

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SETIF1

FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSE

Présentée au Département de physique

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

Domaine : Science de la matière

Filière: Physique

Option: Génie et physique
subatomique

Par

DJABOU Rihab El Houda

THÈME

Développement des méthodes de microanalyses par
spectrométrie gamma à bas bruit de fond en vue des
applications environnementales

Soutenue le 22/12/2022 devant le Jury:

CHAOUI Zine-El-Abidine	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Président
BELAFRITES Abdelfettah	Professeur	Université de Jijel	Directeur de thèse
GROETZ Jean-Emmanuel	M.C/HDR	Univ. Franche-Comté Besançon	Co-Directeur
OUNOUGHI Nabil	M.C.A	Université de Jijel	Examineur
BOUKHENFOUF Wassila	M.C.A	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Examineur

Remerciements

Une partie de ce travail a été réalisée au sein du Laboratoire *Chrono-Environnement* (LCE) UMR, CNRS 6249 de l'Université de *Bourgogne Franche-Comté*, suite à l'obtention d'une bourse dans le cadre du Programme National Exceptionnel (PNE). Le reste du travail a été effectué au niveau du Laboratoire *de Physique des rayonnements et Applications* (LPRA) de l'Université de Jijel. Mes plus chaleureux remerciements et ma profonde gratitude à mon directeur de thèse, *M. Abdelfettah BELAFRITES* Professeur à l'Université de Jijel pour avoir accepté de m'encadrer pour la réalisation de cette thèse de Doctorat en Génie Subatomique et m'avoir dirigé durant la période de réalisation de ce travail. Ses conseils avisés, sa disponibilité, son dynamisme et sa patience pour la recherche qui m'ont fait une aide inestimable.

Mes remerciements les plus respectueux vont également à mon co-directeur de thèse, *M. Jean-Emmanuel Groetz* Maître de Conférences (HDR) à l'Université de Bourgogne Franche Comté pour m'avoir chaleureusement accueilli dans son groupe. Il fait aussi l'objet de ma reconnaissance la plus profonde, pour leur aide précieuse et leur sollicitude. Il a contribué à l'épanouissement de ce travail. Je tiens également à remercier tous les membres du laboratoire Chrono-Environnement qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail, tout particulièrement *M. Christophe MAVON*.

Je remercie vivement *M. Zine-El-Abidine CHAOUI* Professeur à l'université de Sétif-1, pour l'honneur qu'il me fait d'avoir accepté de présider le jury de ma soutenance. Je tiens aussi à exprimer mes remerciements les plus sincères également aux membres du jury, *Mme. Wassila BOUKHENFOUF* Maître de Conférences Classe A à l'université de Sétif-1 et *M. Nabil OUNOUGHI* Maître de Conférences Classe A à l'université de Jijel, qui ont bien voulu évaluer mon travail. Je remercie également mon Professeur *Ahmed BOUCENNA*, ainsi les enseignants qui ont contribué à l'amélioration de ma carrière.

DÉDICACE

Ce travail est dédié,

*A ma source de bonheur, mes très chères parents, qui m'ont encouragé à aller de l'avant et qui m'ont donné tout leur amour et des grand sacrifices pour prendre mes études. Auxquels je dois ce que je suis. Que dieu les protège, l'homme qui a tout fait pour moi, sans aucune hésitation, mon Père « **DJAMEL** » et la plus courageuse femme dans le monde, mon cocktail magique de courage et de la tendresse, ma Mère « **FATMA** »,*

A ma grand-mère et la mémoire de mon grand-père,

*Mon grand frère « **Abdessamed** »,*

*Mon cher fiancé « **Nadjemdine BOUDJELLAL** »,*

*Mon pote frère « **Elwalid A. Rahim** »,*

*Mes sœurs d'amour « **Khawla, Dounya et Aridj** »*

*Et surtout mes anges « **Ilyne, Lamis et Moaiz** », ceux qui ont partagé avec moi tous les moments d'émotion lors de la réalisation de ce travail. Ils m'ont chaleureusement supporté et encouragé tout au long de mon parcours.*

A toute ma famille, mes proches, mes amis qui je souhaite plus de succès et surtout plus de bonheur.

« Rihab Elhouda »

Introduction

Introduction Générale	1
------------------------------	----------

Chapitre 1

Notions fondamentales sur la radioactivité

1.1 Introduction	4
1.2 Découverte de la radioactivité	4
1.3 Radioactivité dans l'environnement	5
1.3.1 Radioactivité naturelle	5
1.3.2 Radioactivité artificielle	6
1. 4 Filiations radioactives et équilibre séculaire	7
1. 5 Les unités de mesure de la radioactivité	10
1. 5. 1 Le becquerel (Bq)	10
1. 5. 2 Le gray (Gy)	10
1. 5. 3 Le sievert (Sv)	10
1. 5. 4 Le curie (Ci)	11
I.6 Matériaux naturellement radioactifs (NORM)	11
I.6.1 Potassium	12
I.6.2 L'uranium naturel et ses descendants	12
I.6.3 Famille du Thorium (^{232}Th)	14
I.7 Radioactivité naturelle et exploitation minière	14

Chapitre 2

Généralité sur le phosphate

2.1 Introduction.....	16
2.2 Phosphore et phosphate	16

Sommaire

2.3 Historique.....	17
2.4 Phosphate dans le monde	18
2.5 Exploitation et le traitement minier	20
2.6 Phosphate Algérien	23
2.7 Engrais phosphatée	23
2.8 La radioactivité et le phosphate.....	24

Chapitre 3

Métrologie des rayonnements gamma par spectrométrie

3.1 Introduction.	26
3.2 Évaluation de la radioactivité	26
3.3 Sources des photons gamma.....	26
3.4 Interactions photon-matière	28
3.4.1 Effet photoélectrique	28
3.4.2 Effet Compton.	30
3.4.3 Création de paires	31
3.5 Sections efficaces totale d'interaction.....	32
3.6 Atténuation des photons gamma et libre parcours moyen.....	32
3.7 Technique spectrométrique de détection.....	34
3.7.1 Types de détecteurs gamma.....	35
a. Détecteurs à scintillations.....	35
b. Détecteurs à semi-conducteurs	35
3.7.2 Electronique d'acquisition.....	37
3.8 La sensibilité de spectrométrie gamma et l'effet de matrice.....	39
3.8.1 Problème de géométrie	39
3.8.2 Pertes de comptage	39
3.8.3 Effet de matrice	39
3.8.4 Analyse de spectres	40
3.8.5 Analyse qualitative	42
3.9 Analyse quantitative	43
3.9.1 limite de détection.....	44

3.9.2 Améliorer la sensibilité de détection.....	45
3.9.3 Méthode à l'aide de sources étalons.....	45
3.9.4 Méthode numérique par simulation Monte-Carlo	46
3.10 Étalonnage du dispositif de mesure utilisé	47
3.10.1 Le standard d'étalonnage (IAEA-447)	47
3.10.2 Etalonnage en énergie	49
3.10.3 Etalonnage en efficacité.....	50
3.10.4 Étalonnage de la largeur à mi-hauteur des pics	53

Chapitre 4

Résultats et discussion

4.1 Introduction.....	54
4.2 Matériel et méthodes.....	54
4.2.1 Zone d'étude.....	54
4.2.2 Procédés de traitement des phosphates, du minerai aux produits marchands	55
4.2.2.1 La voie sèche.....	56
4.2.2.2 La voie humide	56
4.2.3 Mesures par spectrométrie gamma	57
4.2.3.1 Détecteur HPGe de type puits	57
4.2.3.2 Détecteur BEGe	59
4.2.3.3 Préparation des échantillons	59
4.2.4 Activités de ^{226}Ra , ^{232}Th et ^{40}K	60
4.2.5 Doses de radiation.....	60
4.2.5.1 Débit de dose absorbée (D) et dose efficace annuelle (AED)	60
4.2.5.2 Excès de risque de cancer sur la durée de vie (ELCR)	61
4.2.6. Indices de danger de radiation	62
4.2.6.1 Activité équivalente du radium (Ra_{eq})	62
4.2.6.2 Indices de danger externe et interne (H_{ex} , H_{in})	62
4.2.6.3 Indice de niveau représentatif I_{gr}	63
4.2.7 Le radon ^{222}Rn	63
4.3 Résultats et discussion.....	64

Sommaire

4.3.1 Évaluation les activités des radionucléides dans les minerais de phosphate et les engrais en Algérie	65
4.3.1.1 Activités	66
4.3.1.2 Risque radiologique	69
4.3.2 Effet des traitements miniers du phosphate sur la radioactivité naturelle	70
4.3.2.1 Effet des traitements par voie sèche sur la radioactivité	71
4.3.2.2 Effet des traitements miniers humides sur la radioactivité	72
4.3.2.3 Comparaison entre l'effet des traitements miniers secs et humides sur la radioactivité	73

Conclusion

Conclusion Générale	76
----------------------------	----

Références bibliographiques

Références	78
-------------------	----

Liste des figures

Figure 1.1 : Carte des nucléides	7
Figure 1.2 : Schéma de désintégration du Potassium-40	12
Figure 1.3 : Familles radioactives naturelles de ^{238}U , ^{235}U et ^{232}Th	14
Figure 2.1 : Caractéristiques de phosphore	17
Figure 2.2 : Gisements économiques et potentiellement de phosphates du monde	20
Figure 2.3 Carrière d'exploitation de Phosphates de Djemi Djema Ouest, Djebel Onk,	22
Figure 2.4 : Transmission de la contamination radioactive	25
Figure 3.1 : Spectre électromagnétique	27
Figure 3.2 : L'émission successive de photons gamma lors de la désexcitation de l'état initial l'état final	27
Figure 3.3 : Prédominance des interactions photons-matière en fonction de l'énergie du photon en MeV et du numéro atomique, Z, du matériau	29
Figure 3.4 : Schéma représente l'effet photoélectrique	29
Figure 3.5 : Effet Compton	30
Figure 3.6 : Création de paires	31
Figure 3.7 : Probabilités des trois processus	32
Figure 3.8 : Coefficients massiques d'atténuation totale et partielle pour le plomb	34
Figure 3.9 : Les différentes configurations géométriques des détecteurs germanium	36
Figure 3.10 : Electronique d'acquisition	38
Figure 3.11 : Spectre gamma type	41
Figure 3.12 : Définition de la résolution d'un détecteur	43
Figure 3.13 : Angle solide de détection	44
Figure 3.14 : Schéma représentant le seuil de décision SD et la limite de détection LD	45

Liste des figures

Figure 3.15 : Spectre expérimental du standard de référence IAEA-447	48
Figure 3.16 : Droite d'étalonnage en énergie donnée par le logiciel Génie 2000	50
Figure 3.17 : Courbe d'étalonnage en efficacité expérimentale pour le détecteur DEMON	52
Figure 3.18 : Courbe d'étalonnage en efficacité expérimentale pour le détecteur BEGE	52
Figure 4.1 : Zone d'étude avec l'emplacement des mines	55
Figure 4.2 : Lignes de traitement dans l'usine de traitement minière de la mine de phosphate de Djebel Onk	56
Figure 4.3 : Représentation schématique en 2D du détecteur HPGe de type puits	58
Figure 4.4 : Représentation schématique en 3D du détecteur BEGe	59
Figure 4.5 : Tubes et boîtes de Pétri utilisés pour les mesures gamma	60
Figure 4.6 : Activités des radionucléides ^{226}Ra , ^{232}Th et ^{40}K contenus dans les minerais de phosphate et des échantillons d'engrais granulaires en Bq kg^{-1}	67
Figure 4.7 : Activités du ^{226}Ra , du ^{232}Th et du ^{40}K par voie sèche en Bq kg^{-1} , où l'axe des x représente les différentes étapes du processus de séchage	71
Figure 4.8 : Activité du ^{226}Ra , ^{232}Th et ^{40}K pour la voie humide	73
Figure 4.9 : Activité du ^{222}Rn en traitement sèches et humide	74
Figure 4.10 : Comparaison entre les activités de ^{226}Ra , ^{232}Th et ^{40}K dans les étapes Sèches et humides	75

Liste des tableaux

Tableau 2.1 : Production mondiale de phosphate naturel, 1999	19
Tableau 2.2 : Consommation mondiale de phosphate naturel en application directe.....	20
Tableau 3.1 : Résolution (en keV) d'un détecteur germanium dans les trois configurations	35
Tableau 4.1 : La densité et les distances de recul du Radon ^{222}Rn dans divers environnements.....	64
Tableau 4.2 : Concentrations d'activité mesurées par les détecteurs HPGe de type puits et Broad-Energy BEGe pour tous les échantillons.....	65
Tableau 4.3 : Les activités spécifiques du ^{226}Ra , ^{232}Th et ^{40}K dans les types de minerais du phosphate et les fertilisants utilisés en Algérie	67
Tableau 4.4 : Les activités spécifiques de ^{226}Ra , ^{232}Th et ^{40}K dans phosphate ores dans plusieurs pays du monde.....	68
Tableau 4.5 : Les activités spécifiques de ^{226}Ra , ^{232}Th et ^{40}K dans les engrais phosphatés utilisés dans plusieurs pays du monde.....	68
Tableau 4.6 : Doses de rayonnement et indices de risque pour différents types de minerais du phosphate et les fertilisants utilisés en Algérie.....	70
Tableau 4.7 : Concentrations d'activité dans chaque étape du traitement minier de la voie sèche en (Bq.kg^{-1}).....	72
Tableau 4.8 : Concentrations d'activité dans chaque étape du traitement minier de la voie humide en (Bq.kg^{-1}).....	73

Liste des acronymes et abréviations

NORM : Naturally Occuring Radioactive Materials

TENORM : Technologically Enhanced Naturally Occuring Radioactive Materials

RNR : Radioactivité Naturelle Renforcée, terme retenu dans la réglementation française actuelle.

HPGe : High Purity Germanium

BEGe : Broad-Energy Germanium

D : Dose

AED : Annual effective dose

Ra_{eq} : Radium equivalent activity

ELCR : Excess lifetime cancer risk

H_{ex} : Indices de danger externe

H_{in} : Indices de danger interne

I_{yr} : Indice de niveau représentatif

Sv : Sievert

Bq : Becquerel

Gy : Gray

UNSCEAR : United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation

Eg : Énergie de la bande interdite (eV)

FWHM : Full Width at Half Maximum

PR : Roche Phosphatée

PN : Phosphate naturel

PNAD : Phosphate naturel appliquée directement

FERPHOS : Société Nationale du Fer et des Phosphates

SOMIPHOS : Société des Mines de Phosphates

INTRODUCTION

Introduction Générale

L'évaluation de la radioactivité dans notre environnement permet de déterminer l'exposition de la population aux rayonnements. La présence de radionucléides naturels dans le sol dépend de la formation du sol, c'est-à-dire de la géologie de la région, ainsi que des autres éléments comme des activités humaines dans la région, principalement l'utilisation d'engrais dans l'agriculture [1].

Le minerai de phosphate est une riche source naturelle d'uranium et de thorium dans la croûte terrestre. Cependant, le rôle des phosphates dans le cycle de la vie est crucial surtout avec l'importance des engrais phosphaté pour l'assurance d'alimentation de la population. Actuellement dans le monde, il n'y a pas d'alternative que les roches phosphatées comme matière première pour produire des engrais phosphaté et pour cette raison, la demande de phosphate augmentent au fur et à mesure que la population mondiale augmente. Environ 90 % de la production mondiale de phosphate est convertie en engrais [2]. L'industrie des engrais et la plupart des produits commercialisés contiennent plus de 30 % de P_2O_5 .

Pour répondre à cette exigence mondiale, la plupart des minerais de phosphate subissent un enrichissement par lavage, tamisage et décarbonisation etc. Le sous-sol algérien contient des ressources minérales et des substances utiles telles que le fer, le plomb, le zinc, le cuivre, les sulfates et les phosphates. Djebel Onk est le plus grand gisement de phosphate en Algérie, avec environ 2 milliards de tonnes de phosphates, son district appartient au bassin de Gafsa Metlaoui Onk. Le rayonnement gamma naturel étant le principal contributeur à la dose externe de la population mondiale, l'évaluation de sa dose revêt une importance particulière [3-5].

Dans un premier temps, l'objectif de ce travail de recherche était d'étudier les niveaux d'activité gamma de radionucléides naturels afin de déterminer les doses de rayonnement et les risques radiologiques potentiels associés, dans plusieurs types de minerais de phosphate sédimentaires, qui ont été recueillis dans deux zones minières différentes en Algérie. En plus, des échantillons d'engrais provenant des marchés locaux et l'autre importés afin de comparer et de vérifier la transmission et la persistance de la contamination radioactive des minerais de phosphates aux engrais phosphatés.

Dans un deuxième temps, une étude complémentaire a été effectuée, afin de répondre aux préoccupations posées, concernant l'influence des processus de traitement sur la radioactivité dans l'usine du mine de phosphate par l'évaluation des activités des NORM pendant la période de traitement des minéraux dans les mines, par prélèvement des échantillons à chaque étape d'exploitation minière, selon les deux processus de traitement (sec et humide).

Le manuscrit de cette thèse est articulé autour de quatre chapitres. Le premier chapitre aborde l'état de connaissance en matière des notions physiques relatives à la radioactivité naturelle ou artificielle ainsi que les différents processus de dosimétrie des rayonnements ionisants, en exposant les différents problèmes rencontrés au cours de la mesure de radioactivité.

Le deuxième chapitre, décrit un état d'art sur la matière étudiée, par une recherche bibliographique sur le phosphore et le phosphate, ses exploitations et ses traitements miniers, l'utilisation de ses produits dans différents domaines surtout les engrais et sa relation avec la chaîne transmission de la contamination radioactive dans l'environnement. Suivi également d'une présentation des gisements économiques et potentiellement de phosphates de l'Algérie et du monde.

