

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université des sciences et de la technologie Houari Boumediene

Faculté de Génie Mécanique et Génie des Procédés



MÉMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de **MAGISTER**
En Génie des Procédés
Spécialité : Génie des Procédés Industriels
Par **Mr. BELKEBLA Mourad**

Sujet

**Création d'une base de données spécifiques au transport réactif
aux milieux poreux**

Soutenu publiquement, le 27/05/2014 devant le jury composé de :

Mme. BENTAHAR Fatiha	Prof, à l'USTHB	Présidente
Mme. BENDJABELLA Nadia	Maitre de conférence/A, à l'USTHB	Dir.demémoire
Mr. LACHEMET Abdelaziz	Maitre de conférence/A, à l'USTHB	Examineur
Mr. MOUHEB Abdelkader	Maitre de conférence/A, à l'USTHB	Examineur
Mr. AZZEBOUCHE Ahmed	Chargé de recherche, au CRNA	Invité

Remerciements

Je voudrais remercier vivement madame BENTAHHER Fatiha (Professeur à la faculté de génie mécanique et génie des procédés USTHB) pour l'honneur qu'elle me fait d'avoir accepté de présider mon jury soutenance ; je saisis cette occasion pour lui exprimer ma profonde gratitude pour sa contribution dans ma formation d'ingénieur, pour m'avoir poussé et encouragé à reprendre les études et de m'avoir ouvert les portes de son laboratoire.

Mes remerciements les plus vifs à Messieurs MOUHEB Abdelkader et LACHEMET Abdelaziz (Tous les deux Maître de conférences à la faculté de génie mécanique et génie des procédés USTHB) pour avoir accepté de juger ce mémoire. Je leur saurai grés d'accepter mes sentiments de respect les meilleurs.

J'exprime mes vifs remerciements à Madame LALLAOUI Nadia (Maître de conférence à la faculté de génie mécanique et génie des procédés USTHB) d'avoir accepté d'encadrer mes travaux, pour la confiance qu'elle a placée en moi, pour ses conseils judicieux et pour m'avoir soutenu et orienté.

Je dois beaucoup à Monsieur AZZBOUCHE Ahmed (chercheur au Centre de recherche nucléaire d'Alger) qui a été l'instigateur de ce travail. Je saisis cette occasion pour lui exprimer ma plus vive reconnaissance ; sans lui l'aboutissement de ce projet n'aurait pas été possible. Je le remercie chaleureusement pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire, pour avoir mis à ma disposition tous les outils nécessaires, pour m'avoir initié aux techniques d'analyse nucléaire, pour l'intérêt constant qu'il a porté à mes travaux et pour son aide précieuse. Il a été un véritable encadreur ; un grand merci Ahmed.

Je tiens à remercier particulièrement Monsieur BELAAMRI, directeur de la division des traceurs nucléaire du (CRNA) pour sa contribution à la concrétisation de ce projet et pour m'avoir cordialement à chaque fois permis l'accès au centre ainsi qu'à toute son équipe, qu'ils trouvent ici le témoignage de ma profonde reconnaissance. Ça a toujours été un plaisir pour moi de travailler avec eux.

Un grand merci et spécial est adressé à mes amis, qui ont su d'abord me pousser à reprendre les études et qui m'ont ensuite supporté et encouragé pour mener à terme ce présent mémoire. Je leur exprime ma profonde et sincère reconnaissance, je citerai leurs noms par gratitude: M^r BAGHDADI Yacine, M^r BENTAIEB Nourreddine, M^r BELGACEM Ahmed, M^r BELMADANI Mouhamed et M^r BENKHENNOUF Mustapha.

Liste des figures

Figure 1 : Spectre des neutrons dans l'eau du réacteur Osiris dans une position proche de celles utilisées pour l'analyse par activation (canaux H1 et H2 [21])

Figure 2 – Accroissement de la radioactivité d'un élément au cours de l'irradiation [21]

Figure 3 – Décroissance de la radioactivité d'un élément après la fin de l'irradiation [21]

Figure 4 : Création des radio-isotopes par activation neutronique [23].

Figure 5 : Schéma d'une désintégration d'un radio-isotope de la forme $^{A+1}_{Z}X$ [23].

Figure 6 : Schéma d'une désintégration d'un radio-isotope de la forme $^{A+1m}_{Z}X$ [24]

Figure 7: Photo de la chaîne de spectrométrie gamma.

Figure 8: Schéma des bandes d'énergie dans un solide cristallin

Figure 9 : Schéma des bandes d'énergie dans le cas d'un dopage de type N.

Figure 10 : Exemple de spectre. Mise en évidence des principaux phénomènes observés (Comptage des radio-isotopes de courte période, échantillon certifié SL1)

Figure 11 : Description du principe de détection des photons dans un détecteur Ge

Figure 12 : les différentes configurations géométriques des détecteurs germanium

Figure13 : L'angle solide si la source radioactive est ponctuelle.

Figure 14: Représentation schématique de l'effet Compton

Figure 15 : Enregistrement d'une série d'effets Compton

Figure 16 : a) Représentation schématique de l'effet photoélectrique.

b) Enregistrement d'une série de phénomènes d'absorption photoélectrique

Figure 17 : Représentation schématique de l'effet produit par la création d'une paire électron / positron

Figure 18 : Enregistrement d'une série d'effets produits par la création d'une paire électron / positron (issus de photons gamma de même énergie)

Figure 19 : Les sources de rayonnements secondaires

Figure 20: schéma de principe de l'ensemble de détection

Figure 21 : Exemple de spectre de radioactivité naturelle obtenu après plusieurs jours de comptage

Figure 22: Photo du site d'échantillonnage

Figure 23: Distribution des points de prélèvement le long du bassin versant

Figure 24: Schéma de la capsule

Figure 25: Photo de la chaîne de spectrométrie gamma

Figure 26 : Spectre de l'Eu-152

Figure 27: Courbe d'étalonnage de la source d'Europium-152.

Figure 28 : Courbe d'efficacité du détecteur Ge(HP).

Figure 29: Distribution du La dans le profil 6

Figure.30: Distribution du Nd dans le profil 6

Figure.31: Distribution de l'Eu dans le profil 6

Figure.32: Distribution du Tb dans le profil 6

Figure.33: Distribution de l'Yb dans le profil 6

Figure.34: Distribution de l'HF dans le profil 6

Figure.35: Distribution du Ta dans le profil 6

Figure.36: Distribution du Cs dans le profil 6

Figure.37: Distribution du La dans le profil 5

Figure.38: Distribution du Nd dans le profil 5

Figure.39: Distribution de l'Eu dans le profil 5

Figure.40: Distribution du Tb dans le profil 5

Figure.41: Distribution de l'Yb dans le profil 5

Figure.42: Distribution de l'HF dans le profil 5

Figure.43: Distribution du Ta dans le profil 5

Figure.44: Distribution du Cs dans le profil 5

Figure.45: Distribution du La dans le profil 2

Figure.46: Distribution du Nd dans le profil 2

Figure.47: Distribution de l'Eu dans le profil 2

Figure.48: Distribution du Tb dans le profil 2

Figure.49: Distribution de l'Yb dans le profil 2

Figure .50:Distribution de l'HF dans le profil 2

Figure.51:Distribution du Ta dans le profil 2

Figure.52:Distribution du Cs dans le profil 2

Figure.53:Distribution du La dans le profil 1

Figure.54:Distribution du Nd dans le profil 1

Figure.55:Distribution de l'Eu dans le profil 1

Figure.56:Distribution du Tb dans le profil 1

Figure.57:Distribution de l'Yb dans le profil 1

Figure .58: Distribution de l'HF dans le profil 1

Figure.59:Distribution du Ta dans le profil 1

Figure.60:Distribution du Cs dans le profil 1

Figure.61:Variation superficielle de la concentration de La le long du profil

Figure.62:Variation superficielle de la concentration de Nd le long du profil

Figure.63:Variation superficielle de la concentration de l'Eu le long du profil

Figure.64:Variation superficielle de la concentration du Tb le long du profil

Figure.65:Variation superficielle de la concentration de l'Yb le long du profil

Figure.66:Variation superficielle de la concentration de l'Hf le long du profil

Figure.67:Variation superficielle de la concentration du Ta le long du profil

Figure.68:Variation superficielle de la concentration du Cs le long du profil

Liste des tableaux

Tableau I.1.Coefficient de distribution eau-sol K_d ($Bq.kg^{-1}$ de sol sec par $Bq.l^{-1}$ d'eau)

Tableau II-1 : Méthodes d'analyse par activation neutronique.

Tableau II.2 Estimation des flux de neutrons ($cm^{-2}.s^{-1}$) disponibles au laboratoire pierre -Sue dans les canaux des réacteurs Osiris et Orphée [21].

Tableau IV-1 : Concentrations du standard utilisé AIEASOIL-7

Tableau IV-2 : Références et masses des échantillons

Tableau IV.3 : L'emplacement des échantillons de sol dans le paquet (capsules)

Tableau IV.4 : Conditions d'irradiation dans le réacteur NuR de Draria

Tableau IV.5 : valeurs des énergies et des canaux d'euporium-152.

Tableau IV.6 : Valeurs de l'efficacité à différentes énergies de la source d'Eu-152.

Tableau (IV.7): Principales raies γ caractéristiques de l' ^{152}Eu .

Tableau : IV.8 Calcul des activités du Cs-137

Tableau IV.9 Caractéristiques utilisées pour le dépouillement

Tableau IV-10 : Teneurs des TR aux différentes positions et différentes positions

Tableau IV.11 : Valeurs de référence internationales

Introduction générale	1
Chapitre I : Traceurs d'érosion hydrique des sols dans les milieux agricoles	
Introduction	4
I.1 Distribution des élément-trace dans la roche mère.	4
I.1.2 Facteur régissant la redistribution des éléments-trace dans les sols	4
I.1.3 Les terres rares (TR).	5
I.1.3.1 Structure électronique des TR	5
I.1.3.2 Classification des TR	5
I.1.3.3 Anomalies des TR	6
I.1.3.4 Intérêts des TR, comme traceurs d'érosion de sol	6
I.1.3.4.1 Dynamique des TR lors de l'altération des sols et indicateurs utilisés	6
I.1.3.4.2 TR dans la croûte terrestre	7
I.1.3.4.3 Facteurs contrôlant la distribution des TR dans la croûte terrestre.	7
I.1.3.4.4 Les terres rares dans le sol.	7
I.2 Le césium-137 comme traceur d'érosion	8
I.2.1 Caractéristique du Césium	8
I.2.2 Origine du césium-137	9
I.2.2.1 Explosions nucléaires atmosphériques	9
I.2.2.2 Rejets des installations nucléaires en fonctionnement normal	9
I.2.2.3 Rejets accidentels	9
I.2.3 Mobilité et biodisponibilité dans le sol	10
I.2.4 Cinétique de sorption du césium sur le sol	10
I.2.5 Intérêt du césium-137 comme marqueur de l'érosion	11
Chapitre II : Principe et intérêt de la méthode d'analyse par activation neutronique	
Introduction	
II.1.1 Le rayonnement électromagnétique	13
II.1 La production d'isotopes radioactifs : l'irradiation	13

II.1.2 Radioactivité induite par l'irradiation.	15
II.2 Généralités sur les neutrons	16
II.2.1 Source de neutrons.	17
II.2.2 Neutrons épithermiques.	17
II.2.3 Neutrons thermiques.	17
II.2.4 Réacteur nucléaire.	18
II.2.4.1 Radioactivité induite par l'irradiation	20
II.2.4.2 Interaction rayonnement matière : Neutron	22
II.3 Spectrométrie gamma	25
II.3.1 Type de détecteur	26
II.3.1.1 Les semi-conducteurs	27
II.3.1.2 Détecteur Germanium (Ge)	28
II.3.2 Caractéristiques du détecteur	30
II.3.2.1 Efficacité	30
II.3.2.2 Résolution	31
II.4 Exploitation des spectres gamma obtenus.	32
II.4.1 Effet Compton ou diffusion élastique :	32
II.4.2 Effet photoélectrique	33
II.4.3 Création de paires électron-positron :	34
II.5 Sources de rayonnements "secondaires"	35
II.5.1 Rayonnements issus des interactions avec les matériaux environnant	36
II.5.2 Radioactivité ambiante	37
II.6. Dispositif d'acquisition et d'analyse	37
II.6.1 Électroniques associées.	37
II.6.2 Logiciel de traitement et d'analyse du signal	38
II.6.2.1 Rôle et étalonnage	39

Chapitre III : Protocole expérimentale

Introduction	40
III.1 Description du site de prélèvement	40
III.2 Prélèvement des échantillons de sol	41
III.3 Irradiation des échantillons	42
III.3.1 Traitement préalable des échantillons bruts	42
III.3.2 Conditionnement des échantillons pour l'irradiation.	42
III.4 Irradiation des échantillons dans le réacteur	45
III.4.1 Durée d'irradiation	45
III.4.2 mode d'irradiation	45
III.4.3 Procédure d'irradiation des échantillons	45
III 4.3.1 Comptage et quantification des isotopes émetteurs	46
III 4.3.2 Détection et quantification des rayonnements gamma	46
III 5 Mesure par spectrométrie gamma	47
III 5.1 Calibration en énergie	47
III 5.2 Calibration du détecteur en efficacité (mesure de l'efficacité du détecteur)	49
III. 6 Spectres d'éléments de terre rares	50
III 6.1 Exploitation des spectres	51
III6.1.1 Analyse qualitative	51
III 6.1.2 Quantification des isotopes émetteurs (analyse quantitative)	52
III 6.2.1 Mesure de l'activité radioactive.	52
III 6.2.2 Surfaces des pics caractéristiques des éléments.	52
III 6.2.3 calcul des concentrations des éléments.	53
III.7 Résultats d'analyses de terre rares.	54
Chapitre IV : Résultats et discussion	
IV.1 Résultats de dosage des terres rares dans le sol	56
IV.1.1 Concentration du Lanthane.	56
IV.1.2Concentrations du Néodyme	57

IV.1.3 Concentrations du Terbium.	58
IV.1.4 Concentrations de l'Europium.	58
IV.1.5 Concentrations de l'Ytterbium.	59
IV.1.6 Concentrations de Hafnium	60
IV.1.7 Concentrations du Tantale.	61
IV.2 utilisation des terres rares comme traceurs de l'érosion de sol.	62
IV.2.1 Activité du ¹³⁷ Cs.	62
IV.2 Distribution des concentrations de terres rares et du ¹³⁷ Cs dans la zone 6.	63
IV.2.1 Distribution des concentrations de terres rares et du ¹³⁷ Cs dans la zone 5.	65
IV.2.2 Distribution des concentrations de terres rares et du ¹³⁷ Cs dans la zone 2.	68
IV.2.2 Distribution des concentrations de terres rares et du ¹³⁷ Cs dans la zone 1.	70
IV.3 variation de la concentration superficielle des TR et de l'activité superficielle du Cs le long du profil du bassin versant.	72
Conclusion générale	73

L'érosion hydrique constitue une des plus sérieuses formes de dégradation des sols agricoles. Ce phénomène contribue à réduire la productivité des sols affectés et constitue en outre une source majeure de pollution des eaux de surface en milieu agricole, puisque les eaux de ruissellement sont vectrices de matières en suspension et d'éléments originaires des activités agricoles (azote, phosphore, produits phytosanitaires). L'érosion joue un rôle important dans le transport des polluants, particulièrement pour le phosphore et les métaux lourds. En effet, comme il a été démontré dans plusieurs études, la majorité du phosphore particulaire s'attache aux sédiments pour se retrouver dans les cours d'eau. Il en résulte une augmentation de la pollution diffuse dans les cours d'eau et les lacs. De plus, la présence de phosphore dans le réseau hydrographique peut entraîner une accélération du processus d'eutrophisation d'un lac [1].

A cet effet, Il est nécessaire de contrôler les sources et les moyens de transport du phosphore pour limiter l'eutrophisation des eaux de surface. Cependant, dans la plupart des pays, les gestionnaires des ressources sol et eau sont constamment confrontés à la rareté des données sur ce phénomène: son importance réelle, sa distribution géographique, les conditions topographiques et agronomiques les plus vulnérables, etc.

Il s'avère important d'identifier, en tout premier lieu, les zones d'apports en sédiments afin de déterminer les risques liés à l'érosion du sol et de hiérarchiser les zones d'intervention.

Mais l'étude des agro systèmes pose certains problèmes en raison des limites d'interprétation spatiale et surtout temporelles des méthodologies existantes. De plus les méthodes traditionnelles d'investigation permettent difficilement d'estimer et de cartographier les mouvements de sols à l'intérieure des bassins versants.

Les mesures en parcelles, constituent une approche longue et coûteuse. En effet, elles doivent être poursuivies pendant plusieurs années, afin d'intégrer les fluctuations climatiques interannuelles. Le nombre de parcelles requises peut également devenir très élevé, si l'on désire estimer les risques d'érosion sous une variété de conditions climatiques et agronomiques.

Dans ce contexte, l'utilisation de marqueurs persistants peut apparaître comme une alternative intéressante. Les radio-isotopes environnementaux ^{137}Cs , ^{210}Pb et ^7Be ont été les marqueurs privilégiés (périodes radioactives respectives : 30,17 ans, 22,3 ans et 53 jours). Ils réunissent des propriétés en différents domaines qui ont justifié leur choix : échelle de temps adaptée, possibilité d'analyse sans attaque chimique, mode d'incorporation au milieu. Le ^{137}Cs , artificiel, est arrivé sur les sols au cours des années 60 comme un des composants des retombées atmosphériques des essais de bombes nucléaires. Depuis lors, le seul apport notable vient de l'accident de Tchernobyl (mai 1986), entre 20 et 50 % du stock encore présent dû aux bombes. C'est en fait un marqueur chimique, témoin d'un événement dans le temps, sa radioactivité permet une détection précise à un niveau de concentration extraordinairement bas (10^{-15} g/kg). Pour ces raisons, il s'avère particulièrement intéressant comme traceurs du processus d'érosion de sol. Le suivi dans le temps du déplacement de ces marqueurs peut renseigner le chercheur sur l'importance des mouvements de sol et l'influence de divers facteurs (sol, topographie, culture, etc.) sur ces déplacements (McHenry, 1968) [2].

Les objectifs principaux de cette étude sont :

L'examen de la faisabilité et de l'efficacité de la méthode d'analyse par activation du neutron (NAA) pour identifier et quantifier des éléments de terres rares (TR) contenues à l'état de traces dans le sol.

L'utilisation des TR comme traceurs pour l'étude du processus de l'érosion des bassins versant et révéler quantitativement les rapports entre les caractéristiques des distributions spatiales et la localisation de zones de sédimentation et d'érosion le long d'un profil de bassin versant.

Une série d'échantillons de sol a été prélevée sur un site expérimental situé dans la région d'El Izdihar de Sidi Abdelli dans la wilaya de Tlemcen. L'échantillonnage a été effectué sur la base de la méthodologie du ^{137}Cs bien connue. Les échantillons ont subi un traitement adéquat pour chacune des méthodes d'analyse utilisées.

Nous avons utilisé la méthode du ^{137}Cs pour localiser les zones de dépôt de sédiments et nous avons par la suite évalué la redistribution des TR dans ces zones.

Les intervenants dans la gestion de la qualité des sols agricoles et forestiers en Algérie sont confrontés à la rareté de données sur la distribution des éléments stables et radioactifs dans le fond géochimique, permettant d'évaluer les constituants du sol. Cette rareté est due à la lourdeur de certaines techniques d'analyse chimiques. Pour parer à ce manque, un projet de recherche globale a été lancé conjointement par la division des techniques nucléaire du CRNA et l'Institut national de recherche forestière. Cette présente contribution fait partie de travaux de doctorat en cours de réalisation au sein de cette même division.

Ce projet consiste dans un premier temps à mener des études à même de sélectionner des méthodes d'analyse fiables et les utiliser dans un deuxième temps pour réaliser des banques de données locales et régionales comportant des indicateurs de la qualité des sols. De telles études pourront déboucher sur un véritable outil d'aide à la gestion environnementale des sols agricoles, forestiers et des cours d'eaux, représentant un enjeu important pour la gestion durable des régions rurales.

Ce mémoire se compose de quatre chapitres.

Le premier chapitre est consacré aux indicateurs de la dégradation du sol, où nous présentons une étude bibliographique sur l'emploi des terres rares et les éléments radioactifs comme indicateurs de l'érosion de sol.

La première partie du deuxième chapitre est consacré à l'intérêt et aux principes de la technique d'analyse par activation neutronique (NAA).

La deuxième partie du chapitre est réservée à la description de la méthode d'identification (dépouillement) des radio-isotopes et de la quantification de leurs activités radioactives.

Le troisième chapitre est dédié au protocole expérimental comportant trois parties distinctes :

Le prélèvement des échantillons sur site et le traitement des échantillons au laboratoire.

Préparation et conditionnement des échantillons destinés à l'irradiation.

Détection et mesure par spectrométrie gamma.

Les résultats d'analyse obtenus sont traités, interprétés et discutés dans le chapitre IV.

Nous terminons ce mémoire par une conclusion générale et des recommandations.

Introduction

De par sa position à l'interface atmosphère-biosphère-lithosphère, le sol constitue une zone de mobilisation et de redistribution complexe des éléments chimiques, primordiale dans le cycle géochimique global. En effet, l'altération par les eaux de pluie des roches à la surface gouverne, en grande partie, la composition chimique des eaux continentales et des océans. La vitesse et la nature de l'altération sont extrêmement variables et dépendent de nombreux paramètres tels que le type de roche mère, la topographie, le climat et l'activité biologique.

Lorsque l'on désire comprendre le comportement dynamique d'un élément-trace lors de la pédogénèse, il s'avère nécessaire de connaître les modalités de sa mobilisation suite à l'altération par les solutions du sol des différentes phases constitutives de la roche mère qui le contiennent et de sa redistribution dans les différents horizons du sol [3].

I.1 Distribution des éléments-traces dans la roche mère.

La mobilisation d'un élément-trace est, en premier lieu, influencée par sa distribution dans la roche mère. En effet, l'élément peut occuper, en fonction de son rayon ionique et de son nombre de coordination, différents sites cristallographiques. Il peut être concentré dans des minéraux propres, le plus souvent accessoires, ceux-ci étant susceptibles d'être localisés, dans certains cas, en inclusion dans les minéraux essentiels, ou encore adsorbés dans les microfissures et aux interfaces des minéraux essentiels dispersés au sein de la structure des minéraux majeurs [4].

I.1.2 Facteur régissant la redistribution des éléments-traces dans les sols

Le facteur le plus important qui régit la redistribution des éléments dans les sols est l'eau de pluie. En effet, celle-ci joue le rôle de moteur de l'altération car elle sert, d'une part, de réacteur pour les échanges de matière en solution et, d'autre part, de transporteur pour les échanges de matière en suspension [3].

D'un point de vue dynamique, les paramètres importants dans la redistribution de l'élément-trace sont les flux d'eau qui passent à travers le profil et le temps de résidence de l'eau dans les différents compartiments du sol. Les flux d'eau sont susceptibles de transporter de grandes quantités d'espèces dissoutes à des concentrations très faibles et des particules solides sur ou dans lesquelles l'élément-trace peut être retenu. Le temps de résidence de l'eau dans le sol agit sur le confinement et sur les cinétiques des réactions à l'interface eau/roche. En couplant les deux paramètres que sont le transport et le milieu confiné, il est possible d'aboutir à des concentrations absolues localisées d'éléments-traces. Dans les sols, par exemple, il est courant d'avoir lixiviation et/ou lessivage d'un élément-trace des parties sommitales bien drainées et accumulation dans les zones confinées de la base d'un profil ou d'un topo séquence [4].

Afin d'étudier le comportement au cours de la pédogénèse et d'élaborer des bilans de transfert pour un élément-trace donné, l'une des voies possibles est de choisir un matériel

parental et un type d'altération où les témoins des phénomènes de mobilisation et de redistribution sont identifiables.

I.1.3 Les terres rares (TR).

Les éléments de terre rare (TR), ou lanthanides, et les actinides appartiennent au groupe IIIb de la classification périodique. Ce sont des éléments de transition interne. Ils sont appelés ainsi car le passage d'un élément au suivant s'effectue par l'acquisition d'un électron supplémentaire dans la couche interne 4f, pour les TR et 5f, pour les actinides. Ces couches peuvent contenir un maximum de 14 électrons.

I.1.3.1 Structure électronique des TR

Le remplissage de la couche interne 4f a pour conséquence la décroissance régulière du rayon ionique des ions, de même coordinance, du La au Lu (contraction lanthanidique) confère aux éléments du groupe des propriétés chimiques similaires. Il en découle une cohérence géochimique très forte. Les TR sont des éléments extrêmement électropositifs. En solution aqueuse et dans les magmas, leur état d'oxydation est généralement 3+ par perte des trois électrons valentiels ($5d^1 6s^2$). Toutefois, en conditions oxydantes, le cérium trivalent $[[Xe]4f^1]$ peut perdre l'électron situé sur la couche 4f et acquérir la valence 4+. La, Ce et Nd ont des rayons ioniques très voisins quand ils ont une même coordinance et état d'oxydation (3+). Le passage à la valence 4+ du Ce provoque une baisse très importante du rayon ionique par rapport à ses voisins et, par conséquent, un comportement chimique différent du Ce^{4+} par rapport aux autres éléments du groupe. Dans des conditions naturelles extrêmement réductrices, le cation Eu^{2+} peut se former par captage d'un électron supplémentaire sur la couche 4f.

I.1.3.2 Classification des TR

Les 14 éléments de TR forment une série d'éléments avec une masse molaire croissante (139 g/mol) pour l'élément La à 175 g/mol pour Lu). On les sépare classiquement en trois groupes sur la base de ce critère :

LREE : terres rares légères ; de La à Pr

MREE : terres rares intermédiaires ; de Nd à Dy

HREE : terres rares lourdes ; de Ho à Lu

Ces trois types de TR présentent des comportements différents dans les sols. On observe en particulier l'enrichissement/appauvrissement d'un groupe relativement à celui observé pour l'ensemble des TR. La migration (verticale) préférentielle d'un groupe de TR peut, par exemple, être observée au sein du profil, la nature du groupe en question dépendant souvent du type de sol [5]

I.1.3.3 Anomalies des TR

Des anomalies peuvent également être observées dans le cas d'un élément de TR, lorsque sa teneur normalisée est grandement supérieure ou inférieure à sa valeur théorique, à savoir la moyenne des concentrations normalisées de l'élément TR précédent et de l'élément TR suivant. L'anomalie est dite « positive » si elle est supérieure à 1 et « négative » dans le cas contraire. Des anomalies en Ce sont souvent relevées [5] car cet élément est le seul TR à pouvoir adopter un état d'oxydation (+IV) présentant alors une solubilité très réduite, les autres TR forment seulement des cations TR³⁺. Des anomalies en d'autres TR peuvent être rencontrées (notamment Eu, La et Gd), en raison de propriétés physico-chimiques particulières, des teneurs naturelles enrichies de certains minéraux du matériel parental ou de propriétés pédologiques affectant souvent leur solubilité.

I.1.3.4 Intérêts des TR, comme traceurs d'érosion de sol

L'immobilité relative des TR dans le cycle supergène fait de ces éléments des traceurs potentiels dans certains milieux sédimentaires. En effet, l'allure des spectres de TR étant conservée lors des phases d'érosion et de transport, il est possible d'utiliser ceux-ci pour obtenir des informations d'ordre génétique sur les roches sédimentaires dans les zones de dépôt [6]

I.1.3.4.1 Dynamique des TR lors de l'altération des sols et indicateurs utilisés

Les éléments de TR sont couramment employés comme traceurs pour indiquer l'origine des roches, pour caractériser des échanges de matières entre différents compartiments, pour mettre en évidence des processus géochimiques et pédologiques comme l'altération des roches, des minéraux et des sols, la lixiviation ou la migration de matière au sein des profils et la concentration de matières [4].

La quantité et le type de matière organique présente sont souvent évoqués comme les principaux facteurs contrôlant la répartition et la dynamique des TR dans les sols. Cependant, les sols agricoles contiennent généralement très peu de matière organique, qui joue alors un rôle moins prépondérant que celui du pH [5]. De nombreux facteurs intrinsèques aux sols peuvent également influencer la rétention ou la libération des TR, comme de fortes teneurs en minéraux argileux [7], la présence de minéraux secondaires phosphatés ou la quantité et la solubilité des oxy-hydroxydes de Fe et Mn contenant des TR [6]. Des variations de l'humidité du sol, à la fois une dessiccation forte et une saturation en eau changent également la spéciation et la solubilité des TR [7]. Prédire quelles sont les zones de départ ou d'accumulation de ces éléments dans les profils de sol apparaît donc difficile (Tyler, 2004) [5]. Un matériau de référence est utilisé pour normaliser les concentrations en TR mesurées dans un horizon, afin de pouvoir comparer différents horizons entre eux au sein d'un même profil, ou entre différents profils. La référence peut être un horizon profond ou la roche mère du profil si l'objectif est de mettre en évidence l'influence de la pédogenèse sur les concentrations observées dans un horizon. Pour comparer différents profils entre eux, l'utilisation d'une référence internationale sera privilégiée. On utilise généralement l'UCC (Upper Continental Crust) ou le PAAS (Post-

Archean Australian Shale), l'UCC est la référence la plus utilisée dans les études de distributions de TR, car c'est un échantillon réel et non une moyenne estimée à l'échelle globale [5]. Les teneurs normalisées sont présentées sous forme de spectre. Un enrichissement en TR par rapport à l'échantillon de référence est évoqué lorsque la concentration normalisée est supérieure à 1 et un appauvrissement est diagnostiqué dans le cas contraire.

I.1.3.4.2 TR dans la croûte terrestre

Dans la croûte terrestre, les terres rares (TR), apparaissent généralement à l'état d'éléments-traces. Les TR, du La au Lu, ont des propriétés chimiques très voisines. Dans les conditions naturelles, elles se comportent comme un groupe cohérent d'éléments lorsqu'elles sont trivalentes. Cependant deux exceptions existent:

- (1) en conditions réductrices, l' Eu^{3+} peut acquérir l'état d'oxydation 2+,
- (2) en conditions oxydantes, le Ce^{3+} peut acquérir l'état d'oxydation 4+.

Ce comportement particulier induit des anomalies dans la distribution de ces deux éléments dans différents milieux naturels.

I.1.3.4.3 Facteurs contrôlant la distribution des TR dans la croûte terrestre.

Dans la plupart des minéraux, les TR ont un nombre de coordination (NC) de 8.

L'analogie la plus proche avec lequel ils peuvent se substituer dans les réseaux cristallins est le Ca^{2+} . Dans les roches ignées et métamorphiques, la distribution de ces métaux de transition interne est essentiellement contrôlée par les minéraux accessoires dont la proportion est souvent inférieure au pour-cent [8]. Ceux-ci peuvent contenir de 60 à 90% du stock total des lanthanides et des actinides de la roche. Les minéraux accessoires les plus courants sont la monazite, le xénotime, l'allanite, l'apatite, le sphène, l'uraninite, la thorite et le zircon mais d'autres espèces peuvent être rencontrées, en particulier dans les roches alcalines. Dans ces minéraux accessoires, les TR sont fractionnées différemment [9]. La monazite, l'apatite et l'allanite concentrent préférentiellement les TR légères, tandis que le xénotime et le zircon concentrent les TR lourdes. Dans les minéraux majeurs, les teneurs en TR, sont très faibles. Cependant les feldspaths peuvent accueillir dans leur structure l' Eu^{2+} en substitution du Sr^{2+} . Hormis cette exception, les TR sont généralement sous forme trivalente dans les minéraux des roches ignées et métamorphiques.

Le comportement des lanthanides et des actinides naturels en milieu supergène surtout en ce qui concerne les modalités de leur libération lors de la dissolution des phases accessoires et de leur redistribution dans les sols reste encore mal connu.

I.1.3.4.4 Les terres rares dans le sol.

Les TR sont mobiles lors de la pédogenèse mais sont redistribués dans les profils d'altération plutôt que transportés sur de grandes distances en solution. Si elles le sont, leur transport se fera préférentiellement sous forme particulaire [8]. Le fractionnement des TR

dans les sols est directement lié au facteur minéralogique, bien que la solubilité des complexes de TR légères et de TR lourdes joue un certain rôle.

Quelques études portent plus spécifiquement sur le comportement des TR en milieu latérique [9], [10]. Il ressort de ces études que les TR sont redistribués à l'échelle du profil. En général, les TR sont lixiviés des parties sommitales par hydrolyse et elles s'accumulent à la base du profil où les solutions rencontrent des conditions plus confinées (élévation du pH, de la force ionique ...).

Dans les sols, les minéraux néoformés incorporant les TR et, quelquefois, sont principalement des phosphates (membres du groupe de la crandallite (florencite), rhabdophane et monazite d'origine supergène) ou des carbonates (lanthanite) ou bien encore des fluoro-carbonates (bastnaésite) [11]. Ces minéraux reflètent le fractionnement observé au cours de l'altération à savoir qu'ils concentrent les TR légères et sont appauvris en TR lourdes. La précipitation de ces phases secondaires dépend en tout premier lieu du type de roche mère et de l'environnement chimique spécifique des zones de formation des sols.

I.2 Le césium-137 comme traceur d'érosion

Les radio-isotopes environnementaux ^{137}Cs , ^{210}Pb et ^7Be ont été les marqueurs privilégiés

(Périodes radioactives respectives : 30,17 ans, 22,3 ans et 53 jours). Ils réunissent des propriétés en différents domaines qui ont justifié leur choix : échelle de temps adaptée, possibilité d'analyse sans attaque chimique, mode d'incorporation au milieu. Le ^{137}Cs , artificiel, est arrivé sur les sols au cours des années 60 comme un des composants des retombées atmosphériques des essais de bombes nucléaires. Depuis lors, le seul apport notable vient de l'accident de Tchernobyl (mai 1986), entre 20 et 50 % du stock encore présent dû aux bombes. Ce n'est donc pas la décroissance radioactive de ce marqueur qui sera utilisée pour mesurer l'écoulement du temps, puisque l'apport a été ponctuel. C'est en fait un marqueur chimique, témoin d'un événement dans le temps, mais sa radioactivité permet une détection précise à un niveau de concentration extraordinairement bas (10^{-15} g/kg).

