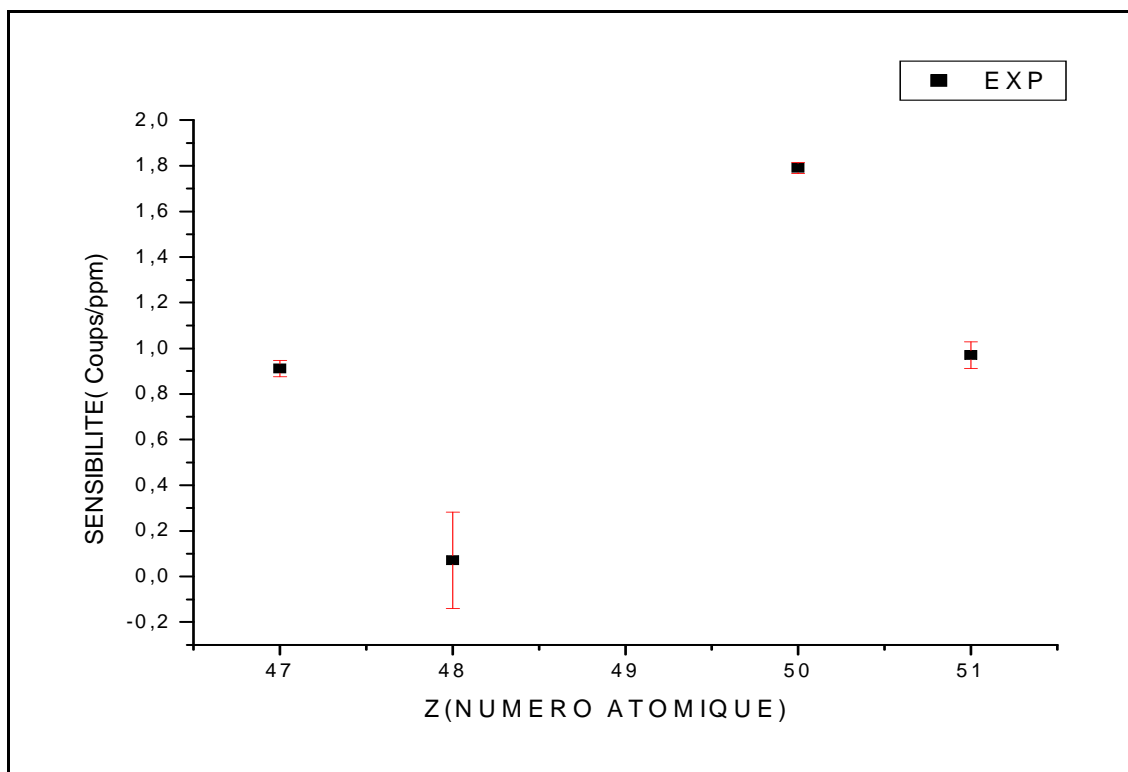


Figure -IIA.8- Sensibilité du détecteur Si(Li) utilisé en EDXRF par la source radioactive ^{241}Am

IIA.4.2. Accélérateur et lignes de faisceaux

Le dispositif expérimental est constitué outre l'accélérateur, d'une chambre à réaction munie d'un système de détection.

IIA.4.2. 1. Faisceau

Il est délivré par un accélérateur électrostatique horizontal, de type VAN de GRAAF 4MeV de l'Institut multidisciplinaire « HUBERT CURIEN » de Strasbourg, muni d'une source d'ion de haute fréquence. Les ions H^+ sont accélérés par un tube accélérateur à une énergie comprise entre 1 et 4MeV, le schéma descriptif est représenté sur la figure -IIA.9-

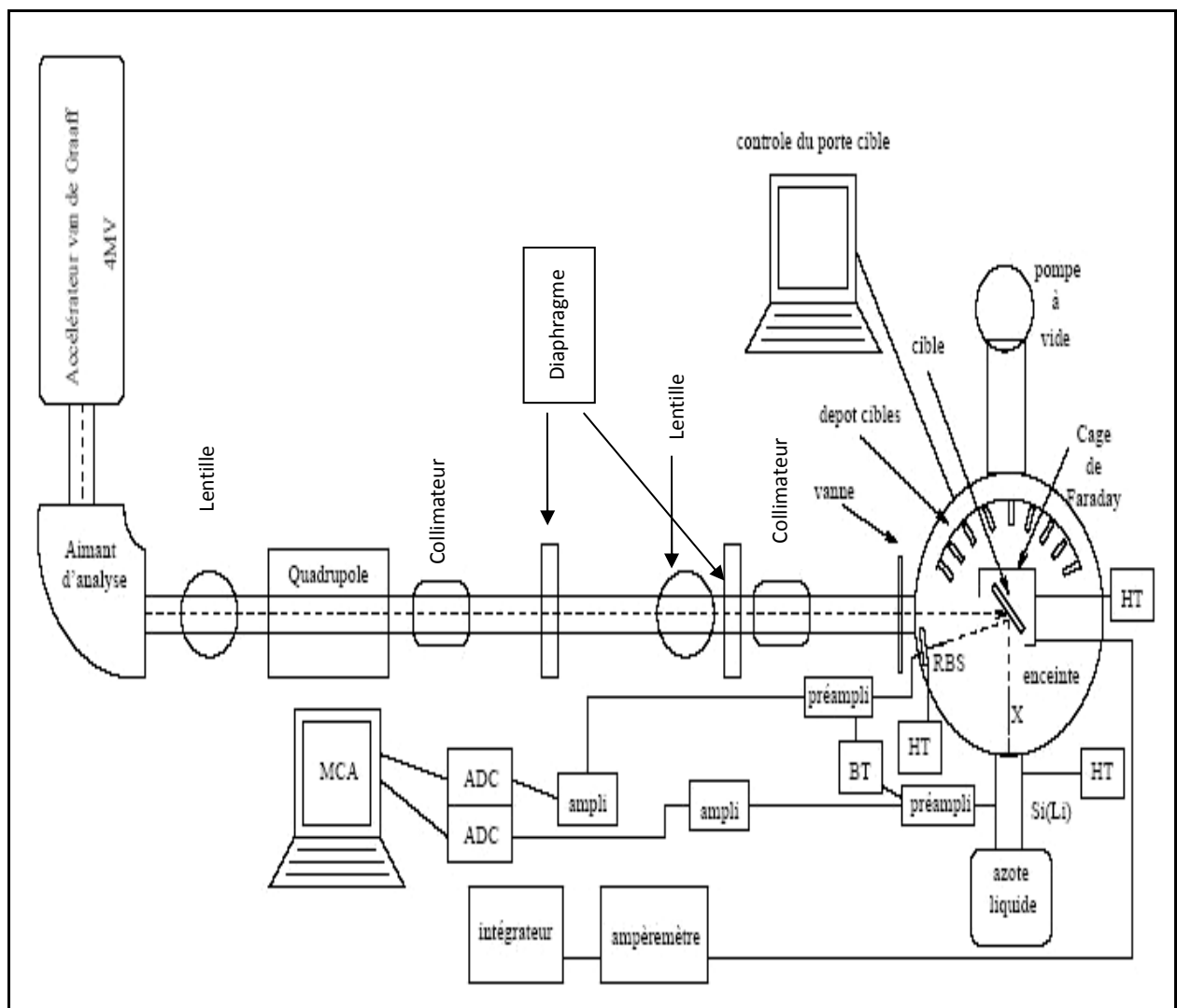


Figure -IIA.9- Schéma descriptif de l'accélérateur de Van De Graff de 4 MeV de IPHC de Strasbourg

Le faisceau passe d'abord à travers un aimant d'analyse qui le défléchit vers la chambre à réaction d'un angle de 90° afin de déterminer de façon précise son énergie. La focalisation du faisceau est assurée à l'aide d'un aimant quadrupolaire et des collimateurs de 1mm de diamètre, dont l'un est placé à l'entrée de la chambre à réaction permettant aussi d'ajuster la section du faisceau à 1mm^2 sur la cible. La résolution en énergie du faisceau incident est de 1%.

Les énergies utilisées sont 2 et 3.3 MeV respectivement pour les détecteurs Si (Li) et Si (SDD). L'intensité du faisceau incident est pratiquement stable, choisie de manière à ne pas endommager l'échantillon.

IIA.4.2.2. Chambre à réaction

La chambre à réaction est une enceinte de forme cylindrique en dural. Elle est munie d'un:

- système de pompage assurant un vide de 10^{-6} Torr à l'intérieur de la chambre.
- plateau porte cible circulaire permettant de loger 36 échantillons, de façon à les analyser successivement sans rompre le vide dans l'enceinte.
- orifice pour l'entrée du faisceau incident, où se trouve un collimateur en graphite de 1mm^2 de section.
- orifice fermé par une fenêtre de mylar de $50\mu\text{m}$ d'épaisseur placée à 90° par rapport à la direction du faisceau incident pour la sortie des rayons X vers le détecteur placé à l'extérieur.
- orifice pour une cage de Faraday reliée à un intégrateur de courant permettant la lecture de la charge collectée. La chambre de réaction est équipée d'un repousseur d'électrons porté à une tension - 400V, est représentée sur les figures -IIA.9- et -IIA.10-.

IIA.4.3. Détecteurs utilisés en PIXE

IIA.4.3.1. Détecteur Si (Li)

Un détecteur Si(Li) est utilisé pour la détection des rayons X, Il est polarisé par une tension de (-1400V) et est relié à un amplificateur. Les rayons X émis atteignent la zone sensible du détecteur après avoir traverser respectivement les couches de Silicium, Béryllium et Or.

Le détecteur Si(Li) utilisé a un diamètre de 3.09 mm de surface sensible (surface = 30mm^2) et une épaisseur de 3.5mm. Afin de réduire le taux de rayonnements X à basses énergies, une couche de Béryllium de $25\mu\text{m}$ d'épaisseur est placée devant la région sensible du détecteur. La couche d'Or est de $0.3\mu\text{m}$ alors que la couche de Silicium est de $0.2\mu\text{m}$. La résolution est de 150 eV à 5.9 keV de la raie de Mn.

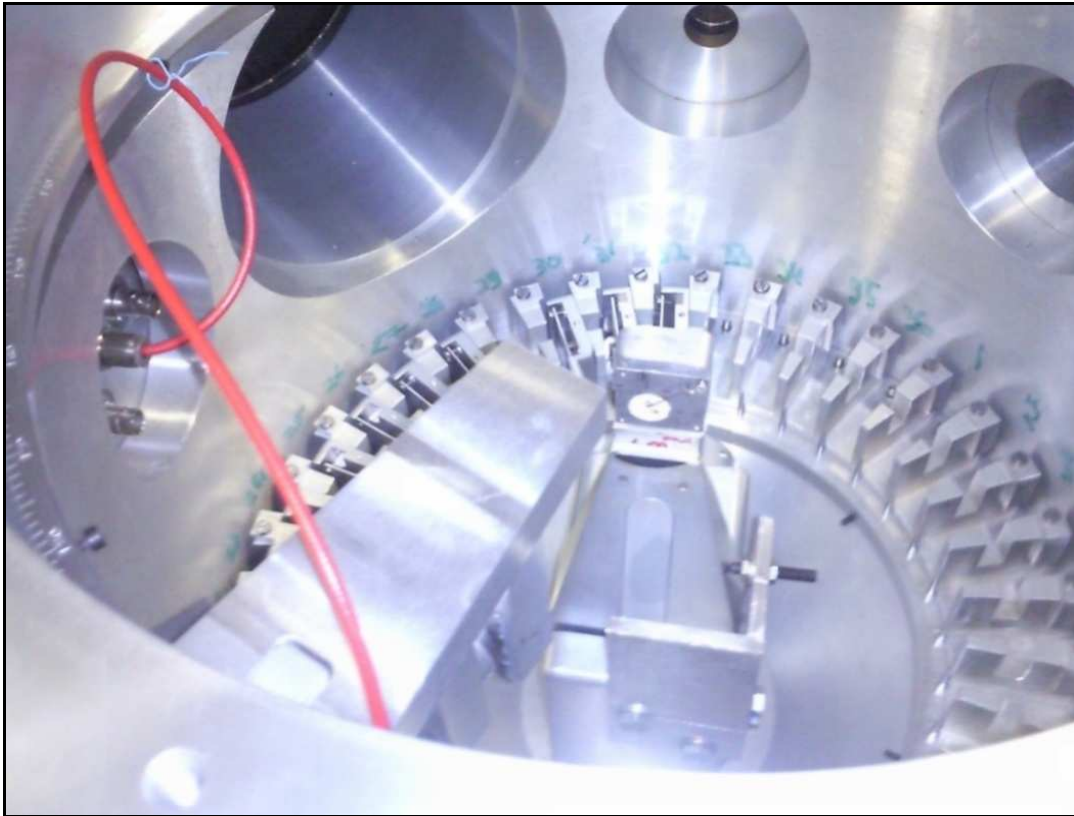


Figure -IIA.10- : porte cibles portant la pastille d'eau de mer dans la chambre à réaction en face du faisceau de protons

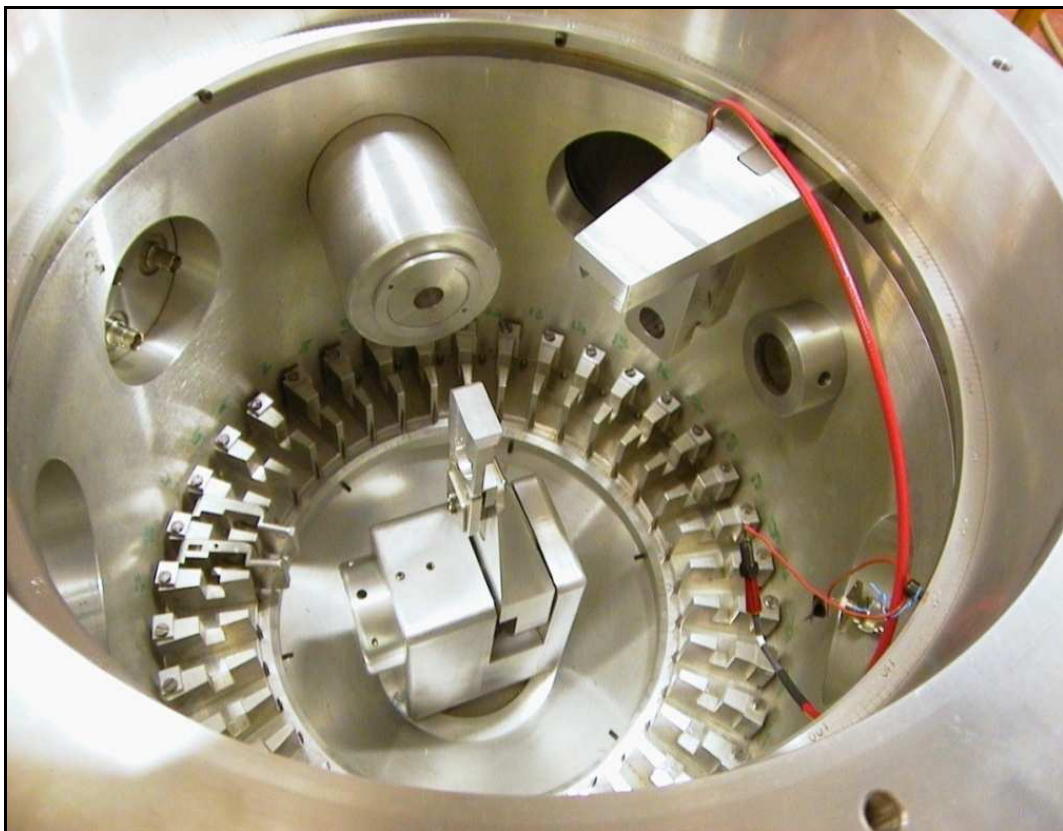


Figure -IIA.11- : chambre à réaction de l'accélérateur de Van de Graaf 4MeV d'IPHC de Strasbourg

Le détecteur est également protégé par un blindage en plomb afin d'éviter les rayonnements parasites provenant de :

- l'extrémité de la cage de Faraday.
- particules chargées arrêtés dans l'aimant magnétique.
- diaphragmes placés sur le parcours du faisceau.
- l'accélérateur.

IIA.4.3.2. Détecteur Si: NEW X –PIPS detector, Silicon Drifted Detector (SDD)

Ce détecteur a été utilisé dans l'analyse des échantillons marins avec un faisceau de proton de 3.3 MeV. Le système de détection incluant le détecteur en Silicium, une fenêtre de Béryllium d'épaisseur de $8\mu\text{m}$, un préamplificateur, une haute tension, un refroidisseur pelletier et un régulateur de température. Le détecteur a une surface active de 15mm^2 et un collimateur en Zirconium d'ouverture allant de 2.4 à 3.4 mm. La résolution ($< 150\text{ eV}$) est donnée à 5.9 keV de la raie de Mn, sa gamme d'énergie allant de 1 à 10 keV et une température allant de ($-12\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $+55\text{ }^{\circ}\text{C}$), voir figure -IIA.12- .

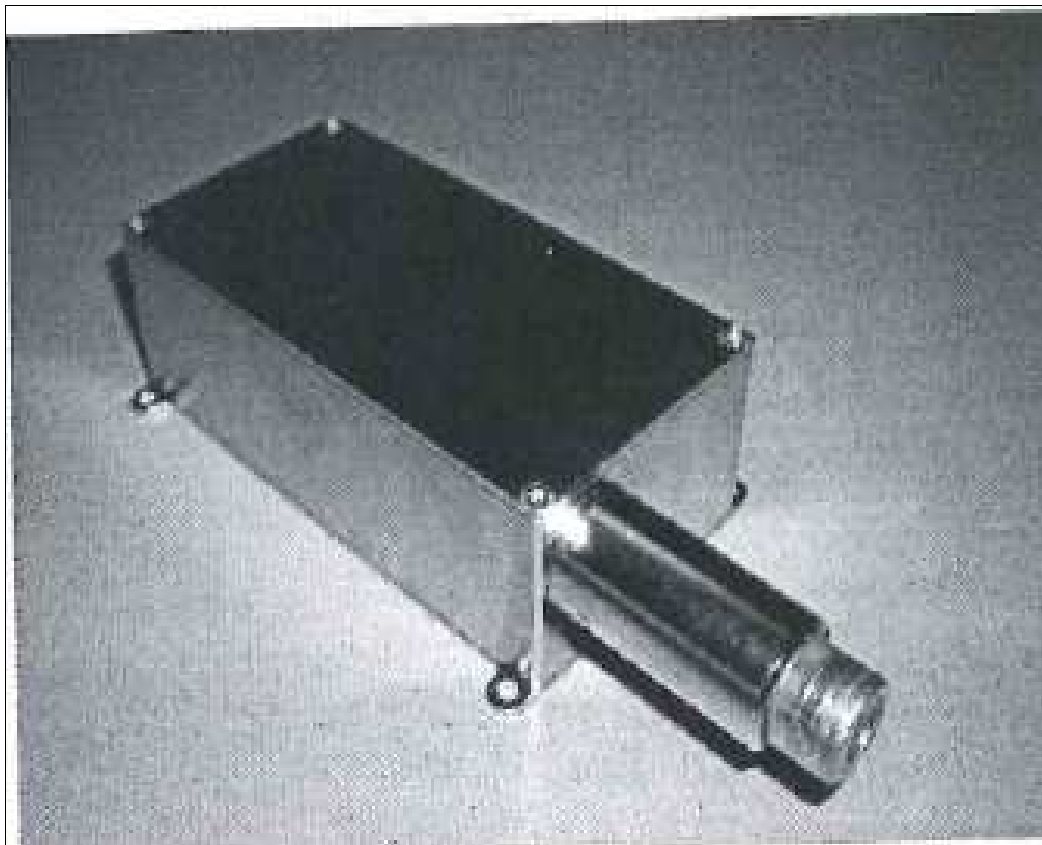


Figure -IIA.12- détecteur SDD utilisé en PIXE

IIA.4.4. Electroniques associées

Les rayons X émis par la cible sont détectés dans une direction faisant un angle de 135° avec celle du faisceau incident. La chaîne d'acquisition est la même pour les détecteurs Si (Li) et Si (SDD). L'acquisition des données a été faite avec le programme Génie 2000. La gamme de courant utilisée se situe entre 10 et 50 nA afin d'éviter la distorsion du signal causée par l'empilement des impulsions ou la perte de la résolution et l'endommagement de la cible irradiée. Les détecteurs Si(Li) et Si(SDD) sont associés à une chaîne électronique de comptage, permettant l'acquisition des données.

