

UNIVERSITE MOULAY ISMAIL
FACULTE DES SCIENCES
MEKNES



=====●=====

THESE

Présentée pour obtenir le grade de
DOCTEUR

Discipline : Physique

Spécialité : Physique de la matière et du rayonnement

Par ;

Abdelhai RAHMANI

=====●=====

**ANALYSES ELEMENTAIRES PAR FLUORESCENCE DE
RAYONS X - APPLICATION A LA GEOCHIMIE ET AUX
SCIENCES DE L'ENVIRONNEMENT**

Soutenue le 9 Mars 2002

Devant le jury :

M. HADDAD	Professeur, à la Faculté des Sciences, Meknès.	Président
F. BENYAÏCH	Professeur, à la Faculté des Sciences, Meknès	Rapporteur
S. FAKHI	Professeur à la Faculté des Sciences Ben M'Sik Sidi Outhman Casablanca.	Rapporteur
A. SABIR	Professeur à la Faculté des Sciences, Kénitra.	Rapporteur
M. BOUNAKHLA	Docteur és Science, Cadre Supérieur au CNESTEN	Examineur
A. SAADANE	Professeur, à la Faculté des Sciences, Meknès.	Examineur

A la mémoire de mon père

A ma mère

A Nabila, mon épouse

A mes frères et ma sœur

A tous ceux qui ont un esprit libre

« Je n'ai rien d'autre à offrir que du sang, un dur
labeur, des larmes et de la sueur. »

Churchill, House of commons, Mai 1940

Remerciements

Ce travail a été effectué sous la direction de Monsieur le Professeur F. Benyaïch au sein de l'U.F.R. : Physique des Interactions Ondes Matières (P.I.O.M.) à la Faculté des Sciences de Meknès.

Je remercie Monsieur le Professeur F. Benyaïch, instigateur de cette Thèse. C'est grâce à ses encouragements et ses conseils que j'ai pu mener à bien le travail présenté dans ce mémoire.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance profonde au Professeur M. Bounakhla, Docteur ès Science et Cadre Supérieure au Centre National de l'Energie les Sciences et les Techniques Nucléaires, pour l'accueil qu'il m'a réservé au sein de son équipe, et pour avoir mis à ma disposition tous les moyens pour achever ce travail dans les meilleurs conditions. Je le remercie aussi pour l'honneur qu'il m'a fait en participant au jury de ce travail.

Ma reconnaissance s'adresse aussi à Monsieur le professeur E. Bilal, Directeur de Recherche au CNRS et Chef du Département GENERIC (Géochimie, ENvironnement, Ecoulements, Réacteurs Industriels, Cristallisation) à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne France, pour son accueil et sa complète disponibilité sur tous les plans malgré ses nombreuses activités.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Messieurs J. J. Gruffat et J. Moutte de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne, qui ont dirigé les parties WD-XRF et ICP-AES de ce travail, je les remercie pour leurs conseils constants et avisés.

J'associe à ces remerciements tout le personnel du LAERI au CNESTEN pour son accueil et son aimable collaboration tout au long de ce travail.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur le Professeur M. HADDAD responsable de l'U.F.R. P.I.O.M., qui m'a fait l'honneur d'avoir accepté de présider le jury de ce travail.

Je remercie vivement Monsieur A. Sabir Professeur à la Faculté des Sciences de Kénitra et Monsieur S. Fakhi Professeur à la Faculté des Sciences Ben M'Sik Sidi Outhman Casablanca pour l'intérêt et le soin qu'ils ont apporté à l'évaluation de ce mémoire et pour l'honneur qu'ils m'ont fait en participant au jury de ce travail.

Je remercie également Monsieur A. Saâdane, Professeur, à la Faculté des Sciences, Meknès, pour sa collaboration dans l'étude géochimique et de m'avoir fait l'honneur de faire partie du jury de ce travail.

Il m'est agréable de remercier tous les collègues doctorants que j'ai côtoyé pendant toutes ces années, pour l'ambiance détendue et amicale qu'ils ont su créer et pour l'esprit collectif qu'ils ont pu développer par la création de l'Association des Jeunes Chercheurs – Meknès.

Enfin, ma très grande reconnaissance pour celles qui ont partagé mes joies et mes peines, ma très chère mère et mon adorable épouse.

Résumé

Les travaux réalisés dans ce mémoire, présentent les performances analytiques des spectromètres de fluorescence X à dispersion d'énergie (ED-XRF), installés au Centre National de l'Energie, des Sciences et des Techniques Nucléaires, Rabat, Maroc. Configurés autour d'un détecteur à semi-conducteurs Si(Li), ces spectromètres sont couplés à deux systèmes d'excitation : excitation par sources radioactives (^{55}Fe , ^{109}Cd et ^{241}Am) et celle utilisant un tube à rayons X avec un montage d'excitation secondaire (cible secondaire Mo et Cu).

L'analyse quantitative des spectres, est réalisée à l'aide du programme de déconvolution AXIL, en adoptant la méthode d'émission-transmission à irradiateur mono-élémentaire, comme procédure quantitative pour la correction des effets d'auto-absorption.

Les résultats de la calibration des spectromètres à dispersion d'énergie sur des échantillons étalons de l'Agence International de l'Energie Atomique (AIEA), montrent que ces techniques dans les configurations expérimentales actuellement installées, permettent de retrouver les valeurs certifiées avec une précision de 6% pour les éléments majeurs et 10 à 20% pour les éléments en traces. De même, ils permettent de couvrir une gamme étendue d'éléments de l'Aluminium au Thorium avec une sensibilité optimale (quelques ppm).

Les mêmes échantillons standards, ont fait l'objet d'analyses par fluorescence X à dispersion de longueur d'onde (WD-XRF) d'une part et par spectrométrie d'émission atomique à source plasma couplée par induction (ICP-AES) d'autre part. Ces analyses ont été effectuées au centre SPIN (Sciences des Processus Industriels et Naturels), Département GENERIC (Géochimie, ENvironnement, Ecoulements, Réacteurs Industriels, Cristallisation) à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne France. L'inter-comparaison des résultats obtenus, a confirmé la fiabilité des spectromètres à dispersion d'énergie, comme elle a mis en évidence la complémentarité des trois techniques utilisées.

Ces trois techniques (ED-XRF, WD-XRF et ICP-AES) ont été appliquées dans l'analyse des échantillons d'intérêt géologique tels que les roches magmatiques de Saghro occidental de l'Anti-Atlas, ainsi que des échantillons d'intérêt environnemental tels que les sédiments et les sols irrigués par les eaux de l'Oued Boufekrane (Meknés).

Table des matières

<i>Introduction Générale</i>	1
Chapitre I : Interactions rayonnements - matière. Aspects théoriques	6
I - Introduction	7
II - Interactions rayonnements - matière	7
II-1 Cas des particules chargées	7
II-1-1 Pertes d'énergie électroniques	7
II-1-2 Pertes d'énergie nucléaires	8
II-2 Cas des ondes électromagnétiques	9
II-2-1 Effet photoélectrique	9
II-2-2 Phénomènes de diffusion	10
II-2-2-1 Diffusion Compton	10
II-2-2-2 Diffusion Rayleigh.....	11
II-2-3 Création de paires.....	11
II-2-4 Diffraction des rayonnements	12
II-2-5 Atténuation d'un faisceau de photons	13
III Principe d'émission de rayons X	15
III-1 Rayons X caractéristiques.....	15
III-1-1 Transitions radiatives et non radiatives	15
III-1-2 Rendement de fluorescence	17
III-1-3 Transition Coster-Kronig.....	19
III-2 Fond continu	19
IV Les différents modes d'ionisation	21
IV-1 Ionisation par des protons.....	21
IV-2 Ionisation par radiations électromagnétiques	23
IV-3 Comparaison entre les différents modes d'ionisation	24
Chapitre II : Techniques d'analyse par Fluorescence de Rayons X	27
Partie A : Fluorescence de Rayons X à Dispersion d'Energie (ED-XRF)	28
I - Introduction	28
II - Aspect instrumental de la technique ED-XRF	28
II-1 préparation des échantillons :.....	28
II-2 Systèmes de production de rayons X	29
II-2-1 Sources radioactives.....	29
II-2-2 Système d'excitation secondaire	31
II-3 Système de détection et de comptage	33
II-3-1 Détection des rayons X	33
II-3-1-1 Principe de fonctionnement	33
II-3-1-2 Résolution du détecteur.....	34
II-3-1-3 Efficacité du détecteur	35
II-3-2 Chaîne électronique d'acquisition.....	38
II-3-3 Spectre de rayons X	39
II-3-4 Calibration de la chaîne.....	39
II-3-5 Limites de détection	40
III - Analyse qualitative	41
IV - Analyse quantitative	41
IV - 1 Intensité de fluorescence primaire.....	41

IV - 2 Calcul de l'intensité de fluorescence primaire	44
IV - 3 Correction de l'auto-absorption	45
IV - 4 Etalonnage en sensibilité	47
V - Performances de EDXRF	49
Partie B : Fluorescence de Rayons X à Dispersion de longueur d'onde (WD-XRF)...	49
I - Introduction.....	49
II - Principe et instrumentation.....	49
II-1 Spectromètre à dispersion de longueur d'onde.....	49
II-1-1 Principe de fonctionnement	50
II-1-2 Tube à rayons X	51
II-1-3 Collimateurs	53
II-1-4 Cristal analyseur.....	53
II-1-5 Détecteurs.....	55
II-1-5-1 Détecteur à scintillations.....	55
II-1-5-2 Compteur proportionnel à flux gazeux	56
II-2 Préparation des échantillons.....	57
II-2-1 Préparation des perles	57
II-2-2 Préparation des pastilles.....	57
II-3 Analyse quantitative.....	58
II-3-1 Expression générale de l'intensité de fluorescence primaire [].....	58
II-3-1-1 Cas des échantillons épais.....	60
II-3-1-2 Cas des cibles minces.....	60
II-3-2 Effets de matrice	61
II-3-2-1 Effet granulométrique	61
II-3-2-2 Effet d'absorption [14].....	62
II-3-2-3 Effet de fluorescence secondaire [14].....	64
II-3-3 Correction des effets de matrice.....	65
II-3-4 Courbes d'étalonnage.....	67
II-4 Sensibilité de WD-XRF	68
Chapitre III : Contrôle de la qualité analytique et inter-comparaison	70
I - Introduction.....	71
II - Contrôle de la qualité analytique	71
II-1 Précision des mesures	71
II-2 Justesse des mesures	75
II-2-1 Analyse par ED-XRF.....	77
II-2-2 Analyse par WD-XRF.....	79
II-2-3 Analyse par ICP-AES	79
III - Inter-comparaison des techniques d'analyse utilisées	80
IV - Conclusion.....	81
Références.....	82
Chapitre IV : Analyse des échantillons d'intérêt géologique et environnemental....	83
I - Introduction.....	84
II - Etude Géochimique des roches magmatiques	84
II-1 Localisation des sites étudiés	84
II-2 Etude géochimique de l'association magmatique de la boutonnière précambrienne de Bouskour.....	85
II-2-1 Analyse géochimique	86

II-2-1-1 Diagramme A.F.M.	86
II-2-1-2 Diagrammes de Harker	87
II-2-2 Etude statistique des résultats	88
II-3 Etude géochimique des roches magmatiques de Kalaat M'gouna	91
II-3-1 Matrice de corrélation	92
II-3-2 Classification hiérarchique ascendante	94
III Evaluation des teneurs en métaux lourds des sédiments et des sols irrigués par l'oued Boufekrane	97
III-1 Sites de prélèvements.....	97
III-2 Résultats et discussion	98
III-2-1 Corrélations entre les éléments chimiques	102
III-2-2 Classification hiérarchique ascendante.....	105
III-2-3 Etude des métaux lourds.....	106
III-3 Comparaison des résultats d'analyse des deux campagnes	109
V - Conclusion	111
Références.....	113
Conclusion générale.....	114
Annexes	117
Annexe 1 : Traitement des Pics d'Echappement	118
Annexe 2 : Traitement des Pics d'Empilement.....	120
Annexe 3 : Description du programme AXIL	122
Annexe 4 : Classification Hiérarchique Ascendante	131

Introduction Générale

Depuis toujours, l'homme a cherché à mieux connaître les objets qui l'entourent, il n'a disposé que de ses yeux pour caractériser la morphologie d'un objet. Avec la découverte des microscopes optiques et leur développement, un certain nombre de renseignements sur la structure des matériaux ont été obtenus. Le développement continu des techniques optiques, a donné naissance aux méthodes spectroscopiques. De façon générale, une technique spectroscopique a pour principe d'irradier un corps et de voir quelles sont les conséquences de cette radiation sur ce corps.

Les interactions des rayonnements électromagnétiques ou corpusculaires avec la matière, conduisent à l'éjection de particules secondaires très diverses (Figure 1). Selon la nature et l'énergie du rayonnement incident, ces interactions peuvent être de type atomique ou nucléaire : les interactions qui affectent le cortège électronique des atomes cibles, conduisent à l'émission d'électrons et de rayons X alors que celle qui affectent les noyaux se traduisent par l'émission des rayons γ et de particules.

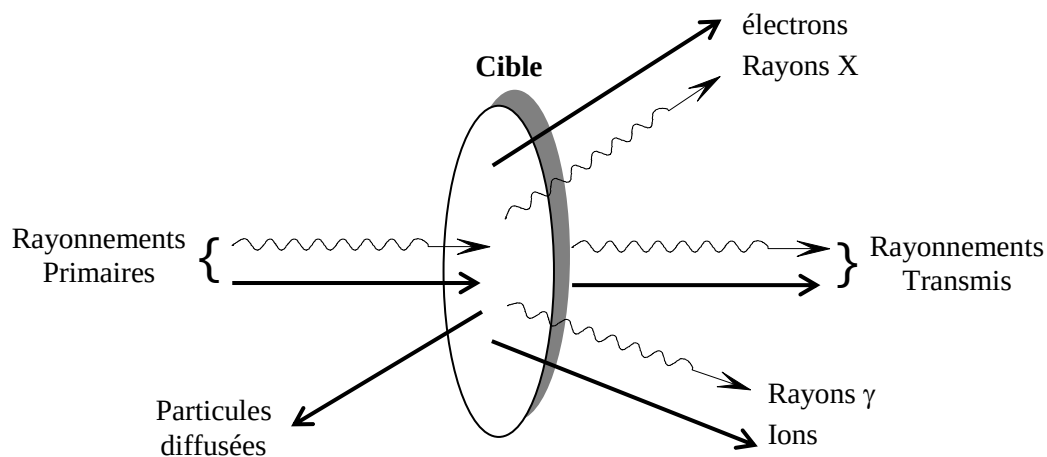


Figure 1 : Les différentes interactions entre rayonnement et matière qui sont à la base des méthodes d'analyses.

La maîtrise des produits des interactions rayonnements-matière a conduit à une véritable floraison de techniques d'analyse. Ces méthodes physiques sont toutes basées sur les propriétés des interactions de la matière avec des rayonnements électromagnétiques, allant du visible aux rayons gamma, ou avec des particules chargées (électrons, ions ...). Parallèlement aux développements technologiques dans les domaines des matériaux et de l'électronique, ces techniques font appel à des rayonnements de longueur d'onde de plus en plus courte, c'est à dire d'énergie de plus en plus élevée, qui permettent d'accéder à des structures de plus en plus profondes de la matière. On est passé ainsi de l'utilisation du rayonnement visible, à l'ultraviolet, puis à celui des rayons X, et enfin aux rayons gamma (Tableau 1).

Les méthodes spectroscopiques les plus couramment rencontrées sont : la spectroscopie infrarouge (IR), la spectrophotométrie ultraviolet-visible, la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN), et la spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE). Selon la technique mise en jeu, les spectres enregistrés fournissent des informations sur la structure des différents groupement

atomique qui représentent la signature d'une molécule donnée sur les plans chimiques, stœchiométriques et cristallographiques.

Tableau 1 : Les différents domaines spectraux utilisés

λ	Domaine de fréquence	Phénomène physique
<25 cm	Fréquences radio, RMN, RPE	orientation des spins dans les champs magnétiques
<400 μm	Micro-ondes, radar	rotations moléculaires, IR lointain
<3 μm	Infra rouge	vibrations moléculaires
<800 nm	Visible	transitions électroniques "de valence" des atomes et molécules
<400 nm	UV	transitions électroniques "de valence" des atomes et molécules
≈ 1 nm	Rayons X	transitions électroniques des couches internes
≈ 0.1 nm	Rayons gamma	Noyau

Ces interactions peuvent être exploitées de différentes façons :

- En EMISSION : l'appareil excite la matière et mesure le rayonnement que celle-ci émet.
- En ABSORPTION : l'appareil émet un rayonnement et mesure son absorption par la matière.
- En FLUORESCENCE : la matière est excitée par un rayonnement électromagnétique et réémet une onde électromagnétique.

A partir des années 30, l'utilisation de faisceau de neutron a donné naissance aux techniques nucléaires d'analyse multiélémentaire avec la première publication annonçant l'analyse par activation neutronique (NAA). Cette technique d'analyse repose sur la mesure des raies γ provenant des radio-isotopes formés par bombardement neutronique de la cible.

Le phénomène de la production de rayons X sous l'impact d'un faisceau de particules a été observé dès 1912. Pourtant, il a fallu attendre les années 60 pour l'employer à des fins analytiques. Depuis, la spectrométrie par fluorescence X a pris son essor, avec l'apport des goniomètres, le développement de détecteurs de rayons X à semi-conducteurs, la disponibilité de petits accélérateurs et l'avènement d'ordinateurs. Le perfectionnement continu des spectromètres d'une part et le développement de la théorie d'émission par fluorescence X de l'autre part, ont permis à cette technique d'entrer dans l'ère de l'analyse industrielle. En 1970, Johansson a développé une technique qu'il dénomme PIXE (Particle Induced X-ray Emission) : Emission de Rayons X Induite par des Particules chargées ; le principe de base de cette technique, consiste à capter les rayons X caractéristiques émis par un objet lorsqu'il est placé dans le faisceau d'un accélérateur de particules.

La spectrométrie par fluorescence X est subdivisée en deux techniques principales :

- ❖ Fluorescence X à dispersion de longueur d'onde WD-XRF (Wave-length Dispersive X-Ray Fluorescence).

- ❖ Fluorescence X à dispersion d'énergie ED-XRF (Energy Dispersive X-Ray Fluorescence).

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la fluorescence X à dispersion d'énergie (ED-XRF) en étudiant les performances des spectromètres installés au Centre National d'Energie des Sciences et des Techniques Nucléaires (CNESTEN) à Rabat. Les résultats de la calibration de ces spectromètres sur des échantillons standards de l'Agence International de l'Energie Atomique (AIEA) et ceux du Bureau de la communauté de références (BCR), ont été comparés aux résultats d'analyse des mêmes échantillons standards d'une part avec le spectromètre de fluorescence X à dispersion de longueur d'onde et d'autre part avec le spectromètre d'émission atomique à source plasma couplée par induction (ICP-AES). Ces analyses ont été effectuées au centre SPIN (Sciences des Processus Industriels et Naturels), Département GENERIC (Géochimie, ENvironnement, Ecoulements, Réacteurs Industriels, Cristallisation) à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne France. Afin d'apprécier l'exactitude des mesures, les concentrations mesurées par chacune des trois techniques utilisées (ED-XRF, WD-XRF et ICP-AES), ont été comparées statistiquement aux valeurs de référence.

Ces trois techniques (ED-XRF, WD-XRF et ICP-AES) ont été appliquées dans l'analyse des échantillons d'intérêt géologique tels que les roches magmatiques de Saghro occidental de l'Anti-Atlas, ainsi que des échantillons d'intérêt environnemental tels que les sédiments et les sols irrigués par les eaux de l'Oued Boufekrane (Meknés).

L'étude géochimique des roches magmatiques prélevées dans l'association magmatique de la boutonnière précambrienne de Bouskour et Kelâat M'gouna de Saghro occidental a pour objectifs : La confirmation des études cartographiques et pétrographiques, réalisées sur les mêmes faciès dans un cadre purement géologique qui sort de notre domaine de compétence. Les données analytiques recueillies, ont été traitées à l'aide d'outils mathématiques pour essayer de mettre en évidence leurs propriétés et structures internes. Ainsi la matrice de corrélation a été calculée, comme on a utilisé un algorithme de classification hiérarchique ascendante (C.A.H) pour regrouper et reconstituer les différentes familles de roches analysées.

L'oued Boufekrane prend sa source dans la cause Moyen-Atlasique à l'Ouest d'Elhajeb. Ce cours d'eau est utilisé pour l'irrigation de diverses cultures et couvre les besoins en eau potable d'une partie des populations rurales. Il est devenu aujourd'hui un exutoire des eaux usées domestiques et industrielles, de certaines quartiers de l'agglomération de Meknès. Ces activités causent la pénétration des contaminants inorganiques dans les sols. Les contaminants inorganiques les plus nocifs sont les métaux lourds. Par conséquent, l'évaluation des teneurs en métaux lourds dans les sédiments et les sols irrigués par les eaux de l'Oued Boufekrane, qui a fait l'objet de la deuxième application de la fluorescence X dans ce travail, est d'un grand intérêt.

L'exploitation rationnelle des techniques spectroscopiques par fluorescence X nécessite une bonne connaissance des phénomènes physiques, régissant les processus des

interactions rayonnement-matière, la production, l'absorption et la fluorescence des rayons X. Ces phénomènes ainsi que les paramètres qui les décrivent (Coefficient d'atténuation, section efficace de photo-ionisation, rendement de fluorescence...) sont exposés dans le premier chapitre.

Le second chapitre est consacré à la description détaillée des spectromètres de fluorescence X à dispersion d'énergie à excitation par les sources radioactives et à excitation secondaire du CNESTEN. Nous présentons aussi la procédure quantitative utilisée (Emission transmission) pour la correction des effets d'absorption, la calibration en sensibilité des spectromètres et le calcul des intensités par le code AXIL. Dans ce chapitre, nous présentons aussi l'aspect instrumental de la technique d'analyse par fluorescence X à dispersion de longueur d'onde, aussi bien que les résultats de la calibration du spectromètre SRC 3400 en adoptant la méthode des coefficients alpha comme procédure quantitative pour corriger les effets de matrice.

Le troisième chapitre est consacré au contrôle de la qualité analytique des mesures effectuées par ED-XRF, WD-XRF et ICP-AES. Ceci a permis d'évaluer la précision et l'exactitude de chacune des techniques utilisées par l'analyse des échantillons standards de références de l'AIEA (Agence Internationale de l'Energie Atomique) et ceux du BCR (Community Bureau of References), et en effectuant une intercomparaison des résultats d'analyses de ces mêmes échantillons standards obtenus par ces trois techniques.

Dans le quatrième chapitre, nous présentons deux applications de la fluorescence X dans les domaines de la géochimie et l'environnement. Les échantillons d'intérêt géologique correspondent à des roches magmatiques de Saghro occidental de l'Anti-Atlas, alors que les échantillons d'intérêt environnemental sont des sols et des sédiments prélevés le long du cours d'eau de l'Oued Boufekrane (Meknés).

En fin de chaque chapitre se trouve une bibliographie qui s'y rapporte.

**Chapitre I : Interactions
rayonnements - matière. Aspects
théoriques**

I – Introduction

Les techniques d'analyse par fluorescence X reposent sur l'émission des rayons X lors des interactions particules-atomes cibles. La connaissance du processus de production des rayons X ainsi que les phénomènes physiques qui l'accompagnent, est indispensable pour l'établissement d'une relation entre le nombre de rayons X caractéristiques d'un élément identifié dans une cible et sa concentration. Ces phénomènes physiques dépendent de la nature et l'énergie des radiations primaires et de la composition de la cible.

II – Interactions rayonnements - matière

II-1 Cas des particules chargées

Au cours de la pénétration d'un faisceau énergétique de particules chargées dans un échantillon, plusieurs interactions peuvent avoir lieu avec les atomes cibles. Selon la nature et l'énergie des particules incidentes, ces interactions peuvent être de types Coulombiennes, électroniques ou nucléaires, elles exercent une force de freinage sur les ions incidents qui subissent des pertes d'énergie. Ces pertes gouvernent le pouvoir de pénétration des particules dans la matière et sont la somme de deux contributions : Les pertes d'énergie électroniques et les pertes d'énergie nucléaires. Les pertes d'énergie peuvent s'exprimer sous différentes formes:

$$\frac{dE}{dx} \text{ eV/\AA}, \quad \frac{1}{\rho} \frac{dE}{dx} \text{ eV/(\mu g/cm}^2\text{)}.$$

Par commodité d'usage, la section efficace de freinage ou pouvoir d'arrêt ε est exprimée par :

$$\varepsilon = \frac{1}{N} \frac{dE}{dx} \text{ (eV/cm}^2\text{)}, \quad (\text{I- 1})$$

où N est la densité atomique de la cible.

II-1-1 Pertes d'énergie électroniques

Elle est due essentiellement aux interactions Coulombiennes entre les particules incidentes et le nuage électronique des atomes cibles. Durant ces interactions les ions transfèrent leur énergie aux électrons, La quantité d'énergie ainsi transférée est déterminée par le pouvoir d'arrêt électronique donné par la relation de Bethe [1] :

$$\left(\frac{dE}{dx} \right)_e = NZ_2 \frac{4\pi Z_1^2 e^2}{m_e V_1^2} \ln \left(\frac{2m_e V_1^2}{I} \right) \text{ (eV/\AA)}. \quad (\text{I- 2})$$

Z_1 et Z_2 sont respectivement les numéros atomiques du projectile et de la cible, V_1 est la vitesse de projectile, I est l'énergie moyenne d'ionisation des électrons des atomes cibles ($I \approx 10 Z_2$ eV) et N est la densité atomique de l'échantillon.

Le pouvoir d'arrêt est proportionnel au carré du numéro atomique du projectile et inversement proportionnel à l'énergie de ce dernier ; en effet comme il est indiqué sur la

figure (1-1) la section efficace de freinage des particules alpha d'énergie E dans l'aluminium, est quatre fois plus grande que celle associée aux protons d'énergie E/4.

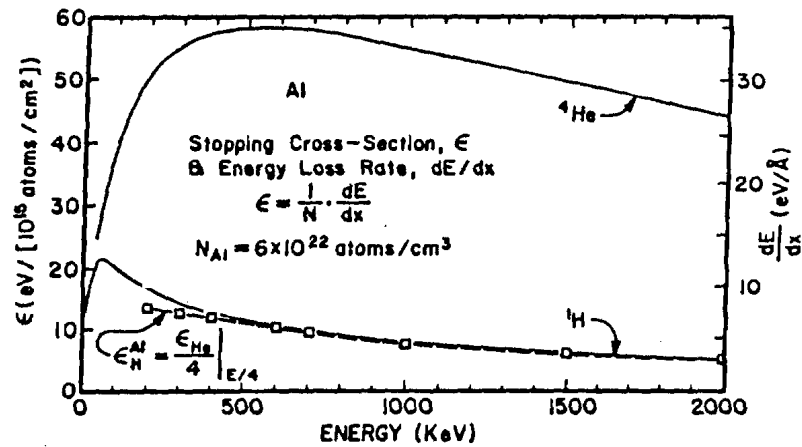


Figure I-1: Variation du pouvoir d'arrêt de particules α et de protons dans une matrice d'Aluminium [1].

II-1-2 Pertes d'énergie nucléaires

En traversant la matière, le faisceau d'ions transfère aussi de l'énergie sous forme Coulombienne aux noyaux des atomes cibles par l'intermédiaire d'une multitude de diffusions à faibles angles. La perte d'énergie nucléaire est donnée par la section efficace de freinage nucléaire ε_n dont l'expression est donnée par [1]:

$$\varepsilon_n = \left(\frac{1}{N} \frac{dE}{dx} \right)_n = \frac{\pi^2}{2} Z_1 Z_2 e^2 a \frac{M_1}{M_1 + M_2} \quad (\text{eV cm}^2), \quad (\text{I-3})$$

Où a est le rayon d'écran de Thomas-Fermi, M_1 et M_2 sont respectivement les masses du projectile et de la cible, Z_1 et Z_2 sont leurs numéros atomiques.

La section efficace de freinage totale est la somme des deux contributions : électronique ε_e et nucléaire ε_n . Ces deux contributions, comme il est illustré dans la figure (I-2), dépendent de l'énergie du projectile. Ainsi à haute énergie [0.1-1 MeV] les pertes d'énergie électroniques sont prépondérantes et la section efficace électronique ε_e présente un pic à l'énergie E_3 puis décroît quand l'énergie augmente. Pour les faibles énergies [0.1-10 keV] comprise entre E_1 et E_2 les pertes d'énergie nucléaires sont dominantes.

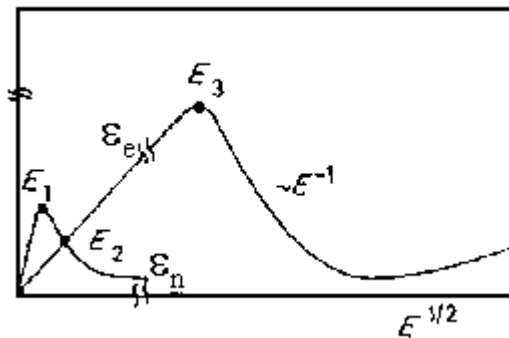


Figure I-2 : Variation des sections efficaces électronique ε_e et nucléaire ε_n en fonction de l'énergie du projectile [2]

La section efficace de freinage est une grandeur additive. D'après la loi de Bragg la perte d'énergie dans un milieu composé de différents types d'atomes, est la somme des pertes correspondantes aux éléments qui le constituent, pondérées proportionnellement à leur abondance dans le composé.

$$\varepsilon^{A_mB_n} = m\varepsilon^A + n\varepsilon^B, \quad (\text{I- 4})$$

où ε^A et ε^B sont respectivement les sections efficaces de freinage des éléments A et B du composé A_mB_n , m est l'abondance de A dans A_mB_n et n est l'abondance de B dans A_mB_n .

La perte d'énergie gouverne le pouvoir de pénétration des ions dans la matière. Ainsi, on peut évaluer le parcours d'une particule, d'énergie initiale E_0 , pour une énergie E à partir de la relation :

$$X(E) = \int_{E_0}^E \left(\frac{dE}{dx} \right)^{-1} dE. \quad (\text{I- 5})$$

On définit la profondeur de pénétration R comme la distance parcourue par le faisceau de particules chargées avant qu'elles ne perdent complètement leur énergie. Cette profondeur dépend de la composition de la cible.

$$R = \int_{E_0}^0 \left(\frac{dE}{dx} \right)^{-1} dE. \quad (\text{I- 6})$$

II-2 Cas des ondes électromagnétiques

Lorsque les rayonnements électromagnétiques (Rayons X ou γ) pénètrent dans la matière, plusieurs types d'interactions peuvent avoir lieu. Les photons incidents peuvent être absorbés par les atomes cibles : c'est l'effet photoélectrique, comme ils peuvent être déviés de leur trajectoire incidente avec modification de leur énergie : c'est la diffusion Compton. Ils peuvent également être déviés sans modification de l'énergie : c'est la diffusion Rayleigh. Pour des photons très énergétiques (quelques MeV), il peut y avoir le processus de création de paires électron-positron (e^-, e^+)

II-2-1 Effet photoélectrique

Découvert en 1887 par Hertz et expliqué en 1905 par Einstein, l'effet photoélectrique est le résultat de l'absorption totale de l'énergie $h\nu$ d'un photon monoénergétique par un électron lié d'une couche atomique. Si l'énergie du photon est suffisante, elle pourra éjecter l'électron de l'atome (figure I-3) avec une énergie cinétique E.

$$E \cong h\nu - E_x, \quad (\text{I- 7})$$

où E_x représente l'énergie de liaison de la couche x.

L'effet photoélectrique est l'unique phénomène responsable de l'ionisation des atomes, il ne peut avoir lieu que si l'énergie du photon incident est supérieure ou égale à l'énergie de liaison de l'électron sur son orbite.

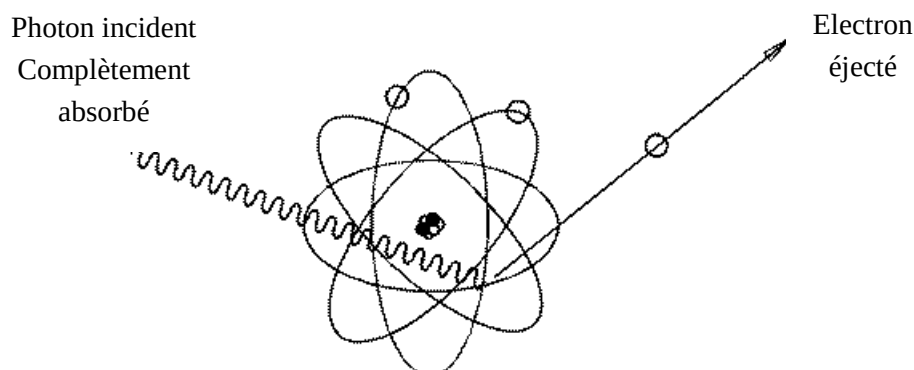


Figure I-3 : Schéma synoptique de l'effet photoélectrique.

II-2-2 Phénomènes de diffusion

II-2-2-1 Diffusion Compton

Connue aussi par la diffusion inélastique ou incohérente, l'effet Compton provient de l'interaction de la radiation incidente avec les électrons faiblement liés d'un atome cible. Le photon incident est dévié de sa trajectoire et possède une énergie plus faible que l'énergie initiale (Figure I-4).

En faisant appel à la conception corpusculaire du rayonnement électromagnétique et en se basant sur les lois de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement, l'énergie du photon diffusé à un angle θ est donnée par :

$$E' = \frac{E}{1 + 1.957 \cdot 10^{-3} (1 - \cos \theta) E}, \quad (\text{I-8})$$

où E et E' sont respectivement les énergies de la radiation incidente et diffusée, elles sont exprimées en keV.

L'intensité des photons diffusés dépend de l'angle de diffusion. Elle présente un minima pour un angle compris entre 90 et 100° [3]. Ceci doit être pris en compte dans l'installation des spectromètres pour optimiser la géométrie afin d'améliorer la sensibilité dans les analyses par fluorescence X.

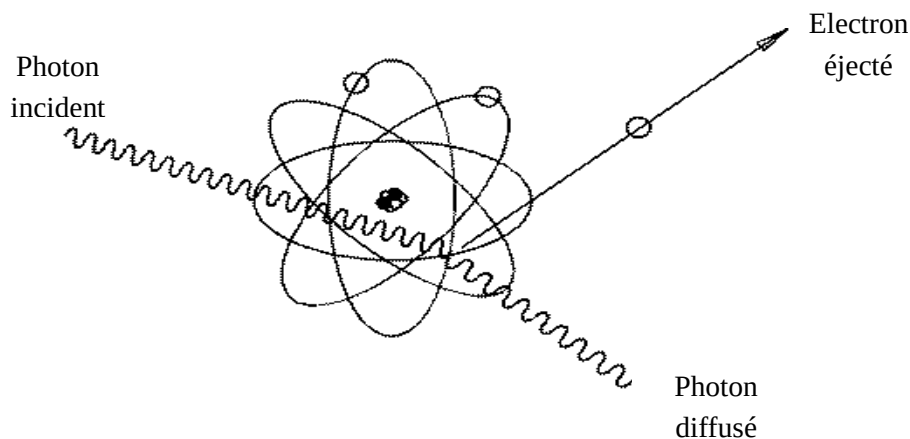


Figure I-4 : Schéma synoptique de l'effet Compton.

II-2-2-2 Diffusion Rayleigh

Elle résulte de l'interaction des photons avec les électrons internes fortement liés dont l'ionisation ou l'excitation est impossible. Les photons incidents sont diffusés avec la même énergie mais avec une corrélation angulaire aléatoire par rapport à la direction incidente. Ce mode d'interaction fait intervenir le caractère ondulatoire du rayonnement électromagnétique.

La figure (I-5) illustre les contributions relatives exprimées en pourcentage des divers modes d'interaction onde électromagnétique-matière en fonction de l'énergie des photons pour différentes cibles. Pour les faibles énergies et pour des éléments lourds l'effet photoélectrique est prédominant. Avec l'augmentation de l'énergie des photons, l'interaction par diffusion (Compton et Rayleigh) devient de plus en plus importante.

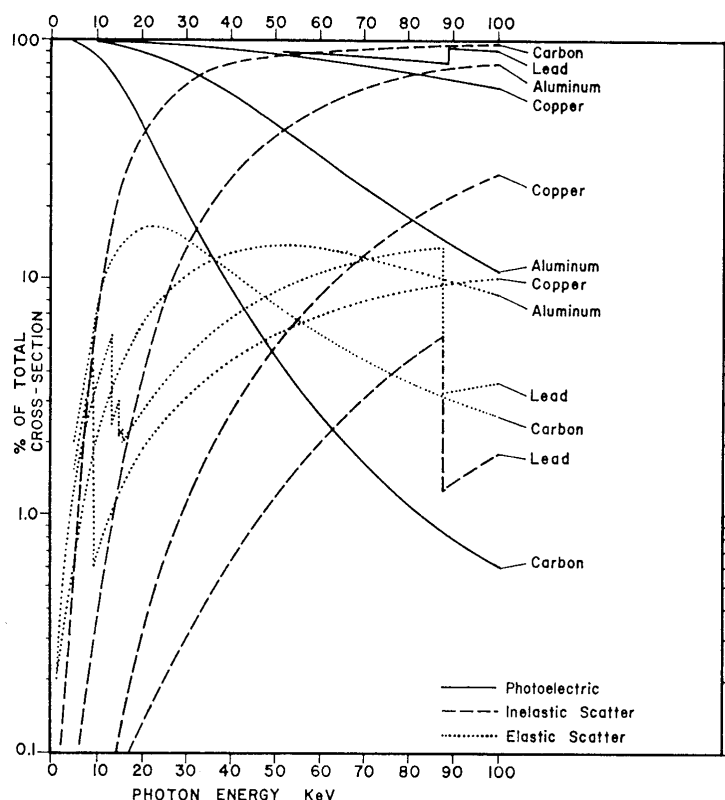


Figure I-5: Contribution relative des modes d'interactions de photons avec la matière en fonction de l'énergie [Godshmith] [3].

II-2-3 Création de paires

Au cours de ce processus, l'énergie d'un photon est transformée dans le champ Coulombien du noyau en une paire électron-positron (e^- , e^+) comme le montre la figure (I-6). L'énergie E du photon primaire doit être supérieure au double de l'énergie de masse au repos de l'électron ($E > 1022$ keV). La durée de vie du positron est très courte et son annihilation avec un électron conduit à l'émission de deux photons d'énergies égales.

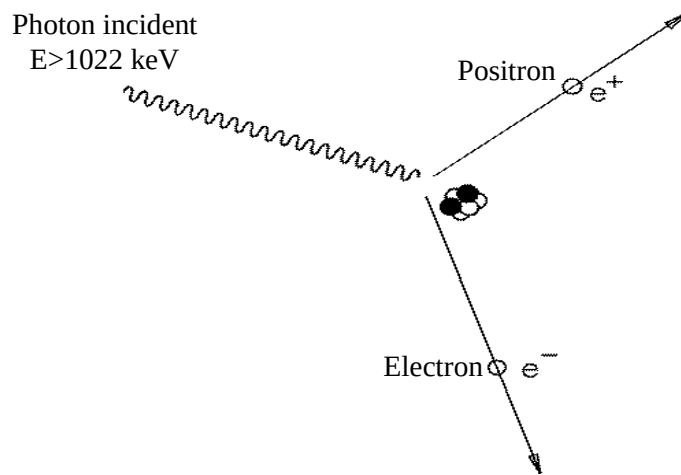


Figure I-6 : Schéma synoptique de création de paire (e^- , e^+).

II-2-4 Diffraction des rayonnements

La diffraction est une forme particulière de la diffusion élastique par un cristal. Les phénomènes de diffraction ne peuvent être observés que lorsque la longueur d'onde du rayonnement incident, est inférieure aux paramètres du réseau a , b et c . Dans les cristaux, ces paramètres sont de l'ordre de quelques angströms, ce qui est compatible avec la diffraction des rayons X.

Pour qu'il y ait diffraction d'une onde dans une direction donnée, il faut que tous les nœuds du réseau, diffusent un rayonnement en phase dans cette direction. Cette condition de diffraction a été exprimée par Bragg qui suppose que les rayons sont réfléchis spéculairement, c'est à dire que l'angle d'incidence est égal à l'angle de réflexion. De plus, chaque plan réticulaire ne réfléchit que partiellement le rayonnement incident (figure I-7). Dans ces conditions, on dit qu'il y a réflexion sélective ou réflexion de Bragg :

$$2 d(hkl) \sin \theta = n \lambda . \quad (\text{I- } 9)$$

Où : λ longueur d'onde, n nombre entier qui correspond à l'ordre de la diffraction, θ est l'angle de Bragg et $d(hkl)$ distance inter-réticulaire (h , k et l sont les indices de Miler qui caractérisent une famille de plans réticulaires).

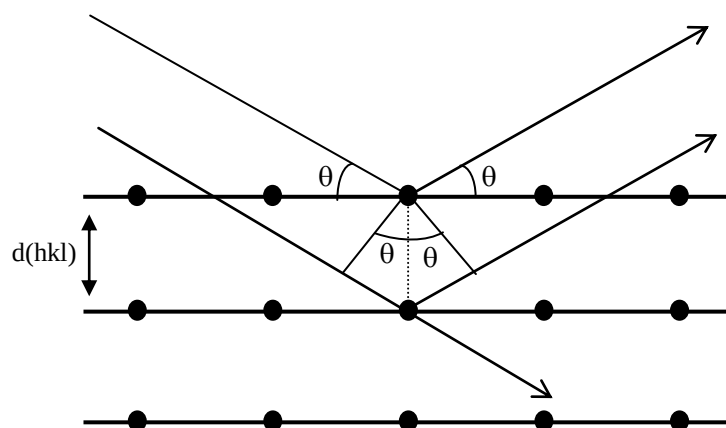


Figure I- 7 : Réflexion sélective sur une famille de plans réticulaires (hkl).

II-2-5 Atténuation d'un faisceau de photons

Elle est dûe, d'une part à l'effet photoélectrique et d'autre part à la diffusion élastique et inélastique des rayons X par les atomes de la cible. L'absorption globale est caractérisée par l'atténuation de l'intensité incidente I_0 suivant la loi :

$$I = I_0 \exp(-\mu x), \quad (\text{I- 10})$$

Où μ est le coefficient d'atténuation linéaire exprimé en cm^{-1} , et x est l'épaisseur de la matière traversée.

Il est plus commode d'utiliser les coefficients d'atténuation massique μ/ρ (ρ est la masse volumique) exprimés en $\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$, qui sont additifs. Ainsi pour un composé comportant n éléments, le coefficient d'atténuation massique est donné par :

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{tot}} = \sum_{i=1}^n C_i \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i. \quad (\text{I- 11})$$

C_i est la concentration massique de l'élément i et $(\mu/\rho)_i$ est le coefficient d'absorption massique de l'élément i .

Le coefficient d'atténuation massique total est la somme de deux termes, le premier correspond à l'absorption photoélectrique (τ) et le deuxième à la diffusion (σ).

$$\frac{\mu}{\rho} = \tau + \sigma \quad (\text{I- 12})$$

Dans le domaine des rayons X, la contribution de la diffusion diminue quand le numéro atomique augmente pour des énergies faibles ($E < 20 \text{keV}$).

L'évaluation des coefficients d'absorption massique est basée sur des approximations semi-empirique, on cite les plus utilisées :

L'approximation de Theisen et Vollath [4] basées sur la méthode d'interpolation, cette dernière s'effectue selon la formule suivante:

$$\tau = C \lambda^\alpha Z^\beta, \quad (\text{I- 13})$$

où λ est la longueur d'onde correspondante à la raie absorbée et Z est le numéro atomique de l'absorbeur. Les constantes C , α et β ainsi que les écarts relatifs v entre les valeurs interpolées et les valeurs expérimentales varient avec Z et λ , leurs valeurs sont regroupées dans le tableau (I-1) [4]:

Cette approximation permet le calcul des coefficients d'absorption pour toutes les raies caractéristiques dont l'énergie est comprise entre 0.8 et 18 keV et pour les différents absorbeurs de numéro atomique compris entre 3 et 94.

La deuxième approximation, est basée sur l'expression analytique de Gerward [19] qui permet d'évaluer la section efficace de photo- ionisation pour des énergies comprises entre 5 et 100 keV et pour des numéros atomique compris entre 2 et 86, et qui sera développée plus loin. Le coefficient d'absorption massique μ est lié à la section efficace de photo - ionisation par la formule suivante [3] :

$$\tau (cm^2 / g) = \sigma_{ph}(cm^2) \frac{N_A(atoms / mole)}{A(g / mole)}, \quad (I- 14)$$

où N_A est le nombre d'Avogadro et A est la masse molaire de l'élément considéré.

Tableau I-1 : Valeurs des constantes C , α et β ainsi que les écarts relatifs v entre les valeurs interpolées et les valeurs expérimentales

		$\lambda < \lambda_K$	$\lambda_K < \lambda < \lambda_{L1}$	$\lambda_{LII} < \lambda < \lambda_{LIII}$	$\lambda_{LIII} < \lambda < \lambda_M$
$3 \leq Z \leq 10$	C	$5.4 \cdot 10^{-3}$			
	α	2.92			
	β	3.07			
	v	0.022			
$11 \leq Z \leq 18$	C	$1.36 \cdot 10^{-2}$	$8.33 \cdot 10^{-4}$		
	α	2.79	2.74		
	β	2.73	3.03		
	v	0.023	0.039		
$19 \leq Z \leq 36$	C	$3.12 \cdot 10^{-2}$	$9.59 \cdot 10^{-4}$		$2.73 \cdot 10^{-5}$
	α	2.66	2.7		2.44
	β	2.47	2.9		3.47
	v	0.015	0.011		0.029
$37 \leq Z \leq 54$	C		$1.03 \cdot 10^{-3}$		
	α		2.7		
	β		2.88		
	v		0.008		
$55 \leq Z \leq 71$	C		$1.24 \cdot 10^{-3}$	$8.03 \cdot 10^{-4}$	$1.58 \cdot 10^{-4}$
	α		2.7	2.62	2.5
	β		2.83	2.82	2.98
	v		0.014	0.056	0.026
$72 \leq Z \leq 86$	C		$1.03 \cdot 10^{-4}$		$9.39 \cdot 10^{-5}$
	α		2.5		2.55
	β		3.38		3.09
	v		0.039		0.011
$87 \leq Z \leq 94$	C				$5.76 \cdot 10^{-7}$
	α				2.63
	β				4.26
	v				0.03

Généralement les coefficients d'absorption augmentent avec le numéro atomique de l'absorbant pour des rayons X monochromatiques, et diminuent pour les rayons X très énergétiques pour un absorbant donné.

La figure (I-8) montre la variation du coefficient d'atténuation massique évalué selon l'approximation de Gerward en fonction de numéro atomique pour les énergies incidentes 5.9, 22.6 et 59.6 keV. Pour une énergie donnée, l'absorption croît avec le numéro atomique Z de l'élément. Les éléments légers (matière organique) sont peu absorbants alors que les éléments lourds sont très absorbants (Plomb, utilisé comme protection contre les rayons X).

Comme l'effet photoélectrique n'est possible que lorsque l'énergie des photons est supérieure à l'énergie de liaison des électrons, le coefficient d'absorption photoélectrique présente des discontinuités (seuils d'absorption) pour des rayonnements d'énergie

correspondant aux énergies de liaison des électrons sur les diverses couches atomiques. Pour un élément de numéros atomique Z , le coefficient d'absorption décroît rapidement en fonction de l'énergie de rayons X. Ainsi, les rayons X de grandes énergies sont moins absorbés et plus pénétrants, par contre les rayons X de faibles énergies sont fortement absorbés et peu pénétrants.

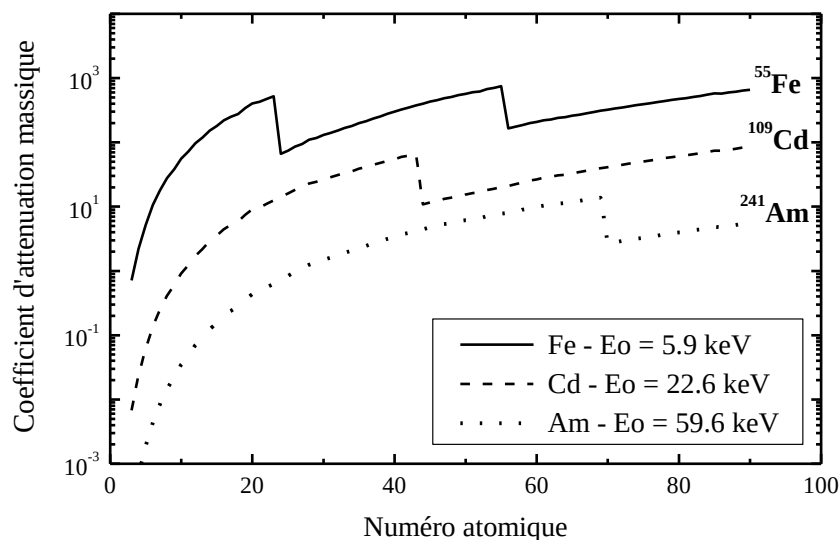


Figure I-8 : Coefficients d'absorption massiques selon l'approximation de Gerward.

III Principe d'émission de rayons X

Le mécanisme de production de rayons X se déroule au niveau de l'atome et de son cortège électronique. Le spectre de rayons X se présente comme la superposition de raies caractéristiques issues des transitions électroniques dans les atomes cibles et d'un fond continu qui dépend de la nature et l'énergie de la radiation incidente.

III-1 Rayons X caractéristiques

III-1-1 Transitions radiatives et non radiatives

Le passage d'un rayonnement électromagnétique ou corpusculaire dans la matière, peut exciter les couches électroniques profondes des atomes et conduire à la formation de lacunes électroniques, l'atome est donc dans un état instable. Pour rejoindre sa configuration électronique initiale, chaque lacune sera comblée en un temps très court (10^{-15} à 10^{-17} s) par un électron des couches externes. Ce réarrangement électronique s'accompagne d'une libération d'énergie pouvant prendre deux formes: radiative et non radiative. Le premier processus, correspond à l'émission des rayons X, dit rayons X caractéristiques, tandis que le second constitue l'effet AUGER. La figure (I-9) représente schématiquement les deux types d'émissions possibles. L'émission des rayons X et l'effet AUGER sont deux processus compétitifs, la probabilité d'une transition radiative est donnée par le rendement de fluorescence.

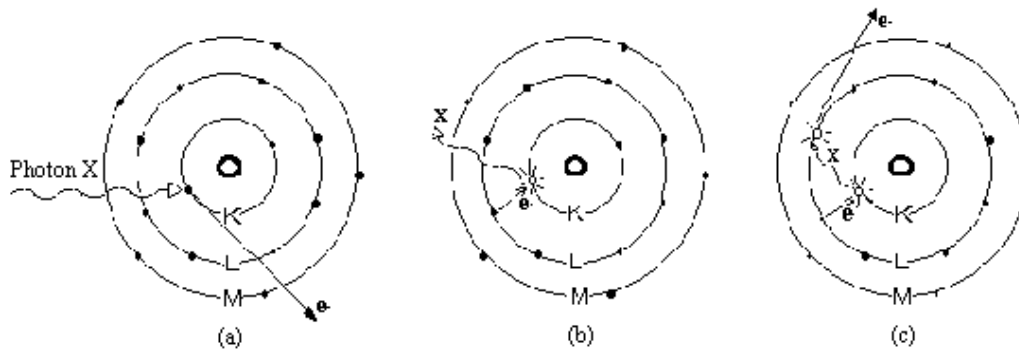


Figure I- 9 : Excitation et désexcitation d'un atome : (a) Excitation au niveau K, (b) Désexcitation radiative et (c) Désexcitation par émission d'électrons Auger.