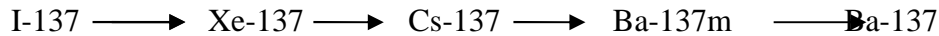
I.2.1 Caractéristique du Césium

Chimiques

Le césium appartient, comme le lithium, le sodium, le potassium et le rubidium, à la classe des métaux alcalins. Chimiquement, le césium présente un seul degré d'oxydation correspondant au cation Cs^+ .

Nucléaires

Le Césium-137 origine de la fission de l'uranium-235, de l'uranium-238 et d'autres matières fissibles. Il provient de précurseurs gazeux, selon la réaction suivante:



Le césium possède 31 isotopes dont la masse varie de 114 à 145. Parmi eux, seul l'isotope 133 est stable. La période de décroissance radioactive est supérieure à l'année uniquement pour les isotopes 134 (2,2 ans), 135 ($2,9 \times 10^6$ ans) et 137 (30 ans). Le ^{137}Cs , émetteur β^- , donne naissance avec un rendement de 94,6 % au $^{137\text{m}}\text{Ba}$ et avec un rendement de 5,4 % au baryum 137 stable. Le $^{137\text{m}}\text{Ba}$ de période 2,55 minutes conduit au baryum 137 stable, avec une émission gamma (661,7 keV, rendement 85 %).

I.2.2 Origine du césium-137

Bien que l'introduction de cet isotope dans l'environnement ait eu lieu dès 1945, les retombées ne sont devenues significatives à l'échelle planétaire qu'avec l'avènement, en 1952, des engins thermonucléaires d'une puissance suffisante pour propulser des débris radioactifs dans la stratosphère. Les retombées de ces explosions, via les précipitations, ont constitué la principale source de Cs-137 pour l'environnement terrestre. Ces retombées ont été beaucoup plus importantes dans l'hémisphère nord.

I.2.2.1 Explosions nucléaires atmosphériques

Pendant la période 1945-1980, les essais nucléaires atmosphériques ont libéré dans l'environnement une quantité de ^{137}Cs estimée à 948 PBq, qui s'est peu à peu déposée sur l'ensemble de la planète. Le dépôt cumulé qui en a résulté est évalué à 142 kBq.m⁻² pour l'hémisphère nord et 35 kBq.m⁻² pour l'hémisphère sud (UNSCEAR 2000) [12].

I.2.2.2 Rejets des installations nucléaires en fonctionnement normal

La deuxième source de ^{137}Cs est le cycle du combustible. Le cœur d'un réacteur de 1300 MeV contient en fin de cycle environ $4 \cdot 10^{17}$ Bq de césium confinés à l'intérieur du combustible. En fonctionnement normal, une faible fraction de ce césium se retrouve rejetée dans l'environnement. Lors du retraitement du combustible irradié, le ^{137}Cs est extrait avec les autres produits de fission. En 1999, les rejets de ^{137}Cs de l'usine de retraitement du combustible de la Hague s'élevaient à 1,3 TBq et ceux de Sellafield à 7,9 TBq, en quasi-totalité sous forme liquide (Vander Stricht et Jansens, 2001)[13]. Ces rejets sont en diminution : en 2003, ils étaient de 0,76 TBq pour l'usine de retraitement de la Hague (communication COGEMA) [9] et de 6,24 TBq pour Sellafield (CEFAS, 2004)[14]. Les ^{134}Cs et ^{135}Cs sont également présents dans les rejets liquides et gazeux issus des différentes étapes de retraitement du combustible.

I.2.2.3 Rejets accidentels

En 1957, les accidents de Kyshtym (Tcheliabinsk, Russie) et de Windscale (Royaume-Uni) ont entraîné des rejets en ^{137}Cs de respectivement 26,64 TBq et 22 TBq [15]. L'activité du ^{137}Cs émis dans l'environnement lors de l'accident de Tchernobyl est estimée à 85 PBq. Le dépôt a pu atteindre plusieurs MBq.m⁻² à proximité du site, alors qu'en Europe occidentale, notamment en France, le dépôt a été de l'ordre de quelques kBq.m⁻² à

quelques dizaines de kBq.m⁻². L'une des caractéristiques de cet accident, survenu le 26 avril 1986, est la signature isotopique à l'émission avec un rapport ¹³⁷Cs / ¹³⁴Cs de l'ordre de 2,00 ± 0,17 [16].

I.2.3 Mobilité et biodisponibilité dans le sol

Le césium est en général considéré comme très peu mobile dans la majorité des sols, comme en témoignent les profils réalisés plusieurs années après un apport, avec une rétention majoritaire dans la couche superficielle [17]). Dans les sols " moyens " présentant une teneur en matière organique de l'ordre de quelques pourcents, la partition sol-solution de l'ion Cs⁺ est majoritairement contrôlée par un mécanisme d'échange ionique avec les argiles [18]. Ce mécanisme concerne en particulier les montmorillonites ; en bordure des feuillets apparaissent des sites FES (frayed edge sites) qui jouent un rôle déterminant dans la fixation sélective du Cs⁺. D'autres sites interfoliaires spécifiques peuvent piéger le césium de manière « irréversible » [19]. Enfin, le césium peut également s'échanger de façon non spécifique sur les sites plans des argiles ainsi qu'avec les sites d'échange de la matière organique. Le césium est réputé être relativement mobile dans les sols « organiques » au sens d'une teneur en matière organique de l'ordre de plusieurs dizaines de pourcents. Les relations entre la sorption du césium et la matière organique sont cependant complexes, puisque la présence dans un sol d'une faible quantité d'argiles suffit pour que la sorption soit gouvernée par les sites spécifiques de l'argile. Parmi les nombreuses corrélations observées entre le Kd du césium et un ou plusieurs paramètres globaux du sol, on retiendra en particulier celles qui sont susceptibles d'influencer l'échange cationique et par conséquent le Kd : capacité d'échange cationique, teneur en argiles, potassium et ammonium échangeable [20]. Différents modèles d'estimation du Kd ont été proposés, basés sur le paramètre RIP (radiocesium interception potentiel), défini comme le produit du KdL *i.e.* coefficient de distribution du césium labile par la concentration des cations compétiteurs NH₄⁺ et K, qui prend en compte les sites spécifiques et non spécifiques du césium.

I.2.4 Cinétique de sorption du césium sur le sol

La cinétique de sorption du césium sur le sol est réputée rapide, quelques dizaines de minutes à quelques jours. La plupart des auteurs qui ont réalisé le tracé des isothermes d'adsorption du césium montrent que le modèle de Freundlich (et/ou celui de Langmuir) est relativement bien adapté. La concentration maximale pour laquelle la linéarité est une hypothèse « acceptable » est très variable, selon les substrats testés: moins de 1.10⁻¹² M dans divers sols, sur des sols ferrallitiques. Les résultats relatifs à la désorption du césium montrent un effet d'hystérésis marqué (la sorption n'est pas totalement réversible) ; la différence entre le Kd mesuré en sorption et en désorption peut atteindre 45 % [17]

Tableau I.1. Coefficient de distribution eau-sol Kd (Bq.kg⁻¹ de sol sec par Bq.l⁻¹ d'eau)

Sol sableux et/ou acide ¹	$2,7 \times 10^2$
Sol argileux ¹	$1,8 \times 10^3$
Sol limoneux ou texture moyenne ¹	$4,4 \times 10^3$
Sol organique (> 30% de M.O.) ¹	$2,7 \times 10^2$
Sols en général ²	$9,5 \times 10^2$ (7×10^0 – $6,1 \times 10^4$)

(¹ IAEA, 1994 ; ² Roussel-Debet et Colle, 2005)

Le césium est l'élément le plus étudié en radioécologie. Dans les écosystèmes terrestres, le sol joue le rôle principal pour le devenir du césium. Sa rétention s'effectue majoritairement par échange d'ions entre Cs⁺ de la solution du sol et les cations Na⁺, K⁺, Ca²⁺ et Mg²⁺ sorbés sur la phase solide, en premier lieu les minéraux argileux, mais aussi certains composés organiques et les oxy-hydroxydes de silice, de fer et d'aluminium. Les potentialités de fixation du césium dépendent plus de la qualité des argiles (elles décroissent de l'illite à la kaolinite) que de leur quantité mais sont toujours très élevées et les cinétiques d'échange du césium (quelques minutes à quelques heures selon les types d'argiles). Ainsi, plus de 95 % du césium restent dans la couche de surface des sols. Au delà de 10 % de matière organique, l'action des argiles est supplantée par celle des acides organiques qui neutralisent la charge des cations ; par conséquent, la mobilité du césium (et sa biodisponibilité pour les plantes) sont alors plus élevées. Le césium est généralement considéré comme un élément dont la sorption est modélisable par une approche de type Kd. Cependant, cette approche n'est pas totalement adaptée, en particulier en raison de non réversibilité de sa sorption, l'usage de deux Kd (sorption et désorption) semblerait particulièrement approprié. Au final, malgré une littérature abondante, le Kd, bien que non totalement connu, est généralement élevé et le césium est un élément très peu mobile dans les sols.

I.2.5 Intérêt du césium-137 comme marqueur de l'érosion

Le Cs-137 constitue un marqueur intéressant pour des études sur l'érosion des sols pour les raisons suivantes:

Cet isotope a été introduit artificiellement dans l'environnement. Cette introduction, à la fin des années 1950, coïncide avec le début de l'industrialisation de l'agriculture.

Le Cs-137 a une demi-vie de 30 ans. Les quantités encore présentes dans les sols sont donc facilement détectables.

Tel que rapporté par plusieurs auteurs, le Cs-137, une fois retombé au sol, est fortement retenu par les fractions fines du sol [20].

Le mode de déplacement de cet isotope dans l'environnement est donc principalement avec le sol. La comparaison de l'activité du sol en Cs-137 d'un site donné à celle d'un site

reconnu non érodé peut donc être interprétée en termes d'érosion (réduction de l'activité) ou de déposition (augmentation de l'activité). Ces variations dans l'activité du sol en Cs-137 résultent des mouvements de sol subis par le site étudié depuis près de trente ans.

- **Relations entre la perte de césium-137 et la perte de sol**

Diverses relations ont été suggérées pour relier la perte de Cs-137 et l'érosion hydrique. A ce jour, la plupart des auteurs ont assumé une perte de sol proportionnelle à la réduction de l'activité spécifique en Cs-137 de l'horizon Ap (couche de labour). La perte de sol s'évalue alors comme suit :

$$PS = [(C_{Sn} - C_{Sé})/C_{Sn}] \cdot CL$$

Où PS : perte de sol (t.ha⁻¹)

C_{Sn}: activité spécifique en Cs-137 du sol d'un site non érodé.

C_{Sé}: activité spécifique en Cs-137 du sol d'un site érodé Bq.m⁻².

CL : poids de la couche de labour (t.ha⁻¹).

Une telle relation linéaire a été confirmée par des chercheurs de l'université de Guelph (Canada), par une étude menée sur des données provenant de dix parcelles de mesure de l'érosion hydrique. La perte cumulative de sol de ces parcelles, au cours d'une période de 10 ans, s'est avérée être corrélée de façon très significative (R²=0,80) avec la réduction de l'activité spécifique du Cs-137 de l'horizon A [14].

Par ailleurs, d'autres chercheurs suggèrent une relation générale reliant la perte de radioisotope de la couche de labour à l'érosion mesurée ou estimée **B** à l'aide de l'équation universelle de type logarithmique de perte de sol [20]:

$$Y = 1,66 X^{0,68} \quad R^2 = 0,95$$

Où Y : perte de radioisotope (%)

X : érosion totale mesurée ou estimée (t.ha⁻¹)

D'autres chercheurs ont proposé un modèle de perte de Cs-137 prenant en considération l'importance des retombées et la teneur du sol en Cs-137 au moment d'un événement érosif de même que l'effet antagoniste de la dilution des retombées par le labour et l'enrichissement en Cs-137 du sol érodé par rapport au sol en place [20]: Ce modèle, qui demande encore à être vérifié, s'énonce ainsi:

$$\frac{dA}{dt} = D_t - E_t K_2 C_t - K_1 A_t$$

Où :

t : temps

A_t: activité spécifique de la couche de labour en Cs-137 (Bq.m⁻²)

E_t: taux d'érosion (kg.m⁻².an⁻¹)

C_t: activité du sol en Cs-137 (Bq.kg⁻¹)

D_t: retombées de Cs-137 (Bq.m⁻².an⁻¹)

K_t: constante de désintégration du Cs-137 (0,023 an⁻¹)

K₂: enrichissement du sol érodé en Cs-137

Introduction

Ce sont Pierre et Marie Curie qui, les premiers, ont imaginé de doser les éléments par les rayonnements émis par leurs radio-isotopes. Cette méthode permet non seulement de détecter un corps radioactif mais aussi de distinguer les radio-isotopes entre eux car ils diffèrent par la qualité de leur rayonnement et par la durée de leur vie (cf. Radioactivité Marie Curie 1935). La découverte de la radioactivité artificielle par Irène et Frédéric Joliot-Curie permet d'obtenir des isotopes radioactifs de tous les éléments et ainsi d'ouvrir un immense domaine à l'analyse par les isotopes. L'analyse par radioactivité consiste à créer par une réaction nucléaire (dans notre cas par bombardement de neutrons thermiques) un isotope réactif de l'élément que l'on doit doser. Les premiers dosages effectués par irradiations dans les neutrons ont été faits par Hévézy et Lévi en 1936.

L'analyse par activation neutronique permet d'identifier et de déterminer la masse d'un ou plusieurs éléments dans une matrice quelconque. En effet, en mesurant la radioactivité induite par l'irradiation de l'échantillon à l'aide de neutrons, il est possible de calculer la masse d'un élément. L'énergie du rayonnement émis est spécifique d'un élément et le nombre d'impulsions A sous un photo pic est proportionnel au nombre de noyaux irradiés dans l'échantillon [21]. L'activation neutronique possède plusieurs avantages par rapport à d'autres méthodes d'analyse : Elle est non destructive et permet de réaliser des irradiations répétitives et de préserver les échantillons pour d'autres expériences. La sensibilité est inférieure au $\mu\text{g/g}$, selon les matrices dans le cas des neutrons thermiques, grâce aux irradiations qui peuvent être effectuées avec des flux élevés. De plus, dans un même échantillon, nous pouvons doser plusieurs éléments à la fois en une seule irradiation et dans un temps relativement court.

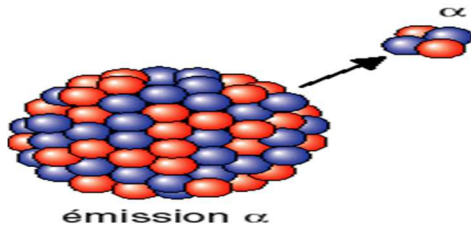
II.1 La production d'isotopes radioactifs : l'irradiation

Le but de l'irradiation est de créer des radio-isotopes qui pourront être identifiés avec certitude et quantifiés avec précision après irradiation. Aussi, ces radio-isotopes doivent avoir une probabilité non négligeable d'être produits à partir des éléments à doser et leur durée de vie devra être suffisamment longue pour permettre leur détection. Pour doser la totalité des éléments, il est nécessaire de faire appel à plusieurs modes d'irradiation. Le tableau 1 résume les caractéristiques de ceux les plus couramment utilisés en analyse par activation. Dans la pratique, le choix sera fait en fonction des propriétés des radio-isotopes créés dans l'échantillon à partir du ou des éléments à doser et des autres éléments présents [21].

II.1.1 Le rayonnement électromagnétique

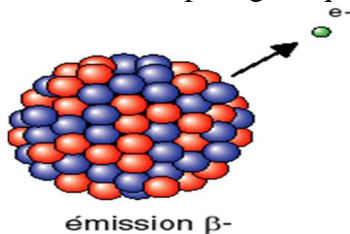
Quand un noyau d'un isotope radioactif se désintègre en donnant un autre noyau stable ou radioactif, il y a un dégagement important d'énergie qui est émise sous forme d'une radiation:

radiation α : émission d'un H_4^{2+} Le rayonnement alpha, émis par un atome radioactif, est un faisceau de noyaux d'hélium composé de deux protons et deux neutrons. Lourds et chargés électriquement, les noyaux d'hélium sont arrêtés facilement et rapidement par les champs électromagnétiques et les atomes composant la matière. Ils sont donc arrêtés par une feuille de papier.



- **radiation β^-** : émission d'un e^-
- **radiation β^+** : émission d'un positron

Le rayonnement bêta, émis par un atome radioactif, est un faisceau d'électrons. Le rayonnement bêta cause plus de dégâts que le rayonnement alpha car il est chargé électriquement. Une simple feuille d'aluminium de quelques millimètres suffit pour arrêter le rayonnement bêta. On peut également utiliser une feuille de verre ou un écran d'un centimètre de plexiglas, qui permet d'arrêter une majorité des particules bêta.



- **rayonnement électromagnétique γ** .

L'émission des rayons est d'origine nucléaire et provient de la réorganisation de l'association des nucléons dans les noyaux excités par l'émission de particules matérielles (ici des neutrons).

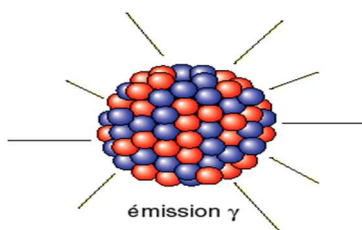
Ainsi, leur énergie sera en général plus grande que celle des rayons et elle sera comprise entre quelques dizaines de keV et quelques millions d'eV (MeV).

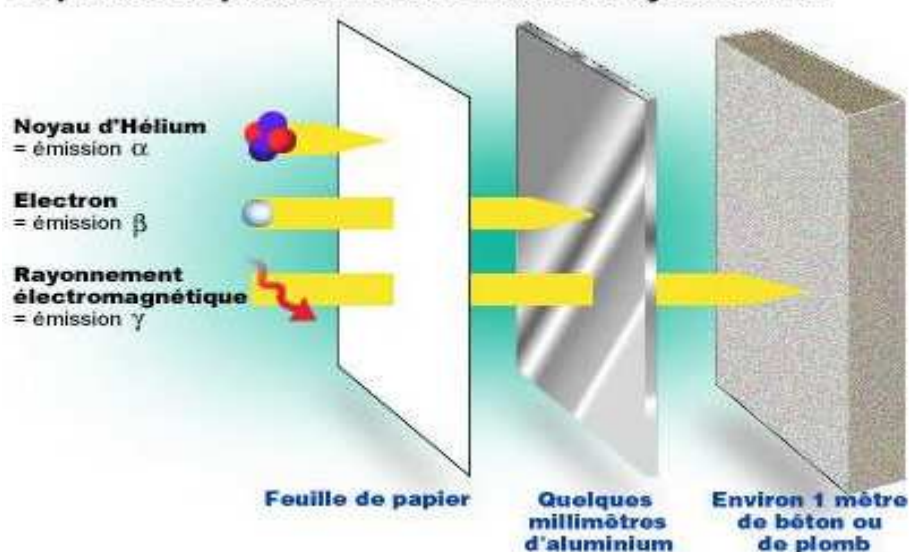
Cette énergie est liée à la fréquence de vibration de l'onde électromagnétique et donc à la longueur d'onde par la relation:

$$E = h\nu = hc/\lambda.$$

Le rayonnement gamma est composé de photons de haute énergie. Ce rayonnement va pénétrer davantage dans l'organisme que les rayonnements alpha et bêta, mais il modifie moins les particules qu'il rencontre.

La protection se fait par un blindage doit être très épais. Par exemple, pour réduire de seulement 30 % ce rayonnement, il est nécessaire d'être derrière 6 cm de plomb, 30 cm de béton ou 54 cm de terre.



Le pouvoir de pénétration des différents rayonnements**II.1.2 Radioactivité induite par l'irradiation.**

Une réaction nucléaire peut être écrite comme une réaction chimique classique :



mais elle est présentée plus communément sous la forme : $A(x, y)B$

avec :

A: isotope de l'atome cible de l'élément à doser sur lequel la réaction nucléaire a lieu,

B: radioisotope produit par l'irradiation qui est souvent, mais pas toujours, un isotope de A

x : particule incidente,

y : rayonnement émis pendant l'irradiation

Tableau II-1 : Méthodes d'analyse par activation neutronique.

Particules incidentes	Réactions nucléaires produites	Sources d'irradiation	Domaines d'application
Neutrons thermiques	(n, γ)	Réacteurs nucléaires	Dosage très sensible, 10^{-13} à 10^{-9} g, de très nombreux éléments à partir de $Z > 11$. Analyse de traces et d'ultra trace et analyse multi élémentaires. possibilités d'irradier plusieurs échantillons simultanément.
Neutrons rapides	(n,p) (n,α) (n,2n) etc	Accélérateurs de neutrons. Réacteurs nucléaires. (irradiation sous Cd)	Analyse multi élémentaire de certains échantillons naturels. Dosage de contrôle sur site ou en milieu industriel. Sensibilité en général moindre qu'avec les neutrons thermiques à intensité de flux égale.
Photons gamma	(γ,n)	Accélérateurs d'électrons	Dosage des élément légers :N,C,O,F,avec peu de risque d'interférences et de certains éléments lourds non dosables aux neutrons(ex :Pb) Sensibilité : 10^{-8} g

L'irradiation par les neutrons thermiques est actuellement la plus employée de toutes les méthodes d'activation. Elle le doit à deux avantages essentiels :

Les réacteurs nucléaires produisent des quantités très importantes de neutrons thermiques, projectiles dont on peut obtenir actuellement le plus facilement des faisceaux très intenses dans de grands volumes. La capture d'un neutron thermique par un noyau atomique est la réaction nucléaire la plus simple. C'est aussi, en général, la réaction nucléaire la plus probable, et elle donne des isotopes radioactifs de presque tous les éléments [22].

La probabilité de cette réaction est appelée section efficace, on la note σ et son unité de mesure est le barn ($1 \text{ barn} = 10^{-24} \text{ cm}^2$). Elle dépend beaucoup de l'énergie des neutrons, et elle est, dans la plupart des cas, d'autant plus grande que la vitesse du neutron est faible (Cette augmentation des sections efficaces de capture aux faibles énergies s'explique intuitivement par le fait qu'un neutron lent a davantage le temps d'interagir en se mêlant aux autres nucléons d'un noyau qu'un neutron rapide. Pour de nombreux isotopes, un fort ralentissement des neutrons permet donc d'augmenter les chances de leur capture par le noyau atomique et de favoriser ainsi la création d'éléments radioactifs.

Néanmoins, on sait qu'un noyau possède des états d'énergie propre. Ainsi, si l'énergie du neutron est telle que l'énergie du noyau composé correspond exactement à l'un de ces niveaux d'énergie le noyau entre en résonance et la probabilité de capture devient très grande.

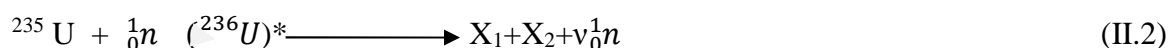
Ces phénomènes concernent un petit nombre d'isotopes (par exemple : ^{75}As , ^{81}Br , ^{96}Zr , ^{121}Sb , ^{152}Sm , ^{159}Tb , ^{197}Au , ^{232}Th) et ils sont favorisés, cette fois, par l'utilisation de neutrons plus rapides dits "épithermiques".

Par ailleurs, notons que pour certains isotopes, et ce, quelles que soient les caractéristiques du flux de neutrons, les réactions de capture neutronique sont très peu probables. Tel est le cas du ^{208}Pb , ^{114}Cd , ^{118}Sn qui ont des sections efficaces de l'ordre du millibarn. Au contraire, certains isotopes présentent de grandes sections efficaces, ce qui permet de les détecter malgré leur faible abondance dans les échantillons. Tel est le cas de l'or ou de l'euporium qui ont des sections efficaces de 99 barns (^{197}Au) et 5900 barns (^{151}Eu).

II.2 Généralités sur les neutrons

Utilisant la réaction de fission en chaîne de l'Uranium-235, le réacteur nucléaire constitue la source de neutrons la plus utilisée en analyse par activation neutronique.

La production de neutrons résulte de la fission de l'Uranium-235 après capture d'un neutron de faible énergie.



Où : Q est l'énergie libérée ($Q \sim 200 \text{ Mev}$)

ν est la valeur moyenne des neutrons émis par ($\nu = 2.5$)

X_1 et X_2 sont les produits de fission.

L'analyse par activation neutronique repose principalement sur les réactions de capture radioactives. Les réaction (n , γ) sont exothermiques et peuvent être provoquées par des neutrons de faible énergie ,dont la seule source intense est le réacteur nucléaire.

Les réactions (n , p) , (n , α) et (n , 2n) sont généralement endothermiques et caractérisées par une énergie seuil des neutrons.

II.2.1 Source de neutrons.

Une partie importante des neutrons de fission possède une énergie supérieure à 0.5 MeV et sont appelés neutrons rapides. par collisions élastiques avec les noyaux légers(H,D,C) du modérateur, ils perdent progressivement leur énergie cinétique. La distribution du flux de ces neutrons est décrite par la relation de Watt [22]

$$\Phi(E) = C \exp(-E) \sinh(2E)^{1/2} \quad (\text{II.3})$$

Où E : est l'énergie des neutrons en MeV et C une constante de normalisation.

II.2.2 Neutrons épithermiques.

Ce groupe comprend les neutrons d'énergie comprise entre 0.5 eV et 1Mev.

L'absorption des neutrons dans le modérateur est supposée négligeable. Le flux de neutrons est déterminé alors par le nombre de collisions élastiques avec les noyaux du modérateur, il est donné par l'expression [22]

$$\Phi(E) = \frac{q(E)}{\xi N \sigma_d} * \frac{1}{E} \quad (\text{II.4})$$

Où q(E) : le nombre de neutrons ralentis ayant franchi l'énergie E, par unité de volume et de temps.

ξ : la perte d'énergie logarithmique moyenne.

σ_d : la section efficace de diffusion.

N : la densité atomique du milieu modérateur.

En l'absence d'absorption, q(E) est égale à la densité q₀. Les sections efficaces de diffusion du modérateur sont constantes pour les neutrons épithermiques. le flux de neutrons suit alors une loi en 1/E. on peut écrire :

$$\Phi(E) dE = \Phi_{\text{epi}} \frac{dE}{E} \quad (\text{II.5})$$

Où Φ_{epi} est le flux de neutrons épithermiques :

$$\Phi_{\text{epi}} = q_0 / (N \sigma_d \xi) \quad (\text{II.6})$$

II.2.3 Neutrons thermiques.

Ce sont les neutrons qui, après leur ralentissement, sont en équilibre thermique avec le milieu modérateur. La distribution du flux de neutrons thermiques correspond à une distribution de Maxwell [23].

$$\Phi_{\text{th}}(E) = \frac{E}{E_0^2} \exp(-E/E_0) \quad (\text{II.7})$$

où E₀=KT₀ est l'énergie correspondant à la vitesse la plus probable v₀ des neutrons à la température t₀ = 293.8 K est la constante de Boltzmann.

$$E_0 = 0.025 \text{ eV} \quad \text{et} \quad v_0 = (2 E_0/m)^{1/2} = 2200 \text{ m/s}$$

Le flux de neutrons thermiques peut être aussi défini par :

$$\Phi_{\text{th}} = n_{\text{th}} v_0 \quad (\text{II.8})$$

où : n_{th} est la densité des neutrons thermiques.

II.2.4 Réacteur nucléaire.

La principale source de neutrons est constituée par des **réacteurs nucléaires**, destinés à usage industriel ou expérimental. Pour être utilisables en analyse par activation, ces réacteurs doivent être équipés de canaux d'irradiation et, si possible, d'un dispositif de transfert des échantillons irradiés du réacteur au laboratoire d'analyse. Ces dispositifs, pneumatiques ou hydrauliques, sont plus ou moins rapides (quelques secondes à quelques minutes) selon les possibilités de l'installation, en général conçue en fonction de la période des radio-isotopes que l'on souhaite utiliser. Les flux disponibles dans les réacteurs vont de 10^{11} à 10^{15} $n \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$. Ces flux sont plus ou moins purs en neutrons thermiques suivant la conception du réacteur et les positions des tubes d'irradiation. Ces flux sont plus ou moins purs en neutrons thermiques suivant la conception du réacteur et les positions des tubes d'irradiation. À titre d'exemple la figure I.1 montre un spectre d'énergie classique pour les neutrons dans un réacteur. Pour pratiquer l'analyse par activation, il est intéressant de disposer de flux à la fois purs en neutrons thermiques pour éviter les réactions nucléaires qui peuvent interférer avec les réactions (n, γ) (par exemple la réaction $^{28}Si(n,p)^{28}Al$ sur le silicium qui conduit au même radio-isotope que $^{27}Al(n,g)^{28}Al$ sur l'aluminium) et de flux riches en neutrons épithermiques et rapides pour certaines analyses ou certains dosages (par exemple celui du titane par la réaction $^{47}Ti(n,p)^{47}Sc$ ou celui du nickel par la réaction $^{58}Ni(n,p)^{58}Co$).

Compte tenu des coûts d'investissement et de fonctionnement, pratiquement aucun réacteur dans le monde n'est destiné uniquement à l'analyse par activation. Par contre, des réacteurs relativement compacts de type Slowpoke (Canada), Triga Mark I et Mark II (États-Unis) ou II-III 3 et IV-V 3 (ex-URSS) ayant des flux de 10^{11} à 10^{13} $n \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$, peuvent être destinés principalement à des déterminations en très grande série [22]. La plupart des laboratoires pratiquant l'analyse par activation neutronique sont connectés à un réacteur existant, ce qui entraîne des contraintes d'installation et de fonctionnement mais réduit considérablement le coût tout en apportant l'accès à des flux plus intenses (de 10^{13} à quelques 10^{14} $n \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$). À titre d'exemple, le tableau II.2 indique les flux disponibles au laboratoire Pierre-Süe, laboratoire mixte CEA-CNRS, situé dans le centre nucléaire de Saclay et qui est connecté aux réacteurs Orphée (14 MW) et Osiris (70 MW) par un réseau de convoyeurs hydrauliques et pneumatiques. [21]

Tableau II.2 Estimation des flux de neutrons ($\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) disponibles au laboratoire pierre - Sue dans les canaux des réacteurs Osiris et Orphée [21].

Réacteurs	Osiris			Orphée	
Canal	H ₁	H ₂	P ₁ et P ₂	P ₃	P ₄
Neutrons thermiques ($E = 0,025 \text{ eV}$)	$0,77 \times 10^{14}$	$1,2 \times 10^{14}$	$1,23 \times 10^{13}$	$1,65 \times 10^{13}$	$2,5 \times 10^{13}$
Neutrons épithermiques ($E > 0,1 \text{ eV}$)	$1,9 \times 10^{12}$	4×10^{12}	$6,15 \times 10^9$	$8,25 \times 10^9$	$4,5 \times 10^{10}$
Neutrons rapides ($E > 0,5 \text{ MeV}$)	$9,6 \times 10^{12}$	$2,3 \times 10^{13}$	$3,5 \times 10^9$	$8,2 \times 10^9$	$1,2 \times 10^{10}$

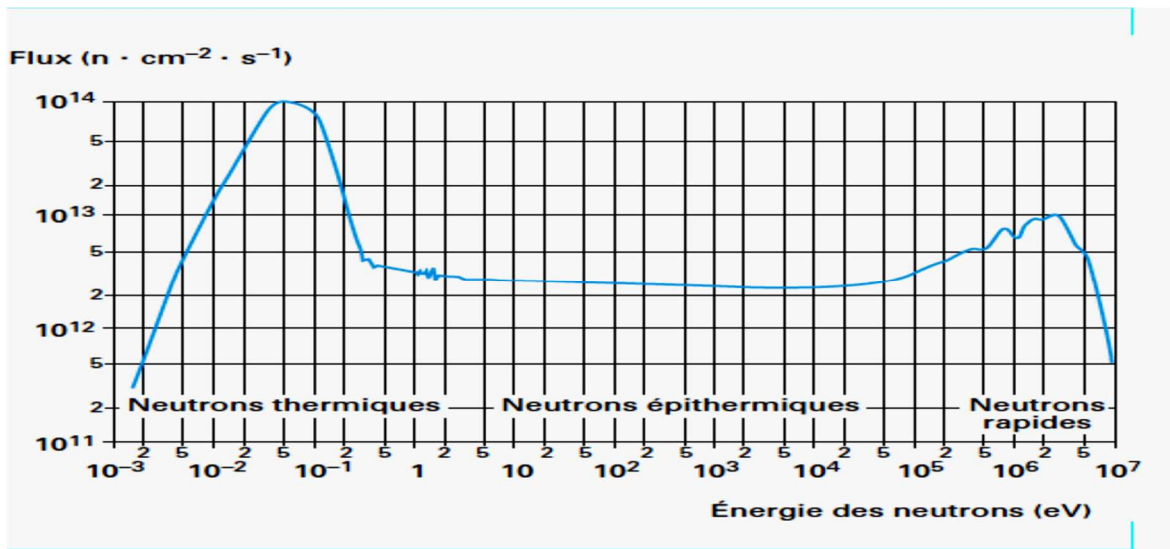


Figure 1 : Spectre des neutrons dans l'eau du réacteur Osiris dans une position proche de celles utilisées pour l'analyse par activation (canaux H1 et H2 [21])

Le réacteur NOUR du Centre de recherche nucléaire de Draria, auquel le Laboratoire Des Traceurs nucléaire du (CRNA Franz Fanon) a directement accès, offre cette possibilité d'irradiation. Les principales caractéristiques du réacteur sont indiquées dans le tableau II.1.

Le flux de neutrons thermiques y est de $2,3 \cdot 10^{13} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ et il représente 99,8 % du flux total de neutrons (neutrons thermiques + neutrons rapides). Cependant les durées d'irradiation sont choisies en fonction notamment des précautions à prendre concernant l'activité des échantillons après irradiation. À Cette effet l'activité, ne doit pas être trop importante pour pouvoir manipuler les échantillons en toute sécurité. L'activité des échantillons après irradiation dépend du flux de neutrons, du temps d'irradiation, de la masse des échantillons, et des caractéristiques nucléaires très spécifiques de chaque isotope qui les composent. Ainsi, pour des échantillons ayant des masses et des caractéristiques voisines, plus le flux de neutrons est intense, plus le temps d'irradiation devra être court pour obtenir une même activité A.