IIA.4.5. Traitement des spectres expérimentaux

Les impulsions délivrées par le détecteur et le préamplificateur sont amplifiées et mises en forme, accumulées dans un analyseur d'amplitudes multicanaux. Les spectres de rayons X caractéristiques ainsi obtenus sont transférés dans un ordinateur pour être traités par un logiciel pour les rayons X. Les intensités ont été calculées après le fit par le code de déconvolution, AXIL-QXAS software. Ce code est basé sur la méthode des moindres carrés non linéaires utilisant l'algorithme de Marquardt. Les intensités des rayons X absorbés dans les différents milieux traversés, qui sont les couches de Silicium, Mylar, Béryllium et Or, ont été corrigées dans le calcul de l'efficacité du détecteur Si(Li) établie par [MES-07] et par le facteur géométrique en admettant une émission isotrope des rayons X. Les figures -IIA.13- et -IIA.14- représentent respectivement les courbes d'efficacité des détecteurs Si(Li) et (SDD) établies à l'institut d'IPHC de Strasbourg.

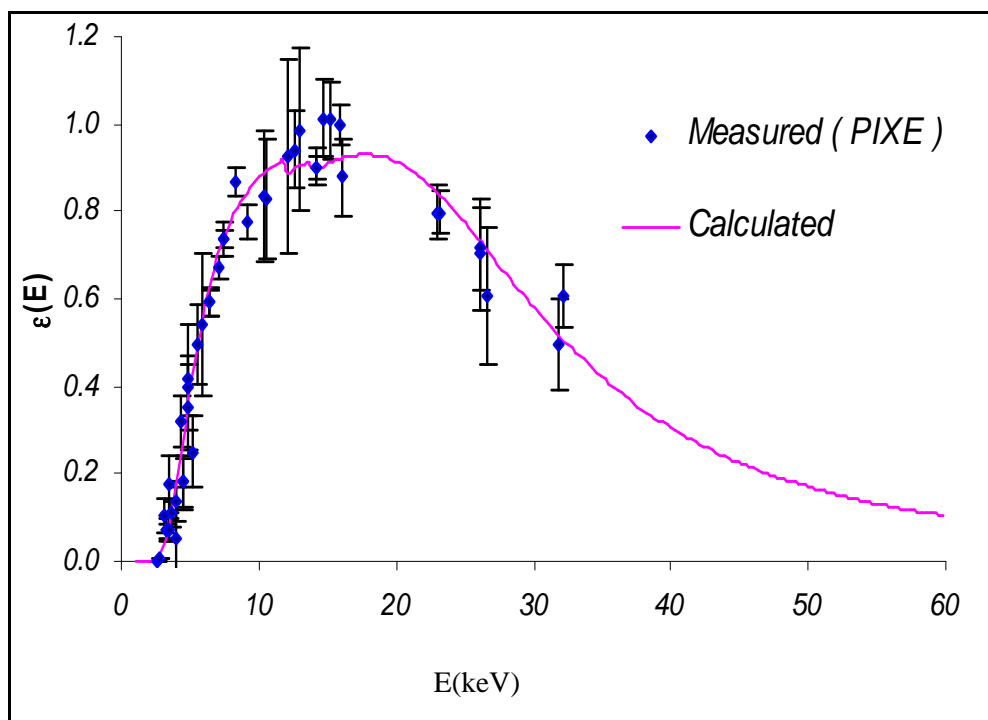


Figure -IIA.13-courbe d'efficacité en pourcent du détecteur Si(Li) [MES-07]

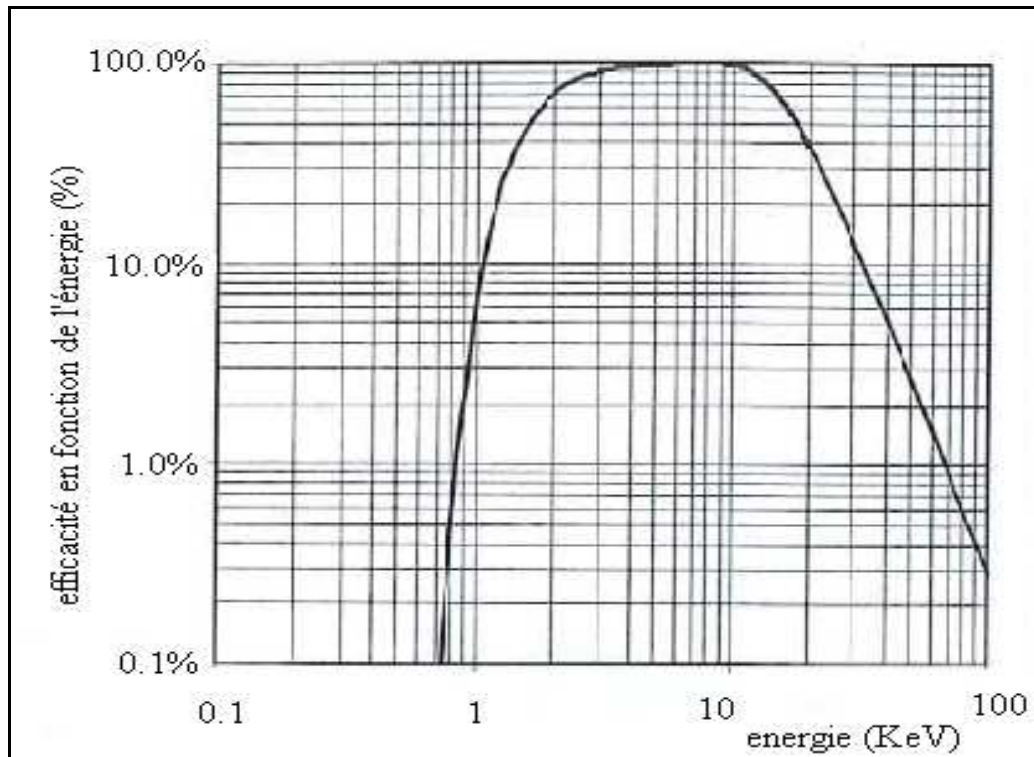


Figure -IIA.14- courbe d'efficacité du détecteur Si(SDD)

L'absorption des rayons X et le ralentissement des protons qui ont parcouru la cible dans le cas de cible épaisse nécessitent une correction dans le cas d'analyse par PIXE. Les valeurs finales des intensités obtenues sont calculées à l'aide d'un programme FORTRAN en subdivisant la cible épaisse en n tranches, c'est-à-dire en n cibles minces où la perte d'énergie est très faible et la section efficace varie en fonction de l'énergie. Beaucoup de travaux ont été faits, certains ont choisi de subdiviser la cible en n tranches en considérant l'épaisseur constante, d'autres ont choisi le pouvoir d'arrêt dans chaque tranche constant. Dans notre travail, nous nous sommes intéressés au premier cas où dx est constant et la section efficace varie en fonction de l'énergie donc de la profondeur.

La raie X est sous forme d'une gaussienne à flancs exponentiels et éventuellement un plateau aux basses énergies. R_i est le rapport de la hauteur h du plateau à l'amplitude A_i du pic [NEK-86]. Il a été déterminé expérimentalement pour le calcul des concentrations avec le détecteur Si (Li).

Il est en effet dû à un phénomène physique dépendant exclusivement de la collection incomplète des charges dans le cristal du Si, connu sous le nom « d'effet de la fenêtre d'entrée ».

Llacer et al. [LLA-77] ont expliqué le phénomène physique. La figure -IIA.15- montre la variation de R_i en fonction du numéro atomique Z pour le détecteur Si (Li) que nous avons utilisés en PIXE, d'où R_i est donné par la relation suivante :

$$R_i = h/A = L/E_x (e^{\mu \rho d} - 1) \quad (\text{IIA-1})$$

L : est la résolution du détecteur.

E_x : est l'énergie de la raie X (keV).

μ : est le coefficient d'absorption massique du Silicium à l'énergie de la raie X absorbée (cm^2/g).

d : l'épaisseur de la couche de Silicium en cm,

ρ : la densité volumique du Silicium (g/cm^3).

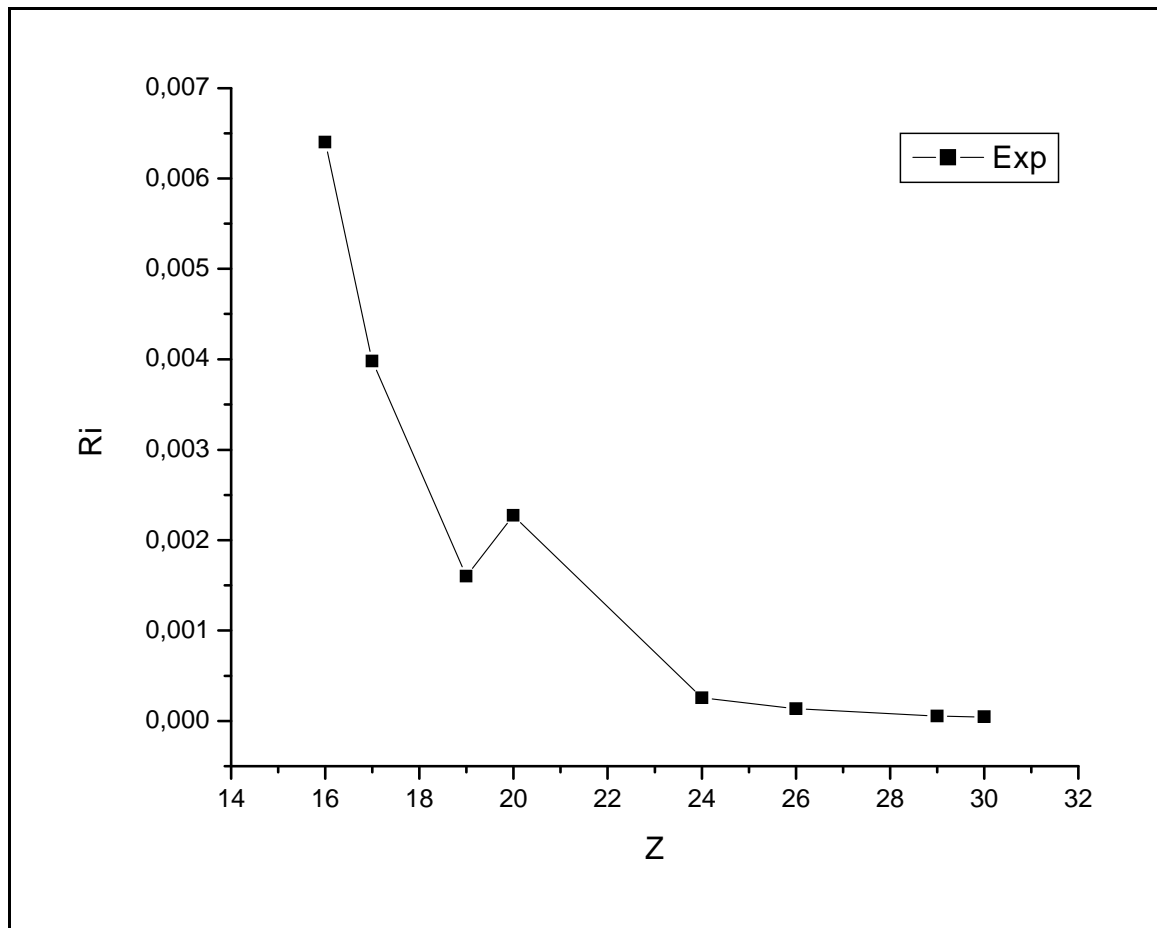


Figure -IIA.15-Evolution du rapport hauteur du palier /hauteur du pic en fonction du numéro atomique pour le détecteur Si (Li) utilisé en PIXE

IIB. ANALYSE PAR ACTIVATION NEUTRONIQUE

IIB. 1. INTRODUCTION

L'analyse de l'eau de mer du port d'Alger est très intéressante dans la mesure où cela n'a jamais été fait auparavant par les techniques nucléaires, mis à part le sédiment marin qui a été analysé par [BEN-99] et autres auteurs, mais dans un autre point de la baie d'Alger. Pour montrer l'intérêt que pourraient présenter ces techniques dans le domaine environnemental, nous avons utilisé l'activation neutronique pour la détermination quantitative de la composition de l'eau de mer et le sédiment marin sous forme de poudre après une étape de lyophilisation. Les analyses par activation neutronique ont été effectuées au niveau du réacteur du Centre de Recherche Nucléaire de Draria (C.R.N.D) pour le comptage des radio-isotopes de longues périodes, alors que le comptage des radio-isotopes de moyennes périodes a été effectué au niveau du Centre de Recherche Nucléaire de Birine (C.R.N.B). Les identifications des pics γ ont été faites manuellement, les énergies des gammas et les périodes se trouvent dans les tables [ADA-70]. Alors que les sections efficaces de capture de neutrons, les abondances isotopiques et les rapports d'embranchements sont pris des tables [HOS-72]. Nous avons utilisé la méthode comparative pour les radio-isotopes de longues et moyennes périodes et la méthode absolue pour le reste des éléments qui n'existent pas dans le standard.

IIB. 2. PREPARATION DES CIBLES ET ETALONS

Les échantillons marins ont été mis sous forme de cibles au niveau du laboratoire de préparation de cibles au (C.R.N.A), pour être irradiées avec des neutrons thermiques. Des enveloppes en Aluminium de grande pureté contenant les échantillons marins et des standards SL1 ont été préparées sans oublier le blanc afin de soustraire les impuretés. Quelques vingtaines de mg de poudres suffisent pour l'analyse.

IIB. 3. DISPOSITIF EXPERIMENTAL

IIB. 3.1. Réacteur nucléaire de Draria (NUR)

Le réacteur de Recherche « NUR » est un réacteur ouvert, de type piscine. Il est doté d'une grande flexibilité expérimentale et sa puissance nominale est de un (1) MW.

Le combustible qui est le constituant fondamental du réacteur est le milieu au sein duquel se réalise la fission. Il renferme donc les isotopes fissiles nécessaires à la réaction nucléaire, il est de type plaque MTR (Material Testing Reactor) enrichi approximativement à 20 % en U-235.

IIB. 3.1.1. Conditions d'irradiation et de mesure

- Les irradiations pour le comptage des radio-isotopes de longues périodes ont été effectuées au réacteur « NUR » avec un débit de fluence de 2.10^{13} neutrons /cm².sec.
- La durée de l'irradiation est de six heures.

IIB. 3.1.2. Chaîne de spectrométrie γ

Le comptage des radio-isotopes de « longues périodes » $18j \leq T \leq 12$ ans été effectué au niveau du C.R.N.A. La chaîne de détection se compose d'un détecteur Germanium Hyper Pur avec l'électronique associée incluant un préamplificateur, un amplificateur et l'analyseur d'amplitudes multicanaux géré par un ordinateur. Le détecteur utilisé en activation neutronique est de type GMX-15190-P, le diamètre du cristal est de 49.5mm par contre l'épaisseur de la couche d'absorption (en Béryllium) est de 0.5mm et celle de la partie inactive est de 0.3 μ m. Pour la polarisation du détecteur, la tension d'alimentation est de -3000V. La résolution (FWHM) pour la raie de 1.33MeV du pic du cobalt est de 1.90keV. La constante du temps est de 6 μ s. L'efficacité ε du détecteur du C.R.N.A est déterminée pour différentes énergies à l'aide d'une source étalon d'euporium 152 d'activité 0.164 μ Ci avec une incertitude de 5%. Le tableau – IIB.1- représente les résultats des efficacités mesurées expérimentalement.

E_γ (keV)	121.87	344.29	964.09	1085.89	1112.12	1408.070
ε (%)	5.64	3.29	0.93	0.74	0.65	0.483
$\Delta \varepsilon$ (%)	0.02	0.02	0.01	0.02	0.01	0.005

Tableau - IIB.1-: Efficacité du détecteur Ge (HP) en utilisant la source d'¹⁵²Eu

L'équation obtenue après un fit de la courbe d'efficacité tracée à partir des valeurs expérimentales est donnée sous la forme suivante:

$$\varepsilon = Y_0 + A_1 \text{Exp} (-E/t_1) + A_2 \text{Exp} (-E/t_2) + A_3 \text{Exp} (-E/t_3) \quad (\text{IIB-1})$$

$Y_0, A_1, A_2, A_3, t_1, t_2, t_3$ sont des paramètres obtenus par un fit de la courbe d'efficacité du détecteur Germanium Hyper pur par le logiciel Origine.:

$$y_0=0,99473, \quad A_1=7,92178, \quad t_1=396,97275, \quad A_2 = -0,48527, \quad t_2 =414,06924, \quad A_3 = -0,8355, \\ t_3=1099,5494.$$

La courbe d'efficacité du détecteur Ge (Hp) du C.R.N.A est représentée ci-dessous

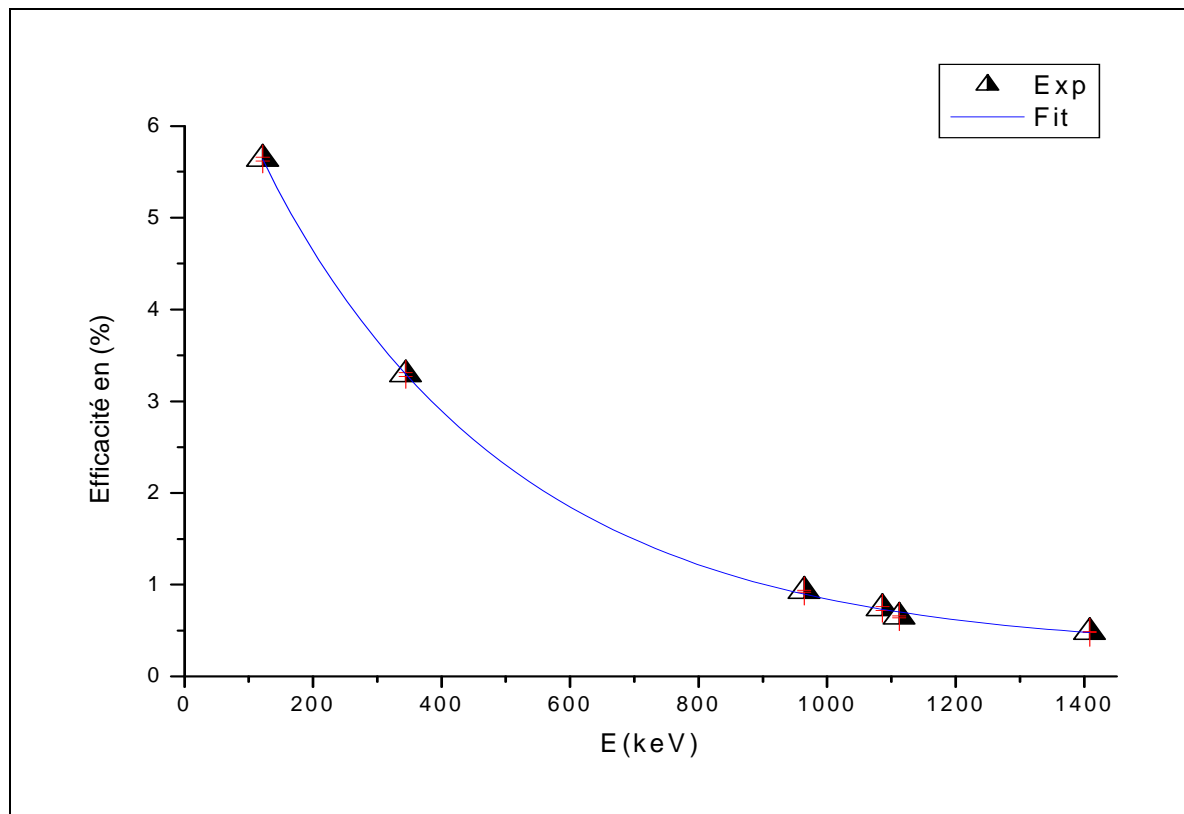


Figure -IIB.1 -: Courbe d'efficacité du détecteur Ge (HP) du C.R.N.A

IIB. 3.2. Réacteur nucléaire de AIN OUESSARA

Ce réacteur de recherche, à neutrons thermiques, appelé «ES-Salam », modéré refroidi à l'eau lourde (D_2O) et utilisant un combustible faiblement enrichi (U_2O enrichi à 3%), de puissance thermique de 15 MW et de flux de neutrons de $2.4 \cdot 10^{14}$ neutrons / $cm^2 \cdot s$

Ce réacteur est constitué d'un bloc réacteur qui est la partie principale de l'installation et des différents systèmes mécanique/ fluide associés. Le bloc est constitué d'un cœur qui est le siège de la réaction en chaîne, il renferme les tubes de procédé, les barres de contrôle et les canaux expérimentaux verticaux; la cuve, qui est une enceinte fabriquée en aluminium, contient tous les éléments du cœur; le bouchon de protection qui est constitué d'un alliage forgé d'aluminium, repose sur la surface supérieure de la cuve et joue le rôle de protecteur contre les rayons gammas; l'enveloppe qui est constituée en acier au carbone, sert à entasser les blocs et protéger la cuve; les écrans de protection, servent à atténuer les rayons γ et les neutrons qui s'échappent du cœur; les réflecteurs peuvent remettre une grande partie (80 à 90%) des neutrons en fuite dans la section active ou se produit la réaction en chaîne; les canaux expérimentaux qui sont prévus pour mener à bien les expériences de recherche et la production par irradiation; les tubes de procédé qui servent à l'installation de l'assemblage combustible et donnent l'accès à la circulation du réfrigérant pour

chaque assemblage combustible; finalement, les barres de contrôle qui constituent le système de contrôle et de protection du réacteur. on retrouve deux barres de sécurités, deux barres de régulation et 10 barres de compensation qui compensent les fluctuations du flux, elles sont utilisées pour le démarrage et l'arrêt du réacteur.