Le troisième chapitre est consacré à la description de la technique de spectrométrie gamma avec les principaux équipements et techniques installées autour, sa mise en œuvre et la mesure des basses et ultra basses activités, ainsi que la métrologie des rayonnements gamma par cette méthode de détection. Le premier spectromètre est basé sur un détecteur de type planaire Broad-Energy Germanium BEGe du laboratoire Chrono-Environnement, le deuxième est doté d'un détecteur au germanium de haute pureté à très bas bruit de fond (Hyper pur HPGe) à configuration puits installé au laboratoire souterrain de Modane.

Le quatrième et dernier chapitre est centré sur les résultats obtenus de la métrologie de la radioactivité environnementale que l'on retrouve dans les NORM et TENORM. Ce sont donc les radionucléides comme ^{40}K , ^{226}Ra (^{222}Rn) et ^{232}Th ayant retenu notre intérêt pour déterminer les paramètres radiologiques (D , AED , Ra_{eq} , $ELCR$, H_{ex} , H_{in} et I_{yr}) dans des phosphates d'origine algérienne et des engrais utilisés en Algérie, ainsi que leurs impacts environnementaux et sanitaires également, ils ont été comparés à nombre de résultats publiés et provenant de l'ensemble de la planète et la discussion a été menée à l'instar de ceux reportés dans la littérature.

Enfin, les principaux résultats de cette étude ont été analysés et discutés selon les limites recommandées par l'UNSCEAR.

Introduction Générale

La conclusion synthétise les principaux apports de la thèse et dégage les possibilités d'étendre cette étude à d'autres échantillons environnementaux de différents sites à travers notre territoire. Comme perspective, nous allons étudier les différents rejets miniers durant le processus de traitement à travers les deux voies sèches et humide pour évaluer l'impact radiologique des rejets sur l'environnement.

CHAPITRE I

1.1 Introduction

En physique subatomique, la plupart des noyaux d'atomes sont stables dans la nature. Cependant, certains atomes ont des noyaux instables en raison d'un excès soit de protons, soit de neutrons, ou un excès des deux. Ils sont décrits comme radioactifs, et sont appelés radio-isotopes ou radionucléides [6].

Un noyau radioactif se désintègre spontanément vers d'autres noyaux, ces derniers pouvant être stable ou non. Par exemple, l'uranium-238 se transforme en une succession de différents noyaux radioactifs jusqu'à ce qu'il atteigne une forme stable, le plomb-206. Cette transition définitive d'un atome radioactif à un autre type d'atome est nommée désintégration. Elle est accompagnée de l'émission de différents types de rayonnement. Un élément chimique peut avoir plusieurs isotopes radioactifs et des isotopes non radioactifs par exemple, le carbone-12 (six neutrons) n'est pas radioactif, mais le carbone-14 (huit neutrons) est radioactif. Puisque la radioactivité n'affecte que le noyau et non les électrons, les propriétés chimiques sont déterminées par le nombre d'électrons d'un isotope radioactif qui est le même que le nombre d'électrons d'un isotope stable [7].

1.2 Découverte de la radioactivité

En 1896, le physicien français Henri Becquerel annonce la découverte de la radioactivité. Seulement quelques années plus tard, il a été reconnu que la désintégration des éléments radioactifs est un processus exothermique. Par conséquent, la radioactivité naturelle des roches produit de la chaleur, et la Terre n'est pas simplement un corps qui se refroidit, comme Lord Kelvin l'avait supposé dans ses calculs.

Les découvertes de Becquerel ont attiré l'attention de plusieurs jeunes scientifiques, parmi lesquels Marie (Manya) Skłodowska qui est venue à Paris en 1891 de sa Pologne natale pour étudier à la Sorbonne. Après que Becquerel ait rapporté ses découvertes sur les sels d'uranium, Marie Curie décide de consacrer sa thèse de doctorat à une recherche systématique pour déterminer si d'autres éléments et leurs composés émettent des rayonnements similaires. Son travail a été récompensé lorsqu'elle a découvert que le thorium est également un émetteur actif de rayonnement pénétrant [8].

En se tournant vers les minéraux naturels d'uranium et de thorium, elle a remarqué que ces matériaux sont bien plus actifs que les sels purs de ces éléments. Cette observation importante lui a suggéré que le minerai d'uranium naturel, comme la pechblende (uraninite), devait contenir des émetteurs de rayonnement plus puissants que l'uranium. Pour cette raison, Marie et Pierre Curie demandent une quantité de minerai d'uranium dans les mines de Joachimsthal en Tchécoslovaquie et en 1898, cette recherche a finalement conduit à la découverte de deux nouveaux éléments actifs, qu'ils ont nommés polonium et radium.

Marie Curie a inventé le mot "radioactivité" sur la base des émissions du radium. En 1903, les Curie ont partagé le prix Nobel de physique avec Henri Becquerel pour la découverte de la radioactivité [9].

1.3 Radioactivité dans l'environnement

Nous sommes constamment exposés à des radiations provenant de nombreuses sources. Une telle exposition est une caractéristique permanente et inévitable de la vie sur Terre. Selon le rapport du comité scientifique des nations unies sur la recherche sur les effets des rayonnements ionisants, environ 85% de l'exposition provient de sources naturelles. Nous sommes aussi exposé aux rayonnements provenant des rejets dans l'environnement de matières radioactives issues de sources artificielles, mais au niveau mondial, la contribution de la source de rayonnement artificiel est d'un ordre de grandeur inférieur au rayonnement associé à la radioactivité naturelle [7].

1.3.1 Radioactivité naturelle

Le rayonnement ionisant naturel présent sur notre planète provient de nombreuses sources et produit la plupart des matières radioactives qui nous entourent. Dans la nature, plus de 80 radionucléides existent à des concentrations détectables, et ils sont généralement divisés en deux types, cosmique et terrestre [10].

Rayonnement cosmique : Il nous vient directement de l'espace sous la forme d'un rayonnement de haute énergie. En 1912, Victor Hess découvrit ces rayonnements. Il est essentiellement composé d'ions qui ont été dépouillés d'électrons parce qu'ils sont très rapides. Le passage des rayons cosmiques dans l'atmosphère produit des réactions nucléaires avec les éléments atmosphériques et produit des radio-isotopes ou radionucléides cosmogéniques. Les produits radionucléides d'origine cosmique sont ^3H , ^{14}C , ^7Be , ^{10}B , ^{22}Na , ^{26}Al , et ^{36}Cl

notamment, ils sont amenés à la surface de la Terre par la pluie, avec des demi-vies allant de quelques minutes à des millions d'années. Cela dépend de nombreux facteurs tels que leur taux de production, leur demi-vie et leur forme physique dans l'atmosphère, ainsi que les taux de mélange et les taux de dépôt atmosphérique à la surface de la Terre. Ils participent à moins de 1% de la dose efficace annuelle moyenne de radionucléides naturels quand le radiocarbonate ^{14}C étant le contributeur principal de cette dose, représentant près de cent pour cent [11].

Rayonnement terrestre : Il est naturellement présent dans la croûte terrestre et l'atmosphère, dans le sol, les roches, l'eau, les océans, les plantes et les matériaux de construction. Ce type de rayonnement provient de radionucléides appartenant à trois familles radioactives naturelles, ^{238}U , ^{235}U et ^{232}Th , qui sont les sources les plus importantes de rayonnement ionisant sur Terre. Ces radionucléides se retrouvent en abondance avec un nombre et une intensité décroissants du fait du phénomène de décroissance radioactive par le temps. Ils représentent environ 83% de la dose efficace moyenne totale reçue par la population mondiale. Il existe aussi le radio-isotope naturel potassium ^{40}K , qui représente environ 16% de la dose efficace que la population mondiale reçoit chaque année [12].

1.3.2 Radioactivité artificielle

Afin de répondre aux besoins de plusieurs applications dans de nombreux domaines, l'homme a cherché à développer l'énergie cachée au cœur de la matière, créant ainsi de nouveaux éléments appelés radionucléides artificiels ou anthropogéniques.

Parmi ces secteurs, la médecine nucléaire est un contributeur majeur à l'environnement des déchets nucléaires, les essais nucléaires militaires comme les essais de Reggane qui conduisent à la présence de nombreux radionucléides dans l'environnement à travers ces essais. Aujourd'hui, le césium 137 s'avère essentiellement être un émetteur gamma artificielle dans l'environnement. Et n'oublions pas les accidents nucléaires, qui ont également énormément contribué à l'émergence de la radioactivité artificielle dans l'environnement comme Tchernobyl en 1986 et Fukushima en 2011 [13]. De plus, l'utilisation de sources de rayonnement dans de nombreuses applications industrielles non nucléaires (stérilisation, contrôle des pièces et soudures...) conduit à la présence de radionucléides artificiels dans l'environnement [14].

1.4 Filiations radioactives et équilibre séculaire

A l'échelle subatomique, les neutrons, les protons et les électrons peuvent être considérés comme des éléments fondamentaux de l'atome. La composition de noyau appelé nucléide, est décrite en précisant le nombre de protons (numéro atomique, Z) et le nombre de neutrons (N) dans le noyau. Le total de ceux-ci est le nombre de masse, A. Le graphe Z en fonction de N pour tous les nucléides dont l'existence est connu aujourd'hui, la carte graphique des nucléides (figure 1.1) [11].

Aujourd'hui, il existe 264 nucléides stables connus parmi un peu plus de 3000 nucléides, ceux-ci définis par la ligne de stabilité centrale, colorée en noir sur la carte des nucléides (figure 1.1). De chaque côté de cette trajectoire, le contour en zig-zag détermine les limites des nucléides instables connus expérimentalement par Hansen en 1987. Ils deviennent susceptibles de se désintégrer de plus en plus vite à mesure que l'on s'éloigne de la ligne de stabilité [15].

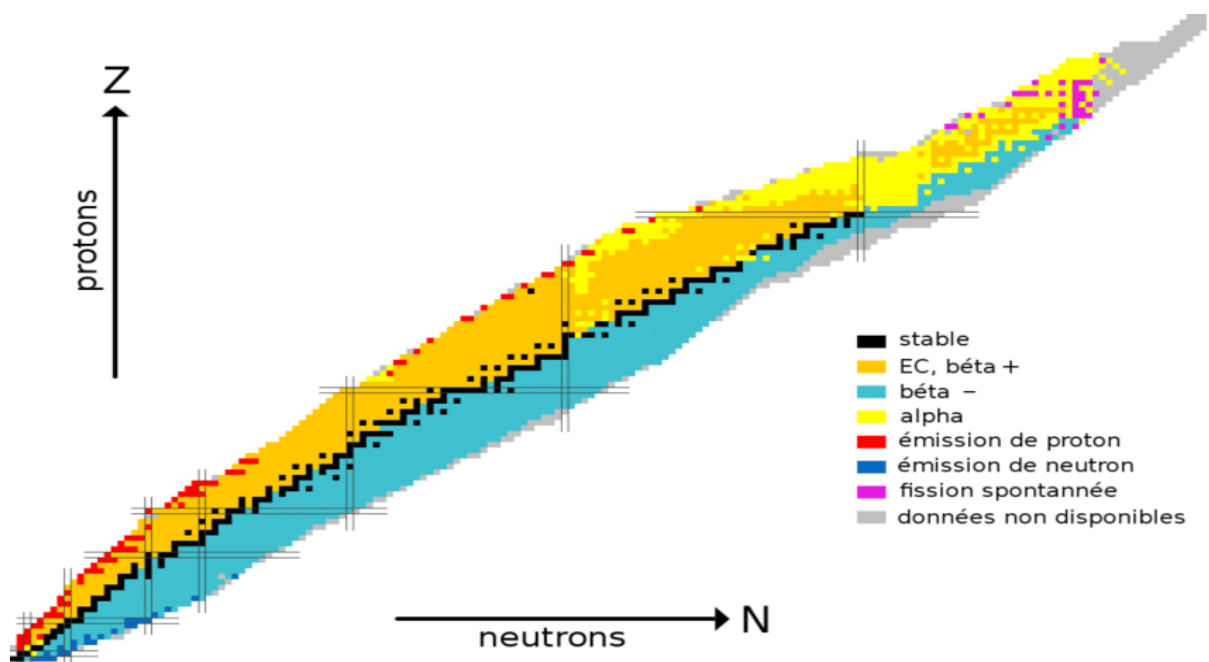
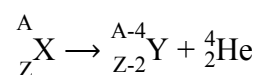


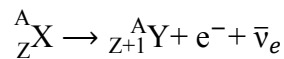
Figure 1.1 : Carte des nucléides [16].

Il existe quatre types principaux de désintégration radioactive :

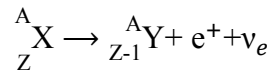
- Désintégration alpha :



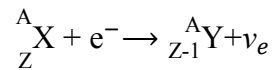
- Désintégration bêta moins :



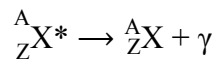
- Désintégration bêta plus :



- Capture électronique :



Où X et Y sont les noyaux initial et final, $\bar{\nu}$ et ν_e sont respectivement l'antineutrino et le neutrino de l'électron. Les deux derniers ont une très faible probabilité d'interaction avec la matière, ils sont indétectables mais ils justifient la conservation de l'énergie avant et après la désintégration. Le rayonnement γ résulte de la désintégration d'un noyau produit à la suite d'une désintégration α et β ou parfois seul dans certaines désintégrations. Il est émis par les noyaux excités lors de leur transition vers l'état fondamental. L'énergie du rayonnement gamma est comprise entre quelques dizaines de keV et 3 MeV. Contrairement aux autres modes de désintégration, celui-ci ne modifie pas le nombre de protons ou de neutrons (isométrie nucléaire).



Une filiation radioactive appelée aussi « série de décroissance radioactive », est une série de désintégrations en cascade que subissent quelques noyaux. Ces noyaux se désintègrent en des noyaux fils pour donner de nouveaux noyaux fils. Ces désintégrations se poursuivent successivement jusqu'à la production d'un noyau stable [17].

Chacune des désintégrations est caractérisée par sa propre constante de désintégration λ , c'est-à-dire la probabilité par unité de temps pour qu'un noyau se désintègre. Cette constante de désintégration qui est liée à la période T (demi-vie), suivant l'équation (1.1) :

$$\lambda_i(s^{-1}) = \frac{\ln 2}{T_i} \quad (1.1)$$

L'activité A d'une substance radioactive est sa vitesse de décroissance, et est donnée par la loi fondamentale de la décroissance radioactive :

$$A = \left| -\frac{dN}{dt} \right| = \lambda N = \lambda N_0 e^{-\lambda t} = A_0 e^{-\lambda t} \quad (1.2)$$

Où N est le nombre de noyaux radioactifs, N_0 et A_0 sont successivement le nombre de noyaux et l'activité à l'instant initial, quand $t = 0$.

Dans le cas de la filiation à plusieurs corps radioactifs, un noyau Y_1 se transforme en un noyau Y_2 avec une constante de désintégration λ_1 et Y_2 donne à son tour un noyau Y_3 . Le nombre N_2 de noyau Y_2 présents à l'instant t est donné par [7]:

$$\frac{dN_1(t)}{dt} = -\lambda_1 N_1 \quad (1.3)$$

$$\frac{dN_2(t)}{dt} = \lambda_1 N_1 - \lambda_2 N_2 \quad (1.4)$$

$$N_2 = \frac{\lambda_1 N_{1,0}}{\lambda_2 - \lambda_1} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) \quad (1.5)$$

L'équation (1.5) représente la décroissance des quantités de noyaux fils à l'instant t . Avec $N_{i,0}$: nombre de noyaux Y_i ($i=1,2$) au temps $t=0$ et en tenant compte de la condition initiale $N_{2,0}=0$, donc l'activité du Y_2 est par définition :

$$A_2 = \lambda_2 N_2 = \frac{\lambda_2 \lambda_1 N_{1,0}}{\lambda_2 - \lambda_1} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) \quad (1.6)$$

$$A_2 = \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} A_1 (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) \quad (1.7)$$

Dans le cas d'une filiation à n corps, le nombre de noyaux peut être obtenu en notant que le nombre total de noyaux conservés à l'instant t :

$$N_1(t) + N_2(t) + \dots + N_n(t) = N_{1,0}(t) \quad (1.8)$$

L'activité A_n des $n^{\text{ièmes}}$ radionucléides est donnée par la relation (1.9) :

$$A_n = \lambda N_{1,0} (C_1 e^{-\lambda_1 t} + C_2 e^{-\lambda_2 t} + \dots + C_n e^{-\lambda_n t}) \quad (1.9)$$

Où les coefficients $C_1, C_2, \dots, C_n$ sont donnés par le système d'équations qui porte le nom d'équations de Bateman de la filiation. :

$$C_i = \frac{\lambda_i}{\lambda_n - \lambda_i} \prod_{j \neq n}^{j \neq i} \frac{\lambda_j}{\lambda_j - \lambda_i}, i = 1, 2, 3, \dots, n-1 \quad (1.10)$$

$$C_n = \prod_{j \neq n} \frac{\lambda_j}{\lambda_j - \lambda_n} \quad (1.11)$$

- Concernant l'équilibre radioactif, on a trouvé trois types :

- L'équilibre idéal, on y accède lorsque les activités des noyaux fils et père sont égales ;

- L'équilibre de régime, il est à considérer lorsque la période du noyau père est un peu supérieure à celle du noyau fils. Les activités de ces nucléides évoluent en restant dans un rapport constant. L'activité du noyau fils est reliée à celle du père par: $\frac{A_1}{A_2} \approx \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1}$;
- L'équilibre séculaire, il est atteint lorsque la période du noyau père est très longue par rapport celles des noyaux fils. Il est atteint après 10 périodes du noyau fils : $\frac{A_1}{A_2} \approx 1$.