II.2.4.1 Radioactivité induite par l'irradiation.

Reprenons l'équation nucléaire (II.1) : A (x, y) B

Le nombre d'atomes B formés durant l'irradiation (d_B^F) par unité de temps (dt) sera proportionnel au nombre d'atomes de la cible (N_A), à la probabilité de la réaction (σ_{AB} : section efficace) et au débit des particules incidentes (nombre de particules par unité de temps et de surface, souvent appelé flux) d'où :

$$d_B^F = N_A \sigma_{AB} \Phi dt \tag{II.9}$$

Le nombre d'atomes radioactifs B détruits par décroissance radioactive pendant cette même unité de temps sera, pour un nombre N_B d'atomes présents à l'instant t :

$$d_B^D = N_B \lambda dt \tag{II.10}$$

λ étant la constante de désintégration du radio-isotope B, exprimée aussi sous la forme du temps T que met le radio-isotope à perdre la moitié de sa radioactivité ($\lambda = \ln 2/T$). Le temps T est appelé période de décroissance radioactive.

Le nombre d'atomes effectivement présents par unité de temps sera :

$$d_B^F - d_B^D = N_A \sigma_{AB} \Phi dt - N_B \lambda dt \tag{II.11}$$

$$\frac{dN_B}{dt} + N_B \lambda = N_A \sigma_{AB} \Phi \tag{II.12}$$

Compte tenu de la faible valeur des probabilités de réaction, on peut considérer N_A comme étant constant et en intégrant cette équation par rapport au temps on obtient :

$$N_B = \frac{N_A \sigma_{AB} \Phi}{\lambda} + Cte e^{-\lambda t} \tag{II.13}$$

Pour $t = 0$, $N_B = 0$ (cible supposée initialement inactive) :

$$Cte = (-N_A \sigma_{AB} \Phi) / \lambda \tag{II.14}$$

$$N_B = \frac{N_A \sigma_{AB} \Phi}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t}) \tag{II.15}$$

Si on raisonne en activité A, exprimée en désintégration par seconde ou becquerel Bq (ancienne unité le curie Ci : $1Ci = 3,7 \cdot 10^{10}$ Bq), λ exprimé en s^{-1} :

$$A = N_B \lambda$$

d'où

$$A = N_A \sigma_{AB} \Phi (1 - e^{-\lambda t}) \tag{II.16}$$

Si l'on remplace N_A par la concentration massique de l'élément naturel recherché C_A l'activité spécifique A_s sera :

$$A_s = (C_A \cdot \theta \cdot N \cdot \Phi \cdot \sigma_{AB} (1 - e^{-\lambda t})) / M \tag{II.17}$$

avec θ : teneur isotopique en atome,

N : nombre d'Avogadro ($N = 6.023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

M : masse atomique de l'élément.

σ : la section efficace exprimée en barn ($1 \text{ barn} = 10^{-24} \text{ cm}^2$) :

$$A_s = C_A \cdot \Theta \cdot 0,6 \cdot \Phi \cdot \sigma_{AB} (1 - e^{-\lambda t}) / M \quad (\text{II.18})$$

Lorsque le temps d'irradiation augmente et tend vers l'infini $e^{-\lambda t}$ tend vers 0 et A_s tend vers une valeur limite qui ne pourra être dépassée et qui est appelée activité à saturation :

$$A_s^S = \frac{C_A \cdot \Theta \cdot 0,6 \cdot \Phi \cdot \sigma_{AB}}{M} \quad (\text{II.19})$$

d'où :

$$A_s = A_s^S (1 - e^{-\lambda t}) \quad (\text{II.20})$$

Au moment de mesure des radioactivités, s'il s'est écoulé un temps t' depuis la fin de l'irradiation, la radioactivité mesurée sera :

$$A_s^{t'} = A_s e^{-\lambda t'} = A_s^S (1 - e^{-\lambda t}) e^{-\lambda t'} \quad (\text{II.21})$$

Les courbes de la figure **1** et **2** représentent ces équations et montrent comment, en fonction de la période du radio-isotope créé, l'activité croît pendant l'irradiation et décroît après irradiation.

En principe, à partir des formules (II.21) et (II.18), il est possible de déduire directement de l'activité mesurée $A_s^{t'}$, la concentration massique de l'élément à doser, en connaissant les caractéristiques de la réaction nucléaire (abondance isotopique, section efficace et période de décroissance du radio-isotope produit), de l'irradiation (durée et flux de particules), de la mesure (durée, temps qui s'est écoulé depuis la fin de l'irradiation) et de l'efficacité du système de détection.

Si les paramètres de la réaction nucléaire et les durées d'irradiation et de mesure sont en général connus avec précision, il n'en est pas de même pour le flux de particules qui peut varier dans le temps et dans l'espace au cours de l'irradiation. Aussi, dans la pratique en analyse par activation, l'étalonnage est fait, soit avec un étalon direct (l'élément lui-même ou l'un de ses composés stœchiométriques), soit avec des échantillons calibrés (standards), soit encore avec un moniteur de flux plus ou moins élaboré. Il n'est pas nécessaire de disposer d'un étalon ayant une concentration du même ordre de grandeur que celle de l'élément à doser. L'utilisation d'un moniteur de flux, préalablement calibré, permet de doser l'ensemble des éléments dans tous les échantillons irradiés simultanément, quelles qu'en soient leur nature et leurs concentrations.

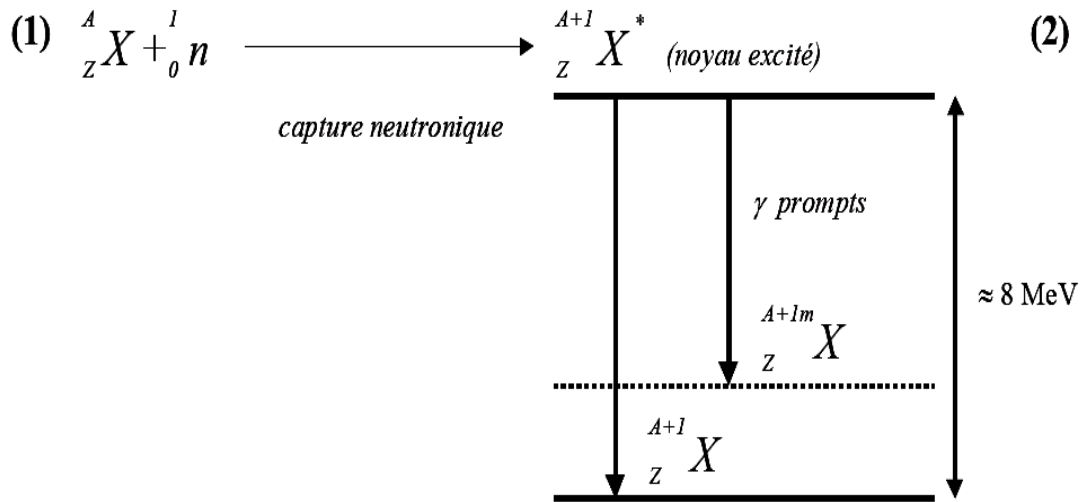


Figure 4 : Création des radio-isotopes par activation neutronique [23].

Sous l'effet du bombardement neutronique, un isotope naturel, en général stable, de la forme ${}^A X$ subit une réaction de capture neutronique :



L'énergie d'excitation produite lors de cette réaction est de l'ordre de 8 MeV. Le Noyau ${}^{A+1}_Z X^*$ représente un état excité du noyau ${}^{A+1}_Z X$.

D'une manière générale, ce noyau à l'état excité retourne très rapidement (10^{-12} s environ) vers son état fondamental ${}^{A+1}_Z X$ en émettant des rayonnements gamma très énergétiques: les gamma "prompts" :



Dans certains cas, le noyau excité ne retourne pas vers son état fondamental mais vers un état excité de plus faible énergie ayant une durée de vie suffisamment longue pour être mesurable (supérieure à une minute). Cet état excité de plus faible énergie est un état dit isomère (ou métastable) et est décrit comme suit :



Parmi les isotopes créés, certains sont stables (par exemple : ${}^{17}\text{O}$, ${}^{29}\text{Si}$, ${}^{207}\text{Pb}$, ${}^{208}\text{Pb}$, ${}^{112}\text{Cd}$, ${}^{113}\text{Cd}$, ${}^{114}\text{Cd}$, ${}^{116}\text{Sn}$) bien qu'ils soient produits artificiellement. Dans ce cas là, les isotopes ne pourront être détectés. Notons cependant que, si l'isotope créé est stable, celui-ci est aussi susceptible d'exister dans l'échantillon de départ. Nous pourrions donc créer par capture neutronique l'isotope ${}^{A+2}_Z X$, qui lui, pourra être instable. Ce raisonnement montre bien que, quoi qu'il en soit, en exposant un échantillon constitué d'isotopes stables on obtient invariablement des isotopes instables, donc radioactifs. Lorsque l'isotope est instable, il va, comme tout noyau radioactif, se désintégrer en une ou plusieurs étapes,

suivant une période propre $T_{1/2}$ caractéristique de l'isotope. Cette désintégration est schématisée dans la figure 5.

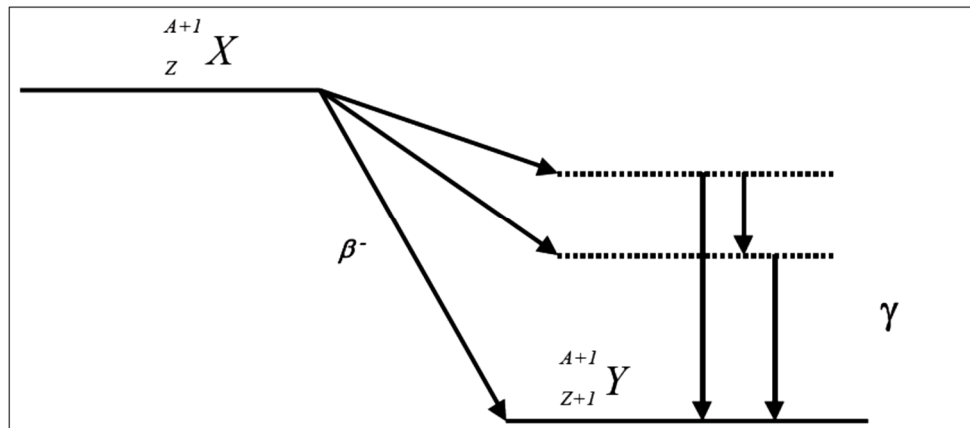


Figure 5 : Schéma d'une désintégration d'un radio-isotope de la forme ${}^{A+1}_{Z}X$ [23].

Le mécanisme préférentiel de désintégration est le mode β^- car, de par sa formation, le noyau présente un excès de neutrons. Les rayonnements gamma qui accompagnent cette désintégration sont, lorsqu'ils existent, caractéristiques du radio-isotope ${}^{A+1}_{Z}X$. Parmi les isotopes qui n'émettent pas de rayons gamma, on compte : ${}^{32}\text{S}$, ${}^{33}\text{S}$, ${}^{34}\text{S}$, ${}^{20}\text{Sn}$, ${}^{31}\text{P}$.

Les isotopes créés par le bombardement neutronique sont toujours instables. Nous aurons, dans ce cas, au minimum un processus de désintégration par transition gamma vers l'état fondamental. Cette transition est dite isomérique (figure 6). Lorsqu'elle est totale, ce type de noyau isomère constitue une source dite "gamma pur".

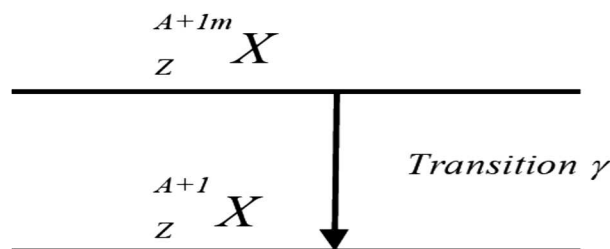


Figure 6 : Schéma d'une désintégration d'un radio-isotope de la forme ${}^{A+1m}_{Z}X$ [24]

Suite à l'irradiation, un grand nombre de radio-isotopes ont été créés. Ils sont identifiables par l'énergie W_γ des rayons gamma qu'ils émettent lors de leur désintégration et par leur période $T_{1/2}$ caractéristique du radio-isotope. Néanmoins, nous avons vu que certains éléments ne produisent que des isotopes stables ou ont une section efficace trop petite pour pouvoir capturer un neutron, ou encore ne produisent pas de rayonnement gamma. Ces isotopes ne pourront donc être dosés par spectrométrie gamma. Parmi ceux-ci, on compte notamment Si, O, S, P, Cd, Pb, Sn (tout isotope majeur confondu). Par ailleurs, notons que la durée de vie des radio-isotopes créés doit être appropriée (ni trop longue, ni trop courte) pour permettre leur détection. Pour cette étude, les premières analyses par spectrométrie

gamma ayant été réalisées n jours après l'irradiation, nous nous sommes spécialement intéressés par les isotopes des éléments de terre rares dont la durée de vie est supérieure à quelques jours.

Par ailleurs, pour la plupart des techniques analytiques physico-chimiques (ICP-MS ou AES, absorption atomique...) la variation de sensibilité de mesure dépend de l'abondance des éléments à doser dans l'échantillon. En revanche, dans le cas de l'analyse par activation neutronique, la rareté d'un élément peut être compensée, lorsque sa section efficace est importante, par une plus grande sensibilité de détection. Ainsi, l'AAN est la seule technique qui présente une gamme de dosage pouvant aller, sans aucune contrainte particulière, de quelques ppb à plusieurs dizaines de %.

Méthodes	Limite de détection (g)	Précision (%)	Masse analysée (g)	Possibilité d'analyse		Temps	Coût
				Multiélémentaire	Non destructive		
Absorption moléculaire	$10^{-5} - 10^{-7}$	5 - 10	$10^{-3} - 1$	non	non	heure	faible
Émission atomique avec flamme	$10^{-5} - 10^{-7}$	1 - 5	$10^{-1} - 1$	non	non	minute-heure	moyen
Absorption atomique avec flamme	$10^{-5} - 10^{-7}$	2 - 5	$10^{-1} - 1$	non	non	minute-heure	moyen
Absorption atomique sans flamme	$10^{-7} - 10^{-9}$	10 - 20	10^{-3}	non	non	minute-heure	moyen
Polarographie	$10^{-6} - 10^{-8}$	2 - 10	$10^{-3} - 1$	non	non	minute-heure	faible
Spectrométrie d'émission (arc, étincelle, plasma)	$10^{-5} - 10^{-8}$	5 - 20	10^{-3}	oui	non	minute-heure	élevé
Spectrométrie de masse à étincelle	$10^{-6} - 10^{-9}$	5 - 50	10^{-3}	oui	non	heure	élevé
ICP-MS	$10^{-7} - < 10^{-12}$	1 - 20	10^{-3}	oui	non	heure	élevé
Fluorescence X	$10^{-3} - 10^{-5}$	1 à 2	$10^{-1} - > 1$	oui	oui	heure	élevé
Analyse par activation	$10^{-7} - < 10^{-12}$	2 à 20	$10^{-3} - > 1$	oui	oui	minute-semaine	élevé

II.3 Spectrométrie gamma

Le comptage des rayonnements gamma est réalisé à l'aide de détecteurs au germanium Hyper Pur (GeHP). Le détecteur ainsi que l'électronique qui lui est associée sont schématisés par la figure 7.

Le détecteur est protégé des rayonnements extérieurs par un château de plomb. D'autre part, le cristal est maintenu à basse température à l'aide d'un cryostat, rempli d'azote liquide.

Ceci permet d'éviter l'enregistrement d'impulsions électriques dont l'origine serait liée à une simple agitation thermique, ces impulsions seraient trop nombreuses et détérioreraient très rapidement le détecteur.

Le matériel électronique qui est associé au détecteur forme la chaîne de comptage. Celle-ci est constituée d'un préamplificateur, fixé à proximité du cristal sur le cryostat, d'un amplificateur, et d'une alimentation haute tension (2000 à 4000 Volts) destinée à polariser le cristal, lui-même maintenu sous un vide poussé. Les amplificateurs permettent d'intégrer puis de transformer les impulsions électriques issues du détecteur en un signal analogique linéaire. Un codeur de 8000 canaux convertit ensuite ce signal analogique en un signal numérique qui est stocké et traité par un analyseur. L'analyseur peut alors être interrogé par un ordinateur. Finalement, le spectre est transféré de l'analyseur vers l'ordinateur en fin de

comptage afin de permettre son archivage pour son dépouillement. Il est ainsi toujours possible de revenir sur les spectres pour une étude plus approfondie. Tous les paramètres du comptage sont par ailleurs automatiquement enregistrés.

II.3.1 Type de détecteur

Lorsqu'un rayonnement d'énergie E traverse un milieu (détecteur), il perd une partie ou toute son énergie dans ce milieu selon les différents processus d'interaction Rayonnement-matière (Effet photoélectrique, effet Compton, création de paires, . . . etc...). L'énergie perdue dans le détecteur laisse quelques atomes du milieu dans un état ionisé ou excité. Dans le cas de l'excitation, ces atomes vont se désexciter par émission d'un nombre de photons proportionnels à l'énergie perdue dans le milieu, comme le cas du détecteur à scintillation. Dans le cas de l'ionisation, il y a création d'un nombre donné de paires (e-, ions ou trous) proportionnel à l'énergie déposée dans le détecteur. Sachant que chaque milieu (gaz, solide, ...) a une valeur propre d'énergie W dite "Energie moyenne d'ionisation". Donc le nombre total de paires créées sera égale à : $n = \frac{E}{W}$ (II.25)

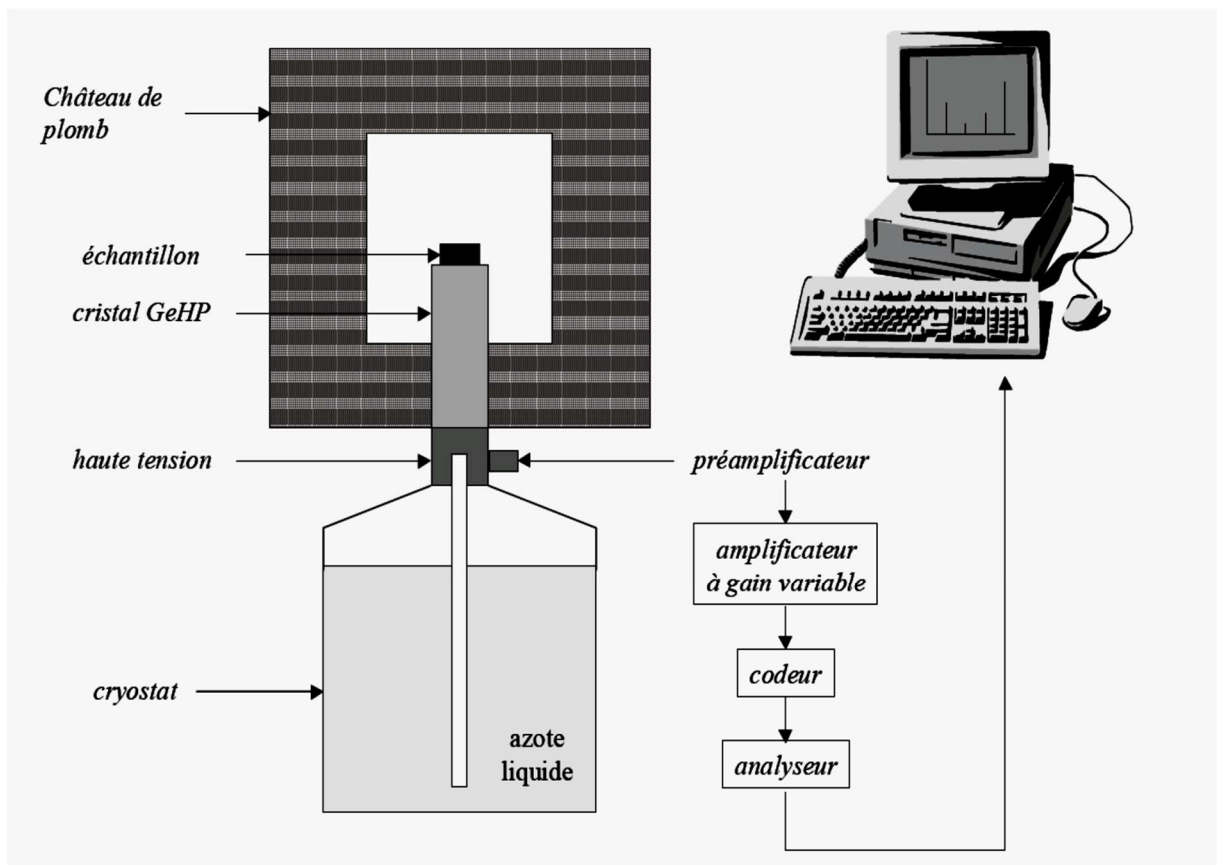


Figure 7 : Schéma de la chaîne de comptage par spectrométrie gamma

II.3.1.1 Les semi-conducteurs

Les détecteurs semi-conducteurs sont basés sur le même principe que la chambre d'ionisation : lorsqu'une particule chargée passe à travers le gaz de la chambre d'ionisation, les molécules du gaz sont ionisées, formant ainsi des ions positifs. Ceci se déplacent jusqu'aux électrodes sous l'effet du champ électrique appliqué, un signal électrique est alors délivré. Dans le cas des détecteurs semi-conducteurs, le gaz est

remplacé par un solide (le semi-conducteur) ; lorsqu'une radiation interagit avec le semi-conducteur, elle transfère de l'énergie au milieu. Cela a pour effet de créer des paires électron-trou. Le semi-conducteur étant situé entre deux électrodes et soumis à une forte différence de potentiel, les paires électrons-trous sont séparées et chaque type de porteurs de charge migre vers l'électrode appropriée. Une charge proportionnelle à l'énergie déposée dans le semi-conducteur est alors collectée aux électrodes, amplifiée puis mise en forme par la chaîne d'acquisition de manière à pouvoir être analysée par un logiciel adéquate. Les semi-conducteurs offrent l'avantage de présenter une énergie nécessaire à la création d'une paire d'électrons-trous très faible : elle est de 3,61 eV dans le silicium, 2,94eV dans le germanium alors que dans les gaz cela varie de 20 à 40 eV et dans les matériaux scintillateurs de 400 à 1000 eV [26]. De plus, les matériaux utilisés comme semi-conducteur ont des masses volumiques élevées (5,323 g/cm³ pour le germanium et 2,33g/cm³ pour le silicium), ce qui favorise l'interaction des photons dans le milieu (il faut une épaisseur de 1,7 cm de germanium ou 3,7 cm de silicium pour atténuer de moitié un faisceau de photons de 600 keV. Ceci autorisant la fabrication de détecteurs minces produisant un signal suffisamment élevé pour être mesuré. En dépit de la masse volumique élevée des matériaux utilisés comme semi-conducteur, les électrons et les trous peuvent se déplacer de façon quasiment libre ce qui favorise une collection de charge rapide (de 200 à 400 ns).

La conductivité électrique dans un semi-conducteur dépend de deux bandes d'énergie: La bande de valence à l'intérieur de laquelle il y a des électrons responsables des liaisons covalentes et la bande de conduction dans laquelle les électrons peuvent se déplacer librement (Figure 8). Ces deux bandes sont séparées par la bande interdite que les électrons ne peuvent franchir que suite à une excitation extérieure (absorption d'un photon, chauffage intense ...).

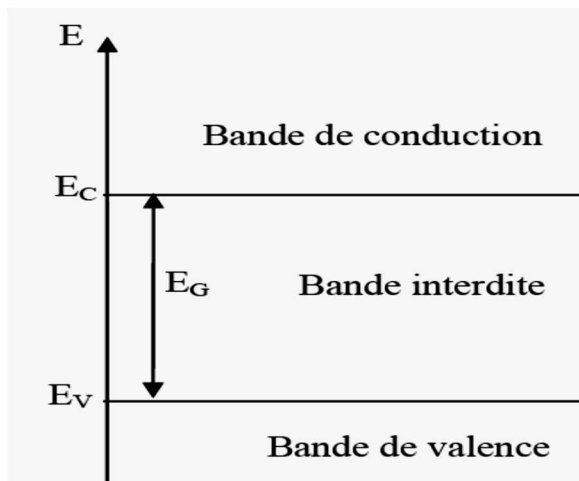


Figure 8: Schéma des bandes d'énergie dans un solide cristallin.

E_C est l'énergie de la bande de conduction, E_V l'énergie de la bande de valence et E_G la largeur de la bande interdite. [32]

La conduction du courant électrique est réalisée par les électrons de la bande de conduction ou par le déplacement des trous (absence d'électrons) dans la bande de valence. Dans un semi-conducteur intrinsèque la concentration en électrons est identique à la concentration en trous.

Ainsi si l'on veut augmenter la conductivité à l'intérieur d'un semi-conducteur, il faut introduire des impuretés, on dit alors que l'on a réalisé un dopage. Il existe deux types de dopages. Soit les impuretés introduites possèdent un électron périphérique de plus que les atomes composant le semi-conducteur (dopage de type N) auquel cas il reste un électron qui n'est pas lié aux autres atomes du réseau. Cela modifie le schéma des bandes et il se crée un niveau énergétique E_D dans la bande interdite (Figure 9). Ce niveau est appelé le niveau donneur. Ainsi un électron occupant ce niveau peut facilement passer dans la bande de conduction du fait de la proximité des deux niveaux et participer à la conduction. Le cristal semi-conducteur obtenu est alors de type N.

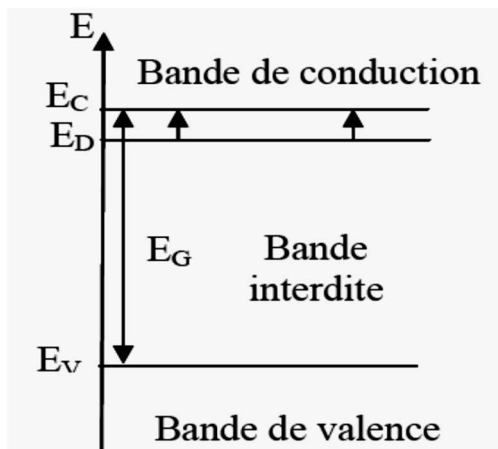


Figure 9 : Schéma des bandes d'énergie dans le cas d'un dopage de type N. [32]

II.3.1.2 Détecteur Germanium (Ge)

Il existe deux types de détecteurs germanium : les détecteurs compensés au lithium et les détecteurs au germanium ultra pur. Les détecteurs germanium compensés au lithium a été commercialisé au début des années 60 jusqu'au début des années 80, où il a été remplacé par les détecteurs au germanium ultra-pur dont les performances sont équivalentes.

Le détecteur utilisé est une diode Germanium de haute pureté, la concentration en impureté est de l'ordre de 10^{13} à 10^{10} atomes/cm³ [32].

Il est monté sur un cryostat refroidi à l'azote liquide (-196°C). Le principe de la détection des photons γ par un détecteur Ge est schématisé sur la figure 7. Un photon cède une partie ou la totalité de son énergie à un ou des électrons du Ge (figure 11) par :

1. Effet photoélectrique :

$$(\gamma + \text{Ge} \rightarrow \text{Ge}^+ + e^-) \quad (\text{II.26})$$
2. Diffusion Compton

$$(\gamma + e^- \rightarrow \gamma + e^-) \quad (\text{II.27})$$
3. Création de paire e-e+

$$(\gamma + \text{Ge} \rightarrow \text{Ge} + e^+ + e^-) \quad (\text{II.28})$$

Si l'énergie du photon est supérieure à $2. m_e. c^2 = 1022 \text{ keV}$:

Les électrons vont par collisions créer des paires électrons-trous dans le semi-conducteur. La quantité de charges obtenues est proportionnelle à l'énergie déposée par le photon. Les charges sont rapidement collectées sur une capacité qui se décharge à travers une résistance. La tension aux bornes de la résistance produit donc une impulsion dont l'intégrale est proportionnelle à l'énergie déposée par le photon. Ce signal est ensuite amplifié et mis en forme pour obtenir une impulsion dont la hauteur est proportionnelle à l'énergie déposée par le photon (voir figure 10). La hauteur de cette impulsion est ensuite convertie en valeur numérique appelée numéro de canal. On construit ainsi le spectre en comptant le nombre d'évènements dans chaque canal.

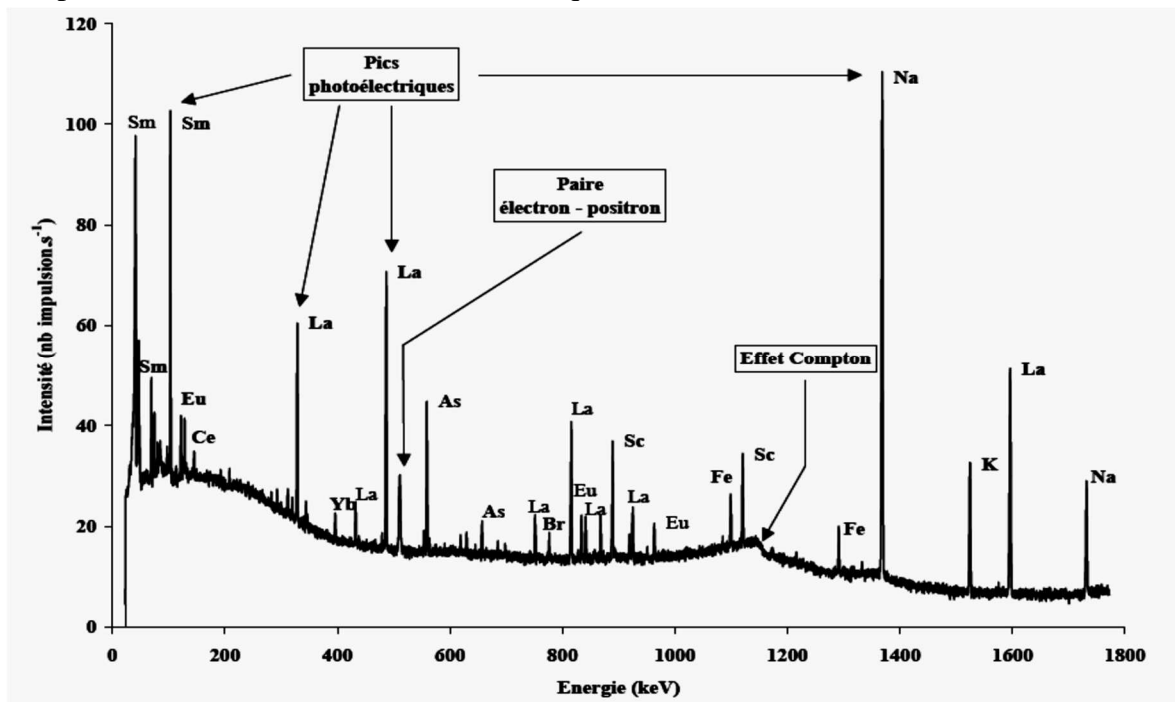


Figure 10 : Exemple de spectre. Mise en évidence des principaux phénomènes observés (Comptage des radio-isotopes de courte période, échantillon certifié SL1) [26]

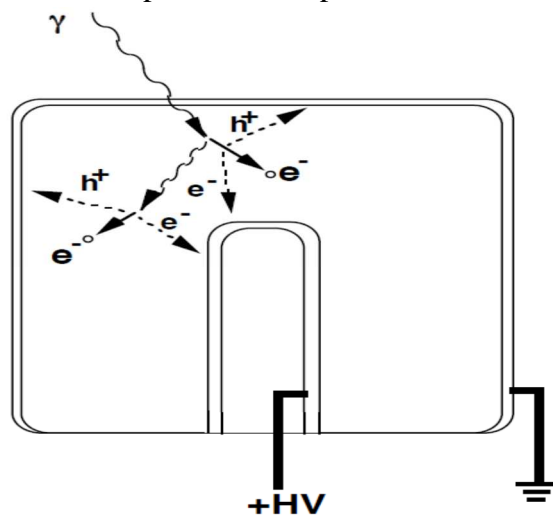


Figure 11 : Description du principe de détection des photons dans un détecteur Ge.

Dans ce cas, le photon fait d'abord une diffusion Compton puis un effet photoélectrique [25]. Les h^+ désignent les trous produits par les électrons issus des interactions du photon incident.

Pour avoir la résolution en énergie la plus fine possible, il est indispensable de refroidir les détecteurs Ge à des températures inférieures ou de l'ordre de 100 K. L'interaction d'un photon γ dans le volume sensible du détecteur se traduit aux bornes de celui-ci par une impulsion de tension, de hauteur proportionnelle à l'énergie déposée dans le détecteur. En générale les détecteurs germanium existent sous trois configurations géométriques : planaire, coaxiale et puits (Figure 12).

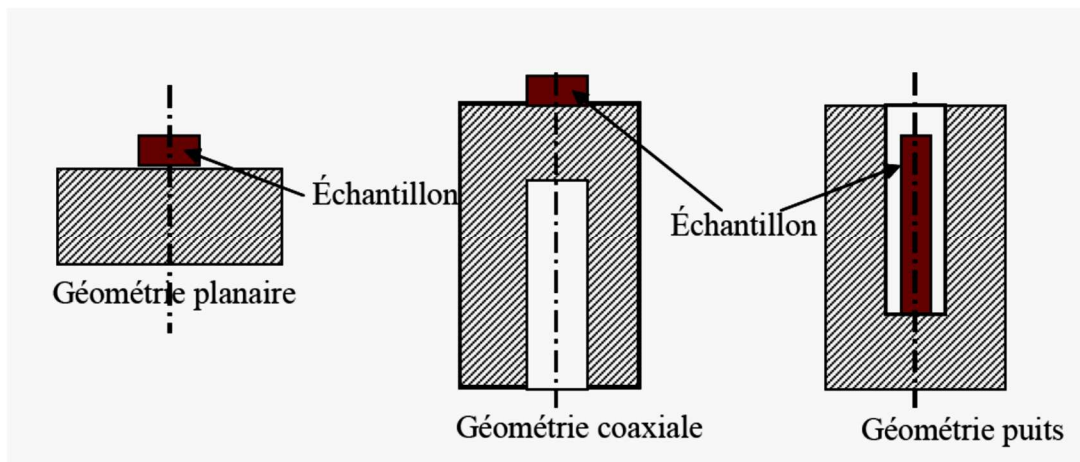


Figure 12 : les différentes configurations géométriques des détecteurs germanium [25].