IIB. 3.2.1. Conditions d'irradiation et de mesure au CRNB

Nous nous sommes intéressés à l'aide de ce réacteur au comptage des radio-isotopes de « moyennes périodes » $13h \leq T \leq 50j$. Nous avons effectué des irradiations de deux heures avec un temps de collection de 1800 secondes. La résolution (FWHM) du détecteur Germanium Hyper pur pour la raie de 1.33MeV du pic du cobalt est de 1.80keV, voir Figure -IIB.2- [BER-02].

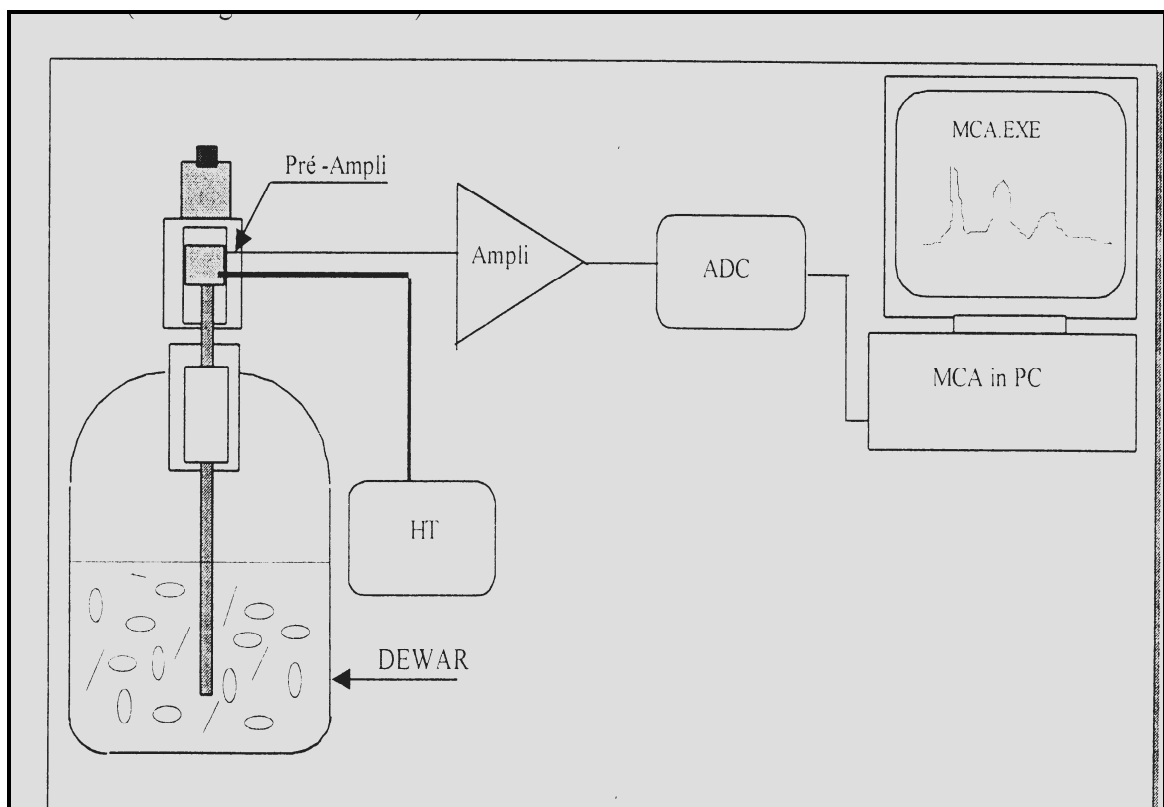


Figure -IIB.2- : Electronique d'acquisition [BER-02]

IIB. 3.2.2. Mesure des activités

Afin de permettre un comptage sélectif des rayonnements émis par les radio-isotopes des éléments recherchés, on laisse les échantillons se refroidir pendant un temps qu'on appelle t_d , ce temps de refroidissement permet la décroissance des éléments majeurs activables (Na, Cl,...etc.) de moyennes et courtes périodes et laisser apparaître les pics des éléments intéressants. Nous n'avons pas pu doser beaucoup d'éléments à cause de la forte concentration du Sodium dont le pic photoélectrique masque les pics issus des autres éléments en trace. Le tableau ci-dessous contient les éléments qui ont été dosés par activation neutronique

Isotopes stables	Radio-isotope Produit	Période	Energie du Pic utilisé (keV)	Lieu de dosage
²³ Na	²⁴ Na	15heures	2753.6(100)	(1)
⁴⁵ Sc	⁴⁶ Sc	83.9 jours	889.4(100)	(2)
⁵⁰ Cr	⁵¹ Cr	27.8 jours	320(100)	(2)
⁵⁹ Fe	⁶⁰ Fe	45.1 jours	1098.6(100)	(1)
⁵⁹ Co	⁶⁰ Co	5.24 années	1173,1(100) 1332.4(100)	(2)
⁶⁸ Zn	^{69m} Zn	13.8 heures	438.7 (100)	(1)
⁷⁴ Se	⁷⁵ Se	121 Jours	264.6(100)	(2)
⁷⁵ As	⁷⁶ As	26.3 heures	559.2(100)	(1)
⁸¹ Br	⁸² Br	35.87 heures	776.6(100)	(1)
⁸⁴ Sr	⁸⁵ Sr	64 Jours	514(100)	(2)
⁸⁵ Rb	⁸⁶ Rb	18.66 Jours	1076.6(100)	(2)
¹⁰⁹ Ag	^{110m} Ag	253 Jours	657.8(100)	(2)
¹³⁰ Ba	¹³¹ Ba	11.5 jours	216.1(100)	(1)
¹³³ Cs	¹³⁴ Cs	2.07 années	604.7(100)	(1) et (2)
¹⁴⁰ Ce	¹⁴¹ Ce	32.5 jours	145.4(100)	(1) et (2)
¹⁴⁰ La	¹⁴¹ La	40.27heures	1595.4(100)	(1)
¹⁷⁴ Yb	¹⁷⁵ Yb	101 Heures	396.1(100)	(1)
¹⁸⁰ Hf	¹⁸¹ Hf	44.6 Jours	482.2(100)	(1) et (2)
¹⁸¹ Ta	¹⁸² Ta	115.1 Jours	1121.2(100)	(1) et(2)
²⁰² Hg	²⁰³ Hg	46.9 Jours	279.1(100)	(2)
²³² Th	²³³ Pa	27 Jours	311.8(100)	(1)
²³⁸ U	²³⁹ Np	2.35 Jours	106.1(100)	(1)

Tableau -IIB.2- : Les éléments analysés par INAA et leurs périodes [ADA-70]

(1) : Irradiations au centre de recherches de Birine (comptage des radio-isotopes de moyennes périodes)

(2) : Irradiations au centre de recherches de Draria (comptage des radio-isotopes de longues périodes au C.R.N.A)

Nous portons dans les tableau ci-dessous les temps d'irradiation, comptage et refroidissement des échantillons marins et standards utilisés dans la méthode comparative et absolue pour le calcul des concentrations des éléments dosés à travers le comptage des radio-isotopes de longues périodes.

Echantillon	Temps d'irradiation (s)	Temps de Comptage (s)	Temps de décroissance (s)
Standard N°2	21600	7200	0
Standard N°1	21600	7200	82990
Echantillon N° 1	21600	7200	677946
Echantillon N°2	21600	7200	686450
Echantillon N°3	21600	7200	602376
Echantillon N°4	21600	7200	519273
Echantillon N°5	21600	7200	599640
Echantillon N°6	21600	7200	591741

Tableau -IIB.3- : temps d'irradiation, de comptage et de refroidissement des radio-isotopes de longues périodes trouvés par NAA utilisés dans la méthode comparative

Echantillon	Temps d'irradiation (s)	Temps de Comptage (s)	Temps de décroissance (s)
Echantillon N° 1	21600	7200	7410131
Echantillon N°2	21600	7200	7418635
Echantillon N°3	21600	7200	7339380
Echantillon N°4	21600	7200	7251458
Echantillon N°5	21600	7200	7331825
Echantillon N°6	21600	7200	7323926

Tableau -IIB.4- : temps d'irradiation, de comptage et de refroidissement des radio-isotopes de longues périodes trouvés par NAA utilisés dans la méthode absolue.

Echantillon N° 1 : Eau de mer prélevée en surface de la pêcherie d'Alger.

Echantillon N° 2 : Eau de mer prélevée en surface de la pêcherie d'Alger.

Echantillon N°3 : Eau de mer prélevée en profondeur du port d'Alger.

Echantillon N°4 : Eau de mer prélevée en profondeur du port d'Alger.

Echantillon N°5 : Sédiment marin prélevée en profondeur du port d'Alger.

Echantillon N°6 : Sédiment marin prélevée en profondeur du port d'Alger.

Nous présentons dans le tableau ci-dessous les concentrations des standards utilisés avec leurs incertitudes.

Elément	Co	Cr	Cs	Eu	Fe	Rb	Ta	Sc	Se
Concentration (ppm)	19.8	104	7.01	1.6	67.4	113	1.6	17.3	2.9
ΔC (ppm)	1.5	9	0.88	0.45	1.7	11	0.6	1.1	1.55

Tableau -IIB.5- : composition du standard de sédiment SL1 [IAE-98/99]

IIB. 4. DEPOUILLEMENT DES SPECTRES γ

Après acquisition, les spectres sont traités à l'aide du logiciel MAESTRO. Ce logiciel donne l'énergie des pics et leur surface sans le bruit de fond. Toutefois lorsque les pics peuvent être étonnés, nous avons effectués l'identification des pics à l'aide des tables données par Adams et al. [ADA -70].

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.A.1.INTRODUCTION

Les spectres des rayons X sont en général complexes surtout s'il s'agit d'une cible multi-élémentaire, le travail est moins complexe pour une cible mince car les effets de matrices sont négligeables, contrairement à l'analyse des cibles épaisses là où ces effets doivent être pris en compte. Une analyse quantitative directe de toute la composition chimique de l'échantillon n'est pas précise, à cause des effets suivants :

- forte interférence des pics et chevauchements des raies du spectre (les raies L des éléments lourds avec les raies K de ceux légers, ainsi K_{α} et K_{β} des éléments voisins [XIN-87], ceci implique des complications de la fonction réponse du détecteur [MAE-92].
- écart du pic par rapport à une gaussienne pure à cause d'une collection de charge incomplète.
- diverses sources de bruit de fond, tels que le bruit de fond électronique et le Bremsstrahlung causé par le projectile à haute énergie.

- le Bremsstrahlung causé par l'électron secondaire éjecté de la cible, et qui croît avec l'énergie du projectile, il est plus important pour un faisceau proton de 3.3 MeV que de celui de 2 MeV.
- l'empilement est dû au taux de comptage élevé, deux impulsions sont complètement ou partiellement additionnées.
- les effets d'absorptions dans l'échantillon, les filtres et le détecteur.
- les effets d'accroissement (enhancement) qui augmentent avec les énergies de protons [AHL-77].
- l'effet Auger qui peut être important.

Tous ces effets s'ajoutent à la complexité du spectre PIXE, après la soustraction du bruit de fond lors du fit avec le logiciel « AXIL » et les corrections effectuées des effets de matrice. L'utilisation de l'absorbant d'épaisseur convenable près du détecteur PIXE utilisé, demeure nécessaire afin d'avoir de bonnes raies caractéristiques bien résolues. L'analyse par la méthode PIXE peut se présenter sous plusieurs aspects selon le but recherché.

Dans le cas de la jonction Si(Li), il existe des détecteurs ayant des fenêtres de Béryllium très épaisses (plus de 25 μ m) qui ne permettent de détecter le Magnésium (1.25keV) qu'à des concentrations élevées. Ceux ayant des fenêtres plus minces ou sans fenêtre permettent de détecter le Sodium (1.04keV), comme c'est le cas du détecteur SDD mais il est difficile d'aller plus bas en énergie. De ce fait, les échantillons se divisent en deux catégories :

- ceux contenant des éléments « légers » ($Z \leq 12$) : l'analyse quantitative de ces échantillons est complexe car il faut connaître ou déterminer la nature et les concentrations des éléments « invisibles » dans les spectres de rayons X (exemple : par RBS).
- ceux contenant des éléments de $Z > 12$: leur analyse est relativement aisée car les intensités des raies X observées sont proportionnelles aux concentrations de l'élément correspondant. En effet, comme on l'a vu précédemment pour des cibles épaisses, trois facteurs interviennent dans le calcul des concentrations :
 - les sections efficaces de productions des rayons X.
 - le ralentissement de particules chargées dans l'échantillon.
 - l'absorption du rayonnement produit dans l'échantillon même.

En vue d'examiner les possibilités et les difficultés de la méthode PIXE, des analyses ont été faites pour la recherche des éléments majeurs, mineurs et traces. Concernant les rayons X, nous avons essayé de définir laquelle des deux méthodes, XRF ou PIXE, pouvait nous permettre de faire des dosages rapides et précis. L'analyse des cibles épaisses par la PIXE nécessite l'élaboration d'un programme FORTRAN qui englobe tous les termes qui peuvent influencer l'arrivée incomplète des raies X caractéristiques sur le détecteur. Ce programme prend en considération l'atténuation des rayonnements X et le ralentissement des protons dans la matière. Nous avons pris le rapport de la perte d'énergie à l'énergie moyenne dans la tranche inférieure à 4% dans le programme FORTRAN. Il est à signaler que le programme écrit par [ZHI-00] appelé « ISICS » (An Inner-Shell Ionization Cross Section Program) a été utilisé, celui-ci reproduit les mêmes valeurs tabulées par HEITZ et al. [HEI-82] comprenant les sections efficaces PWBA et ECPSSR. Les pouvoirs d'arrêt [AND-77] sont reproduits par le programme SRIM-2008.

Un absorbant en aluminium de 50 μm d'épaisseur, a été utilisé afin d'absorber les raies X des éléments légers, et laisser apparaître les raies X des éléments lourds, mais les spectres étaient inexploitable à cause de l'épaisseur insuffisante de l'absorbant, c'est pour cela que nous ne les avons pas pris en compte dans notre analyse par PIXE.

Concernant la XRF, nous n'avons pas besoin d'effectuer des corrections d'effets matrices grâce à l'élaboration de cibles et standards de masses identiques.

IIIA.2. ANALYSE PAR FLUORESCENCE X

IIIA.2. 1. Rayons X produits par sources radioactives

Nos analyses par EDXRF ont été effectuées par les sources radioactives suivantes : le ^{55}Fe , ^{19}Cd et ^{241}Am . Le temps de comptage est de 600 sec, insuffisant pour avoir une bonne statistique. Les spectres des rayons X comportent à haute énergie les raies diffusées élastiquement (26 et 59.9 keV pour le ^{241}Am et 88 keV pour le ^{109}Cd) ainsi que le pic associé à ces raies, à basse énergie. Un fond très élevé provenant des électrons résultants de la diffusion Compton des raies γ dans le détecteur, entre ces deux régions se situe une zone à bas bruit de fond où apparaissent les raies caractéristiques des éléments à analyser.

IIIA.2. 2. Rayons X produits par PIXE

En PIXE, les mesures ont été effectuées avec deux détecteurs. La première avec un faisceau de protons de 2MeV en utilisant un détecteur au Si(Li), de faible intensité permettant le dosage des éléments de Z supérieur à 12. La seconde mesure est réalisée avec un faisceau de protons de 3.3 MeV avec un détecteur de type Silicium pur, appelé (SDD). Afin d'éviter l'empilement et la destruction du détecteur et des pastilles fragiles, l'intensité ne doit pas être trop élevée (environ 30nA). L'utilisation des deux détecteurs sert à comparer les efficacités du détecteur « SDD » avec celle du Si(Li). L'inconvénient dans notre travail est l'utilisation de détecteur Si(Li) avec des protons de 2 MeV au lieu de 3.3 MeV puisque il permet de détecter les éléments lourds à travers leurs raies K, alors que la gamme d'énergie du détecteur « SDD » est limitée à 10 keV. L'allure générale des spectres X est représentée sur les figures (-IIIA.2.1-, - IIIA.2.2-) et des tableaux de résultats (-IIIA.1- et -IIIA.2-) des échantillons d'eau de mer en poudre et liquide obtenus par PIXE et XRF sont représentés respectivement ci-dessous.

a -Analyse des cibles épaisses d'eau de mer

Les cibles épaisses ont été analysées avec des faisceaux de 2MeV et 3.3MeV, alors que les cibles minces ont été analysées par PIXE avec un faisceau de protons de 2MeV. Les valeurs d'efficacités du détecteur SDD ont été extraites de la courbe d'efficacité faite à l'IPHC de Strasbourg avec le logiciel « EXTRACT-VALUES», c'est pour cela que dans nos calculs nous n'avons pas pris en considération l'erreur sur l'efficacité, contrairement au détecteur Si (Li). Ceci crée un léger écart entre les résultats du même type d'échantillon avec les deux détecteurs X.