1. 5 Les unités de mesure de la radioactivité

Différentes unités sont utilisées pour mesurer les effets de la radioactivité et des rayonnements ionisants : becquerel, gray, sievert et curie.

1. 5. 1 Le becquerel (Bq)

Ce qui caractérise un échantillon radioactif est son activité, qui est le nombre de désintégrations par seconde des noyaux radioactifs qu'il contient. L'unité d'activité est le becquerel (symbole Bq). 1 Bq = une désintégration par seconde.

1. 5. 2 Le gray (Gy)

La quantité fondamentale est la dose absorbée D qui est définie comme étant le quotient de l'énergie moyenne $d\bar{E}$ communiquée par les rayonnements ionisants de volume de masse dm :

$$D = \frac{d\bar{E}}{dm} \quad (1.12)$$

L'unité de la dose absorbée est le gray (Gy) qui correspond à une énergie moyenne communiquée de 1 Joule par kilogramme de matière : $1 \text{ Gy} = 1 \text{ J kg}^{-1}$ et $1 \text{ Gy} = 100 \text{ rad}$.

1. 5. 3 Le sievert (Sv)

Les effets biologiques des rayonnements sur un organisme soumis à une exposition (en fonction de sa nature et les organes exposés) sont mesurés en sieverts, et sont généralement exprimées en tant que "dose équivalente" et "dose efficace".

Si l'organe T est soumis à un rayonnement aux composantes R ayant des facteurs W_R différents, la dose équivalente H_T est la somme des doses équivalentes de chacune des composantes :

$$H_T = \sum_R W_R D_{T,R} \quad (1.13)$$

Son unité est le Sievert (Sv), où $D_{T,R}$ est la dose absorbée moyenne dans l'organe ou le tissu T du rayonnement R. L'unité de la dose équivalente est le Sievert (Sv) où $J\ kg^{-1}$ et $1\ Sv = 100\ rem$.

1. 5. 4 Le curie (Ci)

Le curie est la plus ancienne unité de radioactivité. Elle était définie comme l'activité d'un gramme de radium, un élément naturel présent sur Terre avec l'uranium. Cette unité est beaucoup plus grande qu'un becquerel car dans un gramme de radium, environ 37 milliards de désintégrations se produisent chaque seconde. Par conséquent, un curie équivaut à 37 milliards de becquerels.

1.6 Matériaux naturellement radioactifs (NORM)

Certaines matières radioactives se trouvent partout sur la croûte terrestre. Ce sont les radionucléides issus des chaînes de désintégration de l'uranium et du thorium et du potassium-40 (^{40}K) (atomes instables qui émettent des rayonnements ionisants lors de leur désintégration). Les matériaux présentant une radioactivité naturelle accrue sont communément désignés par l'acronyme «NORM, Naturally Occuring Radioactive Materials» ou «TENORM, Technologically Enhanced Naturaly Occuring Radioactive Materials».

Leur concentration dépend de la composition du sous-sol. Ils sont mesurés soit pour déterminer les niveaux de rayonnement de fond, soit pour évaluer le niveau de contamination résultant de l'activité humaine. Dans certains cas, la présence de NORM peut présenter un risque pour la santé des personnes qui y sont exposées et avoir un impact significatif sur l'environnement. C'est pourquoi des mesures préventives dans les industries connexes (phosphate, sable et zircon, production de dioxyde de titane, traitement des eaux de surface, géothermie, centrales électriques au charbon, production de métaux non ferreux, acier,

thorium appliqué, industrie pétrolière et gazière, terres rares et exploitation minière, etc. sont nécessaires, afin de minimiser les risques pour l'homme et l'environnement [11].

1.6.1 Potassium

Le potassium naturel comprend trois isotopes (^{39}K , ^{40}K , ^{41}K), dont ^{40}K est le seul isotope radioactif avec une abondance isotopique naturelle de 0,0118%. Les modes de désintégration bêta et par capture d'électrons vont de ^{40}K à ^{40}Ca (89,28%) et ^{40}Ar (10,72%), respectivement (figure 1.2), ce dernier émettant ensuite un photon gamma à 1460,8 keV.

Le potassium dans les roches est principalement concentré dans le feldspath potassique et le mica. Sa distribution dans les roches et les sols altérés est déterminée par la destruction de ces roches hôtes. Déterminée par la fragmentation de ces minéraux hôtes. Le potassium est soluble dans la plupart des cas et il est perdu en solution lors des intempéries [17].

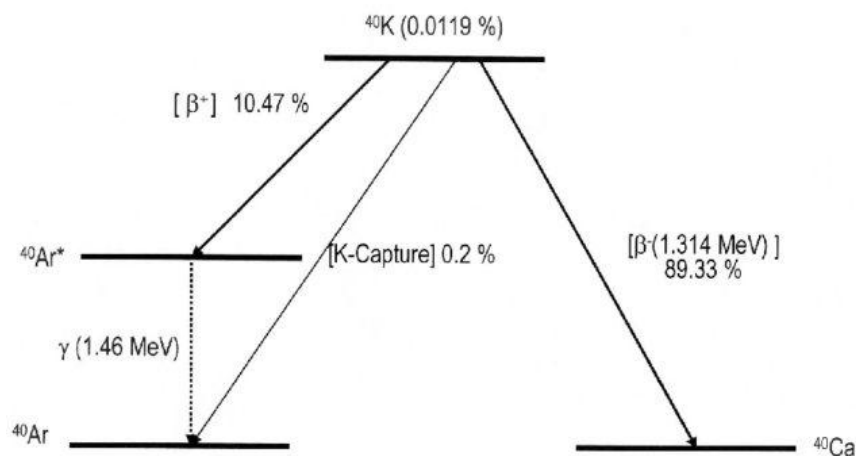


Figure 1.2 Schéma de désintégration du Potassium-40 [17].

1.6.2 L'uranium naturel et ses descendants

L'uranium naturel est principalement composé de ^{238}U , ^{235}U et ^{234}U (générés dans la chaîne de désintégration de ^{238}U), et les rapports isotopiques naturels sont respectivement de 99,2745%, 0,7300% et 0,0055%.

Famille de l'actinium (^{235}U) :

Cette famille utilise l'uranium-235 comme précurseur, et sa demi-vie est la plus longue de la famille : $7,13 \cdot 10^8$ ans. Cette chaîne naturelle est caractérisée par un nombre de masse $A = 4n+3$ (avec n compris entre 51 et 58). La figure 1.3 montre les différentes descendance ^{235}U , leurs schémas de désintégration et leurs périodes respectives. Son descendant direct est le ^{231}Th avec une période de 25,6 heures, il peut donc être équilibré avec le radionucléide parent ^{235}U . Le radionucléide obtenu après la désintégration du ^{231}Th est le ^{231}Pa de période $3,25 \cdot 10^4$ ans, qui est un émetteur alpha.

La demi-vie du ^{227}Ac obtenu après désintégration du ^{231}Pa est de 22 ans 98,8% des particules ont une énergie maximale de 45 keV. En effet, ce dernier est associé à ^{227}Ac , car son cycle est très court, seulement 18,6 jours. Les raies gamma les plus intenses émises par ^{227}Th sont 50,2 keV (8,50%) et 236 keV (11,2%). Le reste de la chaîne est constitué de radionucléides à courte période donc en équilibre avec l' ^{227}Ac . Au bout de la chaîne, on trouve l'isotope du plomb stable ^{207}Pb .

Famille de l'uranium (^{238}U):

La famille de l'uranium-238 comprend de nombreux isotopes générés et transformés lors de la désintégration. Le nombre de masse de cette famille peut être exprimé par $A = 4n+2$ (avec n compris entre 51 et 59). Il commence par ^{238}U , à une demi-vie de $4,49 \cdot 10^9$ ans et se termine par l'isotope stable ^{206}Pb . Le diagramme de filiation est illustré à la figure 1.3.

Dans la chaîne d' ^{238}U on dénombre au total respectivement 8 désintégrations alpha et 6 désintégrations bêta (figure 1.3), généralement associées à une désexcitation gamma du noyau. En général, l'uranium et ses descendants sont dans un équilibre séculaire approximatif à long terme, principalement en raison des processus de météorisation et d'altération au fil du temps en raison des différentes mobilités spécifiques des radionucléides le long de la chaîne de désintégration.

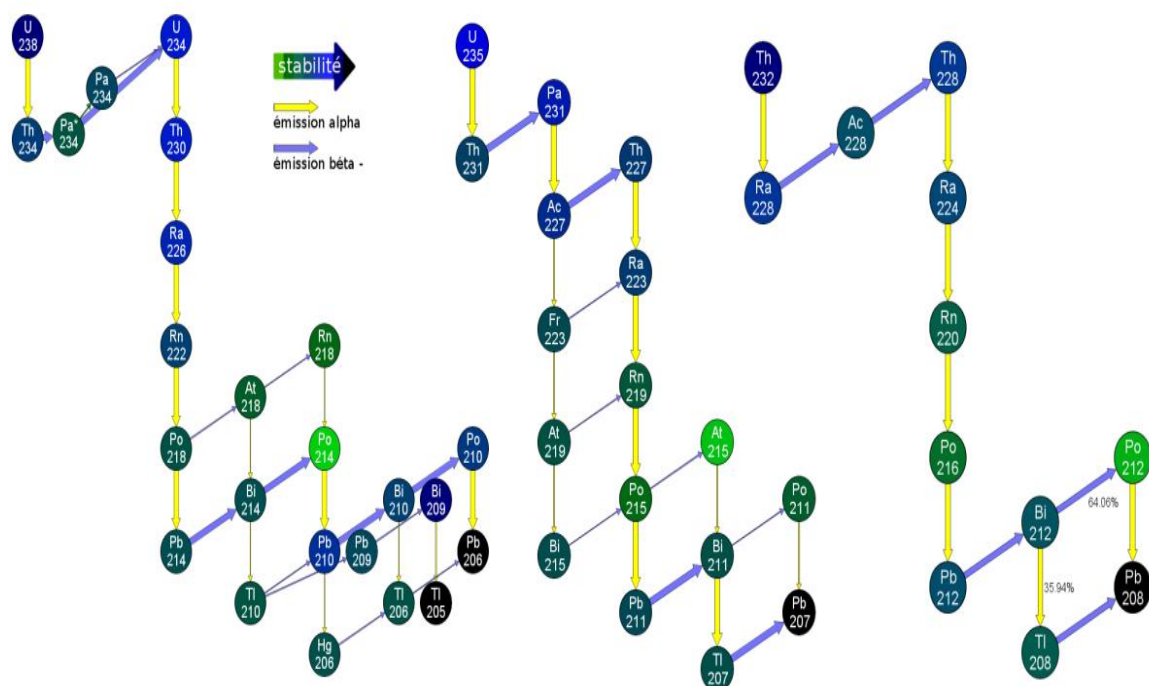


Figure 1.3 Familles radioactives naturelles de ^{238}U , ^{235}U et ^{232}Th [17].

1.6.3 Famille du Thorium (^{232}Th)

Le thorium est un élément faiblement radioactif. À l'état naturel le thorium se compose uniquement du thorium-232 (^{232}Th) isotope unique avec une demi-vie d'environ 14 milliards d'années. Il est moins actif que l'uranium, représentant en moyenne 8 à 12 ppm de la croûte terrestre. Un gramme de thorium et ses sous-produits émet 17400 photons gamma par seconde.

1.7 Radioactivité naturelle et exploitation minière

Sur Terre, l'exposition des personnes aux rayonnements ionisants provient principalement des rayonnements externes et internes associés aux sources radioactives naturelles présentes dans toute la croûte terrestre en quantités variables [18].

Cependant, des différences significatives apparaissent dans les radio-isotopes naturels détectés et leurs concentrations selon les caractéristiques géologiques et biologiques de la zone, par exemple l'existence d'installations en exploitation ou fermées qui produisent ou conservent des matières radioactives d'origine naturelle, ajoutées à divers gisements et

minerais riches en uranium et en phosphate. Il est également possible de modifier localement les niveaux d'activité de ces isotopes ou éléments naturels, rendant l'environnement surexposé par rapport à l'original : il s'agit alors d'un problème de radioactivité naturelle techniquement augmenté impliquant des doses collectives et individuelles comparables aux doses de radioactivité artificielle émises par les pratiques nucléaires non accidentelles.

La totalité des radioactivités naturelles technologiquement renforcées provient des industries extractives, d'extraction des minerais et des ressources géologiques et les étapes successives de séparation, purification, transformation et utilisation des sous-produits et, dans certains cas des produits eux-mêmes. Les enveloppes externes lisses définissent les limites théoriques de la stabilité des nucléides, selon type de désintégration (fission spontanée, émissions promptes de neutrons et de protons) [19].

La radioactivité naturelle techniquement renforcée justifie les inquiétudes quant aux effets radioactifs de ces dispositifs sur le milieu environnant, ce qui justifie la surveillance permanente des niveaux d'activité des radionucléides dans l'environnement et l'évaluation de leurs effets radioactifs sur les êtres humains et l'ensemble des êtres vivants [14].

CHAPITRE II

2.1 Introduction

Depuis 1908, le physicien britannique Rayleigh avait découvert la présence d'uranium dans les phosphates, et il a constaté que les phosphates étaient beaucoup plus radioactifs que la plupart des autres roches [20]. En 1947, avec la possibilité d'utilisations pacifiques de l'énergie nucléaire, il devient la base de nombreux travaux, notamment les travaux d'Herbert en Afrique du Nord et les sédiments de McKelvey et ses collaborateurs aux États-Unis. Dans une clarification importante, Davidson et Atkin en 1952 ont conclu ce qui suit [21]

- La radioactivité dans les phosphates sédimentaires sera liée au stade de dessalement de la roche et est entièrement imputable à l'uranium et à sa descendance,
- Dans toute séquence phosphatée, la teneur en uranium peut varier d'un niveau de formation à l'autre, et la couche la plus riche en phosphate n'est pas forcément la plus riche en uranium,
- L'uranium contenu dans les principaux gisements mondiaux provient de l'eau de mer, mais l'irrégularité de sa répartition dans les sédiments semble indiquer qu'une importante redistribution s'est produite après le gisement.

2.2 Phosphore et phosphate

Le phosphore est un élément chimique de numéro atomique 15 et de symbole P. Il appartient au groupe des pnictogènes (groupe 15 du tableau périodique) (figure 2.1). Il se présente sous plusieurs formes de couleurs différentes : blanc-jaune, rouge et violet-noir. Le phosphore "blanc" très pur est clair, plus communément de couleur ambrée, légèrement malléable et a une légère odeur. Les formes rouges et noires peuvent être en poudre ou cristallines. Il est abondant dans la croûte. On le trouve principalement dans jusqu'à 10% des minéraux des roches éruptives dans les sols volcaniques, mais reste rare dans les sols formés de roches sédimentaires, à quelques exceptions notables comme la marne éocène en Afrique du Sud

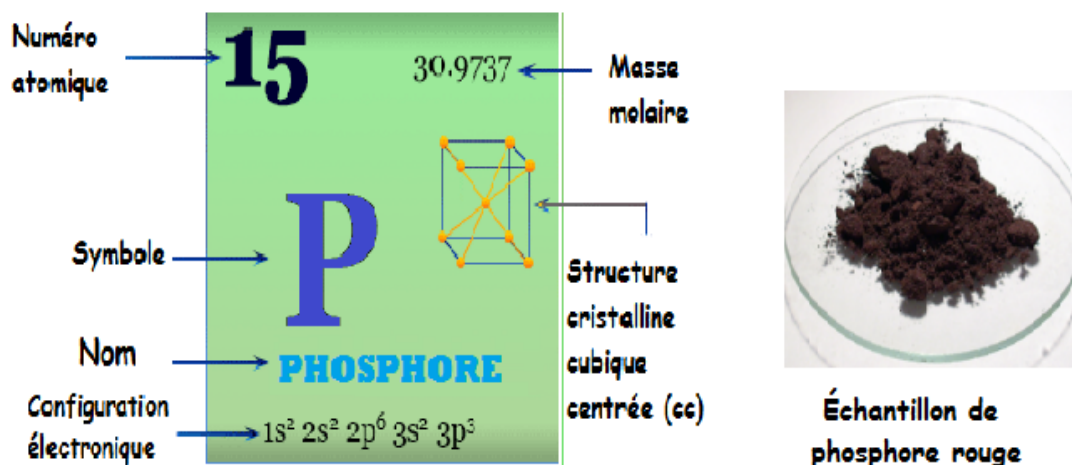


Figure 2.1 : Caractéristiques de phosphore.

Le phosphate forme du phosphore lié avec des molécules d'oxygène [22]. La roche phosphatée (PR) est un terme général décrivant les assemblages de minéraux naturels contenant de fortes concentrations de minéraux phosphatés. Les dépôts sédimentaires ont fourni 80 à 90 % de la production mondiale au cours de la dernière décennie. Il existe dans des formations d'âges géologiques très différents, avec une large gamme de compositions chimiques et de formes physiques, qui se trouvent généralement dans des couches épaisses relativement horizontales et peuvent être trouvés moins profondément sous la surface.

Le phosphate est un constituant de ces roches agronomiquement importantes. Plus la teneur en phosphate (P_2O_5) sous forme d'apatite est élevée, plus le potentiel économique du minerai est important. Les facteurs importants pour la conversion chimique des PN en engrais sont les carbonates libres, le fer, l'aluminium, le magnésium et les chlorures. Ils ne sont généralement pas importants lorsque la roche est utilisée pour une application directe [22].