II.2.2 Caractéristiques du détecteur

La qualité de détection des rayonnements gamma issus d'échantillons irradiés dépend essentiellement de l'énergie du rayonnement gamma incident, de l'efficacité du détecteur à cette énergie et de sa résolution.

II.3.2.1 Efficacité

Elle correspond à la capacité du détecteur à absorber les rayonnements. Elle est évaluée en % et correspond au rapport du nombre de photons détectés sur le nombre de photons émis par la source à une énergie donnée. L'efficacité du détecteur est essentiellement fonction de la taille et de la forme du cristal.

Deux efficacités sont définies :

a. Efficacité absolue :

C'est le rapport entre le nombre d'événements enregistrés et le nombre total d'événements sortants de la source (dans toutes les directions).

$$\epsilon_{abs} = \frac{\text{nombre d'événements enregistrés}}{\text{nombre total d'événements sortants de la source dans } 4\pi} \quad (\text{II-29})$$

b. Efficacité Intrinsèque:

C'est le rapport entre le nombre d'événements enregistrés et le nombre d'évènements qui arrivent sur le détecteur.

$$\varepsilon_{int} = \frac{\text{nombre d'événements enregistrés}}{\text{nombre d'événements arrivants au détecteur}} \quad (\text{II-30})$$

La relation qui relie les deux efficacités absolue et intrinsèque est :

$$\varepsilon_{int} = \varepsilon_{abs} \cdot \frac{4\pi}{\Omega} \quad (\text{II-31})$$

Où Ω : est l'angle solide entre la source radioactive (ou l'échantillon) et le détecteur,

Si la source radioactive est ponctuelle.

Pour un détecteur ayant une efficacité intrinsèque ε_{int} bien déterminée et qui a détecté un nombre d'impulsion N, le nombre des rayonnements émis N_0 par une source radioactive sera :

$$N_0 = N \cdot \frac{4\pi}{\varepsilon_{int} \cdot \Omega} \quad (\text{II-32})$$

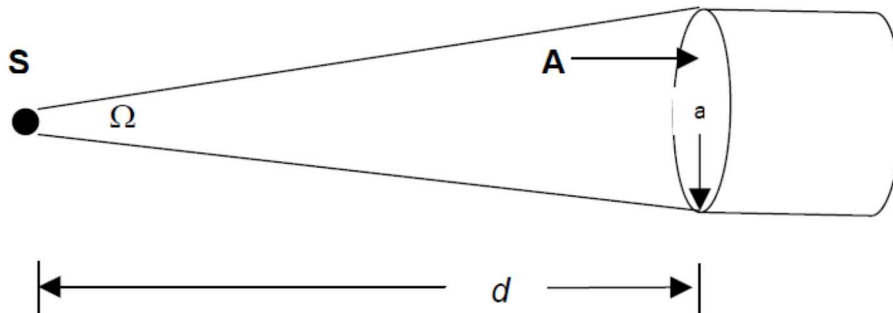


Figure13 : L'angle solide si la source radioactive est ponctuelle.

L'angle solide est donné par l'expression suivante:

$$\Omega = 2\pi \cdot \left(1 - \frac{d}{\sqrt{d^2 + a^2}}\right) \quad (\text{II-33})$$

Où d: est la distance source-détecteur et a : rayon du détecteur

II.3.2.2 Résolution

La résolution permet d'estimer la capacité d'un détecteur à discerner les pics les uns des autres. Elle est définie par la largeur à mi-hauteur d'un pic et s'exprime en keV, ce paramètre dépend de l'énergie du rayonnement incident. En effet, plus l'énergie du rayonnement est importante, moins la résolution est bonne. Cet inconvénient est néanmoins compensé par le fait qu'aux hautes énergies le nombre de pics est moins important qu'à faible énergie.

II.4 Exploitation des spectres gamma obtenus.

Le spectre obtenu témoigne des différentes interactions rayonnement matière qui se sont produites (figure 10). Dans la gamme d'énergie 40-2000 keV (utilisable par les détecteurs), ces interactions produisent les trois effets suivants :

- L'effet Compton ou diffusion élastique,
- L'effet photoélectrique,
- la création de paires électron – positron.

Dans tous les cas d'interactions, l'énergie est communiquée à des électrons (et aussi à des positrons dans le cas de production de paires). Ces particules chargées interagissent fortement avec la matière, et finissent par s'y arrêter complètement après avoir cédé toute leur énergie cinétique.

III.4.1 Effet Compton ou diffusion élastique :

L'effet Compton est certainement le phénomène le plus probable dans la gamme d'énergie qui nous intéresse (40-2000 keV). Ce phénomène est dû à une collision entre un photon et un électron faiblement lié au cours de laquelle le photon gamma n'est pas complètement absorbé par la matière. Le photon gamma est dévié (phénomène de diffusion) dans une direction Θ par rapport à la direction du photon gamma incident et perd ainsi une partie de son énergie (fig.14). L'électron libéré a acquis une énergie cinétique (E_{cin}) telle que :

$$E_{cin} = hv - hv' - E_l \quad (II.34)$$

où :

hv = l'énergie du photon incident,

hv' = l'énergie du photon diffusé,

E_l = l'énergie de liaison entre l'électron et le noyau.

En toute rigueur, l'énergie $hv - hv'$ se partage entre l'électron et l'atome ionisé suivant le rapport inverse des masses. Cependant, l'atome étant beaucoup plus lourd que l'électron, son énergie (E_l) peut être négligée. L'électron étant une particule chargée, il perd généralement toute son énergie dans le détecteur.

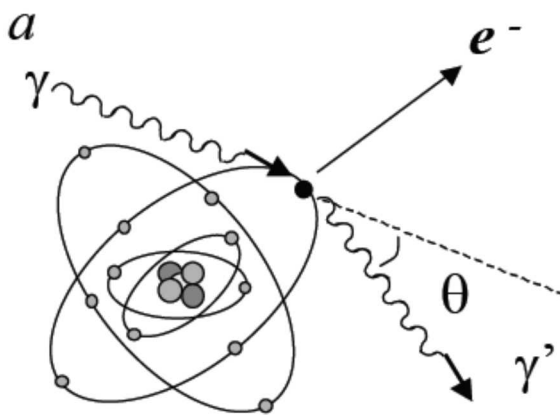


Figure 14: Représentation schématique de l'effet Compton [25].

L'effet Compton est à l'origine de différents signaux sur le spectre en fonction de la diffusion du photon gamma à l'extérieur ou non du détecteur (figure 14). Si le photon gamma est dévié hors du détecteur, l'énergie cinétique E_{cin} communiquée au détecteur correspond à une énergie inférieure à celle du photon incident :

$$E_{cin} = hv - \left(\frac{hv}{1 + \frac{hv}{m_0 c^2 (1 - \cos\theta)}} \right) \quad (II.35)$$

avec :

hv : énergie du photon incident

hv' : énergie du photon diffusé (dévié)

θ : angle formé par la direction du photon incident et celle du photon diffusé

$m_0.c^2$: énergie de masse de l'électron au repos (511 keV).

Comme $E_{cin} = hv$, le signal obtenu (figure 15 a) ne permet pas d'identifier l'isotope dont il était issu initialement.

Si le photon gamma n'est jamais diffusé hors du détecteur, l'énergie cinétique E_{cin} communiquée au détecteur correspond à la somme des événements qui se sont produits dans le détecteur :

$$E_{cin} = \Sigma(hv') = hv$$

Dans ce cas là, le signal détecté (figure 15 b) correspond à l'énergie du photon incident initial. Autrement dit, le signal produit correspondra à un pic d'absorption totale.

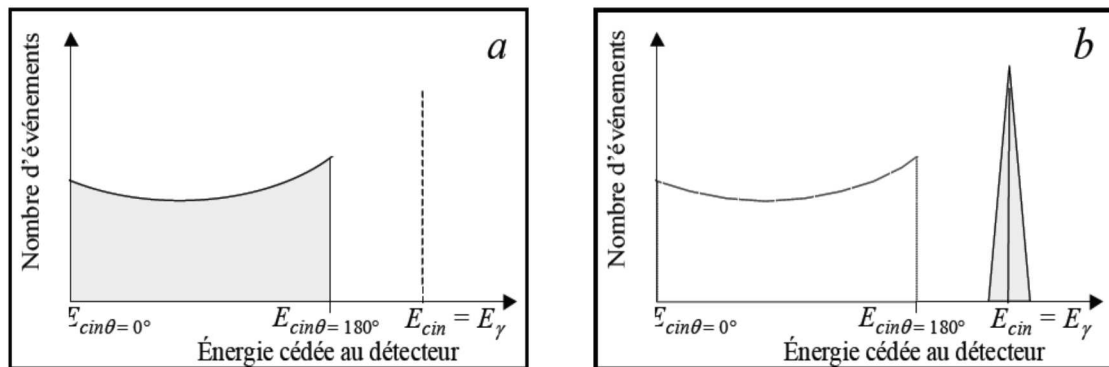


Figure 15 : a) Enregistrement d'une série d'effets Compton (issus de photons gamma de même énergie) avec diffusion de rayons gamma à l'extérieur du détecteur.

b) Enregistrement d'une série d'effets Compton (issus de photons gamma de même énergie) avec diffusion de rayons gamma à l'intérieur du détecteur [25]

II.4.2 Effet photoélectrique

Ce phénomène est prépondérant aux faibles énergies (< 100 keV). Il se traduit par le transfert de l'énergie d'un photon à un électron lié à un atome du milieu traversé. Cette interaction a généralement lieu avec un électron d'une orbitale interne d'un atome (Figure 16 a). Celui-ci devient alors un électron libre avec une énergie (E_{cin}) égale à celle du photon (hv) :

$$E_{cin} = hv - E_l \text{ (négligeable)} \quad (II.36)$$

Le signal obtenu correspond donc à l'intégralité de l'énergie du photon incident (figure 16 b). Dans ce cas précis, on obtient un effet photoélectrique direct

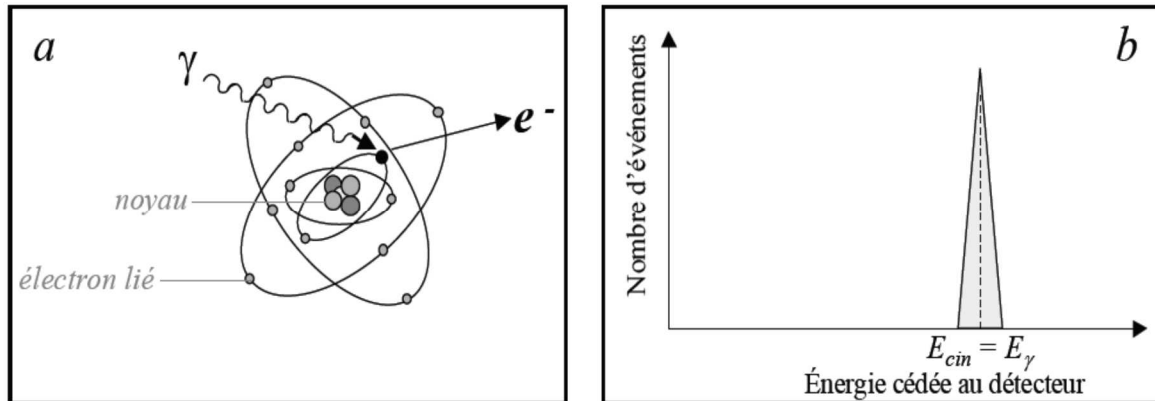


Figure 16 : a) Représentation schématique de l'effet photoélectrique.

b) Enregistrement d'une série de phénomènes d'absorption photoélectrique (issus de photons gamma de même énergie) par le détecteur [25]

II.4.3 Création de paires électron-positron :

Elle ne peut avoir lieu qu'avec des photons d'énergie supérieure à 1022 keV (deux fois l'énergie de l'électron au repos : 511 keV).

Sous l'influence d'un noyau voisin, les photons très énergétiques disparaissent par matérialisation d'une paire d'électron positron. Le positron, une fois ralenti par collision, s'annihile ensuite rapidement avec un électron pratiquement au repos par émission de deux photons gamma de 511 keV dans des directions opposées (figure 17).

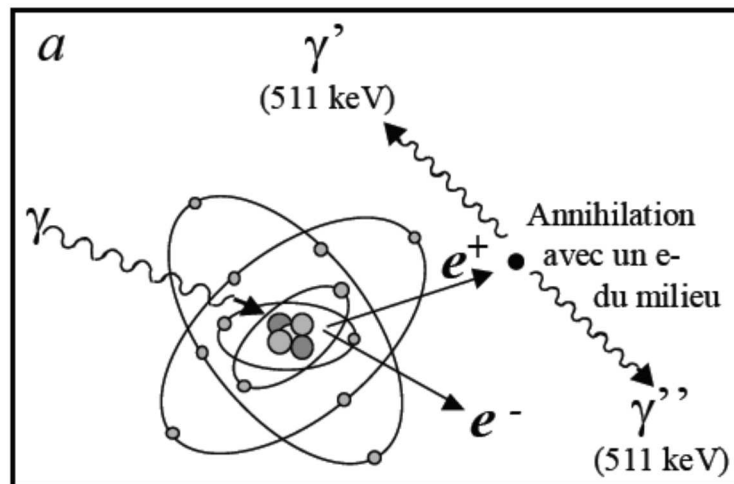


Figure 17 : Représentation schématique de l'effet produit par la création d'une paire électron-positron [26]

Si ces deux photons interagissent totalement dans le détecteur, on recueille alors la totalité de l'énergie du photon gamma incident. Le spectre correspond alors à un pic d'absorption totale (figure 18 a). En revanche, si tout ou partie de l'énergie de l'un ou des deux photons de 511 keV s'échappe, la totalité de l'énergie incidente ne peut être récupérée.

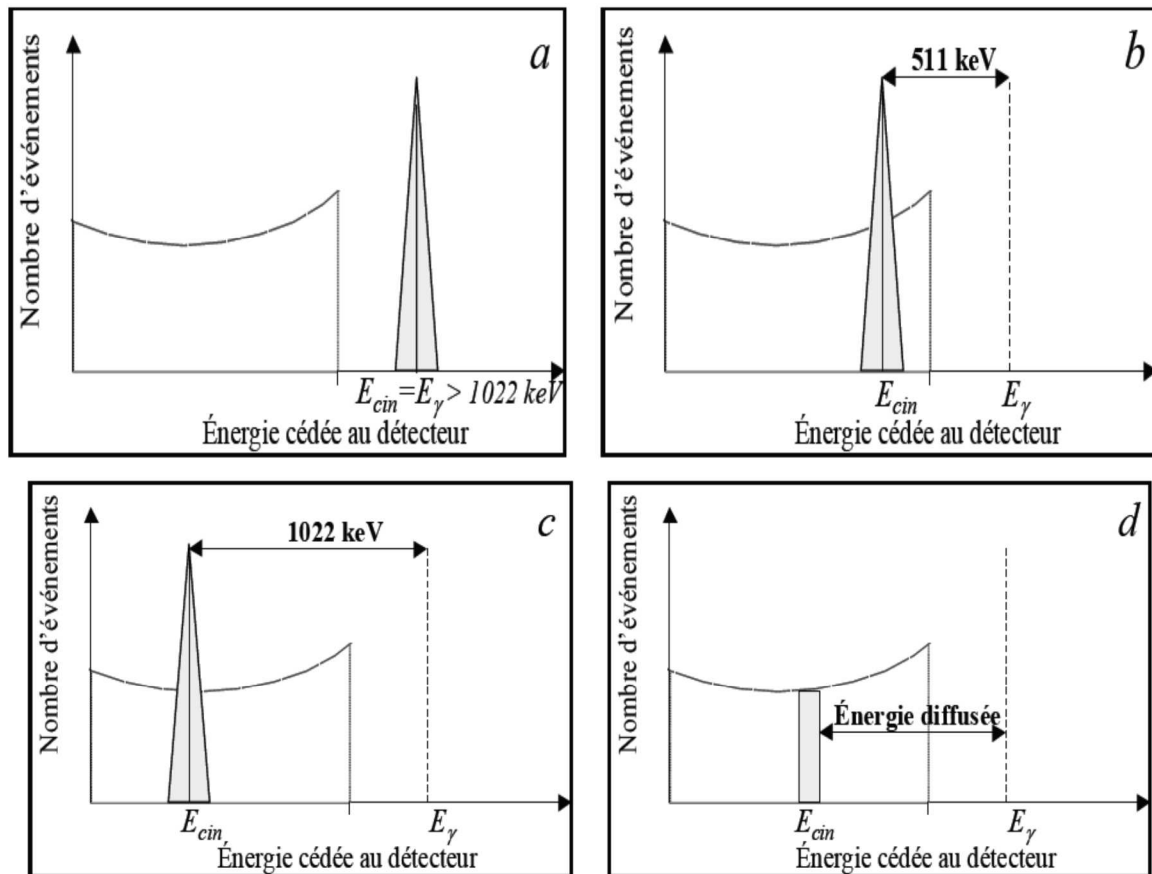


Figure 18 : Enregistrement d'une série d'effets produits par la création d'une paire électron - positron (issus de photons gamma de même énergie) [26] :

- a- sans diffusion des rayons gamma à l'extérieur du détecteur
- b- avec diffusion totale d'un rayon gamma à l'extérieur du détecteur
- c- avec diffusion totale des deux rayons gamma à l'extérieur du détecteur
- d- avec diffusion partielle de l'énergie de l'un ou des deux rayons gamma suite à un ou plusieurs effet(s) Compton

Une multitude de scénarios d'échappement sont possibles, ils vont de $E_\gamma - 1022 \text{ keV}$ à E_γ car les photons de 511 keV peuvent quitter le détecteur après avoir subi ou non, un ou plusieurs effets Compton (figure 18/a, b, c, d).

En comparaison avec l'effet photoélectrique et l'effet Compton, la prépondérance de l'effet produit par la création de paires d'électron - positron n'apparaît qu'à des énergies très élevées (supérieures à 5 MeV). Cet effet a donc peu de chance de se produire au sein du détecteur.

II.5 Sources de rayonnements "secondaires"

Dans ce qui a précédé, nous avons raisonné en supposant que le photon gamma incident arrivait directement au détecteur. Il peut cependant avoir interagi au préalable avec les matériaux nécessaires à l'agencement du détecteur et modifier ainsi l'énergie des rayonnements incidents. De même, la radioactivité naturelle ambiante et la radioactivité β^+ dégagée par l'échantillon irradié constituent des sources de rayonnements secondaires.

L'ensemble de ces phénomènes (illustrés dans la figure 18) représente diverses sources de rayonnements secondaires qui sont également enregistrées par le détecteur et viennent donc se superposer au spectre initial.

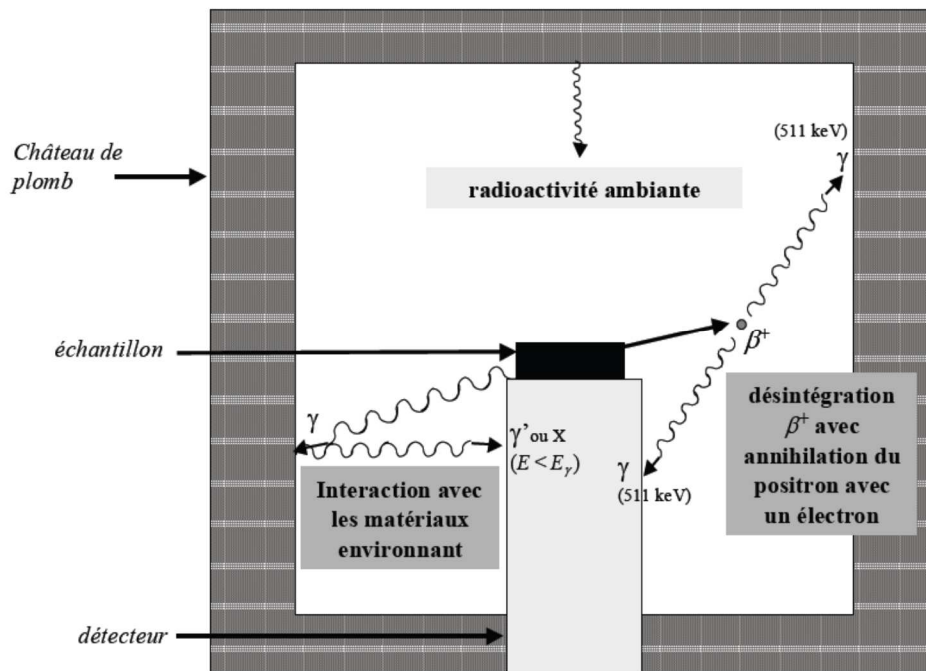


Figure 19 : Les sources de rayonnements secondaires [21]

II.5.1 Rayonnements issus des interactions avec les matériaux environnant

Les photons émis par l'échantillon irradié peuvent être diffusés une (ou plusieurs fois) dans les matériaux entourant le détecteur avec des angles (ou des combinaisons d'angles) variables, qui vont se traduire sur le spectre recueilli par une zone continue d'énergies qui va déformer le fond Compton. D'autre part, l'interaction des photons incidents dans ces matériaux peut également avoir lieu (directement ou après diffusion) par effet photoélectrique. Dans ce cas, un électron d'un atome constituant ces matériaux est arraché et se réarrange en émettant des rayonnements X qui pourront être mesurés par le détecteur si leur énergie est suffisante. Le plomb de blindage des châteaux de protection est particulièrement concerné par ces émissions X caractéristiques qui apparaissent sur le spectre à 72 keV. L'ensemble de ces rayonnements émis contribue, avec les phénomènes de désintégration en cascade, à former une "forêt de pics" à basse énergie.

Afin d'atténuer l'influence de ces sources secondaires perturbatrices, il est préférable de créer un espace suffisamment grand autour du détecteur. En effet, plus l'espace créé autour du détecteur est volumineux, plus la probabilité d'interaction des rayonnements avec les matériaux entourant le détecteur diminue. Par ailleurs, l'atténuation des émissions des rayons X dus au plomb peut se faire en recouvrant les parois internes du château de plomb d'une feuille de cuivre. Ces précautions ont été prises lors de nos analyses.

II.5.2 Radioactivité ambiante

La radioactivité ambiante forme ce que l'on appelle le bruit de fond dans les mesures de radioactivité naturelle. Dans notre cas, l'activité de l'échantillon irradié est telle que la

contribution du bruit de fond ambiant est négligeable. Les détecteurs sont néanmoins protégés de ces rayonnements par des châteaux de plomb.

II.6. Dispositif d'acquisition et d'analyse

L'ensemble de détection permet de mesurer un signal issu de l'interaction des rayonnements ionisants avec le cristal de germanium, de l'amplifier et de le mettre en forme en vue d'une analyse ultérieure. Les spectres expérimentaux sont enregistrés sur 4096 canaux et dépouillés à l'aide de logiciel "GENIE 2000". La chaîne d'acquisition est composée de cinq parties (Figure 20) : le détecteur (dont la partie sensible est un cristal de germanium), le préamplificateur, l'amplificateur, le convertisseur analogique-numérique (ADC) ainsi que l'analyseur multicanaux (MCA).

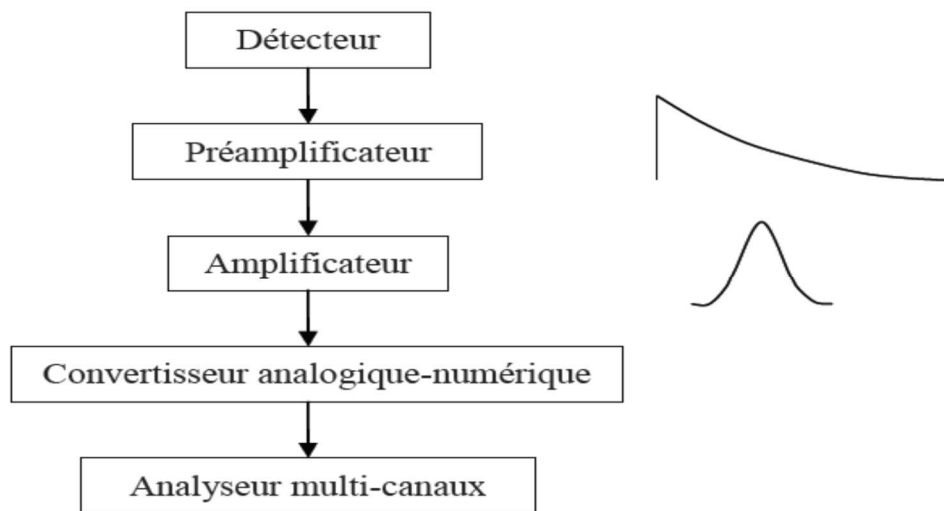


Figure 20: schéma de principe de l'ensemble de détection.

Les courbes représentent la forme du signal à la sortie du préamplificateur et de l'amplificateur. Il s'agit de l'allure de la tension en fonction du temps.

II.6.1 Électroniques associées.

Le rôle essentiel de l'électronique est d'assurer l'amplification, la mise en forme et l'acquisition du signal délivré par le spectromètre gamma.

Les signaux électriques issus du détecteur sont amplifiés puis codés par :

- Un préamplificateur incorporé :

Il assure que l'amplitude du signal de sortie soit indépendante de son gain interne et de la capacité du détecteur. Pour cela, on utilise un préamplificateur de charge c'est-à-dire un montage à grand gain interne G_i en contre-réaction sur une résistance R_f et une capacité C_f en parallèle.

$$\text{Si } G_i \gg \frac{C_i + C_f}{C_f} \quad (\text{II.38})$$

où C_i est la capacité d'entrée qui comprend celle du détecteur, on montre que la tension de sortie vaut Q / C_f où Q est la charge libérée dans le détecteur. Le préamplificateur doit impérativement être placé le plus près possible du détecteur pour réduire la capacité parasite apportée par le câble de liaison. Avec les détecteurs semi-conducteurs, le premier

étage du préamplificateur est alors placé à l'intérieur du cryostat et on en profite pour refroidir le transistor d'entrée (FET en général) afin d'en diminuer le bruit électronique.

- Amplificateur

A la sortie du préamplificateur, on a un signal dont l'amplitude est encore relativement faible (une dizaine de mV par MeV). Il est donc indispensable d'amplifier ces signaux en gardant une excellente linéarité. Selon le standard NIM (Nuclear Instrument Module), les signaux de sortie doivent être linéaires dans la plage 0 à 10 V. Le temps de montée des signaux est largement défini par le temps de collectage des charges dans le détecteur. En général, il est bref (10 à 100 ns) mais à cause des valeurs de la résistance de charge et de la capacité de contre-réaction, son temps de descente est excessivement long (de l'ordre de la 10^{-3} s). Même pour de très faibles taux de comptage, ces signaux vont donc s'empiler et un des rôles essentiels de l'amplificateur est la mise en forme des impulsions.

L'amplificateur réalise deux tâches essentielles: la mise en forme du signal et son amplification. Il s'agit de filtrer le signal de manière à avoir le meilleur rapport signal sur bruit. Le signal de sortie du préamplificateur étant assez lent, avant qu'il atteigne zéro volt, il est possible qu'un autre signal arrive [24]. Pour éviter ceci, le signal de sortie du préamplificateur est différencié pour éliminer la composante lente. Cela a pour effet de préserver uniquement l'information relative aux caractéristiques du détecteur contenue dans la constante de temps du signal montant. Ensuite, le signal est intégré pour réduire le bruit et on obtient un signal quasiment gaussien [18]. La largeur à mi-hauteur de la gaussienne obtenue s'exprime en terme de constante de temps que l'on peut régler. Si elle est choisie trop courte, le bruit est amplifié, si elle est trop longue, on peut assister à l'empilement de deux signaux électriques. En général, la constante de temps est choisie de 3 à 30 μ s suivant le type de détecteur. A la sortie de l'amplificateur, on a un signal continu. Pour l'acquisition, il est préférable de travailler avec des grandeurs discrètes, c'est-à-dire qui ne peuvent prendre qu'un ensemble fini de valeurs. C'est pourquoi on utilise un convertisseur analogique-numérique(ADC), qui transforme l'amplitude du signal électrique fourni par l'amplificateur en un nombre qui est alors proportionnel à l'énergie déposée dans le cristal. Cette opération nécessite entre 0,8 et 6 μ s. La sortie de l'ADC est enregistrée dans une mémoire qui possède autant d'adresses que le maximum de numéro de canaux servant à découper le spectre final. Il y a au total 8192 canaux disponibles pour l'acquisition. L'analyseur multicanaux sert à collecter et enregistrer les événements issus de l'ADC en les classant. Dès qu'un signal a été analysé par l'ADC, l'adresse mémoire dans laquelle il a été enregistré est bloquée et son contenu est incrémenté d'un coup [21]. Cela permet d'obtenir un histogramme en temps réel dans lequel l'énergie déposée dans le cristal est reliée au numéro de canal (plus l'énergie est élevée, plus le numéro de canal est grand) et le nombre de coups dans un canal donné est proportionnel au nombre de photons ayant déposé la même énergie dans le cristal. Cette opération nécessite entre 1,5 et 3 μ s.

II.6.2 Logiciel de traitement et d'analyse du signal

Le logiciel utilisé dans le laboratoire des traceurs nucléaire est le Genie2000, logiciel commercialisé par la société Canberra.

II.6.2.1 Rôle et étalonnage

Genie2000 permet de visualiser en temps réel la sortie de l'analyseur multicanaux, à savoir un spectre avec en abscisse le numéro de canal et en ordonnée le nombre de coups dans ce canal. De manière à pouvoir identifier les désintégrations radioactives mises en jeu, le spectre doit être étalonné en énergie. Cela consiste à établir une relation polynômiale entre le numéro de canal et l'énergie déposée dans le cristal. Le spectre obtenu est alors un ensemble de pics distribués en énergie se rajoutant à un fond continu (Figure 20).

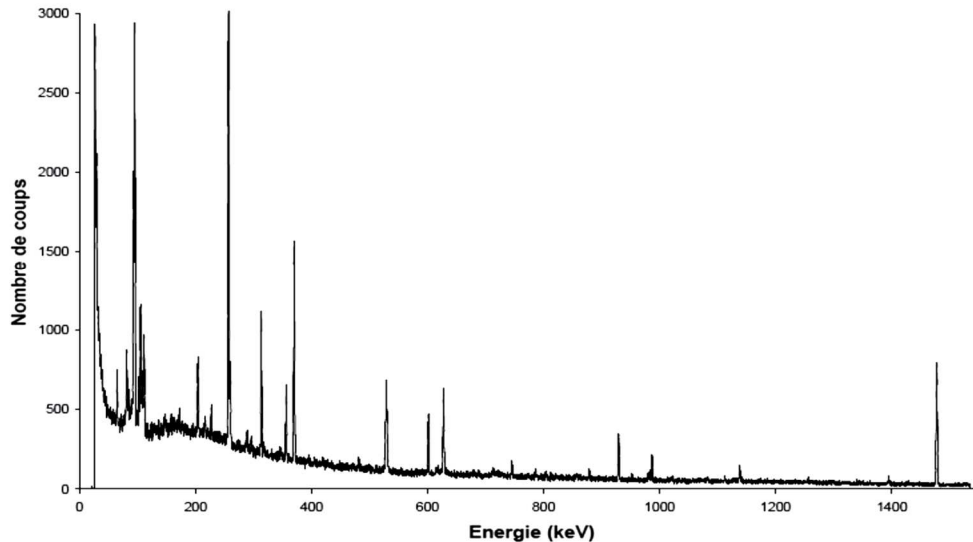


Figure 21 : Exemple de spectre de radioactivité naturelle obtenu après plusieurs jours de comptage

L'énergie du pic correspond à l'énergie du photon incident, ce qui permet d'identifier le radioélément émetteur gamma. Les pics sont en réalité des gaussiennes dont la largeur à mi-hauteur varie avec l'énergie. Ceci étant dû à une déformation par le détecteur. La surface des pics est alors proportionnelle à l'activité. Il est nécessaire d'avoir effectué au préalable un étalonnage en résolution du spectre (la résolution entrant de manière indirecte dans le calcul de la surface des pics). Celui-ci consiste à faire une correspondance entre la résolution (largeur à mi-hauteur) et l'énergie avec une relation, dans Genie2000 la résolution augmente comme la racine carrée de l'énergie. L'étalonnage en énergie et l'étalonnage en résolution se font en une seule étape.

Il y a la possibilité de faire une recherche automatique de pics. Le logiciel fournit une liste de pics avec leur centre et leur résolution exprimés en canaux. Il faut indiquer l'énergie de chacun des pics. L'analyse de spectres, c'est-à-dire le calcul de la surface des pics ne peut être possible que si l'étalonnage en énergie et en résolution a été fait. Une fois ceci effectué, l'analyse fournit une liste de pics avec leurs surfaces respectives. Il est possible d'identifier le radioélément responsable d'un pic en comparant avec des tables et de calculer directement l'activité.

Introduction

La même série d'échantillons de sol prélevée sur un site expérimental est analysée par deux méthodologies complémentaires:

- La première consiste à mesurer la concentration du $^{137}\text{Césium}$ radioactif dans les échantillons de sol à travers son activité radioactif directement par spectrométrie gamma.
- La deuxième consiste à identifier et quantifier les éléments stables de terres rares (TR) dans les mêmes échantillons de sol, cette dernière nécessite l'activation des échantillons par un flux de neutrons dans le réacteur nucléaire NOOR de DRARIA. Le dosage des éléments se fait par spectrométrie Gamma.