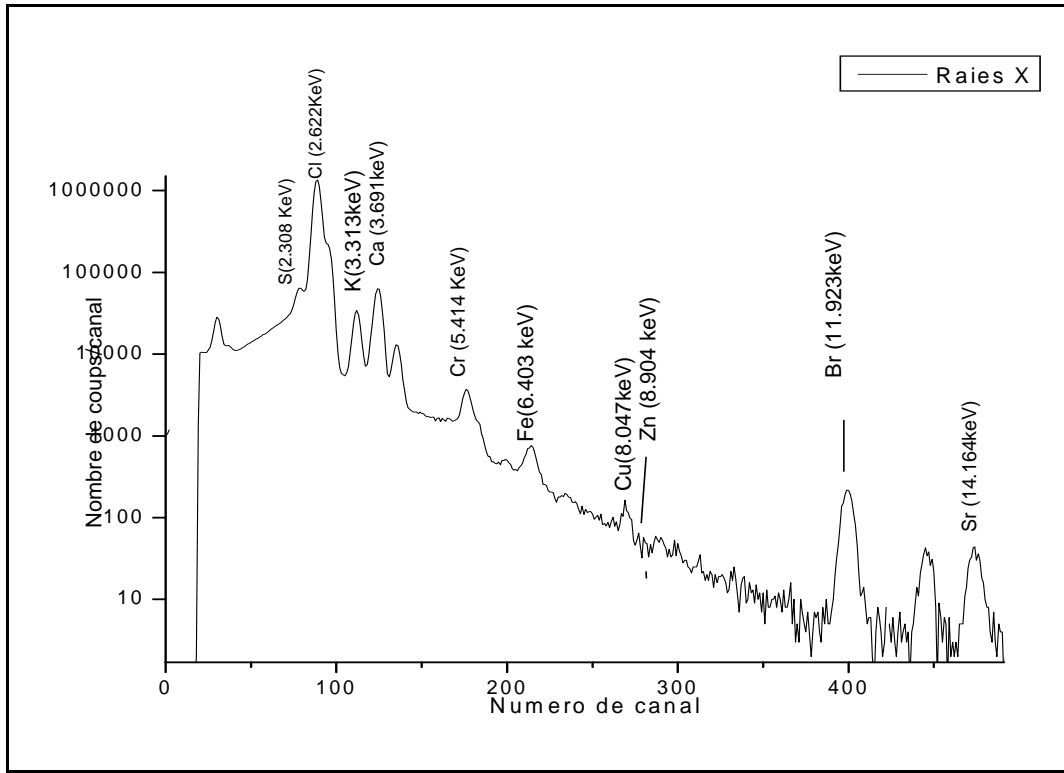


Figure - IIIA.2.1- Spectre obtenu pour un faisceau de protons de 2MeV tombant sur une cible épaisse de l'eau de mer du port

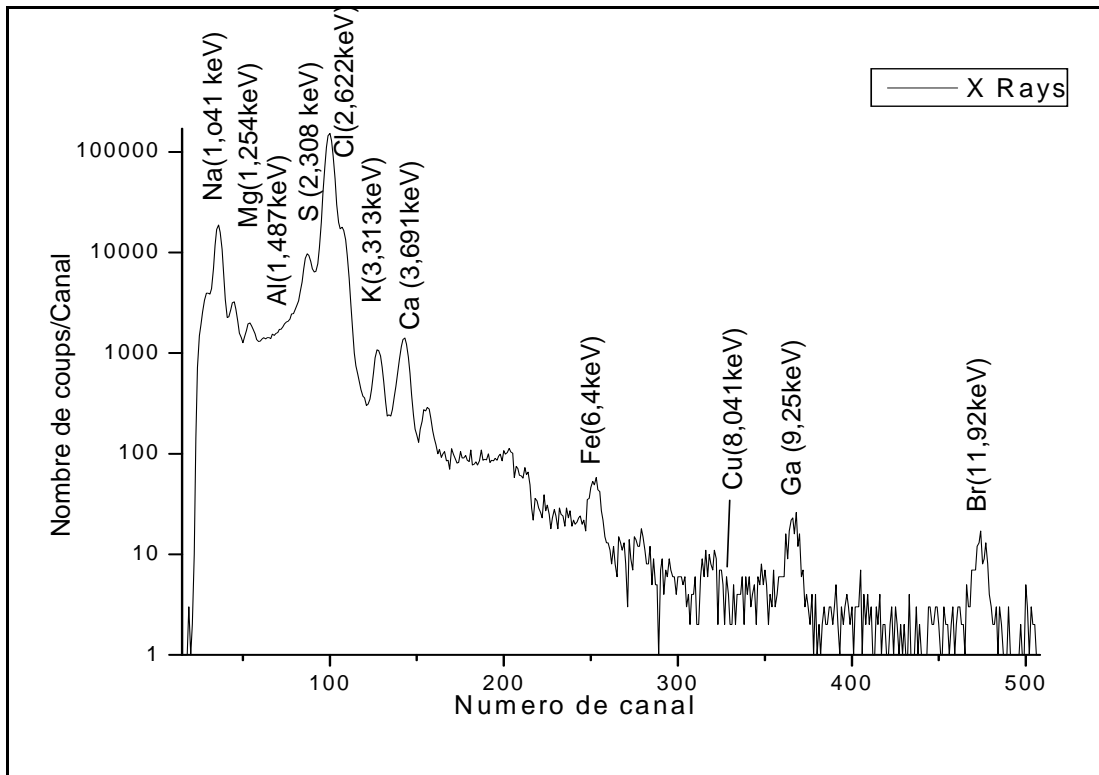


Figure – IIIA.2.2- Spectre obtenu pour un faisceau de protons de 3.3 MeV tombant sur une cible épaisse de l'eau de pêche avec du Gallium

Echantillon	Eau de surface PIXE (2MeV)	Eau de surface PIXE (3.3MeV)	Eau de surface +Ga PIXE (2MeV)	Eau de surface+Ga PIXE (3.3MeV)	Eau en profondeur PIXE (2MeV)	Eau en profondeur +Ga PIXE (2MeV)	Eau en profondeur +Ga PIXE (3.3MeV)	[ROD-96]	[FLO-06]
Elément.									
Na*		0.903±0.03		0.881±0.07	1.22±0.02		1.21±0.05	1.05	1.08
Mg		1300±35		1240±109	1150±27		1110±47	1350	1290
Al		197±6		119±10	45.90±3.83		47±3	0.01	0.001
S	1180±160	984±38	1180±103	1230±101	560±7	632±56	670±32	885	904
Cl*	1.98±0.14	2.05±0.02	1.79±0.16	2.23±0.18	1.850±0.004	1.78±0.15	1.81±0.07	1.90	1.94
K	645 ±183	675±19	552±150	581±88	360±2	500±136	705±29	400	392
Ca	706 ±203	825±26	726±200	387±33	342 ±1	380±105	418±18	380	411
Cr	nd	5.45±0.52	9.44±1.95	nd	15.60±1.74	9.32± 1.82	9.50±1.88	0.00005	0.0002
Mn	nd	nd	5.09±1.70	nd				0.002	0.0002
Fe	20.40±4.11	27±1	21.60±1.82	16±1	47.60±0.81	47.50±3.85	42±2	0.01	0.0004
Cu	7.77±1.44	5.55±0.64	10.00± 0.75	5.06±0.96	14.60±0.62	10.30±1.13	11±2	0.003	0.0034
Zn	nd		5.27 ±0.51			5.76±0.57	nd	0.01	0.005
Br	56±15		115±28			56.50±14.20	73±8	67	67.3
Rb			6.65±1.42					0.12	0.12
Sr	6.61± 0.69		6.23±0.38			8.54±0.70		8	8.1
Ga					87.30 ± 0.66			0.00003	0.00033

Tableau-III.A.2.- Concentrations en ppm des éléments contenus dans les échantillons épais d'eau à l'état liquide obtenues par XRF et PIXE

(* : en %, nd : non déterminé)

Les interprétations des résultats ne porteront que sur les concentrations d'eau à l'état liquide, puisque c'est la vraie forme de l'eau de mer, la mise en poudre était un moyen d'augmenter les sensibilités et les limites de détections.

Réussir l'élaboration des pastilles du premier coup n'était pas aussi évident, du fait des pertes de la poudre au moment de l'élaboration des pastilles et lors de leur transport à Strasbourg. Nous pensons que la mauvaise sensibilité en XRF à basse énergie rend l'analyse difficile, contrairement à la PIXE où le temps d'acquisition est insuffisant pour l'analyse des échantillons marins comme déjà cité auparavant.

Sachant que le Sodium est un des éléments principaux qui constituent le sel marin, en PIXE nous avons trouvé sa concentration dans les cibles épaisses analysées est presque la même dans les deux points de prélèvements choisis, qui est légèrement élevée au port d'Alger que celle trouvée en pêcherie d'Alger et concorde avec celle trouvée dans la littérature.

Le Magnésium se trouve plus en surface qu'en profondeur, sa concentration est proche de celle trouvée dans la littérature alors qu'au port d'Alger, elle est légèrement au dessous des deux.

Les concentrations d'Aluminium se trouvent légèrement plus importantes en pêcherie que celles du port d'Alger, dû probablement aux rejets des bateaux de pêches.

La concentration du Souffre est légèrement importante en surface et moins importante pour l'eau de profondeur par rapport à celles trouvées dans la littérature. Ce phénomène doit être dû, soit à des rochers qui entourent nos deux points de prélèvements, qui peuvent être riches ou déficients du Sulfate soit à des rejets domestiques ou autres.

Pour le Chlore, les concentrations trouvées en pêcherie et au port d'Alger sont presque les mêmes, alors que dans les pastilles analysées par le détecteur SDD, le Chlore a une valeur légèrement élevée. Ce résultat reste néanmoins toujours dans la plage des concentrations trouvées par les deux détecteurs utilisées (voir barres d'erreurs).

Les concentrations du Potassium et du Calcium, trouvées en surface par PIXE, sont légèrement élevées par rapport à celles trouvées en profondeur et dans la littérature, ce qui semble provenir des rochers qui entourent les deux points de prélèvements, riches du potassium et de calcium, du aux rejets domestiques ou autres.

Les concentrations du Chrome trouvées en surface sont moins élevées par rapport à celles trouvées en profondeur, elles sont beaucoup plus importantes que celles trouvées dans la littérature, ça doit être dû à une contamination au moment de la préparation des cibles en plus la pollution de diverses sources.

Le Manganèse n'a été trouvé que dans l'échantillon avec ajout du Gallium (2MeV), trouvé avec des concentrations plus importantes que celles trouvées dans la littérature.

Le Fer a été trouvé avec des concentrations trop élevées, en profondeur plus important qu'en surface, c'est dû spécialement aux diverses pollutions et rejets domestiques et des contaminations lors de la préparation des pastilles avec la pastilleuse (matériau avec lequel est conçu la pastilleuse) et autres.

Pour le Cuivre, les concentrations sont plus importantes au port qu'en pêcherie d'Alger et sont beaucoup plus importantes par rapport à celles trouvées en littérature.

Le Zinc est de même ordre de grandeur en surface et en profondeur, mais beaucoup plus important que celui trouvé dans la littérature.

Les concentrations du Brome et du Strontium sont proches de celles trouvées par la littérature, sont légèrement importantes en profondeur qu'en surface.

Nous avons pris de l'eau plus près des bateaux de pêches, dans les échantillons de la pêcherie. Les concentrations élevées des éléments trouvés doivent provenir des bateaux et tous les rejets déversés en pêcherie, qui sont beaucoup plus importantes qu'au port d'Alger.

b- Analyse des sédiments marins

Nous n'avons comparé nos résultats qu'avec ceux des auteurs qui ont analysé le sédiment du port d'Alger, puisque nos échantillons sont prélevés exactement du port et la pêcherie d'Alger. Les résultats des autres auteurs qui ont analysé les sédiments marins prélevés d'autres points de la baie d'Alger du côté de oued el HARACH et du HAMIZ sont donnés juste pour une comparaison.

Le spectre de rayons X du standard de Granite(GSN) analysé par XRF, est représenté sur la figure (-IIA.2.3-).

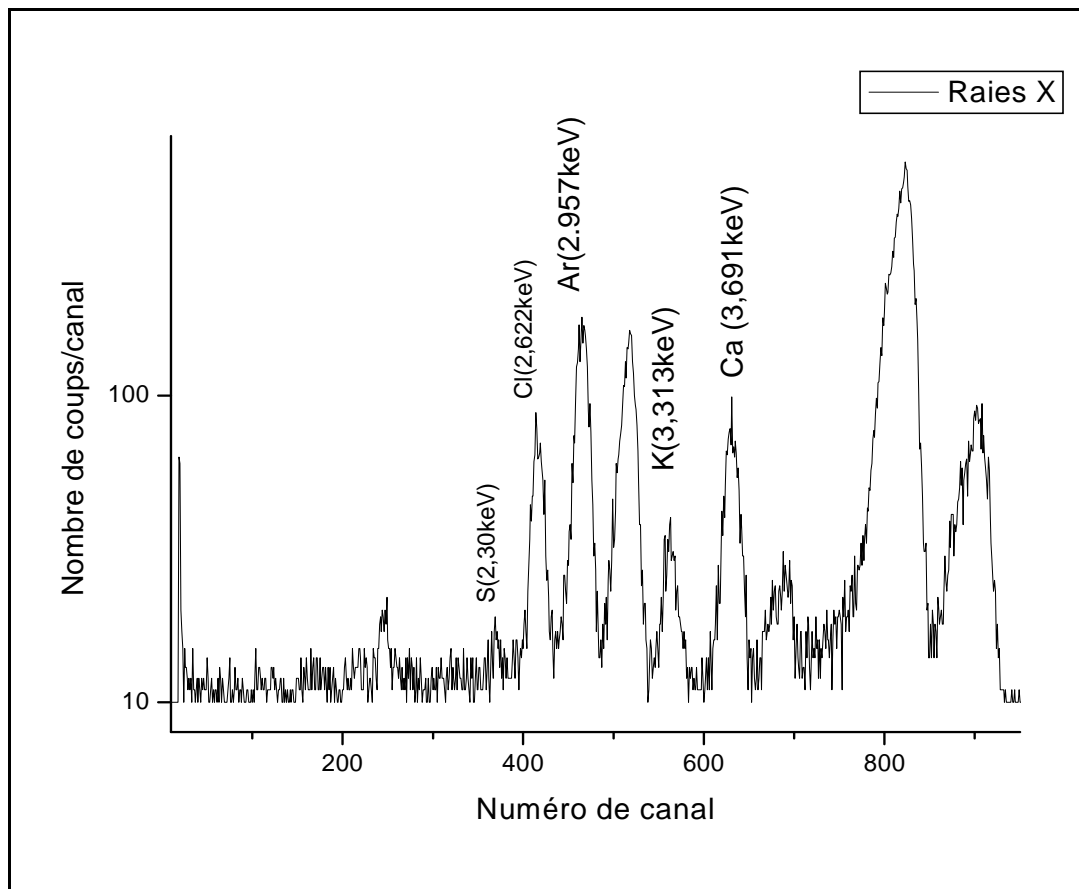


Figure- IIIA.2.3-Spectre du standard GSN par une source ^{55}Fe

Un tableau de résultats (-IIIA.3 -), est représenté ci-dessous, comporte les concentrations du sédiment marin obtenues par XRF et PIXE (2MeV) avec des résultats comparatifs d'autres auteurs.

Analyse Elément	XRF	PIXE (2MeV)	[BEN-99]	[ISM-94]	[MAO-87] à 11m de profondeur du port d'Alger
Si		8880±627			
S*	0.98±0.01	1,63±0,13			
Cl*	1.19±0.13	3.14±0,22			
K*	1.82± 0.27	1.50±0.40			
Ca*	10.32±0.22	10.60±2.86			
Ti*	0.25±0.07	0.26±0.08			
V	145± 43	162±46			
Cr	110±24	116±22	59±12		
Mn	270±36	141±43	248±25		282
Fe*	2.28±0.03	3.07±0.17	3.50±0.09		4.04
Ni	nd	60±7			
Cu	59±3	2780±99	40 ±9	112 ± 40	34
Zn	585±69	297±12	132±18	338 ± 104	154
As	41±27	60± 11			
Br	14±1	12±1			
Rb	56±9	34±7			
Sr	nd	129±4			
Zr	70±6	25±2			
Sn	1.14±0.18				
Sb	0.14±0.02				
Ba	331±33				
Pb	484±162	358±60	33±6	230 ± 90	52

Table III.3- : Concentrations en ppm des métaux contenus dans les sédiments marins analysés par XRF et PIXE (2MeV) (* : Concentrations en %)

Le Silicium en PIXE, a été trouvé mais avec des concentrations pas trop élevées, ça doit être dû aux vents et pluies qui peuvent déplacer les éléments légers d'un point à un autre.

Les concentrations du Souffre en PIXE et en XRF ont des valeurs pas trop éloignées, sachant que les pastilles analysées sont différentes. Comme souligné auparavant en XRF, à basse énergie, nous avons une mauvaise sensibilité surtout avec un faible temps de comptage. La même remarque peut être faite pour le Chlore.

En ce qui concerne le Potassium, le Calcium, le Vanadium, le Chrome, les concentrations sont presque les mêmes, pour les deux techniques utilisées.

Le Scandium, en ppm, ne peut pas être détecté devant le Calcium qui est en pourcentage, puisque ce sont deux éléments voisins, la raie K_{α} (4.09 keV) chevauche avec celle de la raie K_{β} (4.01 keV) du Calcium. Le même phénomène a été observé pour le cobalt devant le Fer qui est en pourcentage.

La concentration importante du Chrome peut provenir d'effet d'accroissement du Chrome à travers la raie K_{α} par la K_{β} du Fer qui est présente selon [AHL-77] à 4%.

La forte concentration du Cuivre, en PIXE peut provenir des pastilleuses du C.R.N.A et C.R.N.S, ainsi que des portes cibles qui peuvent être une autre source de contamination. On ne connaît pas la source de pollution du matériel expérimental, de l'accélérateur, ni de la pollution atmosphériques, par contre en XRF, les concentrations sont moins importantes que celles trouvées par XRF et elles sont dans les deux techniques plus importantes que celles trouvées par [ISM-94] et [MAO-87].

Le Strontium, n'a pas été détecté par XRF contrairement qu'en PIXE.

Le Zirconium trouvé par la méthode XRF est plus important que de celui trouvé dans la pastille analysée par PIXE.

Le Brome et le Rubidium ont été trouvés avec les mêmes concentrations par les deux techniques. Le Sb, Sn et le Ba ont été trouvés uniquement par XRF.

L'Arsenic est présent avec une grande concentration, par XRF et par PIXE, les concentrations sont presque les mêmes avec une très grande barre d'erreur, c'est dû à sa présence simultanée avec le Pb, comme nous verrons par la suite, que l'arsenic est calculé à partir de la raie K_{β} , qui veut dire que l'erreur sur la raie K_{α} de l'arsenic est multipliée par six donc propagation d'erreur sur l'Arsenic qui va influencer la concentration du Plomb. Ce dernier a été trouvé en PIXE avec des concentrations proches de celles trouvées par XRF. En comparant avec celles des autres auteurs, il y'a une augmentation des

concentrations à travers les années citées au tableau ci-dessus; sauf pour l'ISMAL, nous retrouvons des résultats proches.

Nous représentons ci-dessous, les normes algériennes et hollandaises des concentrations des éléments contenus dans les sédiments marins.

Classe	Référence		Normes hollandaises		Alarme	Normes algériennes
	»1 «	»	2 «	» 3	» 4 «	
	Limite	A	Limite	B	Limite C	
Cr	100		480		1000	250
Cu	36		90		400	150
Hg	0.3		1.6		15	1.5
Pb	85		530		1000	250
Zn	140		1000		2500	500
Ni	-		-		-	75

Tableau -IIIA.4- : Normes hollandaises (Donze (1990) et Davis et *al.*, (1990)) et algériennes pour l'évaluation des polluants métalliques (mg/Kg) dans les sédiments [BEN-99].

Les valeurs de référence A, B et C sont utilisées par les autorités hollandaises par rapport au taux de pollution du sédiment.

- Un sédiment dont la teneur en polluant ne dépasse pas la limite A, appartiendra à la classe 1 (sédiment naturel non pollué).

- Dans l'intervalle A-B (classe 2), le sédiment est pollué.
- Dans l'intervalle B-C (classe 3), le sédiment est très pollué
- Dans le cas d'une teneur en polluant excédent la limite C (classe 4), le sédiment est fortement pollué.

En comparant, nos résultats avec les normes, nous trouvons le Chrome appartenant à la classe 1 qui veut dire un sédiment naturel non pollué avec ce métal, même remarque faite pour le Cuivre et le Zinc alors que pour le plomb selon les normes hollandaises et algériennes, il appartient à la classe 2, ou le sédiment est pollué par ce métal, ça reste toujours des normes anciennes, puisque nous n'avons pas pu trouvé des normes récentes avec lesquelles, nous pouvons comparer nos résultats; finalement le port d'Alger est pollué principalement avec le Plomb.

Pour avoir une idée sur la toxicité et les risques encourus par l'homme et les organismes vivants vis à vis des métaux lourds et des composés organiques de synthèse nous avons dressé les tableaux ci-dessous, Tableau -IIIA.5- et Tableau -IIIA.6- (Greenpeace (1990)).

Produit	Dose critique mg/l	Symptômes
Arsenic	0.05	Cancer de la peau, conjonctivite, cancer des voies respiratoires, paralysie, céphalée, anémie, atteintes nerveuses, mutagène. Bioaccumulation, Dose mortelle 130 mg ou 12 mg/l effets possibles 6 à 20 ans après ingestion.
Cuivre	1	Gastro-entérites, nausées, vomissements, diarrhées.
Manganèse	0.05	Toxicité uniquement par inhalation
Mercure	0.005	Tremblements perturbations sensorielles déchéance intellectuelle, salivation et transpiration intense, paralysie nerveuse, effets toxiques renforcés chez le fœtus. Bioaccumulation cancérigène, Dose mortelle : 3 à 30 g. Augmentation de la toxicité avec le Cu.
Nickel	1	Inoffensif par voie orale, toxique par inhalation ou par ingestion.
Plomb	0.05	Bioaccumulation, tératogène et mutagène. Constipation, perte d'appétit, morosité, paralysie progressive, Saturnisme, effets toxiques renforcés chez l'enfant et le fœtus. Dose dangereuse : 1 mg/jour.

Tableau -IIIA.5- Risques pour l'homme dus aux métaux lourds [BEN-99].