L'émission des rayons X obéit à un certain nombre de règles découlant de la mécanique quantique. Les transitions électroniques ne sont pas toutes permises, celles qui le sont doivent satisfaire aux règles de sélection suivantes :

$$\Delta n \geq 1; \Delta l = \pm 1; \Delta j = 0 \text{ ou } \pm 1 \text{ (approximation dipolaire électrique).}$$

Où n , l et j sont respectivement : le nombres quantique principal, orbital et total pour lesquels $0 < l < n-1$ et $j = l \pm 1/2$

En spectroscopie X, les séries de raies d'un spectre X sont identifiées par une lettre majuscule indiquant la couche d'arrivée au cours de la transition d'un électrons. La nomenclature des raies d'émission des rayons X caractéristiques se fait en utilisant les règles suivantes :

- La raie adopte le nom de la couche "d'atterrissage" de l'électron : par exemple la transition <couche L - couche K> donne une raie K.
- Un indice grec identifie la couche d'où provient l'électron : par exemple, la transition <couche M - couche L> se nomme L_{α} .

La figure (I-10) illustre les relations entre conventions de notation spectroscopiques et couches électroniques. Les raies K sont utilisées pour le dosage des éléments légers à moyens, tandis que les raies L sont mises à profit pour les éléments moyens à lourds.

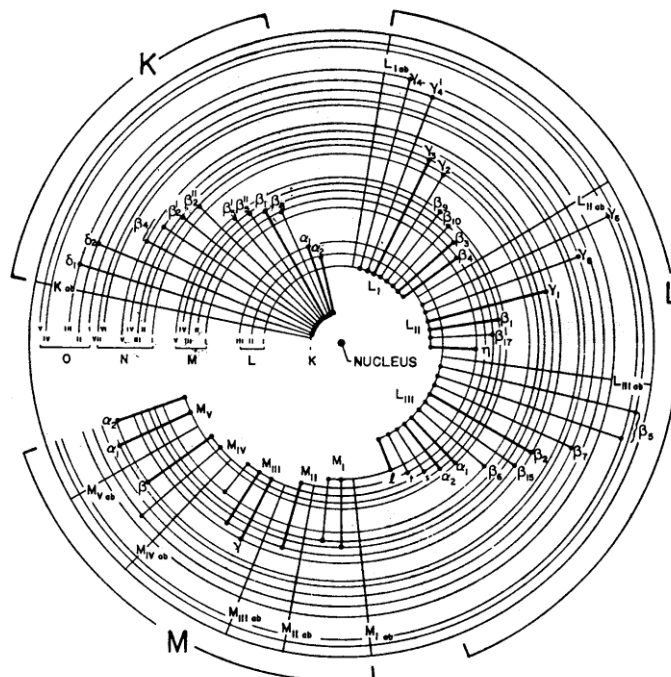


Figure I- 10 : relations entre conventions de notation spectroscopiques et couches électroniques [3].

L'énergie du photon X émis est caractéristique de l'élément émetteur. En 1919, Moseley a trouvé une relation expérimentale entre l'énergie d'une raie et le numéro atomique Z :

$$\nu = Q(Z - \sigma)^2, \quad (\text{I- 15})$$

où Q est une constante de proportionnalité et σ est la constante d'écran.

Pour chaque élément chimique, l'énergie de rayon X caractéristique est unique, elle est approximativement égale à la différence des énergies des deux niveaux électroniques mis en jeu dans la transition radiative. Un nombre considérable de mesures d'énergies de rayons X caractéristiques des différents éléments du tableau périodique a été réalisé et plusieurs tables ont été publiées. Les énergies des rayons X caractéristiques diffèrent d'un élément à l'autre et augmente avec le numéro atomique Z comme le montre la figure (I-11).

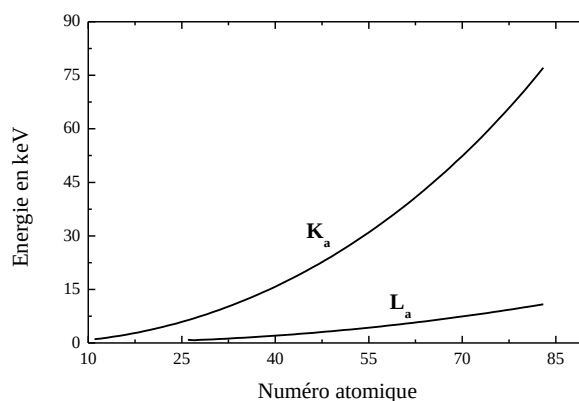


Figure I-11 : Energie des raies K_{α} et L_{α} en fonction du numéro atomique Z de l'élément émetteur.

III-1-2 Rendement de fluorescence

Il est défini comme étant la probabilité pour qu'une lacune électronique soit comblée par un électron donnant lieu à une transition radiative, on le note ω_x et il est donné par :

$$\omega_x = \frac{N_x}{N_x + N_A}. \quad (\text{I- 16})$$

N_x et N_A sont respectivement les nombres de rayons X et d'électrons Auger émis lors du processus de désexcitation d'un atome.

La figure (I-12) représente le rendement de fluorescence des rayons X et de création d'électrons AUGER en fonction du numéro atomique Z . On remarque que pour les éléments de faible numéro atomique le rendement AUGER est voisin de 100 % alors que pour les éléments de numéro atomique plus élevé, le rendement de fluorescence X augmente au détriment du rendement AUGER.

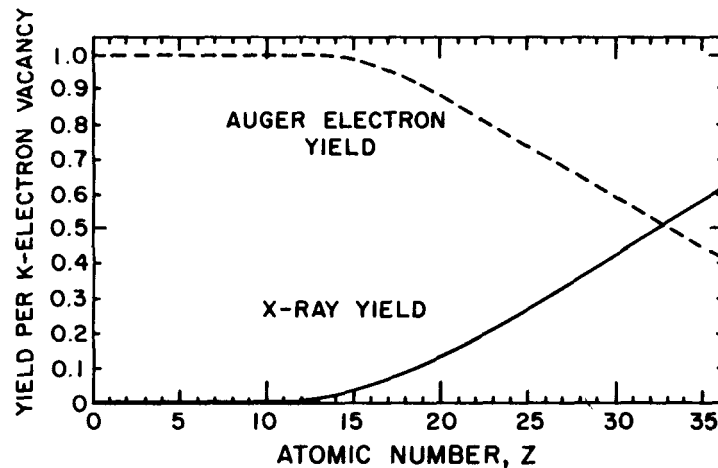


Figure I- 12 : Rendements de fluorescence et d'électron Auger pour la couche K [1]

Les rendements de fluorescence ω_s ($s = K, L$) peuvent être calculé à l'aide d'une expression polynomiale d'ordre 3 en Z [5, 6]:

$$\left| \frac{\omega_s}{1 - \omega_s} \right|^{1/4} = \sum_{i=0}^3 a_i Z^i$$

(I- 17)

Les coefficients a_i pour les couches K des éléments chimiques compris entre le Phosphore et le Fermium (Fm) et les couches L des éléments compris entre le Zinc et le Curium (Cm) sont donnés sur le tableau (I-2) :

Tableau I-2 : Valeurs des coefficients a_i selon D. Cohen.

	a_0	a_1	A_2	a_3	Z
ω_K	$8.51051 \cdot 10^{-2}$	$2.63414 \cdot 10^{-2}$	$1.63531 \cdot 10^{-4}$	$-1.85999 \cdot 10^{-6}$	15 - 100
ω_L	$1.7765 \cdot 10^{-1}$	$2.98937 \cdot 10^{-3}$	$8.91297 \cdot 10^{-5}$	$-2.67184 \cdot 10^{-7}$	30 - 96

L'expression de l'équation (I-17) retrouve les résultats de Krause [7] avec une précision de 3 %.

Le rendement de fluorescence augmente avec le numéro atomique Z comme le montre la figure (I-13). Pour un élément donné, il est plus élevé pour la couche K que pour la couche L

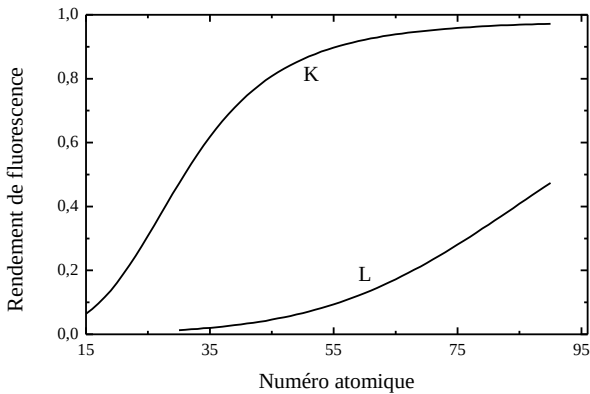


Figure I-13: Variation du rendement de fluorescence en fonction du numéros atomique pour les couches K et L.

La définition du rendement de fluorescence pour les couches atomiques supérieures à K est plus compliquée pour les raisons suivantes :

- Les niveaux atomiques supérieures à K sont constitués de plusieurs sous couches, le rendement de fluorescence moyen dépend du mode d'ionisation des sous couches.
- Des transitions entre sous couches d'une couche atomique ayant un même nombre quantique principale qu'on appelle Transition Coster-Kronig peuvent avoir lieu.

III-1-3 Transition Coster-Kronig

Les couches L, M, etc., présentent plusieurs niveaux, une lacune créée dans les niveaux les plus internes, peut être comblée par un électron des autres sous couches extérieures de la même couche avant qu'une transition radiative ou Auger n'ait lieu. Ces transitions entre deux niveaux d'une même couche sont dites " transition de Coster-Kronig". Les transitions Coster-Kronig sont non radiatives et interdites ($\Delta n = 0$), leur intensité est négligeable. Du fait de ces transitions, il est nécessaire de définir d'une part, un rendement de fluorescence pour chaque niveau, et d'autre part, une probabilité de transition Coster-Kronig entre les différentes sous couches. Ainsi pour la couche L comportant les trois niveaux L_1 , L_2 et L_3 , le nombre de rayons X correspondant à chacun des niveaux sera [8] :

$$N_{x1} = N_1 \omega_1, \quad (I- 18)$$

$$N_{x2} = (N_2 + f_{12} N_1) \omega_2, \quad (I- 19)$$

$$N_{x3} = (N_3 + f_{23} N_2 + (f_{13} + f_{12} f_{23}) N_1) \omega_3. \quad (I- 20)$$

N_1 , N_2 et N_3 sont respectivement les nombres relatifs de lacunes primaires dans les sous couches L_1 , L_2 et L_3 . ($N_1 + N_2 + N_3 = 1$), ω_1 , ω_2 et ω_3 les rendements de fluorescence de chacun des niveaux et f_{12} , f_{13} et f_{23} sont respectivement les probabilités des transitions Coster-Kronig entre L_1 - L_2 , L_1 - L_3 et L_2 - L_3 .

III-2 Fond continu

En plus des rayons X caractéristiques, un faisceau de particules tombant sur une cible, produit aussi un fond continu de rayons X. L'inconvénient du fond continu réside, dans le fait qu'il limite la sensibilité des analyses, cette dernière diminue lorsque le fond augmente. Dans le cas d'une excitation par un faisceau d'ions, les rayons X non caractéristiques sont dû essentiellement aux rayonnement de freinage des électrons secondaires et des particules incidentes. Alors que dans le cas de l'excitation photonique le fond continu provient principalement de la diffusion Compton des photons incidents dans la cible.

Dans le cas des particules légères tels que les protons, la principale source de bruit de fond, est le rayonnement de freinage émis par les électrons secondaires [9]. Les autres phénomènes tels que l'émission d'un rayonnement de freinage lors du ralentissement des protons et éventuellement le bruit de fond nucléaire dû aux rayons γ produits lors des réactions nucléaires, sont d'importance négligeables.

Lors de l'impact d'une particule sur un atome, un nombre important d'électrons est éjecté de ce dernier. Ces électrons ont des énergies variables et leur accélération ou leur décélération dans le champ des noyaux voisins, conduit à l'émission d'un rayonnement de freinage. L'énergie maximale T_m qu'une particule d'énergie E et de masse M peut transférer à un électron libre de masse m est [10] :

$$T_m \approx \frac{4mE}{M} \quad . \quad (I- 21)$$

Le rayonnement de freinage dû aux électrons secondaires, peut avoir des énergies supérieures à T_m . Son intensité est importante jusqu'à l'énergie T_m , elle décroît rapidement pour des énergies plus élevées.

La figure (I-14) montre la radiation de bremsstrahlung, exprimée en section efficace de production de fond continue calculée pour une cible de carbone, bombardée par des protons de 3 MeV. La principale contribution du fond continue, correspond au rayonnement de freinage d'électrons secondaires. Ce bruit n'apparaît de manière notable que dans la partie basse énergie du spectre de rayons X et ne gêne que la détection des éléments légers.

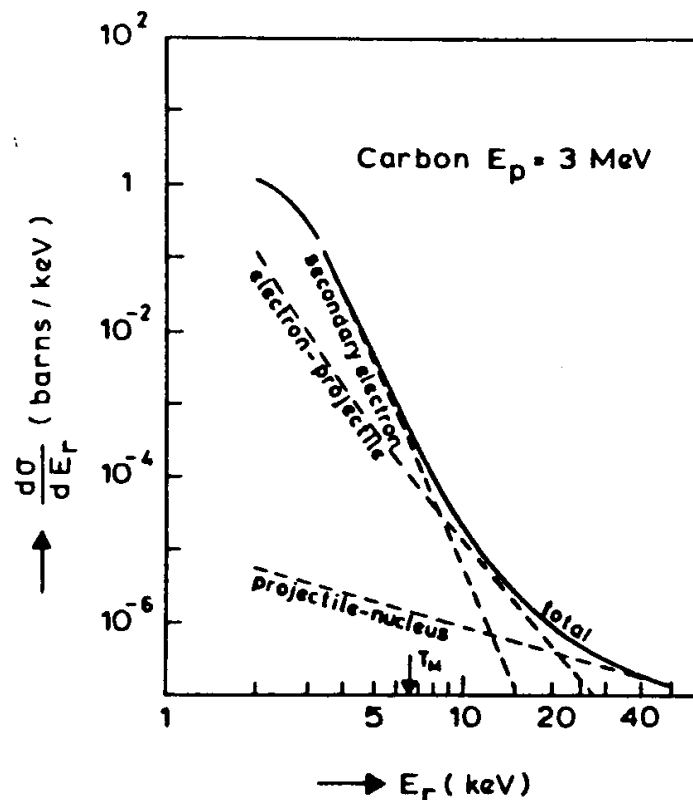


Figure I-14 : Fond continue généré par des protons de 3 MeV dans une cible de Carbone[10].

En théorie classique toute particule chargée électriquement et soumise à une accélération ou à une décélération rayonne de l'énergie. Dans un tube à rayons X, les électrons accélérés interagissent avec les noyaux atomiques de l'anticathode, subissant des déviations angulaires et des changements de vitesse. La variation d'énergie cinétique des électrons primaires s'accompagne de l'émission d'un rayonnement électromagnétique, dit rayonnement de freinage de Bremsstrahlung. La perte d'énergie cinétique associée au

freinage des électrons a lieu progressivement. Par conséquent, la longueur d'onde λ d'un rayonnement de freinage varie de façon continue au dessus d'une longueur d'onde minimale $\lambda_{\min}$ définie en théorie quantique par la relation :

$$\lambda_{\min} = \frac{h c}{e V} \quad , \quad (I- 22)$$

où h est la constante de Plank, c la célérité de la lumière, e la charge de l'électron et V est la différence de potentiel appliquée entre la cathode et l'anticathode.

Cette relation traduit la transformation complète de l'énergie cinétique des électrons en énergie photonique. Le freinage des électrons incidents ne fait à aucun moment intervenir les énergies des niveaux électroniques des atomes de l'élément constituant l'anticathode. Le spectre continu est donc indépendant de la nature de l'anticathode, mais varie en fonction de la différence de potentiel appliquée.

IV Les différents modes d'ionisation

L'ionisation des couches atomiques internes peut avoir lieu selon différents processus. Elle est produite en bombardant la cible par des particules chargées d'énergie suffisante (électrons, ions) ou en l'irradiant par des radiations électromagnétiques. La probabilité pour qu'un atome s'ionise s'appelle "Section efficace d'ionisation", notée σ_i , elle est exprimée en cm^2 ou en barn ($1\text{barn}=10^{-24}\text{cm}^2$). En pratique, on utilise la section efficace de production de rayons X donnée par :

$$\sigma_{\text{XK}} = \sigma_i \omega_K . \quad (I- 23)$$

Où ω est le rendement de fluorescence. Cette relation n'est valable que pour la couche K. Pour la couche L qui comporte trois niveaux (L_1 , L_2 et L_3), il faut tenir compte des probabilités de transitions Coster-Kronig dans les expressions des sections efficaces de production des rayons X σ_{XLi} ($i = 1, 2$ et 3) qui seront données par [11] :

$$\sigma_{\text{XL}_1} = \sigma_{\text{L}_1} \omega_1, \quad (I- 24)$$

$$\sigma_{\text{XL}_2} = (\sigma_{\text{L}_2} + f_{12}\sigma_{\text{L}_1})\omega_2, \quad (I- 25)$$

$$\sigma_{\text{XL}_3} = (\sigma_{\text{L}_3} + f_{23}\sigma_{\text{L}_2} + (f_{13} + f_{12}f_{23})\sigma_{\text{L}_1})\omega_3. \quad (I- 26)$$

σ_{L_1} , σ_{L_2} et σ_{L_3} sont respectivement les sections efficaces d'ionisations des sous couches L_1 , L_2 et L_3 , ω_1 , ω_2 et ω_3 les rendements de fluorescence de chacun des niveaux et f_{12} , f_{13} et f_{23} sont respectivement les probabilités des transitions Coster-Kronig entre L_1 - L_2 , L_1 - L_3 et L_2 - L_3 .

IV-1 Ionisation par des protons

L'ionisation des couches électroniques internes par des protons résulte de l'interaction Coulombienne entre le projectile et les électrons liés des atomes cibles. Pour traiter ce mode d'ionisation, plusieurs modèles théoriques sont proposés, les plus utilisés

- * l'approximation semi-classique (SCA);
- * l'approximation de rencontre binaire (BEA);
- * l'approximation de l'onde plane de BORN (PWBA);
- * l'approximation ECPSSR.

Dans l'approximation SCA (Semi Classical Approximation) [12], le mouvement des particules incidentes dans le champ nucléaire des atomes cible, est traité classiquement, alors que la transition des électrons des couches internes au continuum, est considérée du point de vue quantique. L'ionisation est traitée par la théorie des perturbations du premier ordre dépendant du temps.

Pour le modèle BEA (Binary Encounter Approximation) [13,14] l'interaction dominante dans la production de transition, est vue comme un échange direct d'énergie entre le projectile et l'électron lié d'un atome. Le rôle du noyau est limité à l'établissement de la distribution de la quantité de mouvement des électrons. L'approximation BEA montre que le produit du carré de la section efficace d'ionisation, est une fonction universelle de l'énergie du projectile exprimée en unité d'énergie de liaison U :

$$U^2 \sigma_I = Z_1^2 f(E/\lambda U, \lambda), \quad (I- 27)$$

où Z_1 est la charge du projectile et λ est le rapport de la masse du projectile à celle de l'électron.

L'approximation PWBA (Plan Wave Born Approximation) [15], décrit le projectile par une onde plane avant et après la collision. La transition de l'état initial à l'état final de l'atome, est considérée comme une transition de l'état initialement lié de l'électron vers un état décrit par une fonction d'onde continue.

Le modèle ECPSSR dérive de L'approximation PWBA. Dans ce modèle, l'électron est défini par une fonction d'onde perturbée, il tient compte de plusieurs corrections tel que la variation de l'énergie du projectile dans le champ du noyau cible (E), la répulsion Coulombienne du projectile (C), le changement de la polarisation et de l'énergie de liaison des électrons de l'atome cible, en passant par des états stationnaires perturbés (PSS) et des effets relativistes (R) [16, 17].

En raison de toutes ces corrections, le modèle ECPSSR présente le meilleur accord entre les prévisions théoriques et les mesures expérimentales de sections efficaces d'ionisation par excitation ionique.

La figure I-15 montre une comparaison des sections efficace d'ionisation expérimentales et calculées selon les modèles BEA et PWBA. Il apparaît que les écarts entre les deux théories sont faibles et que les valeurs calculées sont en bon accord avec les valeurs expérimentales.

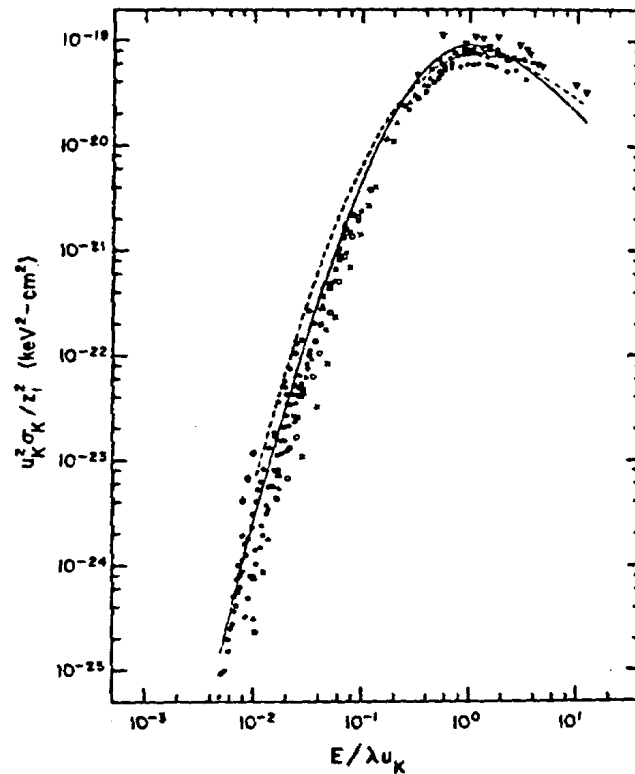


Figure I-15 : Comparaison des sections efficaces d'ionisation de la couche K calculées selon les modèles PWBA (trait plein) et BEA (pointillé) aux valeurs expérimentales obtenues avec des protons.

IV-2 Ionisation par radiations électromagnétiques

Dans le cas des radiations électromagnétiques (γ ou X), l'effet photoélectrique est l'unique responsable de l'ionisation des atomes cibles dans la gamme d'énergie qui nous intéresse ($E \leq 40$ keV). La section efficace de ce processus est une fonction de l'énergie E du photon incident et du numéros atomique Z de la cible, elle est donnée par la relation suivante [18] :

$$\sigma_{ph} = C Z^{\alpha} E^{-3}. \quad (I-28)$$

C et α sont des constantes positives qui dépendent de E

L'équation ci-dessus montre que l'effet photoélectrique est important pour des éléments de Z élevés. Sa dépendance en E^{-3} montre que cet effet est dominant aux faibles énergies et il devient négligeable aux grandes énergies ($E \geq 100$ keV).

La section efficace de photo-ionisation σ_{ph} peut être évaluée par l'expression analytique de Gerward qui décrit σ_{ph} comme une fonction de l'énergie E du photon incident et le numéro atomique Z de l'élément excité. La forme analytique de cette expression est un polynôme quadratique en $\ln Z$ et $\ln E$ [19] :

$$\log_e \sigma_{ph} = \log_e C + m_0 \log_e Z + m_1 (\log_e Z)^2 + n_0 \log_e E + n_1 (\log_e E)^2 + p_0 \log_e Z \log_e E \quad (I-29)$$

Cette relation n'est valable que pour des énergies comprises entre 5 et 100 keV et pour des numéros atomiques comprises entre 2 et 86, elle ajuste les valeurs expérimentales de σ_{ph} avec une précision de l'ordre de 2%.

Les constantes C , m_0 , m_1 , n_0 , n_1 et p_0 dépendent de l'énergie E (en keV), leurs valeurs sont groupées dans le tableau (I-3) [19].

Tableau I-3 : Valeurs des constantes C , m_0 , m_1 , n_0 , n_1 et p_0 .

	$E > E_K$	$E_{L1} < E < E_K$	$E_{M1} < E < E_{LIII}$
$\ln C$	2.81962	0.64383	-0.94928
M_0	5.10782	4.04917	4.00918
M_1	-0.35497	-	-
N_0	-3.58326	-2.73538	-2.62028
N_1	-0.06604	-	-
P_0	0.34370	-	-

La figure (I-16) montre la variation de la section efficace de photo-ionisation en fonction de numéro atomique en échelle logarithmique pour les énergies incidentes 5.9, 22.6 et 59.6 keV. Cette figure montre que σ_{ph} augmente avec Z pour une énergie donnée, en présentant une discontinuité au seuil de photo-ionisation. Pour un élément donné σ_{ph} est plus importante pour des énergies incidentes faibles.

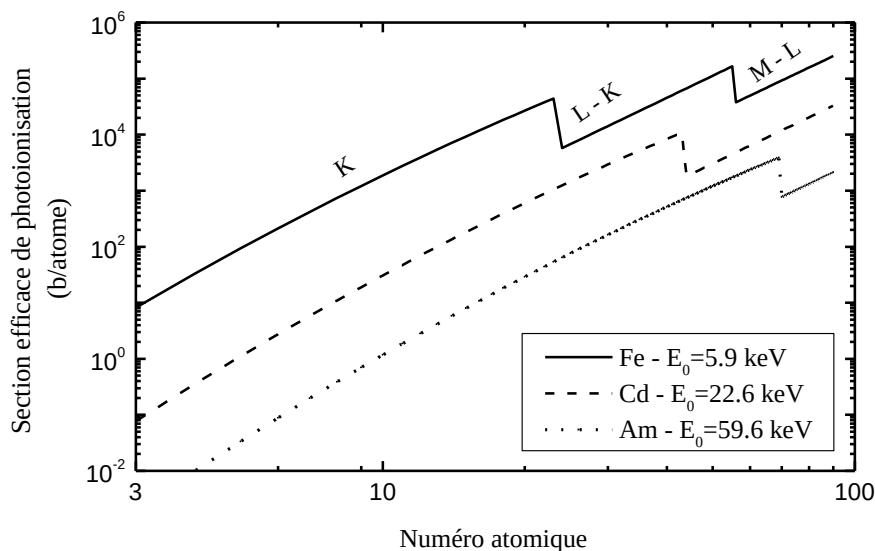


Figure I- 16 : Représentation log-log de la section efficace de photoionisation pour les énergies 5.9, 22.6 et 59.6 keV selon Gerward.

IV-3 Comparaison entre les différents modes d'ionisation

L'ionisation des atomes dépend de la nature et de l'énergie du faisceau incident et du numéro atomique Z de la cible. La figure (I-17) montre la variation de la section efficace d'ionisation par des protons, des électrons, et des photons en fonction de l'énergie pour différents numéros atomiques Z . Dans le cas des protons et des électrons, pour un élément particulier, le pouvoir ionisant des particules incidentes, croît avec l'énergie. A l'inverse, pour une énergie de faisceau fixée, le rendement d'ionisation décroît lorsque Z augmente. En conséquence, la section efficace d'ionisation est relativement élevée pour les éléments légers. Par contre pour les photons, la section efficace de production des rayons X croît avec le numéro atomique Z de la cible et elle est maximale pour une énergie d'excitation juste supérieure à l'énergie de liaison de la couche considérée.

La section efficace d'ionisation dans le cas des protons et des électrons sont comparables, mais vue leur faible masse, les électrons produisent un fond continue 1836

fois plus intense que celui dû aux protons [20], la sensibilité des analyses est donc meilleure dans le cas d'une excitation protonique. Le comportement de la section efficace montre que l'excitation par des photons (XRF) est plus adaptée à la détection des éléments lourds alors que l'excitation par des protons (PIXE) présente plus d'avantage pour l'analyse des éléments légers. Ceci fait des méthodes d'analyse XRF et PIXE deux techniques complémentaires [21, 22].

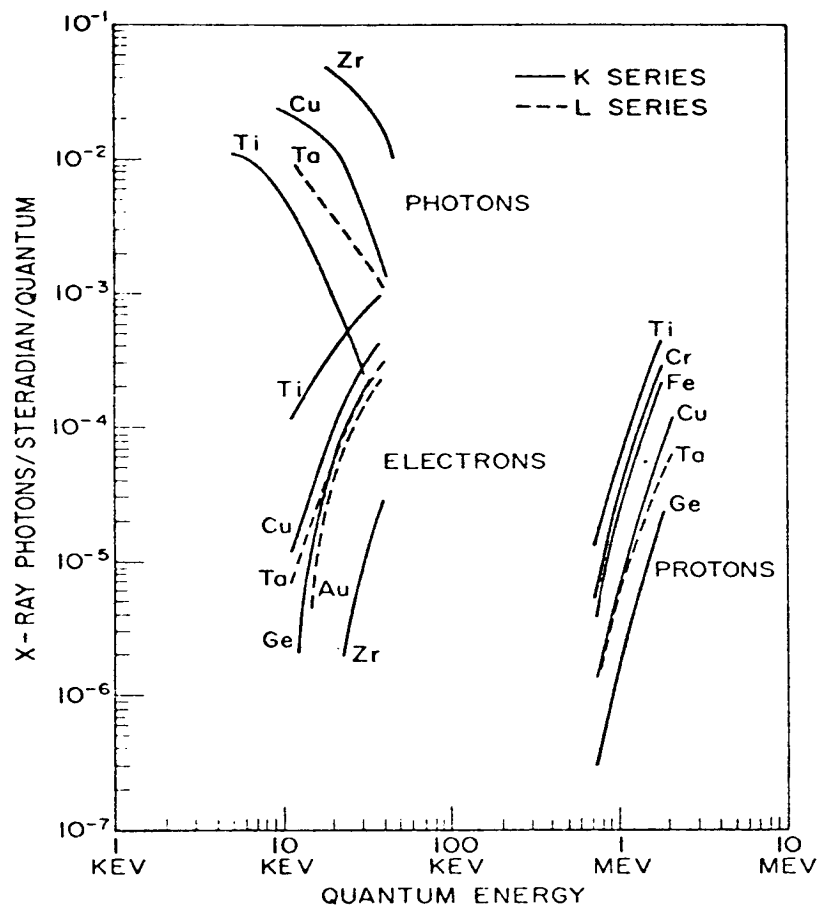


Figure I-17 : Comparaison de la génération des rayons X pour des excitations par des électrons, des photons et des protons dans différentes cibles [3].

Références

- [1] L. C. Feldman and J. W. Mayer, *"Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis"*, Elsevier Science Publishing Co. Inc. New York (1986).
- [2] W. K. Chu, J. W. Mayer and M. A. Nicolet, *"Backscattering Spectrometry"*, Academic Press, New York (1978).
- [3] R. Woldseth *"X-Ray Energy Spectrometry"*, Kevex Corporation, California (1973).
- [4] R. Theisen and D. Vollath, *"Tables of X-Ray Attenuation Coefficients"*, Verlag Stahleisen B. H. Dusseldorf, 1967.
- [5] David D. Cohen, E. Clayton, NIM in Physics Research B22 (1987) 59.
- [6] David D. Cohen, NIM in Physics Research B22 (1987) 55.
- [7] M. O. Krause, J. Phys. Chem. Ref. Data 8 (1979) 307.
- [8] W. Bambynek, B. Crasemann, R. W. Fink, H. U. Freund, H. Mark, C. D. Swift, R. E. Price and P. Venugopala Rao, *"X-Ray Fluorescence Yields, Auger and Coster-Kronig Transition Probabilities"*, Reviews of modern physics, vol. 44, N° 4 (1972).
- [9] E. Clayton PIXAN, *"The Lucas Heights PIXE Analysis Computer Package"*, AAEC M113, Australian Atomic Energie Commission (1986).
- [10] D. Ronald *"The protons Microprobe Application in the Biomedical Field"*, CRC Press Inc. Florida 1985.
- [11] David D. Cohen, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B22 (1987) 55, North-Holland, Amsterdam.
- [12] J. M. Hansteen and O. P. Mosebekk, Nucl. Phys. A201 (1973) 541.
- [13] G. D. Garcia, Phys. Rev. A1 (1970) 280.
- [14] G. D. Garcia, Phys. Rev. A1 (1970) 1402.
- [15] E. Merzbacher and H. W. Lewis, Encyclopedia of physics, Springer Verlag Berlin, vol. 34 (1958) p.166.
- [16] W. Brandt and G. Lapicki, Phys. Rev. A20 (1979) 465
- [17] W. Brandt and G. Lapicki, Phys. Rev. A23 (1981) 1717.
- [18] A. H. Compton and S. K. Allison, *"X-ray in theory and experiment"*, Van Nostrand, New York, p. 537 (1935).
- [19] L. Gerward, *"Analytical approximations for X-Ray attenuation coefficients"*, NIM 181 (1981) 11.
- [20] S. A. E. Johanson and T. B. Johanson, Nucl. Instr. and Meth. 137 (1976) 473.
- [21] F. Benyaïch, A. Makhtari, L. Torrisi and G. Foti, *"PIXE and XRF comparison for applications to sediments analysis"*, Nucl. Inst. and Meth. in physics Research B 132 (1997) 481.
- [22] O. Valkovic and I. Bogdanovic. *"PIXE and XRF analysis of marine sediments"*, Nucl. Inst. and Meth. in physics Research B 109/110 (1996) 488.

Chapitre II : Techniques d'analyse par Fluorescence de Rayons X

Partie A : Fluorescence de Rayons X à Dispersion d'Energie (ED-XRF)**I - Introduction**

L'analyse par fluorescence X à dispersion d'énergie (ED-XRF) consiste à exciter un échantillon par un faisceau de photons et analyser le spectre d'énergie de raies X caractéristiques de ses éléments. Le traitement de ce spectre conduit à une analyse qualitative (Identification des éléments présents dans l'échantillon), comme il permet d'aboutir à des mesures quantitatives.

II - Aspect instrumental de la technique ED-XRF

L'analyse par ED-XRF se déroule en trois phases : La préparation de l'échantillon, son excitation et la détection des rayons X caractéristiques de ses éléments. Dans une installation de spectrométrie de rayons X à dispersion d'énergie, on distingue :

- Un système de production du rayonnement primaire,
- Un système de détection,
- Un système de comptage associé à un ordinateur.

Les principaux éléments des spectromètres mis à notre disposition par le laboratoire d'analyse par Fluorescence X au Département d'Analyse Élémentaires Radiométriques et Isotopique (LAERI) du Centre National de l'Energie des Sciences et des Techniques Nucléaires (CNESTEN), sont schématisés sur les Figures (II-1), (II-6) et (II-12).

II-1 préparation des échantillons :

La spectrométrie de fluorescence X peut être appliquée à l'analyse de tout matériau conducteur ou non. Ces matériaux ne peuvent être analysés sans avoir subi une préparation des échantillons. Différents modes de préparation de l'échantillon peuvent être envisagés, mais seule la méthode de préparation physique sera traitée ici.

La préparation des échantillons est l'étape la plus critique au court de l'analyse par fluorescence X. Dans le cas des échantillons solides, le traitement par des opérations de broyage est nécessaire afin de répondre aux critères de l'homogénéité et de la planéité qui sont des conditions primordiales lors de l'analyse quantitative.

Au CNESTEN, Les échantillons solides sont souvent analysés sous forme de pastilles. Ces échantillons subissent une préparation physique dont les étapes sont les suivantes :

- Avant toute opération, on doit s'assurer de la propreté du matériel destiné à la préparation. Son nettoyage à l'aide de l'eau distillée et l'acétone est nécessaire.
- On prélève de chaque échantillon une quantité de matière d'environ 1 g, cette quantité est ensuite pulvérisée à l'aide d'un mortier en agate jusqu'à ce qu'on obtienne une poudre très fine. La taille des grains, est voisine de la dizaine de micromètre.
- A l'aide d'un moule, la poudre est mise sous forme d'une pastille uniforme ayant un diamètre de 25 mm et ceci en appliquant une pression de 8 à 15 tonnes au moyen d'une presse hydraulique.

Pour certains échantillons, on procède à une dilution par l'ajout d'un liant (chlorure de méthylène liquide), dans ce cas, la pastille est mise à l'intérieur d'un dessiccateur qui permet l'évaporation du liant ajouté. Avec ou sans liant, une pulvérisation secondaire est nécessaire pour améliorer l'homogénéité des échantillons.

Les erreurs analytiques les plus grossières se manifestent au court de la préparation des échantillons, cette dernière exige beaucoup de soin pour ne pas introduire d'éléments étrangers pouvant fausser l'analyse.

II-2 Systèmes de production de rayons X

La spectroscopie X est intimement liée à l'étude de la production de rayons X. L'émission d'un spectre de rayons X s'effectue de différentes manières, les plus utilisées:

- Par un **flux d'électrons** : les électrons accélérés par la haute tension provoquent, une émission primaire de l'échantillon.
- Par une **source radioactive** : les rayonnements de la source provoquent l'émission du rayonnement secondaire dit de fluorescence X.
- Par un **tube de rayons X** : deux formes d'excitations sont à envisager :
 - ✓ Excitation par les raies caractéristiques de l'élément de l'anticathode :
 - ✓ Excitation par le fond continu du au rayonnement de freinage des électrons dans la cible

Dans ce travail, nous avons utilisé des sources radioactives et un système d'excitation secondaire

II-2-1 Sources radioactives

Les radio-isotopes sont couramment utilisés, grâce à leur stabilité et de leur petite taille, elles permettent des assemblages : source - échantillon - détecteur très compacts. (Figure II-1) Le caractère monochromatique de la plupart des sources radioactives les rend avantageuses pour l'excitation sélective de certains éléments. Ainsi, nous avons utilisé trois sources radioactives : ^{55}Fe , ^{109}Cd et ^{241}Am pour couvrir la totalité du spectre. Ces trois sources sont complémentaires et permettent l'excitation de la plupart des éléments de la table de Mendeleev. Elles sont toutes en anneau, leurs intensités peuvent être déduites à partir de leurs activités initiales. Le choix des sources s'effectue en fonction de l'énergie des photons émis et de la demi période du radioélément (Tableau II-1).

Tableau II- 1: Caractéristiques des sources radioactives (^{55}Fe , ^{109}Cd et ^{241}Am).

Radio-isotope	Energie émise (keV)	Eléments excités	
		Raies K	Raies L
^{55}Fe	5.9 (Mn-K α) 6.5(Mn-K β)	Al à Cr $13 \leq Z \leq 24$	Sn à Nd $50 \leq Z \leq 60$
^{109}Cd	22.1 (Ag-K α) 25(Ag-K β)	Ti à Ru $22 \leq Z \leq 44$	Nd à U $60 \leq Z \leq 92$
^{241}Am	59.6 (γ)	Fe à Tm $26 \leq Z \leq 69$	Ta à U $73 \leq Z \leq 92$

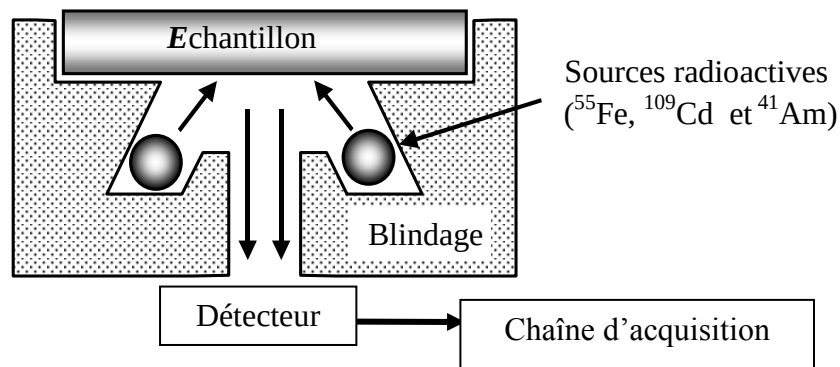


Figure II- 1: Spectromètre X à dispersion d'énergie à excitation radioisotopiques.

^{55}Fe se désintègre par capture électronique en donnant un noyau fils ^{55}Mn instable qui rejoint son état fondamental en émettant des rayons X d'énergie voisine de 6 keV. Cette énergie permet d'exciter des éléments légers (Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Sc, Ti, et V). La Figure (II-2) correspond à un spectre de rayons X obtenus sous excitation par la source de Fer.

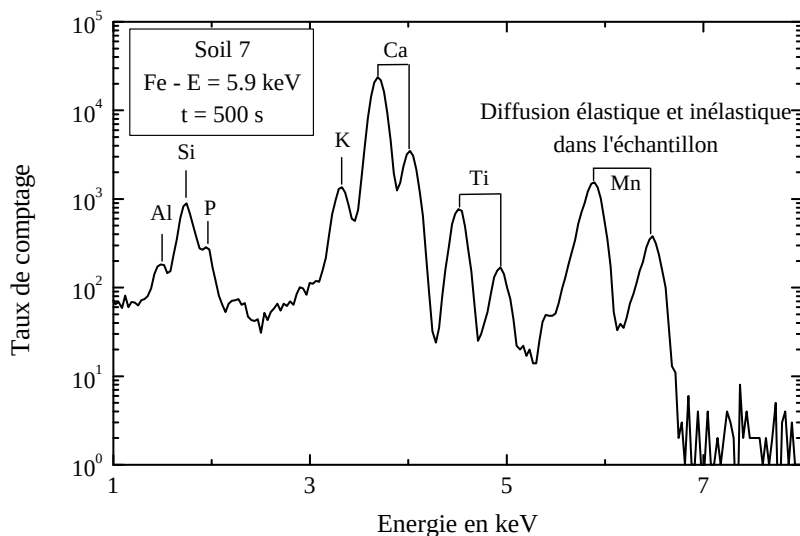


Figure II- 2: Spectre de rayons X émanant d'une excitation par la source de ^{55}Fe , d'un échantillon standard soil-7 et en utilisant le détecteur Si(Li)

Le ^{109}Cd se désintègre par capture électronique en générant un noyau fils ^{109}Ag , le réarrangement du cortège électronique de ce dernier s'effectue en libérant une énergie voisine de 22.6 keV. Cette énergie induit l'émission des raies K des éléments ayant $19 < Z < 42$ ainsi que celle des raies L des éléments situés entre le Ba et U. La Figure (II-3) représente un spectre obtenu par excitation avec la source du ^{109}Cd .

^{231}Am se désintègre par émission α en donnant le noyau fils ^{237}Np qui se désexcite par émission de rayonnement γ ou par conversion interne, conduisant à l'émission des raies L caractéristiques de ^{237}Np . La source ^{231}Am utilisée est couverte par une feuille en acier qui permet d'absorber les particules α et les rayons X de ^{237}Np , elle émet donc un rayonnement monochromatique d'énergie 59.6 keV. Cette source est adaptée à l'excitation des raies K des éléments relativement lourds tels que Ag, Cd, In, Sn, I, Cs, et les terres rares. La Figure (II-4) correspond à un spectre de rayons X obtenus sous excitation par la source d'Américium.

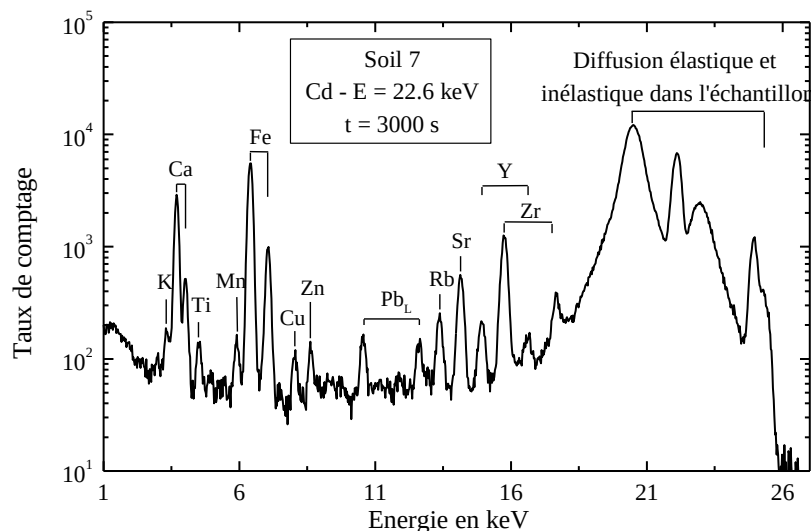


Figure II- 3: Spectre de rayons X émanant d'une excitation par la source du ^{109}Cd et en utilisant le détecteur Si(Li)

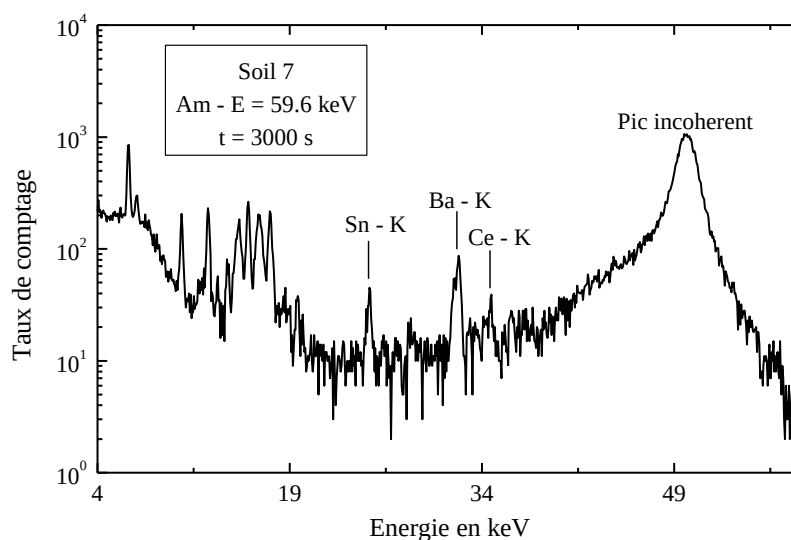


Figure II- 4 : Spectre de rayons X émanant d'une excitation par la source ^{241}Am . et en utilisant le détecteur Si(Li)

L'émission des rayons X venant des sources radioactives, est limitée aux environs 10^7 photons s^{-1} stéradian $^{-1}$, comparée aux tubes à rayons X qui peuvent produire jusqu'aux 10^{12} ou 10^{13} photons s^{-1} stéradian $^{-1}$.

II-2-2 Système d'excitation secondaire

Le tube à rayons X utilisé, est de type Seifert (60 kV, 80 mA), il est constitué d'une anode en Molybdène, son enveloppe externe est une association métal-céramique. Ce tube produit un spectre de rayons X, constitué d'un fond continu sur lequel sont superposées les raies caractéristiques de l'élément constituant l'anode.

Afin de monochromatiser le faisceau incident émis par le tube de rayons X, le laboratoire d'analyse par fluorescence X du CNESTEN a été équipé d'un spectromètre à excitation secondaire dont le principe, consiste à envoyer les rayons X émis par l'anticathode en Molybdène sur une cible secondaire (Mo ou Cu) placée dans une chambre fabriquée à partir d'assemblage mécanique (Figure II-6). L'arrangement de cette chambre est fait de manière à améliorer le rendement du système et recueillir un maximum de rayons émis. Ainsi, nous avons réalisé une excitation primaire sous un

angle d'incidence de 45° et une excitation secondaire sous un angle d'incidence de 22° . Cette géométrie nous a assuré le meilleur rapport signal sur bruit comme montre la Figure (II-5). Les raies caractéristiques de la cible secondaire sont utilisées pour exciter l'échantillon.

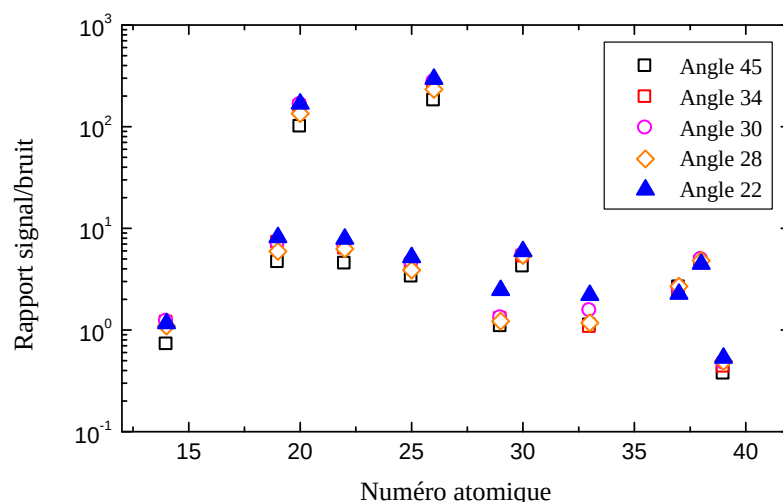


Figure II- 5 : Variation du rapport signal sur bruit en fonction du numéro atomique pour différents angles d'incidence de la radiation secondaire (Mo-K)

Les raies caractéristiques du Mo, émises dans les conditions de 40 mA et 40 kV, permettent d'exciter les couches K des éléments compris entre K et Y et les couches L des éléments compris Ta et U. Alors que celles du Cu (20 kV, 50 mA) sont utilisées pour exciter les couches K des éléments situés entre le Al et le Fe et les couches L des éléments compris entre Sn et Hf (Tableau II-2). La Figure (II-7) correspond à un spectre de rayons X obtenu par excitation secondaire d'un échantillon de sol (soil7).

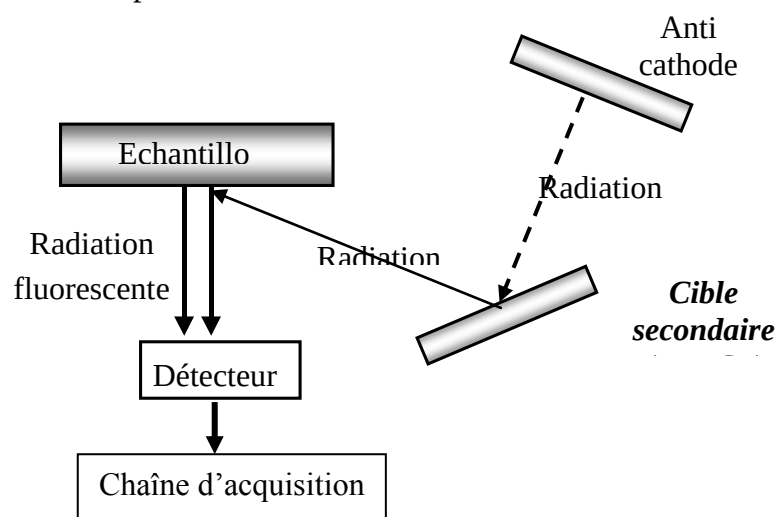


Figure II- 6 : Spectromètre X à dispersion d'énergie à excitation secondaire

Tableau II- 2 : Caractéristiques des cibles secondaires utilisées (MO et Cu).

Cible secondaire	Radiation émise (keV)	éléments excités	
		Raies K	Raies L
Cu	8.04 (Cu-K $_{\alpha}$)	Al à Fe	Sn à Hf
	8.9 (Cu-K $_{\beta}$)	$13 \leq Z \leq 26$	$50 \leq Z \leq 72$
Mo	17.44 (Mo-K $_{\alpha}$)	K à Y	Ta à U
	19.63 (Mo-K $_{\beta}$)	$19 \leq Z \leq 39$	$73 \leq Z \leq 92$

L'anode en Mo offre une forte probabilité d'interaction des électrons incidents dans le cortège électronique de l'atome, et résistant à la chaleur dégagée lors de la création du rayonnement. Le refroidissement de l'anticathode, effectué par un bain d'huile qui dissipe les calories, est éventuellement complété par une circulation d'eau.

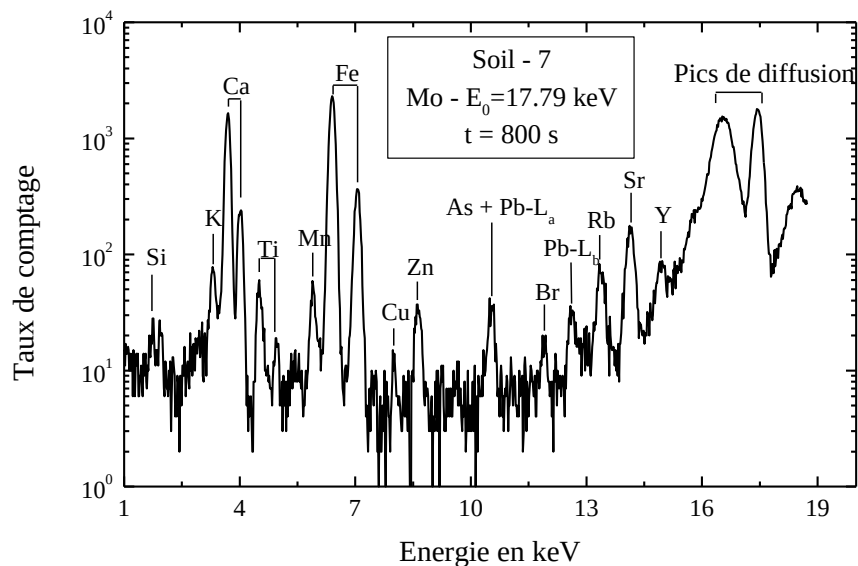


Figure II- 7 : Spectre de rayons X émanant d'une excitation secondaire (cible secondaire Mo, 40 mA, 40 kV) et en utilisant le détecteur Si(Li)

II-3 Système de détection et de comptage

II-3-1 Détection des rayons X

Les rayons X émis par l'échantillon, sont captés avec un détecteur spécifique. C'est un détecteur à semi-conducteur (Silicium dopé au Lithium) capable de mesurer l'énergie de chaque rayon X avec une bonne précision. Sa gamme de détection s'étend de 1 à 30 keV. Les caractéristiques importantes du détecteur Si(Li) sont :

- La surface active de diamètre 6 mm (surface = 30 mm²)
- L'épaisseur du cristal de Si est 2.5 mm
- La fenêtre d'entrée en Be d'épaisseur 25 µm.