2.3 Historique

Le phosphore a été extrait pour la première fois de l'urine humaine en 1669 par l'alchimiste allemand Henning Brandt à Hambourg. Le nom choisi pour cette substance vient du mot grec "phosphore", qui signifie "apporter de la lumière". En 1769, le chimiste suédois Carl Wilhem Scheele a découvert la présence de phosphore dans les os, ce qui a conduit au développement rapide de méthodes d'extraction des os d'animaux. À la fin du dix-huitième siècle, le premier engrais phosphaté largement utilisé n'était que des os cassés, et au début du dix-neuvième

siècle, des fientes d'oiseaux ont été ajoutées. Depuis le début du vingtième siècle, de très grands gisements ont été découverts aux États-Unis et en Afrique du Nord. La consommation de phosphate augmente d'année en année [22].

2.4 Phosphate dans le monde

Dans le tableau 2.1 est donnée la production mondiale de phosphate naturel (PN) en 1999. Il s'agit de l'année la plus récente pour laquelle des données fiables sont disponibles. Les quatre principaux producteurs de PN (États-Unis, Chine, Maroc, Sahara occidental, et Fédération de Russie) représentent environ 72% de la production mondiale. Les douze premiers producteurs représentent plus de 93% de la production mondiale. Les 6 à 7% restants sont produits par une vingtaine d'autres pays [23].

Pays	Production (10³ tonnes)	Total mondial %
Chine	30754	21,1
Etats-Unis	40867	28,1
Russie	11219	7,7
Maroc et Sahara occidental	21986	15,1
Afrique du Sud	2941	2,0
Brésil	4301	2,9
Jordanie	6014	4,1
Syrie	2084	1,4
Sénégal	1879	1,3
Togo	1715	1,2
Tunisie	8006	5,5
Algérie	1093	0,8
Australie	145	0,1
Canada	350	0,3
Christmas Island	683	0,5
Colombie	4	<0,1
Egypte	1018	0,7
Finlande	734	0,5

Inde	1623	1,1
Irak	415	0,3
Kazakhstan	900	0,6
Mexique	955	0,7
Nauru	604	0,4
Ouzbékistan	139	<0,1
Pérou	15	<0,1
Sri Lanka	30	<0,1
Venezuela	366	0,3
Vietnam	710	0,5
Zimbabwe	124	<0,1
Total mondial	145472	100

Tableau 2.1 : Production mondiale de phosphate naturel, 1999.

L'évaluation de la consommation mondiale du PNAD de 1975 à 1998 (tableau 2.2) montre que la consommation totale de P_2O_5 a diminué de 5,6 % à 1,4 %. Cela équivaut à une production d'environ $1,5 \times 10^6$ tonnes. Environ 30% de P_2O_5 en moyenne. Selon une autre source, la consommation de PNAD est passée de $1,66 \times 10^6$ tonnes de P_2O_5 en 1980 à 57×10^4 tonnes de P_2O_5 en 1998. Cela équivaut à un produit d'environ 19×10^3 tonnes avec 30% de P_2O_5 utilisé en 1998. La détermination de la quantité exacte de PNAD consommée montre que le monde consomme moins de 2×10^6 tonnes chaque année. Dans l'ex-Union soviétique, la consommation de PNAD est passée de près de $0,9 \times 10^6$ tonnes de P_2O_5 à environ 35×10^4 tonnes en 1991. Son utilisation était auparavant approuvée par le gouvernement dans les fermes collectives [24]. La figure 2.2 montre les gisements PN actuellement exploités, c'est-à-dire les gisements récemment exploités et les gisements qui ont montré une valeur économique potentielle. La consommation mondiale de phosphate brut va très bien avec la consommation d'engrais phosphatés, puisque près de 90% du minerai est utilisé dans la production d'engrais, en particulier le produit intermédiaire le plus important, l'acide phosphorique [24].

Année	Pourcentage de la consommation mondiale de phosphate (base élément nutritif)	Tonnage approximatif (millions de tonnes à 30% de P_2O_5)
1975	5,6	4,8
1980	4,9	5,2
1985	4,0	4,5
1990	3,0	3,6
1991	1,7	2,0
1995	1,5	1,5
1998	1,4	1,5

Tableau 2.2 : Consommation mondiale de phosphate naturel en application directe [24]

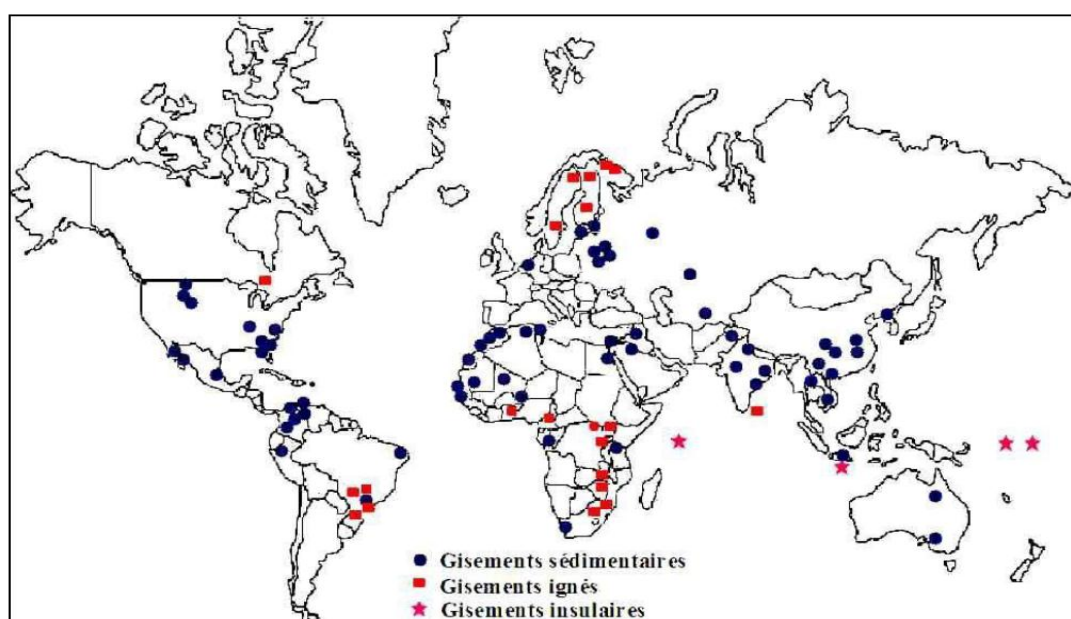


Figure 2.2 : Gisements économiques et potentiellement de phosphates du monde [25].

2.5 Exploitation et le traitement minier

La plupart des sites d'extraction de phosphate sont des mines à ciel ouvert, mais il existe également des mines souterraines, généralement pour les gisements de magma et, dans certains cas, pour les sédiments. L'exploitation à ciel ouvert se fait le plus souvent à l'aide d'une excavatrice, si les sédiments se trouvent partiellement dans l'aquifère. Dans certains cas,

il peut être nécessaire d'extraire un minerai solide en effectuant des explosions pyrotechniques pour retrouver le matériau.

Après des traitements plus ou moins complexes, le minerai de phosphate est rarement suffisamment réactif pour être utilisé directement dans le sol. Il doit généralement être dissous par l'attaque de l'acide. Pour convenir à l'industrie des engrais et à la production d'acide phosphorique, le concentré a une teneur en P_2O_5 supérieure à 30%, et une teneur minimale en chlorures, sulfures et organiques, et un rapport $Fe_2O_3 + Al_2O_3 + MgO/P_2O_5$ inférieure à environ 0,09% et CaO/P_2O_5 inférieure à environ 1,60%. Pour répondre à ces exigences, le composant minéral est libéré de la manière la plus économique possible lors de la concentration, puis autant d'impuretés libres que possible sont séparées physiquement et le phosphate élémentaire est concentré [26]. Pour les minerais d'origine magmatique inchangée, les problèmes de traitement sont généralement résolus par séparation par flottation de l'apatite, de la néphéline après broyage et du carbonate (dolomite, calcite). Pour les minerais sédimentaires, le traitement des minerais nécessite des solutions plus primitives et souvent plus complexes. Enfin, la méthode de traitement choisie dépend de la nature des impuretés et de la localisation des impuretés au sein du phosphate élémentaire lui-même (endogangue) ou d'autres minéraux qui composent le minerai (exogangue). Une consolidation insuffisante du minerai peut entraîner la libération de phosphate élémentaire à partir d'autres particules :

- Soit par voie sèche et classification granulométrique (tamisage, sélection pneumatique) ;
- soit par voie humide en rendant le minerai argileux par débouillage et classification granulométrique (tamisage, hydrocyclones, hydroclassificateurs). Il réduit également les niveaux de chlore.

Si le minerai est dense ou contient un certain pourcentage de la masse dense, le procédé débute par une ou plusieurs étapes de concassage dans les cas général. Des marches flottantes sont souvent nécessaires pour séparer le quartz et les autres minéraux silicatés contenus dans l'exogangue des éléments phosphatés. De temps à autre, les concentrés de flottation directe sont lavés par flottation cationique pour éliminer le quartz fin résiduel. La flottation de la gangue carbonatée a nécessité des années de recherche et a récemment atteint le stade industriel en Chine, en Arabie saoudite (Al Jalamid), au Moyen-Orient et aux États-Unis, ouvrant la voie de développement des gisements de gangue carbonatée, qui représentent les trois quarts de la production mondiale [26].

Différents procédés ont été testés : flottation inverse ou directe du phosphate, flottation combinée anionique du carbonate et flottation cationique du phosphate. Des techniques de séparation magnétique sèche ou humide sont utilisées pour éliminer la magnétite de faible intensité et les oxydes de fer paramagnétiques tels que l'hématite par une séparation magnétique à haute intensité ou à gradient élevé. La calcination à moyenne température est conçue pour éliminer les matières organiques et la pyrite à Youssoufia au Maroc. A des températures plus élevées entre 700°C et 1000°C, la calcination décompose les carbonates qui sont ensuite récupérés par la chaux hydratée et l'oxyde de magnésium libre contenus dans l'effluent du four et presque c'est le seul procédé qui élimine des impuretés contenues à l'intérieur des éléments phosphatés. Ce processus complexe et énergivore est déjà utilisé dans quelques installations, comme à Djebel Onk en Algérie, mais deviendra de plus en plus difficile à justifier avec le développement de la technologie de flottation et les restrictions sur les émissions de CO₂. Il présente également l'inconvénient de réduire la réactivité du phosphate lors d'une attaque acide [27].

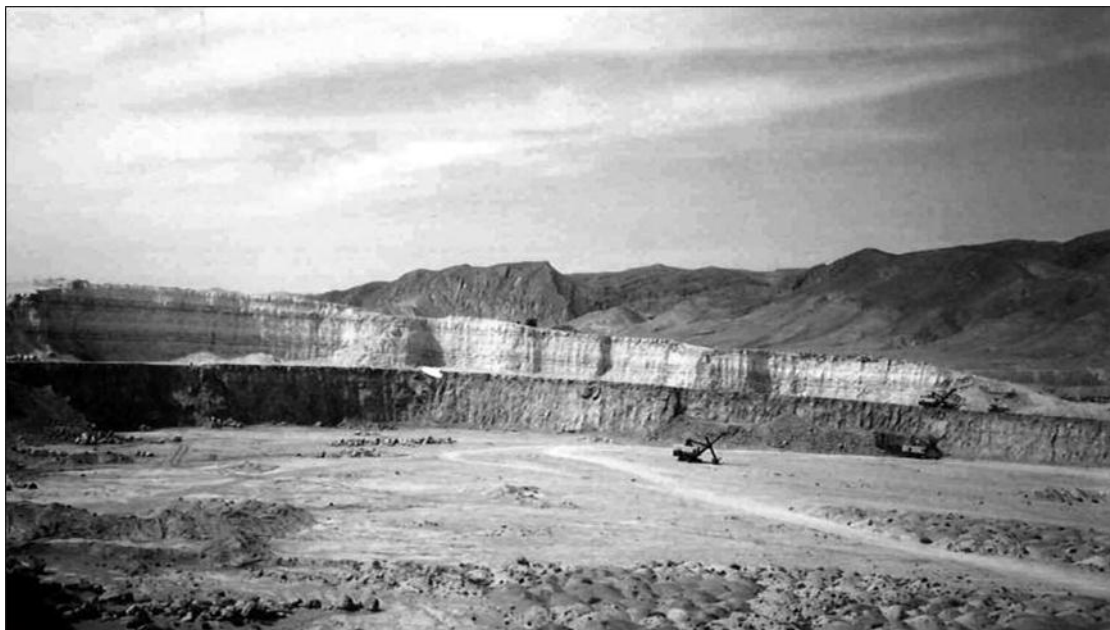


Figure 2.3 : Carrière d'exploitation de Phosphates de Djemi Djema Ouest, Djebel Onk, Algérie [27].

2.6 Le phosphate algérien

L'Algérie est l'un des principaux pays producteurs de phosphates, une substance importante sur le marché et une matière première pour plusieurs secteurs industriels. Les phosphates algériens sont concentrés dans la partie nord-est du pays, principalement à wilaya, de Tébessa, où l'industrie minière est considérée comme l'un des piliers économiques du pays. La richesse a été exploitée par la société minière et phosphatée SOMIPHOS, filiale de FERPHOS.

La FERPHOS (Société Nationale du Fer et des Phosphates) est la plus société minière majeure en Algérie. Dans ses activités minières, on compte principalement l'exploitation des phosphates, fer et pouzzolanes.

SOMIPHOS (Société des Mines de Phosphates) filiale de FERPHOS. Créé en janvier en 2005, suite à la réorganisation de FERPHOS spa, elle devient une société anonyme capitale publique. Son but est de rechercher, développer, traiter, enrichir, transformer, acheminer et vendre de phosphates et produits connexes ou analogique [28].

2.7 Engrais phosphatée

Le phosphore est un élément capital de la fertilisation du sol. Il est indispensable à la constitution de la cellule végétale. Cependant, sous la forme où il se trouve à l'état naturel (phosphates apatitiques), il présente l'inconvénient d'être difficilement mobilisable par les plantes. Pour développer l'effet fertilisant de ces phosphates naturels, il faut d'abord les amener à une forme qui soit assimilable par les plantes c'est pour ça dans le milieu agricole on nomme souvent P_2O_5 les engrais phosphatés, également dénommés superphosphates.

Cette appellation P_2O_5 vient sans doute du fait que la caractéristique la plus importante de ces engrais est leur teneur en phosphore, qu'on exprime en général en termes de pourcentages de P_2O_5 . Les superphosphates sont obtenus par traitement des phosphates naturels par l'acide sulfurique ou l'acide phosphorique, ou un mélange des deux. Le concentré de phosphate est utilisé à près de 90% comme engrais, le reste est utilisé comme apport de phosphore dans l'alimentation animale ou à d'autres fins, comme la production de phosphore élémentaire en chimie, indispensable pour fabriquer de fortes concentrations d'acide phosphorique (pureté exigée par l'industrie agroalimentaire en tant que conservateur). D'autres utilisations incluent

les conservateurs, les biocides, le traitement de l'eau et la métallurgie. De plus en plus de pays producteurs de minerais, qu'ils soient grands producteurs (Maroc, États-Unis, Chine) ou producteurs moins importants (Tunisie, Afrique du Sud, Brésil, etc.), investissent dans la fabrication de produits finis, d'acide phosphorique et d'engrais phosphatés. La production mondiale de minerai de phosphate était estimée à 181 Mégatonne en 2010 et a retrouvé des niveaux observés avant la crise économique de 2008 qui a affecté le marché des engrais [28].

2.8 La radioactivité et le phosphate

La roche de phosphate est utilisée dans le monde entier pour la fabrication d'acide phosphorique et de diverses marques d'engrais. On sait que les gisements de phosphate sont généralement caractérisés par des concentrations accrues de radionucléides par rapport aux niveaux naturels. L'extraction et le traitement de ce minerai de phosphate redistribue les radionucléides dans l'environnement et les introduit dans les produits finis et les sous-produits, (figure 2.4). L'acide phosphorique est une matière première du superphosphate triple (TSP), du superphosphate simple (SSP), du phosphate monoammonique (MAP), du phosphate diammonique (DAP), des engrais NPK et du phosphate dicalcique (DCP) et contiennent des radionucléides naturels issus des séries du thorium et de l'uranium, ainsi que du potassium.