Produit	toxicité
Arsenic	Invertébrés 9.1 mg/l, Poissons (foie, rein, cerveau) 1.1 mg/l, Aliment végétal 3.5 mg / Kg (USA), Sol 4 mg/Kg, Irrigation 1 mg/l,
Cuivre	Invertébrés et Poissons (ouie, foie, muscle) 0.02 – 3 mg/l, Aliment végétal 20 mg / Kg (USA), Sol 4 mg/Kg, Irrigation 0.1 mg/l,
Manganèse	Invertébrés 700 mg/l, Poissons, 40 mg/l (squelette), Irrigation 0.50 mg/l.
Mercure	Invertébrés 0.008µg/l, Poissons 0.004 mg/l, Aliment végétal 0.1mg / Kg (USA)
Nickel	Poissons 0.8 mg/l, Irrigation 15 mg/l,
Plomb	Poissons 1.4 mg/l, Irrigation 50 mg/l, 0.7µg/l, Aliment végétal 7 mg / Kg (USA)

Tableau -IIIA.6- Toxicité de la vie aquatique, des plantes et du sol par les métaux lourds [BEN-99].

C-Analyse des cibles minces d'eau de mer

Le spectre de la cible minces d'eau du port d'Alger analysée par PIXE avec un faisceau de (2MeV) sont représentés sur la figure (- IIIA.2.4-).

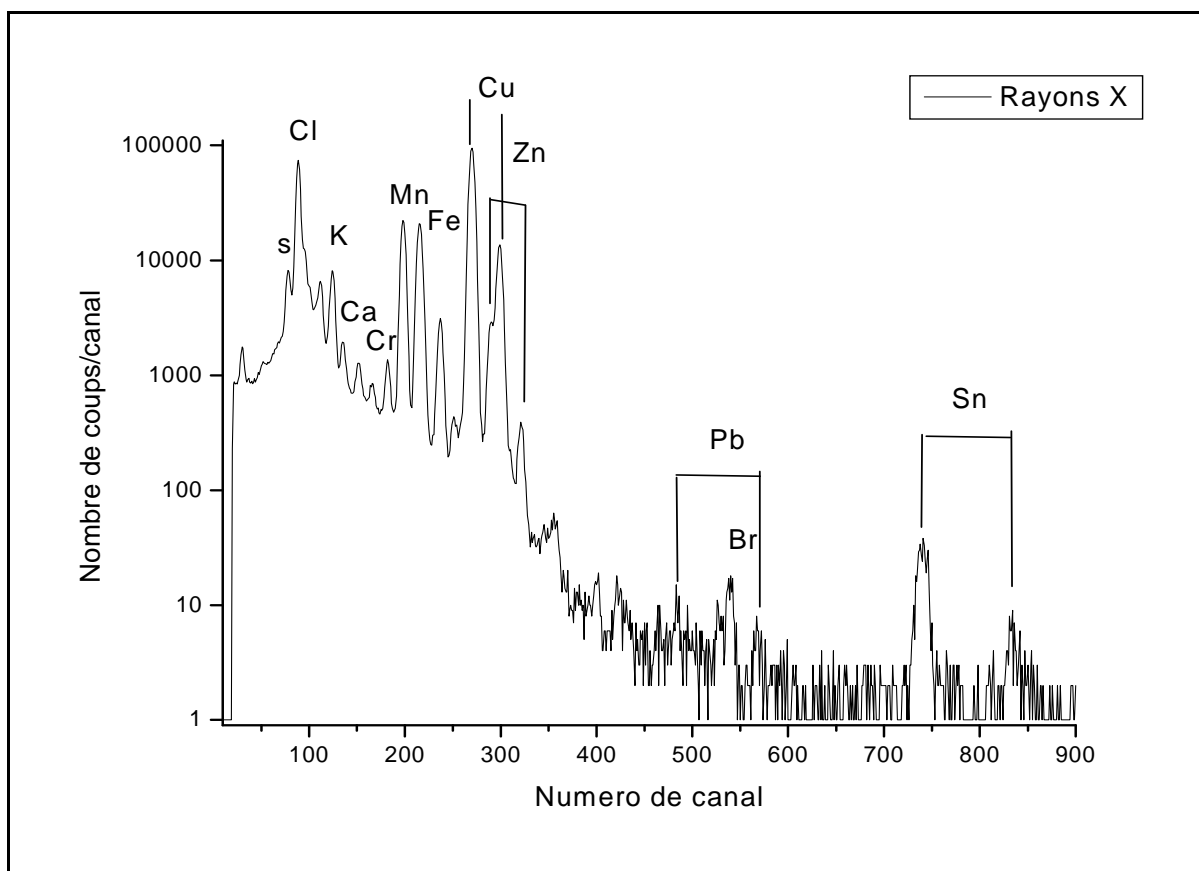


Figure - IIIA.2.4-: Spectre de la cible mince d'eau du port d'Alger analysée par PIXE avec un faisceau de protons de (2MeV)

Nous reportons dans le tableau (-IIIA.7-) un tableau comparatif des résultats obtenus par PIXE (2MeV) et les trois sources radioactives utilisées.

Echantillon	Eau de mer pris en Profondeur		Eau de mer pris en surface		[ROD-96]
Elément	XRF	PIXE (2MeV)	XRF	PIXE (2MeV)	
S	12.14 ± 0.96	12.56± 1.71	7± 1.71	6.09±0.24	885
Cl*	1.05±0.14	1.20±0.09	1.27±0.14	1.11±0.19	1.9
K	278±20	315±17	402.57±22.54	408.27±20.42	380
Ca	444.39±45.69	449.87±63.17	298.59±34.77	232±23.81	400
Cr	1.80±0.13	1.69±0.33	0.49±0.01	0.38±0.09	0.00005
Mn	0.99 ± 0.02	0.92±0.05	1.10±0.07	1.58±0.54	0.002
Fe	1.01±0.13	1.36±0.12	0.99±0.05	1.97±0.32	0.01
Cu	1.12±0.09	0.95±0.04	1.07±0.08	1.09±0.09	0.003
Zn	nd	3.90±0.14	nd	1.41±0.11	0.01
Br	52.05±5.08	64.22±6.08	46.46±2.16		67
Mo	0.49±0.01				0.01
Ag	2.08±0.17				0.0003
Sn	2.33±0.05	1.33±0.36	1.39±0.05		0.003
Sb	0.89±0.09		0.84±0.08		0.0005
Pb	1.21±0.14	0.76±0.04	0.45±0.05		0.00003

Tableau -IIIA.7- : Résultats d'analyse de deux types d'eau de mer des cibles minces par XRF et PIXE (2MeV) en ppm, * : concentrations en (%) , nd : Non Déterminé

Le soufre a été trouvé avec une concentration, trop faible par rapport à celle trouvée dans la littérature, dans les deux points de prélèvements, par PIXE et XRF ; nous pensons qu'il n'a pas entièrement précipité avec le Na-DDTC, c'est ce qui expliquerait sa faible concentration par rapport à celles trouvées dans les poudres. Elle est plus importante à la pêche qu'au port d'Alger.

Le chlore est présent avec des concentrations proches dans les deux points de prélèvements, sa concentration est faible par rapport à celle trouvée dans les poudres d'eau et à celle donnée dans la

littérature. Ceci serait attribué aussi comme pour le soufre, à la mauvaise précipitation de ces éléments.

Le potassium dans l'eau de la pêche, a été trouvé avec des concentrations légèrement plus importantes que de celles trouvées au port d'Alger.

Le calcium est présent au port d'Alger, avec des concentrations plus importantes que dans l'eau de la pêche.

Les concentrations du calcium et du potassium, ne sont pas trop éloignées de celles trouvées par la littérature.

Le Chrome a été trouvé, avec des concentrations plus élevées au port d'Alger qu'en pêche et de celles trouvées par la littérature, qui est un signe de pollution pouvant provenir des bateaux, des pluies qui ramènent des polluants de part et d'autres, des rejets.

Le Manganèse est présent avec des concentrations légèrement importantes en pêche par rapport à celles trouvées au port, mais avec des concentrations beaucoup plus importantes que de celles trouvées dans la littérature.

Le Fer est présent au port avec des concentrations proches de celle trouvées en pêche d'Alger, et sont beaucoup plus élevées que celles trouvées dans la littérature. Même remarque faite pour le Cuivre.

Le Zinc n'a pas été détecté qu'en PIXE, sa concentration est plus importante au port d'Alger plus qu'en pêche, et beaucoup plus que celle trouvée dans la littérature.

Le Brome est détecté uniquement au port d'Alger avec des concentrations très proches de celles de la littérature mais n'a pas été détecté en pêche alors qu'en XRF est détecté avec des concentrations plus faibles que celles trouvées en PIXE et de la littérature, nous pensons que le temps de comptage est insuffisant, pour avoir une bonne statistique.

Le Molybdène et l'Argent n'ont pas été détectés qu'au port d'Alger par XRF, avec des concentrations trop élevées à celles trouvées dans la littérature.

L'antimoine est détecté au port d'Alger avec des concentrations légèrement plus importantes que celles trouvées en pêche.

Nous remarquons, que certains éléments trouvés en XRF et en PIXE ont des concentrations légèrement différentes pour le même type d'échantillon, comme pour le Sn et le Pb. Nous pensons à des contaminations dues à l'environnement du dispositif expérimental de la XRF et la PIXE (accélérateur de particules) avec la nature des cibles analysées (filtres blancs et pastilles de couleurs blanches), nous pensons aussi à une pollution atmosphérique. Les concentrations de ces deux éléments au port d'Alger sont légèrement importantes que de celles trouvées en pêcherie d'Alger. Les éléments lourds sont plus concentrés en profondeur qu'en surface.

L'excès des concentrations des éléments lourds est un signe de pollution et de toxicité, ça doit être dû, soit aux rejets des bateaux de pétroles et autres, les vents qui déplacent les éléments polluants de tout genre de part et d'autres.

En réalité, nous nous rapprochons plus de l'identification des éléments polluants et leurs quantités à travers l'analyse des cibles mince avec les rayons X, plus qu'à travers les cibles épaisses (pastilles) qui sont plus contaminables par rapport au premier type de cible.

IIIA.2. 3. Influence de l'analyse des spectres

IIIA.2. 3.1. Précision et sensibilité des mesures

La notion de sensibilité est le paramètre essentiel qui permet de situer les possibilités ou les difficultés d'une méthode d'analyse. Cette notion est en liaison étroite avec la précision sur la mesure. En effet, la méthode est sensible pour un élément donné si le pic correspondant apparaît nettement sur le spectre ce qui permet d'évaluer la surface avec une bonne précision.

En général, on convient à définir la limite de détection de la manière suivante : La limite minimale de détection pour un élément donné (LMD) est la plus petite masse de l'élément nécessaire à la génération d'un nombre de rayons X au moins égal aux fluctuations statistiques sur le fond continu situé au même endroit que le pic.

Ce qui se traduit par l'expression :

$$N_x \geq 3 \sqrt{N_B} \quad - \text{IIIA-1}$$

où N_B est la surface du fond situé sous le pic.

Donc

$$I(\text{LMD}) = 3 \sqrt{N_B}$$

-IIIA-2

$I(\text{LMD})$ est l'intensité à la limite de détection minimale.

Comme la difficulté réside dans la définition précise du bruit de fond continu dans les cibles épaisses pour un pic d'énergie donnée, nous devons utiliser des cibles minces (dépôt de standards sur filtres) pour le calcul de la limite de détection minimale. Le bruit de fond est le résultat de la superposition de plusieurs effets ; outre le rayonnement de freinage et le bruit de l'électronique, il comporte les effets dus aux pics voisins qui sont : le plateau précédent, le pic d'énergie supérieure et la trainée du pic d'énergie inférieure. Sachant que les méthodes XRF et PIXE se heurtent à des limitations de sensibilités à cause de la chute de la section efficace d'émission des rayons X à haute énergie pour la PIXE et dans la région de basse énergie pour la XRF (montée du front Compton).

IIIA.2.3.2. Déconvolution des pics superposés

La superposition des pics est en fonction de la résolution du système de détection utilisé, dans le cas du détecteur Si (Li), elle est de 150eV, et inférieure à cette énergie pour le détecteur SDD. Nous pouvons donc admettre que les difficultés apparaissent lorsque la différence d'énergie entre deux raies X voisines devient inférieure à 150eV, pour le premier détecteur par exemple. La précision sur l'aire des pics dépend alors directement de la valeur de cette différence et des intensités relatives des raies X voisines. La déconvolution de certains pics est impossible en raison de la proximité des raies X. Le cas typique et constitué par le système Pb-As; dans ce cas, la raie L_α de Pb (10.55keV) est confondue avec la raie K_α de l'As (10.54keV). Nous avons donc utilisé la méthode classique qui consiste à mesurer la surface du pic K_β de As et à calculer l'aire du pic K_α de l'As en utilisant le rapport $K_\beta/K_\alpha = 0.164$ pour cet élément et à déduire la valeur trouvée du pic somme pour obtenir l'intensité de la raie L_α du Pb. Il est évident que l'erreur sur le pic K_α de As, se trouve à partir de l'erreur sur la raie K_β qui est multipliée par 6, puisque $K_\alpha = 6K_\beta$ [NEK-86], une grande imprécision va apparaître lorsque ces deux éléments sont présents simultanément dans les échantillons.

IIIA.2.3.3. Analyse des pics voisins d'intensités très différentes

Lorsqu'un élément est présent en faible concentration, le pic de rayons X correspondant peut se situer à proximité d'un pic intense dû à un élément abondant. Ceci est par exemple le cas de Mn qui est en général peu abondant par rapport au Fe. Le pic de K_α de Mn apparaît sur la trainée du pic K_α de Fe, il peut passer inaperçu. Dans tout les cas il en résulte une grande imprécision sur l'aire du pic de faible intensité.

III.A.2.3.4 .Erreurs sur les grandeurs utilisées pour les calculs

Les grandeurs utilisées pour le calcul des concentrations sont :

- les sections efficaces de production de rayons X.
- les coefficients d'absorption de rayons X.
- les pouvoirs d'arrêt des particules chargées dans la matière.
- l'efficacité du détecteur.
- Le facteur géométrique. L'effet des trois premiers facteurs a été largement discuté par Campbell et al. [CAM-83]

En général, les auteurs utilisent des sections efficaces calculées selon un modèle théorique. Le meilleur accord avec les valeurs expérimentales des sections efficaces est obtenu par le modèle E.C.P.S.S.R. de Brandt et LAPICKI [BRA-81]. Dans notre travail, nous avons utilisé les sections efficaces reproduites par le même modèle par le logiciel ISICS [ZHI-00].

III.A.3. CONCLUSION

Les concentrations trouvées dans les cibles minces sont proches de celles trouvées dans les cibles épaisses pour les éléments majeurs et mineurs après correction d'effet matrice, alors que pour les éléments en traces qui révèlent la pollution sont présent avec de grandes concentrations dépassant beaucoup les valeurs trouvées par la littérature. Dans les cibles épaisses, leurs présences excessives sont un signe de contamination lors de la préparation des cibles. Les éléments polluants sont nombreux et toxiques dans les cibles des sédiments marins et ont pu être dosés par les techniques nucléaires, certains donnent de bons résultats comparables à la littérature (Na, Cl...etc.). Finalement, il fallait utiliser des absorbants plus épais que 50 μ m afin de laisser apparaître nettement les pics des éléments lourds.

Des graphes des intensités, à la limite de détection minimale d'un dépôt de standard multi-élémentaires et des standards sous forme de pastilles, GSN et SL1 sont représentés ci-dessous.

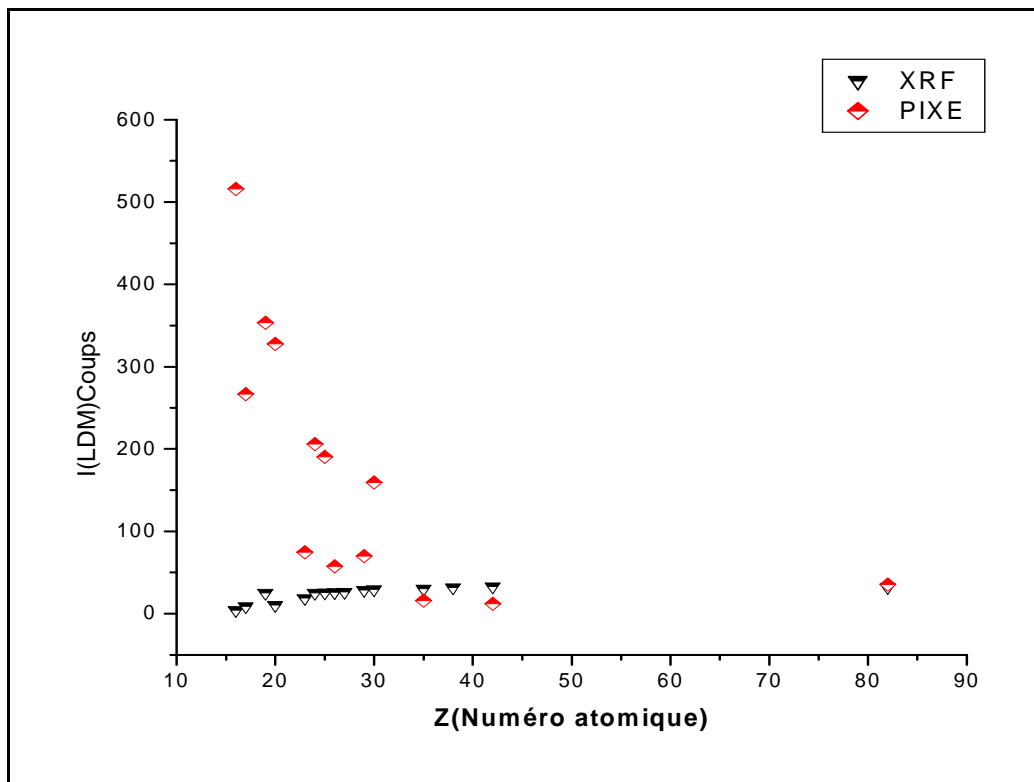


Figure-III.A.3- Intensités à la limite de détection minimale d'un dépôt sur filtre par XRF avec les sources de ^{55}Fe , ^{109}Cd et par un faisceau de protons de 2MeV (PIXE)

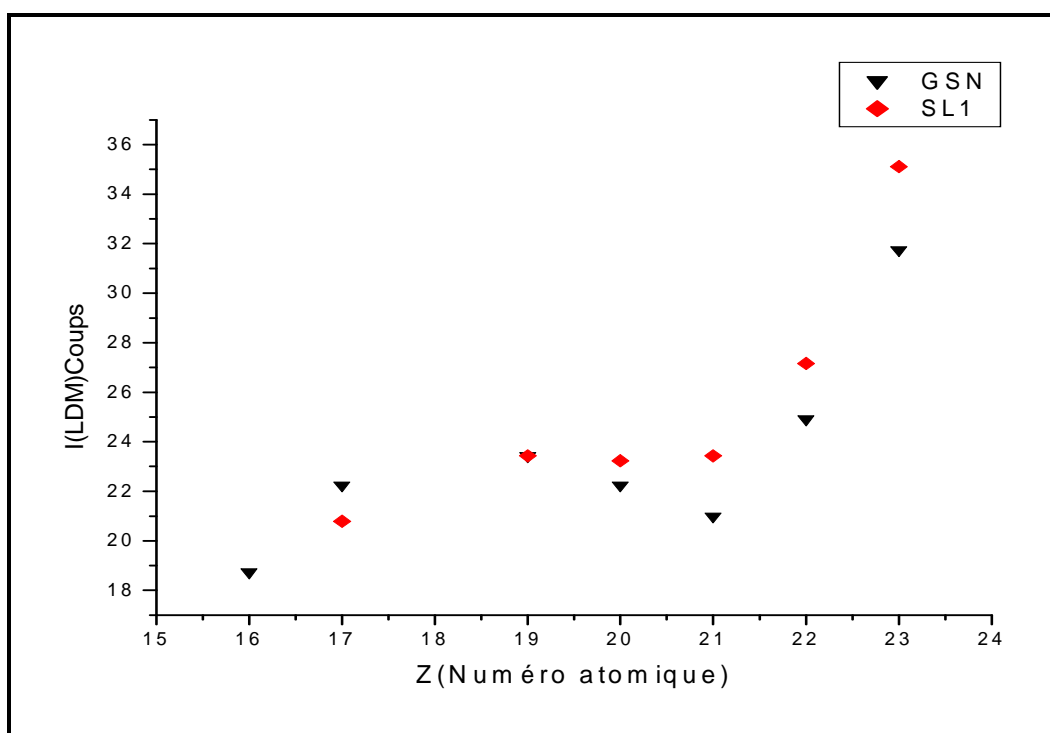


Figure-III.A.4- Intensités à la limite de détection minimale des standards en poudre GSN et SL1 par la source de ^{55}Fe