Les performances de ces détecteurs sont données par leur efficacité qui est relativement élevée pour des radiations d'énergie inférieure ou égale à 30 keV, et leur résolution de 170 eV à 5.9 keV pour une tension de polarisation de -700 Volts. L'inconvénient majeur du détecteur Si(Li) est la servitude d'alimentation continue en azote liquide pendant et en dehors de son fonctionnement.

II-3-1-1 Principe de fonctionnement

Les rayons X issus de l'échantillon perdent leurs énergies dans le cristal de Si par effet photoélectrique, les photoélectrons produits, excitent les électrons des atomes Si de la bande de valence vers la bande de conduction, créant ainsi des paires électron-trou. La charge totale produite par les rayons X, est collectée à l'aide d'une tension de polarisation négative qui crée une barrière entre les zones p et n du détecteur, cette zone barrière doit être suffisamment épaisse pour absorber complètement les photons, son épaisseur efficace, a été obtenue par diffusion contrôlée d'atomes de Lithium dans le Silicium p.

Pour chaque rayon X capté, le détecteur produit un signal électrique dont l'amplitude est proportionnelle à l'énergie de la radiation incidente. Cette impulsion est traitée par la chaîne électronique d'acquisition.

Le plus souvent, le détecteur est refroidi à l'azote liquide (contenu dans un réservoir) pour réduire le plus possible le bruit de fond du cristal et pour éviter la diffusion des atomes de lithium, très mobiles à température ambiante. La Figure (II-8) représente un schéma synoptique d'un détecteur Si(Li).

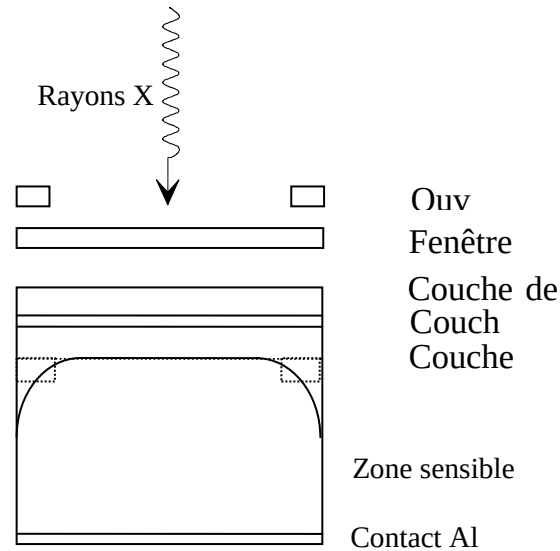


Figure II- 8 : Modèle de détecteur Si(Li) selon Pajek et al [1] (en pointillé : la modélisation de la zone morte).

II-3-1-2 Résolution du détecteur

La résolution est la caractéristique fondamentale d'un détecteur, elle est liée à la statistique des événements produits par le photon incident et contribuant à une impulsion, elle dépend aussi du bruit électronique des circuits du système de détection. Pour un photon incident d'énergie E_0 , le nombre moyen N_m d'événements produits est $N_m = E_0 / W_m$, W_m est le seuil moyen d'énergie nécessaire pour produire un événement. Le nombre réel N d'événements fluctue statistiquement autour de la valeur moyenne N_m suivant une distribution de Gauss (Figure II-9), dont le maximum correspond à N_m et dont la largeur à mi-hauteur est de la forme : $\delta N = k\sqrt{N_m}$.

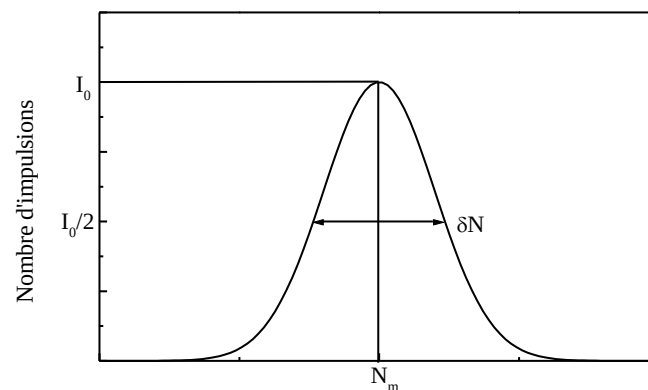


Figure II- 9 : Distribution du nombre d'événements produits par un rayon X.

L'énergie des photons est proportionnelle au nombre réel N d'événements, l'énergie mesurée présentera donc une distribution de Gaus autour d'une énergie moyenne $E_m = N_m W_m = E_0$. La résolution absolue en énergie de δE est la largeur à mi-hauteur de cette distribution, elle est reliée à E_0 et W_m par la relation suivante :

$$\delta E = k \sqrt{E_0 W_m} . \quad (\text{II- 1})$$

Dans le cas d'un détecteur Si(Li), la résolution intrinsèque dépend principalement de l'énergie moyenne ε nécessaire pour la création d'une paire électron-trou dans le silicium. Pour un photon incident d'énergie E , elle est donnée par la relation suivante [2]:

$$\delta E = 2.344 \sqrt{F \varepsilon E} . \quad ((\text{II- 2})$$

Où F est le facteur de Fano ($F=0.115$ à 0.135).

La résolution absolue en énergie d'un détecteur est la largeur à mi-hauteur d'un pic donné, elle est affectée par le bruit du circuit électronique qu'on peut exprimer par une largeur à mi-hauteur de bruit δE_b , ce qui conduit à exprimer δE par:

$$\delta E = \sqrt{\delta E_b^2 + (2.344 \sqrt{F \varepsilon E})^2} . \quad (\text{II- 3})$$

La minimisation du bruit électronique, est assurée par le bon choix du préamplificateur. Le maintien du détecteur à une température voisine de celle de l'azote liquide, est obligatoire afin de réduire l'effet de l'excitation thermique.

La résolution exprime la capacité d'un détecteur pour différencier deux raies caractéristiques d'énergies voisines. Dans le cas d'un détecteur Si(Li), elle est de 170 eV à 5.9 keV pour une tension de polarisation de -700 Volts.

II-3-1-3 Efficacité du détecteur

L'efficacité d'un détecteur notée ε , est définie comme le rapport sans dimension du nombre d'impulsions produites par le détecteur au nombre de photons incidents. Elle est influencée par un certain nombre de facteurs tel que l'aire, l'épaisseur de la zone active, l'épaisseur de la couche morte du Si et l'épaisseur de la fenêtre du Be.

La Figure (II-10) représente la variation des valeurs théoriques de l'efficacité d'un détecteur Si(Li) en fonction de l'énergie de la radiation incidente. A basse énergie, le seuil de l'efficacité dépend de l'épaisseur de la fenêtre du Be, plus celle-ci est mince plus le seuil est décalé vers les basses énergies ; La position du seuil à haute énergie est déterminée par l'épaisseur de la zone sensible du détecteur : plus celle-ci est épaisse plus le seuil est repoussé vers les hautes énergies.

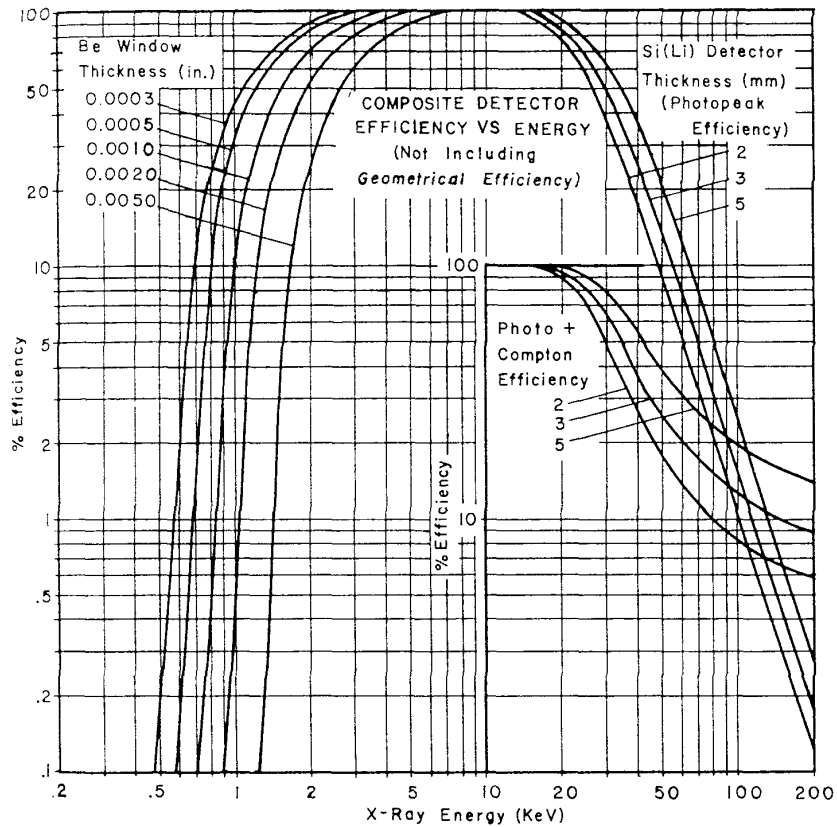


Figure II-10 : Variation des valeurs théorique de l'efficacité du détecteur Si(Li) [2].

L'efficacité du détecteur peut être évaluée par des méthodes empiriques. Selon Hansen et al [7], elle est exprimée sous la forme suivante:

$$\varepsilon = \varepsilon_i f_g f_{Be} f_{Au} f_d f_R, \quad (\text{II- 4})$$

où ε_i est l'efficacité intrinsèque du détecteur, f_g est un facteur géométrique, f_{Be} , f_{Au} et f_d sont respectivement les facteurs de transmission à travers la fenêtre de Beryllium, la couche d'Or et la couche morte et f_R est la correction pour la dépendance radiale de l'efficacité.

Le facteur de correction géométrique f_g comporte deux composantes : d'une part, une correction de l'angle solide sous-tendu par le détecteur, d'autre part, un facteur tenant compte du fait que la source de rayons X n'est pas ponctuelle. Pour un détecteur de rayon r situé à la distance d de la cible, l'angle solide sous-tendu sera :

$$\Omega = \pi r^2 / d^2. \quad (\text{II- 5})$$

La profondeur à laquelle se fait l'absorption dans le détecteur varie en fonction de l'énergie de la radiation incidente. Hansen et al [7] ont défini une profondeur moyenne d'interaction $Z(E)$ par l'expression suivante :

$$Z(E) = \frac{1 - (1 + \mu D) \exp(-\mu D)}{\mu [1 - \exp(-\mu D)]}, \quad (\text{II- 6})$$

où D (en mm) est l'épaisseur de la zone sensible du détecteur et μ est le coefficient d'absorption linéaire de Si pour le rayonnement d'énergie E . Dans ces conditions, ils définissent un angle solide effectif par :

$$\Omega_0 = \pi r^2 / (d + Z)^2. \quad (\text{II- 7})$$

La correction de l'angle solide est d'autant plus importante que la distance cible - détecteur est petite et que l'énergie du rayonnement est élevée. Elle est donnée par l'expression suivante :

$$\Omega/\Omega_0 = (1 + Z/d)^2 \quad (\text{II- 8})$$

Le facteur de correction tenant compte du fait que la source de rayons X n'est pas ponctuelle, est donnée selon Cohen [8] par :

$$f_g(E) = \frac{2}{x} \left(1 - \frac{1}{(1+x)^{1/2}} \right), \quad (\text{II- 9})$$

où $x = (r_s/d)^2$, r_s (en mm) est le rayon de la source et d (en mm) est la distance cible - détecteur.

En tenant compte des deux effets, le facteur global de correction géométrique f_g devient :

$$f_g = \frac{2}{x} \left(1 - \frac{1}{(1+x)^{1/2}} \right) \left| 1 + \frac{Z}{d} \right|^{-2}, \quad (\text{II- 10})$$

avec $x = r_s^2 / (d + Z)^2$ et $Z(E)$ est donnée par l'équation (II-6).

L'ensemble des facteurs de transmissions f_{Be} , f_{Au} et f_d constitue un produit d'exponentielles de la forme :

$$\prod_{i=1}^3 \exp(-\alpha x_i E^{-\beta}),$$

où x_i (en μm) sont les épaisseurs de la fenêtre en Be, de la couche d'Or et de la couche morte, E est l'énergie de la radiation fluorescente en keV et les paramètres α et β sont donnés sur le Tableau (II-3).

L'épaisseur de la fenêtre en Be, est en général indiquée par le constructeur du détecteur. Elle est comprise entre 5 et 25 μm , la couche d'Or a toujours une épaisseur faible (de l'ordre de 200 Å) alors que l'épaisseur de la couche morte de Si qui constitue un critère de qualité pour le détecteur varie entre 0.1 et 1 μm .

Tableau II- 3 : Valeurs des paramètres α et β suivant l'énergie du photon détecté.

	Paramètre α	Paramètre β	Condition sur l'énergie
Fenêtre de Beryllium	0.1098	2.92	$E > 0.2 \text{ keV}$
Couche d'Or	80.85	2.55	$3.4 < E < 11.9 \text{ keV}$
	2.8	0	$2.2 < E < 3.4 \text{ keV}$
	11.20	2.16	$0.76 < E < 2.2 \text{ keV}$
Couche morte	4.83	2.79	$E > 1.838 \text{ keV}$
	0.3631	3.03	$0.2 < E < 1.838 \text{ keV}$

L'efficacité intrinsèque du détecteur ε_i , est définie comme étant la probabilité pour qu'un photon atteigne le cristal, elle correspond à l'absorption des rayons X dans le volume sensible du détecteur et elle est donnée par l'expression suivante:

$$\varepsilon_i = 1 - \exp(-15020 D E^{-3.22}), \text{ pour } E > 20 \text{ keV.} \quad (\text{II- 11})$$

Où D (en μm) est l'épaisseur du volume sensible de détecteur et E est l'énergie de la radiation fluorescence en keV

Pour la plus part de détecteurs Si(Li), l'épaisseur du volume sensible $D \approx 5 \text{ mm}$, en effet pour $E \leq 20 \text{ keV}$ ε_i sera voisine de l'unité.

La mesure de la dépendance radiale f_R de l'efficacité d'un détecteur Si(Li), est extrêmement difficile à cause de son petit diamètre qui est de l'ordre de quelques mm.

Le modèle de Cohen n'est valable que pour des énergies émises, comprises entre 3 et 60 keV, il reproduit les valeurs expérimentales avec une précision de 3 %.

La Figure (II-11) montre que l'efficacité du détecteur est proche de 90 % entre le Calcium et le Molybdène pour les raies K. Par contre, elle décroît vers les faibles énergies à cause de l'absorption dans les couches d'Or et de Béryllium du détecteur. A haute énergie, la baisse de l'efficacité est due à l'absorption dans le détecteur.

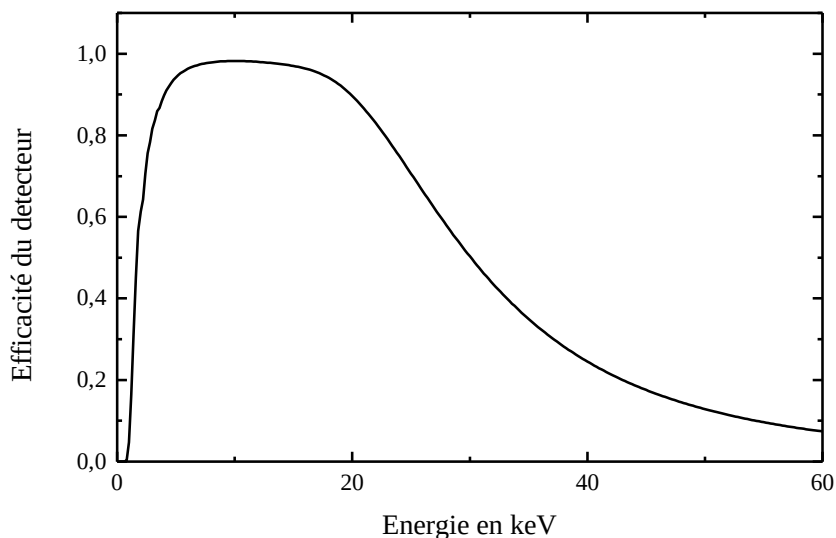


Figure II- 11 : Variation de l'efficacité de détection d'un détecteur Si(Li) en fonction de l'énergie selon le modèle de Cohen et en utilisant les paramètres suivantes : $r_s = 1 \text{ mm}$, $d = 30 \text{ mm}$, $D = 3 \text{ mm}$, $x_{be} = 25 \mu\text{m}$, $x_{Au} = 0.02 \text{ mm}$, $x_{Si} = 0.1 \mu\text{m}$ et $f_R = 1$

II-3-2 Chaîne électronique d'acquisition

La chaîne d'acquisition à l'aval du détecteur, est constituée de préamplificateurs à contre-réaction opto-pulsée, d'un amplificateur spectroscopique intégrant un système de rejet d'empilement; d'un convertisseur analogique-digital et d'un analyseur multicanal (AMC) monté sur une carte incorporée à un micro-ordinateur permettant le contrôle du dispositif expérimental, l'acquisition et le traitement des spectres X (Figure II-12). La chaîne électronique construit un spectre de rayons X à partir des signaux fournis par le

détecteur. En effet, pour chaque photon X capté, le détecteur génère une impulsion électrique d'une amplitude proportionnelle à l'énergie du photon. Ce signal analogique est amplifié, mis en forme, puis converti en valeur numérique. Ce sont ces valeurs qui sont triés dans l'analyseur multicanal pour constituer un spectre d'énergie des rayons X.

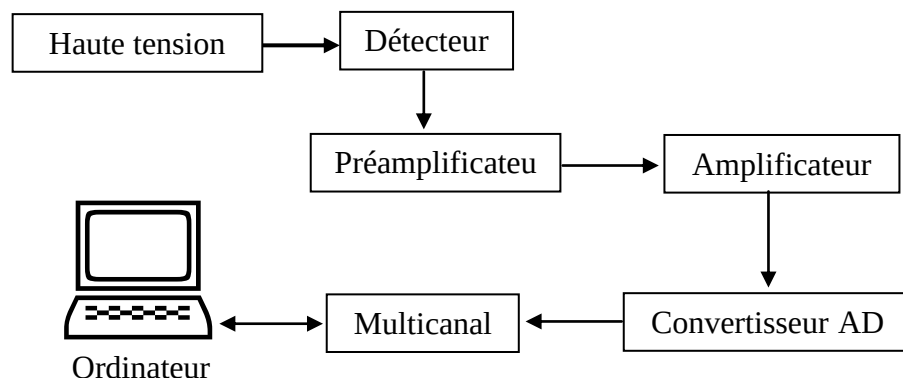


Figure II- 12 : Chaîne électronique d'acquisition

II-3-3 Spectre de rayons X

Le spectre de rayons X est une conséquence de l'interaction entre un faisceau de particules et les atomes de la cible. Ses principales composantes sont :

- **Les pics photoélectriques**, ils correspondent à l'absorption totale des rayons X fluorescents dans le détecteur. La surface de ces pics est proportionnelle à la concentration des éléments à doser.
- **Le pic Compton**, il correspond à la diffusion Compton des rayonnements X et γ dans la cible et dans le détecteur. La position de ce pic dans le spectre, est donnée par l'équation (I-8) du chapitre I.
- **Les pics d'échappement**, ils proviennent des rayons X absorbés au voisinage de la surface du détecteur. Ces photons transfèrent une partie de leur énergie par absorption photo-électrique en créant ainsi des rayons X caractéristiques du Si (1.74 keV) qui sont généralement réabsorbés. Il existe cependant une certaine probabilité (Annexe 1) pour qu'une partie de ces rayons X s'échappent du détecteur. Par conséquent, le photon X qui avait une énergie E produira dans le détecteur après l'échappement une impulsion à l'énergie $E-1.74$ keV, ce qui se traduit sur le spectre par l'apparition d'un pic centré en $E-1.74$ keV. L'intensité de ces pics dépend de E , elle est en général inférieure à 1 % du pic principal.
- **Les pics d'empilement**, ces pics sont observés dans le cas des taux de comptage élevés, ils sont dus à l'arrivée sur le détecteur de deux photons ou plus dans un temps inférieur au temps de résolution du système de détection (Annexe 2).

II-3-4 Calibration de la chaîne

En spectrométrie de rayons X, avant toute expérience, la calibration en énergie de la chaîne de détection est nécessaire. Cette calibration consiste à établir une relation permettant la conversion du numéro de canal en énergie. Elle est réalisée en relevant le spectre de rayons X d'un échantillon standard composé au moins de trois éléments, il

suffit d'attribuer les énergies exactes aux canaux correspondants aux sommets des pics photoélectriques et la carte MCA assure la conversion canal-énergie.

II-3-5 Limites de détection

La limite de détection d'un élément donné, est la caractéristique la plus importante pour l'analyse quantitative, elle représente la possibilité de détecter un élément en concentration très faible, elle est liée à la statistique du comptage. Le critère utilisé pour la définition du seuil de détection limite, est celui usuellement retenu qui considère qu'un pic caractéristique est détectable lorsque son intensité N_p satisfait la condition [3]:

$$N_p > 3\sqrt{N_f} \quad (\text{II- 12})$$

N_f représente l'intensité du fond continu sous le pic considéré.

La limite de détection d'un élément (MDL) est exprimée par l'intermédiaire de la concentration C de cet élément dans un échantillon [4]:

$$\text{MDL} = \frac{C * 3 \sqrt{N_f}}{N_p} \quad (\text{II- 13})$$

Cette relation met en évidence l'importance de l'intensité N_p reçue par le détecteur dans la détermination du MDL. Pour avoir la meilleure sensibilité, il faut chercher les conditions expérimentales optimales pour que l'intensité émise soit maximale et ne soit pas diminuée par absorption le long du trajet entre l'échantillon et le détecteur.

Le seuil minimum de détection limite varie avec le numéro atomique, la nature de l'échantillon et les conditions instrumentales. Dans les configurations expérimentales utilisées, le MDL atteint, a été évalué sur des échantillons standards de l'AIEA . La Figure (II-13) résume pour les trois sources d'excitation utilisées (^{55}Fe , ^{109}Cd et ^{241}Am) ainsi que pour l'excitation secondaire, la moyenne des mesures de la sensibilité convertie en ppm (masse), pour les raies K et L. caractéristiques des éléments présents dans les sédiments SL-1 et SL-3 ainsi que le sol soil-7. Cette Figure montre que la combinaison des trois sources, permet d'obtenir un niveau de sensibilité optimal sur une gamme étendue d'éléments. La source de ^{55}Fe est sensible aux raies K des éléments légers ($Z < 25$). La source de ^{109}Cd , avec des seuils de détection limite de l'ordre de quelques ppm, permet d'atteindre les raies K des éléments de masse intermédiaire ($25 < Z < 45$), et les raies L des éléments lourds ($70 < Z < 90$). La source ^{241}Am , permet quant à elle d'atteindre les raies K des éléments lourds ($45 < Z < 70$) avec des seuils de détection de quelques dizaines de ppm. La sensibilité se dégrade sensiblement pour les éléments légers ($Z < 20$) du fait que les raies caractéristiques de ces derniers sont fortement atténuées par l'auto-absorption. Pour l'excitation secondaire, la sensibilité suit les mêmes variations. Les raies K des terres rares ne sont pas représentées car elles ne sont pas excitées avec les cibles secondaires utilisées.

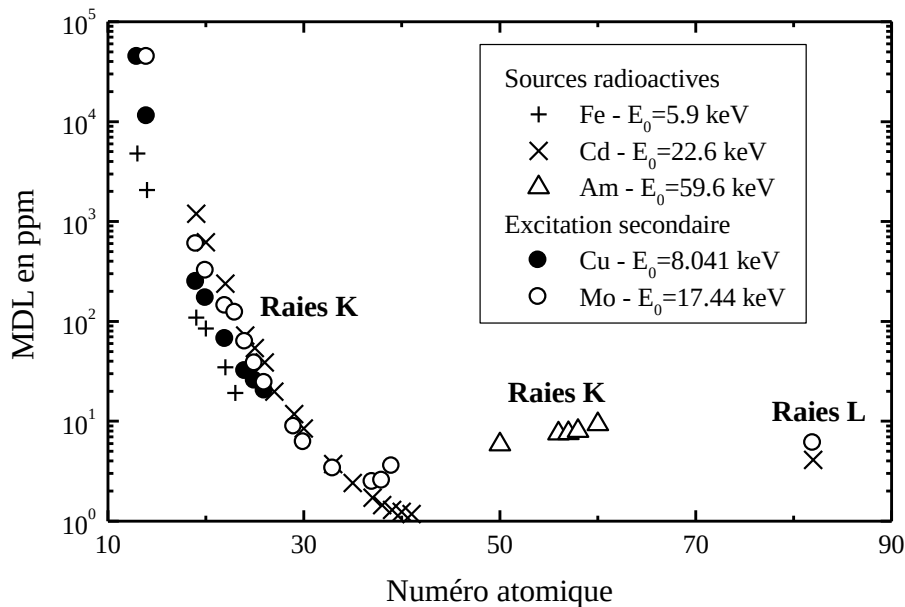


Figure II- 13 : Minimums de détection limite moyens relevés pour les raies K et L, sur les spectres X des échantillons standards de l'AIEA : SL1, SL3 et Soil7 analysés avec les sources radioactives (^{55}Fe , ^{109}Cd et ^{241}Am) et l'excitation secondaire.

III - Analyse qualitative

L'analyse qualitative ne nécessite aucune préparation de l'échantillon, elle peut être directement effectuée sur l'échantillon. Cependant, l'analyse des éléments de numéro atomique inférieur à celui du calcium doit être effectué sous vide, car l'air absorbe les rayonnements d'énergie inférieure à 4.14 keV. L'analyse qualitative de l'échantillon, revient à repérer la position en énergie des raies caractéristiques d'émission correspondant à des niveaux d'énergie dont les tables donnent la nature de l'élément chimique concerné. L'identification des pics est compliquée à cause de la superposition de raies de différents éléments, elle est aussi influencée par la limite de détection.

IV - Analyse quantitative

L'analyse quantitative consiste à mesurer l'intensité d'une raie d'émission (généralement la raie K_{α} d'un élément léger ou moyen ou la raie L_{α} d'un élément lourd) et d'en déduire la concentration de l'élément correspondant. Mais la corrélation intensité-concentration n'est pas simple dans la plupart des cas. A cet effet, plusieurs procédures quantitatives ont été développées. Ces approches supposent un échantillon plan et homogène irradié par un faisceau monochromatique de rayons X.

IV - 1 Intensité de fluorescence primaire

Pour un faisceau primaire monochromatique et une cible homogène présentant une surface plane d'épaisseur D , l'intensité de la raie K_{α} caractéristique d'un élément i atteignant une épaisseur dx élémentaire située à une distance x de la surface de l'échantillon (Figure II-14) est le produit de trois facteurs :

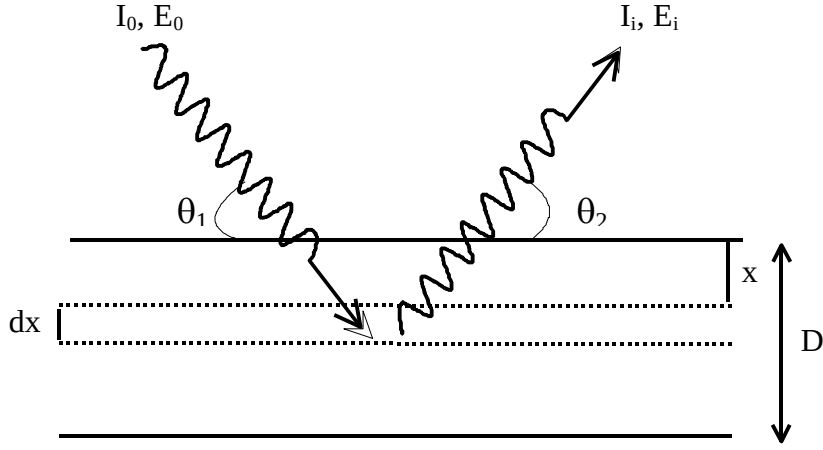


Figure II- 14 : Représentation schématique de la géométrie utilisée dans l'analyse par ED-XRF.

1. La probabilité pour que la radiation d'excitation d'énergie E_0 atteigne la profondeur x , cette probabilité est donnée par :

$$\exp\left[-\mu_M(E_0)\rho_M \frac{x}{\sin\theta_1}\right] \quad (\text{II- 14})$$

où $\mu_M(E_0)$ est le coefficient d'atténuation massique (en cm^2/g) des photons incidents d'énergie E_0 dans toute la matrice, ρ_M est la densité de l'échantillon en g/cm^3 , θ_1 est l'angle d'incidence par rapport à la surface de l'échantillon.

2. La probabilité pour que la radiation d'excitation produise une lacune dans l'atome i , dans une couche x , $x+dx$, et pour que le remplissage de cette lacune conduit à une émission radiative d'une raie K_α :

$$\tau_i(E_0)\omega_{K_i}\left(1-\frac{1}{j_{K_i}}\right)f_i\rho_i dx \quad (\text{II- 15})$$

avec τ_i est le coefficient d'absorption massique photoélectrique en cm^2/g de l'élément i à l'énergie d'incidence E_0 , τ_i est proportionnelle à la section efficace d'interaction par effet photoélectrique σ_{ph} suivant la relation suivante :

$$\tau_i(E_0) = \frac{\sigma_{ph}^i(E_0) N_A}{M_i} \quad (\text{II- 16})$$

Où N_A est le nombre d'Avogadro et M_i est la masse molaire de l'élément i

la section efficace d'interaction par effet photoélectrique σ_{ph} est indépendante de l'épaisseur traversée, ceci est dû, au fait que les photons incidents gardent leur énergie initiale jusqu'au moment de leurs interactions.

ω_i est le rendement de fluorescence de la couche K de l'élément i , f_i est la fraction des photons K relatifs à la transition K_α pour l'élément i , ρ_i est la densité de l'élément i et $1-1/j_{K_i}$ est la probabilité relative d'excitation de la couche K de l'élément i .

3. La probabilité pour que la radiation fluorescente de la couche dx soit détectée:

$$\varepsilon(E_i) \exp \left[- \mu_M(E_i) \rho_M \frac{x}{\sin \theta_2} \right] \quad (\text{II- 17})$$

$\varepsilon(E_i)$ et $\mu_M(E_i)$ sont respectivement l'efficacité relative du détecteur et le coefficient d'atténuation massique dans toute la matrice de la radiation fluorescente de l'élément i à l'énergie E_i , θ_2 est l'angle d'émergence des radiations fluorescentes par rapport à la surface de l'échantillon.

En négligeant l'effet de l'absorption inter - élémentaire, l'intensité de la radiation fluorescente de l'élément i dans la couche dx peut s'exprimer, en fonction des paramètres fondamentaux et ceux définissant la géométrie d'excitation et de détection, par la relation suivante :

$$dI_i = G \varepsilon(E_i) \tau_i(E_0) \omega_{K_i} \left(1 - \frac{1}{j_{K_i}} \right) f_i \rho_i \exp \left[- \rho_M x \left(\frac{\mu_M(E_0)}{\sin \theta_1} + \frac{\mu_M(E_i)}{\sin \theta_2} \right) \right] dx \quad (\text{II- 18})$$

G est un facteur géométrique qui dépend de la géométrie (angle d'incidence, angle solide sous tendu par le détecteur, etc...), de l'intensité I_0 des radiations incidentes, ce facteur est indépendant de l'élément lui même et peut être déterminé expérimentalement.

$$\text{on pose : } K_i = \tau_i(E_0) \omega_{K_i} \left(1 - \frac{1}{j_{K_i}} \right) f_i \quad (\text{II- 19})$$

K_i ne dépend que des paramètres fondamentaux de l'élément i

On définit le coefficient d'atténuation massique totale a_i relatif aux rayonnements incident et fluorescent par :

$$a_i = \frac{\mu_M(E_0)}{\sin \theta_1} + \frac{\mu_M(E_i)}{\sin \theta_2} \quad (\text{II- 20})$$

L'équation (II-18) devient donc :

$$dI_i = G \varepsilon(E_i) K_i \rho_i \exp [- a_i \rho_M x] dx \quad (\text{II- 21})$$

L'intégration de l'équation (II-21) sur l'épaisseur D de l'échantillon donne l'intensité totale de la radiation fluorescente :

$$I_i = G \varepsilon(E_i) K_i \rho_i \frac{1 - \exp(- a_i \rho_M D)}{a_i \rho_M} \quad (\text{II- 22})$$

$$\text{Ou } I_i = G \varepsilon(E_i) K_i m_i \frac{1 - \exp(- m a_i)}{m a_i} \quad (\text{II- 23})$$

m_i et m sont respectivement les masses par unité de surface en g/cm^2 de l'élément i et de l'échantillon.

Dans l'analyse EDXRF, on définit la sensibilité S_i du spectromètre des rayons X pour l'élément i par la relation suivante :

$$S_i = G \varepsilon(E_i) K_i \quad (\text{II- 24})$$

L'expression de l'intensité I_i s'écrit :

$$I_i = S_i m_i \frac{1 - \exp(-m a_i)}{m a_i} \quad (\text{II- 25})$$

Si I_i est exprimée en nombre de coups par seconde et par mA, S_i sera en nombre de coups par $\text{cm}^2 \text{ g}^{-1} \text{ mA}^{-1}$.

Le calcul des concentrations élémentaires en ED-XRF a été effectué à partir de l'équation (II-25) qui présente une non linéarité entre la concentration et l'intensité des raies caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon. Cette non linéarité est liée au facteur d'absorption des radiations d'excitation et fluorescente dans l'échantillon. Ce facteur de correction F_i est défini par la relation suivante :

$$F_i = \frac{m a_i}{1 - \exp(-m a_i)} \quad (\text{II- 26})$$

Ainsi l'expression de l'intensité devient :

$$I_i = S_i m_i \frac{1}{F_i} \quad (\text{II- 27})$$

Pour les raies L, le calcul de l'intensité est similaire à celui des raies K_{α} , mais il faut tenir compte de la probabilité p de création d'une lacune dans la sous couche L_3 . Cette probabilité est donnée par :

$$p = \nu_3 + f_{23} \nu_2 + \nu_1 (f_{13} + f_{12} f_{23}) \quad (\text{II- 28})$$

ν_i est le coefficient d'atténuation massique photoélectrique de la couche L_i à l'énergie E_0 de la radiation d'excitation et f_{12} , f_{13} et f_{23} sont respectivement les probabilités des transitions Coster-Kronig entre L_1 - L_2 , L_1 - L_3 et L_2 - L_3 .

La connaissance de S_i , F_i et I_i permet à partir de l'équation (II-27) de déterminer la teneur m_i (g/cm^2) de l'élément i dans l'échantillon analysé. En pratique, la valeur de S_i est déterminée par interpolation et/ou extrapolation à partir d'une courbe d'étalonnage réalisée sur des échantillons étalons, et le facteur d'absorption F_i est évalué en utilisant la méthode d'émission transmission qui sera décrit plus loin.

IV - 2 Calcul de l'intensité de fluorescence primaire

Le calcul des intensités I_i des radiations émises par les éléments présents dans l'échantillon étudié, a été effectué à l'aide du programme AXIL (Analysis of X-rays Spectra by Iterative Least-Squares Fitting) [5] dont la description est résumée dans l'annexe 3. Ce programme d'analyse tient compte des conditions expérimentales, il fait appel à un certain nombre de sous-programmes et de bases de données qui permettent l'évaluation des grandeurs physiques nécessaires à son exécution. Ce code permet d'évaluer le fond continu, il est basé sur la méthode des moindres carrés non linéaires, utilisant l'algorithme de Marquardt [6] pour simuler les spectres de rayons X et calculer

les aires sous pics et donc l'intensité I_i des rayons X caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon.

La Figure (II-15) montre le résultat d'ajustement d'un spectre de rayons X obtenu pour un échantillon standard excité par la source du Cadmium. On note que le spectre ajusté reproduit convenablement les raies caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon. La courbe des résidus représente la qualité d'ajustement, elle correspond à l'écart relatif entre les spectres ajusté et expérimental. Cet écart compris entre -4 et 4, est comparable aux valeurs reportées dans la littérature [7]. Des écarts importants sont observés au niveau des queues à basse énergie des raies d'émission. Ceci est dû à la forme de raie Gaussienne adoptée qui ne reproduit pas fidèlement la forme réelle des raies, qui représentent une traînée à basse énergie due à la collection incomplète de charges dans le détecteur.

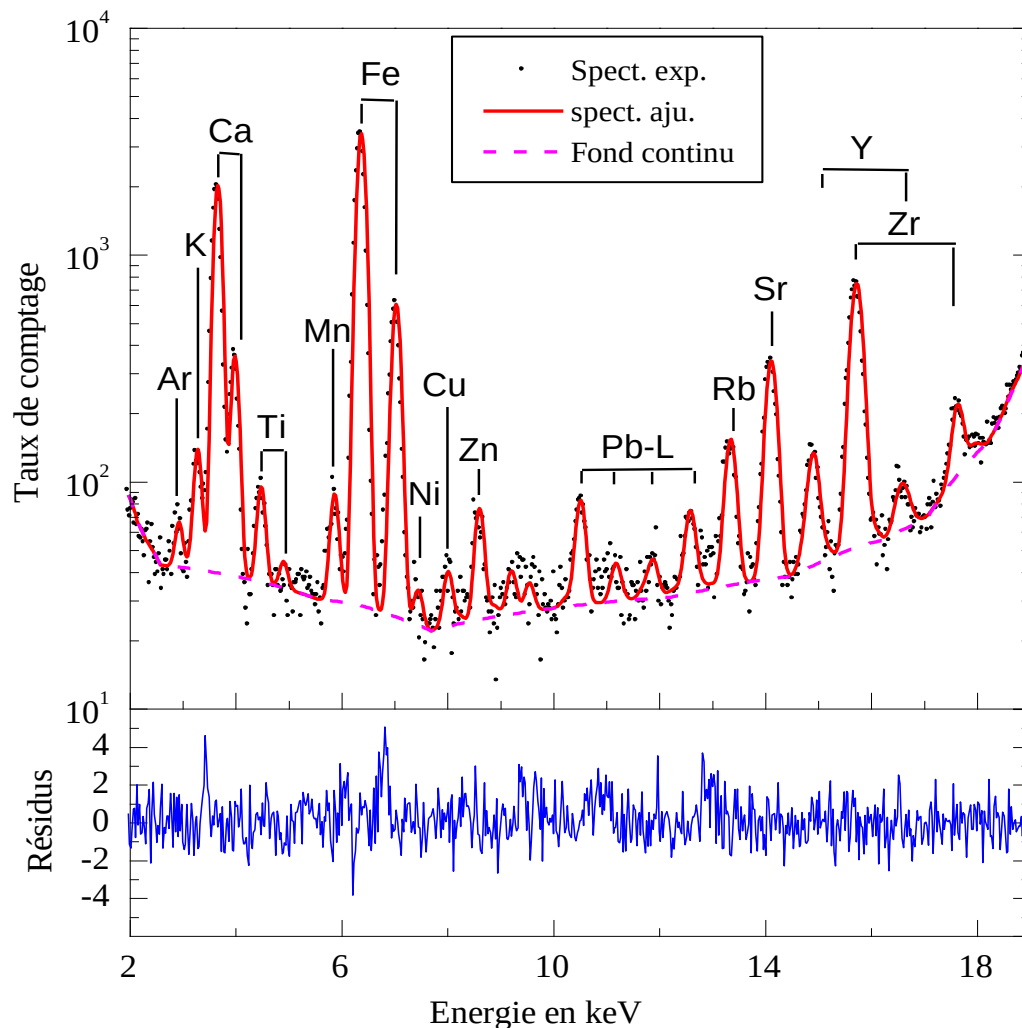


Figure II- 15 : Résultat de l'ajustement d'un spectre de rayons X d'un échantillon standard Soil7 excité par la source du Cadmium. Le spectre ajusté est représenté en trait plein, le fond continu en ligne discontinue et le spectre expérimental en pointillé.

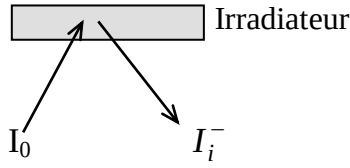
IV - 3 Correction de l'auto-absorption

Ces dernières années, de nombreuses approches en fluorescence X ont été développées pour la quantification des éléments dans les échantillons ayant une épaisseur intermédiaire. L'approche que nous avons utilisée, est basée sur la méthode d'émission-transmission [8], cette approche permet le calcul semi-empirique du facteur de correction

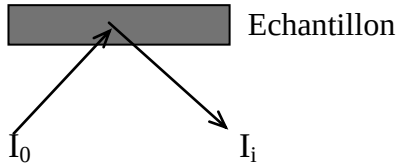
de l'absorption F_i . Un échantillon est dit d'épaisseur intermédiaire lorsque son épaisseur nominale m en g/cm^2 satisfait la relation suivante [9]:

$$0.1 \leq m a_i \leq 4.61 \quad (\text{II- 29})$$

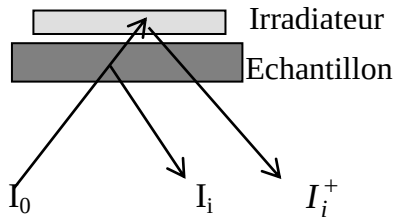
La détermination du facteur F_i s'effectue à partir des trois mesures suivantes :



1) Mesure de l'intensité I_i^- de la radiation fluorescente émise d'une cible de référence dite «irradiateur», à une énergie E_i .



2) Mesure de l'intensité I_i de la radiation émise par l'échantillon seul, à la même énergie E_i et dans la même géométrie.



3) Mesure de l'intensité I_i^+ de la radiation fluorescente émise par l'irradiateur placé au-dessus de l'échantillon, pour la même énergie et dans la même géométrie que les mesures précédentes.

Ces intensités sont reliées entre elles par la relation suivante :

$$I_i^+ = I_i^- \exp(-a_i m) + I_i \quad (\text{II- 30})$$

Si on définit le facteur R_i par le rapport suivant :

$$R_i = \frac{I_i^+ - I_i}{I_i^-} = \exp(-a_i m) \quad (\text{II- 31})$$

Pour les éléments de l'irradiateur qui ne sont pas présents dans l'échantillon étudié, le rapport R_i est défini par :

$$R_i = \frac{I_i^+}{I_i^-} \quad (\text{II- 32})$$

A partir de l'équation (II-26), le facteur d'absorption F_i s'écrit :

$$F_i = \frac{\ln \frac{1}{R_i}}{1 - R_i} \quad (\text{II- 33})$$

Dans le cas d'un irradiateur mono-élémentaire, les valeurs de F_i ainsi déterminées (et donc a_i) pour les raies émises par l'irradiateur sont ajustées par moindres carrés en utilisant une expression semi-empirique du coefficient d'absorption de la forme :

$$\mu(E) = A_0 \cdot E^{A_1} \quad (\text{II- 34})$$

La mesure expérimentale des coefficients d'absorption des raies émises par l'irradiateur permet par extrapolation de déterminer le coefficient d'absorption de toutes les raies émises par l'échantillon.

IV - 4 Etalonnage en sensibilité

La plus part des procédures quantitatives utilisées par Axil demande la connaissance des sensibilités des éléments à analyser. C'est pour cette raison la calibration en sensibilité du système XRF est nécessaire.

La sensibilité S_i pour un élément i définie par l'équation (II-19) ne dépend que de l'efficacité de détecteur ε et de l'élément lui-même. Pour un échantillon infiniment mince sa détermination est basée sur l'équation suivante :

$$S_i = \frac{I_i}{m_i} \quad (\text{II- 35})$$

Dans le cas d'un échantillon épais S_i s'écrit :

$$S_i = \frac{I_i}{w_i} a_i \quad (\text{II- 36})$$

où, w_i est la fraction massique de l'élément i dans l'échantillon.

Les valeurs expérimentales de la sensibilité S_i ont été mesurées pour les raies K et L des éléments standards sous forme métallique ou pastille (Tableaux II-4) dont les fractions massiques sont connues. Ces valeurs expérimentales sont ajustées par une fonction polynomiale linéaire ou logarithmique d'ordre 3 en Z :

$$\frac{S_i}{\mu_i(E_0)} = a_0 + a_1.Z + a_2.Z^2 + a_3.Z^3 \quad (\text{II- 37})$$

$$\log\left(\frac{S_i}{\mu_i(E_0)}\right) = a_0 + a_1.Z + a_2.Z^2 + a_3.Z^3 \quad (\text{II- 38})$$

Où, $\mu_i(E_0)$ est le coefficient d'atténuation massique de l'élément i à l'énergie E_0 de la radiation incidente.

Le choix de $S_i/\mu_i(E_0)$ au lieu de S_i dans l'ajustement revient à ce que $S_i/\mu_i(E_0)$ est facilement représenté par une fonction polynomiale. Cette forme analytique permet de déterminer par interpolation et/ou extrapolation les valeurs de S_i des autres éléments pour lesquels les standards ne sont pas disponibles.

Tableau II- 4 : Eléments utilisés dans l'étalonnage en sensibilité dans le cas de l'excitation par les sources ^{55}Fe , ^{241}Am , ^{109}Cd et par excitation secondaire.

Elément	Forme chimique	Elément	Forme chimique	Elément	Forme chimique
S	Poudre pure	In	Métal	Zn	Métal
Cl	KCl	Sn	Métal	Zr	Métal
Ca	CaCO_3	Cs	Cs_2O_3	Mo	Métal
Ti	Métal	Dy	Dy_2O_3	Ba	BaCO_3
V	Métal	La	La_2O_3	W	Métal
Fe	Métal	Nd	Nd_2O_3	Au	Métal
Cu	Métal	Sm	Sm_2O_3	Pb	Métal

Pour vérifier les performances d'étalonnage on se base sur le facteur géométrique G_i qui doit être constant pour une géométrie fixe. La déviation des valeurs de G_i par rapport à la valeur moyenne $G = \frac{1}{n} \sum_i G_i$ ne doit pas dépasser 5 à 6% [10].

Les résultats d'étalonnage en sensibilité pour les sources radioactives ^{109}Cd et ^{55}Fe ainsi que dans le cas de l'excitation secondaire (cible secondaire Mo) sont illustrés sur les Figures (II-16, 17 et 18). Le détecteur utilisé dans ce travail est un détecteur à semi-conducteur Si(Li).

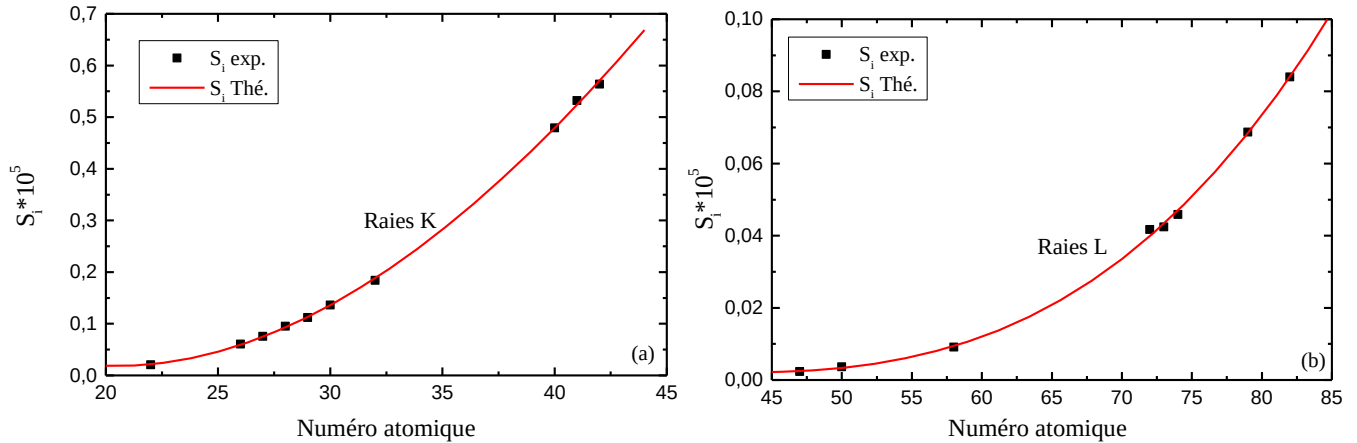


Figure II- 16 : Résultats d'étalonnage en sensibilité pour les raies K (a) et L (b) dans le cas de l'excitation par la source de ^{109}Cd .

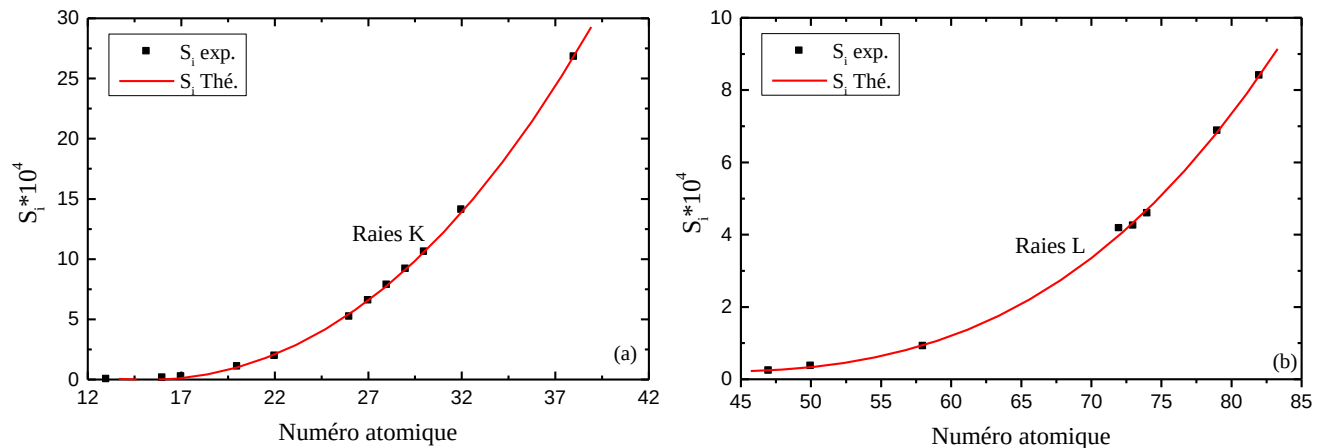


Figure II- 17 : Résultats d'étalonnage en sensibilité pour les raies K (a) et L (b) dans le cas de l'excitation secondaire (Mo).

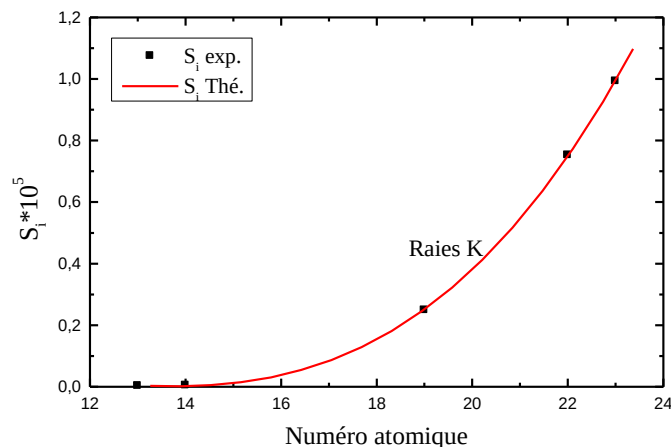


Figure II- 18 : Résultats d'étalonnage en sensibilité pour les raies K dans le cas de l'excitation par la source du ^{55}Fe sous vide.