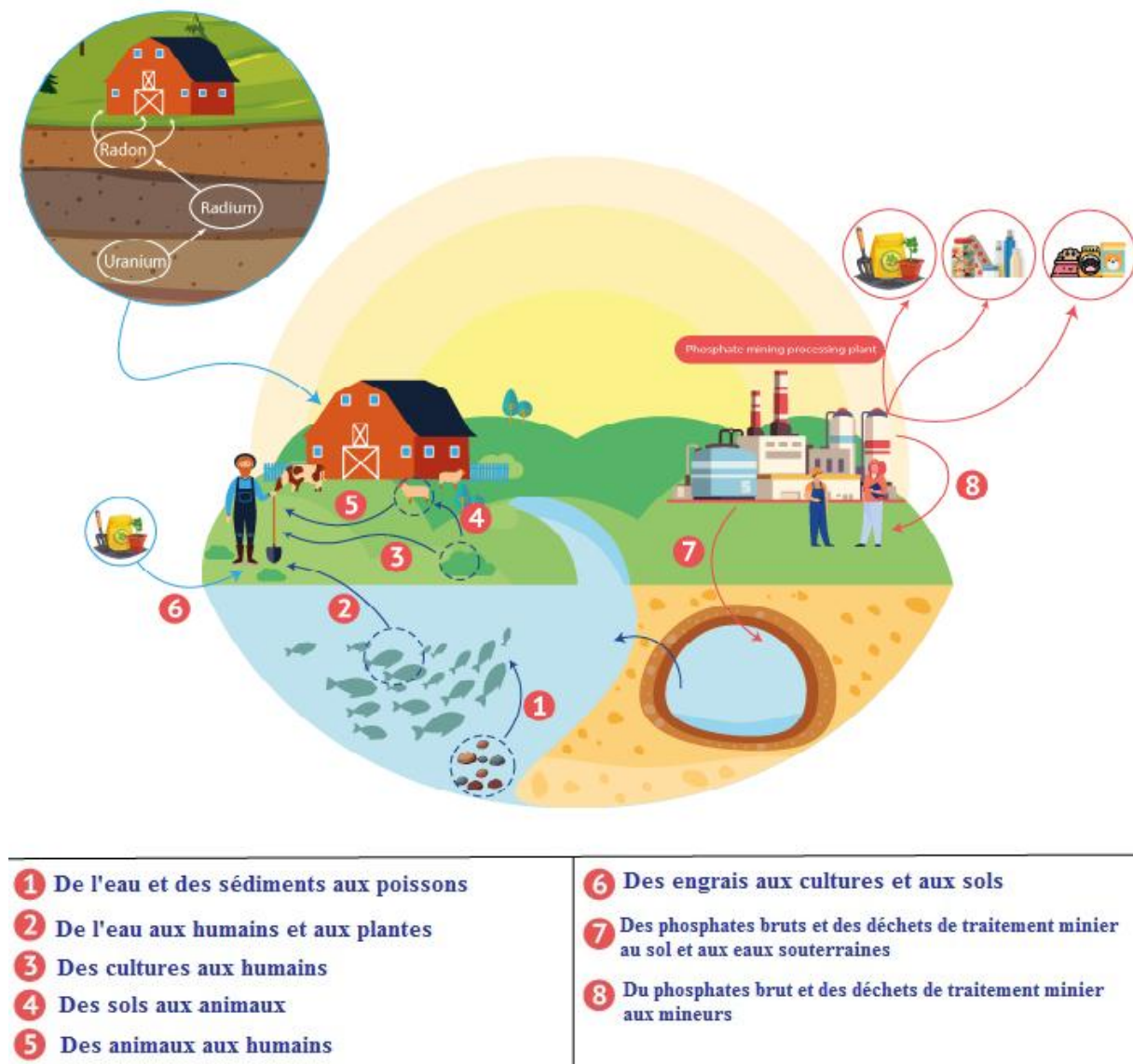


Figure 2.4 : Transmission de la contamination radioactive.

La contribution de la radioactivité aux terres agricoles en raison de l'application d'engrais phosphatés est la deuxième préoccupation du point de vue de la radioprotection. Cependant, cette contribution n'est pas facilement quantifiable, car la quantité de radioactivité disséminée avec les fertilisants dans les champs agricoles dépend de la quantité d'engrais utilisée, du type de culture et de sa superficie.

CHAPITRE III

3.1 Introduction

La présence de substances radioactives d'origine naturelle ou résultant de l'action humaine, justifient des expertises sur les niveaux d'activité des radionucléides dans l'environnement et l'évaluation de leurs impacts radiologiques sur la population humaine. Les niveaux de la radioactivité environnementale étant relativement faibles, il est nécessaire d'avoir un dispositif de détection d'efficacité suffisante grâce à l'essor de l'industrie des semi-conducteurs qui a permis l'amélioration constante des détecteurs, en particulier les détecteurs de GeHP de haute résolution. La spectrométrie gamma reste un outil idéal pour déterminer, la radioactivité environnementale, avec une précision suffisante l'efficacité de détection pour les énergies concernées.

3.2 Évaluation de la radioactivité

La mesure de la radioactivité est un sujet pluridisciplinaire nécessitant des connaissances en physique nucléaire et atomique, interactions rayonnement-matière, électronique, acquisition et interprétation des résultats. Il convient de noter qu'une distinction doit être faite entre la détection de la présence d'un rayonnement et la mesure de grandeurs caractéristiques telles que le comptage du rayonnement, l'énergie, la dose absorbée, le débit de dose absorbée, excès de risque de cancer sur la durée de vie, et plusieurs autres facteurs importants dans la radioprotection. Globalement, les différents détecteurs utilisés pour ce type de mesure sont très sensibles. Ils peuvent mesurer une activité radioactive un million de fois inférieure aux niveaux nocifs pour notre santé. Pour rester dans le domaine de la spectrométrie gamma on va s'intéresser à l'interaction des rayonnements gamma avec la matière [29].

3.3 Sources des photons gamma

Les photons gamma sont des rayonnements électromagnétiques, tout comme les ondes-radio, les micro-ondes et la lumière visible, on peut les retrouver sur le spectre électromagnétique dans une gamme d'énergie allant d'une dizaine de keV à quelques MeV (figure 3.1). Ils sont à courte longueur d'onde et d'ultra haute énergie, provenant du cosmos. Ils peuvent cependant atteindre 10^{11} keV. La limite inférieure, séparant les rayons X des rayons gamma est de quelques dizaines de keV [30].

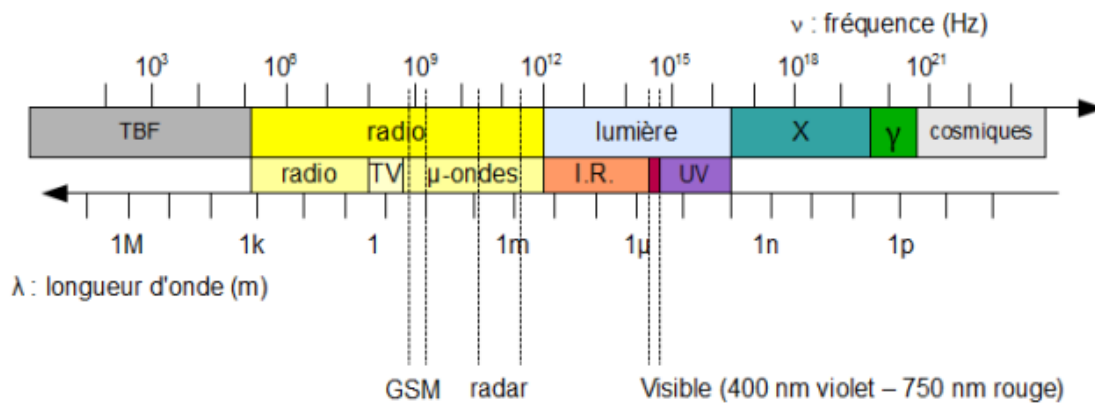


Figure 3.1 : Spectre électromagnétique.

Les émissions gamma sont le résultat de transitions entre les états excités des noyaux, à un état plus bas en énergie. C'est ce qu'on appelle une transition isomérique. Une série de ces transitions (provoquant une émission en cascade de photons gamma) permet la désexcitation du noyau par l'émission d'énergies discrètes propres au schéma de désintégration de celui-ci (figure 3.2), suivant le principe de la conservation de l'énergie, équation (3.1)

$$E_{\gamma} = E_i - E_f \quad (3.1)$$

Où E_{γ} : l'énergie du photon gamma émis, E_i : l'énergie de l'état initial et E_f : énergie d'état final.

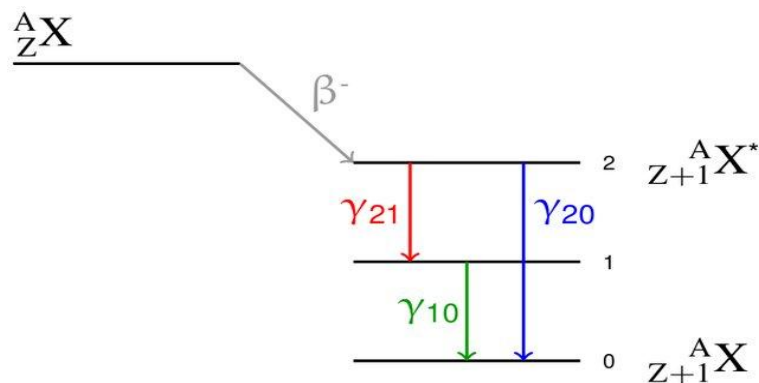


Figure 3.2 : L'émission successive de photons gamma lors de la désexcitation de l'état initial à l'état final [30].

Toutes ces processus nucléaires sont soumis à certaines règles de sélection. Une transition nucléaire est possible si le photon gamma émis possède un moment angulaire total L tel que :

$$|J_i - J_f| \leq L \leq J_i + J_f \quad (3.2)$$

Où J_i et J_f sont respectivement les moments angulaires de l'état initial et final avec $L = \Delta J$. Le moment angulaire total du photon comporte son spin intrinsèque ainsi que son moment orbital. Comme le photon est un boson, on a donc un spin égal à 1, ce qui interdit la transition $L = \Delta J = 0$.

La multipolarité du photon gamma est donnée par son moment angulaire total. Ainsi, selon la conservation, la parité du photon est donnée par la relation (3.3) :

$$\pi_\gamma = \pi_i \pi_f = (-1)^{\Delta L} \quad (3.3)$$

Avec, π_γ : la parité du photon gamma, π_i et π_f : la parité des états initial et final, et ΔL : la multipolarité. Il existe deux possibilités de transitions nucléaires, de nature multipolaire électrique (EL) et de nature multipolaire magnétique (ML).

Une transition multipolaire électrique a une valeur opposée de la parité à celle d'une transition multipolaire magnétique pour une même multipolarité ΔL [31]. La transition est dite : polaire électrique si : $\pi_\gamma = (-1)^{\Delta L}$, et polaire magnétique si $\pi_\gamma = (-1)^{\Delta L+1} = -(-1)^{\Delta L}$.

3.4 Interactions gamma-matière

Les interactions entre les photons gamma et la matière forment des produits secondaires tels que d'autres photons X et gamma ou électrons, qui à leur tour interagissent avec le milieu. C'est lors de l'interaction entre les électrons secondaires et le matériau détecteur que ces photons gamma peuvent être identifiés. Plusieurs interactions sont possibles, en fonction de l'énergie du photon incident mais aussi du numéro atomique du matériau qui le traverse. Les interactions principales sont l'effet photoélectrique, la diffusion Compton et la matérialisation e^+/e^- (création de paire) comme indiqué sur la figure 3.3.

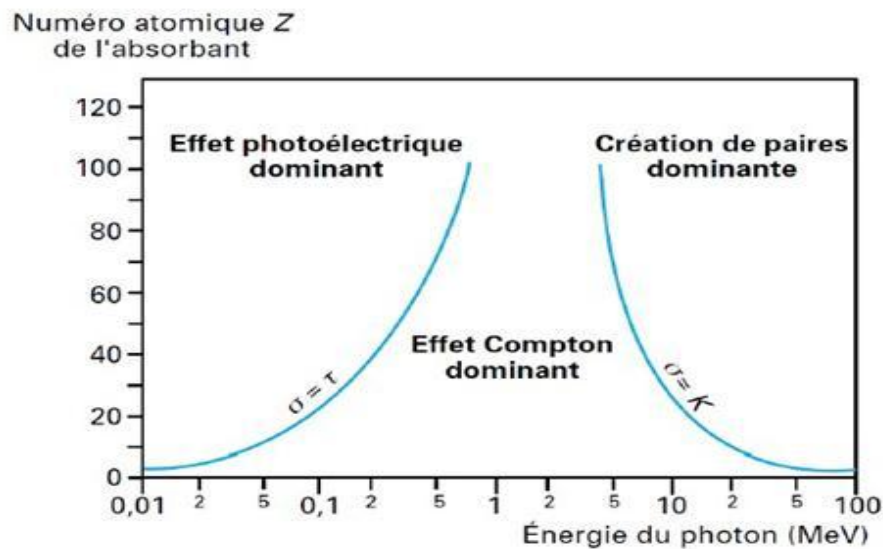


Figure 3.3 : Prédominance des interactions photons-matière en fonction de l'énergie du photon en MeV et du numéro atomique, Z , du matériau.

3.4.1 Effet photoélectrique

Il s'agit d'un mécanisme d'absorption totale dans lequel les photons incidents transfèrent complètement et rapidement leur énergie et permettent l'éjection d'électrons profonds (électrons fortement liés). Ainsi les photons disparaissent, les ions se créent, les photoélectrons apparaissent, et selon le mécanisme, les photoélectrons sont arrachés à leurs orbites. Les photoélectrons sont émis avec une énergie cinétique E_e égale au photon incident E_γ moins son énergie de liaison E_l avec l'atome intermédiaire, (figure 3.4).

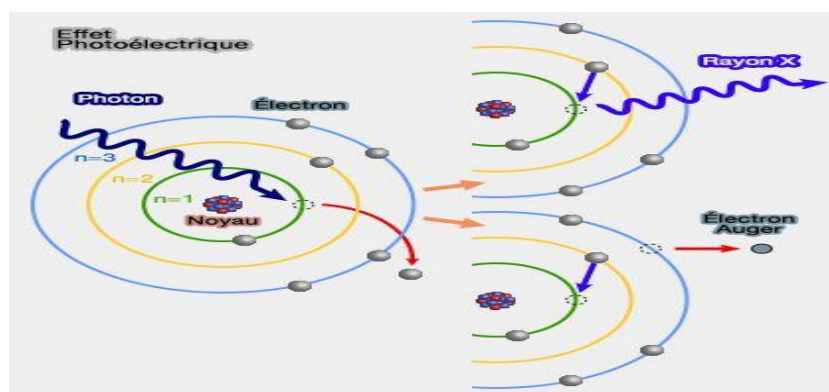


Figure 3.4 : Schéma représente l'effet photoélectrique.

La section efficace, pour la couche K est de la forme:

$$\sigma_k = \frac{8\pi r_0^2}{3} \alpha^4 Z^5 4\sqrt{2} \left(\frac{E_0}{E_\gamma} \right)^{7/2} \quad (3.4)$$

$E_0 = m_0 c^2$ est l'énergie au repos de l'électron,

$E_\gamma = h\nu$ est l'énergie du photon incident,

$r_0 = 2,818$ fm est le rayon classique de l'électron,

$\alpha = 1/137$ est la constante de la structure fine,

Z = Numéro atomique de l'absorbant.

D'une façon générale, et quelque que soit la couche, on peut estimer cette section efficace comme suit.

$$\sigma \approx K \frac{Z^{4,35}}{E_\gamma^3} \quad (3.5)$$

Pour un élément donné, le processus de l'effet photoélectrique diminue lorsque l'énergie du photon incident augmente.

3.4.2 Effet Compton

L'effet Compton est une diffusion inélastique entre les photons gamma et les électrons. Les électrons affectés par ce phénomène sont des électrons de valence, considérés libres car leurs énergies de liaison de plusieurs eV sont négligeables devant l'énergie du photon gamma incident [32]. Tout ou partie de ce rayonnement gamma est transférée à l'un de ces électrons. Les photons sont alors diffusés par déviation angulaire après perte d'énergie (figure 3. 5).

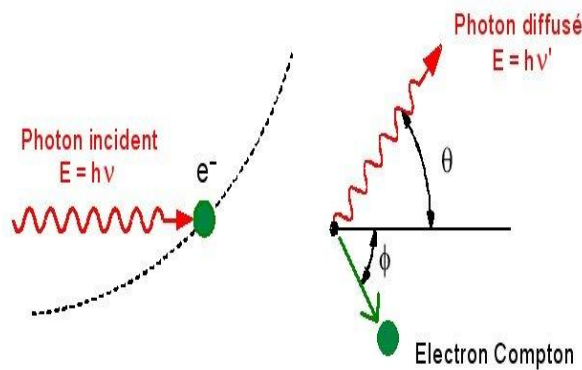


Figure 3.5 : Effet Compton

L'étude cinématique de ce processus nous donne la relation qui lie l'énergie du photon incident E_γ et du photon Compton E'_γ diffusé à l'angle θ .

$$E'_\gamma = \frac{E_\gamma}{1 + \varepsilon(1 - \cos\theta)} \quad (3.6)$$

Avec $\varepsilon = \frac{E_\gamma}{E_0}$,

3.4.3 Matérialisation e^+/e^-

Lorsque l'énergie du photon γ est supérieure à deux fois la masse de l'électron au repos (1,022 MeV) la création de paire ($\gamma \rightarrow e^+, e^-$) devient possible. Ce processus est la matérialisation de l'énergie du photon lorsqu'il interagit avec le champ électromagnétique du noyau atomique. Ce type d'interaction reste négligeable à 1,5 MeV, il devient important à partir de 2 MeV, et dominant au-delà de 10 MeV. C'est une réaction à seuil, et la présence du champ électromagnétique du noyau atomique (ou de l'électron) est nécessaire pour la conservation de la quantité de mouvement.

Peu de temps après la matérialisation, les positrons s'annihilent lorsqu'ils rencontrent un électron intermédiaire, produisant les plus souvent deux photons gamma de 511 keV chacun. Ces photons vont à leur tour pouvoir interagir avec le milieu (figure 3.6).