III.1 Description du site de prélèvement

La région d'étude concerne le bassin versant situé dans la wilaya de Tlemcen, sur une superficie de 1140 km² à une altitude maximale de 1625 m. La longueur du thalweg principal est de 81 km. La limite aval du bassin coïncide avec le barrage El Izdihar de Sidi Abdelli (mis en service en Janvier 1989). Oued Isser, prend sa source au niveau d'Ain Isser au sud d'Oued Mimoun ; sa confluence avec Oued Tafna a lieu dans la plaine de Remchi à 80 m d'altitude. Le bassin versant de l'Oued Isser est caractérisé par deux zones distinctes : au sud, une zone montagneuse à forte pente dépassant les 30%, correspondant à la zone montagneuse constituée essentiellement de terrain calcaire fissuré au potentiel hydrique important. La zone médiane du bassin correspond aux plaines et plateaux où les pentes sont douces. Au nord, une zone de colline à pente douce est constituée essentiellement de montagne. Le climat local est caractérisé par de forts contrastes saisonniers avec des pluies brutales et concentrées entre novembre et mars. La plupart des versants sont mis en culture céréalière laissant les champs totalement dénudés pendant toute la période d'été à l'hiver. La figure 21 montre la carte de localisation du site de prélèvement. Notre étude consiste à tester la faisabilité de la NAA pour doser les TR et de trouver une liaison entre leurs distributions au mouvement de sol en se basant sur la localisation des zones d'érosion et de déposition (Sédimentation) du sol par la méthode du Césium radioactif afin de situer les zones prioritaires pour d'éventuelles interventions d'aménagement. Le dosage des TR par la NAA et l'utilisation de leurs distributions pour mettre en évidence un processus de dégradation de sol constitue l'originalité de notre présente contribution.

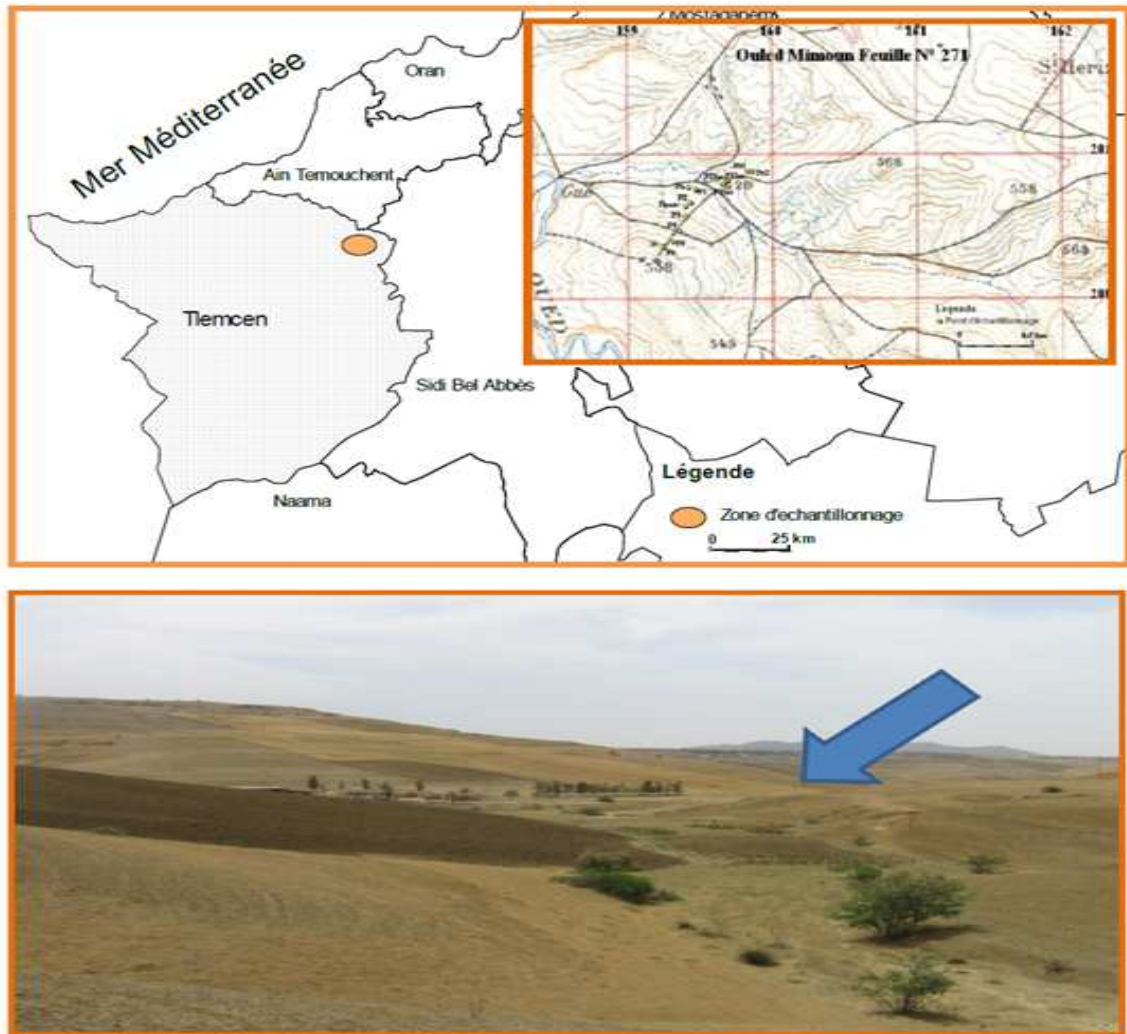


Fig. 22: Photo du site d'échantillonnage

III.2 Prélèvement des échantillons de sol

Dans le but d'obtenir une quantité représentative de la concentration des éléments traces, 25 échantillons de sol ont été prélevés au niveau du bassin versant d'Oued Isser situé dans la daïra d'Ouled Mimmoun wilaya de Tlemcen.

Des échantillons de sol, d'environ 1 kg, ont été prélevés dans 6 zones différentes 1, 2, 3, 4, 5 et 6 le long d'une pente (centre du bassin versant) choisie sur le site expérimental. (Figure 22-23). Dans les zones 1, 2, 5 et 6, les échantillons de sol ont été prélevés à des profondeurs de 5 cm, 10 cm, 15 cm, 20 cm, 25 cm et 45 cm alors que dans les régions 3 et 4 situées à mi-versant, le prélèvement a été effectué uniquement en surface. Ne disposant pas de carotteur pour prélever une carotte entière, le matériel suivant ; Pioche, Pèle, Pied à coulisse, Mètre, Sachets libellés ; a été utilisé. Les échantillons sont emballés dans des sachets en plastique hermétiques afin d'éviter toute contamination lors du transfert au laboratoire.

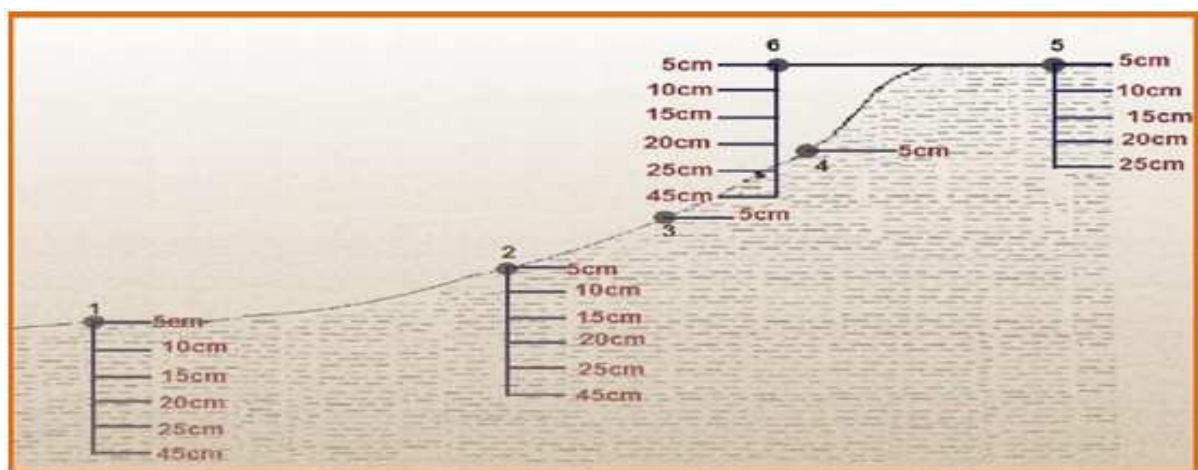


Figure 23: Distribution des points de prélèvement le long du bassin versant.

III.3 Irradiation des échantillons

Les échantillons recueillis doivent subir un traitement préalable et un conditionnement adéquat avant d'être irradiés dans le réacteur

III.3.1 Traitement préalable des échantillons bruts

Les échantillons bruts sont transférés au laboratoire, où ils sont séchés pendant quelques jours à l'air libre puis dans une étuve à 70°C pendant 24 heures afin d'éliminer l'eau interstitielle contenue dans les échantillons de sol. Cependant, les échantillons ainsi obtenus sont souvent compact nécessitant alors, un broyage puis un tamisage sur un tamis de 200 µm de diamètre des mailles.

III.3.2 Conditionnement des échantillons pour l'irradiation.

Tous les échantillons de sol à analyser sont référenciés comme suit : TOI-X-Y-C

Où x désigne la position de prélèvement de l'échantillon,

Y désigne la profondeur de prélèvement.

Les échantillons du sol standard sont également référenciés de la manière ci-dessous :

SDT AIEA soil 7-X. La référence et la masse de tous les échantillons sont données dans le tableau III.2

Les échantillons à analyser sont irradiés simultanément et dans les mêmes conditions que les échantillons de sol standard (étalon). L'étalon (échantillon standard) est choisi de façon à ce qu'il contienne tout les éléments qu'on désire doser dans l'échantillon. Les concentrations en éléments de TR de l'étalon sont données dans le tableau IV.1

Tableau III.1 : Concentrations du standard utilisé AIEASOIL-7

Élément	Concentration (mg/kg)	Limite de confiance		L'erreur
		inférieure	supérieure	
Eu.	1	0,9	1,3	0,2
Hf.	5,1	4,85	5,5	0,325
Yb	1,89	1,77	2,01	0,12
Nd	30	22	34	6
Tb	5,37	0,44	0,54	0,05
La	28	27	29	1
Ta	0,7	0,66	0,75	0,045

Une aliquote de 100 mg à 200 mg de terre séchée et tamisée a été pesée précisément puis emballée dans des sacs en forme d'enveloppe de papier aluminium de grade nucléaire de 1 cm x 1 cm, de la même façon, les échantillons du standard sont pesés précisément puis emballés de la même façon. Le sol standard ne contenant pas d'uranium une quantité d'uranium a été embarqué dans la capsule pour doser l'uranium dans les échantillons de sol.

L'Aluminium est choisi pour l'emballage des échantillons pour sa courte période radioactive $T_{1/2}=2.21mn$.

Les échantillons ainsi conditionnés sont mis dans deux capsules en polyéthylène, l'ordre de disposition des échantillons dans la capsule est établi de façon à obtenir une distribution uniforme du flux de neutrons lors de l'irradiation sur l'ensemble des échantillons (Tableau III.2). Ces capsules sont serties et placées ensuite dans des cartouches en polyéthylène avant d'être transféré dans le canal du réacteur. L'irradiation des échantillons est réalisée, dans une navette prévue à cet effet, dans le réacteur NOUR de Draria.

Tableau III.2 : L'emplacement des échantillons de sol dans le paquet (capsules)

Capsule I	33 41 1 23 5 29 67 8 9 10 11 12 13 14 38 34
Capsule II	35 42 16 17 18 19 31 20 21 22 23 24 32 25 26 27 28 39 36

La figure 24 montre l'ordre de disposition des échantillons dans la capsule. L'échantillon étalon est entouré de l'échantillon à analyser de manière à ce que le flux de neutrons soit homogène dans tous les échantillons

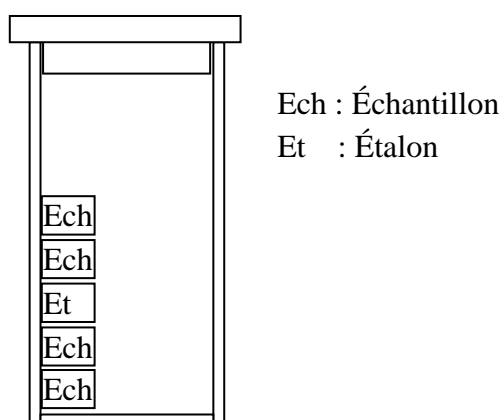


Figure 24: Schéma de la capsule

Tableau III.3 : Références et masses des échantillons.

N° de l'échantillon	Désignation	Masse de l'échantillon de sol (g)	Masse Al (g)
01	TOI-01-05-C	0,18295	0,08011
02	TOI-01-10-C	0,15886	0,07670
03	TOI-01-15-C	0,15247	0,07430
04	TOI-01-20-C	0,15683	0,07555
05	TOI-01-25-C	0,17851	0,07519
06	TOI-01-45-C	0,17057	0,07243
07	TOI-02-05-C	0,14648	0,07651
08	TOI-02-10-C	0,14703	0,07779
09	TOI-02-15-C	0,14203	0,07649
10	TOI-02-20-C	0,17381	0,07531
11	TOI-02-25-C	0,15501	0,07443
12	TOI-02-45-C	0,14518	0,07146
13	TOI-03-05-C	0,14339	0,07530
14	TOI-04-05-C	0,14757	0,07610
15	TOI-05-05-C	0,18908	0,07479
16	TOI-05-10-C	0,14778	0,07351
17	TOI-05-15-C	0,17861	0,07331
18	TOI-05-20-C	0,18942	0,07613
19	TOI-05-25-C	0,17292	0,07486
20	TOI-06-05-C	0,15226	0,07469
21	TOI-06-10-C	0,16997	0,07258
22	TOI-06-15-C	0,14442	0,07067
23	TOI-06-20-C	0,17074	0,07632
24	TOI-06-25-C	0,16816	0,07541
25	TOI-06-45-C	0,17624	0,07603
26			
27			
28			
29	SDT-SOIL-7-1	0,10021	0,07431
30	SDT-SOIL-7-2	0,11074	0,07588
31	SDT-SOIL-7-3	0,10447	0,07554
32	SDT-SOIL-7-4	0,10941	0,07532
33			
34			
35			
36			
37	URANIUM-1	21,328.10 ⁻⁶	0,07420
38	URANIUM-2	15,033.10 ⁻⁶	0,07471
39	URANIUM-3	17,852.10 ⁻⁶	0,07633
40	URANIUM-4	24,354.10 ⁻⁶	0,07665
41	BLANC ALU-1		0,07704
42	BLANC ALU-2		0,07554

III.4 Irradiation des échantillons dans le réacteur

Avant d'entamer l'irradiation de tout échantillon un certain nombre de paramètres doivent être choisis au préalable en fonction de la présence des éléments que l'on désire doser et de ces caractéristiques nucléaires à savoir réaction induite par l'irradiation, période radioactive. Ainsi que certaines précautions sécuritaires doivent être prises, il faut choisir par exemple une masse d'échantillon de telle manière que l'activité globale induite ne dépasse pas une certaine valeur pour qu'elle puisse être manipulable sans danger.

III.4.1 Durée d'irradiation

Le temps d'irradiation choisi doit être compatible avec les éléments à doser. En effet si l'on veut doser des éléments qui produisent par capture un isotope à courte vie, de l'ordre de quelques minutes à quelques heures, il est évidemment inutile d'irradier longtemps puisque le facteur de saturation est obtenu au bout de 3 ou 4 $T_{1/2}$ de l'élément produit. Quelquefois au contraire, la détermination des concentrations de certains éléments nécessitent des irradiations longues si l'on veut avoir une bonne sensibilité pour des éléments qui conduisent à des périodes $T_{1/2}$ grandes.

III.4.2 mode d'irradiation

De manière générale on utilise les neutrons thermiques pour induire les réactions (n,γ) . Cette réaction conduit à des isotopes qui ont un neutron de plus dans leur noyau que les isotopes stables qui leur ont donné naissance et dont ils conservent les propriétés chimiques. Ce mode d'irradiation permet un dosage très sensible, 10^{-13} à 10^{-9} gramme de très nombreux éléments à partir de $Z > 11$. Ce mode permet également des analyses élémentaires et offre la possibilité d'irradier plusieurs échantillons simultanément.

La source de choix pour avoir ces neutrons avec une fluence suffisante sont les réacteurs nucléaires qui fournissent des flux de 10^{13} à 10^{14} $n\ cm^{-2}\ s^{-1}$, ces flux sont disponibles au niveau du réacteur NOUR de DRARIA.

III.4.3 Procédure d'irradiation des échantillons

Les cartouches contenant les échantillons de sol et les échantillons de l'étalon sont transférées à l'aide d'un convoyeur dans un canal du réacteur où ils y sont irradiés sous flux de neutrons thermique de $2,3 \times 10^{13}$ $n\ cm^{-2}\ s^{-1}$ durant une période de 4 heures, l'intensité du flux et la durée de l'irradiation est choisie de manière à réaliser la transmutation de la majorité des éléments de terres rares présents dans le sol. Le rapport du flux thermique sur le flux épi thermique est de 14, représentant 99,8 % du flux total de neutrons (neutrons thermiques + neutrons rapides).

Cependant la durée d'irradiation est choisie en fonction notamment des précautions à prendre concernant l'activité des échantillons après l'irradiation. Cette activité en effet, ne doit pas être trop importante pour manipuler les échantillons en toute sécurité. L'activité des échantillons après irradiation dépend du flux de neutrons, du temps d'irradiation, de la masse des échantillons, et des caractéristiques nucléaires très spécifiques de chaque isotope qui les composent comme cité dans le sous paragraphe précédent. Ainsi, pour les

échantillons ayant des masses et des caractéristiques voisines, plus le flux de neutrons est intense, plus le temps d'irradiation devra être court pour obtenir une même activité A . Afin de pouvoir identifier un maximum d'élément de terres rares nous avons choisie un temps d'irradiation de 4 heures.

Tableau III.4 : Conditions d'irradiation dans le réacteur NUR de Draria

Flux de neutrons thermiques ($n.cm^{-2}s^{-1}$)	$2,3 \times 10^{13}$
Flux de neutrons thermiques/ Flux de neutrons épi thermiques	14
Nombre d'irradiations réalisées	01
Durée de l'irradiation	4 heures

III.4.3.1 Comptage et quantification des isotopes émetteurs

Le comptage des photons gamma émis après irradiation permet alors d'identifier les isotopes émetteurs, et de remonter à la concentration des éléments constitutifs de l'échantillon initial.

Pour permettre un comptage sélectif des rayonnements émis par les radioisotopes des éléments recherchés, on laisse les échantillons refroidir pendant des périodes variables. Ce refroidissement permet la disparition des activités des radio-isotopes de courte période pour améliorer la précision sur l'identification des radio-isotopes de longue période. La durée de chaque comptage est choisie de manière à concilier, d'une part la prises-en compte de la période des radio-isotopes que l'on veut mesurer, d'autre part le nombre d'échantillons à analyser.

III.4.3.2 Détection et quantification des rayonnements gamma

La spectrométrie gamma est la méthode la plus utilisée en analyse par activation neutronique pour identifier et quantifier les radio-isotopes créés par irradiation. La détection du rayonnement gamma est basée sur l'interaction rayonnement matière). Ce phénomène permet de transformer l'énergie d'un rayonnement en un courant électrique qui peut ensuite être quantifié à l'aide d'un système électronique approprié.

Cependant, les échantillons et les étalons sont co-irradiés mais comptés successivement. Pour tenir compte de cette différence de décroissance depuis l'irradiation, les activités sont ramenées à la date de l'irradiation. Puisque les flux sont identiques pour les échantillons et les étalons.

Si la durée de la mesure est négligeable face à la période radioactive de l'isotope à identifier, on peut considérer que sa radioactivité à la date t (date de la mesure) que multiplie t_m (durée de la mesure proportionnelle à l'aire du pic)

$$A(t) \cdot t_m = k \cdot (\text{Aire du pic}) \quad (\text{III.1})$$

Sinon, l'intégrale sur le temps de mesure de $A(t)$ (voir formule ci-après) est proportionnel à l'aire des pics, soit :

$$\int_t^{t+t_m} A(t) dt = K (\text{Aire du pic}) \quad (\text{III.2})$$

Pour déterminer la quantité des différents éléments présents dans l'échantillon, il est préférable de réaliser des mesures relatives, en utilisant un étalon contenant le même élément à doser dans une proportion connue. A cet effet, comme il a été annoncé dans le paragraphe précédent, il faut que l'échantillon et l'étalon présentent des propriétés

similaires : ils doivent être de même forme et de mêmes dimensions, être co-irradiés et comptés pendant des temps égaux (ou alors il faut s'y ramener), être homogènes et se présenter dans des positions reproductibles. L'activité normalisée et la masse de l'élément à doser étant proportionnelles. Pour la mesure des concentrations de tous nos échantillons nous avons utilisé un échantillon standard soil-7 fourni par l'AIEA (Agence Internationale de l'Énergie Atomique) dont les proportions sont données dans le tableau III.1

III 5 Mesure par spectrométrie gamma

Les échantillons de sol ont été mesurés à l'aide d'une chaîne de spectrométrie gamma composé d'un détecteur à semi-conducteur de type Ge(HP) de haute résolution (résolution 1,8keV à la raie 1332,5keV du Co-60) de marque CANBERRA maintenu à la température d'azote liquide Figure (24)



Figure 25: Photo de la chaîne de spectrométrie gamma.

Les impulsions détectées par le détecteur sont ajustées et amplifiées par un système de détection composé d'un préamplificateur de charge et un inspecteur qui joue la fonction d'un amplificateur et A.D.C (Analogique-Digital-Converter).

Les spectres sont visualisés sur l'écran d'un ordinateur géré par le logiciel du traitement Génie-2000. Les spectres obtenus sont traités par le programme Génie-2000 qui nous donnera l'intensité de chaque raie gamma caractéristique.

III 5.1 Calibration en énergie

Avant d'entamer toute analyse, il est nécessaire de procéder à un étalonnage en énergie, afin de permettre une identification précise des radioéléments présents dans l'échantillon. La calibration en énergie se fait à l'aide d'une source radioactive standard dont les énergies gammas émises sont connues et correspond à l'énergie déposée dans le cristal. Dans notre étude, nous avons utilisé une source radioactive d'Eu-152, cette dernière est collectée par une chaîne de spectrométrie gamma, dans le but d'étalonner la chaîne de mesure. Il s'agit donc de tracer la droite qui définit l'énergie en fonction du numéro de canal en déterminant les coefficients énergétique a et b de la droite d'étalonnage par la méthode du moindre

carré à partir du spectre d'euporium-152. Dans la figure III-6, nous donnons le spectre de la source d'euporium-152 utilisée pour l'étalonnage en énergie.

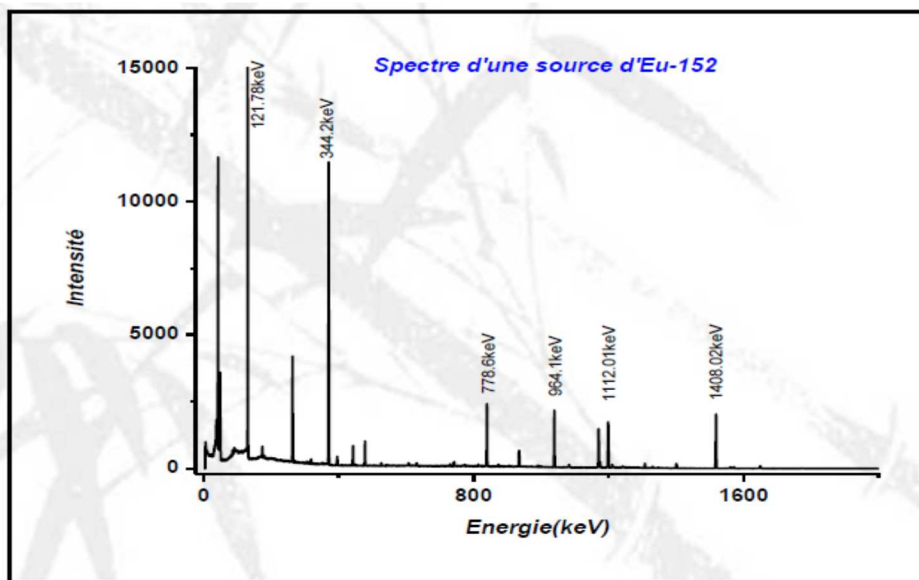


Figure 26 : Spectre de l'Eu-152

Le tableau ci-dessous donne les valeurs des énergies et des canaux de l'Euporium-152

Tableau III.5 : valeurs des énergies et des canaux d'euporium-152.

E(keV)	121,78	344,2	778,6	964,1	1112,01	1408,2
Canal	$3,28 \cdot 10^2$	$9,28 \cdot 10^2$	$2,1 \cdot 10^3$	$2,6 \cdot 10^3$	$3,00 \cdot 10^3$	$3,8 \cdot 10^2$

Après l'introduction des énergies, on peut visualiser la courbe d'étalonnage en énergie (Figure 26) et vérifier sa linéarité.

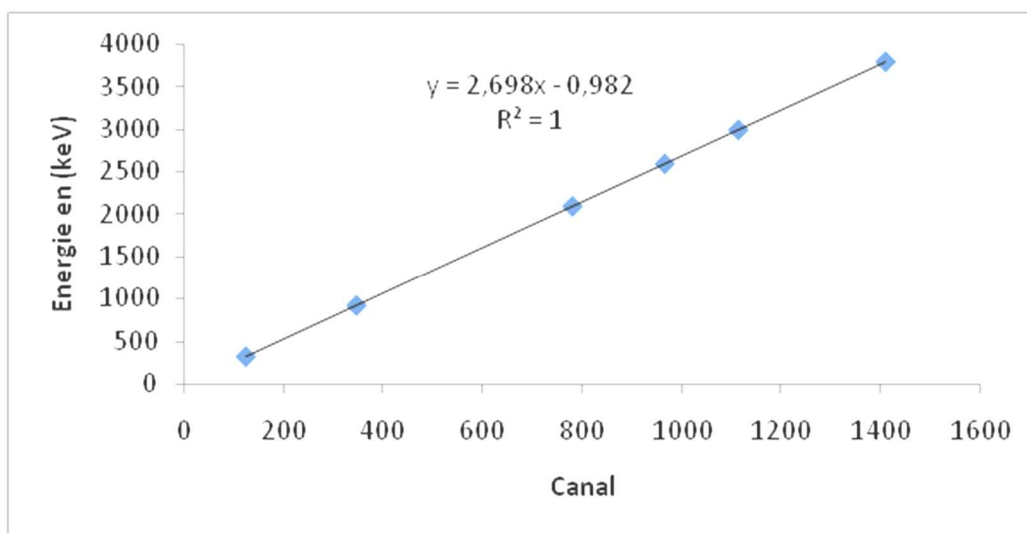


Figure 27: Courbe d'étalonnage de la source d'Euporium-152.

La courbe d'étalonnage est bien linéaire, notre détecteur est alors bien étalonné en énergie.

III 5.2 Calibration du détecteur en efficacité (mesure de l'efficacité du détecteur)

Pour effectuer une analyse quantitative, il faut procéder à une calibration en efficacité de la chaîne de détection utilisée. Le détecteur Ge HP utilisé est calibré par une source de calibration d'¹⁵²Eu avec une activité de A=62,61 (kbq).

L'efficacité du détecteur est définie par le rapport du nombre de photons détectés par le détecteur sur le nombre de photons émis par la source, selon l'expression suivante (III.3):

$$\mathcal{E}_{\text{absolue}} = \frac{N}{A \cdot t_c \cdot \gamma} \quad (\text{III.3})$$

Avec :

N : le comptage net sous le pic photoélectrique du spectre obtenu,

γ : le rapport d'embranchement.

t_c : le temps de comptage.

A : l'activité de la source.

La mesure de l'efficacité du détecteur a été effectuée à l'aide d'une source radioactive ¹⁵²Eu d'une activité connue et d'une géométrie Marinelli. L'expression précédente de l'efficacité devient [10]:

$$\mathcal{E} = \frac{I_x - I_B}{A_0 \cdot t_c \cdot P_\gamma \cdot e^{-0.096/T_{1/2}}} \quad (\text{III.4})$$

avec :

I_x : Intensité du pic photoélectrique,

I_B : Intensités de bruit de fond,

A_0 : Activité initiale de la source donnée par le fabricant,

$T_{1/2}$: Le temps de demi-vie de la source d'Europium-152,

t_c : Temps de comptage,

P_γ : Facteur d'embrochement (probabilité d'émission gamma).

Le tableau IV.6 donne les valeurs de l'efficacité du détecteur pour une géométrie Marinelli à différentes énergies de la source d'Eu-152.

Tableau III.6 : Valeurs de l'efficacité à différentes énergies de la source d'Eu-152.

Énergies (keV)	Efficacité (10^2)	Erreur sur l'efficacité (10^4)
121,78	6,00	1,34
244,94	4,44	2,91
344,44	4,58	1,00
411,25	3,07	3,27
444,06	3,34	3,83
778,9	3,04	1,09
867,38	1,63	2,39
964,04	1,72	0,999
1085,89	1,70	0,975

1112,01	1,63	1,03
1408,02	1,36	0,584

L'incertitude sur la mesure de l'efficacité du détecteur est donnée par :

$$\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon} = \left[\left(\frac{\Delta N}{N} \right)^2 + \left(\frac{\Delta A_0}{A_0} \right)^2 + \left(\frac{\Delta P_\gamma}{P_\gamma} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (\text{III.5})$$

Où

ΔN : l'incertitude sur la surface du pic.

ΔA : l'incertitude sur l'activité de la source.

ΔP_γ : l'incertitude sur le rapport d'embranchement.

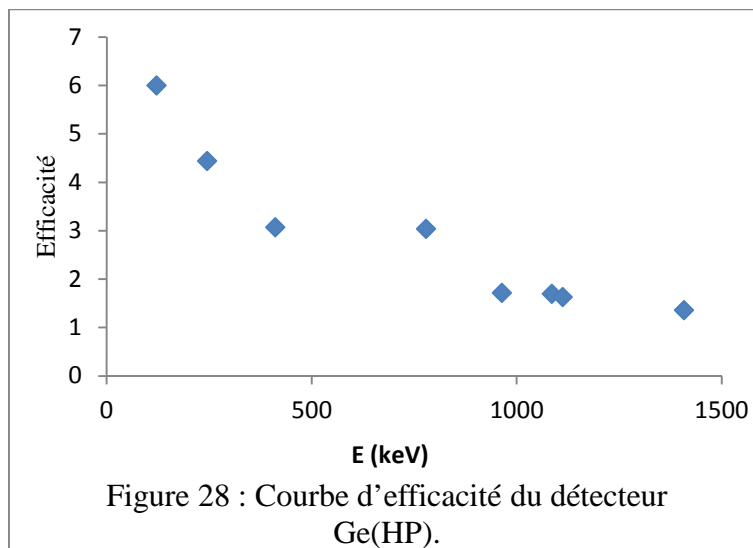
Où N est le nombre de coups sous le pic et B celui constituant le bruit de fond.

La source ^{152}Eu est choisie pour ses nombreuses raies caractéristiques, le tableau (III.7) donne les principales raies caractéristiques et leurs probabilités d'émission.

Tableau III.7: Principales raies γ caractéristiques de l' ^{152}Eu .

E (keV)	121,78	344,31	778,87	964,01	1085,83	1112,04	1408,02
Probabilités d'émission	0,254	0,245	0,12	0,132	0,097	0,124	0,198

La représentation graphique de l'efficacité absolue en fonction de l'énergie est donnée par la figure 27 :



III. 6 Spectres d'éléments de terre rares

A la sortie de l'amplificateur, on a un signal continu. Comme décrit dans le chapitre précédent(II.4.1) la chaîne de mesure est équipé d'un convertisseur analogique-numérique (ADC), permettant de transformer l'amplitude du signal électrique fourni par l'amplificateur en un nombre qui est alors proportionnel à l'énergie déposée dans le cristal. La sortie de l'ADC est enregistrée dans une mémoire qui possède autant d'adresses que le maximum de numéro de canaux ; Il y a au total 8192 canaux disponibles pour l'acquisition. Les évènements issus de l'ADC sont collectés et enregistrés par l'analyseur multicanaux.

Dès qu'un signal a été analysé par l'ADC, l'adresse mémoire dans laquelle il a été enregistré est bloquée et son contenu est incrémenté d'un coup. Cela permet d'obtenir un numéro de canal (plus l'énergie est élevée, plus le numéro de canal est grand) et le nombre de coups dans un canal donné est proportionnel au nombre de photons ayant déposé la même énergie dans le cristal. Le logiciel Genie2000 permet de visualiser en temps réel la sortie de l'analyseur multicanaux à savoir un spectre avec en abscisse le numéro de canal et en ordonnée le nombre de coups dans ce canal. De manière à pouvoir identifier les désintégrations radioactives mises en jeu, le spectre doit être étalonné en énergie. Cela consiste à établir une relation polynômiale entre le numéro de canal et l'énergie déposée dans le cristal. Le spectre obtenu est alors un ensemble de pics distribués en énergie se rajoutant à un fond

III 6.1 Exploitation des spectres

Pour les échantillons irradiés la droite de calibration en énergie est de la forme:

$$E = 0,5\text{canal} + 0,01$$

Les résultats d'analyses sont données sous formes de spectre pour chaque échantillons, ces spectres donnent le nombre de coup compté en fonction du numéro de canal, la courbe d'étalonnage en énergie permet de convertir le numéro du canal en énergie ; nous donnons dans la figure 29 et 30 les spectres obtenus pour un échantillon de sol et un échantillon de sol standard.

Génie 2000 conduit à l'obtention d'un rapport détaillé donnant les surfaces des pics diminuées de celles due au fond continu, les niveaux d'énergie auxquelles ces pics ont été enregistrés ainsi que la date et l'heure aux quelles les mesures ont été effectuées. Nous donnons en annexe un [exemple-exemplaire](#) du rapport [d'analyses](#) obtenu.

Les spectres obtenus subissent deux séries d'analyses complémentaires : une analyse qualitative conduisant à l'identification des radioéléments présents dans l'échantillon [N](#) et une analyse quantitative conduisant à la concentration des radioéléments.

III6.1.1 Analyse qualitative

Chaque isotope radioactif possède son spectre γ particulier qui constitue en quelque sorte une *signature*, d'où on a une identification *qualitative* du ou des éléments présents dans l'échantillon.

Des tables donnent, pour les différents isotopes, leur période radioactive, les principales raies spectrales ainsi que le type de rayonnement. Lorsqu'on a identifié un pic, on dispose d'une gamme énergétique. On cherche dans la littérature les éléments qui ont leur raie principale dans ce domaine. On dispose alors en général d'un nombre d'isotopes possibles relativement restreint (de 1 à 10).