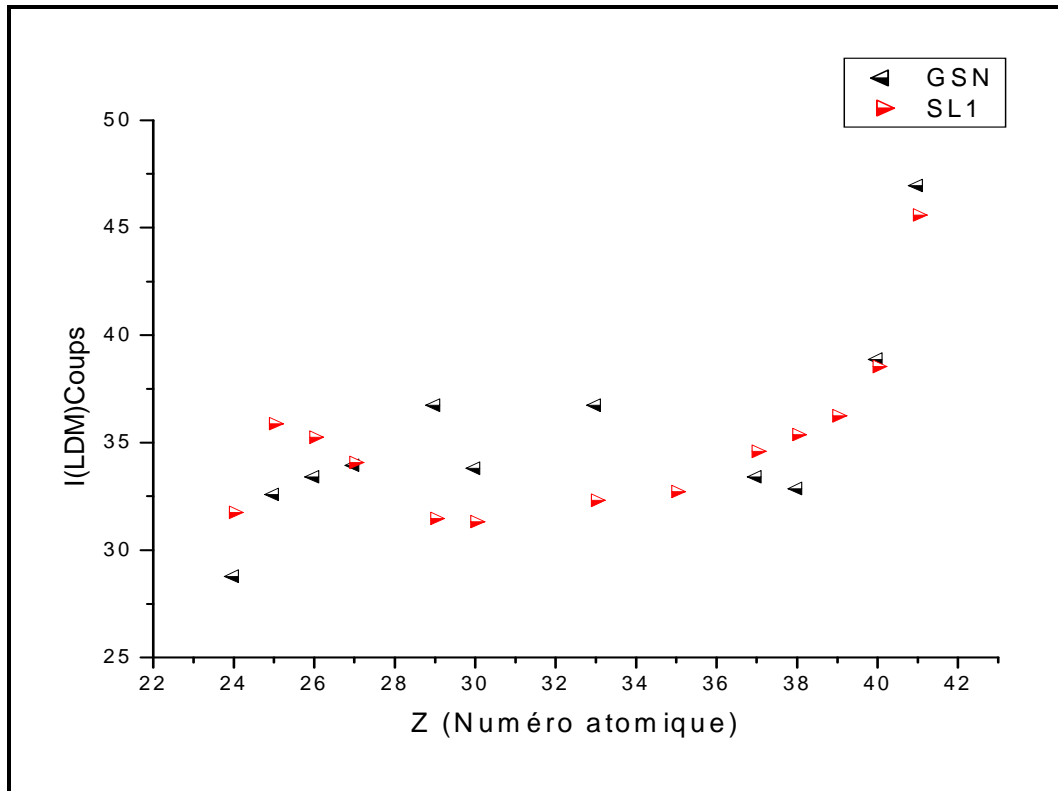


Figure-III.5- Intensités à la limite de détection minimale des standards en poudres GSN et SL1 par la source de ¹⁰⁹Cd

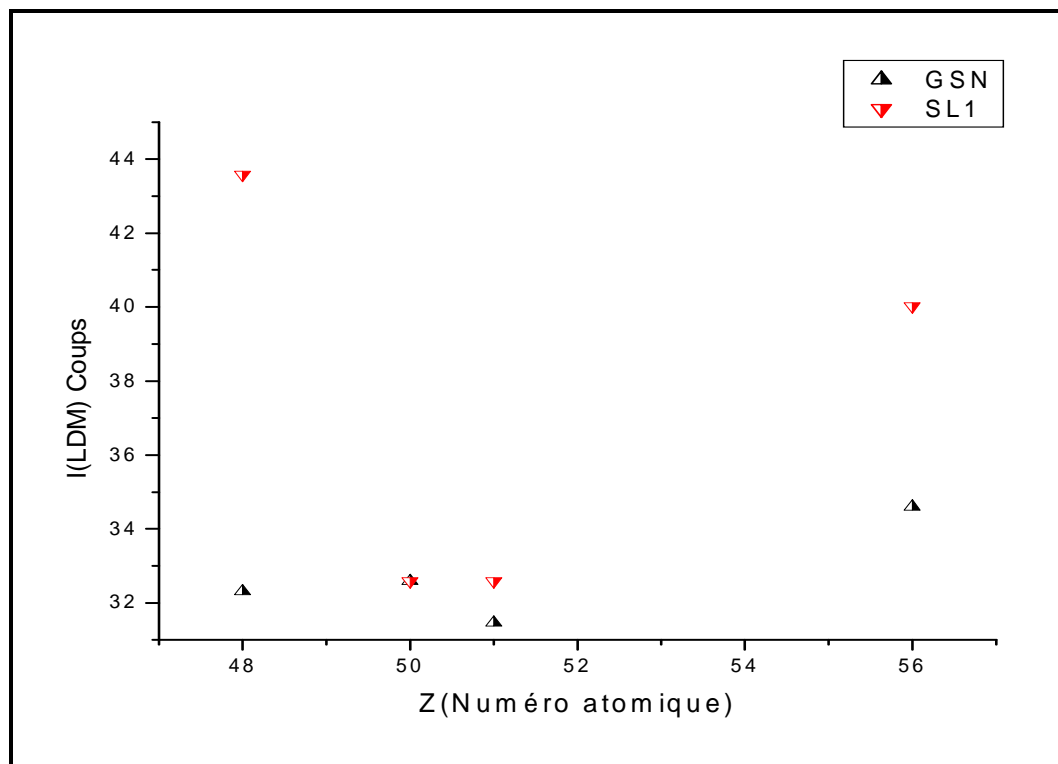


Figure –III.6- Intensités à la limite de détection minimale des standards en poudres GSN et SL1 par la source ²⁴¹AM

D'après ces courbes, nous avons pu mettre en évidence, expérimentalement la mauvaises sensibilité à basse énergie en XRF, puisque la limite de détection minimale est l'inverse de la sensibilité, donc nous voyons bien que dans les cibles minces, l'intensité à la limite de détection minimale est plus faible que celle dans les cibles épaisses qui veut dire une sensibilité meilleure que dans cette dernière, elle reste mauvaise en XRF à basse énergie qui augmente à haute énergie, contrairement à la PIXE, c'est de la que l'effet de complémentarité des deux techniques nucléaires apparaisse. Nous représentons ci-dessous des graphes récapitulatifs de nos résultats trouvés par les la PIXE, puis celui pour la cible analysée par PIXE (2MeV) en analysant des cibles épaisses. D'après ces graphes, nous voyons que l'eau de mer de la pêcherie d'Alger est plus polluée que celle du port d'Alger.

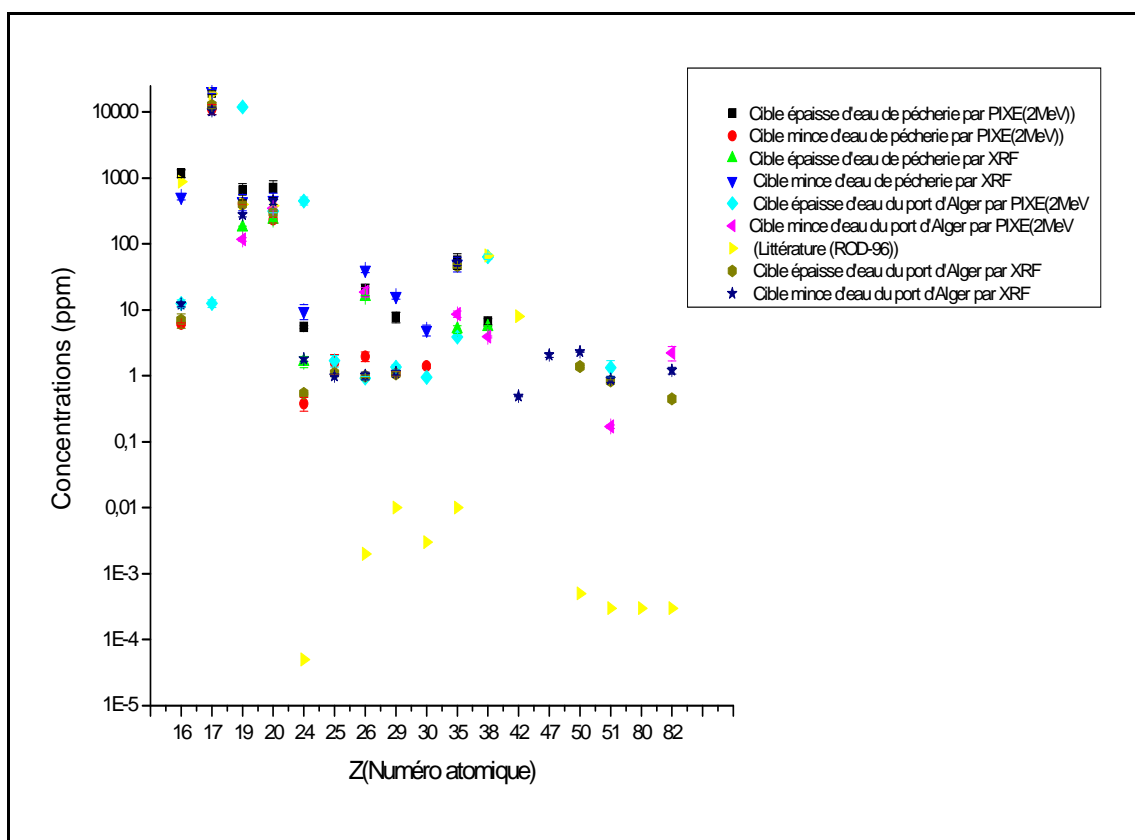


Figure –IIIA.7- Résultats récapitulatifs des concentrations en fonction du numéro atomique trouvées dans l'eau de mer

IIIB.ANALYSE PAR ACTIVATION NEUTRONIQUE

IIIB.1.INTRODUCTION

L'activation neutronique est la méthode d'analyse des éléments en traces, elle consiste à mesurer la radioactivité émise par un élément après l'avoir soumis à une irradiation par un flux de neutrons, selon les sections efficaces de capture neutronique des isotopes présents dans un échantillon, elle peut présenter d'excellentes sensibilités (ppm, voir ppb). Nous présentons dans les figures (-IIIB.1-, -IIIB.2-, -IIIB.3-) respectivement, les spectres gammas des poudres d'eau de mer, du sédiment marin et du standard de sédiment multi-élémentaire SL1, utilisé dans la méthode comparative. Nous représentons un tableau de résultats (-IIIB.1-) des échantillons d'eau de mer aux états en poudre puis liquide et des sédiments marins. Les résultats sont présentés en concentrations moyennes de deux échantillons marins pour chaque point de prélèvement. Pour les poudres, nous avons pris la concentration du Chlore calculée déjà en PIXE (2MeV), qui n'a pas pu être détecté en NAA.

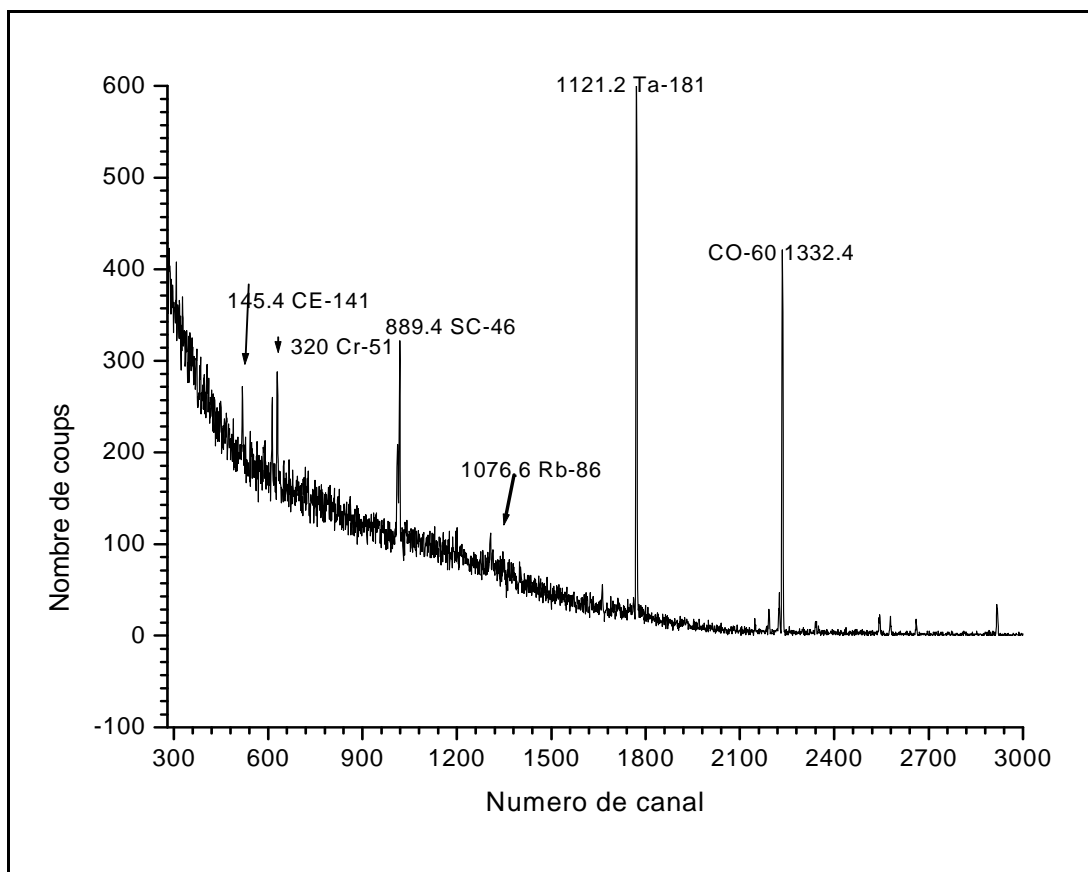


Figure -IIIB.1-: Spectre γ obtenu par activation neutronique d'un échantillon d'eau de mer pris en surface à la pêche d'Alger

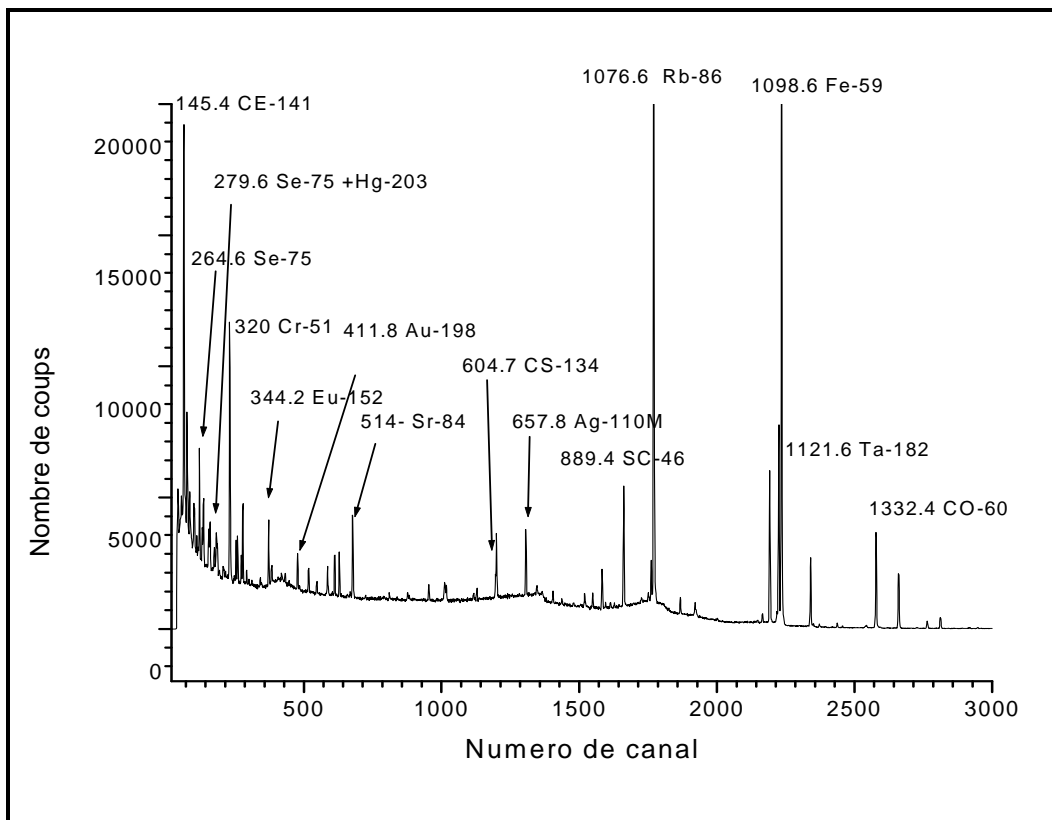


Figure -IIIB.2-: Spectre γ obtenu par activation neutronique de l'échantillon de sédiment marin

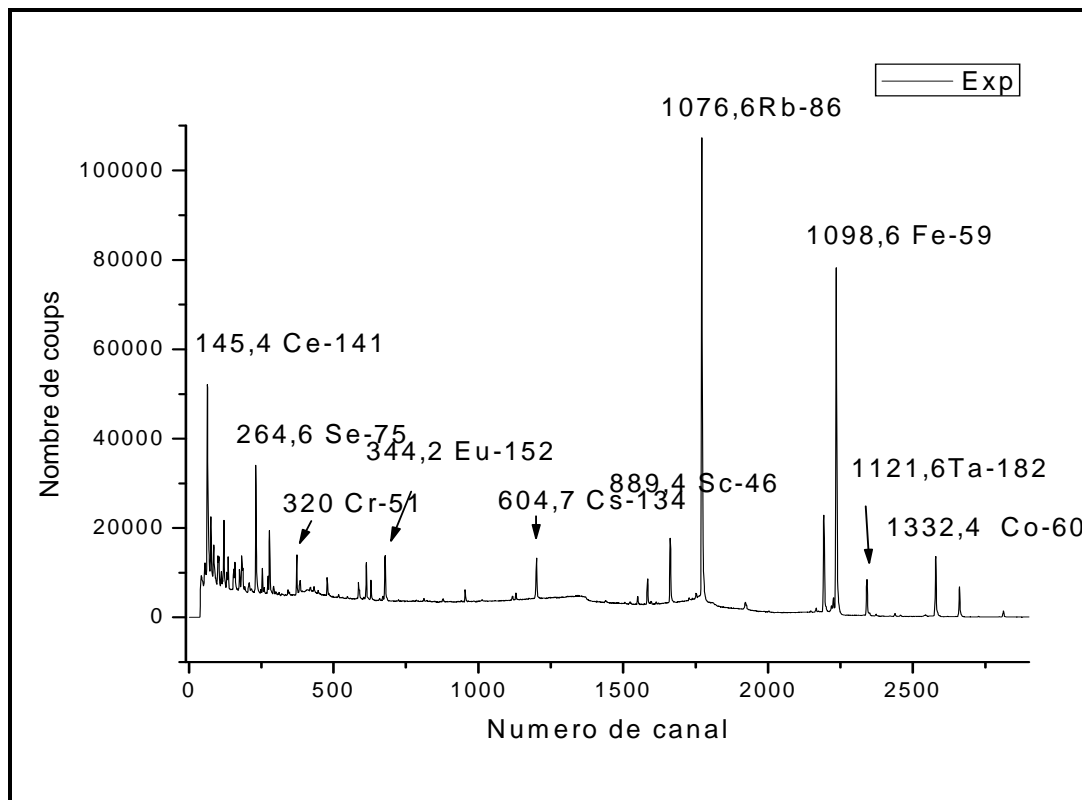


Figure -IIIB.3- Spectre de standard de sédiment SL1 utilisé dans la méthode comparative

Echant Elément	Eau de profondeur A l'état en poudre (ppm)	Eau de profondeur A l'état liquide (ppm)	Eau de surface A l'état en poudre (ppm)	Eau de surface A l'état liquide (ppm)	Mer de France [MAY-75] ppm	Littérature [FLO-06] ppm	sédiment marin (ppm)
Na*	24.95±1.3	1.14±0.06	24.1±1.25	0.9410±0.05		1.0800	2.15±0.65
Sc	94±3 10 ⁻³	4±0.30 10 ⁻³	35.79±2.58 10 ⁻³	1.40±0.10 10 ⁻³		<0.000004	1.44±0.09 10 ⁻³
Cr	12.23±1.41	0.56±0.06	11.52±1.69	0.44±0.07	1.8.10 ⁻³	0.0009	141,1±12.8
Se					3.3	0.0009	6.55±3.62
Fe*						0.0034	3.65±0.2
Co	11.71±0.58	0.53±0.025	58±11 10 ⁻³	2.26 ± 0.43 10 ⁻³	70	0.00039	13.7±1.6
Zn	311±24	14.19±1.10			0.17	0.005	422±23.50
As					6		21.50±1.00
Br	84±5	4.50±0.27	31±2	1.23 ± 0.06	0.48	67.3	17±1
Rb			4.99±0.61	0.19±0.025		0.120	77,3±23,4
Sr	143.43±26.51	6.52±1.20	219.58±18.33	8.55±0.71	130	8.1	587±62,6
Ag							370±19 10 ⁻³
Cs					0.20	0.0003	2.70±0.2
Ta	30±5 10 ⁻³	1.36±0.20 10 ⁻³	4±1 10 ⁻³	0.16±0.04 10 ⁻³	0.32	<0.0000025	1.50±0.56
Ce							51.5±3
Ba							373.5±31
Yb							1.85±0.1
Hf							3.15±0.2
Tb							0.5±0.1
La							25.50±1
U							3.30±0.3
Th					6.1		7.35±0.4
Hg							1.19±0.18

Tableau-III B.1- Concentrations en ppm des métaux contenus dans l'eau de mer à l'état en poudre et liquide et des sédiments marins dans la baie d'Alger par NAA (* : concentrations en (%))

Nous avons dosés les éléments suivants à travers le comptage des isotopes de moyennes périodes tels que : Na, As, Fe, Zn, Br, Ce, Ba, Yb, Hf, Tb, La, Th et U, alors que les éléments suivants : Sc, Se, Co, Cr, Rb, Sr, Ag, Cs, Ta et Hg ont été dosés par le comptage des isotopes de longues période. Dans la méthode comparative, les erreurs commises sur le sélénium sont de 55% puisque l'erreur sur le standard de l'AIEA est de 54%. Alors que dans la méthode absolue, les erreurs sont de 10.66% sur le strontium, 15.25 % sur le mercure grâce à la bonne statistique.