V - Performances de EDXRF

La fluorescence X à dispersion d'énergie est une technique d'analyse récente, ses principaux avantages sont : La rapidité d'enregistrement du spectre complet des éléments détectables, la reproductibilité des analyses et la grande efficacité de détection. Cette technique délivre la concentration de tous les éléments compris entre le Magnésium et l'Uranium, elle est aussi non destructive de l'échantillon. En cas de nécessité, l'échantillon peut être réanalysé plusieurs fois après sa préparation. La précision de EDXRF dépend des éléments recherchés et de la matrice dans laquelle ils se trouvent, sa sensibilité varie avec les éléments chimiques et elle est de l'ordre de 10 ppm. Les principaux inconvénients de la fluorescence X à dispersion d'énergie se manifestent dans la résolution moins bonne, rendant difficile l'analyse du rayonnement de deux éléments voisins. L'optimisation des spectromètres à dispersion d'énergie peut conduire à de très bons résultats.

Partie B : Fluorescence de Rayons X à Dispersion de longueur d'onde (WD-XRF)**I - Introduction**

Basée sur l'interaction des rayons X avec la matière et utilisant l'aspect ondulatoire du rayonnement, la spectrométrie de fluorescence X à dispersion de longueur d'onde est une technique physique d'analyse multiélémentaire : elle permet la détection et le dosage de la plupart des éléments de la table de Mendeleev (du Bore à l'Uranium). Avec le développement des spectromètres à l'aide de l'informatisation, cette technique a trouvé son application dans de nombreux domaines, telles que la géologie, la biologie, l'archéologie, et les sciences de l'environnement.

II - Principe et instrumentation

Lorsque la matière est bombardée par un flux de photons X d'énergie suffisante, elle émet des rayons de même nature, caractéristiques des éléments qui la constituent. C'est le phénomène de fluorescence X. La séparation des raies d'émission après collimation, est réalisée par diffraction sélective sur un cristal analyseur. Le nombre de photons émis est mesuré par un compteur proportionnel. Les intensités corrigées des effets inter-éléments sont corrélées linéairement avec les concentrations certifiées des matériaux de référence.

II-1 Spectromètre à dispersion de longueur d'onde

Le laboratoire de fluorescence X au Département de Géochimie de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne, est équipé d'un spectromètre à dispersion de longueur d'onde SRS 3400 (Figure II-19). Ce spectromètre est composé d'un passeur à 58 positions, d'un tube à rayons X à anode en Rh et fonctionne avec un générateur de puissance maximale de 4 kW et d'un voltage maximal de 60 kV, de 6 cristaux différenciés par leur distance réticulaire, des collimateurs primaires et secondaires qui permettent de concentrer les rayons X secondaires respectivement sur le cristal analyseur et le détecteur, ainsi que deux compteurs mobiles : compteurs à scintillations et à flux gazeux. Ce spectromètre est piloté par un micro-ordinateur qui supporte le logiciel d'analyse SPECTRA^{plus} élaboré par Bruker AXS (Bruker Analytical X-Ray Systems).

II-1-1 Principe de fonctionnement

La Figure (II-20) représente un schéma synoptique du spectromètre à dispersion de longueur d'onde. Le rayonnement primaire du tube est absorbé par l'échantillon qui émet à son tour un rayonnement de fluorescence, collimaté en un faisceau de rayons parallèles qui à son tour tombe sur un cristal analyseur. Celui-ci diffracte ces rayonnements selon des angles liés à la longueur d'onde de chaque raie par la loi de Bragg : $2d \sin\theta = n \lambda$ (d : distance inter-réticulaire du cristal analyseur, λ : longueur d'onde, θ : angle formé par le faisceau incident avec la surface du cristal et n est un entier positif qui correspond à l'ordre de la réflexion). Les rayons X secondaires sont renvoyés par le cristal vers le détecteur selon l'angle 2θ .

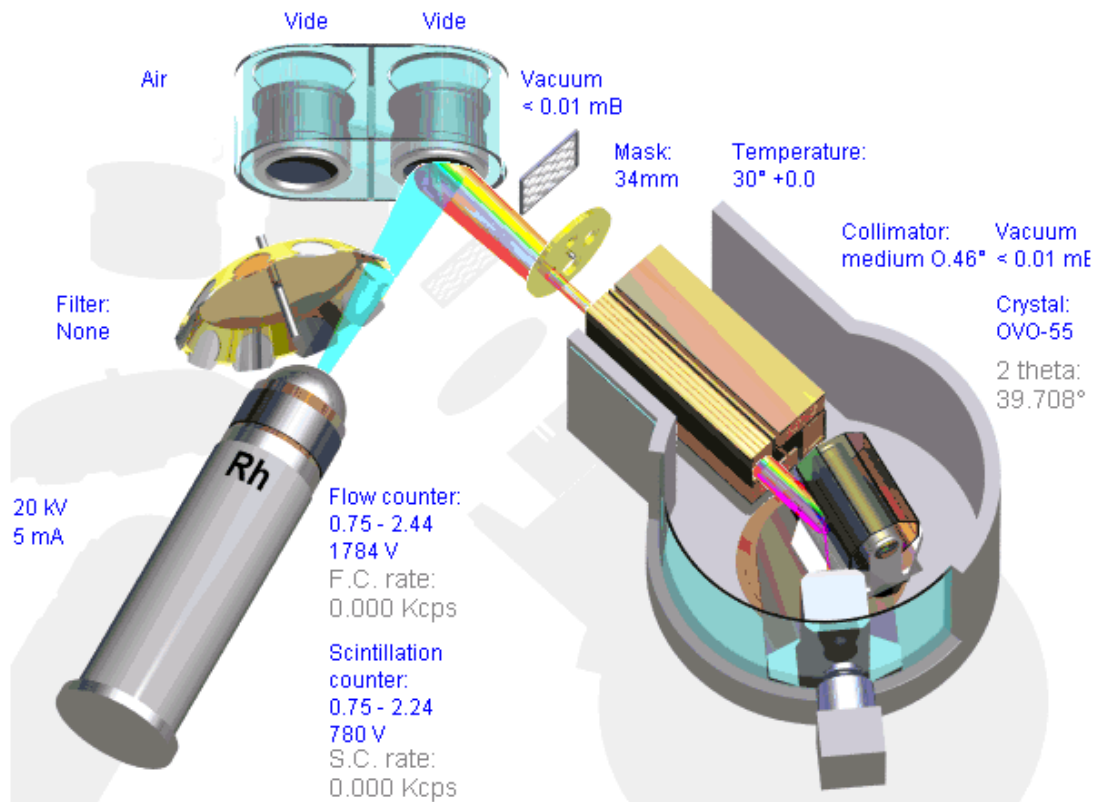


Figure II- 19 : Spectromètre à dispersion de longueur d'onde de type SRS 3400 fabriqué par Bruker AXS (Bruker Analytical X-Ray Systems).

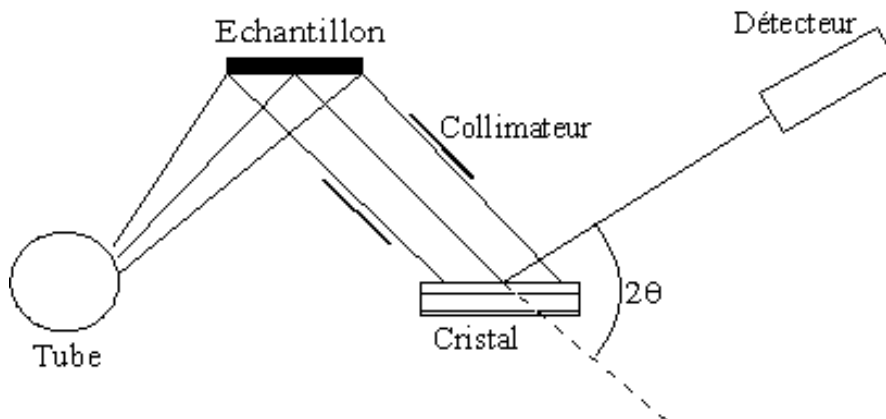


Figure II- 20 : Schéma synoptique du spectromètre de rayons X à dispersion de longueur d'onde

II-1-2 Tube à rayons X

Les tubes de rayons X sont de type Coolidge. Leur enveloppe externe est en général une ampoule de verre ou plus récemment une association métal-céramique, ils sont composés (Figure II-21) d'une cathode constituée d'un filament métallique chauffé par le passage d'un courant de quelques milliampères, fournit des électrons mobiles facilement accélérés par une forte différence de potentiel (de quelques kV). Ce pinceau d'électrons heurte l'anode, en produisant principalement de la chaleur (99 %), mais aussi un spectre de rayons X. Ce spectre est constitué d'un fond continu sur lequel sont superposées les raies caractéristiques de l'élément constituant l'anode (Figure II-22).

Le spectromètre SRS 3400 est équipé d'un tube de rayons X qui fonctionne avec un générateur de très grande puissance (4 kW). Les électrons, accélérés grâce à la tension continue comprise entre 20 et 60 kV, sont attirés par l'anode en rhodium (Rh) qui permet l'analyse d'une large gamme d'éléments allant du Bore à l'Uranium comme le montre le Tableau (II-5).

Tableau II- 5 : Conditions optimums du fonctionnement du générateur à haute tension.

Voltage (20 - 60 kV)	Courant (5 - 150 mA)	Eléments analysés
60	67	$\geq$ Ni
50	80	V - Co
40	100	Si - Ti
30	134	O - Cl
27	150	Be - N

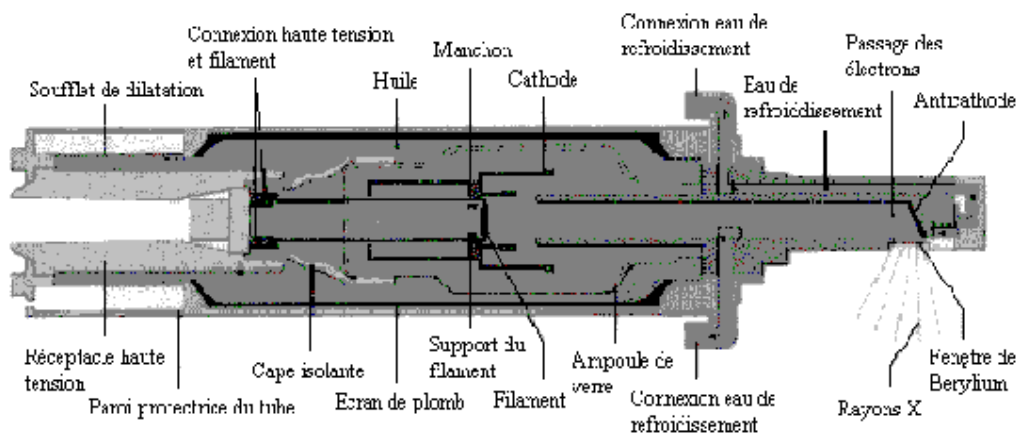


Figure II- 21 : Schéma de fonctionnement d'un tube de rayons X.

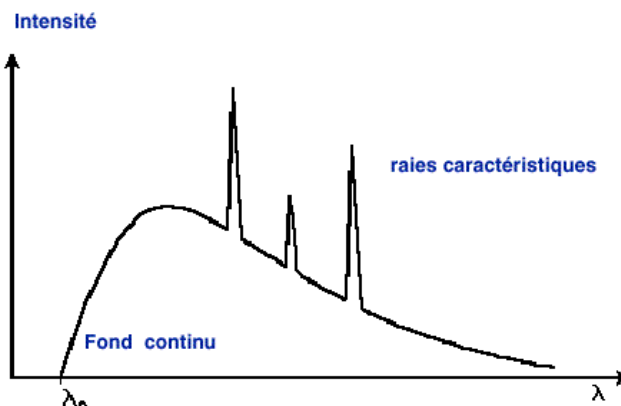


Figure II- 22 : Spectre d'un tube à rayons X.

Le spectre de raies caractéristiques de l'anode résulte de l'ionisation directe des atomes de l'élément constituant l'anode par les électrons accélérés. Il n'est observé que si le voltage utilisé est supérieur au voltage critique d'excitation V définie par :

$$eV \geq E_K. \quad ((II- 39))$$

Avec e est la charge de l'électron accéléré sous le potentiel V et E_K est l'énergie de liaison liant l'électron au noyau.

Le spectre continu résulte de la perte d'énergie des électrons incidents entrant en collision avec les champs Coulombiens créés par les noyaux des atomes cibles. Cette radiation est aussi appelée *Bremstrahlung*, son énergie n'est pas déterminée par la nature du matériau et elle est caractérisée par les trois propriétés suivantes :

- Le spectre continu a une limite inférieure en longueur d'onde donnée par λ_0 qui ne dépend pas du matériau constituant l'anode et qui suit la relation suivante :

$$\lambda_0 = \frac{12.398}{V}, \quad (II- 40)$$

où λ_0 est exprimé en Å et V en kV

- L'intensité totale du fond continu est une fonction croissante du voltage appliqué V et du numéro atomique Z de la cible. Elle est calculée à partir de la relation empirique de Ulvery :

$$I = K Z V^2. \quad (II- 41)$$

K est une constante où intervient le courant i dans le filament.

Une augmentation de la tension appliquée entre l'anode et la cathode influe sur la qualité du rayonnement. Ainsi, comme le montre la Figure (II-23), pour des tensions élevées on note un raccourcissement des longueurs d'ondes et un accroissement de la pénétration du rayonnement par élévation de l'énergie des rayons X.

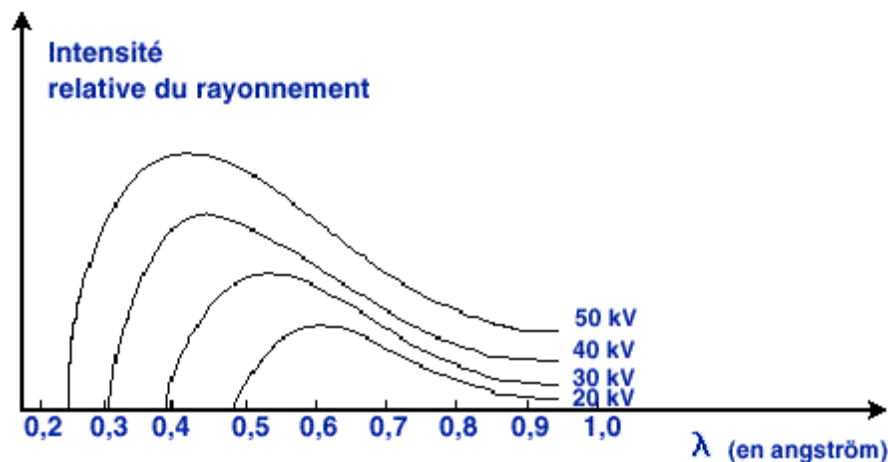


Figure II- 23 : Effet du voltage sur le spectre continu

L'intensité de rayonnement émis augmente approximativement comme le carré de la tension d'excitation. Les variations de l'intensité du courant de chauffage appliqué au filament de la cathode, modifient la quantité des rayonnements émis, mais pas leur qualité: les longueurs d'ondes demeurent identiques (Figure II-24).

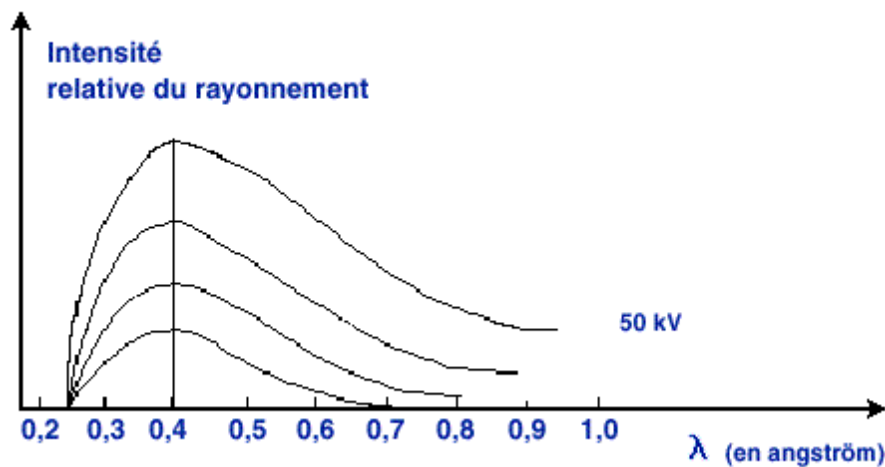


Figure II- 24 : Variation du rayonnement en fonction de l'intensité du courant appliquée à la cathode pour une tension constante (50 kV).

- La distribution spectrale du continuum est donnée par la relation de Kramers-Kulenkampff suivante :

$$I_{\lambda} = C Z \frac{1}{\lambda^2} \left[\frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda} \right]. \quad (\text{II- 42})$$

Où, C est une constante en fonction du courant i.

II-1-3 Collimateurs

Ils sont formés d'une série de plaques parallèles très fines, de numéro atomique élevé. Ils servent à limiter la divergence des rayons atteignant le cristal, et celle des rayons X qui proviennent du cristal vers le détecteur. Les collimateurs permettent donc de concentrer les rayons X fluorescents sur le cristal analyseur qui les renvoie au détecteur selon l'angle 2θ .

II-1-4 Cristal analyseur

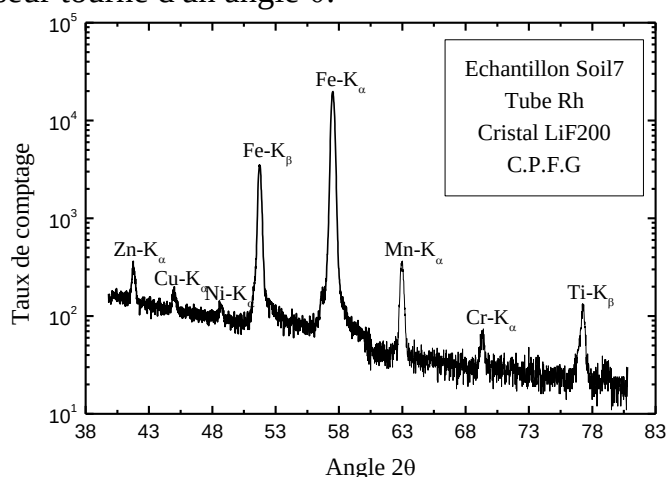
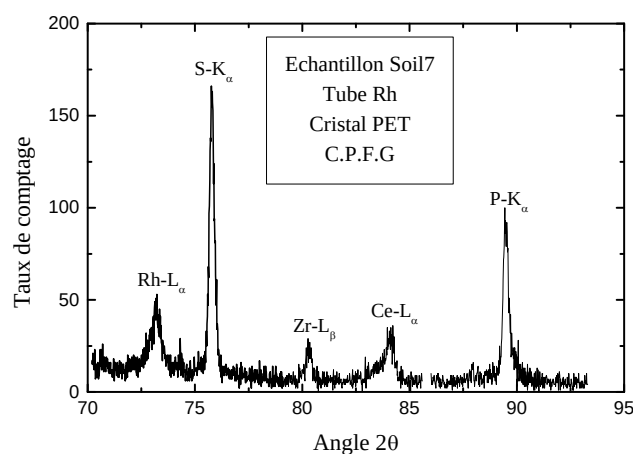
Les cristaux ont une structure régulière, les atomes qui les composent sont alignés selon des plans horizontaux et verticaux superposés appelés plans réticulaires. La distance qui sépare les différentes couches d'atomes, est appelée distance inter-réticulaire qui est identique dans un même cristal.

Le choix du cristal est fonction des éléments à étudier. Pour réfléchir les rayonnements de grande longueur d'onde, on utilise des cristaux à grande distance inter-réticulaire, alors que pour les rayonnements de courte longueur d'onde, on utilise des cristaux à faible distance inter-réticulaire. Ainsi, un seul cristal ne pourra donc analyser qu'une gamme restreinte de longueur d'onde (Figure II-25, II-26, II-27). Pour couvrir toute la gamme de longueur d'onde relative aux raies caractéristiques K ou L des éléments de la classification périodique, le spectromètre SRS 3400 utilise 6 cristaux différenciés par leur distance réticulaire (Tableau II-6).

Tableau II- 6 : Caractéristiques cristallographiques et gamme d'éléments analysés des cristaux analyseurs utilisés par SRS 3400.

Nom du cristal et sa formule chimique	Eléments analysés (Raies K_{α})	Eléments analysés (Raies L_{α})	2 d(hkl) en nm
Fluorure de lithium LiF(220)	Ti - U	A partir du Ba	0.2848
Fluorure de lithium LiF(200)	K - Ce	A partir de In	0.4028
Pentaérythritol (PET) $C(CH_2OH)_4$	Al - Zr	A partir du Kr	0.874
Germanium Ge	P, S, Cl		0.653
Phtalate acide de Thallium (TIAP) $C_6H_4 \begin{cases} COOH \\ COOTl \end{cases}$	F, Na		2.576
Multicouche (W/Si) OVO-55	O - Si		5.5

La mesure de l'angle de Bragg θ et la connaissance de la distance interréticulaire d_{hkl} du monocristal analyseur utilisé permettent de déterminer la longueur d'onde λ diffractée et par conséquent d'en déduire la nature de l'élément émetteur. Pour que la réception des rayons X soit maximale, les détecteurs doivent tourner d'un angle de 2θ en même temps que le cristal analyseur tourne d'un angle θ .

**Figure II- 25:** Spectre X de l'échantillon standard Soil7 obtenu à l'aide du spectromètre SRS 3400 en utilisant LiF200 comme cristal analyseur et le compteur proportionnel pour la détection.**Figure II- 26:** Spectre X de l'échantillon standard Soil7 obtenu à l'aide du spectromètre SRS 3400 en utilisant PET comme cristal analyseur et le compteur proportionnel dans la détection.

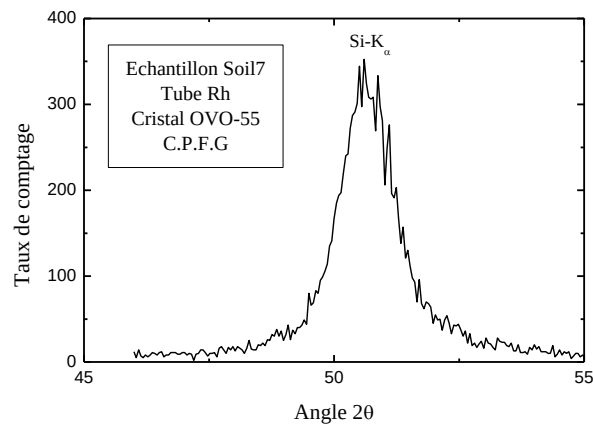


Figure II- 27: Spectre X de l'échantillon standard Soil7 obtenu à l'aide du spectromètre SRS 3400 en utilisant OVO-55 comme cristal analyseur et le compteur proportionnel dans la détection.

La résolution spectrale des cristaux analyseurs, est la qualité fondamentale d'un spectromètre à dispersion de longueur d'onde. Elle est limitée par l'ouverture des collimateurs utilisés. Pour la majorité des cristaux, la résolution relative ($\delta E/E$) oscille autour de 10^{-2} [11]. Le Tableau (II-7) fournit quelques valeurs expérimentales de la résolution de différents spectromètres usuels.

Tableau II- 7 : Résolutions des spectromètres à dispersion d'énergie comparée à celles de spectromètres à dispersion de longueur d'onde.

Spectromètres	Al-K α (1.486 eV)		Cu-K α (8.04 eV)	
	δE (eV)	$\delta E/E$	δE (eV)	$\delta E/E$
Compteur à scintillation NaI(Tl)	850	0.57	2000	0.25
Compteur proportionnel Ar-CH $_4$	420	0.27	1000	0.12
Semi-conducteur Si(Li)	67	0.045	160	0.02
Cristal K.A.P.(Phtalate acide de K)	5	0.0033	-	-
Cristal LiF (Fluorure de lithium)	-	-	20	0.0025
δE : résolution absolue, ($\delta E/E$) : résolution relative				

La résolution absolue est meilleure à faible énergie (raies d'éléments légers) qu'à grande énergie (raies d'éléments lourds), la variation de la résolution relative ayant lieu dans le sens inverse.

II-1-5 Détecteurs

Le spectromètre à dispersion de longueur d'onde, est équipé de deux compteurs mobiles : compteurs à scintillations et à flux gazeux. Ces deux détecteurs opèrent simultanément et convertissent chaque photon X détecté en une impulsion électrique de magnitude proportionnelle à l'énergie du photon.

II-1-5-1 Détecteur à scintillations

La partie active de ce détecteur est le scintillateur. Pour les rayons X, le scintillateur utilisé, est généralement un cristal d'iodure de sodium dopé avec une concentration faible de thallium NaI(Tl), ce matériau est un bon absorbeur de rayons X, il est optiquement couplé à un photomultiplicateur (Figure II-28). Lorsqu'un photon X traverse le cristal, il interagit par effet photoélectrique en excitant les électrons vers la bande de conduction. Ces électrons migrent vers les atomes de thallium et se dés excitent en libérant des photons lumineux appelés Scintillations (flashs de lumière). L'intensité de la scintillation est proportionnelle à l'énergie des rayons X.

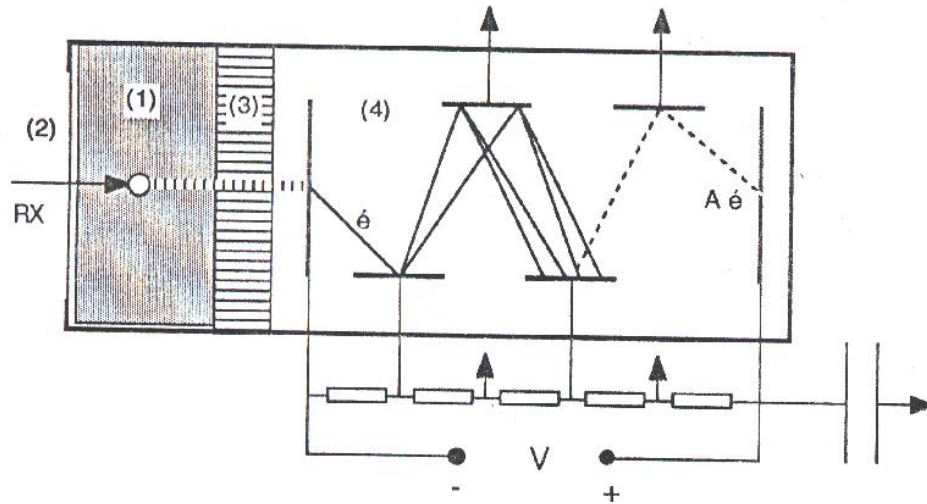


Figure II- 28 : Schéma de principe d'un détecteur à scintillation. (1) Cristal scintillateur NaI. (2) Fenêtre en Béryllium. (3) Guide de lumière. (4) Photomultiplicateur à dynodes.

Le détecteur NaI(Tl) souffre d'une mauvaise résolution énergétique (3130 eV à 5.89 keV). Son efficacité est de 100 % sur une gamme de rayons X entre 0.3 et 4 Å, mais devient faible pour les rayonnements d'éléments légers ($Z \leq 19$) [12].

II-1-5-2 Compteur proportionnel à flux gazeux

Ce type de détecteur est formé par une enceinte cylindrique remplie par une atmosphère gazeuse contrôlée grâce à des tubes d'entrée et de sortie, au centre de laquelle un fil est tendu (Figure II-29). Lorsqu'un rayon X pénètre dans le détecteur, il perd progressivement son énergie par interactions successives avec les atomes du gaz, en produisant des paires électron-ion. Sous l'action d'une haute tension, les électrons sont attirés vers le fil central et les ions vers les parois du cylindre. Le nombre de paires électron-ion, est indépendant de la tension du détecteur. L'accélération des électrons provoque leur collision avec de nouveaux atomes induisant une nouvelle ionisation. L'amplitude du signal résultant est proportionnelle à l'ionisation primaire qui est elle-même proportionnelle à l'énergie des rayons X incidents.

Les compteurs proportionnels ont un temps de réponse de l'ordre de 10^{-6} s, ils nécessitent une alimentation continue de gaz. Ces détecteurs sont utilisés pour la détection des rayonnements K d'éléments légers ($Z \leq 19$), ils ont une efficacité de l'ordre de 30 % pour ce type de rayonnements. Pour les compteurs proportionnels utilisant l'Argon, la résolution est de 930 eV à 5.89 keV.

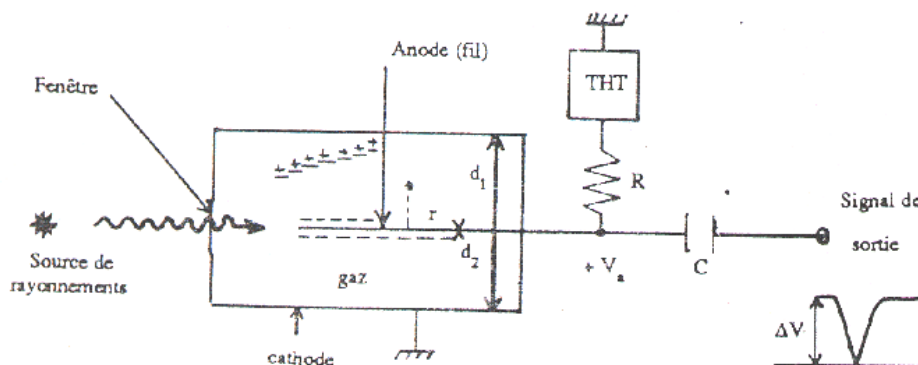


Figure II- 29 : Schéma d'un compteur proportionnel aux flux gazeux. ΔV est l'amplitude du signal de sortie.

II-2 Préparation des échantillons

Deux techniques sont actuellement très utilisées pour les préparations des échantillons, la confection des pastilles et la fabrication des perles par fusion [13]. Le choix de la méthode de préparation utilisée, se fait selon le degré de précision demandé, la vitesse d'obtention des résultats et du coût.

La confection des pastilles est une technique de préparation rapide mais elle souffre des effets granulométriques dûes à l'hétérogénéité malgré tout le soin apporté au broyage. Ces effets rendent extrêmement difficiles les corrections des effets de matrice qui sont importants dans le cas des éléments légers. Ainsi, pour le dosage des éléments majeurs (Na, Mg, Al, Si, Ti, P, K, Ca, Fe et Mn) pour lesquels les effets granulométriques sont importants, les échantillons sont préparés sous forme de perles. La fabrication des perles, permet d'éliminer par fusion l'effet de grain et les effets de matrice, mais elle réduit la sensibilité, ce qui rend ce mode de préparation peu adapté à l'analyse des éléments traces.

II-2-1 Préparation des perles

On pèse 1 gramme d'échantillon finement broyé (40-60 μm) dans une nacelle de porcelaine, on chauffe l'ensemble à 960 °C pendant 2 heures. Après refroidissement, on repèse et on note la perte de poids relative au départ des éléments volatiles (F, CO₂ et OH⁻), cette perte au feu doit être prise en compte dans l'analyse. On prélève 0.4 g de poudre calcinée et on y rajoute 0.4 g de Nitrate de Lithium qui permet d'oxyder les éléments à leur plus haut degré d'oxydation, on ajoute ensuite 7.2 g de fondant de type 100 Tétraborate de Lithium qui permet la dissolution des oxydes, son point de fusion est d'environ 920 °C. On mélange l'ensemble dans un creuset à fusion (en alliage d'or et de platine) et on le place dans une perleuse SOL X PHILIPS pendant 1/4 d'heure. La fusion se fait à 1100 °C. L'ajout de quelques milligrammes d'halogénures de type LiF permet d'améliorer l'écoulement de la matière en fusion, les coulées se font dans des coupelles (en alliage d'or et de platine) et l'on force le refroidissement afin d'éviter la cristallisation. Ainsi, on obtient un disque de structure vitreuse, homogène et de surface parfaitement plane qu'on appelle perle.

II-2-2 Préparation des pastilles

La technique de pastillage consiste à opérer un broyage le plus fin (40-60 μm) et le plus homogène possible dans un broyeur en agate, afin d'éliminer le mieux possible la structure cristalline et de minimiser les sources d'hétérogénéité. On mélange 10 grammes de l'échantillon mis en poudre à 3 g de cire (liant), ce mélange est introduit dans un moule à pastille dans lequel on a mis préalablement une capsule. On exerce à l'aide d'une presse automatique une pression de 18 tonnes/cm² pendant 5 secondes. Après démoulage, on obtient une pastille d'épaisseur de l'ordre de 5 mm. Ce mode de préparation est adapté à l'analyse des éléments traces.

II-3 Analyse quantitative

Le but de L'analyse quantitative est de déterminer la concentration de tous les éléments détectables d'un échantillon. Elle repose sur la corrélation intensité-concentration qui n'est pas simple dans la plupart des cas, à cause des effets de matrice (effet d'absorption, effet de fluorescence secondaire et l'effet de grain). Une interprétation quantitative précise demande que l'on tienne compte de tous ces phénomènes. A cet effet, plusieurs procédures quantitatives ont été développées, les plus utilisées actuellement : les méthodes de corrections mathématiques qu'on va décrire dans le paragraphe II-3-3 de cette partie.

II-3-1 Expression générale de l'intensité de fluorescence primaire [14]

La fluorescence primaire constitue la contribution principale à l'émission d'un élément dans un échantillon donné. Elle résulte de l'effet du rayonnement primaire produit par le tube sur l'élément considéré.

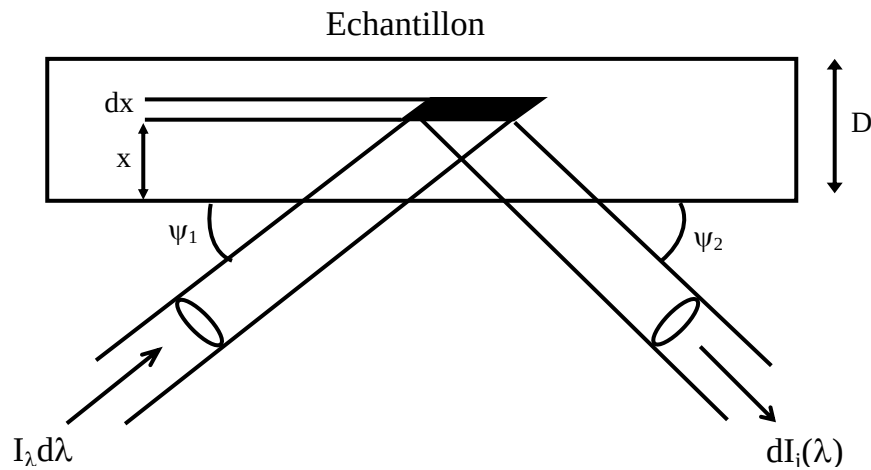


Figure II- 30 : Représentation schématique de la fluorescence primaire.

Considérons un échantillon plan et homogène, d'épaisseur D , contenant l'élément fluorescent i à la concentration C_i . Le faisceau incident caractérisé par une distribution spectrale d'intensité I_λ frappe l'échantillon sous l'angle d'incidence ψ_1 . Si I_i est l'intensité de fluorescence totale émise dans la direction ψ_2 , la contribution $d^2I_i(\lambda, x)$ due à la bande spectrale comprise entre λ et $\lambda+d\lambda$ du faisceau incident et provenant de l'élément de volume de l'échantillon compris entre les côtés x et $x+dx$ (Figure II-30) dépend des facteurs suivants:

- 1) L'intensité de la radiation incidente, représentée par le facteur A , qui atteint le volume élémentaire. Elle correspond à l'intensité $I_\lambda d\lambda$ après atténuation dans l'échantillon au cours de son parcours de longueur $x/\sin\psi_1$:

$$A = I_\lambda d\lambda \exp\left[-\mu_{s,\lambda} \rho \frac{x}{\sin \psi_1}\right]. \quad (\text{II- 43})$$

Où $\mu_{s,\lambda}$ est le coefficient d'absorption massique de l'échantillon pour la longueur d'onde λ , et ρ est la masse volumique de l'échantillon.

- 2) La fraction de l'intensité A , absorbée par l'élément fluorescent i contenu dans le volume élémentaire est donnée par :

$$B = C_i \rho \mu_{i,\lambda} \frac{dx}{\sin \Psi_1}. \quad (\text{II- 44})$$

Avec $\mu_{i,\lambda}$ est le coefficient d'absorption massique de l'élément i pour la longueur d'onde λ ,

- 3) La probabilité P_i pour qu'un photon absorbé par l'élément i donne un photon de fluorescence K_α .
- 4) Le rayonnement de fluorescence est émis uniformément dans toutes les directions. La portion qui sort du collimateur est :

$$C = \frac{d\Omega}{4\pi}, \quad (\text{II- 45})$$

$d\Omega$ est l'angle solide sous tendu par le collimateur

- 5) La fraction transmise T du rayonnement de fluorescence émis dans la direction du collimateur, après atténuation dans l'échantillon sur un parcours de longueur $x/\sin \psi_2$:

$$T = \exp \left[-\mu_{s,\lambda_i} \rho \frac{x}{\sin \Psi_2} \right]. \quad (\text{II- 46})$$

Où, μ_{s,λ_i} est le coefficient d'absorption massique de l'échantillon pour la longueur d'onde de fluorescence $\lambda_{i..}$

- 6) Le facteur géométrique g défini par : $g = \sin \psi_1 / \sin \psi_2$.

L'intensité $d^2 I_i(\lambda, x)$ est le produit des facteurs A , B , P_i , T et g . Si on pose :

$$G = \frac{\sin \Psi_1}{\sin \Psi_2} \frac{d\Omega}{4\pi} \quad (\text{Facteur géométrique})$$

On obtient :

$$d^2 I_i(\lambda, x) = G P_i C_i \frac{\rho}{\sin \Psi_1} \mu_{i,\lambda} I_\lambda d\lambda \exp \left[-\rho x \left(\frac{\mu_{s,\lambda}}{\sin \Psi_1} + \frac{\mu_{s,\lambda_i}}{\sin \Psi_1} \right) \right] dx. \quad (\text{II- 47})$$

L'intensité de fluorescence venant de tout l'échantillon et produite par la portion de la radiation incidente $I_\lambda d\lambda$ est obtenue par intégration sur l'épaisseur D de l'équation (II-47) :

$$d^2 I_i(\lambda) = G P_i C_i \left[1 - \exp \left[-\rho D \left(\frac{\mu_{s,\lambda}}{\sin \Psi_1} + \frac{\mu_{s,\lambda_i}}{\sin \Psi_1} \right) \right] \right] \frac{\mu_{i,\lambda} I_\lambda d\lambda}{\mu_{s,\lambda} + \frac{\sin \Psi_1}{\sin \Psi_2} \mu_{s,\lambda_i}}. \quad (\text{II- 48})$$

Cette intensité n'est que la contribution d'une radiation monochromatique incidente de longueur d'onde λ . Or le faisceau incident est polychromatique, il faut donc tenir

compte de toutes les radiations excitatrices dont les longueurs d'onde sont comprises entre la longueur d'onde minimale λ_0 de bremsstrahlung et celle de la discontinuité d'absorption $\lambda_{\text{abs}, i}$ de l'élément i. L'intensité totale est alors donnée par :

$$I_i = GP_i C_i \int_{\lambda_0}^{\lambda_{\text{abs}, i}} \left[1 - \exp \left[-\rho D \left(\frac{\mu_{s, \lambda}}{\sin \Psi_1} + \frac{\mu_{s, \lambda_i}}{\sin \Psi_1} \right) \right] \right] \frac{\mu_{i, \lambda} I_\lambda d\lambda}{\mu_{s, \lambda} + \frac{\sin \Psi_1}{\sin \Psi_2} \mu_{s, \lambda_i}} . \quad (\text{II- 49})$$

Où λ_0 est la limite inférieure de la longueur d'onde du rayonnement du tube à rayons X, et $\lambda_{\text{abs}, i}$ est la longueur d'onde de la discontinuité d'absorption de l'élément i.

Cette intégrale est difficile à calculer, pour simplifier il est possible de préconiser l'utilisation d'une longueur d'onde monochromatique λ_e dite longueur d'onde équivalente comparable au rayonnement polychromatique primaire.

L'équation (II-49) correspond à l'expression générale de l'intensité de fluorescence primaire pour des échantillons d'épaisseur D. Deux cas limites ont un intérêt pratique :

II-3-1-1 Cas des échantillons épais

Un échantillon est considéré comme épais quand D est suffisamment grand ($D > 1\text{mm}$) pour que l'exponentielle dans l'équation (II-49) soit négligeable devant l'unité. Si on définit un facteur géométrique $A = \sin \Psi_1 / \sin \Psi_2$, on aura :

$$I_i = GP_i C_i \int_{\lambda_0}^{\lambda_{\text{abs}, i}} \frac{\mu_{i, \lambda} I_\lambda d\lambda}{\mu_{s, \lambda} + A \mu_{s, \lambda_i}} . \quad (\text{II- 50})$$

En pratique, cette formule est d'un grand intérêt, les intensités mesurées pour des applications analytiques peuvent presque toujours être considérées comme provenant d'échantillons épais.

II-3-1-2 Cas des cibles minces

Quand l'épaisseur D de l'échantillon est très petit, l'exponentielle de l'équation (II-49) est de la forme $\exp(-\varepsilon)$ et peut être développée en $1-\varepsilon$. Ainsi, l'expression de l'intensité de fluorescence devient :

$$I_i = \frac{GP_i}{\sin \Psi_1} \rho D C_i \int_{\lambda_0}^{\lambda_{\text{abs}, i}} \mu_{i, \lambda} I_\lambda d\lambda . \quad (\text{II- 51})$$

$$\text{On pose : } K_i = \frac{GP_i}{\sin \Psi_1} \rho D \int_{\lambda_0}^{\lambda_{\text{abs}, i}} \mu_{i, \lambda} I_\lambda d\lambda . \quad (\text{II- 52})$$

K_i est une constante pour des conditions d'excitation bien définies. Elle ne dépend que de l'élément fluorescent. L'équation (III-13) devient :

$$I_i = K_i C_i. \quad (\text{II- 53})$$

Il y a proportionnalité entre l'intensité de fluorescence et la concentration de l'élément i contenu dans l'échantillon. Cette approximation n'est valable que pour des échantillons de quelques milliers d'Å d'épaisseur.

II-3-2 Effets de matrice

La matrice est l'ensemble des éléments de l'échantillon en dehors de l'élément à analyser. Soit à mesurer la concentration de l'élément A d'un échantillon comportant j éléments de concentrations respectives C_j ($j = A, B, C, \dots$). En absence des effets de matrice, l'intensité I_A de la radiation fluorescente caractéristique de l'élément A est proportionnelle à la concentration C_A et on écrit :

$$I_A = K C_A. \quad (\text{II- 54})$$

K est un facteur instrumental, pour l'éliminer on compare avec l'intensité I_T émise par un témoin contenant l'élément A en concentration connue C_T et analysé dans les mêmes conditions que l'échantillon :

$$\frac{C_A}{C_T} = \frac{I_A}{I_T}. \quad (\text{II- 55})$$

Dans l'analyse de l'élément A, la matrice intervient de trois façons différentes :

- ✓ Le rayonnement primaire est absorbé le long du trajet pour arriver à l'atome cible : c'est l'absorption primaire. Le rayonnement de fluorescence $A-X_\alpha$ est absorbé le long du trajet pour sortir de l'échantillon en direction du détecteur : c'est l'absorption secondaire. L'ensemble constitue l'effet d'absorption qui est différent dans l'échantillon et dans le témoin.
- ✓ Si l'échantillon contient un ou plusieurs éléments de numéro atomique supérieur à celui de A, le rayonnement de fluorescence de ces éléments peut à son tour exciter la fluorescence de A (fluorescence secondaire), on dit qu'il y a renforcement du rayonnement caractéristique de A.
- ✓ En dehors des deux derniers effets, la matrice peut intervenir par un effet de microabsorption dû à l'hétérogénéité de l'échantillon. Cet effet s'appelle aussi : effet granulométrique.

On se place dans ce qui suit dans le cas d'une excitation monochromatique. On supposera que les échantillons sont épais et homogènes et que les conditions expérimentales sont constantes.

II-3-2-1 Effet granulométrique

L'intensité de fluorescence d'un élément dans des matériaux hétérogènes tels que les alliages, dépend de la distribution, de la taille et de la forme des grains constituant l'échantillon. En générale, la taille des grains est variable dans un même échantillon,

lorsque la taille des grains croît l'intensité de fluorescence, diminue à cause du phénomène d'absorption. Une diminution de la granulométrie induit une augmentation de l'intensité. Donc l'intensité de fluorescence varie de façon significative en fonction de la distribution granulométrique malgré le soin apporté au broyage.

Comme μ est proportionnel à λ^3 , l'effet de grain est plus important pour l'analyse des éléments légers que pour celle des éléments lourds. Cet effet justifie l'importance de la préparation des échantillons en analyse par fluorescence X. L'homogénéité doit être d'autant meilleure que la longueur d'onde à analyser est plus grande, ce qui conduit aux méthodes de fusion décrites précédemment dans le cas des éléments légers.

II-3-2-2 Effet d'absorption [14]

C'est l'effet le plus important en général, il se calcule facilement pour un rayonnement incident monochromatique. Dans le cas où la fluorescence de l'élément A n'est pas excitée par un autre élément présent dans l'échantillon, l'intensité de fluorescence de A est donnée par l'expression suivante :

$$I_A^P = GP_A C_A \frac{\mu_{A,\lambda} I_0}{\mu_{s,\lambda} + A\mu_{s,\lambda_A}} \quad (\text{II- 56})$$

Où I_0 est l'intensité de la radiation monochromatique incidente, $\mu_{s,\lambda}$ et μ_{s,λ_A} sont respectivement le coefficient d'absorption massique de l'échantillon pour la longueur d'onde de la radiation incidente λ et de fluorescence λ_A , $\mu_{A,\lambda}$ est le coefficient d'absorption massique de l'élément A pour la longueur d'onde λ .

Si on pose $Q_A = GP_A \mu_{A,\lambda} I_0$ et $\mu_s^* = \mu_{s,\lambda} + A\mu_{s,\lambda_A}$, l'équation (II-56) devient :

$$I_A = Q_A \frac{C_A}{\mu_s^*} \quad (\text{II- 57})$$

Il est plus commode de raisonner avec des intensités relatives plutôt qu'avec des intensités absolues. Cette intensité relative R_A est définie comme le rapport de l'intensité mesurée à celle du même élément à la concentration $C_A=1$, dans les mêmes conditions expérimentales.

Pour l'élément A pur, l'équation (II-57) s'écrit :

$$I_{A,1} = Q_A \frac{1}{\mu_A^*} \quad (\text{II- 58})$$

L'intensité relative $R_A = I_{A,s}/I_{A,1}$ vaut donc :

$$R_A = \frac{C_A}{\mu_s^*/\mu_A^*} \quad (\text{II- 59})$$

Dans le cas d'un composé binaire A, B, $C_A+C_B=1$. En appliquant la loi d'additivité des coefficients d'atténuation :

$$\mu_s^* = C_A \mu_A^* + C_B \mu_B^* \quad (\text{II- 60})$$

L'équation (II-59) s'écrit :

$$R_A = \frac{C_A}{C_A + \frac{\mu_B^*}{\mu_A^*} C_B} \quad (\text{II- 61})$$

On définit le coefficient de matrice :

$$K_{AB} = \frac{\mu_B^*}{\mu_A^*} \quad (\text{II- 62})$$

Le coefficient K_{AB} représente l'influence de l'élément B sur l'émission de fluorescence de l'élément A.

et l'intensité relative devient :

$$R_A = \frac{C_A}{C_A + K_{AB} C_B} \quad (\text{II- 63})$$

La non linéarité de la relation (II-63) s'explique par le fait qu'au sein même de l'échantillon :

- ✓ La radiation de fluorescence de longueur d'onde λ_A peut être absorbée par l'élément B (Figure II-31a). Dans ces conditions, il y a diminution de l'intensité relative de l'élément A ($K_{AB} > 1$).
- ✓ La radiation de fluorescence de longueur d'onde λ_B de l'élément B peut être absorbée par l'élément analysé A (Figure II-31b) ce qui provoque l'exaltation de l'intensité de fluorescence de l'élément A ($K_{AB} < 1$).
- ✓ Dans le cas où le coefficient de matrice serait égal à l'unité (Figure II-31c), il n'y a pas d'effet visible.

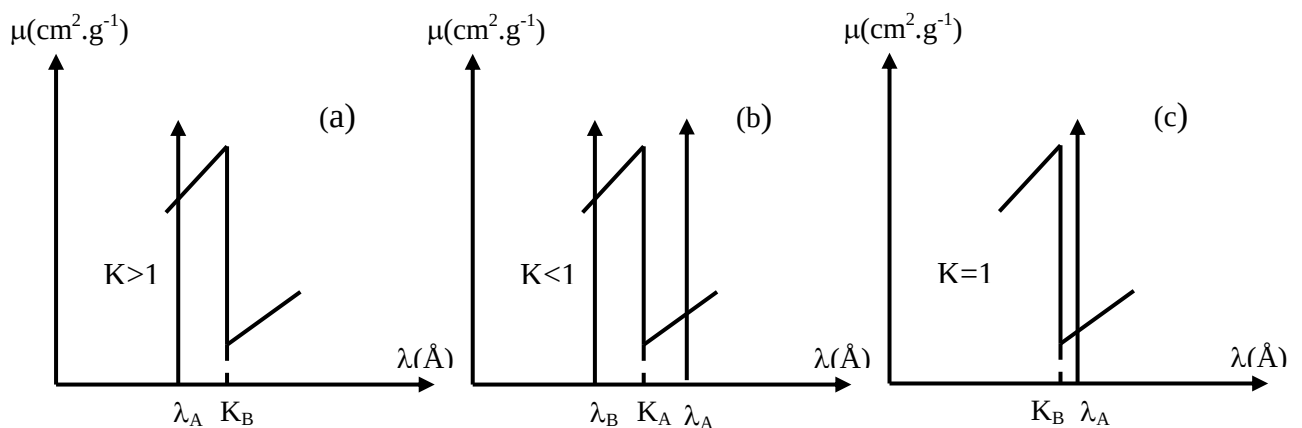


Figure II- 31 : Effets liés à l'absorption ou à l'exaltation des rayonnements de fluorescences.

Ces phénomènes sont illustrés sur la Figure (II-32) qui montre les effets d'absorption ou d'exaltation de la radiation de fluorescence K_α du fer dans des aciers fortement alliés (Fe-O, Fe-Mg, Fe-Mn, Fe-Ti et Fe-Cr). Dans le cas du mélange binaire

(Fe-O), le rayonnement primaire est en partie absorbé par l'Oxygène, la radiation O- K_{α} résultante est à son tour absorbée par le Fer, d'où une intensité de fluorescence Fe- K_{α} qui s'ajoute à celle provenant de l'absorption photoélectrique d'une partie de la radiation incidente par le Fer. Au contraire, dans le cas du mélange Fe-Cr la radiation de fluorescence Fe- K_{α} est absorbée par le Chrome, d'où il résulte une diminution de son intensité. Dans le cas du mélange (Fe-Mn), la radiation de fluorescence Fe- K_{α} n'est pas absorbée par le Manganèse et l'intensité de Fe- K_{α} est sensiblement une fonction linéaire de la concentration en Fer.

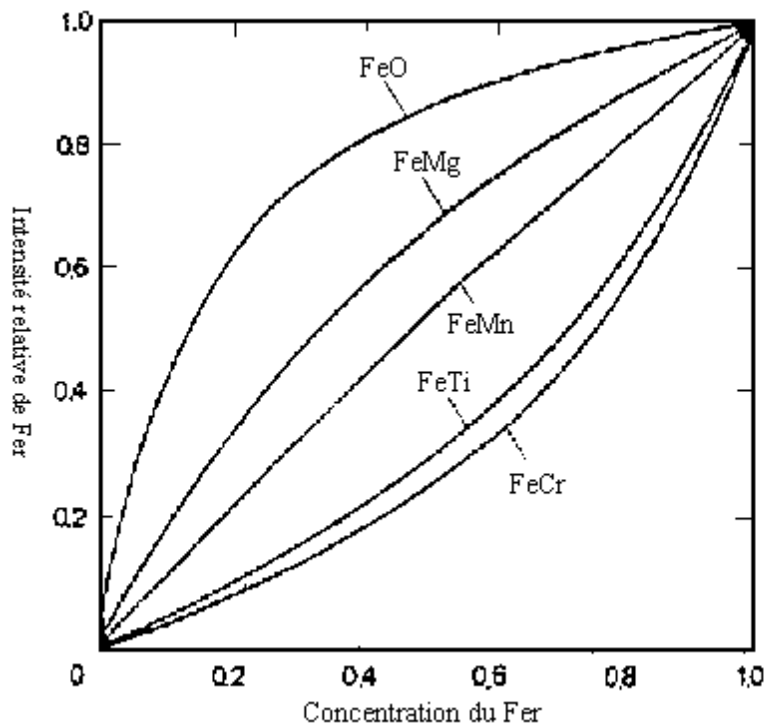


Figure II- 32 : Intensité relative de Fer en fonction de la concentration C_{Fe} dans différents cas d'absorption.