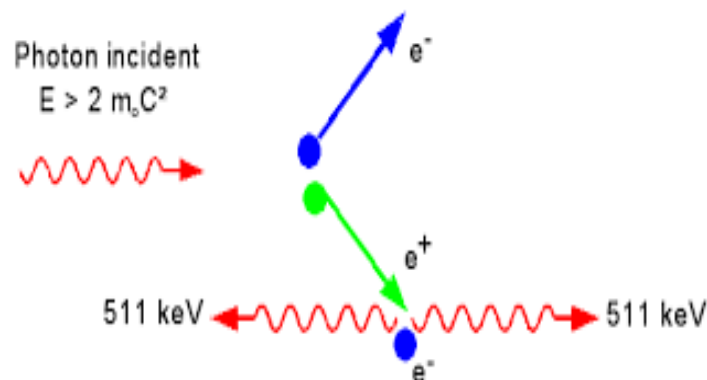


Figure 3.6 : Création de paires

3.5 Section efficace totale d'interaction

La probabilité qu'un photon incident dépose une partie ou la totalité de son énergie dans une substance par un processus donné peut être exprimée par la section efficace, exprimé en cm^2 ou barns ($1 \text{ barn} = 10^{-24} \text{ cm}^2$). La section efficace de chaque mode d'interaction dépend de l'énergie du photon incident et du numéro atomique Z du matériau traversant. La figure 3.7, représente les phénomènes photoélectriques, Compton et création des paires, ils sont générés en fonction de la probabilité et de l'énergie du photon incident. La section efficace microscopique totale σ_T (en barn) rassemble les différents processus d'interaction entre photon et matière telle que :

$$\sigma_T = \sigma (\text{photoélectrique}) + \sigma (\text{Compton}) + \sigma (\text{paire}) \quad (3.7)$$

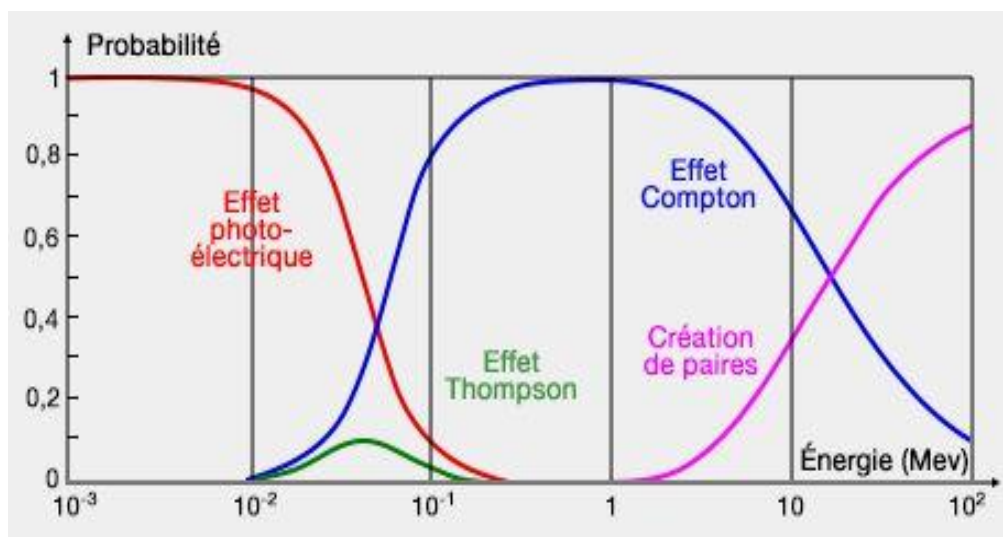


Figure 3.7 : Probabilités des trois processus.

3.6 Atténuation des photons gamma et libre parcours moyen

L'atténuation est la réduction de l'intensité d'un faisceau de photons lorsqu'il traverse un milieu. Elle suit la loi exponentielle décroissante entre le nombre de photons incidents I_0 et le nombre de photons transmis I à travers un milieu d'épaisseur x .

$$I(x) = I_0 e^{-\mu x} \quad (3.8)$$

La partie exponentielle représente la fraction de photons qui n'interagissent pas dans le milieu, on parle du facteur de transmission. μ : c'est le coefficient d'atténuation linéique qui dépend de

l'énergie du photon et de la nature du milieu. Il est lié à la section efficace totale d'interaction σ_T . On voit ici la relation entre la désintégration des photons dans la matière et la section efficace de la matière des différents types d'interaction, pouvant s'écrire selon l'équation suivante (3.5) [32]:

$$\mu_T = n \cdot \sigma_T = \frac{\rho N_A}{M} \sigma_T \quad (3.9)$$

μ_T : Coefficient d'atténuation linéique total (cm^{-1}), où :

$$\mu_T = \mu \text{ (photoélectrique)} + \mu \text{ (Compton)} + \mu \text{ (paire)} \quad (3.10)$$

n : Nombre d'atomes par unité de volume (cm^{-3}),

ρ : Masse volumique (g.cm^{-3}),

N_A : Nombre d'Avogadro (mol^{-1}),

M : Masse molaire (g.mol^{-1})

σ_T section efficace microscopique totale (en barn)

On définit le libre parcours moyen λ des photons dans le milieu par :

$$\lambda = \frac{1}{\mu} \quad (3.11)$$

En pratique, notamment en radioprotection, on utilise la moitié de l'épaisseur de la couche d'atténuation (couche demi-atténuation) ou épaisseur moitié $x_{\frac{1}{2}}$ c'est-à-dire l'épaisseur du matériau nécessaire pour atténuer d'un facteur 2 l'intensité initiale des photons [32].

$$x_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{\mu} \quad \text{Et} \quad I \left(n x_{\frac{1}{2}} \right) = \frac{I_0}{2^n} \quad (3.12)$$

Aussi, la couche déci-atténuation ou épaisseur dixième $x_{\frac{1}{10}}$ est définie de la même manière, l'épaisseur de matériau nécessaire pour atténuer l'intensité d'un facteur 10 :

$$x_{\frac{1}{10}} = \frac{\ln 10}{\mu} \quad \text{Et} \quad I \left(n x_{\frac{1}{10}} \right) = \frac{I_0}{10^n} \quad (3.13)$$

D'après ces deux grandeurs :

$$\mu = \frac{\ln 2}{x_{\frac{1}{2}}} = \frac{\ln 10}{x_{\frac{1}{10}}} \quad (3.14)$$

Pour des photons d'énergies comprises entre 1 et 3 MeV, on peut estimer la couche déci-atténuation $x_{\frac{1}{10}}$ en cm :

$$x_{\frac{1}{10}} \approx \frac{35}{\rho} \quad (3.15)$$

Où, ρ est la masse volumique du milieu ralentisseur en g cm^{-3} donc les valeurs des coefficients massiques μ/ρ exprimées en $\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$ et sont disponibles dans la littérature [33].

La figure 3.8 présente les atténuations dans un matériau fréquemment utilisé en spectrométrie gamma, à savoir le plomb (blindage). On remarque les différentes discontinuités d'absorption, liées aux énergies de liaison des électrons : K_{edge} à 85 keV et L_{edge} autour de 12 keV.

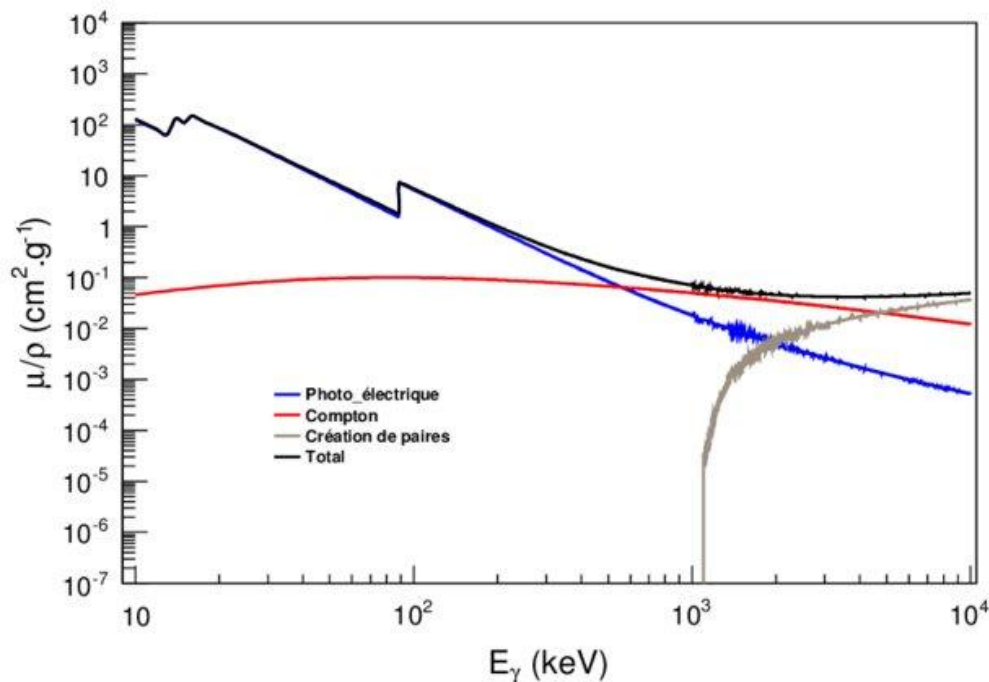


Figure 3.8 : Coefficients massiques d'atténuation totale et partielle pour le plomb [34].

3.7 Technique spectrométrique de détection

La spectrométrie gamma est une technique d'analyse très précise dont l'objectif est d'identifier et de quantifier les radioéléments naturels et/ou artificiels émetteurs de rayonnements gamma présents dans l'échantillon à analyser. Elle permet d'identifier les éléments radioactifs dans un dosage en une seule mesure.

3.7.1 Types de détecteurs gamma

Le principe de la détection des rayonnements repose sur la mesure (partielle ou totale) de l'énergie transférée au matériau sensible par un mécanisme d'ionisation considéré auparavant. En spectroscopie gamma, les deux principaux détecteurs utilisés sont des scintillateurs et des semi-conducteurs.

a. Détecteurs à scintillations

Les premiers détecteurs pour la spectroscopie gamma ont été des scintillateurs. Ces détecteurs sont basés sur le principe de l'excitation et de la désexcitation. Lorsque le rayonnement gamma rencontre le matériau de scintillation, les molécules qui composent le scintillateur entrent dans un état excité, puis par désexcitation émettent des photons fluorescents ou phosphorescents.

Le scintillateur est relativement transparent, son spectre d'émission étant l'une de ses principales propriétés utilisées dans la détection des particules. Les photons de luminescence sont collectés à travers un tube photomultiplicateur. Cela leur permettra d'être convertis en signaux électriques utilisables. Pour cet effet, il se compose de plusieurs éléments qui conduisent à cette conversion, une photocathode, une électrode de focalisation, une série de dynodes et une anode [35]. Il existe deux grandes classes de scintillateurs, organiques et inorganiques (minéraux). Le type de scintillateur le plus couramment utilisé pour les mesures est l'iodure de sodium (NaI).

b. Détecteurs à semi-conducteurs

Ils sont basés sur l'ionisation des atomes dans le milieu du détecteur suite au dépôt d'énergie des photons gamma. Comme leur interaction aboutit à la génération de porteurs de charge (paires électron-trou) au sein du semi-conducteur. Ces charges sont alors mobilisées par le champ électrique dans la zone de déplétion, produit par une alimentation continue haute tension de plusieurs milliers de volts, résultant en un courant.

Par rapport à d'autres types de compteurs, les détecteurs à semi-conducteurs combinent de nombreux avantages bien connus tels que leur linéarité, leur bonne résolution, vitesse et possibilité de modifier facilement la taille de la zone sensible et de distinguer différents types de particules. Plus de deux douzaines de semi-conducteurs sont disponibles pour la détection de particules ionisantes. Parmi les semi-conducteurs les plus couramment utilisés, le germanium possède la bande interdite la plus étroite ($E_g = 0.66$ eV) et permet de créer le plus grand nombre de porteurs de charge pour un dépôt d'énergie donné, minimisant ainsi les fluctuations statistiques dans la mesure. De plus, le germanium est probablement le seul qui permette de l'utilisation de volumes importants (plusieurs centaines de cm^3). Sa densité élevée

et son numéro atomique en font le semi-conducteur le plus approprié pour détecter les rayonnements ionisants avec des énergies allant de 10 keV à 10 MeV.

Les détecteurs au germanium sont disponibles en trois configurations géométriques : Planaire, coaxiale et puits (figure 3.9). Chacune de ces configurations est adaptée à un type d'échantillon et à un élément radioactif donné [36,37].

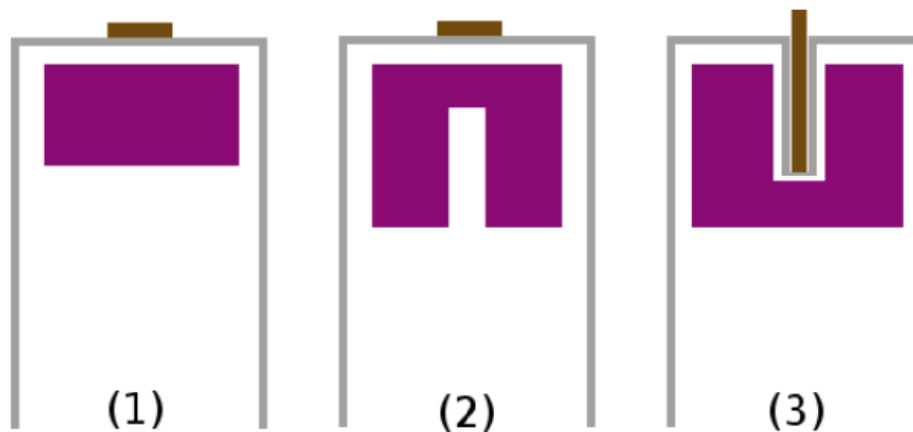


Figure. 3.9 : Les différentes configurations géométriques des détecteurs germanium [38]

La géométrie planaire (figure 3.9, 1) permet au détecteur de répondre aux basses énergies (de 1 keV à 1 MeV). C'est cette configuration où la résolution est la meilleure. L'épaisseur du volume actif peut atteindre 1 ou 2 cm, ce qui donne un volume de 10 à 30 cm³, ce qui est relativement faible (tableau 3.1).

La géométrie coaxiale (figure 3.9, 2) permet de contourner les problèmes de volume. Pour cette géométrie, le volume de détection effectif est significativement augmenté à 750 cm³. En revanche, la réponse énergétique se déplace vers des énergies plus élevées : de 10 keV à 10 MeV. De plus, la résolution est moins bonne que celle de la géométrie plane (tableau 3.1).

La géométrie puits (figure 3.9, 3) la réponse du détecteur est dans la même gamme d'énergie que la géométrie coaxiale, mais comme l'échantillon est introduit dans le détecteur, son efficacité de détection est fortement améliorée. Par contre un détecteur puits possède une mauvaise résolution aux basses énergies par rapport à la géométrie coaxiale, mais meilleure résolution aux hautes énergies [37,38].

Energie (keV)	Résolution (en keV)		
	Planaire (1)	Coaxiale (2)	Puits (3)
122	0,65	0,80	1,20
1332	2,00	3,40	2,00

Tableau 3.1 : Résolution (en keV) d'un détecteur germanium dans les trois configurations.

3.7.2 Electronique d'acquisition

En spectrométrie γ , les signaux fournis par un détecteur sont traités par différents modules électroniques pour donner un spectre de rayons gamma des radioéléments analysés. Le rôle de ces modules est d'assurer l'amplification, la mise en forme et l'acquisition du signal délivré par le détecteur. L'ensemble de ces éléments est schématisé sur la figure 3.10.

Une chaîne de spectrométrie gamma comporte les équipements suivants :

- **Un détecteur** dans un château de plomb.
- **Une haute tension (HT)** permet la polarisation en inverse du semi-conducteur (augmentation de la zone de déplétion).
- **Le préamplificateur** de charge qui est lié physiquement au détecteur, pour diminuer le bruit électronique et pour assurer un couplage optimal entre le détecteur et l'amplificateur.
- **Un amplificateur** est placé à la suite du préamplificateur pour réaliser deux tâches essentielles : la mise en forme du signal pour améliorer les paramètres tels que temps de résolution, résolution en énergie, rapport signal sur bruit, et pour pouvoir traiter les signaux dans les modules électroniques et pour amplifier les amplitudes des signaux avec un gain donné.

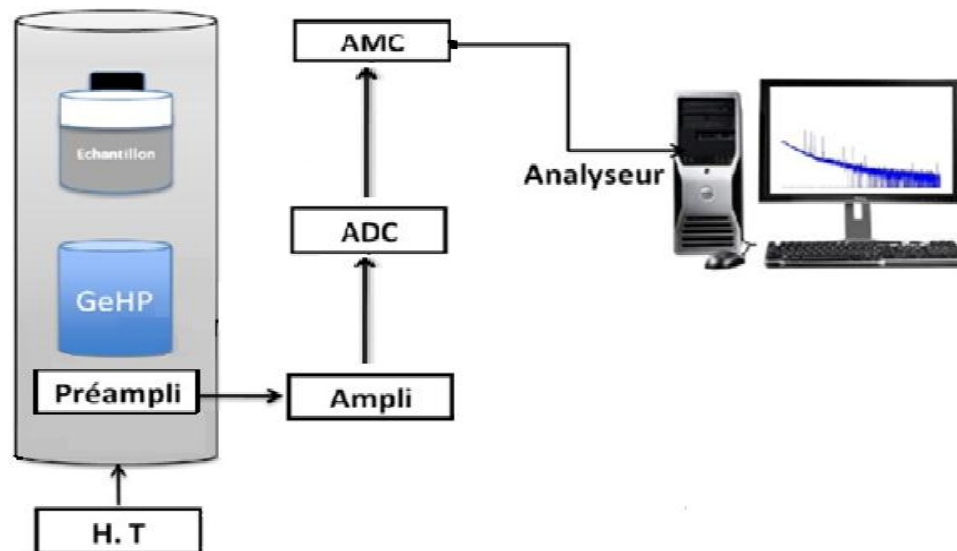


Figure 3.10 : Electronique d'acquisition.