Finalement les grandes erreurs sur les concentrations, sont dues aux grandes erreurs sur les concentrations des standards de l'AIEA, qui sont nombreux.

Les concentrations de l'échantillon [MAY-75] qui est l'eau de mer prise de la Méditerranée du côté de la France sont à titre comparatif avec nos résultats.

Dans l'eau de mer, les éléments sont présents sous forme ionique, insoluble ou organique [MAR-74]. Dans notre cas les formes insolubles sont éliminées par filtration sur un filtre millipore de 45µm de porosité. Il est donc probable que nous analysons les formes ioniques et la plupart des formes organiques. Pour que les analyses soient significatives il a été indispensable de mettre au froid l'eau de mer et les sédiments, juste après les prélèvements puis les lyophiliser afin de minimiser les pertes dans les poudres, dans le cas liquide comme l'adsorption ou la diffusion.

Nous n'avons pas pu doser beaucoup d'éléments à cause des éléments majeurs tels que le sodium et le fer qui ont masqué les autres pics photo électriques. Des conditions expérimentales bien précises et étudiées doivent être imposées pour la détection d'un élément particulier, mais puisque notre but est la détermination globale de la composition de l'eau de mer et des sédiments marins, nous n'avons pas imposé des conditions expérimentales pour la détection d'un élément ou un autre.

Le sodium est en pourcent puisque c'est un élément majeur pour tous les échantillons analysés, nous trouvons une concentration, légèrement supérieure à celle trouvée dans la littérature, nous pensons aux détergents et d'autres produits riches avec cet élément, déversés dans la pêche et port d'Alger.

Le scandium, le tantale sont légèrement important en eau de profondeur qu'en surface. La concentration du Chrome, trouvée en surface est presque la même que celle en profondeur, pour l'eau de mer alors que dans les sédiments marins, elle est très élevée.

Le zinc est trouvé avec des concentrations très élevées en profondeur alors qu'en surface, il n'a pas été détecté.

Le brome a été trouvé avec des concentrations très faibles par rapport à celles trouvées dans la littérature, nous pensons que la NAA n'est pas une technique d'analyse fiable aux halogènes car il n'a pas été détecté avec sa vraie concentration ou il s'est volatilisé en partie, alors que par PIXE, il a été trouvé comparable à ceux trouvés dans la littérature.

La concentration du strontium en profondeur est presque la même valeur de celle trouvée dans la littérature, alors qu'en surface est légèrement au-dessus de ces valeurs.

Le tantale a été trouvé avec des concentrations légèrement élevées en profondeur par rapport à celles trouvées en surface, en comparant avec celles trouvées par littérature, elles sont très élevées.

Dans le sédiment marin toutes les concentrations des éléments détectés sont élevées, nous trouvons le sodium et le fer en pourcent puisque ce sont les éléments majeurs dans la composition du sédiment marin, le strontium. Le cobalt, le chrome et le césium sont présents avec des concentrations élevées. Finalement, les éléments toxiques présents dans le sédiment marin tel que le zinc avec une concentration élevée, l'arsenic et le mercure qui sont des poisons présents avec grandes concentrations au-dessus de celle trouvée dans la littérature. Si nous comparons les concentrations des éléments traces dans l'eau de mer que nous avons trouvés avec celles trouvées par [MAY-75], nos valeurs sont un peu élevées par rapport à ces valeurs de concentrations ainsi que celles trouvées dans la littérature, qui reflètent une pollution marine dans l'eau de mer du port et de la pêcherie d'Alger.

Nous présentons ci-dessous des graphes récapitulatifs de nos résultats trouvés par les trois techniques nucléaires dans les deux points de prélèvements en analysant des cibles épaisses.

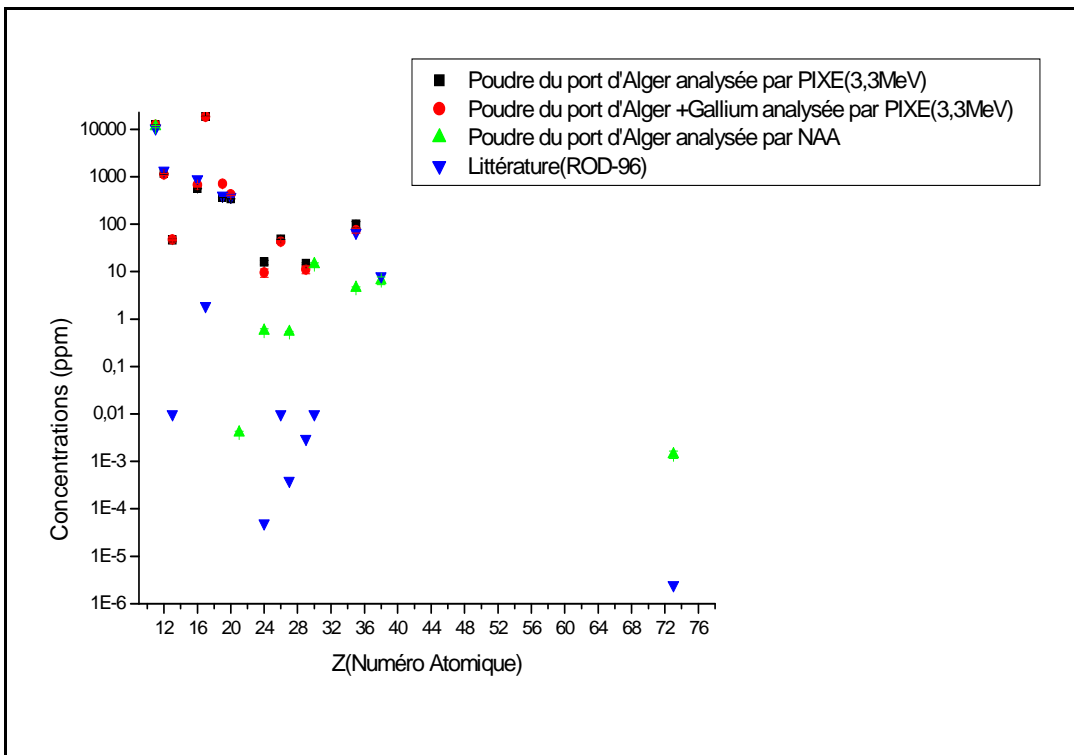


Figure –IIIB.4- Résultats récapitulatifs des concentrations trouvées dans l’eau de mer du port d’Alger dans les cibles épaisses analysées par PIXE et NAA

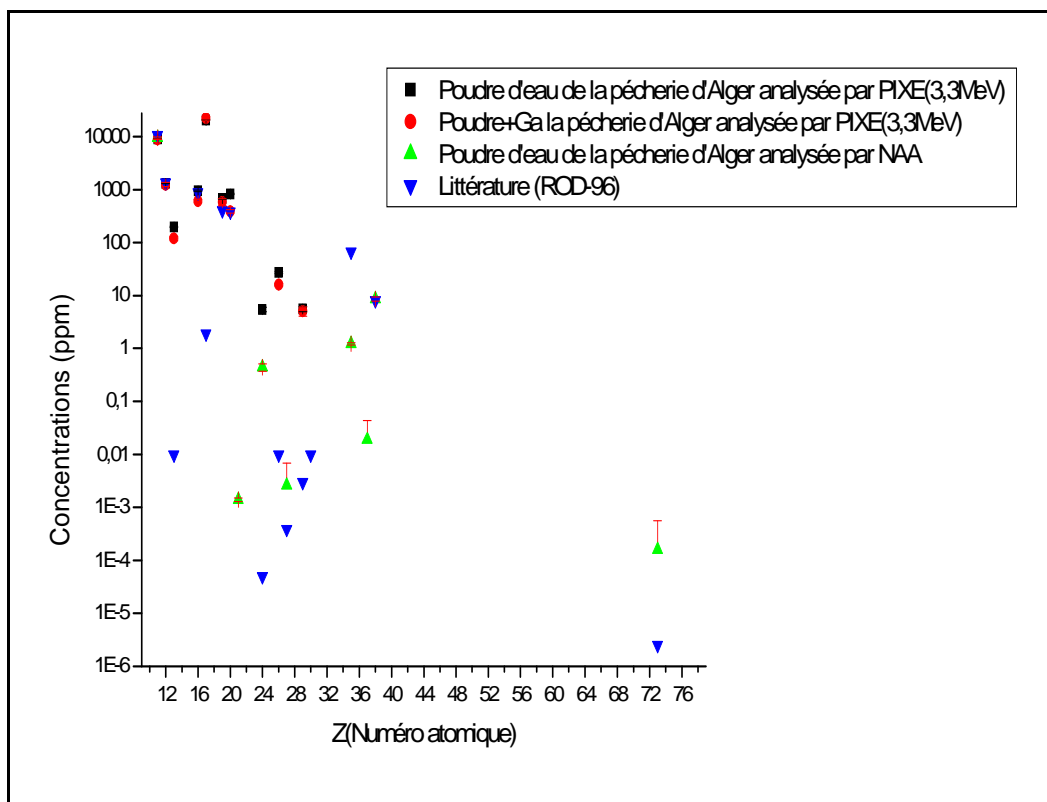


Figure –IIIB.5-Résultats récapitulatifs des concentrations trouvées dans l’eau de mer de la pêcherie d’Alger par PIXE et NAA

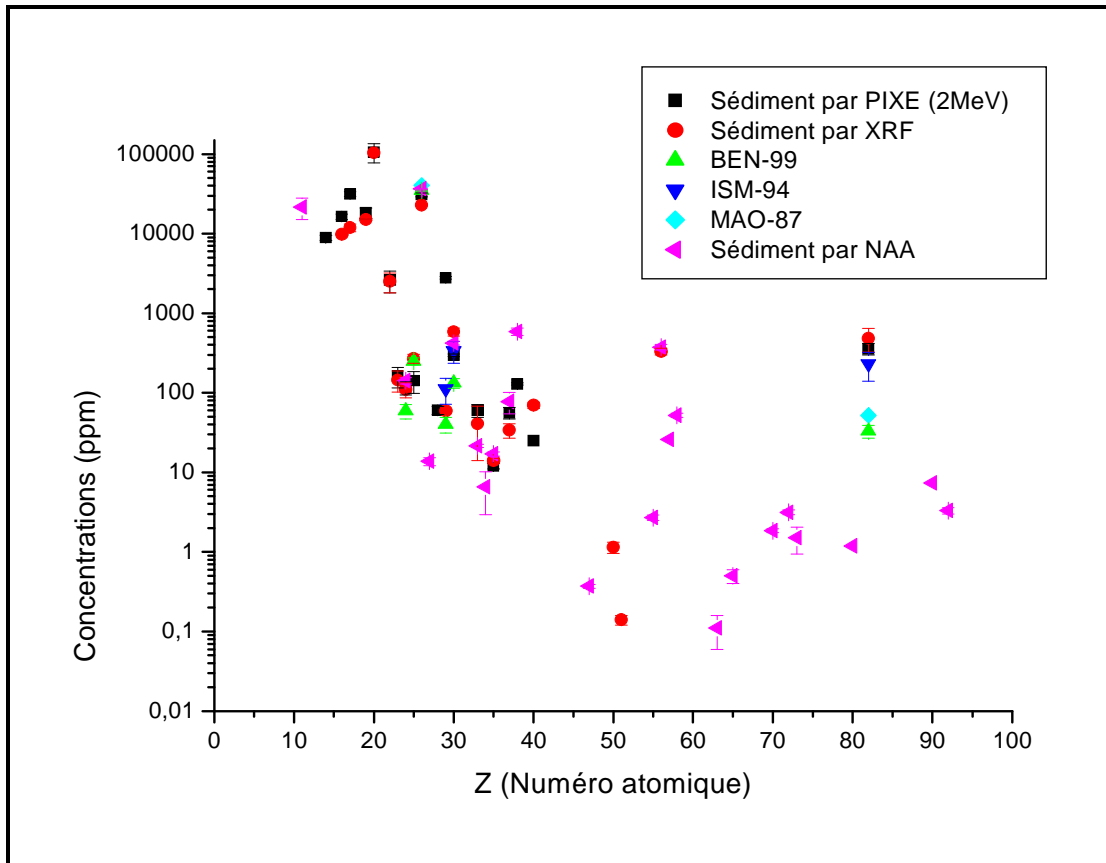


Figure –IIIB-6-Résultats récapitulatifs des concentrations trouvées dans les sédiments marin du port d’Alger par PIXE et NAA

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION

L'influence des rejets domestiques, des activités industrielles et agricoles sur les eaux marines côtières de la wilaya d'Alger, se manifeste par des modifications de la qualité des eaux et des sédiments côtiers. Nos résultats expérimentaux ont été comparés aux travaux réalisés par l'Institut des Sciences de la Mer et de l'Aménagement du Littoral [ISM-94] et [MAO-87] montrant que dans la majorité des dosages réalisés dans les sédiments marins de fortes teneurs en polluants métalliques qui dépassent largement les normes admises et témoignent bien des sources de pollution localisée. Les résultats de l'activation sont beaucoup plus proches à ceux de la PIXE, pour les éléments majeurs, ainsi pour le Brome et le Strontium, alors que les autres éléments qui ont été détectés uniquement par NAA, sont le Ba, U, Th,...etc. L'arsenic dans le sédiment est moins important en NAA que celui trouvé en PIXE. Nous pensons que c'est dû à une contamination au moment de la préparation des cibles. Selon l'ISMAL, le port d'Alger a fait l'objet d'une surveillance soutenue qui révèle que dans tous les cas, des niveaux critiques en pollution par les métaux lourds, notamment le plomb, le cuivre, le zinc, le chrome, le manganèse, l'arsenic. Les concentrations trouvées en polluants métalliques classent le port d'Alger comme zone à risque à l'intérieur même du port, soit 24 points déversant toutes formes de rejets (urbains, industriels, pluviales): fortes teneurs en chrome et cuivre, liées à l'activité maritime (entretien et réparation des bateaux), et les eaux usées dans le port. La pollution par les métaux sous forme de traces dans les sédiments de la baie d'Alger montre un degré de contamination inquiétant ; que ce soit pour le port, ou la pêche d'Alger. Elle traduit les influences anthropiques et semble dépendre également des conditions hydrodynamiques et hydro-sédimentaires qui régissent la baie. Les apports des émissaires urbains sont situés dans le secteur d'Hussein Dey à proximité du port. Il faut aussi rajouter Oued El Harrach, dont l'impact apparaît au moment des crues et dont les apports qui affectent les parties centrale et orientale de la baie. Les pollutions localisées constituées par les navires en rade dans la baie sont aussi une source supplémentaire de pollution dans cette baie. De même, se vérifie globalement une corrélation entre les concentrations des polluants et celles de la matière organique tant dans le sédiment total que dans la fraction fine (<63 μm). Les sédiments les plus chargés en matières organiques sont ceux du port d'Alger (4.5-26.1%). La pollution importante par les métaux lourds est à signaler pour le plomb (Pb) atteignant le niveau du risque élevé au port d'Alger.

CONCLUSION GENERALE

Nous avons pu mettre en évidence, dans le présent travail, les principaux métaux lourds présents dans les sédiments et les eaux marines algéroises à savoir le Cuivre, le Chrome, le Zinc, le Manganèse, le Plomb, le Fer et autres. Ces constituants naturels de l'écorce terrestre, sont après altération géologique et érosion, transportés vers la mer par les eaux de ruissellement des pluies et les oueds. A ces apports naturels, il faut considérer des apports anthropiques parfois considérables liés aux diverses activités industrielles menées sur terre.

Les résultats obtenus par les trois techniques nucléaires confirment l'idée de la pollution de la baie d'Alger déjà signalée par l'ISMAL et autres auteurs qui ont déjà analysé des échantillons du port d'Alger. Nous n'avons pas trouvé un résultat des travaux déjà réalisés auparavant pour les poudres et les dépôts d'eau de mer, dans les deux points de prélèvements choisis. Nous avons trouvé des concentrations d'éléments traces trop élevées par rapport à celles trouvées par la littérature scientifique, la pollution apparaît nettement dans l'eau de mer, en plus des contaminations de diverses sortes alors que la pollution dans les sédiments marins apparaît dans le Pb seulement selon les normes algérienne et hollandaise

Les éléments polluants de l'eau de mer, bien que présents à de très faibles concentrations, peuvent néanmoins être parfaitement dosés selon la méthode d'analyse par activation neutronique, pour l'obtention de résultats significatifs, il est préférable de congeler l'eau de mer juste après prélèvement et mettre l'échantillon sous forme de poudre après une lyophilisation. Un plus grand nombre d'éléments en traces peuvent être déterminés en même temps et par échantillons. La NAA présente une meilleure sensibilité (ppb) ordre de grandeur de la concentration de plusieurs oligoéléments se trouvant dans l'eau de mer. Elle peut être très rapide et elle est surtout non destructive.

Nous avons présenté, dans ce travail, les résultats d'analyse relatifs à divers échantillons marins, ceux-ci-mettent en évidence les possibilités et les difficultés des techniques analytiques utilisées.

La PIXE et la XRF sont deux techniques complémentaires, en effet comme le témoigne la figure -IIIA.3-, la méthode XRF permet d'atteindre des sensibilités cinq fois meilleures qu'en PIXE.

De plus, comparée à la méthode PIXE, la XRF peut constituer un outil très efficace pour les analyses vu la simplicité du dispositif expérimental comparé à l'accélérateur. Un choix convenable source- détecteur ne peut qu'améliorer les performances et élargir son champ d'application.

La mauvaise précipitation des éléments majeurs, est dû soit au standard multi-élémentaire que nous avons préparé; le chlore et le soufre devaient être préparés et préconcentrés dans une autre cible mince qui ne contient pas des éléments en traces ou soit que la préconcentration chimique avec ajout de Na-DDTC, n'est recommandée que pour la détection des éléments en trace. Enfin, nous signalons que malgré des sensibilités encore meilleures, l'activation neutronique ne peut constituer un outil de choix pour des analyses rapides vues les diverses étapes qu'elle nécessite : préparation de paquets contenant des échantillons avec soin afin d'éviter les pertes ou des contaminations, le temps d'irradiation et de refroidissement relativement longs, etc. Cela porte la durée moyenne d'une analyse à plusieurs jours voir quelques semaines. De plus, elle nécessite un gros équipement : le réacteur.

Nomenclature

AXIL: Analysis of X-rays by Iteration with least square fitting program.

EDXRF: Energy dispersive X-Rays Fluorescence

C R. N.B: Centre de Recherche Nucléaire de BIRINE à AIN OUESSARA.