II-3-2-3 Effet de fluorescence secondaire [14]

On parle de fluorescence secondaire lorsque le photon de fluorescence d'un atome A, peut avoir une énergie suffisante pour induire la fluorescence d'un atome B (Figure II-33). Cet effet n'est appréciable que lorsque l'élément B forme avec A un couple actif, c'est à dire $Z_B = Z_A + n$ avec $n=1, 2$ ou 3 , Z_B et Z_A sont respectivement les numéros atomique des éléments B et A. Considérons par exemple un alliage Fe-Ni, les deux éléments Fe et Ni sont excités par la même radiation primaire du tube. Comme la raie Ni- K_{α} est suffisamment énergétique pour exciter les atomes du Fer, une émission supplémentaire de la fluorescence de Fer est observée, qui est une fluorescence secondaire. Cet effet, appelé aussi effet de renforcement, est important seulement pour les éléments assez lourds (rendement de fluorescence élevé).

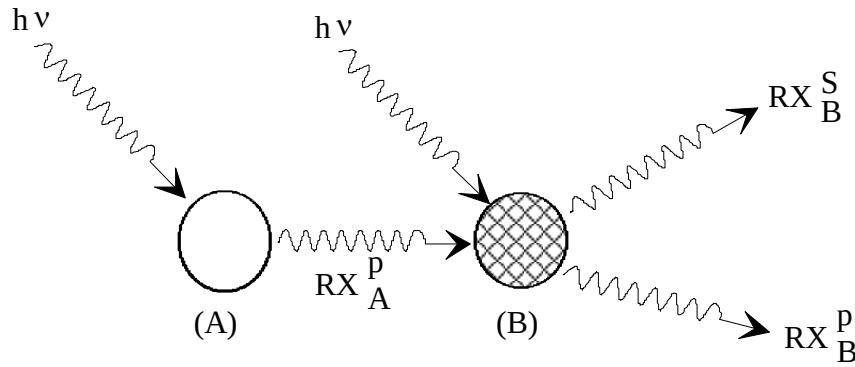


Figure II- 33 : Phénomène de fluorescence secondaire pour un composé binaire (A,B)

Dans le cas d'un composé binaire (A,B), on suppose que le renforcement ne provient que de la raie K_α de l'élément A. L'intensité de fluorescence secondaire est donnée par :

$$I_A^S = \frac{1}{2} G P_A C_A P_B C_B \frac{\mu_{A,\lambda_B}}{\mu_{s,\lambda_B}} L_0 \frac{\mu_{B,\lambda} I_0}{\mu_{s,\lambda} + A \mu_{s,\lambda_A}}. \quad (\text{II- 64})$$

$$\text{Où } L_0 = \frac{\text{Ln} \left(1 + \frac{\mu_{s,\lambda} / \sin \Psi_1}{\mu_{s,\lambda_B}} \right)}{\mu_{s,\lambda} / \sin \Psi_1} + \frac{\text{Ln} \left(1 + \frac{\mu_{s,\lambda_A} / \sin \Psi_2}{\mu_{s,\lambda_B}} \right)}{\mu_{s,\lambda} / \sin \Psi_2}. \quad (\text{II- 65})$$

μ_{A,λ_B} est le coefficient d'absorption massique de l'élément A pour la longueur d'onde de la radiation de fluorescence λ_B de l'élément B.

$$\text{Si on pose } e_{AB} = \frac{1}{2} P_B \frac{\mu_{B,\lambda}}{\mu_{A,\lambda}} \times \frac{\mu_{A,\lambda_B}}{\mu_{s,\lambda_B}} L_0. \quad (\text{II- 66})$$

L'intensité totale de fluorescence de l'élément A s'écrit :

$$I_A = I_A^P + I_A^S = I_A^P (1 + e_{AB} C_B). \quad (\text{II- 67})$$

Le renforcement par rapport à la fluorescence primaire vaut $e_{AB} C_B$. Le paramètre e_{AB} est appelé le facteur de renforcement. En combinant les équations (II-63) et (II-67), l'intensité relative de l'élément A s'écrit :

$$R_A = \frac{C_A (1 + e_{AB} C_B)}{C_A + K_{AB} C_B}. \quad (\text{II- 68})$$

Pour compenser les effets d'absorption et de fluorescence secondaire, il faut faire des corrections ou utiliser des témoins voisins de l'échantillon à analyser.

II-3-3 Correction des effets de matrice

Pour compenser les effets d'absorption et de fluorescence secondaire, des corrections de ces effets sont nécessaires. A cet effet, plusieurs méthodes de correction ont été développées, les plus utilisées sont les méthodes empiriques ou semi-empiriques. Actuellement on assiste au développement des méthodes de correction mathématiques qui seront utilisées dans ce travail.

La première méthode mathématique a été proposée par Sherman [15], cette méthode est basée sur des facteurs de corrections fixes, elle n'est valable que dans des domaines de composition limités. Sa première application a été effectuée en analysant des alliages quaternaires Cr-Fe-Ni-Mo [16]. Pour l'analyse de n éléments, Lachance et Traill [17] ont développé un algorithme de correction formé par un système de n équations dont la forme générale pour un rayonnement primaire monochromatique est la suivante :

$$C_i = R_i \left(1 + \sum_{j \neq i} \alpha_{ij} C_j \right). \quad (\text{II- 69})$$

Où : C_i et R_i étant la concentration et l'intensité relative de l'élément analysé; C_j concentration des éléments de la matrice $j \neq i$; α_{ij} coefficients d'influence interéléments par absorption.

Pour tenir compte des effets interéléments de fluorescence secondaire, Tertian proposa un algorithme de la forme [14] :

$$C_i = R_i \left(1 + \sum_{j \neq i} \alpha_{ij} C_j + \sum_{j \neq i} \beta_{ij} C_i C_j \right). \quad (\text{II- 70})$$

Avec β_{ij} coefficients d'influence interéléments correspondant à la fluorescence secondaire.

Dans ce travail, nous avons adopté un modèle de correction basé sur la correction par des concentrations :

$$C_i = C_{0i} + m_i I_i \left(1 + \sum_j \alpha_{ij} C_j \right) \quad (\text{II- 71})$$

- C_i et I_i étant la concentration et l'intensité net (corrigée des interférences) de l'élément étalonné.
- C_{0i} et m_i sont respectivement l'ordonnée à l'origine et la pente de la courbe d'étalonnage.
- C_j est la concentration de l'élément j de la matrice.
- α_{ij} représente l'influence de l'élément j sur l'émission de fluorescence de l'élément i .

La correction des effets de matrice à l'aide de la méthode des alphas consiste à calculer les coefficients α_{ij} à partir de la composition des étalons par régression (alphas empiriques) ou directement par le programme en utilisant la méthode des alphas théoriques. Dans ce dernier cas, le calcul se fait à partir de la puissance du tube, de la géométrie ainsi que la composition des étalons utilisés; les coefficients alphas peuvent être calculés pour chacun des étalons (alphas variables) ou à partir d'une concentration correspondante à la moyenne des concentrations de chaque élément de la matrice pour l'ensemble des étalons (alphas fixes).

Dans de nombreux étalons, les résultats du dosage des éléments majeurs ont montré que la méthode des alphas variables possède un grand avantage. Cette méthode nécessite que la somme de toutes les concentrations, se trouve dans un intervalle de validation qui doit être fixé par l'opérateur.

II-3-4 Courbes d'étalonnage

Avant toute analyse quantitative d'échantillons inconnus, le spectromètre doit être étalonné au préalable. L'étalonnage est réalisé par l'analyse d'un certain nombre d'étalons: matériaux de concentrations connues, en précisant pour chaque étalon le type de préparation (perle ou pastille) et la méthode de correction des effets de matrice (calcul des alphas).

La courbe d'étalonnage exprime l'évolution de la concentration chimique connue en fonction de l'intensité mesurée et corrigée. A titre d'exemple, les droites d'étalonnage du Fer et de Magnésium sont représentées respectivement par les Figures (II-34a) et (II-35a). Cet étalonnage a été réalisé en utilisant 22 étalons et un tube à anode de Rhodium, dans les conditions instrumentales suivantes :

Pour le Fer : 60 kV et 40 mA, cristal analyseur LiF(220).

Dans le cas du Mg : 30 kV et 135 mA, cristal analyseur OVO-55

Les résultats obtenus à l'aide de cet étalonnage, comparés aux valeurs recommandées en ces deux éléments sont représentés par les Figures (II-34b) et (II-35b). Sur ces deux Figures, on note l'excellente corrélation des concentrations trouvées par fluorescence X et les valeurs certifiées disponibles.

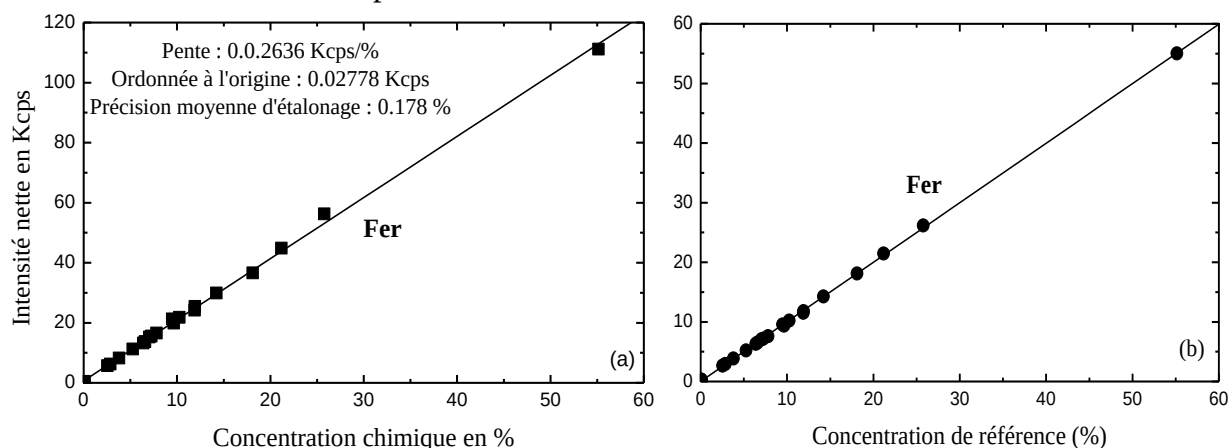


Figure II- 34 : (a) Courbe d'étalonnage pour l'analyse du Fer, (b) Concentration mesurée par WD-XRF du Fer en fonction des valeurs certifiées.

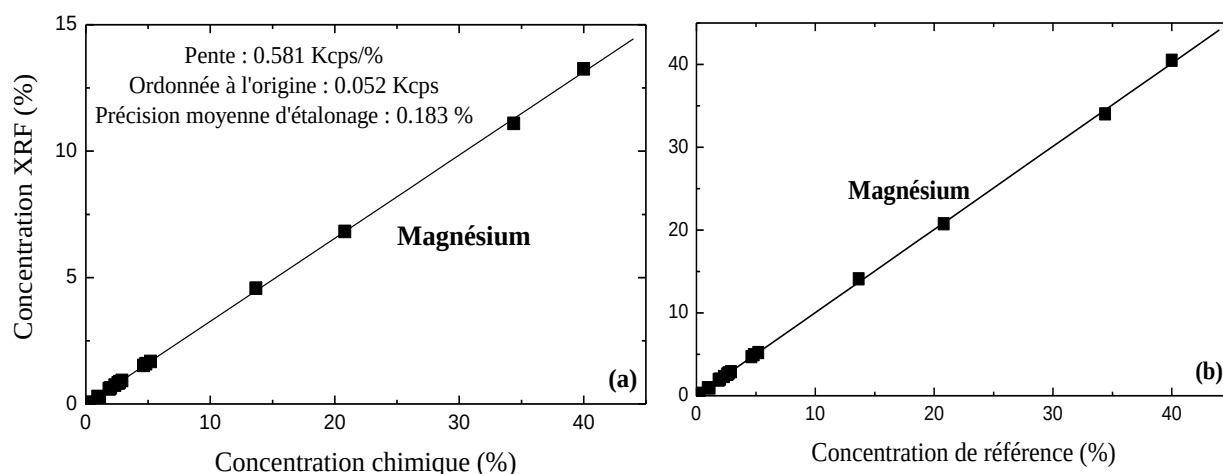


Figure II- 35 : (a) Courbe d'étalonnage pour l'analyse du Mg. (b) Concentration mesurée par WD-XRF du Magnésium en fonction des valeurs certifiées.

Les coefficients d'étalonnage sont calculés par régression. La pondération de cette régression peut être choisie parmi les méthodes suivantes :

- ♦ Méthode absolue qui consiste à minimiser l'écart absolu DA entre la concentration chimique C_{chim} et la concentration calculée C_{cal}

$$DA = \sum (C_{\text{chim}} - C_{\text{cal}})^2 \quad (\text{II- 72})$$

- ♦ Méthode relative, il s'agit de minimiser l'écart relatif DR défini par :

$$DR = \sum ((C_{\text{chim}} - C_{\text{cal}}) / C_{\text{chim}})^2 \quad (\text{II- 73})$$

- ♦ Méthode statistique qui revient à minimiser l'écart type σ défini par :

$$\sigma = \sum ((C_{\text{chim}} - C_{\text{cal}})^2 / \sqrt{C_{\text{chim}}}) \quad (\text{II- 74})$$

Les coefficients d'étalonnage optimum sont utilisés pour analyser des échantillons inconnus.

II-4 Sensibilité de WD-XRF

La sensibilité de la technique WD-XRF a été évaluée sur les échantillons standards, utilisés dans l'étalonnage, en déterminant le seuil minimum de détection limite (MDL) atteint dans les configurations expérimentales utilisées. Les limites de détection sont calculées en utilisant l'équation suivante [18]:

$$\text{MDL} = \frac{3.29 \sqrt{N_f}}{K} \quad (\text{II- 75})$$

Où : K est la pente de la courbe d'étalonnage pour l'élément considéré.

La Figure (II-36) représente l'ensemble des mesures de la sensibilité réalisées pour les raies K et L, caractéristiques des éléments présents dans les échantillons standards utilisés au cours de l'étalonnage. Cette Figure montre que le spectromètre utilisé permet d'obtenir un niveau de sensibilité optimal sur une gamme étendue d'éléments.

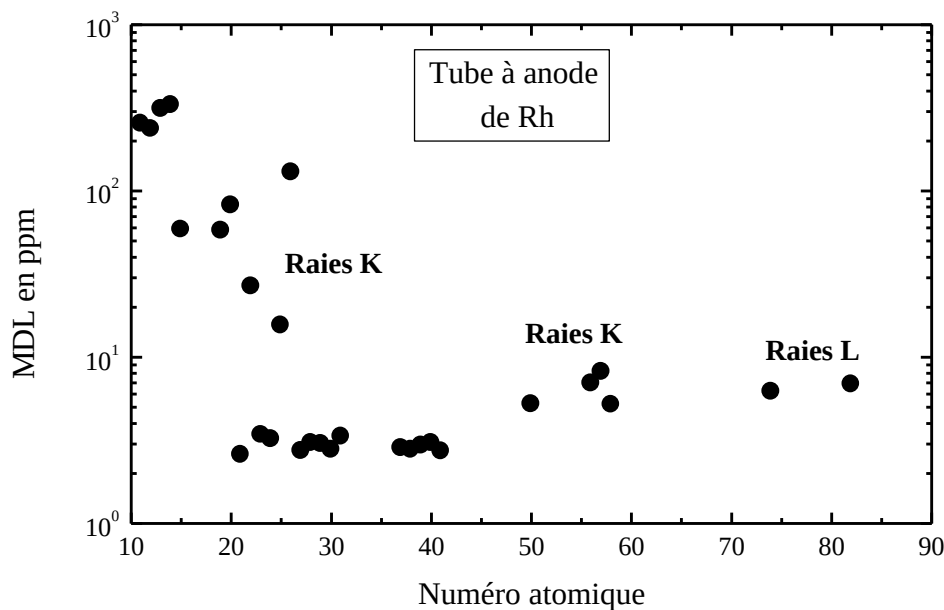


Figure II- 36 : Minimums de détection limite moyens relevés pour les raies K et L, sur les spectres X des échantillons standards utilisés dans l'étalonnage du spectromètre SRS 3400.

Références

- [1] M. Pajek and Al, NIM in Physics Rsearch B42 (1989) 346.
- [2] R. Woldseth, "*X-Ray Energy Spectrometry*", Kevex Corporation, California (1973).
- [3] P. J. Potts, "*A Handbook of Silicate Rock Analysis*", Chap. 1 p15, Blackie Academic & Professional, Chapman & Hall (1987), London, UK.
- [4] P. Kump, Spectrochimica Acta, Part B 52, (1997) 405.
- [5] P. Van Espen, K. Lanssens and I. Swenters, "*AXIL X-ray Analysis Software*", Canbera Packard, Bénélux (1996).
- [6] D. W. Marquardt, J. Soc. Ind. Appl. Math **11**, (1963) 143.
- [7] R. E. Van Grieken and A. Marcowicz, "*Handbook of X-ray spectrometry, Methods and techniques*", Practical spectroscopy series, volume 14 (1992).
- [8] J. Lerroux and M. Mahmud, Anal. Chem. 38 (1966) 38.
- [9] A. Markowicz, "*X-ray Spectrom*", Vol. 8, (1979)14.
- [10] M. Bounakhla, "*Mise au point d'un dispositif complet d'analyses élémentaires par fluorescence X au CNESTEN*", Thèse d'état, Université Ibn Toufail, Faculté des Sciences Kénitra (1990).
- [11] R. E. Van Grieken and A. Marcowicz, "*Handbook of X-ray spectrometry, Methods and techniques*", Practical spectroscopy series, vol. 14 (1992).
- [12] J. Pierre Eberhart, "*Analyse structurale et chimique des matériaux*", Dunod, Paris (1997).
- [13] M. Davidts, "*Les flux du futur*", Journal de physique IV, Colloque C4, vol.6, (1996) 683.
- [14] R. Tertian, F. Claisse, "*Principles of quantitative X-ray fluorescence analysis*", Heyden, London (1982).
- [15] J. Sherman, "*The correlation between fluorescent X-ray intensity and chemical composition*", ASTM STP. N° 157, (1954) 27.
- [16] M. J. Beattie and R. M. Brissey, "*Calibration method for X-Ray fluorescence spectrometry*", vol. 6, (1954) 980.
- [17] G. R. Lachance and R. J. Traill, "*A practical solution to the matrix problem in X-ray analysis*", Canadian Spectroscopy, vol. 11; (1966) 43.
- [18] R. Cirone, G. E. Gigante and G. Gualtieri, "*X ray Spectrometry*", vol. 13, No. 3, (1984) 110.

Chapitre III : Contrôle de la qualité analytique et inter-comparaison

I - Introduction

En pratique, une mesure expérimentale n'est jamais précise, elle est toujours donnée avec une incertitude. Les sources d'erreurs pouvant affecter une mesure sont de deux types.

- Erreurs statistiques liées aux phénomènes probabilistes d'émission qui sont régies par les lois de la statistique.
- Erreurs systématiques de nature aléatoire qui sont étroitement liées aux conditions expérimentales. Avec le développement technologique des appareils de mesure, ces erreurs sont bien contrôlées et n'affectent pas fortement les résultats expérimentaux.

La précision d'une analyse, est liée à la reproductibilité des résultats ; Pour l'évaluer, les échantillons doivent être analysés plus d'une fois. Une analyse est moins précise quand la dispersion des résultats est grande.

L'exactitude d'une analyse, est évaluée par l'analyse des étalons comme s'ils étaient des échantillons inconnus. Elle peut être évaluée en considérant l'écart entre les valeurs mesurées et les valeurs de références.

II - Contrôle de la qualité analytique

Le contrôle de la qualité analytique des résultats obtenus au cours de ce travail par les techniques d'analyse par fluorescence X (ED-XRF, WD-XRF), a été réalisé sur des échantillons standards de l'Agence Internationale de l'Energie Atomique (AIEA) et du BCR (Community Bureau of Reference). Les résultats trouvés ont été comparés aux analyses des mêmes échantillons standards par la spectrométrie d'émission atomique à source plasma couplée par induction (ICP-AES : Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry).

II-1 Précision des mesures

La précision de l'analyse est limitée généralement par les facteurs :

- erreurs instrumentales, elles sont dues, d'une part au vieillissement du système d'excitation (dérive du courant et de la tension d'accélération dans le cas du tube, diminution de l'activité des sources radioactives), et d'autre part au changement des caractéristiques du système de mesure d'intensité sous l'effet de la température (variation de la distance inter-réticulaire des cristaux analyseurs, variation du gain des détecteurs). Ceci peut être évité par l'utilisation d'un système de refroidissement.

- erreurs dues aux effets de grain, ce type d'erreurs peut être surmonté par un broyage fin, la mise en solution ou la fusion des échantillons.

- erreurs de mesure statistiques, elles sont liées à la méthode de mesure par comptage. Ces erreurs deviennent de plus en plus faibles en augmentant le temps de comptage des impulsions.

- erreurs de correction des effets de matrices, elle dépendent de la méthode de correction utilisée et de la concentration à mesurer (élément majeur ou en trace).

Dans le cas de la fluorescence X à dispersion d'énergie (ED-XRF), la précision des mesures est liée à l'erreur statistique commise dans le comptage (I_i) qui est de 2 à 10%, aux

incertitudes relatives au calcul de la sensibilité (S_i) qui sont de l'ordre de 3% pour les raies K des éléments situés entre le S et le Br, et de 7% pour les raies L des éléments compris entre Ag et Pb [1]. La précision est liée aussi aux incertitudes relatives au calcul du facteur de correction de l'absorption (F_i). Ainsi, l'erreur relative sur la détermination de la masse m_i dans ce cas, est donnée par la relation suivante [2].

$$\frac{\Delta m_i}{m_i} = \sqrt{\left(\frac{\Delta I_i}{I_i}\right)^2 + \left(\frac{\Delta F_i}{F_i}\right)^2 + \left(\frac{\Delta S_i}{S_i}\right)^2} \quad (\text{III- 1})$$

Pour la technique ED-XRF la précision des mesures a été évaluée sur des matériaux standards de référence de l'Agence International de l'Energie Atomique (AIEA) : les sédiments «SI-1 et SI-3» [3, 4] et le sol «Soil-7» [5]. Le tableau (III-1) regroupe les valeurs mesurées avec leurs incertitudes évaluées à partir de l'équation (III-1), comparées aux valeurs certifiées des échantillons étalons. Pour chaque élément les lignes 1 et 2 correspondent respectivement aux valeurs trouvées par les sources et l'excitation secondaire et la ligne 3 en gras correspond aux valeurs de références. Les teneurs des éléments majeurs sont données en %, alors que pour les traces, elles sont en ppm. Les Figures (III-1) et (III-2) correspondent à une représentation graphique des données du Tableau (III-1). Ces figures montrent que les spectromètres de fluorescence X à dispersion d'énergie (excitation par des sources radioactives et excitation secondaire) dans leur configuration actuelle, en utilisant la méthode d'émission transmission comme procédure quantitative, permet de reproduire les valeurs certifiées pour la plupart des éléments dosés. Ceci se manifeste clairement sur les barres d'erreurs qui se chevauchent entre elles.

La précision de mesure sur les éléments majeurs est de 6 %; alors que sur les éléments traces, elle est de 10 à 20 %. Ce résultat est en accord avec les travaux antérieurs effectués à l'aide des mêmes spectromètres [6], ceci confirme la reproductibilité des mesures.

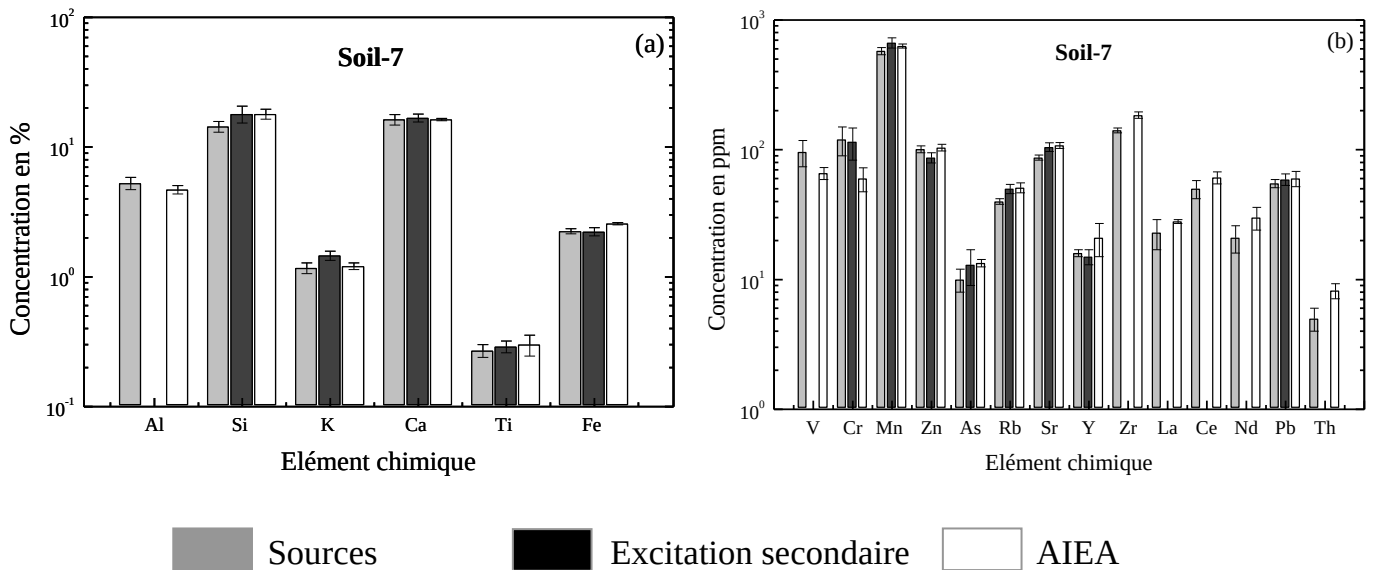


Figure III- 1 : Compositions élémentaires mesurées sur l'échantillon standard Soil-7 comparées aux valeurs de références. (a) majeurs (b) traces.

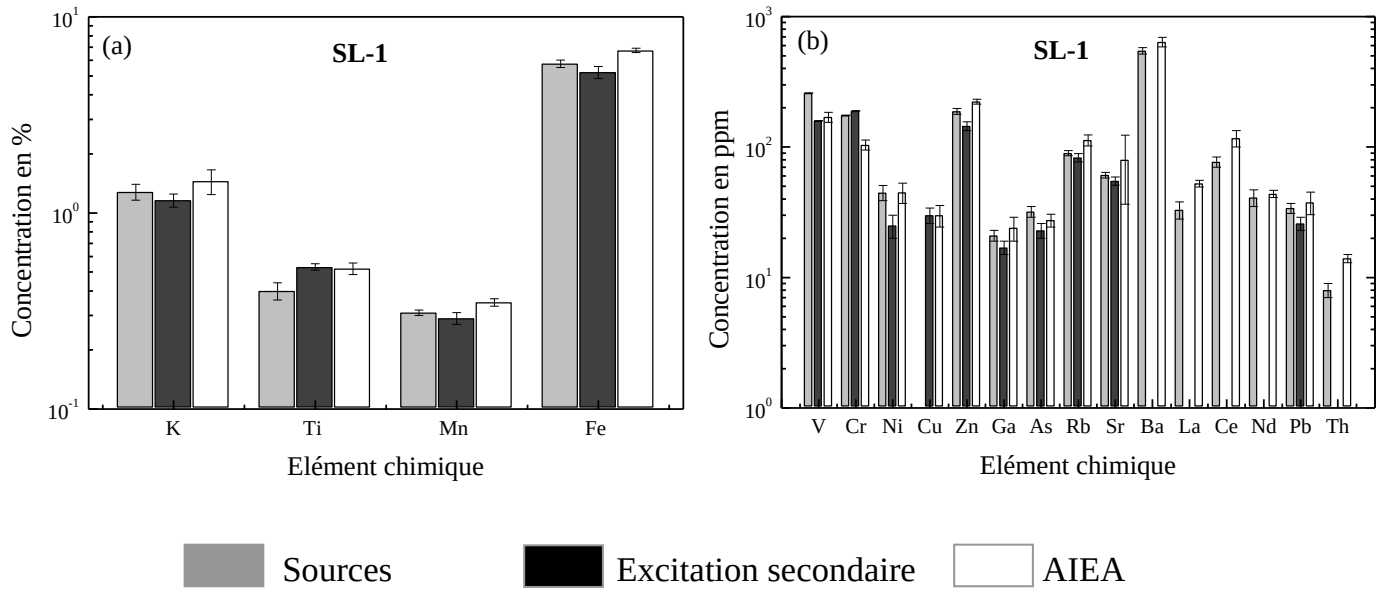


Figure III- 2 : Compositions élémentaires mesurées sur l'échantillon standard SL-1 comparées aux valeurs de références. (a) majeurs (b) traces.

Pour la fluorescence X à dispersion de longueur d'onde (WD-XRF) et la spectrométrie d'émission atomique à source plasma couplé par induction (ICP-AES), la précision est évaluée à partir de la reproductibilité des mesures. Dans le cas de WD-XRF, elle est de 0.2 % pour les majeurs et de 2 à 3 % pour les traces. Pour ICP-AES , elle est de 1 à 2 % pour les majeurs et de 1 à 5 % pour les éléments en trace [7].

SL-1				Soil-7				SL-3					
Sources		E-S		AIEA		Sources		AIEA		Sources		E-S	
V. M.	ΔC/C	V. M.	ΔC/C	V. C.	ΔC/C	V. C.	ΔC/C	V. M.	ΔC/C	V. M.	ΔC/C	V. M.	ΔC/C
Z	Elémén												
13	Al (%)												
14	Si (%)												
19	K (%)	1.28±0.12	-0.12	1.16±0.09	-0.2	1.45±0.21		16.3±1.54	0.00	16.8±1.19	0.03	16.3±0.3	0.17
20	Ca (%)							0.27±0.03	-0.10	0.29±0.03	-0.03	0.3±0.055	0.17±0.01
22	Ti (%)	0.4±0.04	-0.23	0.53±0.02	0.02	0.52±0.035		96±22	0.45			66±7	
23	V	259±32	0.52	159±43	-0.06	170±15		120±30	0.22	115±32	0.92	60±12.5	
24	Cr	175±25	0.68	189±25	0.82	104±9		577±37	-0.09	667±60	0.06	631±23	
25	Mn (%)	0.31±0.01	-0.11	0.29±0.02	-0.17	0.35±0.015		2.25±0.1	-0.12	2.23±0.16	-0.13	2.57±0.055	
26	Fe (%)	5.77±0.25	-0.14	5.22±0.37	-0.23	6.74±0.17							
28	Ni	44.8±6	0.00	25±5	-0.44	44.9±8							
29	Cu			30±4	0.00	30±5.6				24±5	-1.18	11±2	
30	Zn	188±10	-0.16	145±11	-0.35	223±10		101±6	-0.03	87±8	-0.16	104±6	
31	Ga	21±2	-0.13	17±2	-0.29	24±5							
33	As	32±3	0.16	23±3	0.16	27.5±3.1		10±2	-0.25	13±4	-0.03	13.4±0.85	
37	Rb	90±4	-0.20	83±6	-0.27	113±11		40±2	-0.22	50±4	-0.02	51±4.5	
38	Sr	61±3	-0.24	55±4	-0.31	80±43.5		87±4	-0.19	105±8	-0.03	108±5.5	
39	Y							16±1	-0.24	15±2	-0.29	21±6	
40	Zr							141±6	-0.24			185±10.5	
56	Ba	547±31	-0.14			639±53							
57	La	33±5	-0.37			52.6±3.1		23±6	-0.17			28±1	
58	Ce	77±7	-0.34			117±17		50±8	-0.18			61±6.5	
60	Nd	41±6	-0.06			43.8±2.8		21±5	-0.30			30±6	
82	Pb	34±3	-0.10	26±3	-0.31	37.7±7.4		55±4	-0.08	59±6	0.02	60±8	
90	Th	8±1	-0.43			14±1		5±1	-0.39			8.2±1.1	

Source : Sources radioactives, E S : Excitation secondaire, V M : Valeurs mesurées, V C : Valeurs certifiées, $\Delta C/C$: Ecart relatif par rapport aux valeurs certifiées

Ech	Tech	Sc	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Ba	La	Ce	Pb	Th
Soil-7	Sources							101	10	40	87	16	141		131		40	55	
	Tube						24	87	13	50	105	15						59	
	ICP	9,59	70,8	56	12,2	27,9	13,6	124	22		104	24,8	109	11,5	138	28	64,8	52,7	7,59
	WDXRF	16,7	89,7	98,4	9,5	33,3	19,8	103,7			55,1	113,5	24,7	189,5	11,8	161,4	33,9	70,4	10,6
	REC	8,3	66	60	8,9	26	11	104	13,4	51	108	21	185	12	159	28	61	60	8,2
SL-3	Sources								17	34	413	11	245		211	10	38		
	Tube								9	34	420								
	ICP	5,13	31,9	34,5	7,69	15,9	22,1	67,3	8,05		498	17,1	16,3	10,3	233	23,1	50,3	12,2	4,37
	WDXRF	6,1	25,5	61,2	3,2	16,4	14,3	26,5		40,9	492,7	18,6	285,9	9	223,2		33,8	11	8,2
	REC	3,91							3,2	38,8	470					22,5	45,5		7,02
SL-1	Sources					44,8		188	32	90	61	27	133	11	547	33	77	34	
	Tube						30	145	23	83	55							26	
	ICP	20,6	212	103	24,5	65	31,5	224	22,5		73,1	42,9	125	20,4	590	53,9	132	35,2	16,5
	WDXRF	12,4	157	101	16	55,8	42	219,4		119,7	79,9	38,9	166,2	18,4	572,3	44,4	100,7	43,4	17,7
	REC	17,3	170	104	19,8	44,9	30	223	27,5	113	80			17*	639	52,6	117	37,7	14
BCR320	ICP	17,4	114	126	28,4	91,6	50,3	184	94,8		193	33,7	3,22	17,6	440	45,3	110	43,1	15,4
	WDXRF	17,9	100,5	151	17,7	75,7	45,9	133,7		131,8	190,6	34,9	225,6	16,9	425,4	27,2	63,9	43,7	18,6
	REC		105*	138	19*	75,2*	44,1	142*	78,7*						531*	46	95*	42,3	18*
BCR32	ICP	10	170	251	16,5	43,6	94,7	283	33		948	287	29,2	10,7	116	119	42,6	37	0,54
	WDXRF	22,3	138	225,9	2,1	31,5	31,3	178,9		4,9	680,3	208,2	35,4	13	72,8	79,6	64,2	2,5	0
	REC		153	257		35	34	253	10										
BCR-143	Sources					234		873		64	71	18	448		620	20	41	157	
	Tube					277	132	955		77	96	19						174	
	ICP	12,7	121	214	15,8	146	215	1178	23,9		134	31,5	53,5	17,8	914	39,5	95,7	1113	9,82
	WDXRF	54,8	110	289,6	11,8	115,7	272,9	1475		105,5	153,5		175,7	10,6	1016	30	70	1652	27
	REC			228*	11,8*	99,5	236,5	1272										1333	
BCR-141	Sources					71		243		75	410</								

Les concentrations obtenues dans l'inter-comparaison pour chaque échantillon ont été normalisées aux valeurs de référence. Les rapports de concentrations qui diffèrent de 1 représentent la déviation des concentrations mesurées par rapport aux valeurs certifiées. Les proportions obtenues ont été traitées statistiquement. Les distributions statistiques de ces proportions ainsi que leur ajustement par des fonctions gaussiennes sont représentées sur des histogrammes. La déviation standard autour de la valeur moyenne, représente une bonne estimation de la justesse globale des mesures.

II-2-I Analyse par ED-XRF

Les distributions statistiques des résultats d'analyse par le spectromètre à dispersion d'énergie, à excitation par les sources radioactives, normalisés aux valeurs de référence, sont représentées sur la figure (III-3) ((a) pour les éléments majeurs ; (b) pour les éléments traces et (c) pour tous les éléments). Cette figure montre que les éléments majeurs sont dosés correctement (moy=0.97) avec une déviation de 19%, alors que pour les éléments traces, on note des écarts importants (moy=0.79), ceci est dû aux effets de matrices (absorption, fluorescence secondaire et hétérogénéité de l'échantillon).

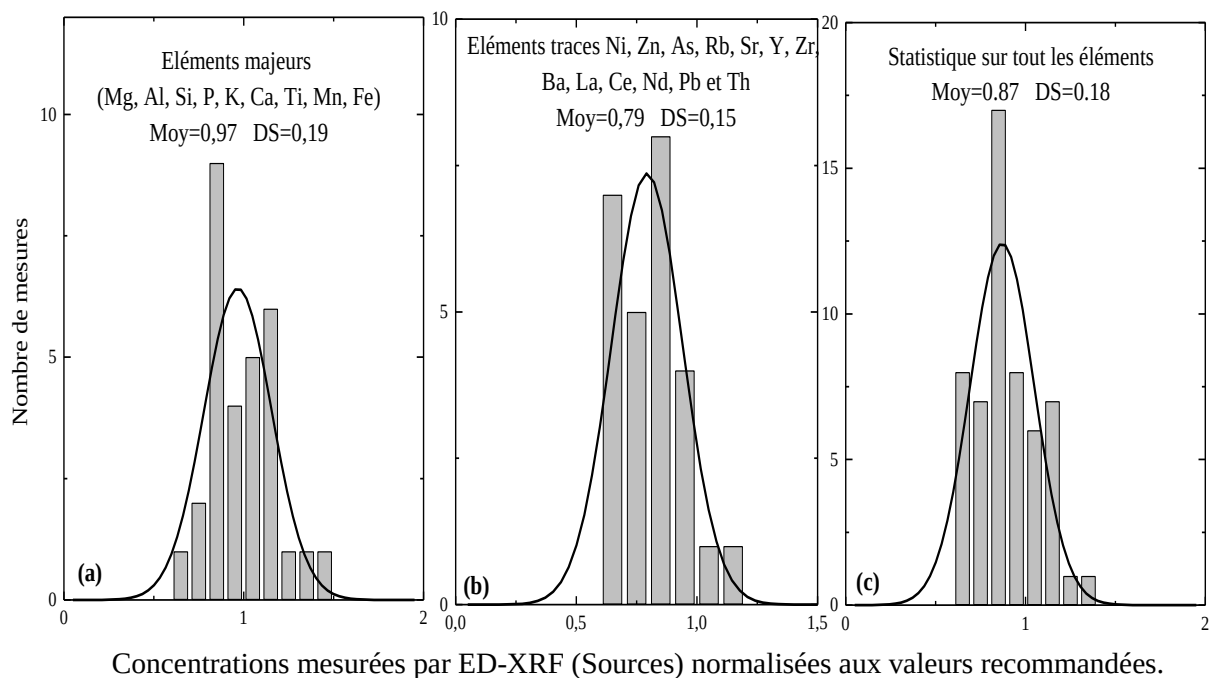


Figure III- 3 : Distribution statistique des résultats d'analyse par le spectromètre à dispersion d'énergie, à excitation par les sources radioactives, normalisés aux valeurs de référence : a) pour les éléments majeurs ; b) pour les éléments traces et c) pour toutes les données.

La fluorescence X à dispersion d'énergie (ED-XRF) à excitation par les sources radioactives permet, l'excitation de la plupart des éléments de la table de Mendeleev.

La source de ^{55}Fe sous vide est adaptée au dosage des éléments légers (Al, Si, K, Ca, Ti), le phosphore n'est pas correctement dosé à cause des interférences avec l'échappement de la raie K_{α} du Ca. La détection du Na et Mg est impossible du fait de la faible efficacité du détecteur, de l'absorption dans l'air et l'autoabsorption à basse énergie.

Pour la source de ^{109}Cd , elle permet de doser correctement les éléments Mn, Fe, As,

Rb, Sr, Y et Pb. Mais, elle présente des difficultés dans l'analyse du V et Cr à cause des interférences qui sont mal prises en compte par le code AXIL. Ainsi, on constate que $Ti-K_{\beta}$ interfère sur le $V-K_{\alpha}$ et que $V-K_{\beta}$ interfère sur le $Cr-K_{\alpha}$. Le problème d'interférence affecte aussi l'analyse du Ni pour lequel le $Fe-K_{\beta}$ interfère sur $Ni-K_{\alpha}$. Le Cu et Zn ne peuvent être correctement évalués à cause de l'assemblage mécanique autour de la source en laiton (alliage de Cu et de Zn). Les écarts relativement élevés dans le cas de Zr s'expliquent par le fait que sa raie caractéristique K_{α} est voisine de la raie de la diffusion incohérente de ^{109}Ag .

A l'exception de l'étain qui est mal dosé à cause du système de collimation en étain, la source ^{241}Am permet de doser les éléments lourds et à l'état de traces tel que (Ba, Ce et Nd).

Dans le cas du spectromètre à excitation secondaire, le dosage des éléments légers (Mg et Al) présente des difficultés à cause de l'absorption dans l'air et de l'efficacité du détecteur Si(Li) faible à basse énergie. Les éléments majeurs (Si, K, Ca, Ti, Mn et Fe) sont reproduits convenablement (moy=0.98) avec une déviation de 16 % comme le montre la figure (III-4). Le dosage des éléments en traces, rencontre les mêmes problèmes que dans le cas des sources radioactives. Les terres rares ne sont pas dosées dans ce cas car leurs raies caractéristiques ne sont pas excitées avec les cibles secondaires utilisées.

ED-XRF à excitation secondaire (Mo, Cu) permet l'excitation des éléments allant de l'Al au Zr. Le dosage des éléments légers, rencontre des difficultés à cause de l'absorption dans l'air et l'efficacité faible du détecteur à basse énergie. Les éléments majeurs dosés sont Si, K, Ca, Ti, Mn, et Fe. Les éléments en trace tels que V, Cr et Ni, sont mal évalués pour les mêmes raisons que dans le cas des sources radioactives (interférences), les autres éléments tels que As, Rb, Sr, et Pb sont correctement dosés.

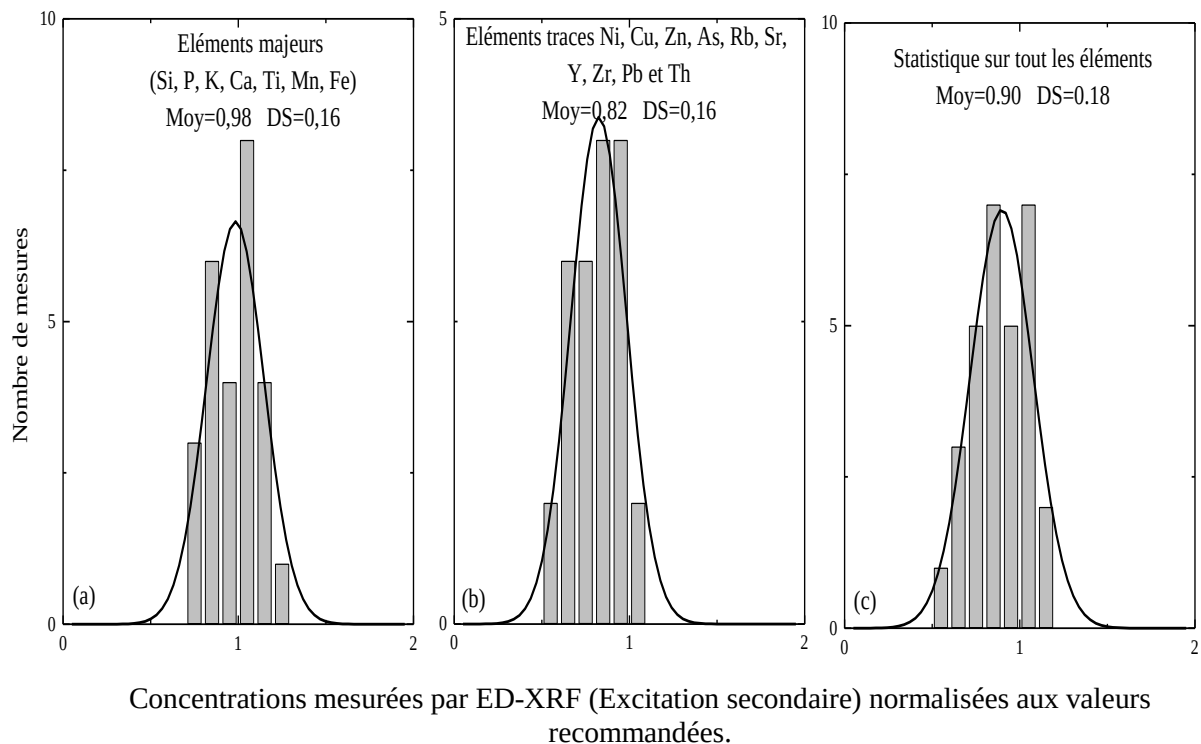


Figure III- 4 : Distribution statistique des résultats d'analyse par le spectromètre à dispersion d'énergie à excitation secondaire, normalisés aux valeurs de référence : a) pour les éléments majeurs ; b) pour les éléments traces et c) pour toutes les données

II-2-2 Analyse par WD-XRF

Dans le cas de la fluorescence X à dispersion de longueur d'onde (WD-XRF), les résultats obtenus pour les majeurs, concordent avec les valeurs de références (figure III-5a), la déviation standard autour de la valeur moyenne (moy=1.01) est au-dessous de 10%. Pour les éléments traces (figure III-5b), la déviation standard, est de 56% ce qui montre que la méthode des coefficients d'influences alphas pour la correction des effets de matrice, ne peut être adoptée dans l'analyse des éléments traces. Ceci peut être dû à la méthode de préparation des échantillons : la confection des pastilles, souffre des effets granulométriques, dus à l'hétérogénéité malgré tout le soin apporté au broyage. De plus la méthode des coefficients alpha variables nécessite la détermination sur pastille des majeurs en même temps que les traces pour pouvoir opérer les corrections de matrice nécessaires. Or cette détermination des majeurs n'est pas aussi exacte que celle obtenue sur les perles. Ceci entraîne par la même occasion une mauvaise détermination des éléments trace. Pour surmonter ce problème, les études en cours au laboratoire de Géochimie de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne, mettent en question la méthode de préparation utilisée pour l'analyse des traces

WD-XRF présente l'avantage d'être un outil d'analyse très performant pour les éléments majeurs (Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn, Fe). L'optimisation de dosage des éléments traces est en cours.

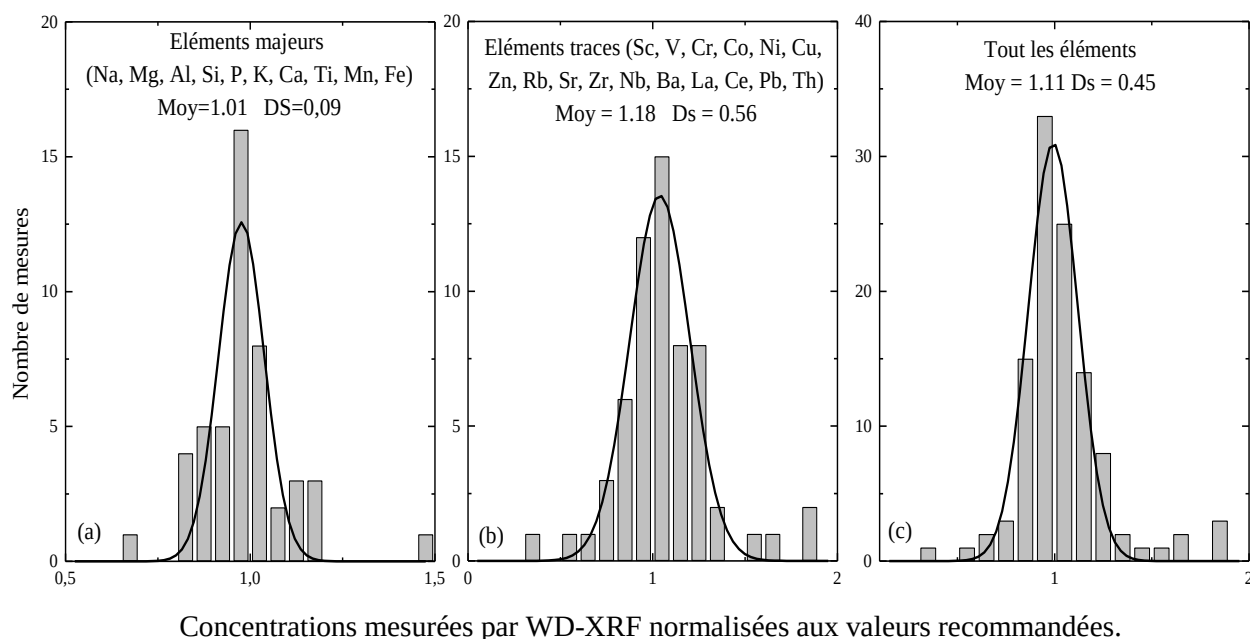
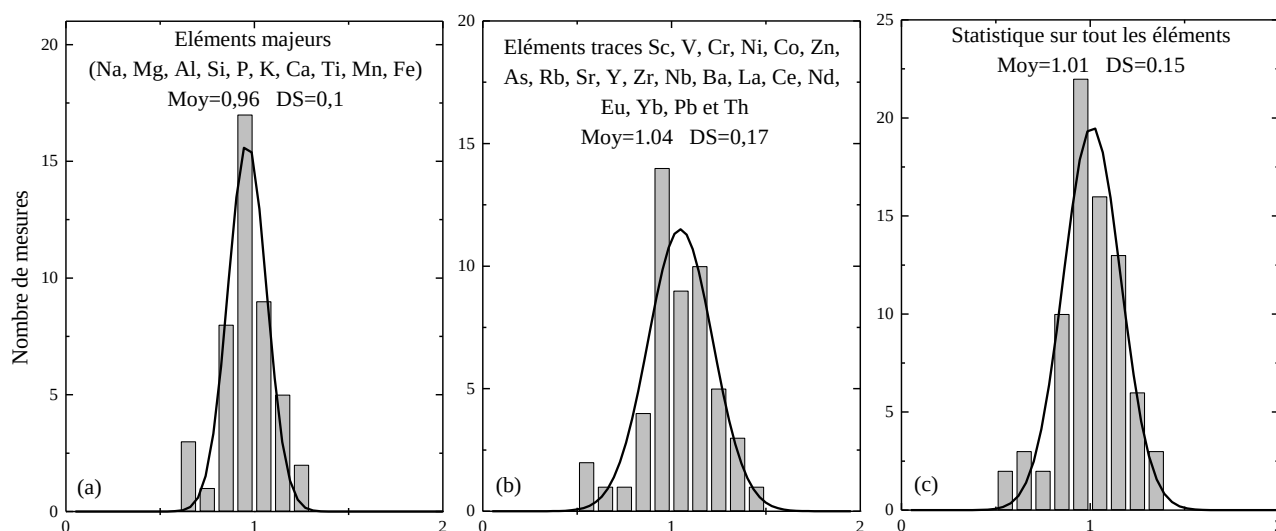


Figure III-5 : Distribution statistique des résultats analytiques (WD-XRF) normalisés aux valeurs de référence : (a) éléments majeurs, (b) éléments en traces et (c) tous les éléments.

II-2-3 Analyse par ICP-AES

Les distributions statistiques des concentrations obtenues par ICP-AES, normalisées aux valeurs de référence sont représentées sur la figure (III-6). Les valeurs moyennes des rapports de concentrations sont voisines de 1 ce qui confirme la justesse de la technique ICP-AES. La déviation standard autour de la valeur moyenne, est de moins de 10 % pour les éléments majeurs (figure III-6a), pour les éléments en traces, elle est de 17 % (figure III-6b)

La technique ICP-AES permet de couvrir l'analyse de la majorité des éléments. A l'exception du Si qui n'est pas détecté à cause de l'attaque par l'acide fluorhydrique (HF), les concentrations des éléments majeurs (Na, Mg, Al, P, K, Ca, Ti, Mn, Fe) sont convenablement évaluées. Pour les éléments traces, on est arrivé à doser correctement le Sc, V, Cr, Ni, Co, Cu, Zn, As, Sr, Y, Nb, La, Ce, Ba, Nd, Eu, Yb, Pb, et Th, pour le Zirconium dans le Soil-7, la valeur mesurée par ICP-AES est inférieure à la valeur recommandée, ceci revient à l'attaque par les acides qui n'est pas efficace pour la dissolution du Zircon.