- **Convertisseur analogique-numérique (ADC)** qui transforme l'amplitude du signal analogique fourni par l'amplificateur en un nombre qui est alors proportionnel à l'énergie déposée dans le cristal.
- **Analyseur** pour convertir la hauteur de l'impulsion en une valeur de canal du spectre en énergie. Il permet d'obtenir un histogramme en temps réel dans lequel l'énergie déposée dans le cristal est reliée au numéro de canal. Avec le développement technologique, des systèmes d'analyseur multicanaux (MCA) de haute performance sont conçus aujourd'hui en utilisant la technologie DSP (Digital Signal Processing) plutôt que les méthodes analogiques conventionnelles.
- **PC d'acquisition**, associé à un analyseur, enregistre l'énergie de l'événement incrémentant le canal correspondant. Un spectre est ainsi collecté et analysé par le logiciel GENIE 2000, dans notre cas.

Pour fonctionner, le détecteur doit être polarisé par une alimentation haute tension. Il subit directement l'ionisation par des rayonnements incidents en mettant en mouvement des paires d'électron-trou. Ces paires de charges sont en fonction de leurs signes attirées aux bornes du milieu détecteur polarisé par l'alimentation électrique, un courant électrique (sous forme d'impulsion) prend donc naissance. Ce signal, issu du détecteur, est par la suite mis en forme par un préamplificateur pour être ensuite exploitable dans l'ensemble de la chaîne de mesure qui se compose d'un amplificateur suivi d'un système d'analyse en amplitude des impulsions.

Tous les éléments qui composent une chaîne de détection et qui contribuent à la proportionnalité entre l'énergie cédée et l'impulsion finale doivent être remarquablement stables et linéaires [37,38].

3.8 La sensibilité de spectrométrie gamma et l'effet de matrice

Pratiquement, les mesures par spectrométrie γ posent des problèmes dont la solution dépend étroitement de l'activité mesurée et de l'utilisation ultérieure des résultats. C'est le cas des échantillons avec des faibles activités comme les mesures environnementales qui nécessitent une plus grande masse et une petite distance entre le détecteur et la source.

3.8.1 Problème de géométrie

Une source radioactive émettant des particules de manière isotrope, seules sont enregistrées celles qui se trouvent dans l'angle solide sous lequel le détecteur « voit la source ». Ce facteur, négligeable lorsqu'il s'agit de fortes activités, devient très important lorsque l'on est en présence d'activités, très faible, voisine du bruit de fond des appareils utilisés. Il est donc nécessaire de veiller à se placer dans des conditions de géométrie les plus favorables possibles; des corrections sont éventuellement apportées au résultat. De même il faut, lors des opérations d'étalonnage, s'assurer que les conditions sont rigoureusement identiques pour la source et l'échantillon à mesurer [38].

3.8.2 Pertes de comptage

Le temps mort est l'intervalle de temps entre le moment où une impulsion de comptage est déclenchée et celui où l'impulsion suivante peut apparaître. On le retrouve dans tous les cas de dispositifs de détection quel que soit le type de détecteur utilisé. Ce temps mort, en réalité conditionné à l'activité maximale que le détecteur peut enregistrer sans perte de comptage trop important. Il dépend aussi de l'activité de la source ainsi que de la proximité source-détecteur

3.8.3 Effet de matrice

L'étalonnage de l'efficacité du détecteur en fonction des pics d'absorption totale (Full Energy Peak Efficiency) représente un sujet d'intérêt considérable, qui est toujours nécessaires pour atteindre des mesures précises en spectrométrie gamma. La fonction d'efficacité doit être

déterminée théoriquement avec une source d'étalonnage similaire à l'échantillon à analyser en géométrie et en composition pour avoir les mêmes effets de matrice tels que l'influence de la densité. Mais pour améliorer la précision, d'autres corrections doivent être effectuées telles que l'auto-absorption, les effets de la densité et la hauteur de remplissage de l'échantillon [37].

a. Pic-somme

L'augmentation d'angle solide améliore la sensibilité du détecteur aux rayonnements X et γ de faible énergie, mais a comme conséquence l'apparition du phénomène de pic-somme (PS). Il s'agit de la détection simultanée de deux photons voire plus émis en cascade. Il concerne les niveaux excités qui ont une durée de vie inférieure à la résolution en temps du détecteur.

b. Auto-absorption

L'auto-absorption est un facteur déterminant en spectrométrie γ . Il se manifeste par des pertes d'impulsions et la sous-estimation de l'efficacité pour un rayonnement γ d'une énergie donnée. Il dépend de l'énergie incidente, de la densité de l'échantillon, de son volume et du nombre atomique Z du milieu (matrice). Il concerne les échantillons qui ont des propriétés différentes de celles de l'étalon.

3.8.4 Analyse de spectres

Le spectre gamma reflète les différents processus d'interaction entre les photons gamma et le milieu de détection, le cristal de germanium mais aussi les matériaux qui l'entourent.

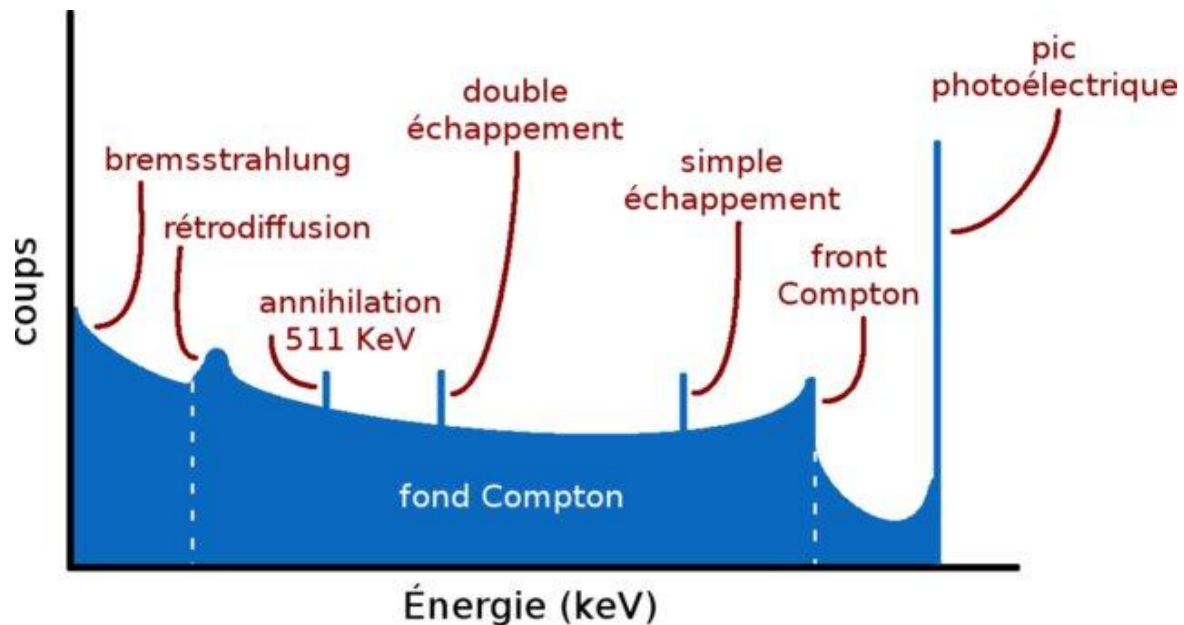


Figure 3.11 : Spectre gamma type.

La figure 3.11, représente schématiquement un spectre gamma où la grande majorité de ces processus sont représentés. La source représentée est mono-énergétique, émet des photons d'une énergie supérieure à 1022 keV, après étalonnage en énergie.

Le pic photoélectrique ou pic d'absorption totale, correspond à l'énergie totale déposée sur la partie sensible du détecteur, soit par effet photoélectrique, soit par une combinaison de trois procédés. C'est à partir de ce pic qu'il est possible d'identifier les radioéléments présents dans les échantillons grâce à leur énergie caractéristique.

Le fond Compton est un continuum d'énergie, correspondant à des transferts partiels de l'énergie des photons incidents dans le détecteur via une diffusion Compton. Il s'étale entre le pic de rétrodiffusion ($\theta = 180^\circ$, transfert maximum à l'électron Compton) et le pic photoélectrique ($\theta = 0^\circ$, sans transfert d'énergie).

Le pic d'annihilation correspond au phénomène d'annihilation, positionné à une énergie $E = 511 \text{ keV}$ correspond à la détection d'un photon provenant de l'annihilation d'un positron avec un électron du milieu traversé.

Pic de rétrodiffusion correspond à la rétrodiffusion des photons dans le milieu environnant la partie active du détecteur.

Les pics de simple et double échappement, positionnés respectivement aux énergies $E_\gamma = E_{\text{source}} - 511 \text{ keV}$ et $E_\gamma = E_{\text{source}} - 2 \times 511 \text{ keV}$. Ils sont causés par un photon γ primaire subissant une matérialisation en une paire électron-positron.

Pour l'analyse d'échantillons environnementaux contenant plusieurs éléments radioactifs, le spectre obtenu est un ensemble de pics dans la distribution d'énergie. Chaque énergie du pic correspond à l'énergie du photon incident, ce qui permet d'identifier les éléments radioactifs qui émettent des rayons gamma. La région du pic est alors proportionnelle à l'activité.

Un détecteur de spectrométrie gamma basé sur deux concepts. Ils sont le rendement de détection et la résolution en énergie. Une détermination qualitative et quantitative des radionucléides présents dans un échantillon est possible après un étalonnage en énergie pour une analyse qualitative, alors que l'étalonnage en efficacité est nécessaire pour l'analyse quantitative [39].

3.8.5 Analyse qualitative

La résolution en énergie est la détermination de la capacité d'un détecteur à séparer des raies voisines dans le spectre. Pour un pic sous forme d'une distribution gaussienne, elle tient compte de sa largeur à mi-hauteur (FWHM=Full Width at Half Maximum), E exprimé en keV (figure 3.12). La résolution est liée à l'écart-type σ de la distribution, comme indiquée dans l'équation (3. 16) :

$$FWHM = \sigma \sqrt{8 \ln 2} = 2,355 \sigma \quad (3.16)$$

La résolution relative R qu'exprimée en (%) est d'usage de définir comme étant le rapport de la résolution FWHM à l'énergie du pic (Équation 3. 17) :

$$R(E) = \frac{FWHM}{E} \quad (3.17)$$

La résolution FWHM varie avec l'énergie des photons gamma. Pour les scintillateurs ou les détecteurs à semi-conducteurs, la résolution est la somme de plusieurs contributions comme la fluctuation statistique, le bruit électronique de l'ensemble de la chaîne de détection.

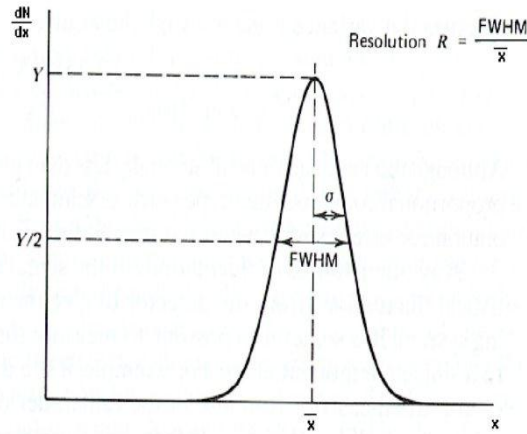


Figure 3.12 : Définition de la résolution d'un détecteur.

3.9 Analyse quantitative

La mesure d'activité de chaque radionucléide dépend par la connaissance préalable de l'efficacité de détection. Le rendement est souvent exprimé en pourcentage du nombre de rayonnements incidents. Il dépend de la réponse de la chaîne électronique et de deux sous-ensembles, l'efficacité intrinsèque du détecteur et l'efficacité absolue. On peut les définir par :

$$\epsilon_{\text{abs}} = \frac{\text{nombre d'impulsions comptés}}{\text{nombre de rayonnements émis par la source}} \quad (3.18)$$

Et

$$\epsilon_{\text{int}} = \frac{\text{nombre d'événement enregistrés}}{\text{nombre de particules arrivant sur le détecteur}} \quad (3.19)$$

L'efficacité absolue (ϵ_{abs}) dépend des propriétés du détecteur comme la géométrie et la probabilité de l'interaction de photon dans le détecteur, tandis que l'efficacité intrinsèque (ϵ_{int}) dépend du type de radiation, de son énergie et du matériau constituant le détecteur. La relation entre ces deux efficacités exprimées par l'équation (3.20):

$$\epsilon_{\text{abs}} = \frac{\Omega}{4\pi} \epsilon_{\text{int}} \quad (3.20)$$

où, Ω est l'angle solide de détection déterminé par la surface du détecteur vue par la source définie comme ponctuelle, (figure 3.13). Elle est donnée par l'équation (3.21) :

$$\Omega = 2\pi \left(1 - \frac{d}{\sqrt{d^2 + r^2}}\right) \quad (3.21)$$

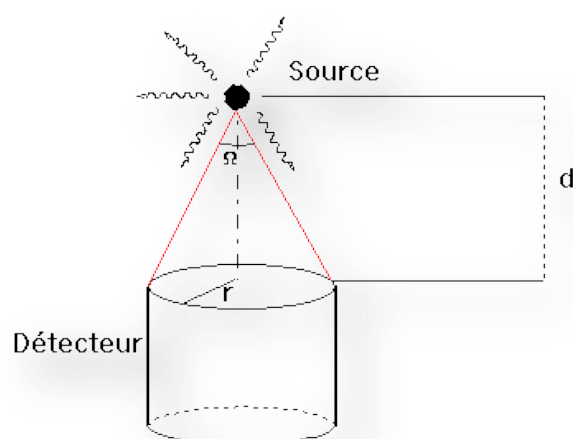


Figure 3.13 : Angle solide de détection.

3.9.1 limite de détection

Pour les mesures environnementales, les niveaux d'activité sont généralement faibles. À des très basses activités, la mesure précise qui exprime effectivement les niveaux d'activités devient très difficile ou presque impossible avec une chaîne de mesure ordinaire. La technique de spectrométrie gamma à l'aide de détecteurs germanium possède de nombreuses caractéristiques avantageuses ayant permis d'effectuer cette sélection, c'est ce qu'on appelle spectrométrie gamma bas bruit de fond.

Le bas bruit de fond signifie que ces spectromètres sont capables de mesurer des niveaux d'activité très faibles, 10^4 à 10^5 fois inférieures à ceux que l'on rencontre généralement dans la nature. A titre d'exemple, les détecteurs Ge peuvent mesurer des activités de l'ordre de quelques mBq kg^{-1} alors que la radioactivité du corps humain est de l'ordre de 50 Bq kg^{-1} pour l'élément ^{40}K .

Dans le cadre des mesures des basses activités, le bruit de fond doit être éliminé ou réduit au plus bas possible de façon à accroître les sensibilités de détection pour pouvoir mesurer des activités à l'ordre de la trace. Sous cet esprit, deux notions caractérisant les techniques de mesures et ayant été formulées par Curie, seuil de détection (SD) et limite de détection (LD), sont toujours utilisées par les laboratoires (figure 3.14) [37-41].

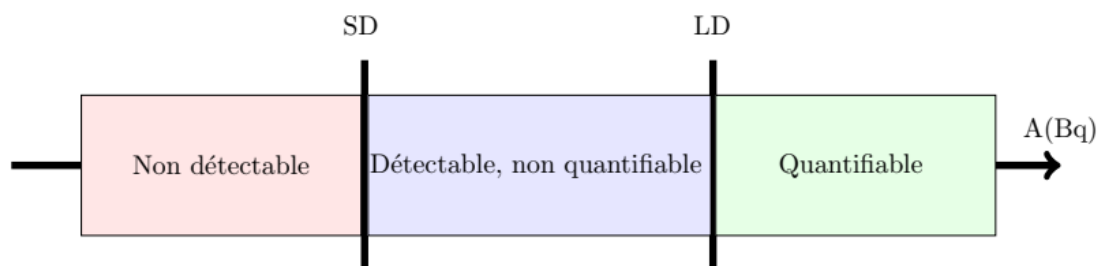


Figure 3.14 : Schéma représentant le seuil de décision SD et la limite de détection LD.

La limite de détection se trouve entre les événements détectables non quantifiables et quantifiables tandis que le seuil de décision est la limite entre les événements non détectables et détectables mais non quantifiables, comme schématisé dans la figure 3.14. Ces deux valeurs sont basées sur la théorie des tests d'hypothèses, où SD est quantifié par la probabilité du premier type de risque (α) et LD est calculé par la probabilité du second type de risque (β). Les détecteurs et les échantillons doivent être protégés du rayonnement terrestre et cosmique par un blindage pour réduire le bruit de fond qu'ils produisent. En général, il suffit de protéger le détecteur par un blindage en plomb ayant un bas bruit de fond (plomb archéologique). A faible radioactivité, il est utile de réduire le radon au sein du blindage en purgeant l'air qui se trouve à l'intérieur. Les radionucléides naturels et leurs produits de désintégration peuvent être répandus, en plus ou moins grande concentration, sur les sols, murs, plafonds et air, ainsi que dans les matériaux de fabrication des détecteurs et des blindages. Afin de réduire le bruit de fond généré par leur présence, deux types de blindage sont généralement utilisés : passif par un château de plomb et actif par des chaînes d'anti-coïncidence NaI(Tl) autour du HPGe ou un anti cosmique [42].