On peut alors éliminer de la sélection ceux dont la période radioactive est négligeable face à l'âge de l'échantillon (on entend par âge, le temps qui s'est écoulé depuis l'irradiation), ces radio-isotopes n'étant plus présents dans l'échantillon en quantité significative. Enfin, on peut rechercher les raies secondaires des radio-isotopes restant dans le spectre. Lorsqu'on trouve dans le relevé expérimental les raies primaires et secondaires d'un élément, il est identifié avec une bonne certitude. Si des doutes subsistent, on a recours à une deuxième, voire plusieurs mesures qui permettent d'étudier la décroissance des pics et

donc la période radioactive des radioéléments qu'ils caractérisent. En associant spectre et période, il est possible d'identifier les constituants de l'échantillon d'une manière quasi certaine.

Les spectres obtenus pour l'ensemble des échantillons de sol ne montrent pas de pic caractéristique de la présence d'uranium.

Le lanthane dosé par la raie 1596 keV du ^{140}La de période radioactive 40,23 heures ainsi que le Néodyme dosé par la raie 531keV du ^{147}Nd de période 10,99 jours, peuvent être aussi produits par la réaction de fission de l'uranium 235. Dans notre cas le sol ne contient pas d'uranium, donc les teneurs de lanthane et de Néodyme mesurées proviennent uniquement du sol. Les résultats d'analyses sont donnés et traités dans le chapitre suivant.

III 6.1.2 Quantification des isotopes émetteurs (analyse quantitative)

La quantification des radio-isotopes émetteurs γ est précédée d'une analyse qualitative.

Dans cette technique d'analyse, l'échantillon est irradié par les neutrons thermiques d'un réacteur, et dans la plupart des cas on obtient l'espèce : ${}^Z\text{A} (n,\gamma) {}^Z(\text{A}+1)$, qui est radioactive par émission β^-

à partir des activités induites pour chaque isotope produit, on peut déduire le nombre d'atomes de la ou les espèces X activées, c'est à dire les **concentrations** des éléments recherchés.

III 6.1.2.1 Mesure de l'activité radioactive.

L'activité radioactive d'un radioélément est obtenue à partir de l'équation fondamentale de l'analyse par activation neutronique :

$$A = \frac{\theta N m \sigma \phi P_\gamma \varepsilon}{M \lambda} (1 - e^{-\lambda t_i}) e^{-\lambda t_d} (1 - e^{-\lambda t_c}) \quad (\text{III } 6)$$

Avec :

A : l'activité induite en Becquerels

Θ : Abondance isotopique

\mathcal{N} : nombre d'Avogadro

m : masse

M : masse molaire

σ : section efficace

P_γ : le rapport d'embranchement du γ considéré (c.a.d. la probabilité d'émission de la transition en question)

Φ : flux de neutron

t_i : temps d'irradiation

t_d : temps de décroissance (entre la fin de l'irradiation et le début de comptage)

t_c : temps de comptage

λ : constante de décroissance radioactive.

III 6.1.2.2 Surfaces des pics caractéristiques des éléments.

En pratique l'échantillon est irradié au réacteur pendant une durée t_i , suivie d'un temps de refroidissement t_r et l'échantillon sera mesuré par spectrométrie γ . L'activité de chacun des radionucléides formés est donnée par l'application de l'équation (III.6); les différents photopics du spectre γ auront des surfaces S :

$$S_{\gamma} = A t_c P_{\gamma} \varepsilon(E_{\gamma}) \quad (\text{III.7})$$

Avec :

S_{γ} : nombre de coups comptés sous le photopic d'énergie E_{γ} pendant le temps t_c ,

P_{γ} : rapport d'embranchement du γ considéré (c.a.d. la probabilité d'émission de la transition en question),

$\varepsilon(E_{\gamma})$: l'efficacité de détection du détecteur à l'énergie E_{γ}

A : l'activité induite en Becquerels.

III 6.1.2.3 calcul des concentrations des éléments.

En pratique, on peut grandement simplifier les calculs et l'analyse, et s'affranchir des incertitudes sur les valeurs des différents paramètres de l'équation (III.6), en utilisant la méthode comparative. Il suffit d'irradier, dans les mêmes conditions de flux (c.à.d. en disposant les échantillons dans la même position dans le réacteur), un échantillon standard contenant, une quantité exactement connue de l'élément à doser, et l'échantillon de teneur inconnue C_x .

Si l'échantillon standard contient l'élément à doser à la concentration C_s , les surfaces des photopics du γ pris en considération dans le standard et dans l'échantillon seront proportionnelles aux concentrations, soit :

$$A_x/A_s = C_x/C_s \quad (\text{III.8})$$

d'où :

$$C_x = C_s A_x/A_s \quad (\text{III.9})$$

Dans ce travail, les concentrations des éléments chimiques ont été directement obtenues par comparaison des surfaces de pics caractéristiques de chaque isotope avec celles d'un échantillon de référence (de composition chimique connue) irradié dans la même navette et compté dans les mêmes conditions. Pour le calcul, seuls entrent en compte les poids, les temps de comptage et les moments de comptage (l'activité des isotopes analysés diminuant avec le temps) des échantillons. La méthode utilisée permet de s'affranchir pratiquement de tous les paramètres contrôlant l'efficacité de l'activation et de la détection : flux de neutrons, rendement du détecteur notamment. En revanche, elle ne permet pas de connaître les teneurs d'éléments qui n'apparaissent pas dans l'échantillon de référence. L'analyse des échantillons certifiés nous permet d'associer au nombre de coups détectés par unité de temps une teneur en l'élément analysé, une "activité spécifique". La teneur dans un autre échantillon, de composition inconnue, sera alors donnée par le rapport du nombre de coups détectés par unité de temps et de poids à cette activité spécifique. Cependant, les échantillons et les étalons sont irradiés ensemble mais comptés successivement. Pour tenir compte de cette différence de décroissance depuis l'irradiation, les activités sont ramenées à la date de l'irradiation. Puisque les flux sont identiques pour les échantillons et les étalons, cette correction peut être appliquée de la manière suivante :

$$C_x = \frac{NET_x m_s C_s e^{(-\lambda(ts-t_x))}}{NET_s m_x} \quad (\text{III.10})$$

Avec :

C_x : Concentration d'un élément donné dans l'échantillon,

C_s : Concentration d'un élément donné dans le standard,

NET_x : Nombre d'impulsions détectées pour un pic d'absorption donné dans l'échantillon,
 NET_s : Nombre d'impulsions détectées pour un pic d'absorption donné dans l'étalon,
 m_x : Masse de l'échantillon,
 m_s : Masse de l'étalon
 t_x : Temps de décroissance de l'activité de l'élément considéré issu de l'échantillon, entre la fin de l'irradiation et le début du comptage,
 t_s : Temps de décroissance de l'activité de l'élément considéré issu de l'étalon entre la fin de l'irradiation et le début du comptage,
 λ : Constante radioactive de l'isotope utilisé.

III.7 Résultats d'analyses de terre rares.

Les résultats d'analyses de terre rares sont regroupés dans le tableau III.8

position	Profondeur	La	Nd	Eu	Tb	Yb	Hf	Ta
1	5	13,31	32,86	0,895	0,508	2,29	4,80	0,739
	10	13,36	30,469	0,88	0,435	2,19	4,60	0,716
	15	13,145	30,69	0,874	0,435	2,21	4,32	0,755
	20	13,72	31,31	0,859	0,452	2,15	3,97	0,714
	25	13,55	30,38	0,728	0,436	2,096	4,25	0,724
	45	13,08	28,21	0,694	0,403	2,085	4,15	0,703
2	5	14,75	37,05	1,24	0,508	3,42	5,10	0,93
	10	14,76	34,52	1,08	0,435	3,13	4,71	0,88
	15	13,66	33,57	1,00	0,435	2,91	4,45	0,85
	20	14,58	32,37	0,88	0,452	2,98	4,54	0,83
	25	14,03	32,74	0,91	0,436	2,89	4,16	0,76
	45	13,21	26,03	0,87	0,403	1,99	3,86	0,73
3	5	11,13	27,15	0,69	0,35	2,13	4,68	0,79
4	5	11,43	25,63	0,59	0,3		4,71	0,79
5	5	21,31	26,34	1,47	0,612	3,92	8,17	0,86
	10	17,75	20,20	1,01	0,545	3,38	6,47	0,84
	15	18,94	23,68	1,34	0,455	2,40	6,27	0,83
	20	18,23	20,34	1,27	0,524	2,42	6,78	0,83
	25	17,16	17,95	1,00	0,437	2,05	5,64	0,58
6	5	18,94	32,15	1,30	0,51	3,47	5,02	0,79
	10	17,72	30,03	1,11	0,50	3,26	4,83	0,69
	15	17,49	29,10	1,09	0,47	3,1	4,79	0,64
	20	17,02	28,90	1,00	0,46	2,85	4,71	0,64
	25	16,87	28,03	0,831	0,48	2,42	4,70	0,60
	45	16,21	27,68	0,827	0,44	2,04	4,66	0,59

Certains éléments de TR n'ont pu être dosés tel que le Cérium(Ce), le Samarium (Sm), Gd(Gadolinium) ... ; ceci est due aux difficultés rencontrées lors de l'analyse, telle que la

présence dans les échantillons, de quelques éléments majeurs très activables sous flux de neutrons thermiques. Ces éléments, en raison de leur forte activité, engendrent dans le spectre de l'échantillon des fonds Compton élevés qui rendent difficilement exploitables certains pics peu intenses.

Tableau IV.11 : Valeurs de référence internationales [12]

	SINGO	PAAS	NASC	UC
La	56,5	38	31,1	30
Nd	39,6	32	27,4	26
Eu	1,3	1,1	1,18	0,88
Tb	1,44	0,77	0,85	0,64
Yb	5,7	2,8	3,06	2,2
Hf	5,45	5	6,3	5,8
Ta	1,87		1,12	2,2

SINGO : Avéragé Singo Granite par Nagodi et al.2000

PAAS : Avéragé PostArchaen Australian Shale

NASC : Average North American Shale par Gromet et al.1984

UC : Upper Crust par Taylor et Mc Lenan 1985

En absence de références Nationales, les teneurs de TR dans nos échantillons de sol ont été comparées à des teneurs de références internationales données dans le tableau ci-dessus ; les teneurs de tous les éléments sont de même ordre de grandeur que celles des références. Néanmoins on relève un écart particulièrement important pour certains éléments tel que le lanthane et le néodyme par rapport aux références SINGO et PAAS, ceux-ci justifient l'absence de l'uranium dans nos échantillons de sol.

Durant la production de sédiments à partir des roches cristallines, les spectres de terres rares restent très semblables. C'est pourquoi ils sont utilisés pour identifier les provenances, les sources des roches sédimentaires et des sédiments

IV.1 Résultats de dosage des terres rares dans le sol

L'interaction des photons avec le détecteur à semi-conducteur conduit à une impulsion électrique d'amplitude proportionnelle à l'énergie des photons incidents. L'enregistrement de l'ensemble de ces impulsions fournit un spectre en énergie avec des pics aux énergies caractérisant les radionucléides. Cette méthode permet donc d'identifier un radionucléide et d'en déterminer sa concentration comme détaillé dans le chapitre précédent.

Les concentrations de TR dans les échantillons irradiés sont alors calculées par la relation IV.9 donnée en III.5.13 par rapport à un échantillon standard (échantillons de sol étalons fournis par l'AIEA dont la composition est donnée dans le tableau IV.1. les concentrations obtenues ont été rassemblées dans le tableau (III.8), les concentrations obtenues seront interprétées dans cette partie élément par élément.

IV.1.1 Concentration du Lanthane.

Le Lanthane est dosé par la réaction $^{139}\text{La} (n, \gamma) ^{140}\text{La}$ de période radioactive 40,2 heure par les raies d'énergie 1596,2 keV d'intensité 100% ; le Lanthane peut être aussi produit par la réaction de fission de l'uranium $^{235}\text{U} (n, f)$. Dans notre cas les spectres des échantillons ne présentent pas de pics caractéristiques de l'Uranium. Donc les pics de lanthane détectés dans les spectres sont issus uniquement de la présence du lanthane dans les échantillons de sol. Les concentrations mesurées sont regroupées dans le tableau IV.1

Tableau IV.1 : Concentrations du Lanthane mesurées dans les zones de prélèvement à différents horizons.

Positions/Profondeurs	5 cm	10 cm	15 cm	20 cm	25 cm	45 cm
1	13,31	13,36	13,145	13,72	13,55	13,08
2	14,75	14,76	13,66	14,58	14,03	13,21
3	11,13	/	/	/	/	/
4	11,43	/	/	/	/	/
5	21,31	17,75	18,94	18,23	17,16	/
6	18,94	17,72	17,49	17,02	16,87	16,21

Les teneurs de Lanthane mesurées sont affectées d'une incertitude évaluée par l'expression (IV.1): La précision de mesure est donnée par les statistiques de comptage des événements

$$\frac{\Delta Cx}{Cx} = \left(\left(\frac{\Delta \text{Net}_x}{\text{Net}_x} \right)^2 + \left(\frac{\Delta \text{Net}_s}{\text{Net}_s} \right)^2 + \left(\frac{\Delta C_s}{C_s} \right)^2 \right)^{1/2} \quad (\text{IV.1})$$

Où :

ΔNet_x : représente l'erreur commise sur la surface du pic représentatif d'un élément donné dans l'échantillon à doser.

ΔNet_s : représente l'erreur sur la surface du pic représentatif d'un élément donné dans l'échantillon standard.

ΔC_s : la précision de la concentration d'un élément donné dans le standard.

ΔNet_x et ΔNet_s , sont associés à l'incertitude aléatoire pour les comptages statistiques du nombre de coups collectés sous le pic et à l'incertitude systématique pour l'évaluation de la surface du pic.

En moyenne les dosages par activation neutronique sont obtenus avec une précision de l'ordre de 5%. Sauf dans le cas de très faibles teneurs pour lesquelles la statistique de mesure devient prépondérante, la principale cause d'imprécision provient des conditions d'irradiation. En effet, les flux ne sont pas homogènes dans le temps et dans l'espace, aussi l'échantillon n'est jamais irradié rigoureusement par le même nombre de neutrons que l'étalon, ce qui introduit une erreur systématique habituellement estimée de 3 à 5 %. Cette erreur peut être ramenée en-dessous de 1 % par des dispositifs spéciaux, par exemple en entourant l'échantillon d'étalons.

Les teneurs de Lanthane dans tous les échantillons ont été mesurés avec une précision acceptable de $\pm 5\%$ à $\pm 7\%$.

Le niveau de concentration de La mesurées dans les quatre zones de prélèvement montre une faible abondance par rapport aux valeurs de références internationales notamment « SINGO, PAAS et NASC », ces valeurs de références ne sont pas réelles, elles sont données pour un matériau standard composite. Nous relevons un écart moindre par rapport à la référence UC qui représente les concentrations moyennes réelles du sol la croute continentale. Toute fois la gamme des concentrations mesurées reste dans le même ordre de grandeur.

IV.1.2 Concentrations du Néodyme

Le Néodyme est dosé par la réaction $^{146}\text{Nd}(n, \gamma)^{147}\text{Nd}$ de période radioactive 10.99 jours par la raie d'énergie 531keV d'intensité 45. Il est aussi détecté sur les pics 275,1, 319,4 et 440.1 keV d'intensités respectives 7,12 et 7. L'exploitation de ces pics aboutirait à des résultats inexacts à cause de leur faible intensité et à la présence dans cette région de pics plus intenses caractéristiques d'autres éléments. Le pic 91,4 keV d'intensité (100), n'a pas pu être exploité malgré son intensité importante à cause de la présence de l'importance du bruit de fond et de la présence de plusieurs autres pics dans cette région du spectre. Les concentrations mesurées sont regroupées dans le tableau IV.2

Tableau IV.2 : Concentrations (ppm) du Néodyme mesurées dans les zones de prélèvement à différents horizons.

Position/Profondeurs	5 cm	10 cm	15 cm	20 cm	25 cm	45 cm
1	32,86	30,469	30,69	31,31	30,38	28,21
2	37,05	34,52	33,57	32,37	32,74	26,03
3	27,15	/	/	/	/	/
4	25,63	/	/	/	/	/
5	26,34	20,20	23,68	20,34	17,95	/
6	32,15	30,03	29,10	28,90	28,03	27,68

Le Néodyme comme le lanthane est aussi un produit de la fission de l'uranium peut être obtenu par la réaction de fission de l'uranium ^{235}U (n,f). Dans notre cas nous n'avons pas enregistré de pic caractéristique de la présence de l'uranium donc les échantillons de sol que nous avons analysé ne contiennent pas d'uranium comme indiqué précédemment, donc les concentrations de Néodyme mesurées enregistré dans les spectres proviennent uniquement du sol et ne nécessite pas de correction due à la contribution de la réaction de fission de l'Uranium.

Toutes Les concentrations de Nd sont mesurées dans l'ensemble des échantillons avec une précision variable allant de 8 à 10%, l'importance de cette imprécision s'explique par la faible intensité(45) du pic 531keV ; engendrant une incertitude plus importante lors du calcul de l'aire du pic.

Les concentrations de Néodyme mesurées dans les différents échantillons sont toute inférieures aux valeurs des références « SINGO, PAAS, NASC, UC », mais restent dans le même ordre de grandeur. Notre sol est donc pauvre en néodyme.

IV.1.3 Concentrations du Terbium.

En ce qui concerne le Tb, son dosage a été effectué par la réaction $^{159}\text{Tb}(n, \gamma)^{160}\text{Tb}$ de période radioactive 72,3 jours, l'isotope ^{160}Tb donne plusieurs comme 299 keV d'intensité (97), 965,8 keV d'intensité (70), 1178 keV d'intensité (48).le pic 299keV se confond avec le pic de même énergie du ^{233}Pa , le pic 965 est partiellement couvert par le pic 966 keV de l'Eu-152, le pic 1178 keV tombe sous le pic 1173keV du Co-60,nous avons utilisé le pic 879 keV d'intensité (100). Les concentrations déterminées pour cet élément sont toutes affectés d'une erreur de 9 à 12%.cette imprécision s'explique par la proximité du pic 889 keV du ^{46}Sc . Les concentrations du Tb dans les échantillons sont données dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3 : Concentrations (ppm) du Terbium mesurées dans les zones de prélèvement à différents horizons.

Position/Profondeurs	5 cm	10 cm	15 cm	20 cm	25 cm	45 cm
1	0,508	0,435	0,435	0,452	0,436	0,403
2	0,508	0,435	0,435	0,452	0,436	0,403
3	0,35	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
4	0,3	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
5	0,612	0,545	0,455	0,524	0,437	Nd
6	0,51	0,50	0,47	0,46	0,48	0,44

Les concentrations de Terbium mesurées dans les différents échantillons sont toute inférieures aux valeurs des références « SINGO, PAAS, NASC, UC », mais restent dans le même ordre de grandeur. Notre sol est donc pauvre en néodyme.

Toutes les concentrations de Terbium mesurées dans nos différents échantillons montrent qu'on est en présence d'un sol pauvre en terbium par rapport aux sols de référence « SINGO, PAAS, NASC, UC », toute fois les concentrations se trouvent le même ordre de grandeur.

IV.1.4 Concentrations de l'Europium.

La mesure de la concentration de l'Europium dans l'embles des échantillons de sol a été effectuée par la réaction $^{151}\text{Eu}(n, \gamma)^{152}\text{Eu}$ de période radioactive 12,4 ans par la raie d'énergie 1408.1keV d'intensité (100) donnant une bonne précision de 5 à 7 % en raison de sa forte section d'absorption efficace et de l'absence de pics interférents dans cette région du spectre.. Cet élément est aussi détecté sur les pics 121,8 keV d'intensité (60), 244,6 keV d'intensité (28), 411 keV d'intensité (7). Le pic 344,2 keV d'intensité (100), ce pic conduirait à des résultats inexacte, bien qu'il présente une bonne intensité, à cause de l'interférence du pic 341,9 keV d'intensité (100) de ^{111}Ag et du pic 343,6 keV d'intensité (100) du ^{175}Hf ainsi que le pic 345,7 keV du ^{181}Hf de moindre intensité (16).

Tableau IV.4 : Concentrations (ppm) de l'Europium mesurées dans les zones de prélèvement à différents horizons.

Position/Profondeurs	5 cm	10 cm	15cm	20 cm	25 cm	45 cm
1	0,895	0,88	0,874	0,859	0,728	0,694
2	1,24	1,08	1,00	0,88	0,91	0,87
3	0,69	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
4	0,59	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
5	1,47	1,01	1,34	1,27	1,00	Nd
6	1,30	1,11	1,09	1,00	0,831	0,827

Nd :Non déterminée

Toutes les concentrations ont été déterminées avec une erreur ne dépassant pas 5%.

Toutes les concentrations d'Europium mesurées dans nos différents échantillons sont d'un même ordre de grandeur que les celles données par les références « SINGO, PAAS, NASC, UC », toute fois notre sol est pauvre en europium.

IV.1.5 Concentrations de l'Ytterbium.

Cet élément est dosé par les pics de l'isotope ^{175}Yb produit par la réaction $^{174}\text{Yb}(n, \gamma)^{175}\text{Yb}$ de période radioactive 4.19 jours sous le pic 396,24 keV d'intensité (100), ce pic donne des résultats avec une précision d'environ 5% à 6% pour l'ensemble des mesure. Ce pic se trouve dans la région du spectre entre le pic 391.4 keV de ($^{113\text{m}}\text{In}$) de faible période radioactive (104mn) et du pic 398,2 keV de ^{233}Pa d'intensité faible et incertaine. Toute fois cet isotope peut être détecté par les pics de très faibles intensités tel que le pic 137,4 keV d'intensité (2) et le 144,7 keV d'intensité (6)

Toutes les concentrations obtenues pour cet élément sont inférieures à celles des sols de références, comme pour les éléments précédents ce sol est également pauvre en Ytterbium.

Tableau IV.5: Concentrations (ppm) de l'Ytterbium mesurées dans les zones de prélèvement à différents horizons.

Position/Profondeurs	5 cm	10 cm	15 cm	20 cm	25 cm	45 cm
1	2,29	2,19	2,21	2,15	2,096	2,085
2	3,42	3,13	2,91	2,98	2,89	1,99
3	2,13	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
4	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
5	3,92	3,38	2,40	2,42	2,05	Nd
6	3,47	3,26	3,1	2,85	2,42	2,04

IV.1.6 Concentrations de Hafnium.

Le Hafnium a été dosé par la mesure de l'isotope ^{181}Hf de période radioactive 44,6 jours, le pic d'énergie 482,16 keV d'intensité (100) a été choisi car les autres raies d'énergies 133,1 keV et 345,7 keV ont des intensités respectives 50 et 16 très faibles. Les concentrations de cet élément ont été mesurées avec une bonne précision d'environ 5% pour l'ensemble des échantillons. Ce pic est situé entre le pic 480,1keV du ^{161}Gd de période 3,73 mn d'intensité 3 et du pic 484,9 keV du $^{115\text{m}}\text{Cd}$ d'intensité 18 (faible), dans cette région du spectre le phénomène d'interférence est moindre.

Tableau IV.6 : Concentrations (ppm) du Hafnium mesurées dans les zones de prélèvement à différents horizons.

Position/Profondeurs	5cm	10 cm	15 cm	20 cm	25 cm	45 cm
1	4,80	4,60	4,32	3,97	4,25	4,15
2	5,10	4,71	4,45	4,54	4,16	3,86
3	4,68	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
4	4,71	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
5	8,17	6,47	6,27	6,78	5,64	Nd
6	5,02	4,83	4,79	4,71	4,70	4,66

Toutes fois même les valeurs des concentrations de l'Hf sont inférieures aux concentrations dans les sols de références.

IV.1.7 Concentrations du Tantale.

La mesure de la concentration du Tantale dans l'ensemble des échantillons de sol a été effectuée par la réaction $^{181}\text{Ta} (n, \gamma) ^{182}\text{Ta}$ de période radioactive 115 jours par la raie d'énergie 1221,4keV d'intensité (95), les résultats obtenus de l'exploitation de ce pic sont affectées d'une incertitude très importante variant de 12% à 15% pour l'ensemble des échantillons. L'importance du niveau d'imprécision rend ces mesures inexactes, ces erreurs sont dues à priori au choix du pic 1221.4 keV qui tombe dans le même domaine de la raie très intense à 1291,5 keV du ^{59}Fe . Le fer étant très abondant dans ce type d'échantillon et est très activable ou alors à d'autre sources d'erreur à savoir un faible niveau d'activation. Le Tantale est aussi détecté par les pics 65,7 keV d'intensité (8), 67,7 keV d'intensité (85), 100,3 keV d'intensité (40) et 113,8 keV d'intensité (8). Cette région présente peu d'intérêt à cause de l'importance du bruit de fond et de l'effet Compton. D'autres pics d'énergie

plus importante sont détectés, Nous n'avons pas pu les exploiter à cause de leur faible intensité et du phénomène d'interférence des pics voisins.

Tableau IV.7 : Concentrations (ppm) du Tantale mesurées dans les zones de prélèvement à différents horizons.

Position/Profondeur	5	10	15	20	25	45
1	0,739	0,716	0,755	0,714	0,724	0,703
2	0,93	0,88	0,85	0,83	0,76	0,73
3	0,79	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
4	0,79	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
5	0,86	0,84	0,83	0,83	0,58	Nd
6	0,79	0,69	0,64	0,64	0,60	0,59

IV.2 Utilisation des terres rares comme traceurs de l'érosion de sol.

Nous avons examiné dans cette partie la faisabilité de l'utilisation des distributions de terres rares pour étudier le processus de l'érosion de sol dans un profil de bassin versant expérimental. Nous avons alors mené une comparaison des distributions de terres rares avec les distributions du ^{137}Cs par zone de prélèvement le long du même profil de bassin versant.

IV.2.1 Activité du ^{137}Cs .

Le tableau IV.8 regroupe les activités du ^{137}Cs que nous avons utilisé pour la comparaison des distributions de terres rares, ces mesures ont été effectuées dans le cadre d'un projet de fin d'étude d'ingénieur d'État réalisé au sein de la même division (division des radios traceurs du CNRA Franz-Fanon).

Le ^{137}Cs est un élément radioactif, son activité radioactive dans les échantillons prélevés est mesurée par spectrométrie γ . Après calibrage et étalonnage de la chaîne de mesure : dépendant d'un certain nombre de paramètres liés aux caractéristiques du détecteur et des sources radioactives notamment de la géométrie des échantillons (paragraphe III.4.1). La géométrie Marinelli est utilisée en raison de la quantité importante d'échantillon homogène (400 g à 800 g environ, suivant la masse volumique) de manière à recouvrir le détecteur d'une quantité importante de matière à analyser. Les activités du ^{137}Cs mesurées sont regroupées dans le tableau IV.8. Cette isotope est dosé par son pic d'énergie 661,64 keV avec une efficacité correspondant à cette raie d'énergie de 0.024. le temps de comptage est de 172800 secondes.

L'activité spécifique du ^{137}Cs est donnée par la relation suivante :

$$A = \frac{I_x - I_B}{\varepsilon \cdot m \cdot t \cdot P_\gamma} \quad (\text{IV.1})$$

A : activité du Césium-137,

I_x : Intensité du pic photoélectrique,

I_B : Intensités du bruit de fond,

P_γ : le rapport d'embranchement. (à la raie 661,64 keV, $P_\gamma = 0,851$)

m : Masse de l'échantillon en (kg) + Masse du bécher Marinelli à vide

t : temps de comptage,

ε : L'efficacité à la raie 661,64 keV est $\varepsilon = 0,024$

Tableau : IV.8 Calcul des activités du Cs-137

Échantillons	ε	Υ	Tc(s)	Ix10 ⁻³	M _{ech} (g)	M _{vide} (g)	A(Bq/kg)
TOI-01-05-C	0,024	0,85	172800	7,63	829,76	84,68	2,91
TOI-01-10-C	0,024	0,85	172800	6,29	686,02	84,17	2,96
TOI-01-15-C	0,024	0,85	172800	6,03	864,02	84,65	2,19
TOI-01-20-C	0,024	0,85	172800	5,83	862,2	84,02	2,13
TOI-01-25-C	0,024	0,85	172800	1,61	746,47	84,67	0,69
TOI-01-45-C	0,024	0,85	172800	8,28	643,45	84,68	0,42
TOI-02-05-C	0,024	0,85	172800	9,39	573,15	84,12	5,45
TOI-02-10-C	0,024	0,85	172800	8,86	616,38	84,17	4,72
TOI-02-15-C	0,024	0,85	172800	7,54	652,97	84,12	3,76
TOI-02-20-C	0,024	0,85	172800	5,92	550,39	84,65	3,61
TOI-02-25-C	0,024	0,85	172800	5,10	567,22	84,67	3,00
TOI-02-45-C	0,024	0,85	172800	9,49	618,96	84,67	0,50
TOI-03-05-C	0,024	0,85	172800	1,26	608,94	84,65	6,82
TOI-04-05-C	0,024	0,85	172800	1,15	644,22	84,64	5,83
TOI-05-05-C	0,024	0,85	172800	1,53	557,81	84,65	9,17
TOI-05-10-C	0,024	0,85	172800	1,59	613,19	84,67	8,53
TOI-05-15-C	0,024	0,85	172800	1,71	642,33	84,67	8,70
TOI-05-20-C	0,024	0,85	172800	1,32	455,58	84,65	10,10
TOI-05-25-C	0,024	0,85	172800	1,39	599,36	84,67	7,66
TOI-06-05-C	0,024	0,85	172800	8,86	618,85	84,02	4,70
TOI-06-10-C	0,024	0,85	172800	8,58	611,22	84,17	4,62
TOI-06-15-C	0,024	0,85	172800	8,23	628,82	84,67	4,29
TOI-06-20-C	0,024	0,85	172800	4,34	644,69	84,02	2,20
TOI-06-25-C	0,024	0,85	172800	3,13	637,55	84,17	1,60
TOI-06-45-C	0,024	0,85	172800	2,07	716,78	84,68	0,92

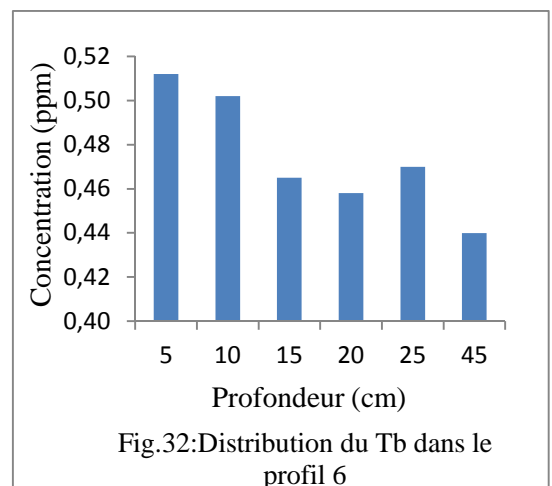
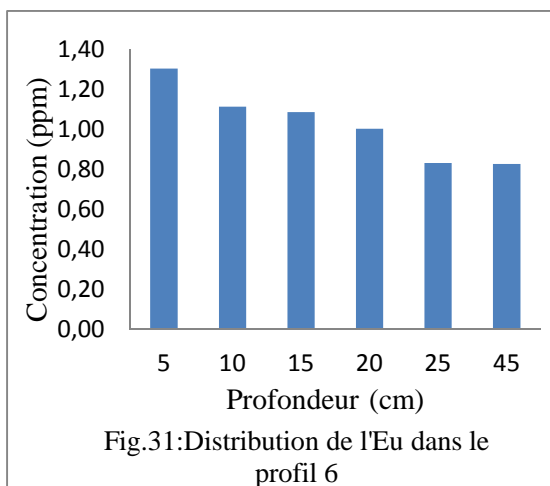
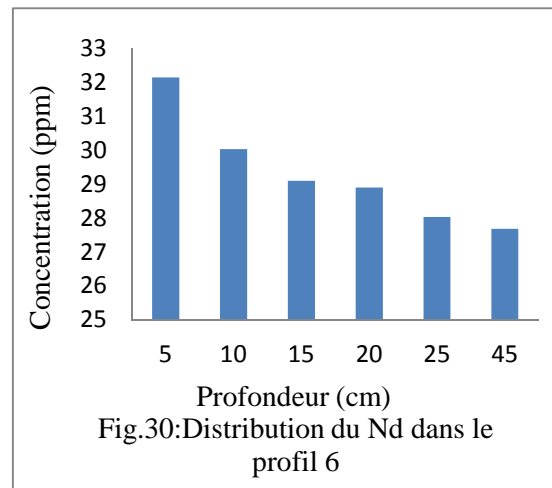
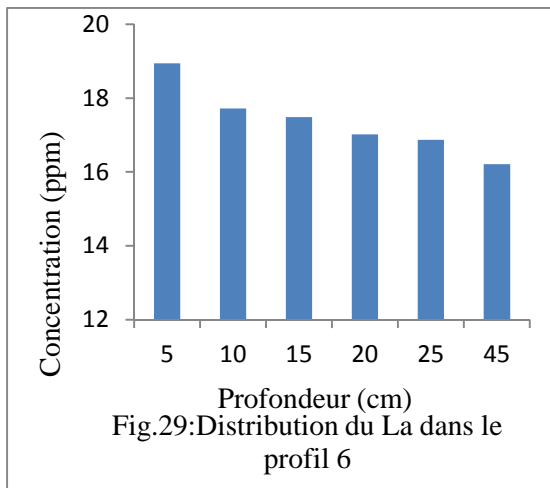
Les activités du ¹³⁷Cs dans l'ensemble des échantillons sont évaluées avec une précision acceptable aux alentours de 9%. calculées par l'expression :

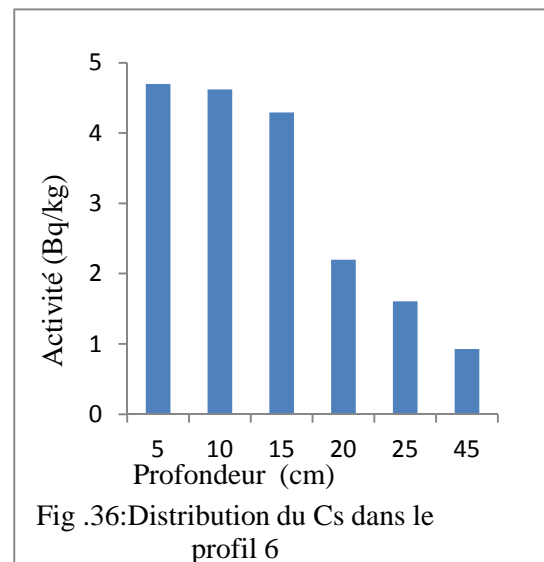
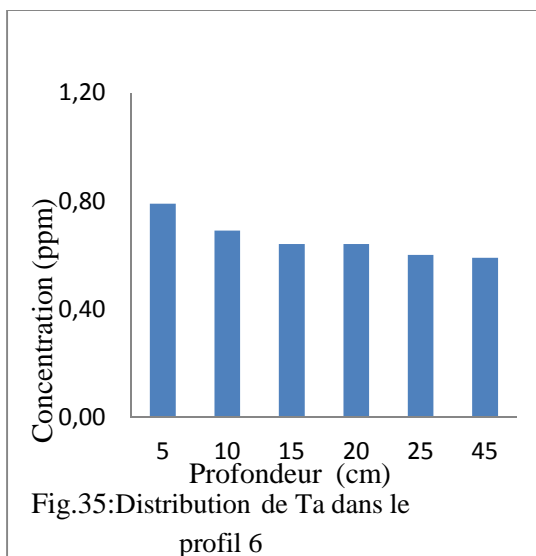
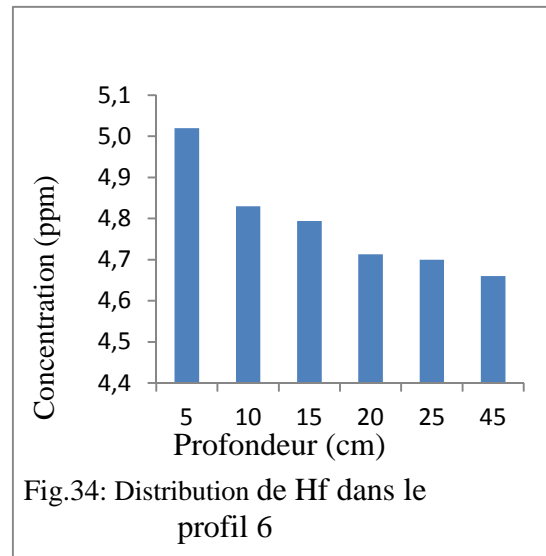
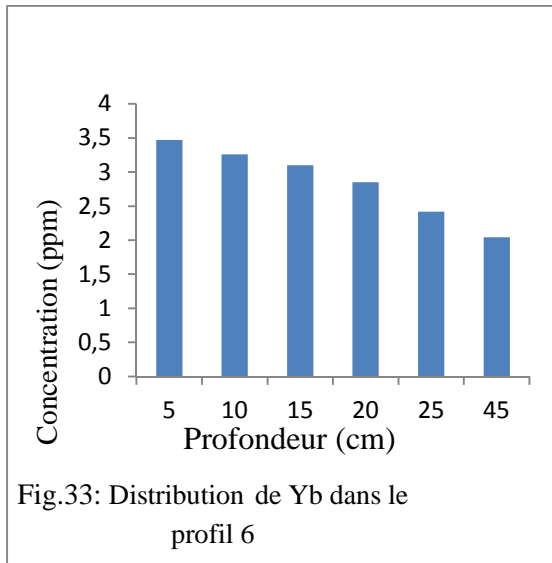
$$\Delta A = A \sqrt{\left(\frac{\sigma_{Ix}}{Ix}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_B}{IB}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_m}{I_m}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_\varepsilon}{I_\varepsilon}\right)^2} \quad (\text{IV.2}).$$

IV.2 Distribution des concentrations de terres rares et du ^{137}Cs dans la zone 6.