Concentrations mesurées par ICP-AES normalisées aux valeurs recommandées.

Figure III- 6 : Distribution statistique des résultats analytiques (ICP-AES) normalisés aux valeurs de référence : a) pour les éléments majeurs ; b) pour les éléments traces et c) pour toutes les données

III – Inter-comparaison des techniques d'analyse utilisées

Le Tableau (III-4) récapitule les résultats du traitement statistique des rapports des concentrations mesurées aux valeurs de référence, comparés à la valeur moyenne des incertitudes sur les valeurs certifiées, pour chacune des techniques utilisées (ED-XRF avec les sources et à excitation secondaire, WD-XRF et ICP-AES).

Tableau III-4 : Inter-comparaison des techniques d'analyse ED-XRF (sources et tube), WD-XRF et ICP-AES.

Technique	Majeurs		Traces	
	Moyenne	σ	Moyenne	σ
Sources	0.97	0.19	0.79	0.15
Tube	0.98	0.16	0.82	0.16
WD-XRF	1.01	0.09	1.18	0.56
ICP-AES	0.96	0.10	1.04	0.17
Moy($\Delta C/C$) V. C.	0.06		0.13	

Ces résultats montrent que les trois techniques permettent de doser correctement les éléments majeurs, WD-XRF présente l'avantage d'être la plus performante, car elle permet de doser une large gamme d'éléments majeurs du Na jusqu'au Fe avec une déviation standard de moins de 10%. Pour le dosage des éléments traces, la fluorescence X (ED-XRF et WD-XRF) rencontre des difficultés à cause des effets de matrices et du phénomène d'interférences, l'ICP-AES a permis le dosage de ces éléments avec une très bonne justesse (moy=1.04).

IV - Conclusion

Bien que sa sensibilité pour les éléments légers (Mg, Na) est faible, la fluorescence X à dispersion d'énergie (ED-XRF) donne des résultats comparables à ceux du WD-XRF dans le dosage des éléments majeurs tels que :Al, Si, K, Ca, Ti, Mn et Fe. A l'exception du Si, les résultats d'analyse de ces mêmes éléments par l'ICP-AES et WD-XRF concordent parfaitement. Par conséquent, La fluorescence X à dispersion de longueur d'onde présente l'avantage d'être la mieux adaptée pour le dosage de ce type d'éléments.

Contrairement à l'ICP-AES, la fluorescence X (WD-XRF et ED-XRF) est très sensible aux effets de matrices et aux phénomènes d'interférences spectrales [8]. A cause de la complexité de ces effets et les difficultés rencontrées au court de leur correction, il est très difficile d'obtenir des mesures exactes en fluorescence X. Par conséquent, les résultats d'analyse des éléments traces par ICP-AES semblent être les plus exacts.

Références

-
- [1] F. He, P. Van Espen, *"AXIL-QXAS, Energy Dispersive X-Ray Fluorescence, Quantitative analysis using fundamental parameters"*, Departement of Chemistry University of Antwerp, (U.I.A.) Belgium (1990).
 - [2] A. Markowicz, N. Haselberger, H. S. El Hassan and M. S. A. Sewando. Radioanalytical Nucl. Chem., Vol B, P. 158 (1992).
 - [3] IAEA-AQCS catalogue for reference materials and intercomparaison excercices, SL-1 : lake sediment. Report IAEA/RL/064, P. 36 (1998/1999).
 - [4] IAEA AQCS catalogue for reference materials and intercomparaison excercices, SL-3 : lake sediment. Report IAEA/RL/143, P. 37 (1998/1999).
 - [5] IAEA AQCS catalogue for reference materials and intercomparaison excercices, Soil-7. Report IAEA/RL/112, P. 38 (1998/1999).
 - [6] M. Bounakhla, *"Mise au point d'un dispositif complet d'analyses élémentaires par fluorescence X au CNESTEN"*, Thèse d'état, Université Ibn Tofail, Faculté des Sciences de Kenitra (1990).
 - [7] P. J. Potts, *"A Handbook of Silicate Rock Analysis"*, Blackie Academic & Professional, Chapman & Hall (1987), London, UK.
 - [8] M. Bertucci et Ph. Zydowicz, Journal de Physique III, Colloque C4, Vol. 6, P. 853 (1996).

Chapitre IV : Analyse des échantillons d'intérêt géologique et environnemental

I - Introduction

Le développement continu des spectromètres de fluorescence X, a fait des techniques EDXRF et WD-XRF un outil d'analyse chimique très utilisé, elles trouvent leurs applications dans des domaines aussi variés que la géologie, la biologie, l'archéologie, la médecine et les sciences des matériaux [1, 2].

Dans ce travail, ED-XRF a été utilisée pour la caractérisation des échantillons d'intérêt géologique tels que les roches magmatiques de Saghro occidental de l'Anti-Atlas oriental, et des échantillons d'intérêt environnemental tels que les sols et les sédiments de l'oued Boufekrane (région de Meknès). Afin de confirmer et de compléter les résultats d'analyse par ED-XRF, ces derniers échantillons sont aussi analysés par WD-XRF et ICP-AES. La discussion des résultats obtenus et l'étude statistique des données recueillis, feront l'objet du présent chapitre.

II - Etude Géochimique des roches magmatiques

L'étude géochimique des roches magmatiques de Saghro occidental de l'Anti-Atlas oriental a pour objectifs : La confirmation des études cartographiques et pétrographiques, effectuées sur les mêmes faciès, la détermination de l'influence des processus d'altération, la définition de l'affinité magmatique et la précision des processus d'évolution afin de déterminer si les différents faciès volcaniques, appartiennent à une même série magmatique.

Plus de 62 échantillons de roches, prélevés dans l'association magmatique de la boutonnière précambrienne de Bouskour et Kelâat M'gouna (Saghro, Anti-Atlas oriental, Maroc) ont été analysés par fluorescence X à dispersion d'énergie. Les résultats obtenus ont permis de reconnaître et de doser 34 éléments chimiques allant de Magnésium au Plomb.

II-1 Localisation des sites étudiés

La chaîne de l'Anti-Atlas constitue une continuité de reliefs montagneux de direction WSW-ENE. Elle s'étend sur une longueur d'environ 600 km, limitée au Nord par le grand occident Sud-Atlantique, sa limite Sud est moins bien nette. Le massif de Saghro correspond à un segment de la chaîne de l'Anti-Atlas (Figure V-1), il constitue la province magmatique la plus vaste de la chaîne anti-atlasique; il s'étend entre la vallée du Dadès au Nord et la vallée du Drâa au Sud. Ce segment de la chaîne atlasique est intercalé entre deux grands accidents, l'accident sud-atlasique au Nord et l'accident majeur de l'Anti-Atlas au Sud; le massif de Saghro fait parti du domaine mobile panafricain [3].

Dans tout le massif de Saghro, on rencontre des intrusions E-W bien distinctes, dans l'axe occidental de Saghro, on trouve la granodiorite de Bouskour et dans la partie centrale, on trouve celui de Kelâat M'gouna.

L'association magmatique de Bouskour, constitue par sa gamme complète des roches magmatiques, l'une des provinces clé de la compréhension de la géologie de cette partie panafricaine de l'Anti-Atlas.

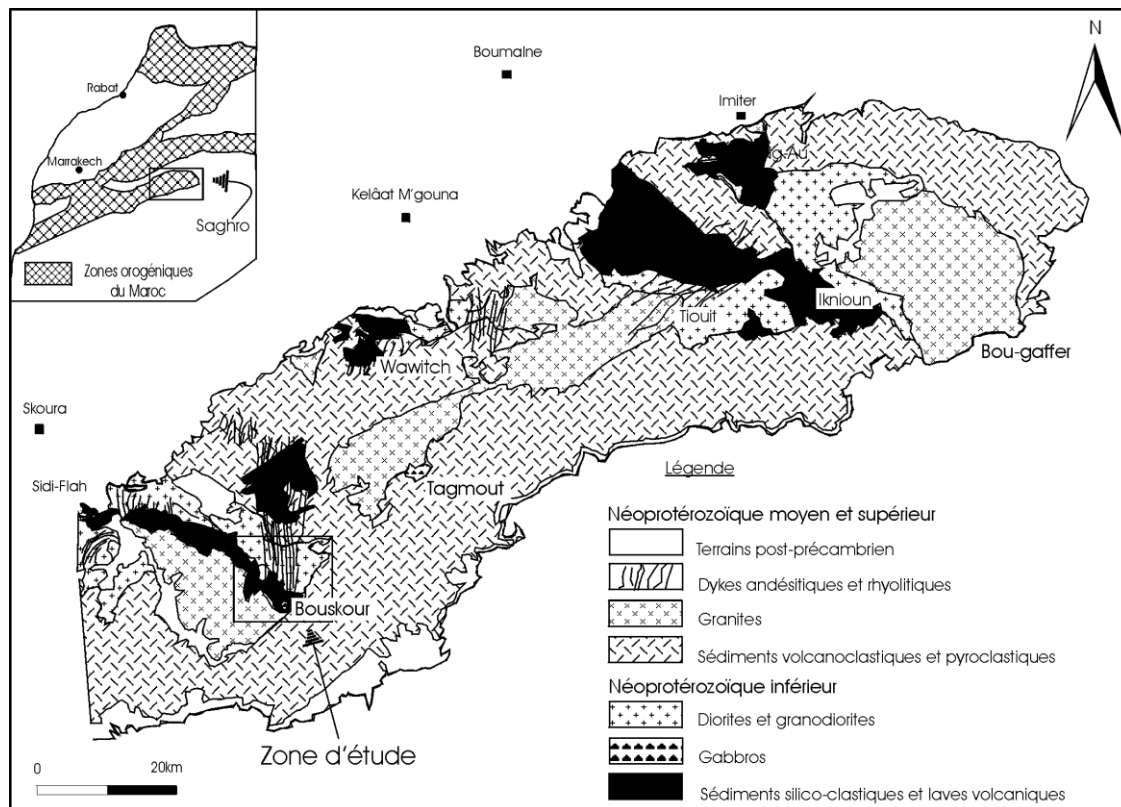


Figure IV- 1 : Carte géologique du Saghro simplifiée d'après Hindermeyer et *al* [4].

La répartition et la nomenclature des échantillons prélevés de l'association magmatique de Bouskour et celle de Kelâat M'gouna sont données sur le Tableau (IV-1).

Tableau IV-1 : Répartition et nomenclature des échantillons analysés.

Zone d'étude : Bouskour		Zone d'étude : Kalaa M'gouna	
Famille	Noms des échantillons	Famille	Noms des échantillons
Gabbro à Olivine (6)	BS97, BS101, BS941, BS942, BS961, BS962.	Monzodiorite Quartzifère (8).	K56, K60, K57, K67, K55, K61, K62, K66
Diorite Quartzifère (2)	BS17, BS41.	Granodiorite à Amphibole (GDA) verte (2).	K36, K52
Micro-granite Prophyrique (3)	BS92, BS932, BS931.	Granodiorite à Amphibole (GDA) rose (15).	K23, K10, K47, GDA1, K40, K15, K41, K51, GDA2, K12, K19, K65, K24, K48, K43.
Granite à Pyroxène II (3)	GRPII1, GRPII2, GRPII3.	Micro-granodiorite N130 (6).	K46', K46, K16, K50, KL, K58.
Granite à Pyroxène III (3)	GRPIII1, GRPIII2, GRPIII3	Micro-granite Prophyrique (4)	K45, K44, K22, KN.
(n) : Nombre d'échantillons		Micro-granite alcalin (4)	K9, K70, K71, K72.
		Granite alcalin (2)	K59, K59'.

II-2 Etude géochimique de l'association magmatique de la boutonnière précambrienne de Bouskour

L'étude géochimique de l'association magmatique de la boutonnière précambrienne de Bouskour, a été effectuée en utilisant l'analyse par fluorescence X à dispersion d'énergie, à excitation par les sources radioactives en ^{55}Fe , ^{109}Cd et ^{241}Am . La source au Fer sous vide,

a permis de doser les éléments majeurs (Al, Si, K, Ca et Ti), celle au Cadmium a été utilisée pour les éléments situés entre le Chrome et le Zirconium ainsi que les éléments lourds Th et Pb caractérisés par les raies L, alors que celle en Américium a servi pour les terres rares.

Les résultats obtenus ont permis de reconnaître et de doser 20 éléments chimiques dans les 17 échantillons de roches prélevés. Le Tableau (IV-2) regroupe l'ensemble des teneurs moyennes en masse, mesurées sur les échantillons analysés, avec leur dispersion statistique.

Tableau IV 2 : Compositions moyennes (ppm masse) relevées sur les différents faciès analysés. Les teneurs des éléments majeurs sont données en %.

Z	Elément	Diorite Quartzifère	Gabbro à.Olivine	Granite PII	Granite PIII	Microgranite Prophyrique
12	Mg (%)	2.72 ± 0.67	3.12 ± 0.79		2.47 ± 0.57	
13	Al (%)	8.66 ± 0.87	11.1 ± 1.11	9.57 ± 0.95	9.08 ± 0.91	9.34 ± 0.93
14	Si (%)	26.2 ± 2.48	23.38 ± 2.22	30.58 ± 2.92	29.55 ± 2.8	26.7 ± 2.54
19	K (%)	1.51 ± 0.11	1.73 ± 0.43	3.05 ± 0.29	3.23 ± 0.31	2.22 ± 0.21
20	Ca (%)	3.54 ± 0.33	5.69 ± 0.53	1.98 ± 0.19	1.14 ± 0.11	2.31 ± 0.22
22	Ti (%)	0.46 ± 0.03	1.16 ± 0.05	0.71 ± 0.03	0.51 ± 0.03	0.77 ± 0.04
25	Mn (%)	0.12 ± 0.01	0.1 ± 0.01	0.1 ± 0.01	740 ± 41	0.12 ± 0.01
26	Fe (%)	4.9 ± 0.21	6.15 ± 0.27	3.29 ± 0.14	3.86 ± 0.17	5.82 ± 0.25
30	Zn	87 ± 5	67 ± 5	88 ± 5	61 ± 4	83 ± 5
33	As	24 ± 2	14 ± 2	17 ± 2	15 ± 2	13 ± 2
37	Rb	77 ± 4	15 ± 1	100 ± 5	108 ± 5	78 ± 4
38	Sr	351 ± 15	627 ± 28	310 ± 13	66 ± 3	124 ± 6
39	Y	14 ± 1	15 ± 1	30 ± 2	56 ± 3	34 ± 2
40	Zr	104 ± 5	163 ± 7	370 ± 17	338 ± 15	275 ± 12
56	Ba	652 ± 36	269 ± 16	0.11 ± 0.01	600 ± 33	759 ± 49
57	La	10 ± 3	16 ± 3	25 ± 4	22 ± 4	17 ± 4
58	Ce	29 ± 4	40 ± 4	77 ± 6	58 ± 6	66 ± 6
60	Nd	25 ± 5	22 ± 5	39 ± 6	34 ± 6	35 ± 6
82	Pb	11 ± 2	8 ± 3	25 ± 2	12 ± 2	15 ± 3

II-2-1 Analyse géochimique

Les processus d'altération qui ont affecté les roches magmatiques de la boutonnière précambrienne de Bouskour, ne permettent pas de se limiter à la nomenclature des différents faciès sur les critères pétrographiques. Le recours à l'étude géochimique, basée sur les éléments les moins mobiles (Al_2O_3 , TiO_2 , Sr, Rb....) paraît indispensable. Afin de confirmer la nomenclature pétrographique et d'illustrer les tendances magmatiques des roches analysées, l'utilisation d'un certain nombre de diagrammes est nécessaire.

II-2-1-1 Diagramme A.F.M.

Afin de déterminer l'affinité magmatique des roches volcaniques de l'association magmatique de Bouskour, on reporte les données chimiques sur le diagramme A.F.M. ($A=\text{Al}_2\text{O}_3$, $F=\text{Fe}_2\text{O}_3$ et $M=\text{MgO}$) [5]. La Figure (IV-2) montre que les roches analysées, suivent une évolution calco-alcaline. Cette tendance a été déterminée pétrographiquement [6], elle est caractérisée par une diminution en Fer et un enrichissement en alcalins.

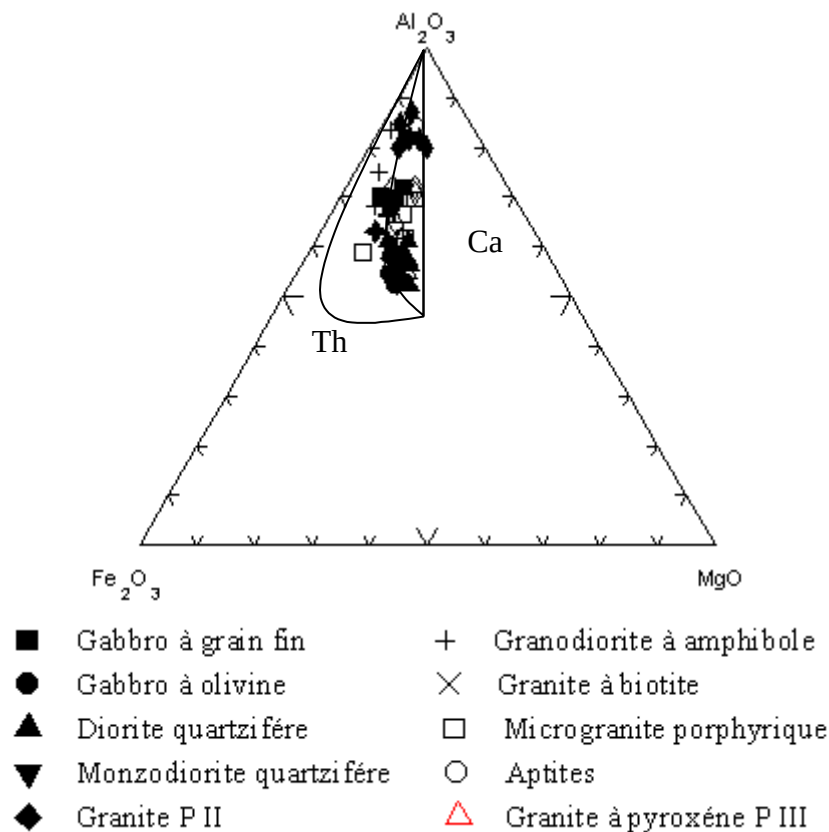


Figure IV- 2 : Représentation des roches analysées par ED-XRF dans le diagramme A.F.M.. Th : Domaine des roches tholéïtique, Ca : Domaine des roches calco-alcalines.

II-2-1-2 Diagrammes de Harker

Les diagrammes de Harker [7] de la Figure (IV-3a) et (IV-3b), montrent l'évolution typique, en fonction de la silice observée dans ces roches pour les éléments majeurs et en traces. La teneur en silice de ces roches, varie de 48.35 à 74 %. La variation des éléments majeurs, présente une tendance évolutive très nette par rapport à l'activité de la silice, aussi bien à l'intérieur de chaque faciès que d'un faciès à un autre. Ainsi Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , et TiO_2 présentent tous, une évolution négative comparable à celle du CaO (Figure IV-3a). Pour les éléments en traces tel que le Sr par exemple, il évolue de la même façon que les majeurs, alors que le Rb présente une évolution positive comme montre la Figure (IV-3b).

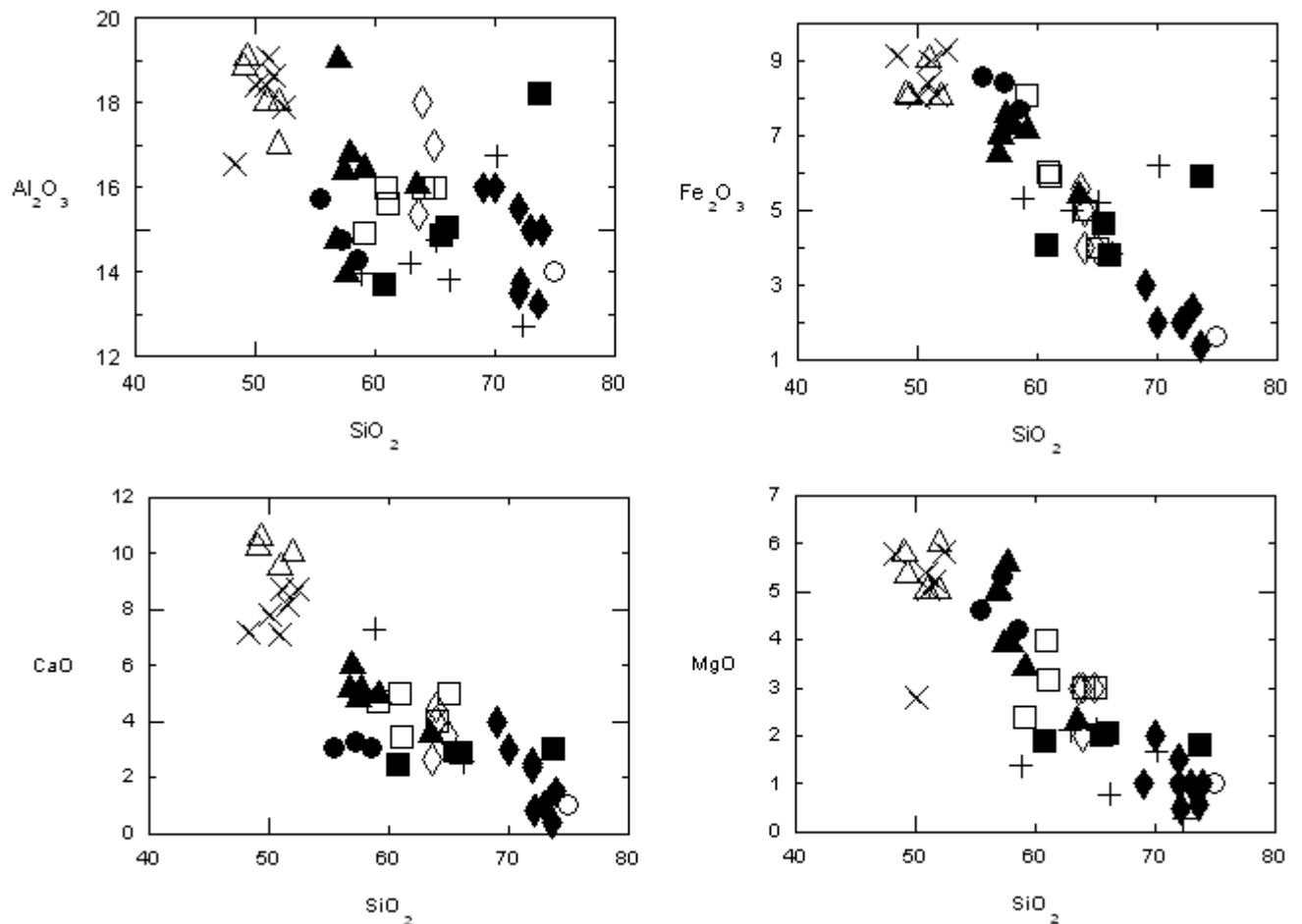


Figure IV- 3a : Variations des éléments majeurs en fonction de la silice dans l'association magmatique de Bouskour.

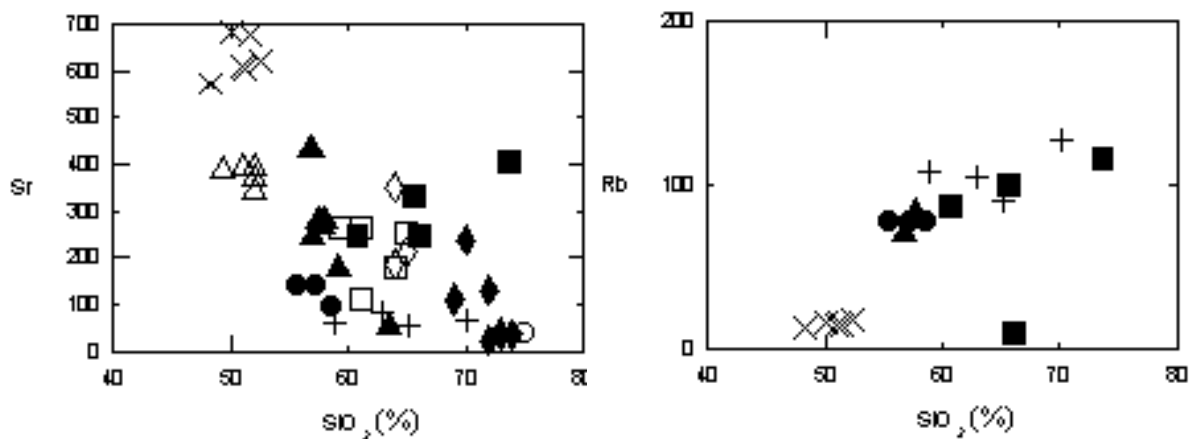


Figure IV- 3b Variations des éléments traces (Rb, Sr) en fonction de la silice dans l'association magmatique de Bouskour.

II-2-2 Etude statistique des résultats

Les données analytiques recueillies, ont été traitées à l'aide d'outils mathématiques pour essayer de mettre en évidence leurs propriétés et structures internes. Ainsi la matrice de corrélation a été calculée. Ces données ont été aussi traitées en utilisant un algorithme de classification hiérarchique ascendante (C.A.H) dont le principe, est décrit dans l'annexe 4. Ces traitements mathématiques ont été effectués à l'aide du logiciel SPSS [8].

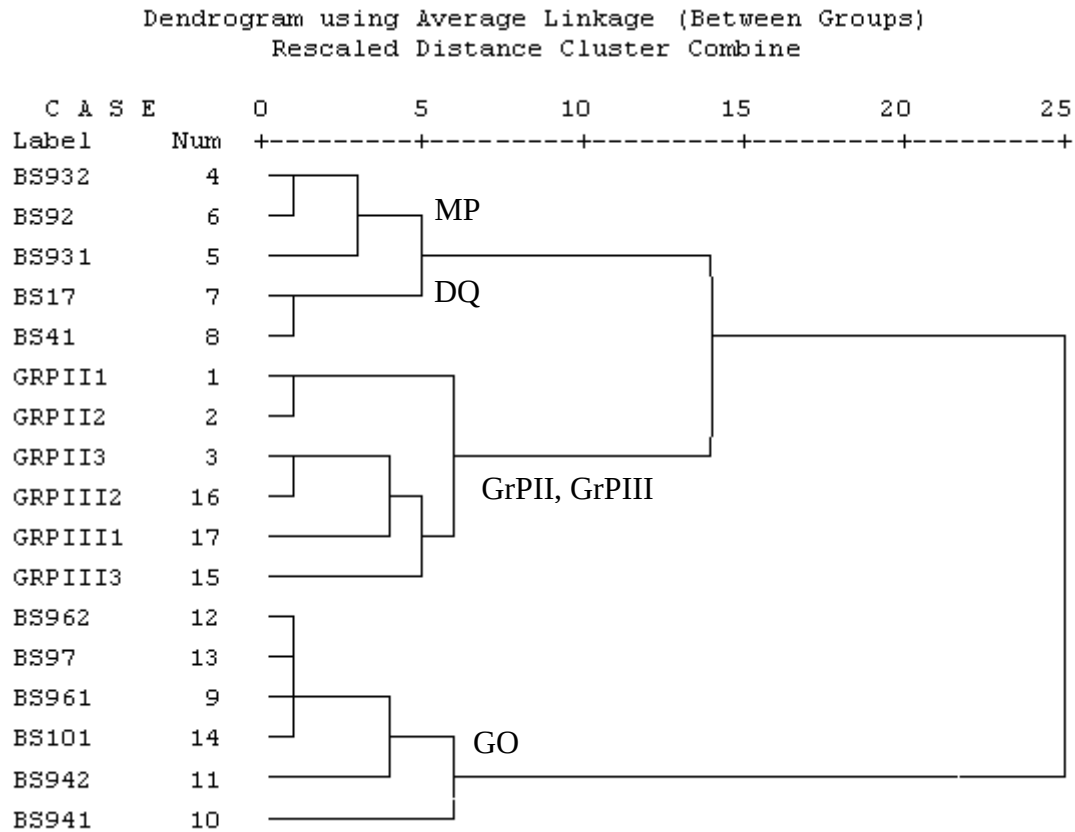
L'étude de la matrice des coefficients de corrélations entre les éléments, fournit une vue préliminaire des relations qui existent entre les variables. Celles-ci peuvent être considérées comme fortement corrélées si la valeur absolue de leur coefficient de corrélation, est supérieure ou égale à 0.6.

Le calcul de la matrice de corrélation (Tableau IV-3) renforce les conclusions de l'étude géochimique (diagramme de Harker). De plus, les corrélations positives classiques entre le Calcium et le Strontium (0.95) d'une part et le Rubidium et le Potassium (0.77) d'autre part sont parfaitement reproduites.

La classification ascendante hiérarchique a été effectuée sur la base des éléments majeurs et traces. Comme le montre le dendrogramme de la Figure (IV-4), à partir des seules données analytiques, ce classement a permis de regrouper et de reconstituer les différentes famille des roches analysées

Tableau IV-3 : Matrice de corrélations entre les éléments chimiques de l'association magmatique de Bouskour.

	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Zn	As	Pb	Rb	Sr	Y	Zr	Ba	La	Ce	Nd
Mg	1,00																		
Al	0,52	1,00																	
Si	-0,65	-0,82	1,00																
K	-0,63	-0,57	0,86	1,00															
Ca	0,55	0,89	-0,90	-0,79	1,00														
Ti	0,37	0,82	-0,68	-0,43	0,77	1,00													
Mn	0,29	0,11	-0,29	-0,50	0,26	0,34	1,00												
Fe	0,75	0,71	-0,87	-0,82	0,76	0,65	0,57	1,00											
Zn	-0,24	-0,43	0,24	-0,14	-0,22	-0,23	0,59	-0,04	1,00										
As	0,07	-0,30	0,13	-0,16	-0,04	-0,31	0,31	-0,12	0,37	1,00									
Pb	-0,69	-0,53	0,70	0,65	-0,58	-0,32	-0,13	-0,71	0,41	0,00	1,00								
Rb	-0,61	-0,93	0,92	0,77	-0,96	-0,79	-0,18	-0,79	0,31	0,24	0,60	1,00							
Sr	0,39	0,85	-0,80	-0,68	0,95	0,76	0,15	0,56	-0,26	-0,07	-0,41	-0,91	1,00						
Y	-0,25	-0,51	0,48	0,67	-0,71	-0,45	-0,43	-0,46	-0,17	-0,15	0,26	0,65	-0,71	1,00					
Zr	-0,64	-0,56	0,78	0,93	-0,79	-0,39	-0,38	-0,71	-0,01	-0,35	0,69	0,72	-0,71	0,65	1,00				
Ba	-0,66	-0,75	0,73	0,56	-0,73	-0,47	0,18	-0,61	0,55	0,18	0,70	0,78	-0,64	0,34	0,63	1,00			
La	-0,56	-0,14	0,44	0,60	-0,35	-0,05	-0,25	-0,46	-0,16	-0,39	0,39	0,26	-0,23	0,10	0,68	0,29	1,00		
Ce	-0,59	-0,43	0,63	0,68	-0,62	-0,35	-0,21	-0,52	0,16	-0,48	0,63	0,53	-0,57	0,36	0,87	0,58	0,75	1,00	
Nd	-0,61	-0,64	0,73	0,71	-0,72	-0,53	-0,13	-0,58	0,21	-0,18	0,61	0,70	-0,70	0,38	0,83	0,61	0,70	0,88	1,00



Nom de la famille (n)	Symbole
Diorite Quartzifère (2) BS17, BS41.	DQ
Microgranite Prophyrique (3) BS92, BS932, BS931.	MP
Gabbro à.Olivine (6) BS97, BS101, BS941, BS942, BS961, BS962.	GO
Granite PII (3) : GRPII1, GRPII2, GRPII3.	GrPII
Granite PIII (3) : GRPIII1, GRPIII2, GRPIII3 .	GrPIII

Figure IV- 4 : Classification hiérarchique des échantillons géologiques de la Boutonnière de Bouskour basée sur les éléments majeurs et en traces.

Les résultats de la classification hiérarchique, concordent avec les données cartographiques et pétrographiques recueillies pour les mêmes faciès analysées.

II-3 Etude géochimique des roches magmatiques de Kalaat M'gouna

La composition chimique moyenne, des différents échantillons de l'association magmatique de Kalaat M'Gouna, analysés à l'aide du spectromètre à dispersion d'énergie à excitation par sources radioactives, est donnée dans le Tableau (IV-4). Ce Tableau répertorie l'ensemble des teneurs moyennes en masse avec leur dispersion statistique.

Tableau IV-4 : Compositions moyennes (ppm masse) relevées sur les différents faciès de Kalaat M'gouna. Les teneurs des éléments majeurs sont données en %.

Z	Elt.	GDA Verte	Granite Alcalin	Micro Granite Alcalin	Micro porphy	Micro granite N130	Monzo Diorite Quartzifère	GDA Rose
12	Mg (%)	2,31±0,44		2,15±0,41	3,26±0,52	2,15±0,41	3,64±0,59	2.98±0.52
13	Al (%)	9,3±0.91	7±0,68	7,13±0,7	7,34±0,72	8,08±0,79	8,58±0,84	8.35±0.82
14	Si (%)	28,75±0.7	35,4±3,32	34,15±3,23	32,6±3,1	33,2±3,13	27,78±2,63	29.93±2.83
19	K (%)	2,47±0,24	4,45±0,42	2,26±0,22	3,46±0,33	2,39±0,22	1,79±0,17	2.04±0.19
20	Ca (%)	2,39±0,23	0,24±0,02	0,98±0,1	1,04±0,1	2,78±0,26	5,23±0,5	3.10±0.29
22	Ti (%)	0,33±0,04	0.03±0.003	0,14±0,01	0,12±0,01	0,33±0,03	0,43±0,04	0.34±0.03
24	Cr	110±27		613±43	563±41	725±49	763±52	887±57
25	Mn	530±35	80±18	619±39	281±26	725±44	795±49	888±52
26	Fe (%)	3,07±0,13	0,53±0,03	1,4±0,06	1,54±0,07	3,39±0,15	6,07±0,26	4.38±0.19
30	Zn	76±5	12±2,5	126±7	35±3	214±11	86±6	200±11
33	As	13±2	5±1,5	13±2	8±2	16±2	12±2	15±2
82	Pb	18±2	17±2	35±3	12±2	25±2,5	19±3	34±3
37	Rb	107±5	138±7	21±3	109±5	58±3	48±2,5	58±3
38	Sr	268±12	21±1	176±8	79±4	329±15	329±15	254±11
39	Y	16±1	14±1	10±1	14±1	13±1	20±2,5	21±1
40	Zr	153±7	72±4	121±6	103±5	238±10	140±6	218±15
50	Sn	95±7	75±6	75±6	78±6	82±6	89±7	94±7
56	Ba	821±45	250±15	278±16	725±40	789±43	550±31	798±43
57	La	17±4	22±3	13±4	16±4	19±4	15±4	16±4
58	Ce	44±6	52±6	24±4,5	39,5±5	40±5	41±6	42±5
60	Nd	28±7	24±4	28±7	30±6	27±6	30±7	30±6

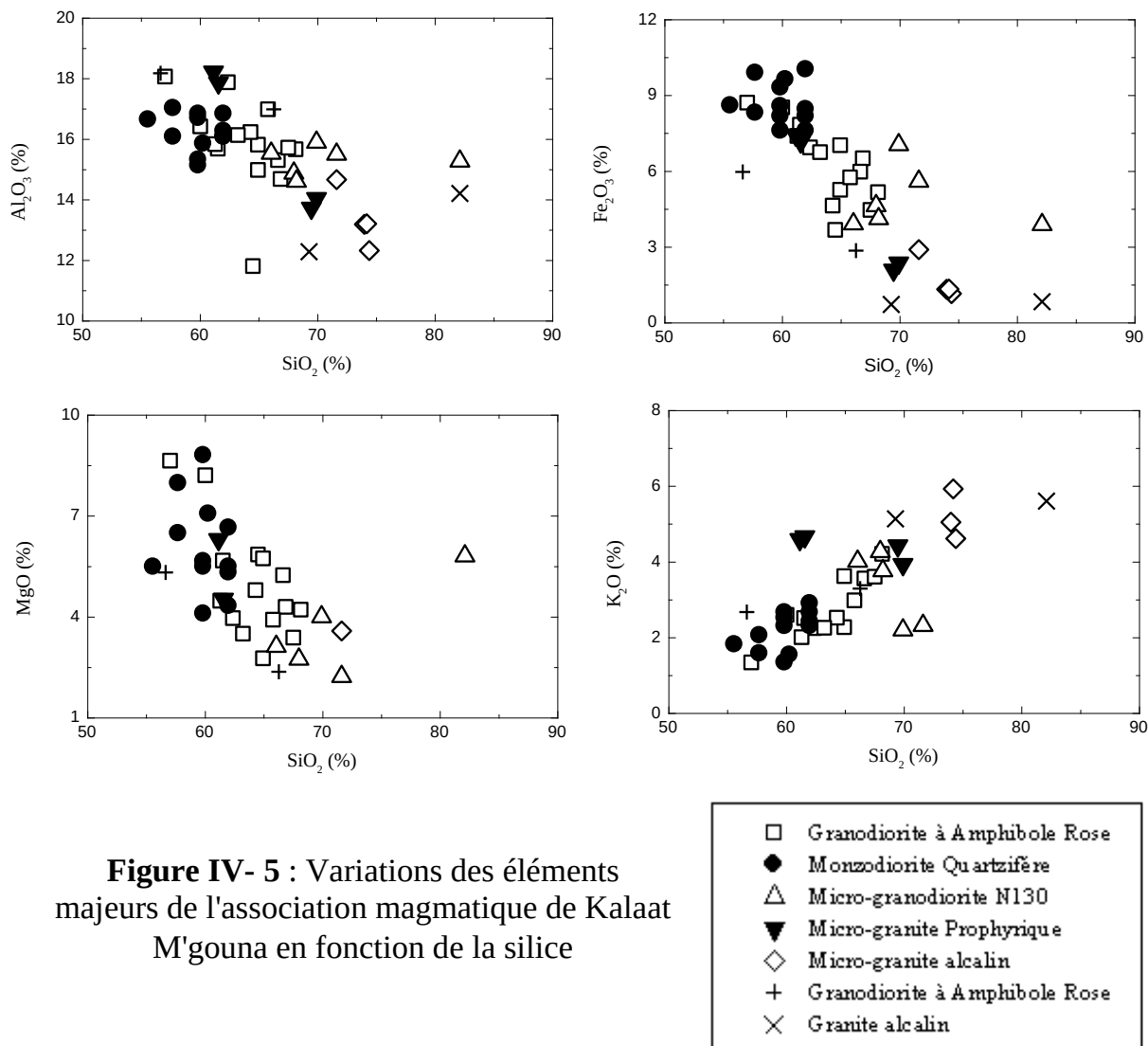
II-3-1 Matrice de corrélation

L'étude de la matrice de corrélation (Tableau IV-5) entre les éléments, fournit une vue préliminaire des relations qui existe entre les éléments. Ainsi, à l'exception du K_2O , les éléments majeurs (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO ...) présentent tous, des corrélations négatives avec la silice (SiO_2). Ces corrélations sont illustrées sur les diagrammes de Harker de la Figure (IV-5) qui montre l'évolution typique des éléments majeurs en fonction de la silice. On observe que la teneur des éléments majeurs (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO) diminue lorsque la silice augmente, alors que celle du K_2O augmente avec l'enrichissement en silice.

Pour les éléments en traces, on retrouve les corrélations classiques $Rb-SiO_2$ et $Sr-SiO_2$, mais la majorité des corrélations sont non significatives.

Tableau IV-5 : Matrice de corrélations entre les éléments chimiques de l'association magmatique de Kalaat M'gouna.

	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Zn	As	Pb	Rb	Sr	Y	Zr	Ba	La	Ce	Nd
Mg	1,00																		
Al	0,13	1,00																	
Si	-0,50	-0,62	1,00																
K	-0,33	-0,29	0,41	1,00															
Ca	0,54	0,61	-0,72	-0,60	1,00														
Ti	0,27	0,76	-0,70	-0,46	0,83	1,00													
Mn	0,36	0,40	-0,36	-0,76	0,52	0,46	1,00												
Fe	0,67	0,69	-0,80	-0,58	0,89	0,85	0,54	1,00											
Zn	-0,15	0,09	0,17	-0,35	0,13	0,06	0,47	-0,02	1,00										
As	0,03	0,28	-0,13	-0,29	0,24	0,35	0,56	0,22	0,27	1,00									
Pb	-0,10	0,17	0,03	-0,56	0,07	0,04	0,66	0,05	0,58	0,32	1,00								
Rb	-0,12	0,05	0,17	0,79	-0,39	-0,20	-0,51	-0,35	-0,31	-0,05	-0,42	1,00							
Sr	-0,08	0,61	-0,44	-0,64	0,75	0,76	0,57	0,68	0,26	0,39	0,28	-0,37	1,00						
Y	0,35	0,15	-0,22	-0,02	0,05	0,09	0,09	0,23	-0,10	-0,03	-0,02	0,00	-0,27	1,00					
Zr	-0,28	0,10	0,05	-0,15	0,00	0,21	0,10	0,13	0,01	0,17	0,14	-0,17	0,15	0,08	1,00				
Ba	-0,53	0,38	-0,18	0,21	0,04	0,28	0,02	0,12	0,10	0,19	-0,01	0,20	0,29	-0,17	0,35	1,00			
La	-0,35	-0,03	0,39	0,08	-0,28	-0,09	-0,16	-0,24	0,11	-0,11	0,14	0,06	-0,02	0,04	0,17	-0,03	1,00		
Ce	-0,30	0,03	0,25	0,25	-0,21	-0,11	-0,23	-0,12	-0,01	-0,27	-0,08	0,24	-0,19	0,35	0,22	0,12	0,57	1,00	
Nd	-0,22	0,10	-0,11	0,10	-0,04	0,18	0,08	0,02	0,24	0,08	-0,03	0,02	-0,03	0,31	-0,13	0,30	0,04	0,29	1,00



II-3-2 Classification hiérarchique ascendante

A l'exception de quelques échantillons qui peuvent être le résultat d'une anomalie géologique, la classification hiérarchique ascendante des échantillons de l'association magmatique de Kalaat M'Gouna a permis de grouper par famille les faciès analysés. Le dendrogramme de la Figure (IV-5) correspond au résultat de la classification effectuée sur la base des éléments majeurs. Cet arbre hiérarchique montre que l'association magmatique de Kalaat M'gouna, est formée principalement par trois familles de roches :

- ♦ **Granodiorite**, elle englobe la granodiorite à amphibole verte, a granodiorite à amphibole rose et la micro-granodiorite N130.
- ♦ **Monzodiorite**, elle est formée par la Monzodiorite quartzifère.
- ♦ **Microgranite**, elle regroupe la micro-granite prophyrique, micro-granite alcalin et le granite alcalin.

Famille	Sous Famille	Noms des échantillons
Monzodiorite	Monzodiorite Quartzifère (8).	K56, K60, K57, K67, K55, K61, K62, K66
Granodiorite	Granodiorite à Amphibole (GDA) verte (2).	K36, K52
	Granodiorite à Amphibole (GDA) rose (15).	K23, K10, K47, GDA1, K40, K15, K41, K51, GDA2, K12, K19, K65, K24, K48, K43.
	Micro-granodiorite N130 (6).	K46', K46, K16, K50, KL, K58.
Microgranite	Micro-granite Prophyrique (4)	K45, K44, K22, KN.
	Micro-granite alcalin (4)	K9, K70, K71, K72.
	Granite alcalin (2)	K59, K59'.

Les données géochimiques recueillies, ont permis de compléter les observations sur le terrain et confirmer les résultats des études cartographiques et pétrographiques. Ces données montrent que les deux associations magmatiques (Bouskour et Kalaat M'gouna) étudiées, ont les mêmes caractères géochimiques, elles présentent une séquence magmatique allant des gabbros, diorites, granodiorites jusqu'aux granites.

L'exploitation rationnelle de cette banque de données, ainsi que les résultats des études réalisées antérieurement sur la zone de Saghro, permettra sans doute d'élaborer un modèle magmatique évolutif, impliquant l'évolution géodynamique globale de la chaîne panafricaine de l'Anti-Atlas oriental.

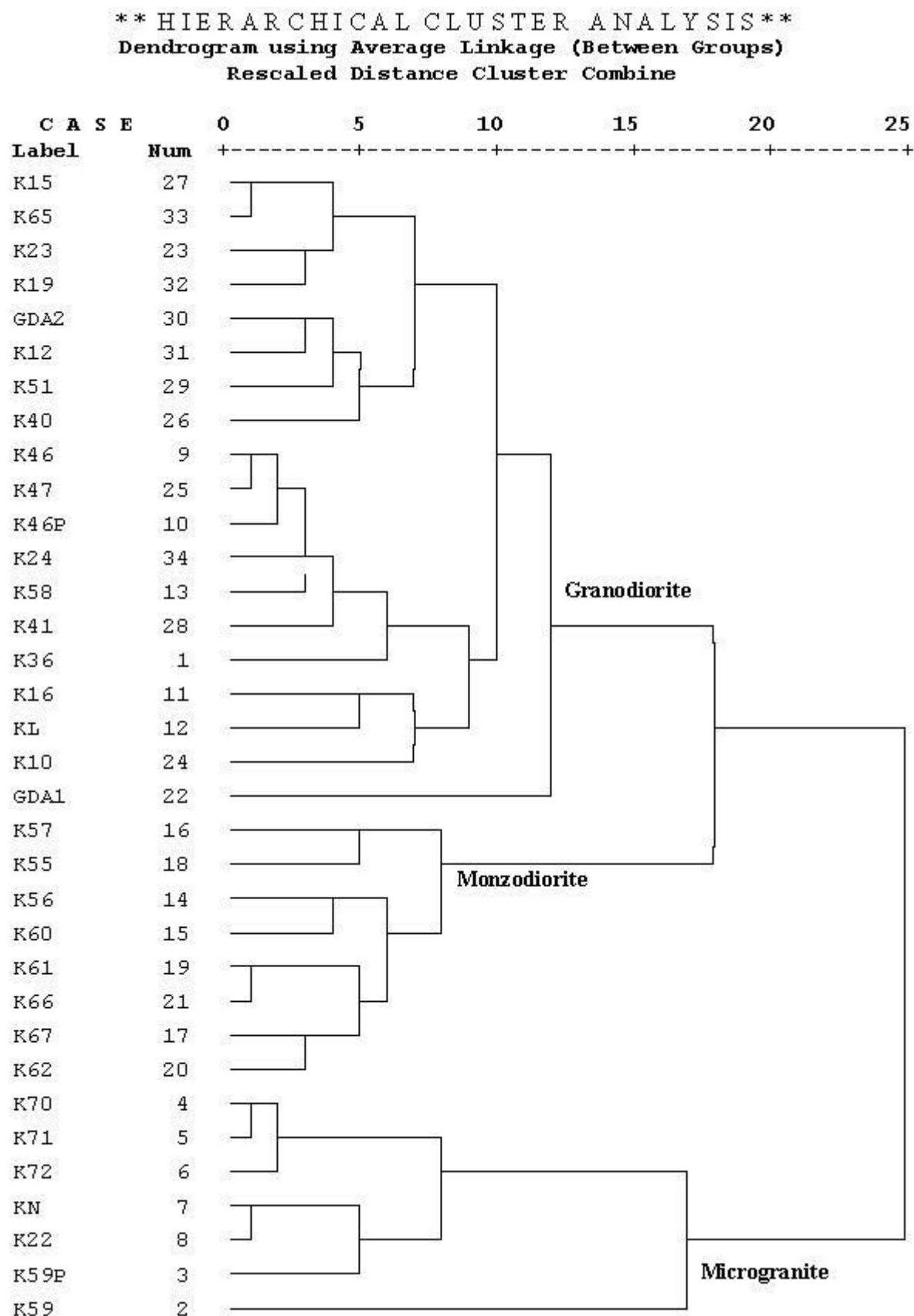


Figure IV- 6 : Classification hiérarchique ascendante des échantillons géologiques de l'association magmatique de Kalaat M'gouna basée sur les éléments majeurs.

III Evaluation des teneurs en métaux lourds des sédiments et des sols irrigués par l'Oued Boufekrane

L'Oued Boufekrane prend sa source dans la cause Moyen-Atlasique à l'Ouest d'Elhajeb. Ses eaux jouent un rôle important dans l'irrigation de diverses cultures de la région de Meknès et couvre les besoins en eau potable d'une partie des populations rurales. Il est devenu aujourd'hui un exutoire des eaux usées domestiques et industrielles, de certaines quartiers de l'agglomération de Meknès.

Les activités humaines et industrielles causent la pénétration des contaminants inorganiques dans les sols. Les contaminants inorganiques les plus nocifs sont les métaux lourds, soit l'Arsenic, le Cadmium, le Chrome, le Cobalt, le Cuivre, le Plomb, le Molybdène, le Nickel, le Sélénium et le Zinc. Essentiels en petite quantité pour les végétaux et les animaux, ils peuvent nuire à la santé des êtres vivants s'ils sont présents en concentration assez élevée. Par conséquent, l'évaluation des teneurs en métaux lourds dans les sédiments et des sols irrigués par les eaux de l'Oued Boufekrane, est d'un grand intérêt.

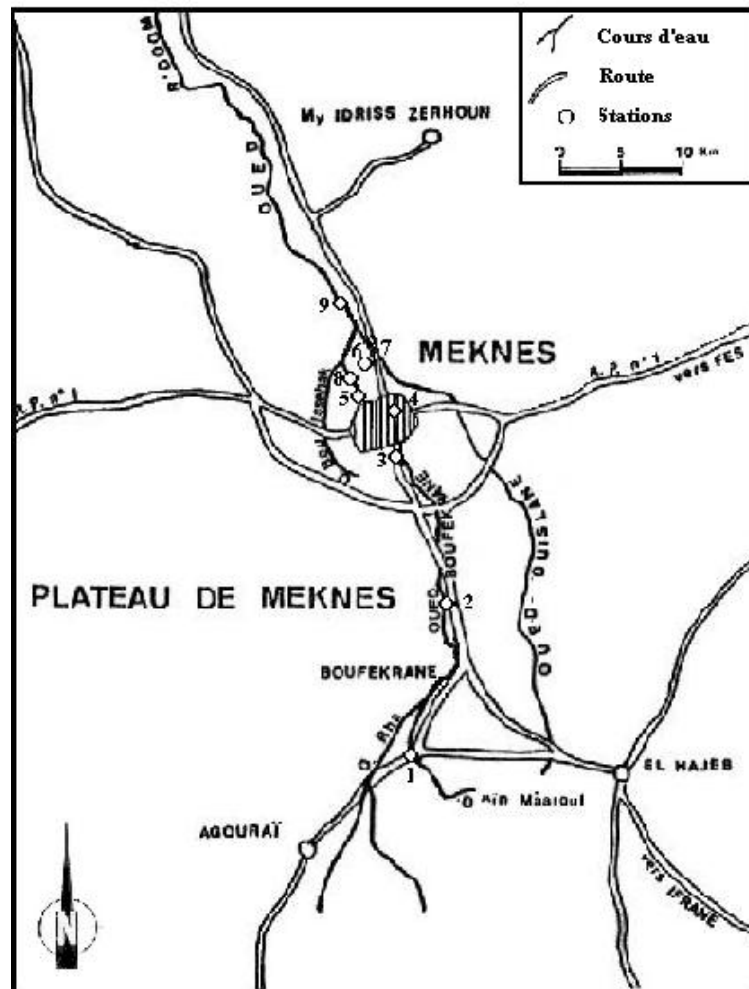
III-1 Sites de prélèvements

Les sites de prélèvements au nombre de neuf, s'étalent depuis l'amont du village de Boufekrane, qui est supposé ne pas être sujet à la pollution, jusqu'à la confluence avec l'Oued Ouislane à la sortie de la ville de Meknès (Figure IV-6).