C. R. N. D: Centre de Recherche Nucléaire de DRARIA

C. R. N. A: Centre de Recherche Nucléaire d'Alger.

D T. N : Division des Techniques Nucléaires.

EXTRACT VALUES PROGRAM : logiciel qui sert à extraire les valeurs à partir de courbes.

ISICS: An inner-Shell ionization cross section Program

NAA: Neutron Activation Analysis

Na-DDTC: Sodium-Diethyl Dithio Carbamates comme réactif chimique qui facilite la précipitation chimique des sels marins dissous dans le filtrat d'eau de mer.

PIXE: Protons Induced X Rays Emission

U.S.T.H.B: Université des Science et Technologie HOUARI BOUMEDIENNE.

Modèle P.W.B.A : Plane Wave Born Approximation

Modèle B.E.A. : Binary Encounter Approximation

Modèle S.C.A. : Semi- Classical Approximation

Modèle E.C.P.S.S.R: (Le modèle de PWBA corrigé par les effets de la perte d'énergie (E), de la déflexion coulombienne (C), de l'énergie de liaison (PSS) Perturbed Stationary State Approximation et relativiste (R)

ANNEXE

1. Courbe de sensibilité du détecteur Si(Li) utilisé en XRF

Les solutions mères sont préparées par dissolution de sels ou attaque acide (HCl, HNO₃) des métaux en poudres. La procédure consiste à préparer des mélanges pour former des groupes en évitant les ions interférents et les incompatibilités chimiques.

Groupe N°1 : Sb, Sn

Groupe N°2: Ag, Cd

Groupe N°3: V, Fe

Groupe N°4: Cr, Cu

Groupe N°5 : Sr, As

Groupe N°6: Hg, Mo

La masse du produit à peser est donnée par la règle :

$$M = \frac{M_p \cdot M_e \cdot n \cdot 10 \cdot a \cdot V_2 \cdot v}{M_r \cdot V_1 \cdot V_3}$$

M: masse en µg de l'élément déposé dans le standard

Me: masse molaire de l'élément considéré en g.

Mp: la masse pesée du réactif en g.

Mr: la masse moléculaire du réactif en g.

V₂: volume prélevé pour effectuer le mélange (10 ml).

V₁: volume de la solution mère (50ml).

V₃ : volume de mélange du standard préparé en ml.

v : volume déposé sur le standard (50µl).

n: nombre d'atome de l'élément dans la molécule du réactif.

a : la pureté du réactif.

2. Conversion des concentrations de l'état poudre a l'état liquide

Pour le calcul des concentrations des éléments à l'état liquide, nous prenons la concentration du chlore à l'état en poudre comme référence. Sachant qu'il soit un élément majeur, l'un des éléments constituant le sel marin. Nous avons pesé 50ml d'eau de mer des deux types d'eau analysées, nous trouvons pour l'eau de mer prélevée de la pêcherie 51.24g, et pour l'eau du port d'Alger 51.30 g. Par la suite sachant que la densité volumique de l'eau distillée est 1kg/l, dans notre cas, la différence entre l'eau de mer et l'eau distillée est la masse de sels marins qui est de 1.24g pour l'eau de pêcherie et 1.30g pour l'eau du port d'Alger. Nous avons calculés le coefficient de conversion en tenant compte de la fraction massique du chlore dans NaCl qui est de 60.66%. Le chlore et le sodium étant deux éléments majeurs dans l'eau de mer en général, donc dans 50ml d'eau de mer pesée nous avons fait un petit calcul et nous avons trouvé 1.5g de chlore dans 51.24g d'eau salée alors que dans 1g d'eau salée nous avons 0.02933g de chlore. Pour l'eau du port d'Alger, par contre, nous avons trouvés 0.030g de chlore. Pour passer aux concentrations à l'état liquide, à partir des poudres, nous multiplions la concentration de l'élément recherché à l'état poudre avec le facteur de conversion pour chaque type d'eau, puis nous normalisons par rapport à la concentration du chlore à l'état poudre. La conversion des concentrations dans l'eau de mer à l'état liquide étant faite, nous dresserons des tableaux avec ces concentrations en les comparants avec celles trouvées dans la littérature. L'intérêt de l'utilisation de la concentration du chlore calculée expérimentalement comme standard interne est de tester l'efficacité de notre standard interne « Gallium » et de comparer les deux résultats.

LISTES DES TABLEAUX

TABLEAUX	PAGES
Tableau -IA.1- Sources radioactive utilisées en EDXRF et leurs caractéristiques.....	11
Tableau - IIA .1- Concentrations en ppm du standard externe utilisé.....	42
Tableau - IIA .2- Concentrations en ppm des standards en poudres utilisés en XRF	46
Tableau - IIB.1-Efficacité du détecteur Ge (HP) en utilisant la source d' ¹⁵² Eu.....	57
Tableau -IIB.2-Les éléments analysés par INAA et leurs périodes.....	60
Tableau -IIB.3- temps d'irradiation, de comptage et de refroidissement des radio-isotopes de longues périodes trouvés par NAA utilisés dans la méthode comparative	61
Tableau -IIB.5- Composition du standard de sédiment SL1.....	62
Tableau -IIIA.1- Concentrations en ppm des métaux contenus dans l'eau de mer à l'état en poudre des deux points de prélèvement analysée par la XRF et la PIXE.....	68
Tableau-IIIA.2- Concentrations en ppm obtenus des échantillons d'eau épais à l'état liquide par XRF et PIXE.....	69
Tableau -IIIA.3- : Concentrations en ppm des métaux contenus dans les sédiments marins analysés par XRF et PIXE (2MeV).....	73
Tableau -IIIA.4- Normes hollandaises (Donze (1990) et Davis et <i>al.</i> , (1990)) et algériennes pour l'évaluation des polluants métalliques (mg/Kg) dans les sédiments.....	75
Tableau -IIIA.5- Risques pour l'homme dus aux métaux lourds.....	76
Tableau -IIIA.6- Toxicité de la vie aquatique, des plantes et du sol par les métaux lourds.....	76
Tableau -IIIA.7- Résultats d'analyse de deux types d'eau de mer des cibles minces par XRF et PIXE (2MeV).....	78
Tableau-IIIB.1- Concentrations en ppm des métaux contenus dans l'eau de mer à l'état en poudre et liquide et des sédiments marins dans la baie d'Alger par NAA.....	88

LISTE DES FIGURES

Figures	Pages
Figure- IA.1- : Production des rayons X et effet Auge	5
Figure -IA .2-: Transitions permises et raies X associées.....	6
Figure -IA.3 : Rendement de Fluorescence des couches K et L.....	7
Figure-IA.4 : Raies caractéristiques et non caractéristiques dans un spectre de rayons X.....	9
Figure -IA.5- Schéma de principe de la détection des rayons X produits dans une cible épaisse par un faisceau de particules.....	17
Figure -IA.6- Illustration de l'arrêt des particules et de l'émission des raies X à travers une cible épaisse.....	21
Figure -IB .1- : Spectre énergétique des neutrons produits par la fission de l' ²³⁵ U	29
Figure -IIA.1-Point de prélèvement des échantillons marins dans la pêcherie d'Alger.....	39
Figure - IIA.2-: Cible mince obtenue sous forme de dépôt sur filtre millipore après un étape de préconcentration chimique en utilisant le Na-DDTC comme complexant.....	41
Figure -IIA.3- Lyophilisateur.....	43
Figure -IIA. 4-: Ballons contenant la poudre d'eau de mer et de sédiment à la fin de la lyophilisation.....	44
Figure -IIA.5- : Cibles obtenues sous formes de pastilles à partir des poudres d'eau de mer (1et3) et de standard GSN (2) compactées après lyophilisation.....	44
Figure -IIA.6- : Cible de sédiment marin sous forme de pastille.....	45
Figure -IIA.7- Sensibilité du détecteur Si(Li) utilisé en EDXRF par la source radioactive de ¹⁰⁹ Cd.....	48
Figure -IIA.8- Sensibilité du détecteur Si(Li) utilisé en EDXRF par la source radioactive ²⁴¹ Am....	48

Figure -IIA.9- Schéma descriptif de l'accélérateur de Van De Graff de 4 MeV de IPHC de Strasbourg.....	49
Figure -IIA.10- : porte cibles portant la pastille d'eau de mer dans la chambre à réaction en face du faisceau de proton.....	51
Figure -IIA.11- : chambre à réaction de l'accélérateur de Van de Graaf 4MeV d'IPHC de Strasbourg.....	51
Figure -IIA.12- détecteur SDD utilisé en PIXE.....	52
Figure -IIA.13- courbe d'efficacité en pourcent du détecteur Si(Li) [MES-07].....	53
Figure -IIA.14- courbe d'efficacité du détecteur Si(SDD).....	54
Figure -IIA.15- Evolution du rapport hauteur du palier /hauteur du pic en fonction du numéro atomique pour le détecteur Si (Li) utilisé en PIXE.....	55
Figure -IIB.1 - : Courbe d'efficacité du détecteur Ge (HP) du C.R.N.A.....	58
Figure -IIB.2- : Electronique d'acquisition.....	59
Figure - IIIA.2.1- Spectre obtenu pour un faisceau de protons de 2MeV tombant sur une cible épaisse de l'eau de mer du port d'Alger.....	67
Figure - IIIA.2.2- Spectre obtenu pour un faisceau de protons de 3.3 MeV tombant sur une cible épaisse de l'eau de pêche avec du Gallium.....	67
Figure- IIIA.2.3- Spectre du standard GSN par une source ⁵⁵ Fe	72
Figure - IIIA.2.4-: Spectre de la cible mince d'eau du port d'Alger analysée par PIXE avec un faisceau de protons de (2MeV).....	77
Figure-III.A.3- Intensités à la limite de détection minimale d'un dépôt sur filtre par XRF avec les sources de ⁵⁵ Fe , ¹⁰⁹ Cd et par un faisceau de protons de 2MeV (PIXE).....	83
Figure-III.A.4- Intensités à la limite de détection minimale des standards en poudre GSN et SL1 par la source de ⁵⁵ Fe.....	83
Figure-III.A.5- Intensités à la limite de détection minimale des standards en poudres GSN et SL1 par la source de ¹⁰⁹ Cd.....	84

Figure –IIIA.6- Intensités à la limite de détection minimale des standards en poudres GSN et SL1 par la source ^{241}Am	84
Figure –IIIA.7- Résultats récapitulatifs des concentrations en fonction du numéro atomique trouvées dans l'eau de mer.....	85
Figure –IIIB.1-: Spectre γ obtenu par activation neutronique d'un échantillon d'eau de mer pris en surface à la pêcherie d'Alger.....	86
Figure -IIIB.2-: Spectre γ obtenu par activation neutronique de l'échantillon de sédiment marin..	87
Figure –IIIB.3- Spectre de standard de sédiment SL1 utilisé dans la méthode comparative.....	87
Figure –IIIB.4- Résultats récapitulatifs des concentrations trouvées dans l'eau de mer du port d'Alger dans les cibles épaisses analysées par PIXE et NAA.....	95
Figure –IIIB.5-Résultats récapitulatifs des concentrations trouvées dans l'eau de mer de la pêcherie d'Alger par PIXE et NAA.....	95
Figure –IIIB.6-Résultats récapitulatifs des concentrations trouvées dans les sédiments marin du port d'Alger par PIXE et NAA.....	96

REFERNCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [AHL-77]: M.S.AHLBERG, Nucl. Instr. and Meth., 142 (1977) 61.
- [ADA-70]: C.E.CROUTHAMEL, Applied Gamma Ray Spectrometry; Pergamon Press, Oxford, 196; 2nd Edition By F.ADAMS AND R.DAMS, 1970.
- [AND-77]: H.H.ANDERSEN and J.F.ZIEGLER, Hydrogen stopping powers and ranges in all elements (Pergamon Press, New York, 1977).
- [APR-84] APRILLES, GIANCARLO RODOLFO CECCHI, GRAZIA GHERMANDI et al.
Nuclear Instrumental and methods in Physics Research B3 (1984) 172-176; North Holland, Amsterdam
- [BAS-73]: G.BASABAS, W.BRANDT, R.H.RITCHIE, Phys.Rev.A₇ (1973)1971.
- [BAU-78]: K.G.BAUER, Q.FAZLY, H.MOMMSEN and P.SCURKES ; Nuclear Instruments and Methods, 148 (1978) 407-413
- [BEN-90]: MOHAMED EL AMINE BENAMAR, Thèse de Magister, 1990, NDT in N. R. C. A, Algeria
- [BEN-99]: MOHAMED EL AMINE BENAMAR, Thèse de Doctorat, 1999, USTHB, Algérie.
- [BER-80]: EUGENE P. BERTIN, Introduction to X-Ray Spectrometric Analysis, 2nd edition, 1980.
- [BER-02]: BERREDJEM SAID, Mémoire de fin d'étude de spécialisation en radio protection; 24 juin 2002.
- [BHA-81]: C.BHAN, S.N.CHATURVEDI and R.LAMBERT, X-Ray Spectrometry 1 (1981)128.
- [BOL-06] OYUNTSETSEG BOLORMAA, JAMSRANJAV BAASANSUREN & all. Nuclear Instrumental and methods in Physics Research B243 (2006) 161-166.
- [BRA-74]: W.BRANDT, G.LAPICKI, Phys.Rev.A₁ (1974)474.
- [BRA-81]: W.BRANDT, G.LAPICKI, Phys.Rev.A₂₃(1981)1717.
- [CAM-74]: J.L.CAMPBELL and L.A.MCNELLES, Nucl. Instrum. Methods, 117 (1974) 519.
- [COH-85]: D.D.COHEN, M. HARRIGAN; Atomic Data and Nuclear Data Tables, 33 (1985) 255.
- [DEC-77] G.DECONNINCK, Nucl. Instrum. Methods, 142, 275 (1977).
- [DEM-84]: G.DEMORTIER, B.VAN OYSTAEYEN AND A.BOULLAR, Nucl. Instr. Meth., B3,399 (1984).
- [FLO-06]: By Dr J FLOOR ANTHONI (2000,2006), The chemical composition of seawater, www.seafriends.org.nz/oceano/seawater.htm.
- [GAM -94] : FAZIA GAMAZ; Thèse de Magister, USTHB ; Algérie, DECEMBRE (1993).
- [GAR-70] : J.D.GARCIA, PHYS.REV .A₁ (1970) 280.
- [GHE-96]: GHERMANDI GRAZIA, RODOLPHO CECCHI, PAOLO LAJ, Nuclear Instrumental and methods in Physics Research B109/110(1996) 63-70.
- [GRA-76]: G.GRANCINI ET ALL, Journal of Radioanalytical Chemistry, Vol. 34(1976) 65-78.
- [HAS-77] I.HASSELMANN, W.KOENIG, F.W.RICHTER, U.STEINER, U.WATJEN et al. Nucl. Instr. Metho, 142, 163(1977)

- [HEI-82]: C. HEITZ, G. COSTA, J. CAILLERET and G. LAGARDE, Internal Report CRN/pn 82-24-CRN. Strasbourg(1982).
- [HEL-82]: HELMUT PAUL, Nuc.Instr.and Meth.192 (1982)11.
- [HOS-72]: D.DE SOETE AND J.HOSTE, Neutrons Activation Analysis Book Wiley-Interscience, 1972.
- [HAN-73]:J.M.HANSTEEN, O.P.MOSEBECKK, NUCL .PHYS .A 201(1973) 541.
- [IAE-98/99]:IAEA AQCS Catalogue For Reference Materials And Intercomparaison Exercices 1998/99
- [INT-68]: Intern. Symp. On The Application Of Neutron Activation Analysis in Oceanography. Nato Grant 17-22 Juin 1968, Institut Royal Des Sciences Naturelles De Belgique, Bruxelles.
- [ISM-90/97] : Rapport fait par Le Group d'étude de la Pollution Marine De L'institut Des Sciences de la Mer ISMAL (90/97).
- [JOH-70]: T.B.JOHANSSON, R.AKELSSON, JOHANSSON, X – Ray Analysis Elemental trace Analysis at 10^{-12} g Level. Nuc. Instr. Meth. Vol. 84 (1970)141.
- [JOH-88]: E.JOHANSSON and JOHN L.CAMPBELL,: A Novel of PIXE Technique for Elemental Analysis, 1988.
- [KRA-79]: M.D.KRAUSE, J. Physics .Chem. Ref. Data 8 (1979) 507.
- [KAU-73] : L.KAUFMAN ET AL, “Some applications of Si (Li) detectors to clinical problems”; IEEE Proceedings, Vol. NS-20, 1973.
- [LAH-86]: CH.LAHANIER, F.D.PREUSSER AND L.VAN ZELST, Nucl. Instr. Meth., B14, 1 (1986).
- [LAG-83]: G.LAGARDE, J.CAILLERET AND C.HEITZ; Nuclear Instrument And Methods 205 (1983) 545- 553.
- [LLA-75]: J.LLACER, E.E.HALLER, R.C.CORDI, IEEE Trans.Nucl.Sci.Vol.Ns.24 (1977)53.
- [MAE-92] : W.MAENHAUT et all. International Journal Of PIXE, Vol2, N°4(1992) 605-635
- [MAR-74]: M.MARCHAND Et ALL, J.Cons. Int. Explorer. Mer., 35(1974) N° 2, 130.
- [MAR-04]: E.MARTINHO, J.SALGADO; Journal Of Radioanalytical And Nuclear Chemistry, Vol. 261, N°3 (2004) 637-643.
- [MAY-75]: S.MAY, D.PICCOT, G, PINTE; JOURNAL OF RADIOANALYTICAL CHEMISTRY; 27(1975) 353.
- [MAO-87] : MAOUCHE SAMIA, Thèse de Doctorat - à l'université de perpagnon , France, en 1987-page: 187.
- [MER 58]: E.MERZBACHER, H.W.LEWIS, Encyclopedia Of Physics, Springer Verlag Berlin.Vol; 34(1958) P166
- [MEL-07]: FABIO L. MELQUIADES, 2007 International Nuclear Atlantic Conference, INAC -2007.
- [MES-07]: MOHAMMED MESRADI, M., ELANIQUE, A., NOURREDDINE AND ALL, Journal Of Applied Radiation And Isotopes 66, 780-785(2007).
- [MUD-98]: X MuDat: Photon attenuation data, Version 1.0.1, 1998. IAEA Nuclear Data Services .<http://www-nds.iaea.org>

- [NEK-86]: NEKAB MOHAMMED, Thèse de Magister en Sciences Nucléaires; Juin 1986.
- [REP-95]: IAEA REPORT, 9 -12 OCTOBRE 1995, VIENNA MEETING, ANALYSIS OF WATER SAMPLES; P30-31
- [ROD-96] : JEAN RODIER avec la collaboration de C.BAZIN, J.-P.BROUTIN, P.CHAMBON L'ANALYSE DE L'EAU, eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer, 8ème édition .
- [ROB-68]: D.E.ROBERTSON, L.A. RANCITELLI, R.W. PERKINS, Multielement Analysis Of Sea-Water, Marine Organisms And Sediments By Neutron Activation Without Chemical Separations. B.N.W.L.-S.A. - 1776, 15 Mai 1968.
- [SCO -74]: J.H.SCOFIELD, Phys.Rev.A 1(1974) 1507
- [SWA-84]: C.P.SWANN, M.R.CARRIKER and J.W.EWART, Nucl. Instr. Meth., B3, (1984) 392.
- [VAN-93]:R. VAN GRIEKEN AND MARKOWICZ, Handbook Of X- Ray Spectrometry .Marcel Dekker, New York (1993).
- [VAN-84] : R.VAN GRIEKEN, Anal .Chim . acta, 143,3 (1984).
- [WAK-95]SYLVIE YONA WAKSMAN, Thèse de Doctorat à l'université de Louis Pasteur, Strasbourg, France (1995).
- [WRO-98]: A.WROBEL, E.ROKITA; Nuclear Instruments and Methods in Physics research B- 136,138(1998)990.
- [XIN-87]: XIN-PEI-MA et al, Nucl. Instrum. Methods B22, 49 (1987).
- [YSH-96]: YSHO, YGU, PZHAG et all. ; Nuclear Instrument and Methods B 109/110 (1996) 79-84
- [YOU-00]: H. AL-YOUSUF, M. S. EL-SHAHAWI, S.M. AL-GHAIS, Science Total Environnement 256 (2000)87.
- [ZHI-00]: ISICS (Inner-Shell Ionization Cross Section Program) written by ZHIQIANG LIU AND SAM CIPOLLA 1990-2000