Nous avons représenté sur chaque figure ci-dessous la variation de la concentration d'un élément de terre rare afin de comparer les profils de TR entre eux et de comparer leur comportement dans les quatre zones étudiées afin de diagnostiquer l'état du sol dans cette zone dans le but de révéler une relation entre les caractéristiques des distributions verticales et longitudinales des TR avec le processus d'érosion de sol. Nous avons par la suite comparé les profils de TR au profil du ^{137}Cs , dans le but de valider nos observations.

Nous avons opté pour la représentation des distributions verticales sous forme d'histogramme essentiellement, pour pouvoir les comparer au modèle utilisé par la méthode du ^{137}Cs .





La représentation de la variation des concentrations d'un élément de TR avec la profondeur dans la zone 6, montre une allure similaire, nettement décroissante pour l'ensemble des éléments des TR, indiquant que ces éléments se comportent comme une seule entité selon le modèle de la distribution des TR dans le sol [4] ; ces éléments se trouvent sous forme d'oxyde $(TR)O_2$ et $(TR)O_3$ avec un degré d'oxydation +II et +III. En conséquence, nous pouvons déduire que le sol n'est pas perturbé dans cette zone.

La figure 36 donne la variation de l'activité du ^{137}Cs qui présente une allure également décroissante presque exponentielle. Cette allure décroissante est caractéristique de la stabilité du sol dans cette zone.

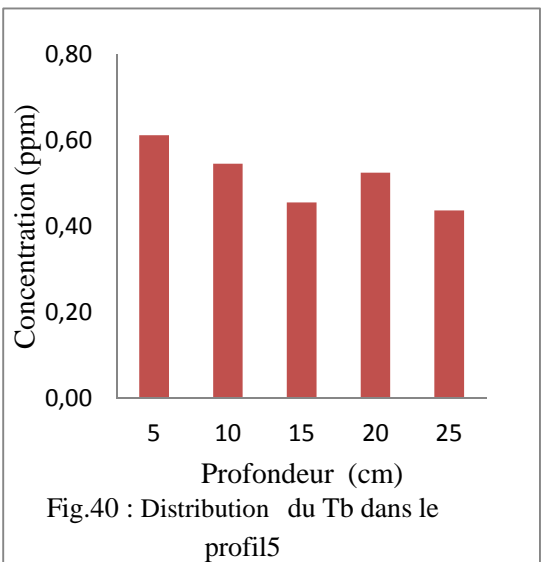
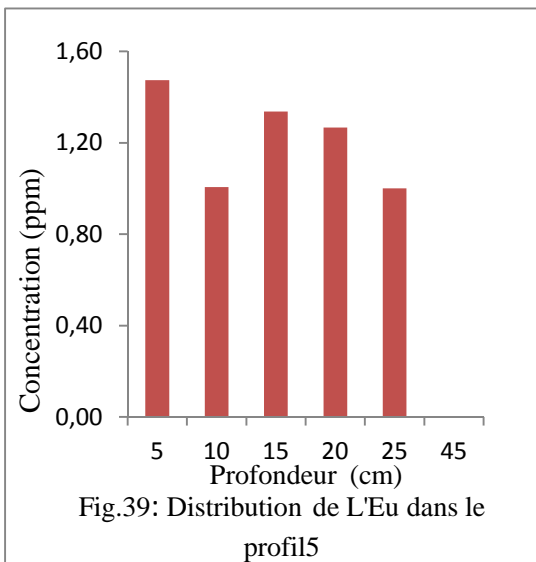
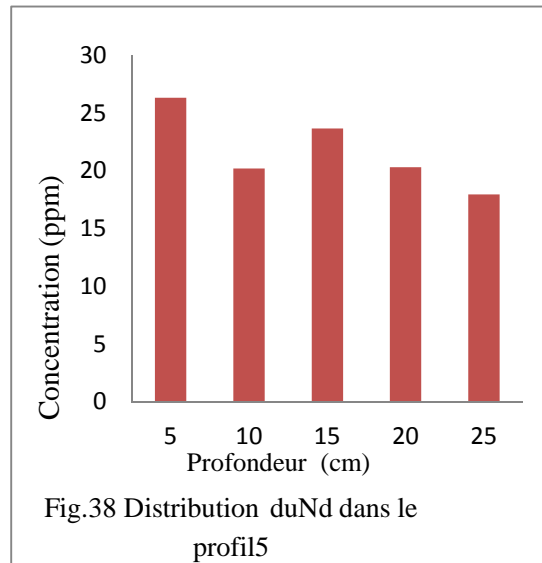
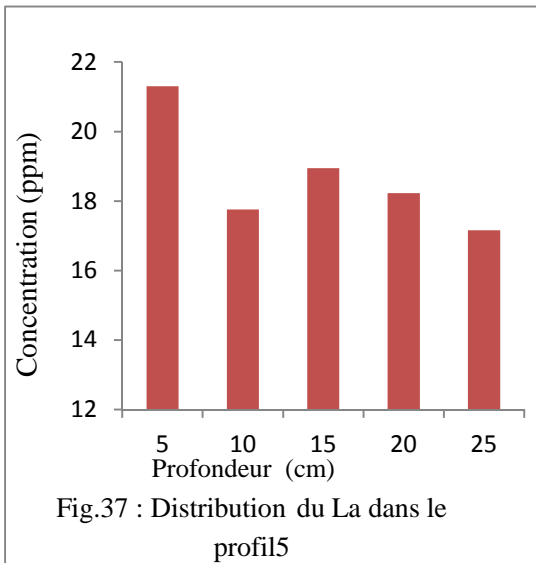
Excepté la variation des concentrations de Ta qui ne présente pas de diminution significative, ceci est due à priori à l'imprécision des concentrations mesurées.

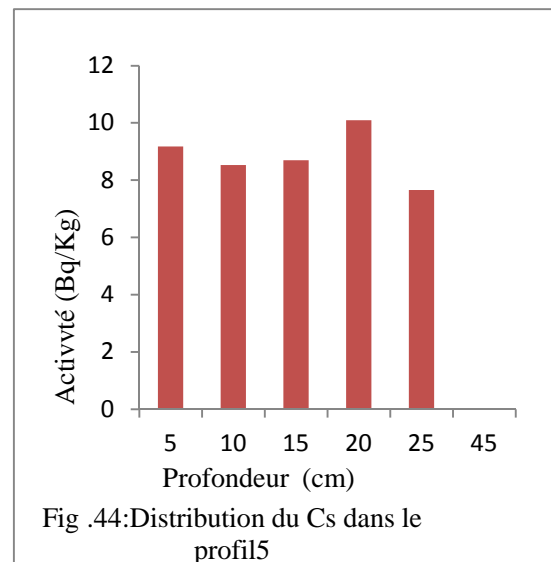
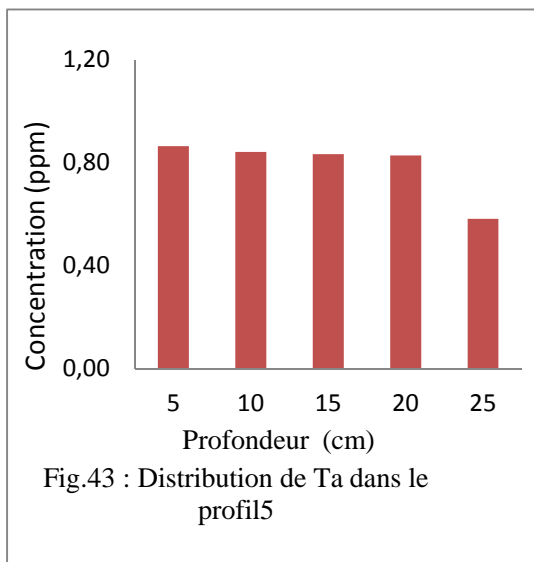
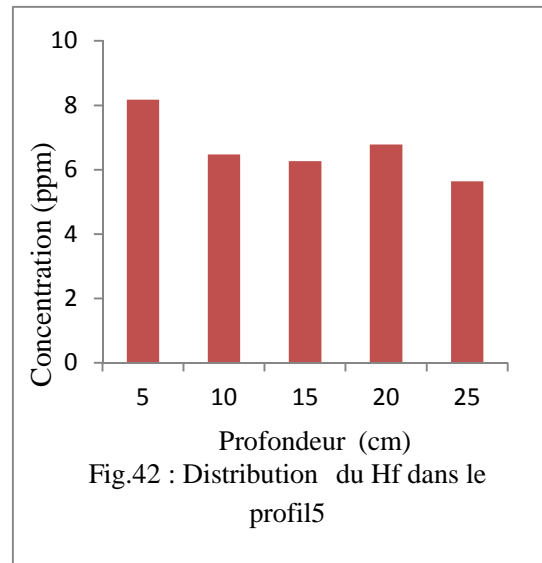
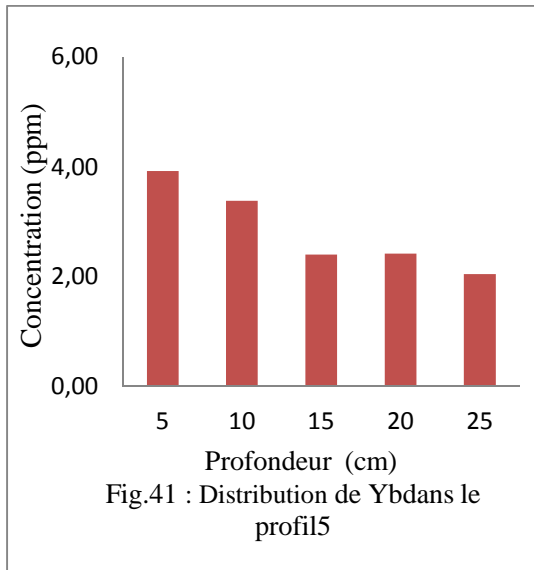
IV.2.1 Distribution des concentrations de terres rares et du ^{137}Cs dans la zone 5.

Comme dans le paragraphe précédent, les figures (39, 40, 41, 42, 43, 45, 46) représentent la distribution de l'ensemble des éléments de TR dans la zone 5, situé en amont du bassin

versant dans une zone de faible pente. L'horizon le plus profond a été utilisé pour comparer les différents horizons entre eux au sein d'un même profil, ou entre différents profils. Nous nous sommes inspirés de la méthode du Césium puis que notre objectif est de mettre en évidence l'influence de mouvement de sol sur les teneurs observées dans un horizon donné.

La région étudiée étant exclusivement réservée à la culture de céréales, la semelle de labour ne dépasse pas 30 à 40 cm. L'horizon 45 cm a été retenu pour établir la comparaison des concentrations des différents horizons du profil de sol.





Dans cette zone le profil de concentration observé dans la zone 6, n'est pas conservé, en effet la variation de la concentration en fonction de la profondeur montre une forme qui s'écarte totalement du modèle de la distribution des terres et du modèle de distribution du ^{137}Cs dans le sol. Cette observation indique une perturbation du sol dans cette zone. Cette perturbation peut se produire suite à deux mécanismes :

1. Les concentrations du sol ont été homogénéisées (diluée) par l'action du labour
2. Nous observons une tendance à l'enrichissement de tous les éléments de terres rares et du ^{137}Cs dans l'horizon superficiel par rapport à l'horizon le plus profond (25cm). La quantité de Cs cumulées disponible dans le sol est ponctuelle et remonte aux années 60, en ce qui concerne les TR, présents dans le sol proviennent tous généralement de l'altération du matériau parentale et éventuellement de sources de contaminations externes. Néanmoins, le site étudié est loin de toute source d'apport de TR à savoir industrie métallurgique, transformation de minerais ou autre ; le stock de TR disponible est alors uniquement d'origine naturel. On peut dans ce cas

considérer que les distributions de TR sont influencées uniquement par des processus pédologiques.

- le Cs comme les TR ne peuvent être desorbés dans les conditions physico-chimiques (acidité, température et pression) de notre sol. Par conséquent cette modification des teneurs du Cs et des TR peut être expliquée par le dépôt de matière du sol chargée de fractions les plus fines du sol riches en terres rares et en ^{137}Cs ; cette zone est située dans une région à faible pente, il s'agit donc d'une zone d'accumulation. Par contre les concentrations du Ta ne montrent aucune variation considérable, ceci confirme l'inexactitude du dosage de cet élément.

IV.2.2 Distribution des concentrations de terres rares et du ^{137}Cs dans la zone 2.

Les figures (44, 45, 46, 47, 48, 49,50) donnent les profils verticaux des concentrations de TR, la figure 51 donne le profil des activités du ^{137}Cs dans la zone 2 à faible pente

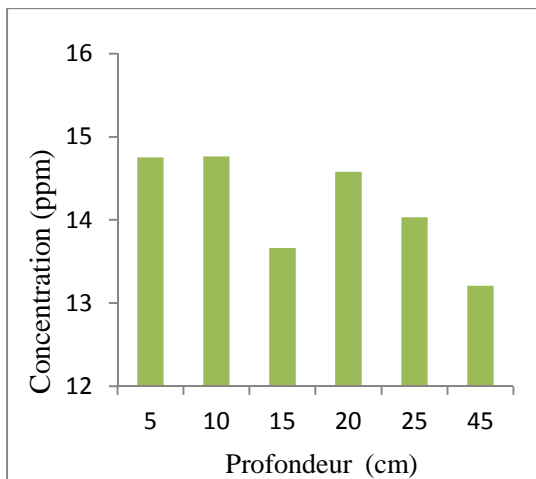


Fig.45 : Distribution du La dans le profil 2

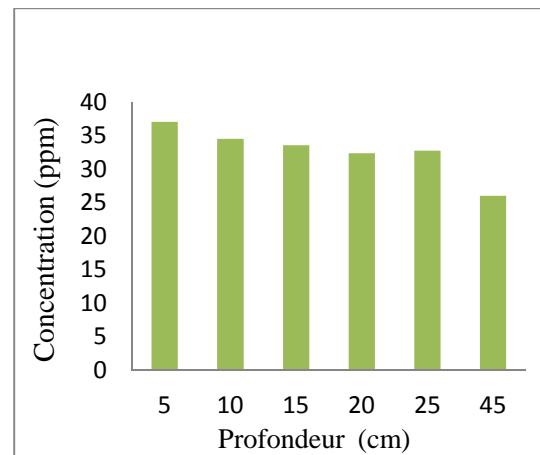


Fig.46 : Distribution du Nd dans le profil 2

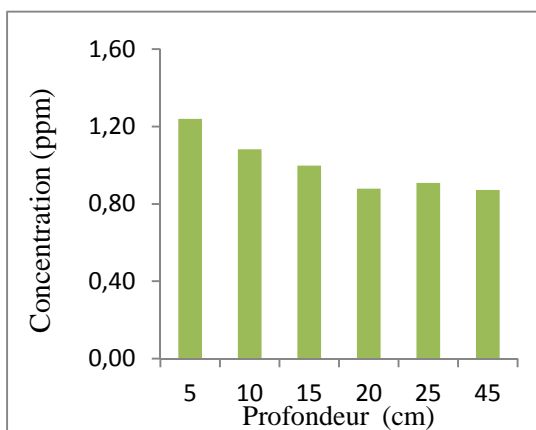


Fig.47 : Distribution de l'Eu dans le profil 2

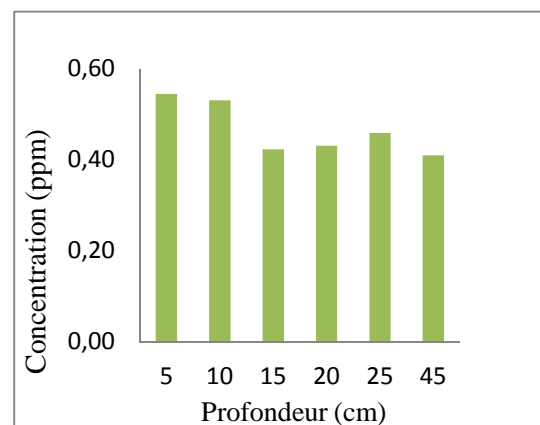
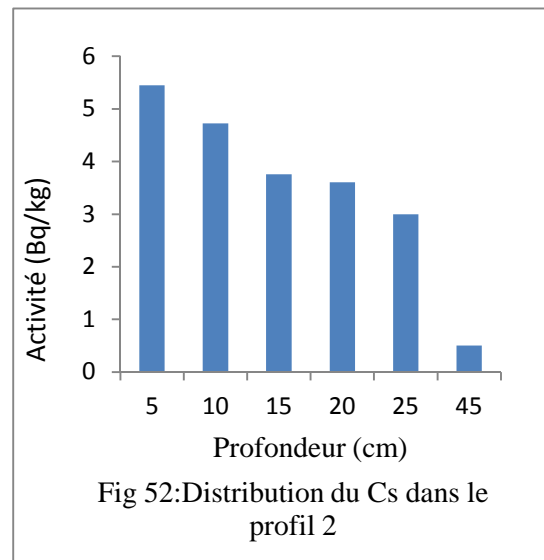
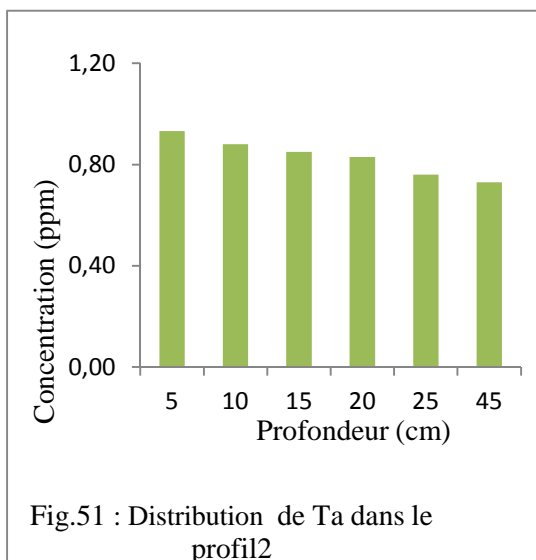
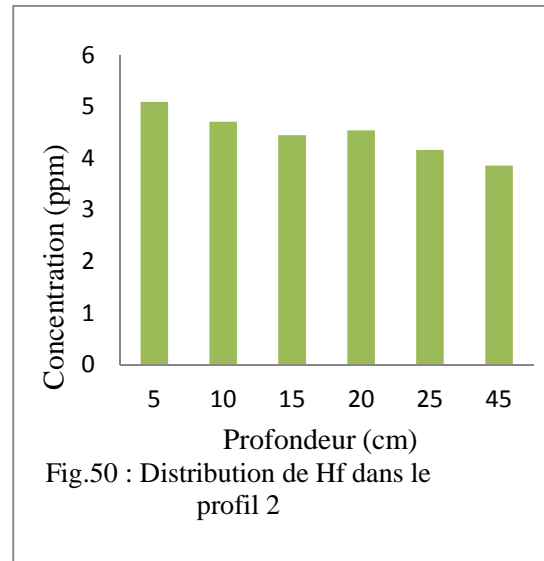
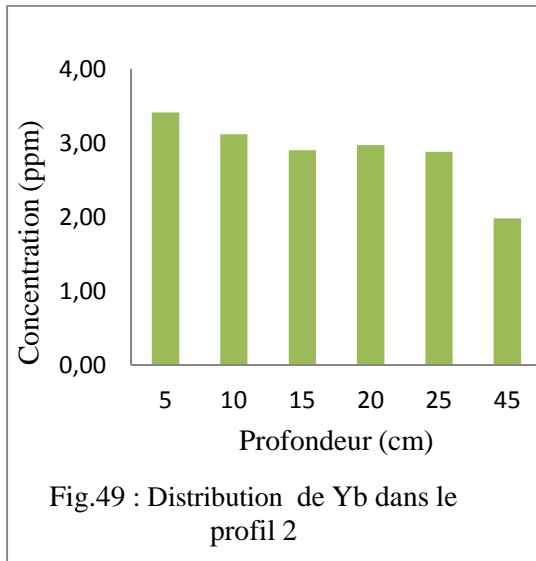


Fig.48 : Distribution de Tb dans le profil 2



L'allure de la distribution de l'ensemble des éléments de TR rare et du Cs est semblable à l'allure enregistrée dans la zone 5. Nous observons un net enrichissement de tous les éléments de TR et du ^{137}Cs indiquant une accumulation de matière provenant des profils amonts. La zone est située sur un replat confirmant le dépôt de matière. Il s'agit donc d'une zone d'accumulation (sédimentation). A l'exception du Ta pour les raisons cités dans les paragraphes précédents.

Le profil du Cs par contre présente une nette similarité avec le profil obtenu dans la zone 6, Néanmoins les activités mesurée dans cette zone jusqu'à l'horizon 25 soit 5,45 Bq/kg en surface dans la zone 2 contre 4,70 Bq/kg dans la zone 6, dans l'horizon 10 nous avons une activité de 4,72 Bq/kg dans la zone 2 contre 4,62 Bq/kg dans la zone 6. Les profils des TR ne présentent aucune ressemblance avec ceux de la zone 6, mais les profils obtenus dans la zone 5 (perturbée) sont conservés dans la zone 2 également perturbés, ceci rejoint les modèle de distribution de TR qui se conserve lors des phases d'érosion et de sédimentation.

IV.2.2 Distribution des concentrations de terres rares et du ¹³⁷Cs dans la zone 1.

Les figures ci-dessous donnent les profils verticaux des concentrations de TR. La figure 60 donne le profil des activités du ¹³⁷Cs dans la zone 1 à forte pente.

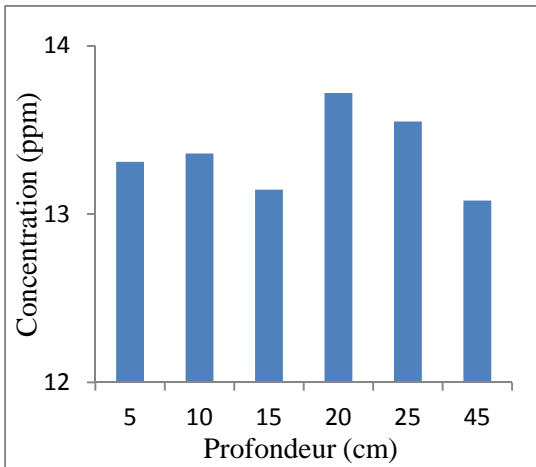


Fig.53 : Distribution de La dans le profil

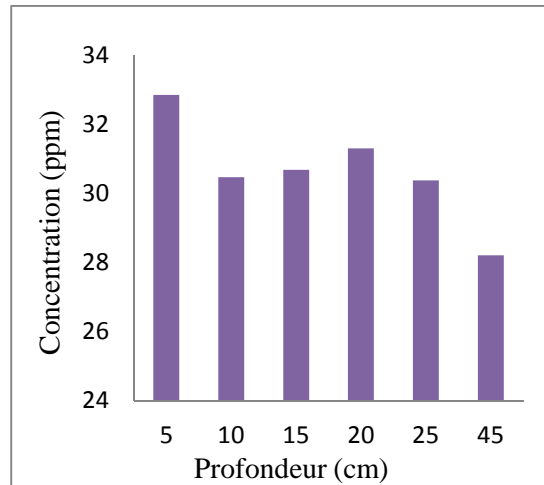


Fig.54 : Distribution de Nd dans le profil

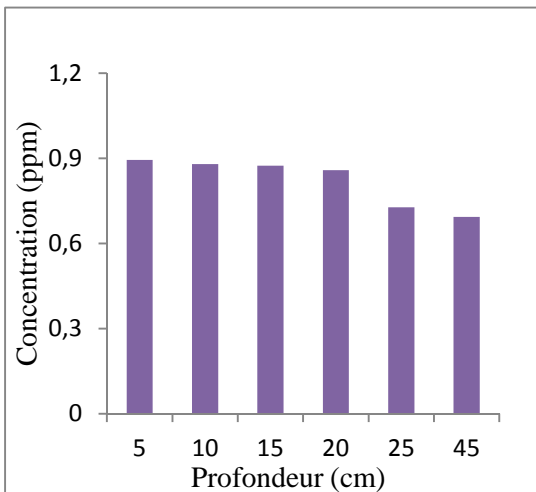


Fig.55 : Distribution de l'Eu dans le profil

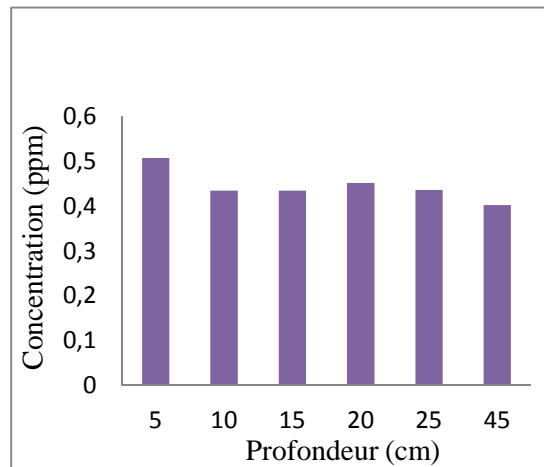
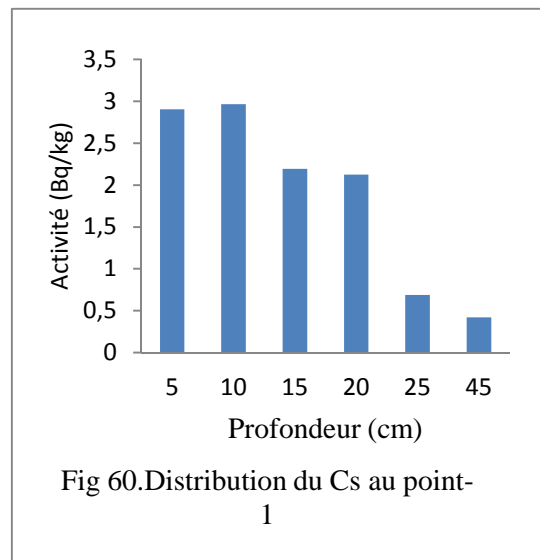
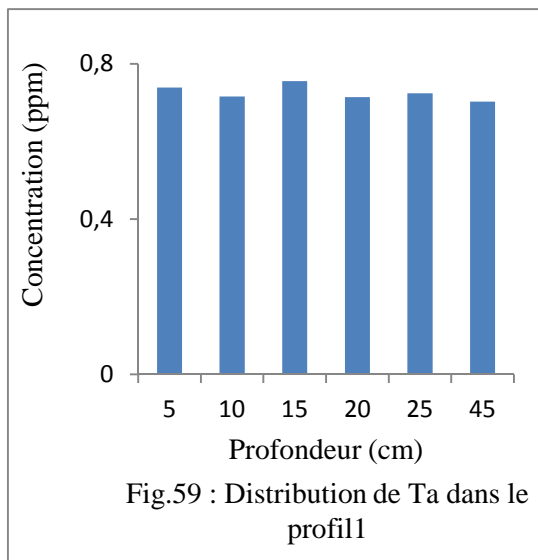
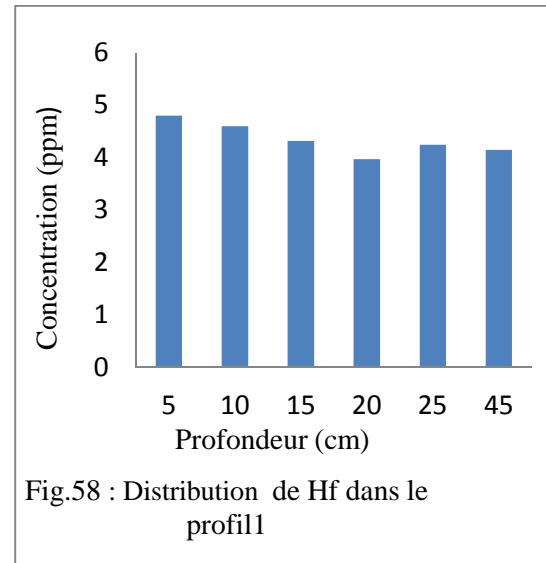
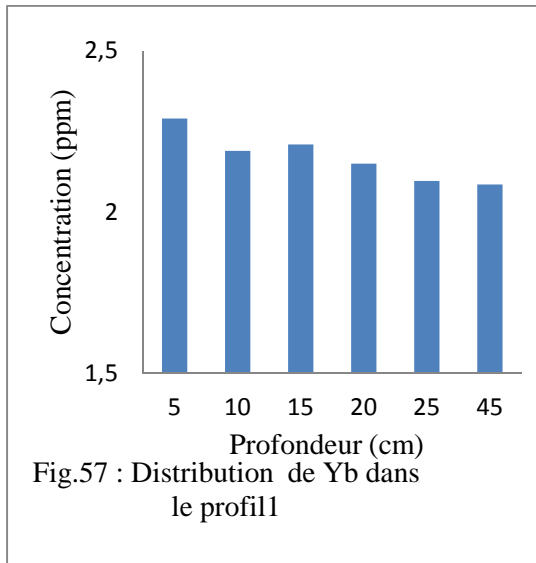


Fig.56 : Distribution de Tb dans le profil

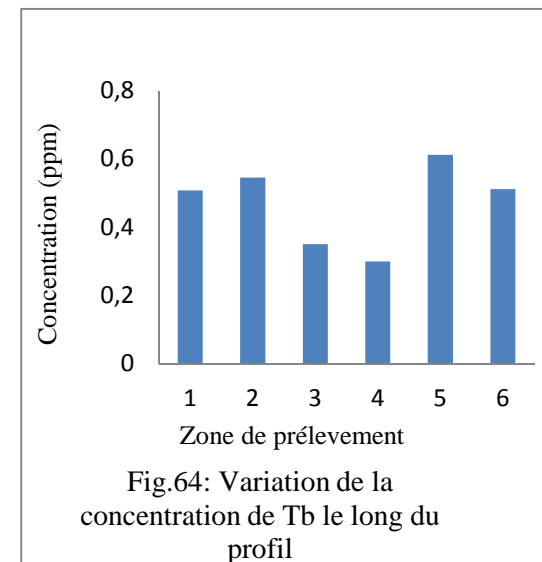
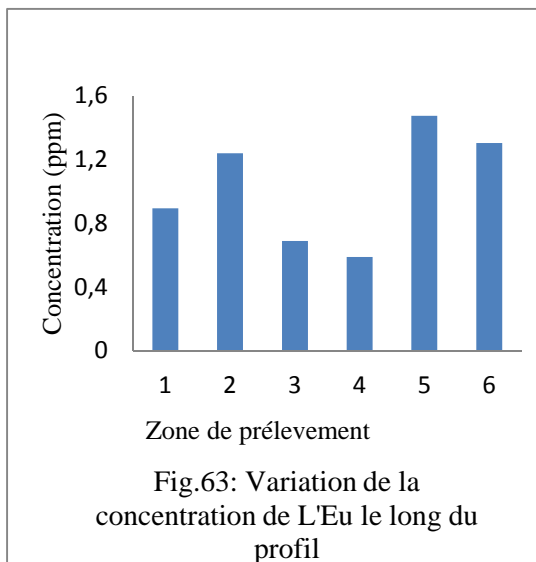
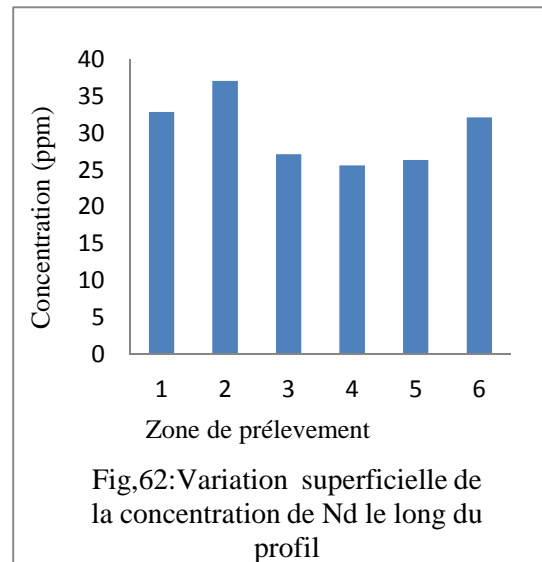
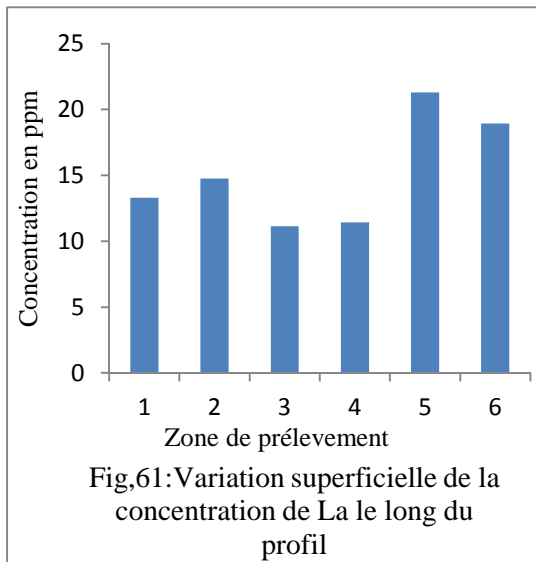


Les distributions présentent une forme quelque et restent similaires aux allures obtenues dans les zones perturbées 2 et 5. Néanmoins nous observons dans cette zone d'une part :

1. Un rapprochement des concentrations superficielles de tous les éléments de TR de celles enregistrées sous la semelle de labour (horizon 45), ainsi qu'une diminution très importantes des activités du ^{137}Cs par rapport aux activités mesurées dans les zones 2, 5 et 6 ; nous renseignent sur la nature très perturbée du sol dans cette région.
2. D'autre part nous constatons un appauvrissement important de tous les éléments de TR et du Cs dans tous les horizons comparés aux concentrations obtenues dans les horizons correspondants dans les zones 5 et 2 qui ont subi un apport de sol des régions situées plus haut. Cette constatation confirme la perturbation du sol dans cette zone. L'appauvrissement de tous les horizons montre un lessivage de sol dans cette région située sur un profil de forte pente au bord de la ravine. On est donc en présence d'une zone qui a subi une érosion de sol.