Sur le Tableau (IV-6) sont reportées pour chaque station, sa désignation et sa distance à la station 1, située en amont de village de Boufekrane à 4.35 km de la source Ain Maarouf. La station 2, est située en aval du village de Boufekrane. La station 3, se trouve dans un verger au centre de la ville de Meknès en aval de la zone industrielle de Sidi Bouzekri. La station 4, se trouve en campagne, le long d'un canal d'irrigation à la sortie de la ville de Meknès. La station 5, située à 300 m de la station 4 sous un pont au milieu des champs irrigués par les eaux de Boufekrane. Les stations 6 et 7 sont situées à 800 m de la station 5, elles correspondent à des champs irrigués par les eaux d'Oued Boufekrane. La station 8, située en amont de la confluence de l'Oued Boufekrane avec l'Oued Bou Issehak. La station 9, se trouve au niveau de la confluence de l'Oued Ouislane avec l'Oued Boufekrane.

Tableau IV-6 : Liste des stations d'étude et codes des échantillons prélevés

Station	Désignation des sites de Prélèvement	Distance à l'origine (km)	Campagne 1		Campagne 2	
			Sol	Sédiment	Sol	Sédiment
1	Amont du village de Boufekrane	0 (origine)	Sol 1	Sed 1	Sol 21	Sed 21
2	Aval du village Boufekrane	9.45	Sol 2	Sed 2	Sol 22	Sed 22
3	Verger situé à l'intérieur de la ville de	19.2	Sol 3	Sed 3	Sol 23	Sed 23
4	Canal d'irrigation à la sortie de la ville	22.85	Sol 4	Sol 4S		
5	Sous le pont + Canal d'irrigation, situé à	24.05	-	Sed 5,	-	Sed 25
5 Bis	Champ irrigué par les eaux de l'Oued	24.55	Sol 5	-	Sol 25	-
6, 7	Champ irrigué par les eaux de l'Oued	25.05	Sol 6	-		-
8	Champ irrigué par les eaux de l'Oued	26.05	Sol 8	Sed 8		
9	Confluence Boufekrane-Ouislane	28.8	Sol 9	Sed 9	Sol 29*	Sed 29*



(*) à 500 m avant la station 9

Figure IV- 7 : Localisation des stations de prélèvement

Les prélèvements ont été effectués en janvier 2000 pour la première campagne et en décembre 2000 pour la deuxième campagne. La profondeur de la couche de sol et de sédiment prélevés, correspond à une couche superficielle d'environ 20 cm d'épaisseur.

III-2 Résultats et discussion

Les résultats d'analyse par ED-XRF, WD-XRF et ICP-AES des sédiments et des sols de la première campagne sont répertoriés dans les Tableaux (IV-7) et (IV-8).

Pour les éléments majeurs, les résultats trouvés par l'ICP-AES et WD-XRF concordent, alors qu'avec ED-XRF on note des écarts importants pour les éléments légers et en particulier pour le Si. Ceci est dû au fait que la méthode d'émission transmission ne donne pas de bons résultats pour des teneurs très élevées ($\geq 40\%$) car la condition épaisseur intermédiaire ($0.1 \leq m a_i \leq 4.61$) n'est pas vérifiée. En plus, ces échantillons ont été analysés sans utiliser le système d'excitation sous vide avec la source du ^{55}Fe ce qui favorise l'absorption dans l'air. Ces écarts ne figurent pas sur les résultats d'analyse des échantillons standards (Chapitre III) car ces derniers ont été excités sous vide.

Dans le cas des éléments traces, les résultats trouvés par les différentes techniques présentent des écarts relativement élevés. Ceci peut être dû aux effets de matrice (absorption, fluorescence secondaire et l'effet granulométrique) et aux phénomènes d'interférences, comme nous l'avons expliqués au chapitre précédent. Dans les discussions

qui suivent, on ne prendra en compte que les résultats d'analyse par WD-XRF pour les éléments majeurs et ceux de l'ICP-AES pour les traces.

Tableau IV-7 : Teneurs des éléments majeurs (%) dans les sédiments et les sols de la première campagne analysés par WD-XRF, ED-XRF et ICP-AES.

Echant	Technique	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	P.F.
SED1	WD-XRF	69,80	0,37	4,35	2,68	0,068	1,07	7,02	0,66	0,44	0,12	13,72
	ED-XRF	48,14	0,42	10,41	2,31	0,060		9,86		0,73		
	ICP		0,38	4,86	2,93	0,074	1,21	7,42	0,12	0,50	0,13	
SOL1	WD-XRF	55,59	0,69	10,64	5,69	0,155	1,61	6,81	0,45	1,07	0,18	17,52
	ED-XRF	42,81	0,72	13,77	5,27	0,166		7,95		1,41		
	ICP		0,56	9,61	5,49	0,140	1,51	5,97	0,14	1,02	0,16	
SED2	WD-XRF	79,81	0,15	1,67	1,16	0,048	0,50	6,92	0,08	0,13	0,07	9,20
	ED-XRF	51,76	0,30	7,25	1,07	0,037		11,53		0,41		
	ICP		0,13	1,55	0,92	0,037	0,45	5,95	0,06	0,18	0,07	
SOL2	WD-XRF	76,36	0,38	6,33	3,66	0,078	0,63	1,66	0,09	0,50	0,11	10,16
	ED-XRF	42,60	0,47	9,80	4,14	0,108		3,09		0,83		
	ICP		0,32	6,03	3,53	0,072	0,66	1,54	0,10	0,51	0,1	
SED3	WD-XRF	48,55	0,12	1,58	1,32	0,024	0,66	20,20	0,09	0,10	0,27	26,55
	ED-XRF	33,87	0,18	13,03	1,84	0,029		24,48		0,59		
	ICP		0,18	1,87	1,60	0,027	0,62	24,50	0,12	0,18	0,41	
SOL3	WD-XRF	22,24	0,32	4,89	2,479	0,043	1,148	27,52	0	0,155	0,265	39,25
	ED-XRF	23,86	0,35	22,29	2,43	0,053		32,18		0,78		
	ICP		0,25	4,29	2,07	0,032	0,95	26,90	0,06	0,18	0,20	
SOL4	WD-XRF	44,20	0,58	10,26	4,54	0,045	2,11	15,07	0,32	1,24	0,21	21,08
	ED-XRF	36,42	0,53	19,65	4,07	0,049		15,81		1,49		
	ICP		0,55	9,87	4,36	0,042	1,93	15,60	0,36	1,22	0,21	
SOL4S	WD-XRF	51,48	0,41	6,77	3,23	0,037	1,41	13,20	0,20	0,85	0,22	22,82
	ED-XRF	60,28	0,87	24,93	5,37	0,075		27,70		2,19		
	ICP		0,41	6,55	3,16	0,032	1,29	13,20	0,27	0,88	0,21	
SOL5	WD-XRF	44,39	0,57	10,30	4,54	0,048	2,01	13,73	0,32	1,40	0,26	21,98
	ED-XRF	38,13	0,57	16,66	4,07	0,046		14,97		1,65		
	ICP		0,53	9,81	4,90	0,041	1,94	14,50	0,51	1,62	0,25	
SED5	WD-XRF	52,01	0,29	4,36	2,21	0,032	0,94	17,36	0,12	0,40	0,25	21,44
	ED-XRF	34,93	0,37	18,36	2,06	0,032		21,12		0,87		
	ICP		0,28	4,30	2,00	0,029	0,85	17,60	0,16	0,47	0,27	
SED5S	WD-XRF	45,75	0,31	4,94	2,50	0,035	1,11	17,33	0,15	0,61	0,37	26,56
	ED-XRF	33,02	0,50	14,60	2,49	0,047		20,01		0,37		
	ICP		0,30	4,65	2,59	0,033	1,09	20,20	0,93	1,21	0,40	
SOL6	WD-XRF	46,58	0,69	12,59	5,40	0,050	2,10	11,54	0,32	1,59	0,18	19,83
	ED-XRF	40,04	0,53	17,83	4,73	0,054		12,83		1,73		
	ICP		0,63	12,20	5,31	0,044	1,92	11,10	0,36	1,62	0,17	
SOL7	WD-XRF	49,94	0,59	10,74	4,69	0,045	1,86	12,12	0,31	1,40	0,17	18,66
	ED-XRF	38,77	0,55	19,65	4,26	0,055		12,93		1,84		
	ICP		0,24	11,90	5,10	0,047	1,80	14,20	0,41	1,36	0,21	
SOL8	WD-XRF	54,22	0,45	8,01	3,66	0,036	1,49	11,75	0,25	0,84	0,23	18,96
	ED-XRF	40,04	0,45	14,28	3,20	0,035		13,19		1,14		
	ICP		0,42	7,81	3,38	0,032	1,33	11,10	0,24	0,87	0,22	
SED8	WD-XRF	72,16	0,13	1,48	1,07	0,020	0,40	11,39		0,14	0,07	13,69
	ED-XRF	80,51	0,30	13,02	1,59			25,32		1,79		
	ICP		0,11	1,49	0,98	0,011	0,39	12,80	0,07	0,17	0,12	
SED9	WD-XRF	42,97	0,35	5,67	2,73	0,029	1,24	16,33	0,28	0,67	0,57	28,38
	ED-XRF	28,97	0,42	17,32	2,82	0,033		18,75		1,16		
	ICP		0,28	5,22	2,07	0,020	0,92	13,50	0,14	0,53	0,39	
SOL9	WD-XRF	51,68	0,58	7,91	4,16	0,070	2,09	14,21	0,48	0,85	0,22	19,25
	ED-XRF	40,26	0,50	19,83	3,69	0,071		15,53		1,36		
	ICP		0,48	7,52	3,24	0,056	1,61	11,50	0,27	0,74	0,16	

Tableau IV-8 : Teneurs des éléments en traces (ppm) dans les sédiments et les sols de la première campagne analysés
par WD-XRF, ED-XRF et ICP-AES.

Echant	Technique	Nb	Yb	Sc	Y	Eu	Th	La	Ce	Ni	Cr	V	Zr	Sr	Ba	Cu	As	Zn	Pb	Co	Rb
SED1	ICP	17,4	1,7	7,1	14	0,9	1,6	27,1	50,3	23,5	46,8	60,2	46,1	30,2	90,9	20,8	11,7	271	16,5	11,1	
	WDXRF	4,3		3,5	7,9		3,1	7,6	19,3	11,8	43,5	30,7	104,4	14,4	42,5	13,9		18,2	6,8	4	14,2
	EDXRF				9			14	25	18	80	151	161	21	60			41	22		
SOL1	ICP	25,7	3,5	17,8	29,5	1,8	9,2	49,9	80,4	53,6	81,9	129	70,3	39,9	182	29	12,1	97	21,4	21,2	
	WDXRF	13,4		9,1	24		7,8	21,2	43,5	38,7	81	74,2	177,4	38,3	124,1	38,9		65,6	16,7	11,3	60,3
	EDXRF				18			24	40	24	150	242	170	34	151			65	32		
SED2	ICP	4,4	0,5	2,9	7,9	0,4	3,3	10,8	28,9	9	19,4	22	16,5	20,1	39,2	9,5	6,7	59,3	10,1	4,18	
	WDXRF	2,1		3,2	5,4		2	8,8	17,8	7,4	100	15,1	57,4	15,6	29,9	11,8		14,9	6,3	2,9	6,2
	EDXRF				7			9	26			66	127	20	36			26	18		
SOL2	ICP	9,7	1,5	11,1	19	0,9	5,3	23,4	51,9	29,9	48,9	78,5	41,1	24,7	101	19,3	11,2	106	200	12,1	
	WDXRF	7,3		5,8	8,9		5,7	18,4	31,8	25,2	83,2	48	95,8	21,1	70,7	24,7		60,6	200,4	6,7	32,3
	EDXRF				13			10	24	29		252	123	24	97			84	242		
SED3	ICP	8,4	0,614	4,99	11,1	0,59	4,4	12,8	36,4	17,2	24,8	37	28,1	64,5	236	56,8	8,3	202	15	5,6	
	WDXRF	2,4		13	6,9		2,8	0	29	15,6	83,6	27,1	42,9	48,9	250,9	58,1		189	37,1	6,3	8,2
	EDXRF				6					17	93	100	40	41	76			124	46		
SOL3	ICP	22,8	1,24	10,5	16,7	0,768	4,61	20,6	49,6	27,5	32,7	65,8	52,2	29	55,3	32,5	8,17	96,9	12,3	7,9	
	WDXRF	4,8		6,1	7		3,7	0	25,7	14,8	40,4	23,8	61,1	22,3	32,4	20,9		38,2	34	5,1	10,4
	EDXRF				7			15	29	33		133	87	31	71			78	60		
SOL4	ICP	15,1	1,61	14,7	23	1,16	5,04	30,3	62,5	40,5	76,6	128	72,8	197	170	26,4	19,9	107	29,1	14	
	WDXRF	12,7		15	21,3		7,9	23,4	55,9	39,8	120	120	148,1	216,7	187,2	33,4		93,7	39,2	10,7	78,6
	EDXRF				12			10	35	21	109	292	112	173	139			89	47		
SOL4S	ICP	11,8	1,38	11,2	18,4	0,95	4,11	22,3	52,2	29,7	56,1	93	57,3	145	123	23,5	7,74	124	53,1	10,1	
	WDXRF	8,5		9,2	12,4		5,8	16,1	39,2	25,2	81,9	68	133	143	104	30,4		95,2	50,3	6,1	45,9
	EDXRF				15			18	50	35	164	348	200	224	208			182	111		

Suite du tableau IV-8

Echant	Technique	Nb	Yb	Sc	Y	Eu	Th	La	Ce	Ni	Cr	V	Zr	Sr	Ba	Cu	As	Zn	Pb	Co	Rb
SED5	ICP	14	0,9	6,5	12,5	0,8	4,6	20,9	51,2	18,7	35,5	55,4	37,2	86.	112	24,9	3,7	104	38,8	7,2	
	WDXRF	5,3		8,1	8,5		4	0	27,5	17,1	111	45,4	105	71,1	110	27,1		60,4	49,4	5,4	24,2
	EDXRF				8			11	13	24	111	138	97	70	97			70	67		
SED5S	ICP	8,1	1,0	8,2	14,6	0,7	2,3	19	42,6	28,2	41,1	70,2	39,5	88,4	140	28,6	8,3	210	53,2	7,6	
	WDXRF	5,9		9,7	7,6		5,2	12,7	36	20,8	103	60,7	99,9	81,9	126,6	34		93,7	77,6	5,9	30,9
	EDXRF				8			12	21	8	105	180	87	86	133			108	80		
SOL5	ICP	16,6	1,8	15,6	23,9	1,3	4,3	32,3	75,3	39,5	80,4	131	76,1	194	171	25,2	13,8	116	23,4	13,5	
	WDXRF	12,7		13,1	19,8		8,9	25	56,6	36,9	109	113	133	210,8	172,9	32,3		102	28,7	8,8	78,1
	EDXRF				13			16	34	21	100	254	104	168	154			90	37		
SOL6	ICP	21,5	2,3	17,1	24,2	1,6	6,7	40,9	83,2	47,3	93	151	73,7	210	210	23,7	18	109	19,4	16,1	
	WDXRF	11,6		6,5	17,4		5,7	15,2	36,8	28,6	67,1	69	112	168	102	25,9		58,7	15,2	8	70,7
	EDXRF				13			24	45	23	142	268	114	183	176			77	39		
SOL7	ICP	5	0,9	11,8	12,8	1,2	8,1	30,2	66,5	38,8	88,1	82,1	22.	226	200	20,8	21,4	104	19,5	12,6	
	WDXRF	10,1		5	16,4		6,1	12,7	34,8	27	69,5	68,1	108	152	102	23,6		53,9	15,8	7	61,8
	EDXRF				12			19	31	22	99	266	125	160	159			67	36		
SED8	ICP	4,4	0,4	2,9	6,28	0,3	4,6	9,7	29,7	8,4	16,7	23,6	15,4	48,7	82,4	16	7,3	61,5	24	3,4	
	WDXRF	1,9		3,5	3,7		1,5	0	15,5	7,7	101	19	51,6	31,3	42,2	13,3		19,6	32,6	2,9	6,2
	EDXRF				4							69	112	57	36			57	44		
SOL8	ICP	11,7	1,3	10,8	17,6	0,8	9,5	24,9	56,5	30,1	57,3	94	61,6	103	141	27,8	12,1	88,4	30,5	10,8	
	WDXRF	10		10,8	16,8		7,1	21,6	47,5	32	129	99,4	131	111	155	28		67,2	41,4	8,8	60,1
	EDXRF				10			13	27	26		209	106	87	117			58	49		
SED9	ICP	9,35	1,1	9,1	15,2	0,8	5,7	19,1	45,8	26,8	86,8	77,2	44,1	90.	134	34,8	7,08	152	34,8	7,7	
	WDXRF	7,4		12,2	12,1		5,6	20,4	41,9	25,8	150	70,5	104	111	136	49,4		161	49,7	5,4	37,8
	EDXRF				10			11	26	37	133	196	84	98	162			209	62		
SOL9	ICP	10,8	1,4	12,9	18,6	1,1	5,7	20,4	50,8	34,6	66,3	102	57,1	86.	149	32,4	10,6	98,3	33,1	15,8	
	WDXRF	9,2		9,5	16,1		6,5	14,2	37,7	28,5	92	67,5	159	81,8	114	34,2		64,6	31,5	10,7	36,9
	EDXRF				15			8	26	23		193	157	81	137			75	42		

III-2-1 Corrélations entre les éléments chimiques

La matrice de corrélation donnée dans le Tableau (IV-9) a été réalisée sur la base des résultats d'analyse des sols et des sédiments par WD-XRF pour les éléments majeurs et par ICP-AES pour les éléments en traces.

Les fortes corrélations peuvent être illustrées en traçant des diagrammes binaires (Figures IV-7 et IV-8). Ces diagrammes mettent en évidence une nette séparation entre sédiments et sols.

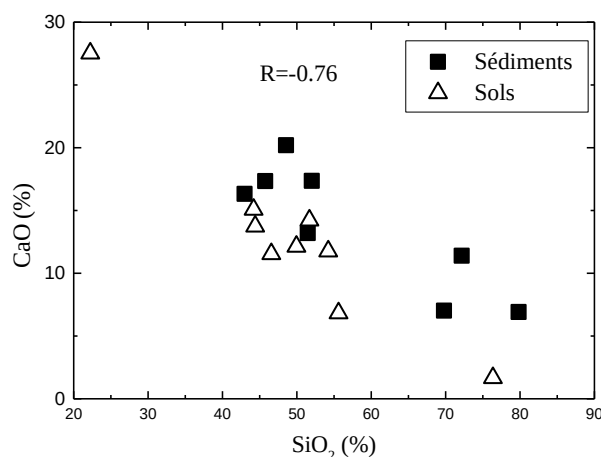


Figure IV- 8 : Variation de la teneur du CaO en fonction de celle du SiO₂.

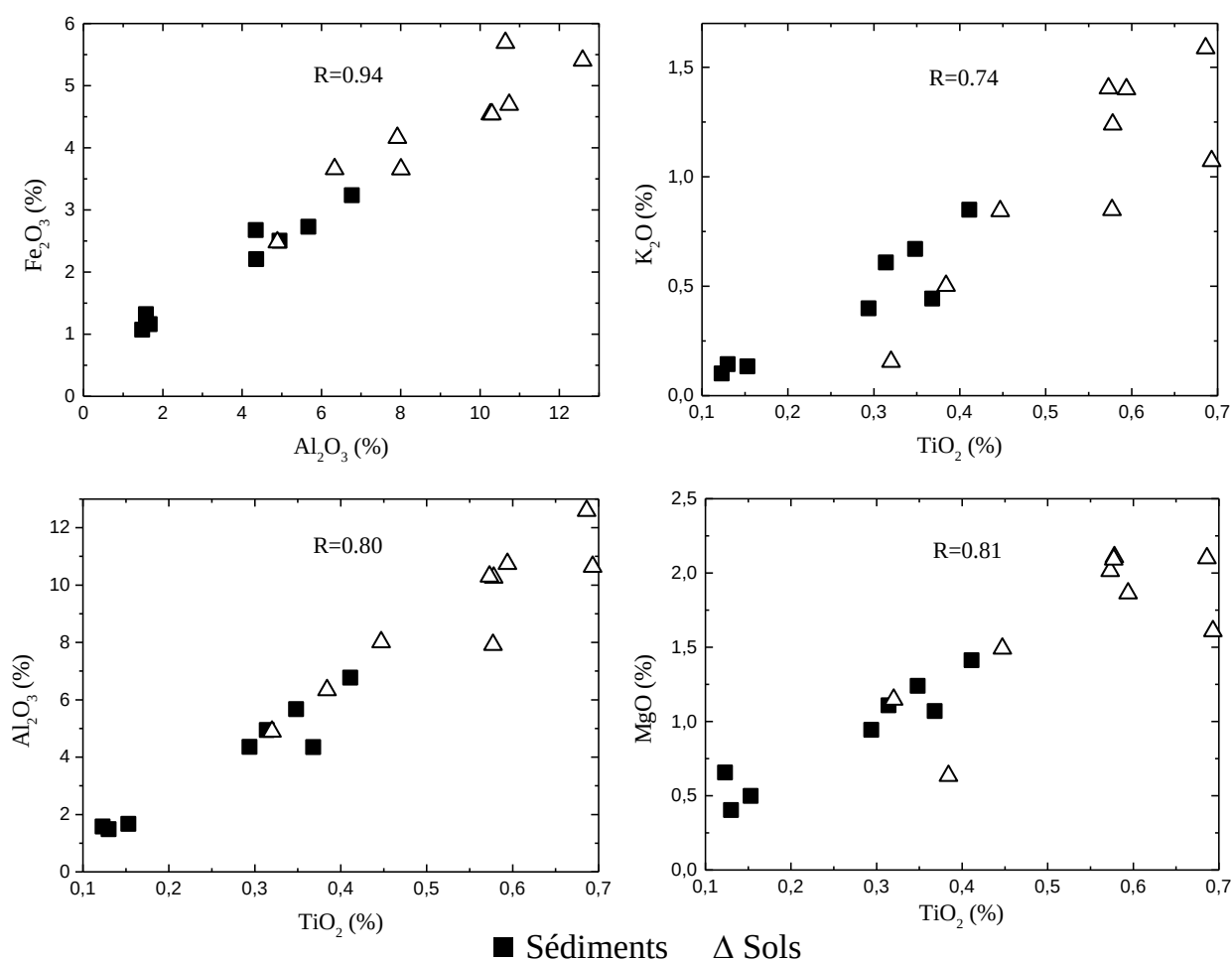


Figure IV- 9 : Diagrammes binaires correspondant à quelques couples fortement corrélés

Tableau IV-9 : Matrice de corrélations entre les éléments chimiques dans les sols et les sédiments de l'Oued Boufekrane.

	Si	Ti	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K	P	Nb	Yb	Sc	Y	Eu	Th	La	Ce	Ni	Cr	Zr	Sr	Ba	Cu	As	Zn	Pb	Co
Si	1,00																											
Ti	-0,18	1,00																										
Al	-0,28	0,80	1,00																									
Fe	-0,16	0,81	0,94	1,00																								
Mn	0,26	0,58	0,57	0,70	1,00																							
Mg	-0,43	0,81	0,92	0,85	0,52	1,00																						
Ca	-0,76	-0,26	-0,17	-0,26	-0,54	0,03	1,00																					
Na	-0,48	0,57	0,72	0,61	0,22	0,79	0,31	1,00																				
K	-0,38	0,74	0,90	0,85	0,44	0,89	-0,01	0,89	1,00																			
P	-0,68	-0,04	0,02	-0,10	-0,53	0,11	0,78	0,45	0,18	1,00																		
Nb	-0,28	0,70	0,43	0,52	0,41	0,54	0,00	0,14	0,30	-0,02	1,00																	
Yb	-0,14	0,92	0,69	0,78	0,69	0,71	-0,33	0,35	0,60	-0,19	0,82	1,00																
Sc	-0,32	0,86	0,91	0,94	0,61	0,88	-0,15	0,60	0,82	-0,05	0,60	0,81	1,00															
Y	-0,28	0,91	0,77	0,83	0,56	0,74	-0,23	0,45	0,69	-0,07	0,70	0,91	0,92	1,00														
Eu	-0,19	0,81	0,89	0,90	0,69	0,85	-0,20	0,58	0,78	-0,10	0,62	0,81	0,91	0,79	1,00													
Th	-0,02	0,34	0,56	0,56	0,19	0,35	-0,25	0,13	0,32	-0,05	0,13	0,23	0,53	0,42	0,41	1,00												
La	-0,14	0,80	0,86	0,91	0,66	0,81	-0,22	0,49	0,74	-0,09	0,72	0,83	0,84	0,77	0,90	0,40	1,00											
Ce	-0,18	0,80	0,92	0,94	0,54	0,84	-0,17	0,60	0,81	-0,01	0,62	0,75	0,90	0,79	0,91	0,54	0,95	1,00										
Ni	-0,29	0,85	0,94	0,96	0,63	0,89	-0,15	0,66	0,86	-0,02	0,54	0,77	0,98	0,89	0,88	0,57	0,85	0,90	1,00									
Cr	-0,37	0,70	0,92	0,84	0,45	0,81	-0,16	0,63	0,83	0,11	0,37	0,63	0,84	0,70	0,84	0,60	0,75	0,80	0,84	1,00								
Zr	-0,40	0,92	0,72	0,71	0,38	0,80	-0,07	0,48	0,65	0,08	0,79	0,88	0,82	0,90	0,71	0,27	0,75	0,75	0,78	0,63	1,00							
Sr	-0,54	0,44	0,73	0,53	-0,05	0,72	0,32	0,84	0,80	0,46	0,07	0,20	0,52	0,32	0,52	0,32	0,46	0,60	0,56	0,69	0,43	1,00						
Ba	-0,37	0,49	0,67	0,63	0,23	0,63	0,19	0,65	0,66	0,43	0,17	0,34	0,60	0,44	0,58	0,45	0,50	0,60	0,64	0,65	0,41	0,66	1,00					
Cu	-0,65	0,18	0,05	0,02	-0,21	0,16	0,54	0,18	0,03	0,69	0,28	0,12	0,19	0,24	0,02	0,21	-0,04	-0,01	0,17	0,18	0,31	0,11	0,42	1,00				
As	-0,19	0,63	0,84	0,87	0,65	0,81	-0,12	0,59	0,76	-0,07	0,35	0,61	0,74	0,60	0,71	0,44	0,80	0,76	0,82	0,68	0,57	0,54	0,65	-0,01	1,00			
Zn	-0,41	0,21	0,14	0,10	0,05	0,18	0,29	0,40	0,30	0,46	0,13	0,26	0,05	0,11	0,18	-0,44	0,13	0,04	0,04	0,22	0,18	0,29	0,32	0,25	0,14	1,00		
Pb	0,01	0,21	0,12	0,11	-0,09	0,00	0,00	0,36	0,24	0,23	-0,16	0,07	0,11	0,21	0,05	0,08	-0,05	0,10	0,12	0,14	0,07	0,21	-0,05	0,02	-0,13	0,22	1,00	
Co	-0,16	0,87	0,89	0,93	0,78	0,85	-0,30	0,51	0,73	-0,20	0,63	0,87	0,94	0,87	0,92	0,52	0,86	0,86	0,94	0,81	0,77	0,40	0,56	0,12	0,80	0,08	0,03	1,00

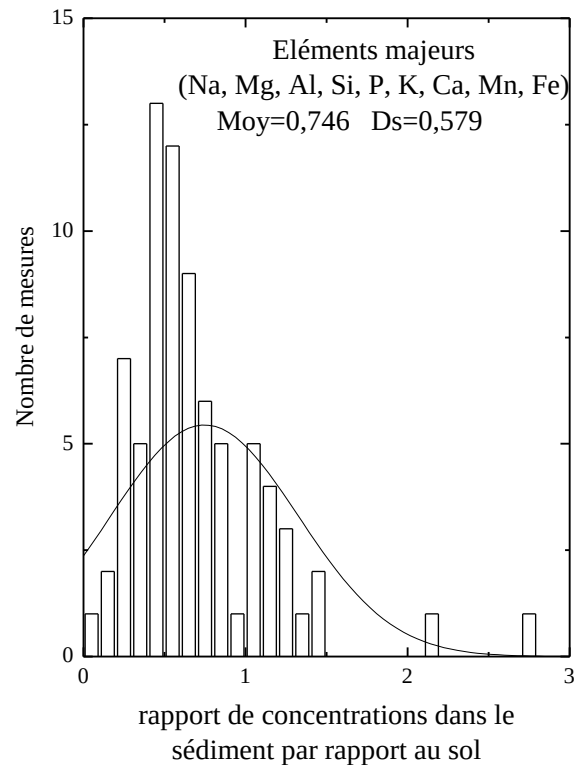


Figure IV- 11 : Distributions statistiques des Concentrations mesurées dans les sédiments normalisées aux concentrations dans les sols sur l'ensemble des stations

III-2-2 Classification hiérarchique ascendante

L'étude statistique des données recueillies, a été réalisée en utilisant la méthode de la classification ascendante hiérarchique (C.A.H) à l'aide du logiciel SPSS [8]. Cette étude nous a permis de confirmer la séparation des sols et des sédiments mise en évidence précédemment. Le dendrogramme de la Figure (IV-11) montre qu'à l'exception des échantillons Sol2, Sol3 et Sed9, les sols et les sédiments se séparent.

Les deux échantillons Sol3 et Sed9 font l'exception par leurs richesses en matière organique, ceci est illustré sur la Figure (IV-12) qui correspond aux variations des pertes au feu pour les sols et les sédiments le long des stations de prélèvements.

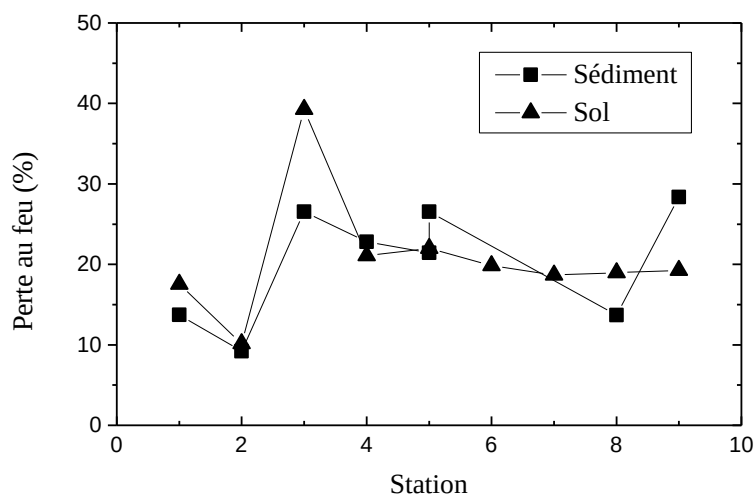


Figure IV- 12 : Profil des pertes au feu dans les sols et les sédiments le long des stations de prélèvements.

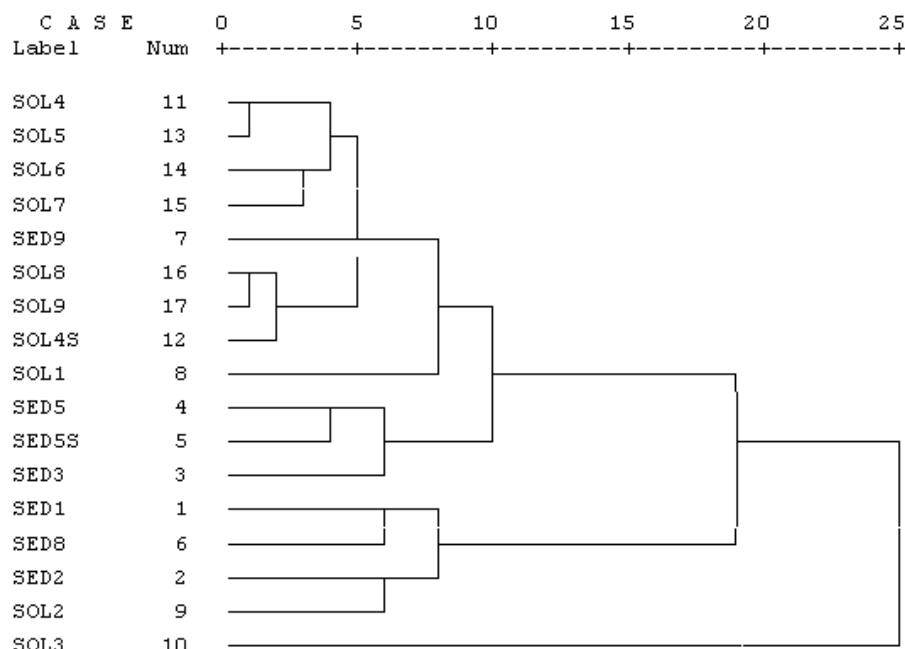


Figure IV- 13 : Classification hiérarchique ascendante basée sur tous les éléments majeurs et traces.

III-2-3 Etude des métaux lourds

Les métaux lourds sont présents à l'état naturel dans le sol mais ils peuvent aussi être de source anthropogène. Ils sont essentiels en petites quantités pour les végétaux et les animaux mais ils peuvent être toxiques et nuire à la santé humaine et animale lorsqu'ils sont trop abondants. Ainsi, de faibles quantités d'Arsenic, Chrome, Cobalt, Cuivre, Plomb, Nickel et Zinc sont essentiels à la croissance des plantes, mais ils peuvent menacer la santé humaine et dégrader l'environnement [10].

Pour pouvoir observer les variations de la qualité des sols irrigués par l'Oued Boufekrane, il faut disposer d'un ensemble de données de base. Cet ensemble qui se compose de normes internationales et de teneurs naturelles, constitue le point de comparaison auquel on rapporte les observations ultérieures.

Les teneurs en métaux lourds, mesurées dans les échantillons prélevés, ont été comparées aux normes Hollandaises et Canadiennes pour les sols (Tableau IV-11), et aux teneurs naturelles données dans la littérature pour les sédiments (Tableau IV-12). Ainsi, à l'exception de la station 2 qui est riche en plomb, les sédiments et les sols prélevés le long de l'Oued Boufekrane présentent des teneurs qui rentrent dans les normes citées.

Tableau IV-11 : Teneurs mesurées (ppm) en métaux lourds dans les sols irrigués par les eaux de l'Oued Boufekrane comparées aux normes Hollandaises et Canadiennes.

	SOL1	SOL2	SOL3	SOL4	SOL5	SOL6	SOL7	SOL8	SOL9	Normes Hollandaises (a, b) [9]		Normes Canadiennes © [10]
Cr	81,9	48,9	32,7	76,6	80,4	93	88,1	57,3	66,3	100	380	15
Co	21,2	12,1	7,92	14	13,5	16,1	12,6	10,8	15,8	20	240	5
Ni	53,6	29,9	27,5	40,5	39,5	47,3	38,8	30,1	34,6	35	210	16
Cu	29	19,3	32,5	26,4	25,2	23,7	20,8	27,8	32,4	36	190	25
Zn	97	106	96,9	107	116	109	104	88,4	98,3	140	720	55
As	12,1	11,2	8,17	19,9	13,8	18	21,4	12,1	10,6	29	55	7
Pb	21,4	200	12,3	29,1	23,4	19,4	19,5	30,5	33,1	85	530	15

(a) Teneurs naturelles, (b) Valeurs d'intervention et (c) Concentrations moyennes dans les sols non contaminés

Tableau IV-12 : Teneurs mesurées (ppm) en métaux lourds dans les sédiments de l'Oued Boufekrane comparées aux valeurs naturelles.

	SED1	SED2	SED3	SED4S	SED5	SED5S	SED8	SED9	teneurs naturelles [11]
Mn	527	290	185,9	290	250	271	124	225	400
Cr	46,8	19,4	24,8	56,1	35,5	41,1	16,7	86,8	45
Ni	23,5	9	17,2	29,7	18,7	28,2	8,38	26,8	22
Cu	20,8	9,5	56,8	23,5	24,9	28,6	16	34,8	26
Zn	271	59,3	202	124	104	210	61,5	152	88
Pb	16,5	10,1	15	53,1	38,8	53,2	24	34,8	22

Pour chaque métal, on trace dans un même graphique les profils de l'évolution de la concentration du métal dans les sols et les sédiments le long des stations d'étude. La Figure (IV-13) correspond au profil de variations des concentrations du Chrome dans les sols et les sédiments le long des stations de prélèvements. Cette Figure montre qu'à l'exception des stations 2 et 3, il n'y a pas de différences significatives entre les teneurs du chrome dans les sols, ces teneurs comparées aux valeurs naturelles montrent que les sols ne sont pas contaminés par cet élément. Pour les sédiments, on note une augmentation au niveau de la station 9. Ceci provient probablement des rejets d'une importante tannerie qui utilise les sels de chrome pour le tannage du cuir [12], et dont les eaux usées sont drainées par l'oued Bou Issehak qui rejoint l'oued Boufekrane en amont de la station 9.

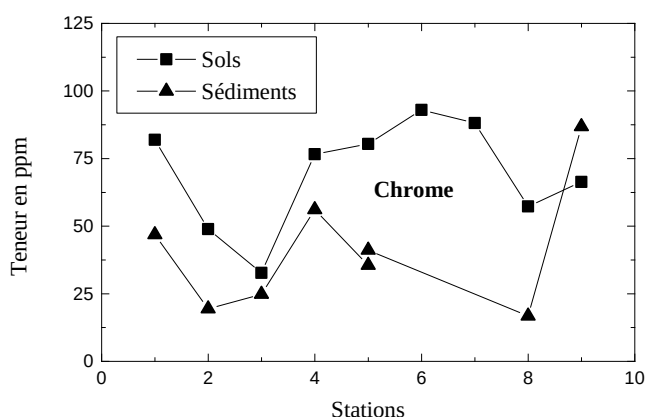


Figure IV- 14 : Profil des variations de concentrations du Chrome le long des stations de prélèvement.

Le profil des variations de concentrations du Cuivre (Figure IV-14) dans les sédiments prélevés présente un pic à la station 3. Ceci peut être dû au débit d'eau relativement faible au niveau de ce site, ce qui favorise l'accumulation du cuivre. Les teneurs observées pour le cuivre sont comparables aux teneurs naturelles.

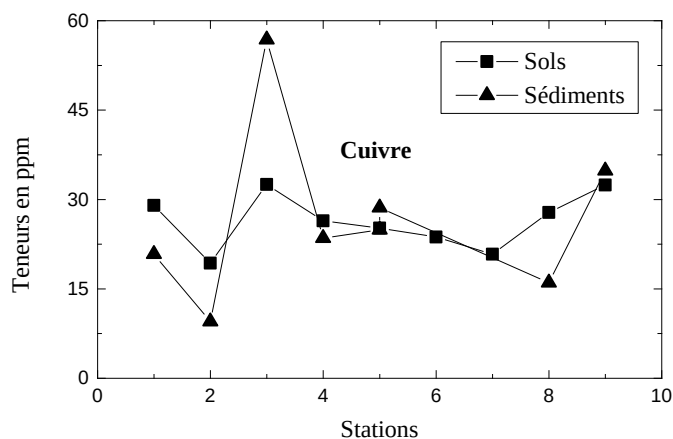


Figure IV- 15 : Profil des variations de concentrations du Cuivre le long des stations de prélèvement.

Le profil de variations des concentrations du Zinc (Figure IV-15) montre que les sédiments les plus contaminés en Zinc, sont ceux provenant des stations 1, 3 et 5S, ce dernier site correspond à un canal d'irrigation pour lequel l'eau est presque stagnante. Par ailleurs, de la station 1 à la station 9, les teneurs du Zn dans les sols restent sensiblement constantes. Dans les sédiments le comportement du Zinc est irrégulier.

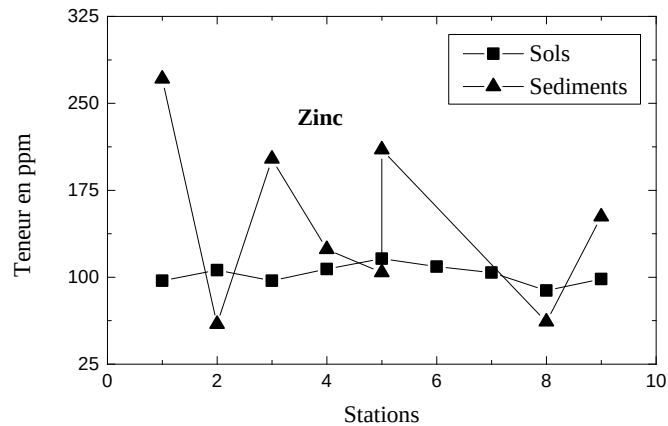


Figure IV- 16 : Profil de variations des concentrations du Zinc le long des stations de prélèvement.

Les variations longitudinales du plomb (Figure IV-16) dans les sols montrent que la station 2, connaît une pollution importante en plomb, ceci revient à la proximité de ce site de la route principale. Cette teneur élevée en plomb des sols du site 2, doit donc être corrélée à l'intensité du trafic routier dans cette zone.

En aval de la ville de Meknès (Station 4, 5 ...), les teneurs en Pb des sédiments, sont plus importantes que celle enregistrées en amont (le rapport des moyennes Aval/Amont est de l'ordre de 2), elles sont légèrement supérieures aux teneurs naturelles (Tableau IV-12). Ceci peut être dû aux rejets de la ville de Meknès. L'augmentation notable de la concentration du plomb au niveau de la station 4, peut être lié à l'industrie de la céramique implantée juste à côté de cette station. En effet, la fabrication de 4500 pièces de tuiles nécessite l'utilisation d'un tonne de plomb et 2 à 5 g de cuivre [13].

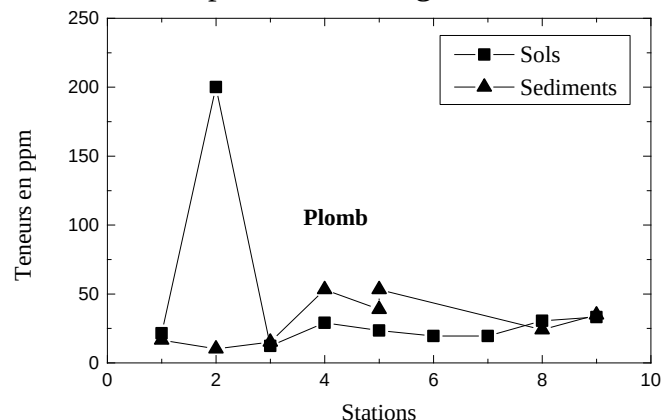


Figure IV- 17 : Profil de variations des concentrations du Plomb le long des stations de prélèvement

Dans les sols irrigués par les eaux de l'oued Boufekrane, les teneurs du Nickel sont comparables aux valeurs naturelles. Les concentrations de ce métal relevées au niveau des sédiments sont comprises, entre 9 et 29.7 ppm, les plus grandes valeurs enregistrées sont proches des teneurs naturelles. Ceci montre que les sédiments de l'oued Boufekrane ne sont

pas contaminés par ce métal. La Figure (IV-17) correspond au profil de variations des concentrations du Nickel dans les sols et les sédiments le long des stations de prélèvement.

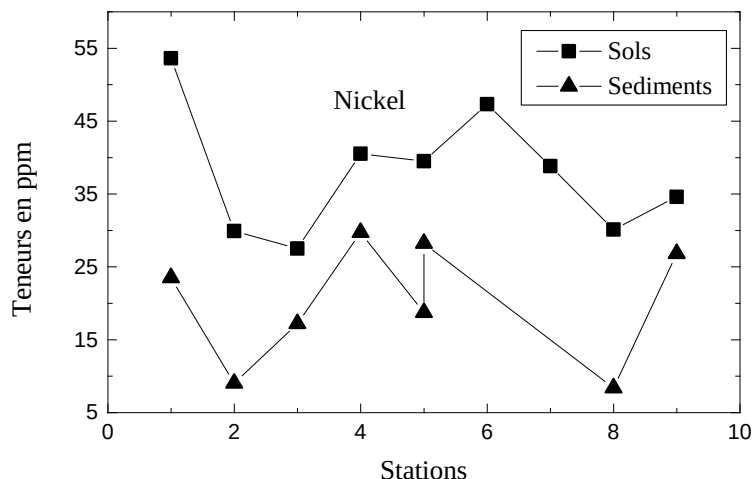


Figure IV- 18 : Profil de variations des concentrations du Nickel le long des stations de prélèvement.

III-3 Comparaison des résultats d'analyse des deux campagnes

Afin de confirmer les résultats trouvés pour la première campagne, des échantillons prélevés des mêmes stations d'études, ont été analysés par WD-XRF. Les résultats d'analyse comparés aux valeurs trouvées pour la première campagne sont regroupés dans les Tableaux (IV-13) et (IV-14).

Tableau IV-13 : Teneurs des éléments majeurs (en %) dans les sédiments et les sols irrigués par les eaux de Boufekrane analysés par WD-XRF pour la première et la deuxième campagne.

ECH.	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	PF
SED1	69,80	0,37	4,35	2,68	0,068	1,07	7,02	0,66	0,44	0,12	13,72
Sed 21	68,17	0,48	5,75	3,32	0,086	1,56	8,58	0,11	0,56	0,15	12,02
SED2	79,81	0,15	1,67	1,16	0,038	0,50	6,92	0,08	0,13	0,07	9,20
Sed 22	69,04	0,13	1,57	1,16	0,065	0,62	14,57	0,05	0,11	0,08	13,21
SED3	48,55	0,12	1,58	1,32	0,024	0,66	20,20	0,09	0,10	0,27	26,55
Sed 23	67,61	0,17	1,85	1,32	0,020	0,64	14,99	0,11	0,14	0,32	14,32
SED5	52,01	0,29	4,36	2,21	0,032	0,94	17,36	0,12	0,40	0,25	21,44
Sed 25	38,48	0,14	1,75	1,15	0,026	0,78	33,58	0,11	0,17	0,39	24,47
SED5S	45,75	0,31	4,94	2,50	0,035	1,11	17,33	0,15	0,61	0,37	26,56
Sed 25S	43,41	0,18	1,82	1,32	0,032	0,94	43,41	0,10	0,18	0,61	10,90
SED9	42,97	0,35	5,67	2,73	0,029	1,24	16,33	0,28	0,67	0,57	28,38
Sed 29	50,13	0,27	3,06	2,36	0,038	1,25	23,30	0,19	0,33	0,20	19,97
SOL1	55,59	0,69	10,64	5,69	0,155	1,61	6,81	0,45	1,07	0,18	17,52
Sol 21	55,68	0,71	10,76	5,92	0,185	1,85	11,72	0,18	1,07	0,18	11,85
SOL2	76,36	0,38	6,33	3,65	0,078	0,63	1,66	0,09	0,50	0,11	10,16
Sol 22	78,71	0,52	8,53	4,80	0,109	0,95	1,13	0,19	0,68	0,12	3,24
Sol 22B	83,03	0,33	5,56	3,53	0,088	0,71	1,76	0,16	0,41	0,08	3,14
SOL3	22,24	0,32	4,89	2,48	0,043	1,15	27,52		0,15	0,26	39,25
Sol 23	24,41	0,35	5,24	2,88	0,059	1,36	38,13	0,06	0,26	0,45	28,71
SOL4	44,19	0,58	10,26	4,54	0,045	2,11	15,07	0,31	1,24	0,21	21,08
Sol 24	47,12	0,64	11,63	5,17	0,047	2,47	16,58	0,39	1,58	0,26	15,58

Tableau IV-14 : Teneurs des traces (en ppm) dans les sédiments et les sols irrigués par les eaux de Boufèkrane analysés par WD-XRF et ICP-AES.

Echant	Technique	Nb	Sc	Y	Th	La	Ce	Ni	Cr	V	Zr	Sr	Ba	Cu	Zn	Pb	Co	Rb
SED1	ICP	17,4	7,05	14	1,59	27,1	50,3	23,5	46,8	60,2	46,1	30,2	90,9	20,8	271	16,5	11,1	
	WDXRF	4,3	3,5	7,9	3,1	7,6	19,3	11,8	43,5	30,7	104,4	14,4	42,5	13,9	18,2	6,8	4	14,2
Sed21	WDXRF	11,6	12,2	20,1	8,9	30,9	58,2	29,1	223,6	75,7	247,2	36,5	113	30,4	54,3	18,4	11,2	37,9
SED2	ICP	4,43	2,99	7,92	3,26	10,8	28,9	9	19,4	22	16,5	20,1	39,2	9,5	59,3	10,1	4,18	
	WDXRF	2,1	3,2	5,4	2	8,8	17,8	7,4	100	15,1	57,4	15,6	29,9	11,8	14,9	6,3	2,9	6,2
Sed22	WDXRF	3,1	7,8	9,3	2,8	8,8	39,4	13,4	604,4	28,6	71,8	32,6	48,6	17,7	22,3	8,9	5,9	8,9
	ICP	8,43	4,99	11,1	4,4	12,8	36,4	17,2	24,8	37	28,1	64,5	236	56,8	202	15	5,63	
SED3	WDXRF	2,4	13	6,9	2,8	0	29	15,6	83,6	27,1	42,9	48,9	250,9	58,1	188,7	37,1	6,3	8,2
	WDXRF	3,1	15,1	6,1	2,6	9,2	28	17,4	411,3	30,6	82,6	43,1	206,7	54,4	170,7	79	3,5	9,9
SED5	ICP	14	6,47	12,5	4,58	20,9	51,2	18,7	35,5	55,4	37,2	86	112	24,9	104	38,8	7,18	
	WDXRF	5,3	8,1	8,5	4	0	27,5	17,1	111,1	45,4	104,5	71,1	109,6	27,1	60,4	49,4	5,4	24,2
Sed25	WDXRF	2,1	15,7	3,9	4,3	0	28,4	12,5	168,5	24,6	60,7	64,5	114,7	36,3	88,2	125,4	3,5	10
	ICP	8,06	8,19	14,6	2,26	19	42,6	28,2	41,1	70,2	39,5	88,4	140	28,6	210	53,2	7,59	
SED8S	WDXRF	5,9	9,7	7,6	5,2	12,7	36	20,8	103,4	60,7	99,9	81,9	126,6	34	93,7	77,6	5,9	30,9
	WDXRF	2,1	15,1	2,9	2,7	0	32,6	11,7	223,1	17,9	82,6	60,4	95,7	29,3	62	130,5	1,8	7,9
SED9	ICP	9,35	9,06	15,2	5,65	19,1	45,8	26,8	86,8	77,2	44,1	90	134	34,8	152	34,8	7,64	
	WDXRF	7,4	12,2	12,1	5,6	20,4	41,9	25,8	150,1	70,5	103,8	111,1	135,8	49,4	160,7	49,7	5,4	37,8
Sed29	WDXRF	4,2	11,4	11,9	5,8	0	34,9	20,1	295,3	64,1	109,2	83,9	121,7	27,5	66	33,2	5,9	17,6
	ICP	25,7	17,8	29,5	9,22	49,9	80,4	53,6	81,9	129	70,3	39,9	182	29	97	21,4	21,2	
SOL1	WDXRF	13,4	9,1	24	7,8	21,2	43,5	38,7	81	74,2	177,4	38,3	124,1	38,9	65,6	16,7	11,3	60,3
	WDXRF	16,6	19,5	29,1	10,2	32,2	79	50,5	160,4	141,6	219,8	54	242,8	45,7	80,4	24,5	18,9	72,8
SOL2	ICP	9,67	11,1	19	5,3	23,4	51,9	29,9	48,9	78,5	41,1	24,7	101	19,3	106	200	12,1	
	WDXRF	7,3	5,8	8,9	5,7	18,4	31,8	25,2	83,2	48	95,8	21,1	70,7	24,7	60,6	200,4	6,7	32,3
	WDXRF	11,4	13,5	21,9	5	30,4	66,1	40,5	298,9	113	146,1	30,2	158,4	29,1	68,7	103,4	14,2	52,2
Sol22B	WDXRF	6,5	10,2	4,8	7,2	19,1	43	30,6	294,6	81,3	103,4	27,7	115,7	23,6	74,6	294,3	8,9	30,2
SOL3	ICP	22,8	10,5	16,7	4,61	20,6	49,6	27,5	32,7	65,8	52,2	29	55,3	32,5	96,9	12,3	7,92	
	WDXRF	4,8	6,1	7	3,7	0	25,7	14,8	40,4	23,8	61,1	22,3	32,4	20,9	38,2	34	5,1	10,4
Sol23	WDXRF	6,5	18,6	9,5	7,1	0	42,2	22,5	85,2	46,3	86,3	43	100,8	37,1	102,7	58,6	7,6	17,7
	ICP	15,1	14,7	23	5,04	30,3	62,5	40,5	76,6	128	72,8	197	170	26,4	107	29,1	14	
SOL4	WDXRF	12,7	15	21,3	7,9	23,4	55,9	39,8	120,2	119,9	148,1	216,7	187,2	33,4	93,7	39,2	10,7	78,6
	WDXRF	14,3	15,5	20,9	10	29,7	71,9	42,9	131	137,7	146,5	244,8	208,3	32,3	96,4	36,8	11,5	86,6
SOL5	ICP	16,6	15,6	23,9	4,33	32,3	75,3	39,5	80,4	131	76,1	194	171	25,2	116	23,4	13,5	
	WDXRF	12,7	13,1	19,8	8,9	25	56,6	36,9	108,8	113,1	133	210,8	172,9	32,3	102,3	28,7	8,8	78,1
Sol25	WDXRF	13,6	16,7	20,9	11,1	26,8	65,7	39,5	124,1	132,8	150,3	248,8	199,3	31,9	83,9	25,2	10,7	84,5
	ICP	10,8	12,9	18,6	5,66	20,4	50,8	34,6	66,3	102	57,1	86	149	32,4	98,3	33,1	15,8	
SOL9	WDXRF	9,2	9,5	16,1	6,5	14,2	37,7	28,5	92	67,5	158,6	81,8	113,6	34,2	64,6	31,5	10,7	36,9
	WDXRF	12,7	15	19,9	8,2	24	64,2	39,1	132,5	114,9	173,3	114,6	217,2	40,3	120	121,9	13,8	69,9

Pour les éléments majeurs, les résultats trouvés pour les deux campagnes sont comparables. Dans le cas des éléments traces, les écarts flagrants entre les deux campagnes, reviennent à la non fiabilité de la méthode de correction des effets de matrice par les coefficients alpha adoptée dans l'analyse par fluorescence X à dispersion de longueur d'onde (WD-XRF). Pourtant, ces résultats confirment les conclusions tirées au court de l'analyse de la première campagne, elles ont permis de mettre en évidence l'accumulation des métaux lourds dans les sédiments, dans les zones de faible débit le long de l'Oued Boufekrane.

La teneur élevée en Plomb dans la station 2, située en bordure de la route nationale, est confirmée, comme l'illustre le profil des variations du Plomb le long des stations de prélèvements (Figure IV-18).

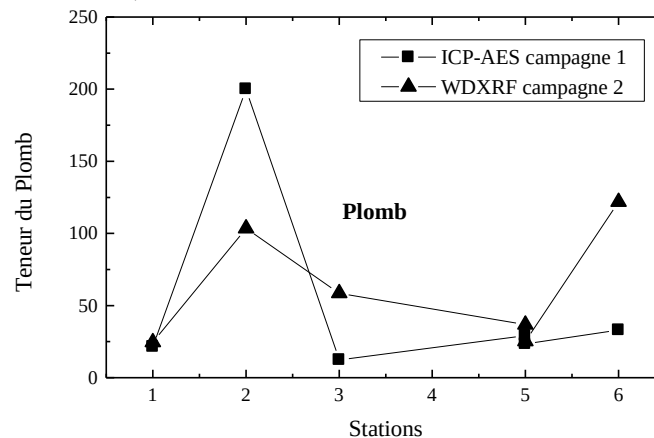


Figure IV- 19 : Profil de variations des concentrations du Plomb le long des stations de prélèvement dans les deux campagnes.

V - Conclusion

Dans l'analyse par fluorescence X à dispersion d'énergie à excitation radio-isotopique, la combinaison des trois sources radioactives (^{55}Fe , ^{109}Cd et ^{241}Am) a permis de couvrir l'analyse de la majorité des éléments chimiques nécessaires pour la caractérisation des échantillons de roches de l'association magmatique de la boutonnière précambrienne de Bouskour et celle de Kalaat M'gouna.

Ce travail présente une étude préliminaire pour l'évaluation de la pollution par les métaux lourds sur les sols et les sédiments le long de l'Oued Boufekrane. Les analyses élémentaires ont été effectuées par fluorescence de rayons X à dispersion d'énergie et à dispersion de longueur d'onde (ED-XRF et WD-XRF) et par ICP-AES.

Les résultats trouvés ont permis de mettre en évidence l'accumulation des métaux lourds dans les sédiments des zones de faible débit le long de l'Oued Boufekrane. On note aussi que les concentrations des éléments dosés dans les sédiments sont inférieures à celles trouvées dans les sols, cela s'explique par le phénomène de lessivage.

A l'exception du Plomb dans la station 2, les teneurs en métaux lourds dans les sols irrigués par les eaux de Boufekrane sont comparables aux teneurs naturelles relevées dans la littérature. La teneur élevée en Plomb dans la station 2, située en bordure de la route nationale, est à mettre en corrélation avec l'impact du trafic routier sur la qualité des sols.

Références

- [1] O. J. Ogunsola, A. F. Oluwole, I. B. Obioh, O. I. Asubiojo, F. A. Akeredolu, O. A. Akanle and N. M. Spyrou, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, B79 (1993) 407.
- [2] F. Benyaïch, A. Makhtari, L. Torrisi and G. Foti, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, B132 (1997) 481.
- [3] F. Benziane, A. Yazidi et G. Vivier, "*Corrélations des formations du Protérozoïque supérieur*", Colloque géologique international de Rabat; 8-11 Mai 1990.
- [4] J. Hindermeyer, H. Gauthier, J. destombes et G. choubert.. "*Carte géologique du Maroc, Jbel Saghro-Dadès (Haut-Atlas central , sillon sud-atlasique et Anti-Atlas oriental) au 1/200 000-Notes et Mem.*", Serv. Géol. Maroc (1977).
- [5] M. Besson et Fonteilles, "*Relations entre les comportements contrastés de l'Aluminium et du Fer dans la différenciation de la série tholléitique et calco-alcalin*", *Bul. Soc. Fran. Miner. Cristall.*, Vol. 97, P. 445-449 (1978).
- [6] A. Sâadane, M. Bounakhla, M. El Wartiti, F. Benyaïch, A. Rahmani, "*Etude géochimique de l'association magmatique de la boutonnière précambrienne de Bouskour par fluorescence X à dispersion d'énergie*", *Journal Marocain des Sciences Nucléaire*, Vol. 1, P. 53 (2001).
- [7] A. Harker, "*The naturel history of ignous rocks*", Methuen, London (1909).
- [8] V. Vitali and U. M. Franklin, "*An approach to the use of packaged statistical programms for cluster classification and discriminant analysis of trace element data*", *Geoarcheology*, an international journal, vol. 1 n°2, 195-201 (1986).
- [9] Netherlands Institute of Applied Geoscience TNO Delft (1994).
- [10] D. F. Acton and L. J. Gregorich. *La santé de nos sols*. Centre de recherches sur les terres et les ressources biologiques, direction générale de la recherche, agriculture et agro-alimentaire Canada (1995).
- [11] Inventaire du degré de pollution des sédiments des cours d'eau. Bureau de Recherches Géologiques et Minières, Service Géologique Régional Alsace France (1982).
- [12] A. Abdallaoui, "*Contribution à l'étude de la pollution des cours d'eau marocains -par les métaux lourds -cas de l'Oued Boufekrane-*", Thèse de 3^{ème} cycle, Faculté des sciences de Meknès (1990).
- [13] M. Saadllah, "*Contribution à l'étude de la pollution métallique des sédiments des cours d'eau marocains -cas de l'Oued Boufekrane-*", Thèse de 3^{ème} cycle, Faculté des sciences de Meknès, P. 182 (1991).

Conclusion générale

Ce travail a permis de passer en revue les techniques d'analyse par fluorescence X (ED-XRF et WD-XRF) ainsi que la spectrométrie d'émission optique à source plasma couplée par induction (ICP-AES) en les appliquants aux domaines de la géologie et aux sciences de l'environnement.

Pour la fluorescence X à dispersion d'énergie (ED-XRF), les résultats de la calibration des spectromètres de rayons X à excitation par sources radioactives (^{55}Fe , ^{109}Cd et ^{241}Am) et à excitation secondaire (cible secondaire Mo et Cu) du CNESTEN, sur des échantillons standards de l'Agence Internationale de l'Energie Atomique (AIEA), montrent que ces techniques dans les configurations expérimentales actuellement installées, permettent de retrouver les valeurs certifiées avec une précision de 5% pour la plupart des éléments majeurs et 10 à 20% pour les éléments en traces.

La combinaison des trois sources radioactives, permet l'excitation de la plupart des éléments de la table de Mendeleev allant de l'Aluminium ($Z=13$) jusqu'au Thorium ($Z=90$). La limitation majeure de la source du ^{55}Fe sous vide qui est adaptée au dosage des éléments légers (Al, Si, K, Ca, Ti) réside dans le dosage du Sodium et Magnésium du fait de la faible efficacité du détecteur Si(Li) et des effets d'autoabsorption à basse énergie. Cette source couplée au détecteur Si(Li) souffre aussi du phénomène d'échappement qui gêne le dosage du phosphore (la raie P-K_α interfère avec l'échappement de la raie K_α du Ca). La source du Cadmium (^{109}Cd) présente des difficultés dans l'analyse du V et Cr à cause des interférences (Ti-K_β interfère sur le V-K_α et V-K_β interfère sur le Cr-K_α). Le phénomène d'interférence affecte aussi l'analyse du Ni (Fe-K_β interfère sur Ni-K_α), il n'est présent que pour les matériaux qui contiennent les couples d'éléments de raies caractéristiques très voisines. L'assemblage mécanique en laiton autour de cette source perturbe le dosage du Cu et Zn. Les raies caractéristiques K_α du Zr et Nb sont voisines de la raie de la diffusion incohérente de ^{109}Ag , ceci gêne le dosage de ces deux éléments par la source ^{109}Cd . A l'exception de l'étain (Sn) qui est mal dosé à cause du système de collimation en étain, la source ^{241}Am permet de doser les éléments lourds et à l'état de traces tel que (Ba, Ce, La et Nd).

Le spectromètre de fluorescence X à excitation secondaire (Cibles secondaires : Mo, Cu) permet de doser correctement les éléments légers (Si, K, Ca et Ti) ainsi que les éléments Mn, Fe, Cu, Zn, As, Rb, Sr et Pb. Il présente des difficultés dans l'analyse du Na, Mg et Al à cause de l'absorption dans l'air et de la faible efficacité du détecteur à basse énergie. Les terres rares ne sont pas dosées dans ce cas car leurs couches profondes ne sont pas excitées avec les cibles secondaires utilisées (Mo, Cu) dont les énergies caractéristiques sont respectivement de 17.9 keV et 8.04 keV.

Le spectromètre de fluorescence X à excitation par sources radioactives, a joué un rôle très important dans l'étude géochimique des roches magmatiques de Saghro occidental de l'Anti-Atlas oriental (Associations magmatiques de Bouskour et de Kallat M'Gouna). Les résultats trouvés montrent que la méthode d'émission-transmission à irradiateur mono-élémentaire est bien adaptée aux échantillons géologiques dont la matrice, est similaire à celle des échantillons standards utilisés dans le contrôle de la qualité analytique.

La justesse des résultats d'analyses, a été évaluée par des comparaisons statistiques des concentrations mesurées aux valeurs de références. Les distributions statistiques des concentrations mesurées par ED-XRF normalisées aux valeurs de références pour les majeurs, les traces et tous les éléments montrent une bonne reproductibilité pour les éléments majeurs alors que pour les éléments en traces, on note des déviations significatives par rapport aux valeurs de références à cause des effets de matrice et du phénomène d'interférences spectral.

Dans le cas de l'analyse par fluorescence X à dispersion de longueur d'onde (WD-XRF), réalisée au Département de Géochimie de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne France, le dosage des éléments majeurs a été effectué sur des perles préparées par fusion, alors que pour les éléments traces, les analyses sont réalisées sur des pastilles. Les effets de matrice sont corrigés par la méthode des coefficients d'influence alpha. Les résultats d'analyse des échantillons standards montrent que cette méthode de correction ne peut être adaptée que pour le dosage des majeurs.

Les échantillons de sols et de sédiments prélevés le long de l'oued Boufekrane, ont été analysés d'abord par spectrométrie de fluorescence X, et de manière complémentaire par spectrométrie d'émission optique à source plasma à couplage induit (ICP-AES).

Les résultats trouvés par les trois techniques utilisées (ED-XRF, WD-XRF et l'ICP-AES) concordent pour la plupart des éléments majeurs, WD-XRF reste la mieux adaptée pour le dosage de ce type d'éléments. Pour les éléments traces, ICP-AES présente une bonne sensibilité, les limites de détection sont inférieures à 10 ppm pour Ce, Y, Th, 5 ppm pour V, Cr, Ni, Cu, Nb, Nd, 2 ppm pour Sr, Ba, Dy, Yb, et 1 ppm pour Sc, Co, Eu.

L'étude préliminaire pour l'évaluation de la pollution par les métaux lourds sur les sols et les sédiments le long de l'Oued Boufekrane a permis de mettre en évidence l'accumulation des métaux lourds dans les sédiments, dans les zones de faible débit le long de l'Oued Boufekrane.

Les teneurs en métaux lourds dans les sols irrigués par les eaux de Boufekrane sont comparables aux normes relevées dans la littérature. La teneur élevée en Plomb dans la station 2 située en bordure de la route nationale, est à mettre en corrélation avec l'impact du trafic routier sur la qualité des sols.

L'ensemble de ces résultats doit être complété par des mesures de paramètres physico-chimiques, et par des campagnes de prélèvements ultérieures afin d'évaluer les variations saisonnières et spatiales ; en effectuant un maillage plus étendu longitudinalement et perpendiculaire au cours d'eau.

Annexes

Annexe 1 : Traitement des Pics d'Echappement

Le phénomène d'échappement provient des rayons X absorbés au voisinage de la surface du détecteur. Ces photons transfèrent une partie de leur énergie par absorption photo-électrique en créant ainsi des rayons X caractéristiques du Si (1.74 keV) qui sont généralement réabsorbés. Il existe cependant une certaine probabilité pour qu'une partie de ces rayons X s'échappent du détecteur. Par conséquent, le photon X qui avait une énergie E produira dans le détecteur, après l'échappement, une impulsion à l'énergie $E-1.74$ keV, ce qui se traduit sur le spectre par l'apparition d'un pic centré en $E-1.74$ keV. L'intensité de ces pics dépend de E , elle est en général inférieure à 1 % du pic principal.

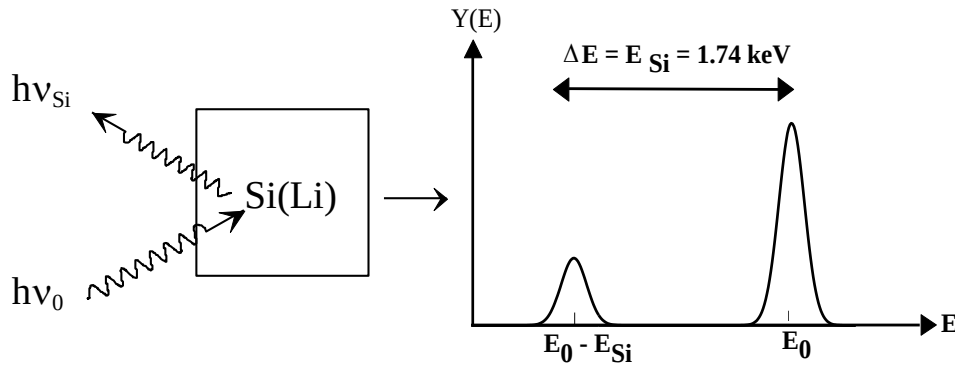


Figure 1 : Schéma descriptif du phénomène d'échappement.

Ces pics sont pris en compte en utilisant la probabilité d'échappement obtenue par l'ajustement des valeurs expérimentales par une fonction analytique de la forme [1].

$$P_{\text{ech}}(E) = \exp(0.01344 E^2 - 0.51997 E - 3.0183), \quad (1)$$

où E est l'énergie du photon incident.

En tenant compte de l'effet d'échappement, l'intensité réelle $I_{\text{réelle}}$ d'une raie d'énergie E s'écrit [2]:

$$I_{\text{réelle}}(E) = I_{\text{mes}}(E) + I_{\text{ech}}(E) - I_{\text{ech}}(E + E_{\text{Si}}) \quad (2)$$

Avec $I_{\text{ech}} = P_{\text{ech}}(E) I_{\text{réelle}}$

La variation de la probabilité d'échappement en fonction de l'énergie des photons incidents, est représenté sur la figure 2. On note que le phénomène d'échappement est prépondérant à basse énergie, il devient négligeable pour des énergies élevées [3].

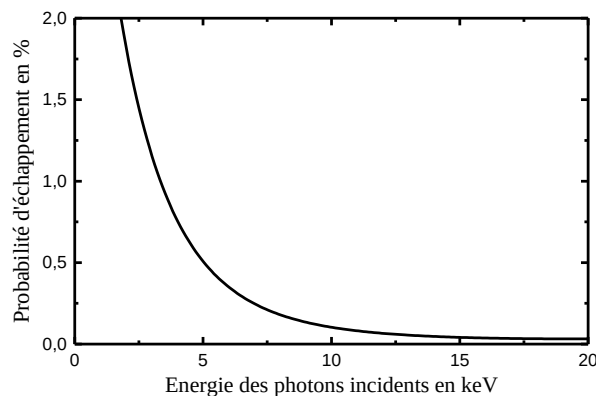


Figure 2 : Variation de la probabilité d'échappement en fonction de l'énergie des photons incidents.

Le phénomène d'échappement devient plus gênant pour les basses énergies et pour des intensités d'émission secondaire appréciable. Ainsi, dans les échantillons géologiques pour lesquels les pics d'échappement relatifs aux raies K_α et K_β du calcium sont bien prononcés, leurs énergies correspondantes (1.951 keV et 2.273 keV) coïncident respectivement avec les énergies des raies caractéristiques K_α du Phosphore et du soufre. En effet, l'analyse de ces deux éléments, nécessite l'utilisation du détecteur Ge.H.P qui ne présente pas de pics d'échappement relatifs au Calcium dans la région basse énergie du spectre. Le tableau (1) donne d'autres exemples de pics d'échappement et les confusions possibles correspondant.

Tableau (1) : Exemples de pics d'échappement et les confusions possibles correspondant.

Elément	K_α (keV)	Pic d'échappement	Confusion possible avec :
V	4.95	3.21	K- K_α (3.31 keV)
Cr	5.41	3.67	Cu- K_α (3.69 keV)
Mn	5.90	4.16	Sc- K_α (4.09 keV)
Fe	6.40	4.66	Ti- K_α (4.50 keV)
Cu	8.05	6.31	Fe- K_α (6.40 keV)

-
- [1] E. Clayton PIXAN, *"The Lucas Heights PIXE Analysis Computer Package"*, AAEC M113, Australian Atomic Energie Commission (1986).
- [2] C. G. Ryan et al. Nucl. Instr. and Meth. B 47 (1990) 55.
- [3] P. J. Potts, *"A Handbook of Silicate Rock Analysis"*, Chap. 9 p298, Blackie Academic & Professional, Chapman & Hall (1987), London, UK.

Annexe 2 : Traitement des Pics d'Empilement

Les pics d'empilement sont observés dans le cas des taux de comptage élevés, ils sont dus à l'arrivée sur le détecteur de deux photons d'énergie respective E_1 et E_2 dans un temps Δt inférieur au temps de résolution τ du système de détection. Ces deux photons seront comptabilisés comme un seul rayonnement d'énergie $E_1 + E_2$ (Figure 1).

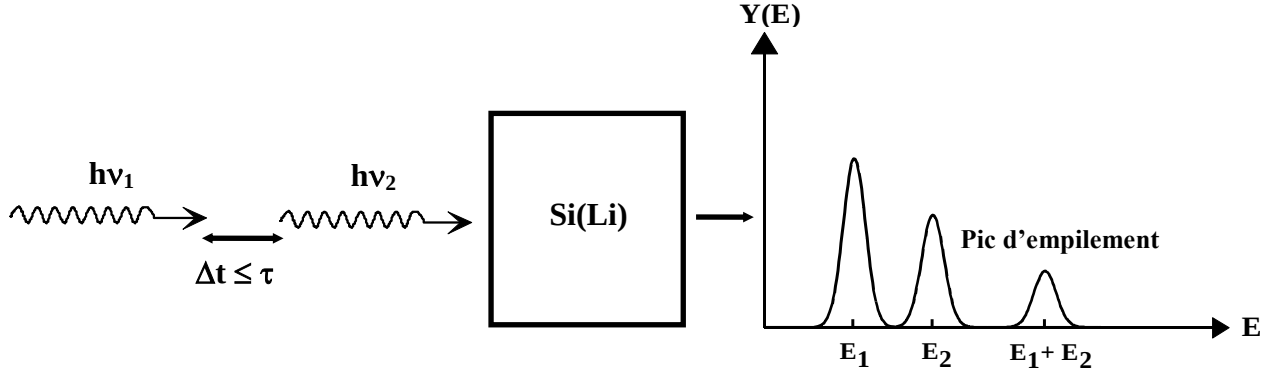


Figure 1 : Schéma descriptif du phénomène d'empilement.

Le traitement des pics d'empilements est basé sur la probabilité d'empilement qui est proportionnelle au temps de résolution et au produit des taux de comptages des raies parentes. Selon Ryan, il s'effectue de la façon suivante [1] :

- On classe les raies caractéristiques par ordre d'intensité décroissante
- Pour la raie la plus intense d'énergie E_1 , et d'intensité N_1 , on calcule la probabilité d'empilement à $2E_1$ donnée par $P = N_1 \frac{\tau}{T}$ [2], où τ est le temps de résolution du système de détection et T est le temps d'acquisition.
- On Calcule les intensités relatives et les énergies des pics d'empilement provenant des combinaisons doubles des pics les plus intenses. Ainsi, pour deux raies quelconques d'énergie respective E_i et E_j l'intensité relative (par rapport à la raie la plus intense) du pic d'empilement à $E_i + E_j$ est donnée par:

$$\frac{N_{empil}(E_i + E_j)}{N_1(E_1)} P = \frac{2!}{n_i! n_j!} \rho_i^{n_i} \rho_j^{n_j} P^{2-1} \quad (1)$$

avec $n_i + n_j = 2$ et $\rho_i = N_i / N_1$ (intensité relative du pic i)

- On Calcule les intensités relatives et les énergies des pics d'empilement provenant des combinaisons triples des pics les plus intenses. Pour trois raies quelconques d'énergie respective E_i , E_j et E_k l'intensité relative (par rapport à la raie la plus intense) du pic d'empilement à $E_i + E_j + E_k$ est donnée :

$$\frac{N_{empil}(E_i + E_j + E_k)}{N_1(E_1)} P = \frac{3!}{n_i! n_j! n_k!} \rho_i^{n_i} \rho_j^{n_j} \rho_k^{n_k} P^{3-1} \quad (2)$$

avec $n_1 + n_2 + n_3 = 3$

- On trie les combinaisons doubles et triples selon l'ordre décroissant des intensités, les raies d'empilement les plus intenses sont considérées comme les raies caractéristiques d'un élément fictif supplémentaire de l'échantillon.

Le tableau (1) donne des exemples de pics d'empilement et les confusions possibles correspondantes [3].

Tableau (1) : Exemples de pics d'empilement et les confusions possibles correspondantes.

Elément	K α (keV)	K α + K α	Confusion possible avec :
Si	1.74	3.48	Sn-L α (3.44)
V	4.95	9.90	Ge-K α (9.90)
CR	5.41	10.83	Bi-L α (10.84)
Ni	7.48	14.96	Y-K α (14.96)
Cu	8.05	16.10	Nb-K α (16.61)

[1] C. G. Ryan et al. Nucl. Instr. and Meth. B 47 (1990) 55.

[2] G. I. Johansson, X-ray spectr., 11 (1982) 194.

[3] P. J. Potts, *"A Handbook of Silicate Rock Analysis"*, Chap. 10 p. 363, Blackie Academic & Professional, Chapman & Hall (1987), London, UK.

Annexe 3 : Description du programme AXIL

I - Introduction

L'informatisation des spectromètres a répandu l'usage des méthodes de traitement numérique dans la plupart des méthodes d'analyse. Les procédures les plus couramment utilisées sont le lissage, la soustraction du fond continu, la déconvolution du spectre expérimental, l'élimination automatique des pics satellites, etc. La mise au point de programmes informatiques pour l'analyse quantitative des échantillons, a été considérée comme une innovation dans le développement des techniques d'analyse. Les premiers programmes élaborés concernaient l'analyse des cibles minces exclusivement. Cependant les échantillons susceptibles d'être analysés, ne se présentent que très rarement sous forme de cibles minces. Il s'est avéré nécessaire de mettre au point des programmes plus complexes, applicables pour l'analyse des cibles épaisses. Dans ce cas, la principale difficulté réside dans le calcul précis des effets de matrices.

Dans ce travail, nous avons utilisé le code AXIL (Analysis of X-rays Spectra by Iterative Least-Squares Fitting) [1]. Ce programme comporte deux étapes, la première portant sur la mesure des intensités des rayonnements fluorescents à l'aide du sous programme AXFIT, la seconde sur le calcul des concentrations des éléments correspondants en utilisant le sous programme QXAS. Le noyau de ces deux étapes, est constitué d'un modèle mathématique établissant une relation entre les concentrations élémentaires et l'intensité des raies X caractéristiques détectées. Ce modèle tient compte des conditions expérimentales et des processus physiques inhérents à la méthode d'analyse. Il fait donc appel à un certain nombre de grandeurs physiques fondamentales et expérimentales.

Les grandeurs physiques fondamentales utilisées sont les suivantes :

- * Les numéros et masses atomiques
- * Les sections efficaces de production de rayons X
- * Les données relatives à l'émission et à la transmission des rayons X :
 - Les énergies des rayons X caractéristiques
 - Les intensités relatives des raies X (K et L)
 - Les Coefficients d'absorption élémentaires
 - Les rendements de fluorescence

Les paramètres expérimentaux peuvent être divisés en deux catégories :

- * Les paramètres inchangés durant l'expérience tel que :
 - La géométrie d'excitation et de détection
 - Les données relatives au détecteur fournies par le constructeur (nature, surface, épaisseur)
- * Les paramètres susceptibles d'être modifiés sont les suivants
 - La nature et l'énergie des particules incidentes
 - La nature de la cible (mince, intermédiaire ou épaisse)
 - La composition de la matrice de la cible
 - La calibration en énergie des spectres

Ces deux programmes font appel à un certain nombre de programmes utilitaires permettant l'introduction de données ou le calcul des paramètres utilisés dans l'analyse à partir des données.

II - Programme AXFIT

Ce programme donne une évaluation du fond continu, il effectue l'ajustement des spectres expérimentaux à l'aide d'un modèle théorique en prenant en considération les pics d'empilement, les pics d'échappement et les interférences entre les raies d'émission ainsi que les effets de matrice. Chaque élément est identifié par l'une de ses raies spectrales (K, L), généralement c'est la raie la plus intense qui est prise en compte. Cet ajustement permet l'évaluation des surfaces des pics et donc l'intensité des rayons X caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon.

II-1 Calibration du spectre

C'est l'étape préliminaire de tout ajustement, elle consiste à identifier au minimum trois pics ce qui permet à la subroutine calib de calculer les paramètres de calibration en énergie et en résolution. Ces paramètres sont reliés entre eux par les relations suivantes

$$E = \text{zero} + \text{gain} * x \quad (1)$$

où E (en eV) est l'énergie correspondante au canal x

$$FWHM^2 = \text{noise}^2 + 2.35^2 * \varepsilon * Fano * E \quad (2)$$

avec FWHM est la largeur à mi-hauteur et $\varepsilon = 385$ eV énergie moyenne de production d'une paire électron-trou pour l'atome de Si.

Pour des raisons de simplicité au niveau de la programmation, un changement de paramètres, a été effectué par la définition des paramètres C_1 , C_2 , C_3 et C_4 qui sont reliés par les équations suivantes :

$$x = C_1 + C_2 * E \Rightarrow C_1 = -\text{zero}/\text{gain} \text{ et } C_2 = 1/\text{gain} \quad (3)$$

$$\sigma^2 = C_3 + C_4 * E \Rightarrow C_3 = (\text{noise}/2.35)^2 \text{ et } C_4 = \varepsilon * Fano \quad (4)$$

Après avoir calibré le spectre en énergie, la commande KLM-MARK permet de visualiser les symboles chimiques des éléments détectés et les positions des raies caractéristiques correspondants dans le spectre étudié. Ce programme utilise une banque de données qui englobe les symboles chimiques de tous les éléments de la table de Mendeliève et les énergies de raies caractéristiques correspondantes. Il assure une analyse qualitative rapide et il est très utile dans le cas de la superposition de raies d'énergies voisines.

II-2 Correction des effets d'absorption

Les valeurs des intensités relatives R_{ij} des raies d'émission des éléments chimiques, stockées dans la librairie du programme AXIL ne sont valables que pour des échantillons minces où les effets d'absorptions sont négligés. Pour tenir compte de ces effets, le programme AXFIT recalcule de nouvelles intensités relatives en introduisant le facteur de correction $T(E_{ij})$:

$$R_{ij}^C = \frac{R_{ij} T(E_{ij})}{\sum_{i=1}^n R_{ij} T(E_{ij})} \quad (5)$$

$$\text{Avec } T(E_{ij}) = \varepsilon(E_{ij}) \exp(-\mu_{\text{Fil}}(E_{ij}) m_{\text{Fil}}) \frac{1 - \exp(a_i m_{\text{Ech}})}{a_i m_{\text{Ech}}} \quad (6)$$

ε est l'efficacité du détecteur à l'énergie E_{ij} de la raie i de l'élément j , μ_{Fil} est le coefficient d'atténuation massique de la radiation fluorescente i dans les éléments du filtre utilisé, a_i est le coefficient d'atténuation massique total des radiations incidente et fluorescente dans la matrice de l'échantillon, m_{Fil} et m_{Ech} sont respectivement les masses par unité de surface du filtre et de l'échantillon étudié.

II-3 Evaluation du fond Continu

Dans l'analyse par fluorescence X, le fond est dû essentiellement à la diffusion Compton des rayons X dans la cible et dans le détecteur. Il existe plusieurs approches pour le traitement du fond continu [2]: l'ajustement polynomial [3] ou par une famille de paraboles, la technique des transformées de Fourier [4], le filtre digital, et le traitement des fonctions dérivées première et seconde du spectre. La sous-routine BACKGRND du programme Axfit fait appel à un certain nombre de modèles tel que l'approximation linéaire, exponentielle, les polynômes orthogonaux et la méthode du filtre qui est la plus utilisée et qui adopte l'algorithme SNIP (Statistics-sensitive Non-linear Iterative Peak-clipping) [5]. Cet algorithme effectue une opération de lissage du spectre afin de réduire les fluctuations statistiques dans les régions de faible statistique, compresse les taux de comptages en chaque canal, puis aplatit les pics par un processus itératif et enfin effectue une décompression des taux de comptage pour produire l'estimation du fond continu à l'échelle originale des données initiales.

II-4 Ajustement du spectre de rayons X

Cette opération consiste à représenter le spectre expérimental par une fonction théorique. L'organigramme de la figure (1) résume le principe de l'ajustement et ses différentes étapes. La sous-routine FIT permet d'ajuster sur le spectre expérimental un modèle mathématique constitué d'une somme de Gaussiennes, après soustraction du fond continu. Cette routine fait appel à une procédure de minimisation, basée sur le critère des moindres carrés non linéaire, utilisant l'algorithme de Marquardt [6]. Les paramètres d'ajustement sont: l'amplitude des raies caractéristiques et les paramètres de calibration du détecteur. Ce programme tient compte des interférences entre raies d'émission qui sont corrigées en se basant sur les rapports des intensités des raies caractéristiques, il tient aussi compte des artefacts expérimentaux liés au système de détection tels que les pics d'échappements et les pics d'empilements (Annexes 1, 2).

A la fin de l'ajustement le programme restitue les surfaces des pics caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon, les énergies des raies caractéristiques correspondantes ainsi que les intensités relatives des raies correspondantes corrigées par les effets de matrice qui sont dus à l'autoabsorption des rayons X. Ces données sont stockées dans des fichiers ASR (tableau 1) qui sont utilisées dans l'analyse quantitative réalisée par le programme QXAS.

La qualité d'ajustement est représentée sur la courbe des résidus, cette dernière correspond à l'écart relatif entre les spectres ajusté et expérimental. Cet écart compris entre -

4 et 4, est comparable aux valeurs reportées dans la littérature [7, 8]. Des écarts importants sont observés au niveau des queues à basse énergie des raies d'émission. Ceci est dû à la forme de raie Gaussienne adoptée qui ne reproduit pas fidèlement la forme réelle des raies, qui représentent une traînée à basse énergie due à la collection incomplète de charges dans le détecteur.

Le programme AXFIT offre aussi la possibilité d'avoir les détails de l'opération d'ajustement, il répertorie dans les fichiers OUT (tableau 2) le code de l'échantillon, la date où a lieu l'ajustement ainsi que les paramètres de calibration du spectre. On trouve aussi les symboles chimiques des éléments dosés et les raies caractéristiques correspondantes, pour chaque raie, on donne l'énergie et le numéro du canal correspondant ainsi que l'intensité relative. Ces fichiers regroupent aussi les aires sous les pics avec leurs déviations standards et les valeurs du fond sous le pic.

III - Programme QXAS [1]

Ce programme utilise les fichiers de sortie du sous programme AXFIT (*.ASR) ainsi que les fichiers de la calibration en sensibilité (*.SRC), il a été adapté à la méthode d'émission-transmission utilisée pour évaluer le facteur de correction de l'autoabsorption. Les fichiers de sortie de ce programme ont l'extension RES (tableau 3), ils contiennent les symboles chimiques des éléments dosés, leurs énergies caractéristiques ainsi que les intensités correspondantes, les valeurs de la sensibilité S et du facteur de transmission T pour chaque élément et les teneurs en masse avec leur dispersion statistique.

Tableau 1 : Exemple de fichier asr correspondant aux résultats de l'ajustement, utilisés dans l'analyse quantitative par le programme QXAS.

\$SPEC_ID:					
\$DATE_MEA:					
04-12-1999		13:02:17			
\$MEAS_TIM:					
	3000	3095			
\$PEAKS	18:				
19	1	3.313	982.	43.	4.28
20	1	3.691	21207.	140.	2.16
22	1	4.509	743.	38.	1.98
24	1	5.412	94.	27.	.61
25	1	5.895	823.	39.	1.16
26	1	6.399	48610.	209.	1.75
27	1	6.925	369.	52.	3.56
29	1	8.041	849.	37.	.70
30	1	8.631	918.	39.	1.25
33	1	10.532	221.	52.	1.68
35	1	11.908	1602.	50.	.96
37	1	13.375	2220.	60.	1.09
38	1	14.142	5767.	83.	.93
39	1	14.932	1253.	55.	1.43
40	1	15.746	13030.	123.	.89
41	1	16.583	681.	52.	.83
82	2	10.542	763.	35.	2.20

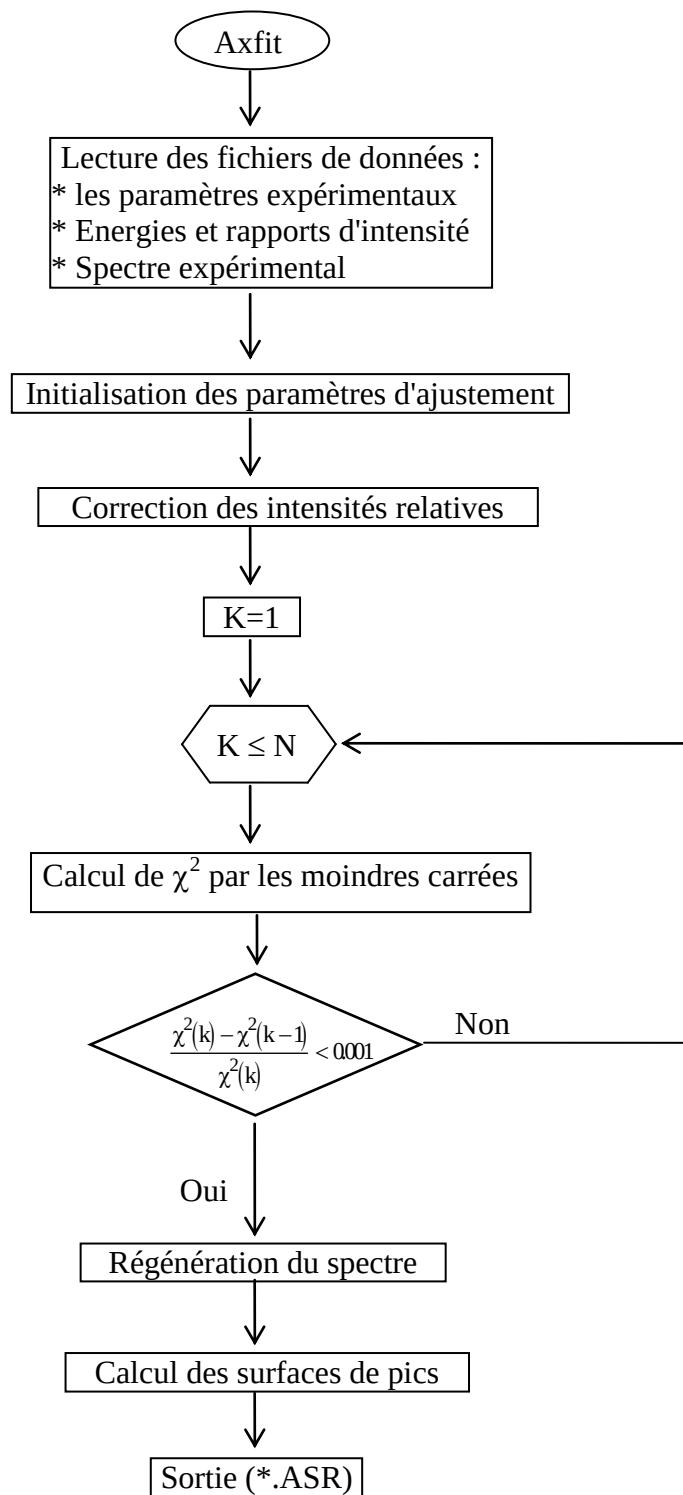


Figure (1) : Organigramme montrant schématiquement le déroulement du programme AXFIT.

Tableau 2 : Exemple de fichier out correspondant aux résultats détaillés de l'ajustement d'un spectre de rayons X émanant de l'excitation par la source ^{109}Cd de l'échantillon Soil-7

AXIL PC V3.00		09-18-1996 15:22:50	
IBM-			
Spectrum: 0872CD.SPE		3000.s	
Fitting Region : channe ls 85 - 710		4 iterations done	
ChiSquare = 1.8		last change = 01%	Lambda = 1.E-06
CALIBRATION DATA			
	Initial estimate		Final estimate
ZERO (eV)	89.7 $\pm$ 100.0		-85.6 $\pm$.6
GAIN (eV/ ch)	26.044 $\pm$ 2.000		26.046 $\pm$.002
NOISE(eV)	143.2 $\pm$ 40.0		141.7 $\pm$ 2.2
FANO factor	.108 $\pm$.050		.096 $\pm$.003

PEAK DATA					
# Line	E(KeV)	rel. int.	peak area	st. dev	chi-sq
	Chan#	fwhm (eV)	backgr		tot. abs
1 K -K			1144.	$\pm$ 50.	
KA1	3.313	.85849	982.	$\pm$ 53.	4.3
	130.487	163.91	971.		3.87E-04
KB1	3.590	.14151	162.	$\pm$ 31.	5.5
	141.122	165.63	938.		5.52E-04
2 Ca-K			25005.	$\pm$ 165.	
KA1	3.691	.84809	21207.	$\pm$ 143.	2.2
	145.000	166.26	929.		6.24E-04
KB1	4.013	.15191	3799.	$\pm$ 39.	1.7
	157.362	168.23	887.		8.89E-04
3 Ti-K			877.	$\pm$ 45.	
KA1	4.509	.84649	743.	$\pm$ 48.	2.0
	176.406	171.23	822.		1.41E-03
KB1	4.932	.15351	135.	$\pm$ 28.	.8
	192.646	173.74	759.		1.97E-03
4 Mn-K			974.	$\pm$ 47.	
KA1	5.895	.84484	823.	$\pm$ 48.	1.2
	229.620	179.34	712.		3.66E-03
KB1	6.491	.15516	151.	$\pm$ 27.	2.0
	252.503	182.71	690.		5.02E-03
5 Fe-K			57700.	$\pm$ 248.	
KA1	6.399	.84247	48610.	$\pm$ 211.	1.8
	248.970	182.19	695.		4.79E-03
KB1	7.059	.15434	8905.	$\pm$ 47.	1.8
	274.310	185.87	757.		6.54E-03
KA1 -esc	4.657	.00279	161.	$\pm$ 28.	.5
	182.088	172.11	799.		1.59E-03
KB1 -esc	5.317	.00040	23.	$\pm$ 27.	.9
	207.428	176.00	721.		2.57E-03
6 Co-K			436.	$\pm$ 61.	
KA1	6.925	.84550	369.	$\pm$ 59.	3.6
	269.166	185.13	770.		6.16E-03
KB1	7.649	.15450	67.	$\pm$ 28.	2.5
	296.963	189.10	697.		8.34E-03

7 Cu-K			1000.	± 44.	
KA1	8.048	.56221	562.	± 36.	.7
	312.282	191.25	703.		9.68E-03
KA2	8.028	.28656	286.	± 29.	.7
	311.514	191.14	702.		9.61E-03
KB1	8.905	.15123	151.	± 28.	.8
	345.186	195.79	738.		1.29E-02
8 Zn-K			1083.	± 46.	
KA1	8.639	.56080	608.	± 37.	1.3
	334.973	194.39	728.		1.18E-02
KA2	8.616	.28624	310.	± 30.	1.3
	334.090	194.27	728.		1.17E-02
KB1	9.572	.15296	166.	± 28.	7.7
	370.794	199.25	759.		1.56E-02
9 As-K			262.	± 62.	
KA1	10.544	.55792	146.	± 45.	2.2
	408.113	204.19	809.		1.98E-02
KA2	10.508	.28512	75.	± 33.	1.6
	406.731	204.01	805.		1.96E-02
KB1	11.724	.15697	41.	± 31.	.9
	453.418	210.03	878.		2.51E-02
10 Br-K			1927.	± 61.	
KA1	11.924	.54718	1054.	± 45.	.9
	461.097	211.01	883.		2.57E-02
KA2	11.878	.28411	547.	± 34.	.8
	459.331	210.78	882.		2.58E-02
KB1	13.289	.15659	302.	± 33.	1.2
	513.504	217.54	1031.		3.18E-02
KB2	13.470	.01211	23.	± 32.	1.0
	520.454	218.39	1035.		3.26E-02
11 Rb-K			2680.	± 72.	
KA1	13.395	.54666	1465.	± 51.	.9
	517.574	218.04	1033.		3.22E-02
KA2	13.336	.28177	755.	± 38.	1.1
	515.309	217.76	1032.		3.20E-02
KB1	14.958	.15358	412.	± 37.	1.5
	577.584	225.27	1235.		3.83E-02
KB2	15.185	.01799	48.	± 36.	2.0
	586.299	226.30	1321.		3.92E-02
12 Sr-K			6981.	± 101.	
KA1	14.165	.54479	3803.	± 64.	.8
	547.138	221.63	1093.		3.53E-02
KA2	14.098	.28138	1964.	± 43.	.7
	544.565	221.32	1086.		3.50E-02
KB1	15.832	.15373	1073.	± 43.	.9
	611.140	229.21	1568.		4.14E-02
KB2	16.085	.02010	140.	± 41.	1.2
	620.854	230.34	1659.		4.22E-02
13 Zr-K			15786.	± 149.	
KA1	15.775	.54339	8578.	± 90.	.8
	608.952	228.96	1538.		4.12E-02
KA2	15.691	.28201	4452.	± 57.	.9
	605.727	228.58	1508.		4.09E-02
KB1	17.663	.15249	2407.	± 62.	1.5
	681.440	237.26	3351.		4.65E-02
KB2	17.970	.02211	349.	± 64.	2.0
	693.226	238.59	4052.		4.71E-02

14 Pb-L			2060.	±	94.	
L1M3	12.793	.02613	54.	±	32.	2.7
	494.461	215.19	1025.			2.96E-02
L1M2	12.306	.02217	46.	±	30.	.8
	475.763	212.86	890.			2.74E-02
L1N3	15.218	.01006	21.	±	36.	2.1
	587.566	226.45	1331.			3.93E-02
L1N2	15.101	.00821	17.	±	36.	2.5
	583.074	225.92	1292.			3.88E-02
L1O3	15.765	.00377	8.	±	39.	.8
	608.568	228.91	1538.			4.12E-02
L1M5	13.377	.00142	3.	±	32.	1.1
	516.883	217.95	1033.			3.22E-02
L1M4	13.275	.00093	2.	±	32.	1.1
	512.967	217.47	1031.			3.17E-02
L1N5	15.453	.00028	1.	±	38.	1.1
	596.589	227.51	1419.			4.01E-02
L1N4	15.427	.00018	0.	±	38.	1.2
	595.591	227.39	1409.			4.00E-02
L2M4	12.614	.30345	625.	±	41.	1.1
	487.589	214.33	895.			2.88E-02
L2N4	14.764	.08500	175.	±	35.	1.5
	570.135	224.38	1170.			3.76E-02
L2M1	11.349	.00678	14.	±	29.	1.8
	439.020	208.20	863.			2.34E-02
L2N1	14.308	.00271	6.	±	33.	.6
	552.628	222.29	1097.			3.59E-02
L2O4	15.178	.01198	25.	±	36.	2.0
	586.031	226.27	1321.			3.91E-02
L2O1	15.053	.00063	1.	±	36.	2.2
	581.231	225.70	1273.			3.87E-02
L2M3	12.127	.00032	1.	±	30.	1.1
	468.891	211.99	888.			2.66E-02
L3M5	10.552	.33318	686.	±	42.	2.2
	408.420	204.23	809.			1.98E-02
L3M4	10.450	.03704	76.	±	29.	1.4
	404.504	203.72	800.			1.94E-02
L3N5	12.623	.09782	202.	±	31.	1.1
	487.934	214.38	895.			2.89E-02
L3N4	12.601	.01089	22.	±	30.	1.1
	487.089	214.27	895.			2.88E-02
L3M1	9.185	.01381	28.	±	27.	2.8
	355.936	197.25	748.			1.40E-02
L3N1	12.143	.00655	13.	±	30.	1.1
	469.505	212.07	888.			2.67E-02
L3O1	12.888	.00153	3.	±	32.	3.5
	498.108	215.64	1026.			3.00E-02
L3O5	13.015	.01515	31.	±	32.	3.8
	502.985	216.24	1028.			3.06E-02

FILTER BACKGROUND

Tableau 3 : Exemple de fichier **res** correspondant aux résultats de l'analyse quantitative d'un spectre de rayons X émanant de l'excitation par la source ^{109}Cd de l'échantillon Soil-7

ANALYSIS RESULTS						
SAMPL E: 0872CD MATRIX: [A0= 6586.01]			WEIGHT [g/cm^2]:0.230			
EL	E [KEV]	INT [C/S]	S	T [g/cm^2]	CONC [g/g]	ERROR [g/g]
K	3.312	0.328	7.18E+03	0.0037	1.08E-02	6.69E-04
CA	3.690	7.070	1.10E+04	0.0047	1.31E-01	5.79E-03
TI	4.508	0.271	2.21E+04	0.0046	2.54E-03	1.63E-04
CR	5.411	0.037	3.87E+04	0.0076	1.20E-04	3.00E-05
MN	5.895	0.273	4.92E+04	0.0096	5.77E-04	3.72E-05
FE	6.400	16.205	6.01E+04	0.0120	2.25E-02	9.85E-04
CO	6.925	0.121	7.50E+04	0.0130	1.24E-04	1.85E-05
CU	8.041	0.259	1.11E+05	0.0194	1.20E-04	8.13E-06
HF	7.890	0.032	4.99E+04	0.0184	3.51E-05	7.40E-06
ZN	8.631	0.304	1.30E+05	0.0233	1.01E-04	6.14E-06
AS	10.532	0.075	1.88E+05	0.0382	1.04E-05	2.45E-06
PB	10.540	0.243	1.15E+05	0.0383	5.52E-05	3.58E-06
BR	11.907	0.533	2.36E+05	0.0505	4.47E-05	2.40E-06
RB	13.375	0.738	2.87E+05	0.0640	4.02E-05	2.06E-06
SR	14.142	1.919	3.13E+05	0.0708	8.66E-05	3.98E-06
TH	12.960	0.053	1.66E+05	0.0602	5.34E-06	1.03E-06
Y	14.933	0.418	3.39E+05	0.0775	1.59E-05	9.83E-07
ZR	15.746	4.325	3.66E+05	0.0840	1.41E-04	6.27E-06
NB	16.584	0.224	3.93E+05	0.0902	6.33E-06	5.61E-07

- [1] P. Van Espen, K. Lanssens and I. Swenters *AXIL X-ray Analysis Software*, Canberra Packard, Bénélux (1996).
- [2] R. A. Semmler, in *X-ray Fluorescence Analysis of Environmental Samples*, ed. T. G. Dzubay (Ann Arbor Science, Michigan, 1977) p. 269.
- [3] E. Clayton PIXAN, "*The Lucas Heights PIXE Analysis Computer Package*", AAEC M113, Australian Atomic Energie Commission (1986).
- [4] P. L. Ryder, in ; *Proc, Workshop on Energy Dispersive X-ray Spectrometry*, Gaithersburg (April 23-25, 1979) eds. K.F.J. Heinrich, D.E. Newbury, R. L. Myklebust and C. E. Fiori, NBS special publ. 604 (US Government Printing Office Washington, DC, 1991) P. 177.
- [5] C. G. Ryan, E. Clayton, W. L. Griffin, S. H. Sie and D. R. Cousens, *Nucl. Instr and Meth. B* 34 (1988) 396.
- [6] P. R. Bevington, "*Data Reduction and Error Anlysis for the Physical Sciences*", McGraw-Hill, New York (1969).
- [7] R. E. Van Grieken and A. Marcowicz, "*Handbook of X-ray spectrometry, Methods and techniques*", Practical spectroscopy series, volume 14 (1992).
- [8] J. L. Campbell, *Nucl. Instr and Meth. in Physics Research*, B 22 (1987) 13.

Annexe 4 : Classification Hiérarchique Ascendante

Les techniques de classification font appel à une démarche algorithmique et non pas aux calculs formalisés. Les algorithmes ascendants procèdent à la construction des classes par agglomération successives des objets deux à deux. Cette technique de classification repose sur le calcul des distances entre groupements disjoints d'objets. La règle du calcul des distances, est basée sur la méthode du saut minimum.

Par exemple, si x , y et z sont trois objets, et si les objets x et y sont groupés en un élément noté h , on définit la distance de ce groupement à z par la plus petite distance des divers éléments de h à z :

$$d(h, z) = \text{Min}(d(x, z), d(y, z)) \quad (1)$$

La classification ascendante hiérarchique permet d'identifier les classes de variables relativement homogènes, en utilisant un algorithme qui débute avec chaque variable dans une classe séparée et qui combine les classes jusqu'à ce qu'il n'en reste qu'une. Cette algorithme se déroule de la façon suivante [1] :

- ◆ A l'étape 0, il y a n éléments à classer.
- ◆ On cherche les deux éléments les plus proches, que l'on agrège en un nouvel élément.
- ◆ On calcule les distances entre le nouvel élément et les éléments restants. On se trouve dans les mêmes conditions qu'à l'étape 0, mais avec seulement $(n-1)$ éléments à classer.
- ◆ On cherche de nouveau les deux éléments les plus proches, que l'on agrège : on calcule les nouvelles distances et l'on réitère le processus jusqu'à ce qu'il n'y ait plus qu'un seul élément.

Le résultat de la classification est représenté sous forme d'un arbre hiérarchique (dendrogramme). Les dendrogrammes peuvent être utilisés pour évaluer la cohésion des groupes formés et ils fournissent des renseignements sur le nombre approprié de groupes à conserver.

[1] L. Lebart, A. Morineau et J. P. Fénelon. Traitement des données statistiques, méthodes et programmes. Edition Dunod (2^e édition) 1991.