3. Les profils de TR gardent la même allure que celle obtenue dans les zones 2 et 5 qui ont subi une accumulation, ceci conforte l'hypothèse consistant en l'absence d'apport de TR entropique et en accord avec les modèles de distributions des TR dans le sol ; à savoir que le profil de l'ensemble des TR est conservé pendant les phases d'érosion et d'accumulation.

IV.3 Variation de la concentration superficielle des TR et de l'activité superficielle du Cs le long du profil du bassin versant.



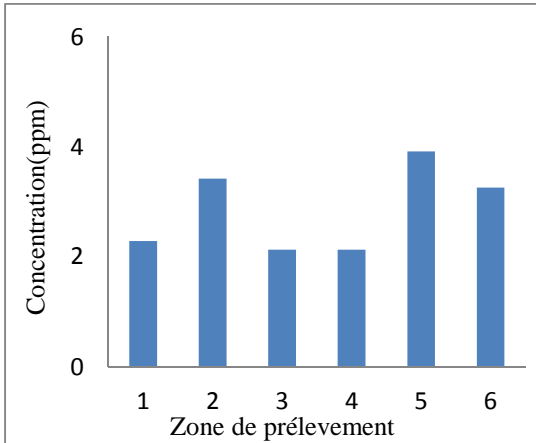


Fig.65:Variation de la concentration de Yb le long du profil

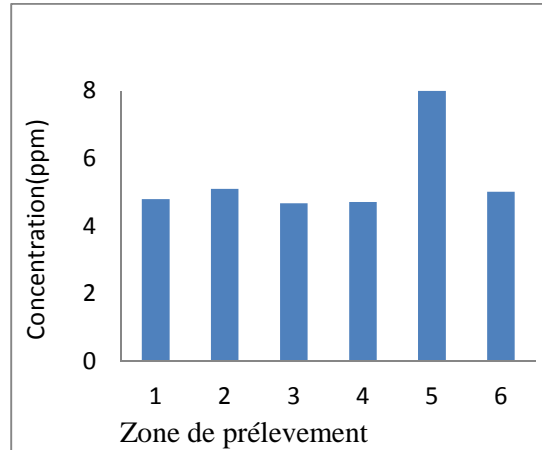


Fig.66:Variation de la concentration de Hf le long du profil

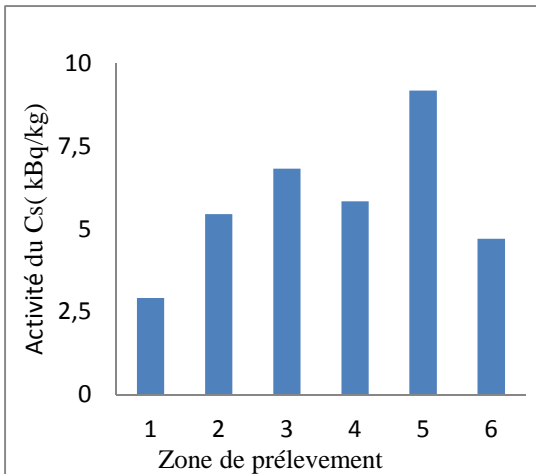


Fig.67 :Variation de l'activité du Cs le long du profil

La variation de la concentration en surface de tous les éléments de terres rares et du ^{137}Cs le long du profil étudié montre un enrichissement de tous les éléments dans les zones de faibles pentes et un appauvrissement dans les zones de fortes pentes.

Conclusion générale

L'érosion des sols constitue une des formes principales de dégradation des sols, en raison de l'importance de ses impacts agronomiques et environnementaux. D'un point de vue agronomique, l'érosion affecte les propriétés physico-chimiques du sol et sa productivité par dégradation de la structure, réduction de la réserve en eau utile, entraînement de matières nutritives et sédimentation en bas de pente. L'érosion hydrique contribue également à la dégradation des eaux de surface en y créant des problèmes de turbidité, de sédimentation et par l'apport de nutriments et de pesticides en quantités excessives pour ce milieu. Le problème peut passer inaperçu pendant des années en raison du caractère diffus du phénomène et de ses manifestations. Les méthodes traditionnelles d'études du processus d'érosion de sol, nécessitent des dispositifs expérimentaux assez encombrants et sont soumises aux impondérables du climat : pour cela les mesures doivent être étalées sur de longues périodes pour obtenir des données qui soient représentatives des tendances à long termes de l'érosion sous les conditions climatiques locales.

Dans ce contexte, l'utilisation de marqueurs persistants apparaît comme une alternative intéressante. Le suivi dans le temps du déplacement de ces marqueurs peut renseigner le chercheur sur l'importance des mouvements de sol et sur l'influence des divers facteurs (sol, topographie, culture, etc.).

Divers isotopes ont été suggérés comme traceurs du processus d'érosion. Parmi ces éléments, le césium-137 s'avère particulièrement intéressant. Dans cette étude nous avons pour but d'examiner l'employabilité des terres rares comme marqueurs de l'érosion hydrique. Pour se faire nous avons orienté cette étude vers deux objectifs principaux :

1. Le premier objectif est d'examiner la possibilité et l'efficacité de l'analyse des éléments de terre rares à l'état de traces dans un sol agricole, par la méthode de l'activation neutronique NAA.

Des échantillons de sol ont été coirradiés avec des échantillons d'un sol standard.

La recherche bibliographique minutieuse menée préalablement, nous a permis de choisir le mode d'irradiation par neutrons thermiques avec un flux de $2,5 \times 10^{13}$ n.cm⁻²s⁻¹ dans un canal du réacteur NOUR de DRARIA pendant 4 heures. Les espèces obtenues après irradiation sont radioactives par émission β^- , chaque isotope radioactif possède son spectre γ particulier, permettant son identification, à partir des activités induites par l'irradiation pour chaque élément de terres rares à savoir ¹⁴⁰La, ¹⁴⁷Nd, ¹⁶⁰Tb, ¹⁵²Eu, ¹⁷⁵Yb, ¹⁸¹Hf, ¹⁸²Ta, nous avons pu déduire le nombre d'atomes de l'élément activé, c'est-à-dire les concentrations recherchées avec une bonne précision de 5% à 7%. Un tel niveau de précision est très acceptable en analyse par activation neutronique (NAA), sauf pour le Ta ; les concentrations mesurées sont inexactes, l'imprécision sur la mesure est due au mauvais choix de la région du spectre où cet élément a été identifié.

La méthode d'analyse par activation neutronique offre aux utilisateurs plusieurs avantages :

- Très bonne précision
- Grande sensibilité

- Non destructive (ne nécessite pas de séparation chimique et par conséquent pas de problèmes de contamination possible avec des éléments traces dus aux réactifs chimiques)
- Multi élémentaires
- Absolument indépendantes des formes chimiques sous lesquelles peut se trouver l'élément recherché, atomes libres ou liés.

Les concentrations mesurées dans tous les échantillons comparées aux valeurs données par des références internationales montrent que notre sol n'est pas riche en terres rares, ceci explique en partie l'absence de l'uranium dans notre sol.

Toutes les concentrations mesurées pour les 7 éléments de terres rares restent dans le même ordre de grandeur que les concentrations données par les références internationales.

2. Le deuxième objectif que nous nous sommes fixé est d'étudier la possibilité de l'utilisation de ces éléments de terres rares comme traceurs de l'érosion de sol à l'instar du Cs.

A cet effet, nous avons exploité les distributions verticales des terres dans chaque zone de prélèvement et nous les avons comparées dans un deuxième temps aux distributions du ^{137}Cs dans chaque région.

Les distributions verticales des 7 éléments de TR montrent une nette décroissance de l'abondance de tous les éléments avec la profondeur dans la zone 6 (stable), ceci rejoint les modèles de distribution de terres rares données par les références.

Dans les zones 2 et 5 (région d'accumulation), le profil de concentration des TR est similaire au profil de concentration dans la zone 1 (zone d'érosion), ce qui est en accord avec les résultats de recherche de plusieurs auteurs [22] et [24]. D'autre part, cette observation montre que les éléments de terres rares se comportent comme une seule entité. Nous avons observé un enrichissement de tous les éléments dans les zones de sédimentation et un appauvrissement dans les zones d'érosion comme pour la méthode du ^{137}Cs .

Les éléments à l'état de traces présents dans les sols proviennent tous de l'altération du matériau parentale et éventuellement de sources de contaminations externes. Néanmoins, le site étudié est loin de toute source d'apport de TR, tels que l'industrie métallurgique, transformation de minerais ou autre. Le stock de TR disponible est alors uniquement d'origine naturel. On peut dans ce cas considérer que les distributions de TR sont influencées uniquement par des processus de mouvement de sol.

Recommandations :

L'exploitation des distributions verticales des terres peut constituer un moyen supplémentaire pour l'identification des zones sujettes au risque de l'érosion hydrique.

Toutes fois, un certains nombre d'améliorations peuvent être apportés :

- Utiliser un carotteur pour éviter toute contamination des échantillons entre eux.
- Prendre des échantillons de surface à des intervalles plus rapprochés soit 2 à 3cm d'intervalle dans la semelle de labour puis à des intervalles plus important 5 à 10cm au dessous de la semelle de labour jusqu'à une profondeur de 1m environ, pour mettre en évidence le caractère décroissant des profils de terres rares.

- Dans une même zone, prendre des échantillons à différentes positions du point de prélèvement principal pour étudier le profil longitudinal.

Cette contribution peut être complétée par l'étude des spectres de tous les éléments de terres rares du Lanthane au lutétium en fonction de la distribution granulométrique du sol dans les différentes zones pour confirmer que la redistribution des terres rares se fait uniquement dans la phase particulaire du sol. Pour ce faire, il serait alors nécessaire de réaliser plusieurs irradiations à des flux et des durées d'irradiation convenables et de choisir un étalon contenant tous les éléments de terres rares.

Enfin, pour quantifier l'érosion générée sur un territoire, plusieurs données sont nécessaires. Il faut intégrer les concepts de l'utilisation du sol, la pédologie, la topographie et les données météorologiques. Les types de pratiques culturales vont également avoir un impact sur la quantité de sédiments produits et les polluants qui peuvent s'y rattacher.

Références bibliographiques

- [1] - Williams, J.R. 1982. Planning research to evaluate the effect of soil erosion on soil productivity. Dans Proc. Workshop on estimating-erosion and sediment yield on rangeland. Agr. Res.
- [2] - Farnworth, E.G., Nichols, M.C., Varen, C.N., Wolfson, L.G., Bosserman, R.W., Hendrix, P.R., Golley, F. B. , Cooley, J.L. 1979. Impacts of sediments and nutrients on biota in surface waters of the United States. U.S. Environmental Protection Agency, Rapport EPA-600/3-79-105, 333 p.
- [3] -Pesant, A.R., Dionne, J.L., Genest, J. 1987. Soil and nutrient losses in surface runoff from conventional and no-till corn systems. Can. J. Soil Sci. 67:835-843.
- [4] -Michaud, A.R. 1987. Soil erodibility indices for southern Quebec soils derived under variable intensity rainfall simulation. M. Sc. Thesis, Macdonald College, McGill University. 131p.
- [5]STEINBERG M. & COURTOIS C. (1976) Le comportement des terres rares au cours de l'altération et ses conséquences. *Bull. Soc. Geol. France* 1, 13-20.
- [6] -Mutchler, C.K., Murphee, C.E., McGregor, K.C. 1988. Laboratory and field plots for soil erosion studies. Dans "Soil erosion research methods", R. La1. Soil and Water Conservation Society. Pp 9-36.
- [7]- McHenry, J.R., Bubenzer, G.D. 1985. Field erosion estimated from ¹³⁷Cs activity measurements. Trans ASAE 28:480-483.
- [8]- UNSCEAR (2000). United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation Report to the General Assembly, Sources and Effects of Ionizing Radiation. Vol I, Annex C, *Exposures from man-made sources of radiation*, 134 p.
- [9]- Van der Stricht S et Jansens A (2001). Radioactive effluents from nuclear power stations and nuclear fuel reprocessing plants in the European Union, 1995-1999. European Commission, Radiation Protection 127.
- [10]- CEFAS (2004). Radioactivity in food and the environment, 2003. RIFE-9, Environment Agency, Environment and Heritage Service, Food Standards Agency, Scottish Environment Protection Agency, Centre for Environment Fisheries and Aquaculture Science.
- [11]- Agalesdes P, Manesse D, Philippe M, Israël F et Robeau D (2000). Inventaire des sources de césium. In: *Le Césium de l'environnement à l'homme*, EDP Sciences, 13-26.

- [12]- Renaud P, Beaugelin-Seiller K, Maubert H et Ledenvic P (1999-a). Les retombées en France de l'accident de Tchernobyl . EDP Sciences, 146 p.
- [13]-Roussel-Debet S et Colle C (2005). Comportement de radionucléides (Cs, I, Sr, Se, Tc) dans le sol : proposition de valeurs de Kd par défaut. *Radioprotection*, 40(2): 203-229.
- [14]- Poinssot C, Baeyens B et Bradbury MH (1999). Experimental and modeling studies of cesium sorption on illite. *Geochim Cosmochim Acta*, 63(19-20): 3217-3227.
- [15]- Rigol A, Vidal M et Rauret G (2002). An overview of the effect of organic matter on soil radiocaesium interaction: implications in root uptake. *J Environ Radioactiv*, 58(2-3): 191-216.
- [16]- Aubert, D., Stille, P., Probst, A., Gauthier-Lafaye, F., Pourcelot, L. & del Nero, M. (2002): Characterization and migration of atmospheric REE in soils and surface waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66, 3339-3350.
- [17]-Tyler, G. & Olsson, T. (2001): Concentrations of 60 elements in the soil solution as related to the soil acidity. *European Journal of Soil Science*, 52, 151-165.
- [18]- Minarik, L., Zigovala, A., Bendl, J., Skrivan, P. & St'astny, M. (1998): The behaviour of rare-earth elements and Y during the rock weathering and soil formation in the Ricany granite massif, Central Bohemia. *Science of The Total Environment*, 215, 101-111.
- [18]- Cao, X., Wang, X. & Zhao, G. (2000): Assessment of the bioavailability of rare earth elements in soils by chemical fractionation and multiple regression analysis. *Chemosphere*, 40, 23-28
- [19]- Wang, Z., Shan, X. & Zhang, S. (2001): Comparison of speciation and bioavailability of rare earth elements between wet rhizosphere soil and air-dried bulk soil. *Analytica Chimica Acta*, 441, 147-156
- [19]- Laveuf, C., Cornu, S. & Juillot, F. (2008): Rare earth elements as tracers of pedogenetic processes. *Comptes Rendus Geosciences*, 340, 523-532.
- [20]- EXLEY R. A. (1980) Microprobe studies of REE-rich accessory minerals: implications for Skye granite petrogenesis and REE mobility in hydrothermal systems. *Earth Planet. Sci.Lett.* 48, 97-110.
- [21]- FLEISCHER M. & ALTSCHULER Z. S. (1969) The relationship of the rare earth composition of minerals to geological environment. *Geochim. Cosmochim. Acta* 33,725-732.
- [22]- McLENNAN S. M. (1989) Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes. In *Geochemistry and mineralogy of rare earth elements*. (éd. Lipin B. R.& McKay G. A.), *Reviews in mineralogy* 21, pp 169-196.
- [23]- HUMPHRIS S.E. (1984) The mobility of the rare earth elements in the crust. In *Rare Earth Element Geochemistry* (éd. P. HENDERSON) Elsevier, Chap. 9, pp. 317-340.

[24]- DUDDY I. R. (1980) Redistribution and fractionation of rare earth and other elements in a weathering profile. *Chem. Geol.* 30,363-381.

Annexe

Algorithmes d'analyse utilisés par le logiciel Genie2000

Il s'agit des différentes procédures utilisées par le logiciel pour localiser les pics, calculer les limites des régions d'intérêt ainsi que pour calculer les surfaces des pics.

1.1. Localisation des pics

Cet algorithme calcule la dérivée seconde sur une plage de canaux définie par l'utilisateur pour identifier le centre des pics (centroïde). Il s'agit de trouver le canal pour lequel la dérivée seconde ss_i est négative. Celle-ci est calculée à partir de la relation suivante :

$$ss_i = \frac{dd_i}{sd_i} \quad (A1.1)$$

Le coefficient dd_i est défini comme par la méthode générale de la dérivée seconde :

$$dd_i = \sum_{j=-k}^{j=k} c_j \times y_{i+j} \quad (A1.2)$$

et son écart type :

$$sd_i = \sqrt{\sum_{j=-k}^{j=k} c_j^2 \times y_{i+j}} \quad (A1.3)$$

avec y_{i+j} : nombre de coups dans le canal numéro $i+j$. Le coefficient c_j est calculé à partir de la formule suivante :

$$c_j = \frac{100 \times (j^2 - cw^2)}{cw^2} \exp\left(\frac{-j^2}{2cw^2}\right) \quad (A1.4)$$

cw étant la largeur à mi-hauteur (en nombre de canaux) divisée par 2,355 obtenue à partir de la courbe d'étalonnage en résolution dans l'intervalle considéré.

Si la dérivée seconde ss_i est inférieure au seuil de sensibilité entré par l'utilisateur, le pic est rejeté. Sinon le pic est conservé et le centre du pic est donné par :

$$Ch = \frac{\sum_i i \times ss_i}{\sum_i ss_i} \quad (A1.5)$$

La somme étant réalisée sur l'ensemble des canaux pour lesquels la dérivée seconde ss_i est négative.

1.2. Détermination des régions d'intérêts

La première étape consiste à tester l'écart entre les centres des pics pour savoir s'il s'agit de multiplets ou de singulets. Chaque pic est comparé à son voisin de droite. Pour que deux pics i et $i + 1$ soient considérés comme formant un multiplet, il faut qu'ils satisfassent la condition suivante [Gen] :

$$C_{i+1} - C_i < n_w W$$

C_{i+1} : centre du pic $i+1$ en énergie (A1.6)

C_i : centre du pic i en énergie

W : largeur à mi-hauteur du pic i en énergie obtenue à partir de la courbe d'étalonnage en résolution, multipliée par le rapport entre la largeur à mi-hauteur exacte de la déconvolution (module du logiciel GENIE2000 qui fournit pour chacun des pics sa largeur à mi-hauteur) et la largeur à mi-hauteur de la courbe d'étalonnage en résolution.

n_w : paramètre sans dimension fixé par l'utilisateur correspondant à l'écart maximal entre deux pics pour considérer que deux pics forment un multiplet.

Une fois cette opération réalisée, il faut déterminer les régions d'intérêt, c'est-à-dire calculer les limites sur l'axe des énergies d'un candidat pic. Pour ce faire, on se place de part et d'autre du centre du pic et on fait une somme sur gamma de canaux, en se déplaçant sur le spectre jusqu'à ce que la somme soit la plus petite possible. On a alors trouvé les limites de la région d'intérêt.

Pour ce faire, il faut tout d'abord calculer la largeur à mi-hauteur du pic à partir de la courbe d'étalonnage en résolution. Si cette largeur à mi-hauteur X est inférieure ou égale à 5, la valeur de X sera de 5 ; sinon X sera égale au plus petit nombre impair supérieur à la largeur à mi-hauteur. On va ensuite chercher à trouver la plus petite valeur de la somme

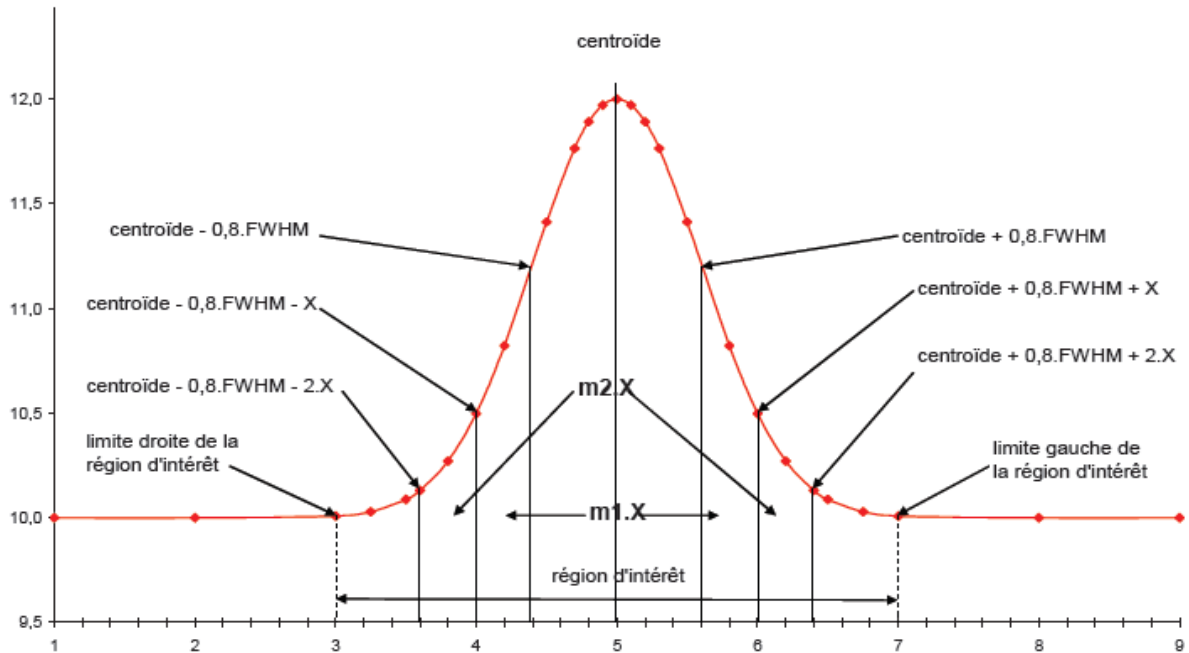
$$m = \frac{\sum_i y_i}{X} \quad (A1.7)$$

où y_i représente le taux de comptage dans le canal i .

Pour la limite gauche de la région d'intérêt, la somme m est calculée avec i variant de $0,8 \times \text{FWHM} - X$ à $0,8 \times \text{FWHM}$ (voir fig A1-1). La deuxième somme se fait avec i allant de $0,8 \times \text{FWHM} - 2 \times X$ à $0,8 \times \text{FWHM} - X$ et ainsi de suite avec FWHM largeur à mi-hauteur d'une gaussienne. Chacune des sommes est comparée et on s'arrête lorsque la plus petite valeur de m est trouvée. On se trouve alors à une distance $0,8 \times \text{FWHM} - k \times X$. Cette valeur doit être inférieure à $n_L \times W$ (n_L étant la largeur à mi-hauteur maximale pour la limite gauche entrée par l'utilisateur et W la largeur à mi-hauteur du pic) et supérieur au début du spectre plus $(X-1)/2$. La limite gauche de la région d'intérêt est alors $0,8 \times \text{FWHM} - (k-1) \times X$.

Pour la détermination de la limite droite de la région d'intérêt, la procédure est identique

sauf que la première somme est effectuée pour i variant de $0,8 \times \text{FWHM}$ à $0,8 \times \text{FWHM} + X$. La valeur pour laquelle la somme est la plus petite doit être supérieure à $n_R \times W$ (où n_R est la largeur à mi-hauteur maximale pour la limite droite entrée par l'utilisateur) et inférieure à la fin du spectre moins $(X - 1)/2$. La limite droite de la région d'intérêt est alors $0,8 \times \text{FWHM} + (k' - 1) \times X$.



1.3. Calcul de la surface des singulets

La surface nette d'un pic est calculée comme étant la somme du nombre de coups à l'intérieur de la région d'intérêt diminuée du nombre de coups dus au fond continu sous le pic à l'intérieur de la même région d'intérêt:

$$S = G - B$$

S : aire nette du pic

G : nombre de coups totaux à l'intérieur d'une région d'intérêt

B : fond continu

En général pour les analyses de spectres, le fond continu est estimé par la méthode en escalier. Les limites droites et gauches de la région d'intérêt ne sont pas reliées par une droite mais par une succession de marches en escalier dont la hauteur varie au fur et à mesure que l'on se rapproche de la limite gauche de la région d'intérêt (voir Fig A1- 2).

La valeur du taux de comptage du fond continu est alors égale à:

$$B = \sum_{i=1}^N \left[\frac{B_1}{n} + \frac{(B_2 - B_1)}{nG} \sum_{j=1}^i y_j \right] \quad (\text{A1.8})$$

y_i : nombre de coups totaux dans le canal i

G : nombre de coups totaux dans la région d'intérêt

N : nombre de canaux dans la région d'intérêt

n : nombre de canaux sélectionnés par l'utilisateur permettant de calculer le fond

continu de chaque côté de la région d'intérêt

B1 : somme des coups du fond continu, à gauche de la région d'intérêt, dans l'intervalle n

B2 : somme des coups du fond continu, à droite de la région d'intérêt, dans l'intervalle n

L'évaluation du bruit de fond continu sous un pic dépend directement du nombre de coups du fond continu dans les régions situées à droite et à gauche de la région d'intérêt. Il faut donc que l'utilisateur choisisse de façon adéquate le nombre de canaux sur lequel B1 et B2 vont être calculés. Le bruit de fond dépend aussi du nombre total de coups à l'intérieur de la région d'intérêt et par conséquent des limites de celle-ci. Ainsi un mauvais étalonnage en résolution peut conduire à une mauvaise détermination des limites de la région d'intérêt et à une mauvaise estimation de la surface des pics.

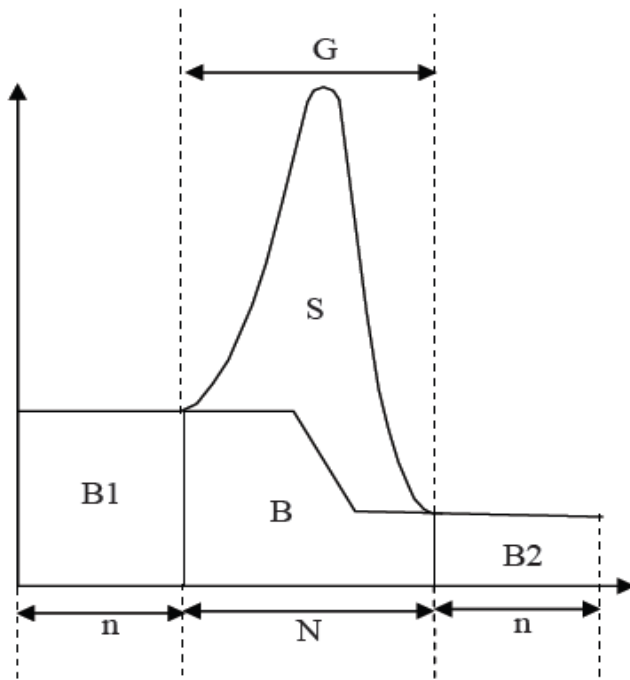


Figure A1- 2 : Illustration d'un pic avec un fond continu en escalier

La surface d'un pic dépend de la valeur du nombre total de coups dans la région d'intérêt et de la valeur du bruit de fond continu dans la même région. En supposant que les deux variables ne sont pas corrélées, l'incertitude totale sur la surface des singlets est obtenue par la somme quadratique de l'incertitude sur le fond continu et de l'incertitude sur le nombre total de coups dans la région d'intérêt:

$$\sigma_S = \sqrt{\sigma_B^2 + \sigma_G^2} \quad (\text{A1.9})$$

L'équation [A1-8] peut-être réécrite sous la forme:

$$B = \frac{N}{n} B_1 + \frac{(B_2 - B_1)}{nG} \sum_{i=1}^N P_i$$

(A1.10)

Avec :

(A1.11)

$$P_i = \sum_{j=1}^i y_j$$

Ainsi le fond continu dépend de quatre variables indépendantes : B₁, B₂, G et P_i.

L'incertitude sur le fond continu s'écrit alors:

$$\sigma_B^2 = \left(\frac{\partial B}{\partial B_1}\right)^2 \sigma_{B_1}^2 + \left(\frac{\partial B}{\partial B_2}\right)^2 \sigma_{B_2}^2 + \left(\frac{\partial B}{\partial G}\right)^2 \sigma_G^2 + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial B}{\partial P_i}\right)^2 \sigma_{P_i}^2$$

(A1.12)

Le calcul des dérivées partielles donne :

$$\frac{\partial B}{\partial B_1} = \frac{N}{n} - \frac{\sum_{i=1}^N P_i}{nG}$$

(A1.13)

$$\frac{\partial B}{\partial B_2} = \frac{\sum_{i=1}^N P_i}{nG}$$

(A1.14)

$$\frac{\partial B}{\partial G} = -\frac{B_2 \sum_{i=1}^N P_i}{nG^2}$$

(A1.15)

$$\frac{\partial B}{\partial P_i} = \frac{B_2 - B_1}{nG}$$

(A1.16)

Les désintégrations radioactives suivant une loi de Poisson, la variance est égale à la valeur moyenne. On a alors les relations :

$$\sigma_{B_1}^2 = B_1$$

$$\sigma_{B_2}^2 = B_2$$

$$\sigma_G^2 = G$$

$$\sigma_{P_i}^2 = P_i$$

En injectant les relations [A1-12] à [A1-16] dans l'équation [A1-9], on obtient l'incertitude sur la surface nette du pic:

$$\sigma_s = \sqrt{G + \frac{1}{(nG)^2} \left[\left(nG - \sum_{i=1}^N P_i \right)^2 B_1 + \left(\sum_{i=1}^N P_i \right)^2 B_2 + (B_2 - B_1)^2 \left(\sum_{i=1}^N P_i \right)^2 \left(\frac{1}{G} \right) + \frac{1}{\sum_{i=1}^N P_i} \right]} \quad (\text{A1.18})$$

L'incertitude sur la surface nette du pic dépend du nombre total de coups dans la région d'intérêt, du nombre de coups dans chacun des canaux composant la région d'intérêt, ainsi que du nombre de coups du fond continu de part et d'autre de la région d'intérêt.

1.4. Calcul de la surface des multiplets

Pour calculer la surface des multiplets, le logiciel ajuste les pics, c'est-à-dire qu'il cherche à ajuster un modèle mathématique de gaussienne avec les différents points constituant le pic. Ainsi la surface sera donnée par la surface théorique de la gaussienne dont les paramètres vont être ajustés pour lisser au mieux les pics constituant le multiplet. Pour réaliser ceci, on utilise la méthode des moindres carrés. On suppose qu'il existe une fonction F telle que :

$$F(x_i, \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m) = y_i \quad (\text{A1.19})$$

où x_i est le numéro de canal, y_i le nombre de coups dans le canal x_i et α_i les paramètres du modèle servant à ajuster la fonction. La grandeur :

$$\chi^2 = \sum W_i [Y_i - F(x_i, \alpha_i)]^2 \quad (\text{A1.20})$$

doit être minimale.

Avec W_i : poids de l'ième point dans la région d'intérêt

Y_i nombre de coups dans le canal i après soustraction du fond continu

Pour que la valeur χ^2 soit minimale, il faut réaliser la condition $\frac{\delta \chi^2}{\delta \alpha} = 0$ quelque soit α .

$$F(x_i) = h \exp \left[\frac{(x_i - E)^2}{Z^2} \right] \quad (\text{A1.21})$$