3.9.2 Améliorer la sensibilité de détection

Pour diminuer et corriger l'effet de matrice dans la plupart des laboratoires de radioactivité environnementale, l'efficacité de détection est déterminée en utilisant deux méthodes : la mesure de sources étalon ou la simulation Monte-Carlo.

3.9.3 Méthode à l'aide de sources étalons

L'étalon est une source radioactive de nature et de forme similaires à celles de l'échantillon à analyser. Ils sont référencés par une activité massique ou volumique ou à un taux d'émission de photons des principales raies gamma. Ainsi, dans de nombreux cas, ces conditions ne

peuvent être remplies avec des échantillons radioactifs standard, même s'ils sont disponibles, coûteux et doivent être renouvelés, en particulier lorsque les radionucléides ont des demi-vies courtes.

3.9.4 Méthode numérique par simulation Monte-Carlo

Historiquement la première utilisation connue des méthodes Monte-Carlo date du 18^{ème} siècle, plus précisément de l'année 1777, date à laquelle le Comte de Buffon estima la valeur de π [37]. L'émergence de la méthode Monte-Carlo est historiquement attribuée à Stanislaw Ulam. Ce mathématicien, travailla avec John Von Neumann sur le projet Manhattan relatif aux recherches sur la fabrication de la bombe atomique durant la Seconde Guerre mondiale. Ces travaux consistaient à modéliser les trajectoires des neutrons et des rayons gamma produits par une explosion nucléaire.

En 1946, Ulam proposa la méthode Monte-Carlo. Il profita de l'apparition de l'ordinateur et de sa collaboration avec Von Neumann et Nicholas Metropolis, pour développer des algorithmes Monte-Carlo implémentables, dont l'exécution permet de rendre des problèmes non aléatoires en formes stochastiques pouvant être ainsi traitées facilement par un échantillonnage statistique.

Ce fût Metropolis qui donna le nom de Monte-Carlo à ces méthodes par analogie avec le caractère aléatoire de la roulette du célèbre Casino de Monte-Carlo à Monaco [38]. Après la guerre, grâce au développement de nouveaux moyens informatique, les méthodes de Monte-Carlo permettent notamment l'évaluation d'intégrales multidimensionnelles complexes et la résolution d'équation intégrales pour lesquelles les solutions analytiques faisaient défaut. Il semblerait que la première application de Monte-Carlo concernant le transport de photons ait été réalisée par Hayward et Hubbell en 1954 en générant 67 histoires [37].

Aujourd'hui, l'utilisation de cette méthode a évolué jusqu'au domaine de la physique médicale. Le principe de base d'une simulation Monte Carlo est d'utiliser un nombre aléatoire dans une série d'équations probabilistes décrivant un système. L'idée d'utiliser les simulations aléatoires est directement liée à la complexité des interactions radiatives dans un milieu donné [38].

Cette méthode Monte-Carlo a été appliquée pour réaliser l'étalonnage du dispositif de mesure utilisé, grâce à des simulations de radionucléides présents dans des sources étalons. Pour les

deux méthodes ci-dessous, l'efficacité de détection est calculée à partir des pics d'absorption totaux présents dans le spectre mesuré ou simulé de la source étalon [37,38].

3.10 Étalonnage du dispositif de mesure utilisé

La spectrométrie est une méthode de mesure proportionnelle, et l'étalonnage de l'efficacité du détecteur est généralement effectué à l'aide de sources étalons dont l'activité est déterminée par mesure directe. L'analyse repose sur l'étude des pics d'absorption totale qui sont observés dans le spectre enregistré. Dans les conditions géométriques de la mesure, la relation entre le nombre d'impulsions enregistrées dans un pic et l'activité du radionucléide émettant les photons d'énergie correspondante nécessite la connaissance précise de l'efficacité d'absorption totale pour cette énergie. L'étalonnage expérimental en efficacité conduit à des couples de valeurs discrètes de type $(E, \varepsilon(E))$. La bonne interprétation des spectres relève du bon étalonnage des détecteurs gamma, trois étapes de calibration préalables à toutes mesures sont indispensables pour notre travail, pour notamment identifier et quantifier la concentration des radionucléides inconnus, à savoir : l'étalonnage en énergie, l'étalonnage en efficacité, l'étalonnage de la largeur à mi-hauteur des pics photoélectriques (résolution).

3.10.1 Le standard d'étalonnage (IAEA-447)

Le premier critère pour choisir la source ou l'échantillon standard qui nous permettra d'obtenir notre courbe étalon est la faible incertitude associée aux activités connues des radioéléments qui y sont présents. Pour l'analyse d'échantillons sédimentaires, le laboratoire Chrono-Environnement a choisi le standard de référence IAEA-447 commercialisé par l'Agence Internationale de l'Énergie Atomique (AIEA). Cet étalon est un échantillon de sol de nature organique contenant de la mousse (sol moussu). Ces principales caractéristiques sont les suivantes :

- Commercialisé, en assez grande quantité. Il est alors tout à fait possible de créer n'importe quelle géométrie selon l'échantillon à analyser ;
- Type de sol, ce qui peut se rapprocher au mieux de la nature des échantillons à analyser ;
- Les activités spécifiques des radioéléments sont certifiées.

Le standard IAEA-447 contient les radioéléments naturels tels que les isotopes de ^{235}U et ^{238}U , ^{232}Th ainsi que ^{40}K [43]. Il a accumulé les radioéléments artificiels provenant des

retombées atmosphériques comme ^{137}Cs , ^{241}Am ainsi que les isotopes ^{239}Pu , ^{240}Pu et ^{241}Pu . Ces radionucléides avec leurs pics respectifs (raies gamma caractéristiques) ont été utilisés pour déterminer la courbe d'efficacité expérimentale pour la gamme d'énergies comprise entre 45 et 2615 keV. Bien que ce ne soit pas un standard certifié pour l'étalonnage de nos appareils, le matériau IAEA-447 est utilisé pour l'étalonnage des deux détecteurs présentés dans le chapitre 4, puisque ses caractéristiques physico-chimiques se rapprochent de celles des échantillons sédimentaires, et il contient les radioéléments que l'on peut retrouver dans l'environnement. Seule la géométrie d'étalonnage est différente selon les détecteurs : dans une boîte de Petri pour les détecteurs BEGe et dans un tube pour le détecteur puits DEMON. La figure 3.15 représente le spectre expérimental du standard IAEA-447 mesuré en utilisant le détecteur BEGe pour un temps d'acquisition de 5×10^5 secondes.

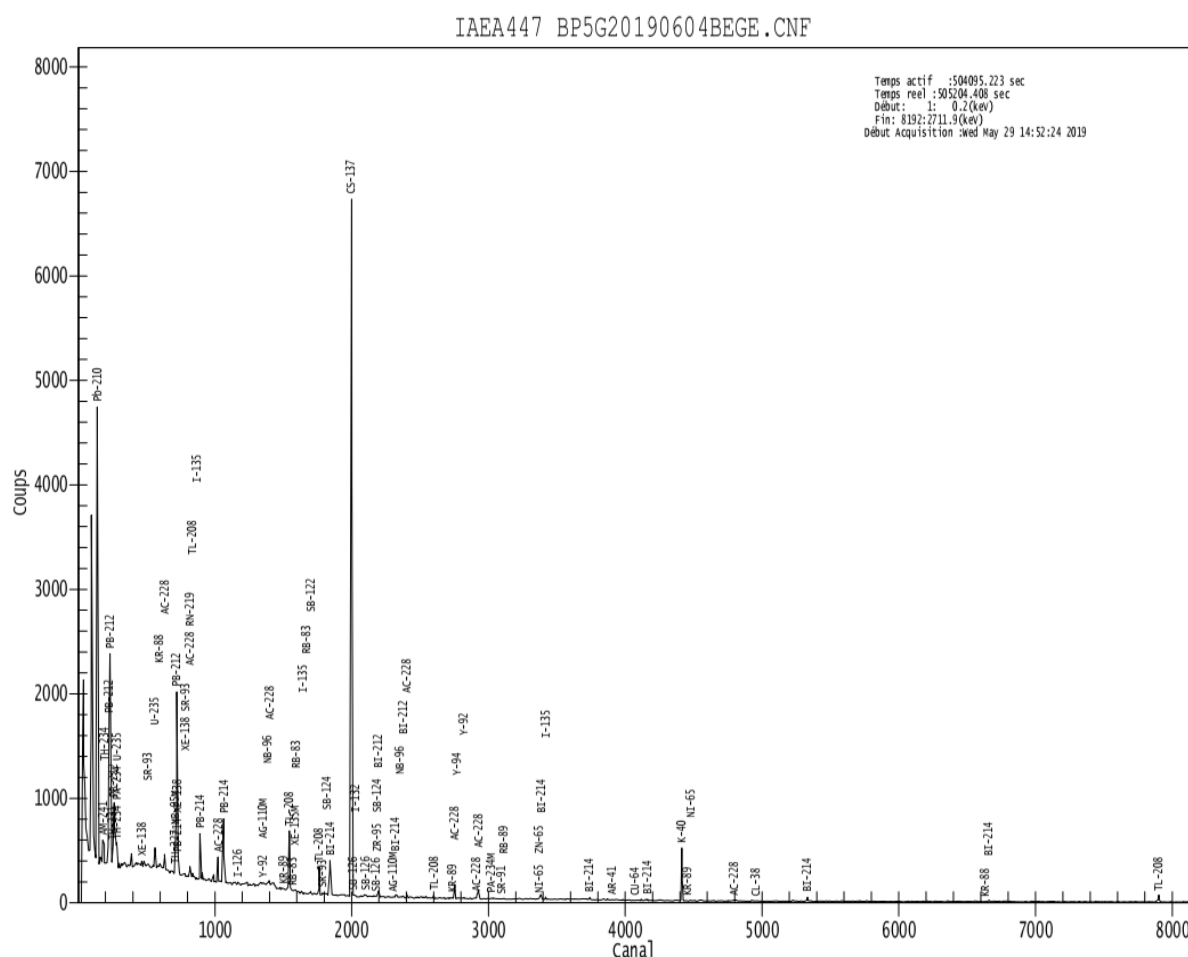


Figure 3.15 : Spectre expérimental du standard de référence IAEA-447.

3.10.2 Etalonnage en énergie

Dans le spectre gamma, chaque canal du spectre correspond à une énergie. La calibration en énergie permet donc de définir un lien entre le numéro de canal, compris entre 1 et 8192, et l'énergie correspondante. Pour ce faire, on utilise une source de référence émettant des énergies gamma bien connues. Pour chaque pic du spectre des sources de référence, on relève le numéro de canal C d'accumulation maximum de coups du pic et on lui associe l'énergie E correspondante. Etant donné que le reste de la chaîne est linéaire, l'approximation est donnée par l'équation (3.22) :

$$E \text{ (kev)} = a_0 + a_1 C + a_2 C^2 + a_3 C^3 + \dots \quad (3.22)$$

Où a_0 , a_1 , a_2 et a_3 sont les coefficients à déterminer et C le canal (position du pic) de l'AMC. Chaque canal est associé à une énergie. Pour augmenter l'ordre du polynôme, un plus grand nombre de points d'étalonnage est nécessaire. Le coefficient a_0 représente le décalage du point de départ par rapport à zéro, a_1 représente le gain et les deux autres coefficients représentent la partie non linéaire de la courbe d'étalonnage. Le spectromètre possède un seuil nécessaire à l'élimination du bruit de fond électronique dont la valeur correspond à l'énergie seuil à analyser. En se limitant au premier ordre, à partir de la pente de la droite d'étalonnage, la source peut être identifiée par le numéro de canal et l'énergie correspondante de ces pics. Les émetteurs gamma peuvent être identifiés à partir d'une bibliothèque qui répertorie les radio-isotopes en fonction de l'énergie. Cet étalonnage en énergie est très important, notamment pour pouvoir utiliser les bibliothèques de données, les radioéléments étant définis à partir des énergies de leurs photons gamma émis.

L'étalonnage en énergie du détecteur BEGe a été réalisé dans un premier temps avec une source ponctuelle de ^{60}Co émettant des photons à 1,17 MeV et 1,33 MeV. Cela a permis de repérer un éventuel décalage en énergie. La calibration complète a ensuite été réalisée avec une source volumique de ^{152}Eu émettrice de photons sur une large gamme d'énergie allant de 120 à 1400 keV. Les canaux et les énergies correspondantes sont reliés par une relation polynomiale de type telle que:

$$E = \sum_{i=0}^n a_i C^i \quad (3.23)$$

Avec E l'énergie du rayonnement gamma, C le numéro du canal correspondant, et a coefficients à déterminer. Cette relation (3.23) peut être donnée directement par le logiciel Génie 2000, ou peut être trouvée manuellement en répertoriant le numéro de canal associée à

son énergie. L'étalonnage réalisé pour les détecteurs du Laboratoire Chrono-Environnement utilisait une relation où ($n = 2$). L'identification des pics se fait à partir des bibliothèques dans Génie 2000 contenant toutes les informations sur les radioéléments (énergie, probabilité d'émission...). La bibliothèque utilisée dans ce travail est Lib-Sédiment NLB qui contient les descendants de ^{238}U , ^{232}Th et l'élément primordial ^{40}K . La figure 3.16 montre la courbe de calibration (droite de calibration) en énergie du détecteur BEGe.

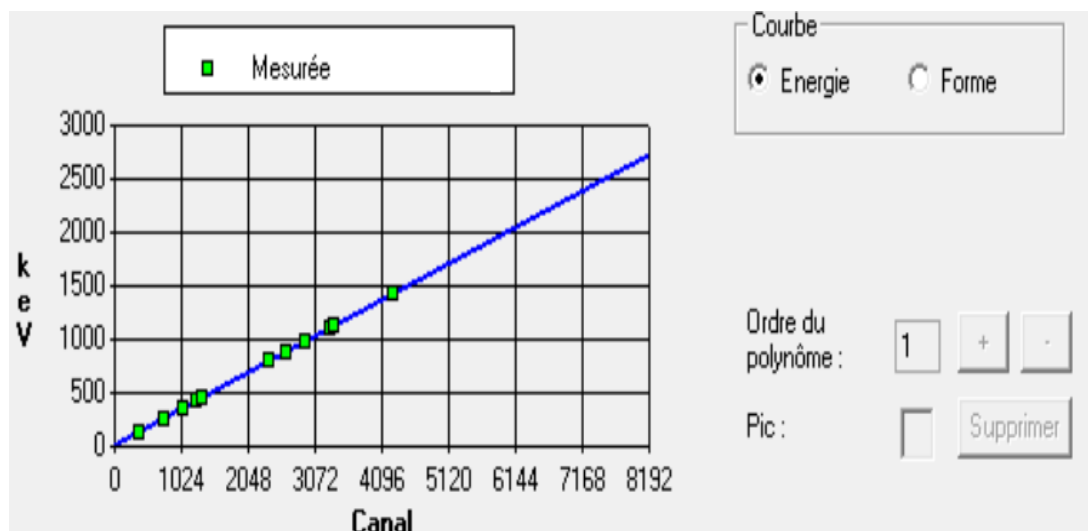


Figure 3.16 : Droite d'étalonnage en énergie donnée par le logiciel Génie 2000.

Cette tâche doit être réalisée avant toute acquisition, sous peine d'obtenir des spectres gamma décalés en énergie. Pour la réaliser, la nature de la source à utiliser n'est pas un critère. Elle peut être volumique, ponctuelle, monoénergétique ou multi-émettrice. La seule condition nécessaire est de connaître parfaitement l'énergie des photons qu'elle délivre.

3.10.3 Etalonnage en efficacité

L'étalonnage en efficacité d'une chaîne de spectrométrie gamma consiste à établir la réponse de ce paramètre en fonction de l'énergie c'est-à-dire qu'il donne le lien entre le nombre de coups relevés sur le spectre et le taux de désintégration des isotopes. L'activité des échantillons reposera sur cet étalonnage, de ce fait s'il y a une erreur sur l'efficacité, celle-ci se reportera inévitablement sur la détermination de l'activité. En général, pour réaliser un étalonnage en efficacité, on doit utiliser des sources étalons qui sont de natures et de formes semblables à celles de l'échantillon à analyser. Elles sont référencées par une activité massique, volumique ou un taux d'émission photonique des principales raies. Une courbe de rendement en fonction de l'énergie est obtenue pour une géométrie et une matrice donnée. À

partir de cette courbe, les efficacités de détection pour les différents pics du spectre de l'échantillon ont été utilisées pour calculer l'activité. Cela dit, si le cas où les échantillons diffèrent de la norme, il est nécessaire de corriger l'efficacité de la matrice et les effets de somme des pics dus aux transformations successives et à l'empilement, (cas des taux de comptage élevés). Pour une énergie E donnée, l'efficacité d'absorption totale peut être déterminée suivant l'équation (3.24) :

$$\varepsilon(E) = \frac{N_{net}(E)}{A(E) I(E) t} \quad (3.24)$$

Deux fonctions sont souvent utilisées en spectrométrie pour le calcul de l'efficacité à partir de la courbe d'étalonnage en efficacité. Elles sont basées sur le logarithme de l'efficacité fonction polynôme soit du logarithmique de l'énergie, soit de l'inverse de l'énergie (équation 3.25)

$$Apolog : \ln[\varepsilon(E_i)] = \sum_j a_i \ln(E_i)^j \quad (3.25)$$

$$Apocope : \ln[\varepsilon(E_i)] = \sum_j a_i \ln(E_i)^{-j}$$

L'incertitude associée à cette efficacité est donnée par la formule suivante :

$$\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon} = \frac{\Delta A}{A} + \frac{\Delta N}{N} + \frac{\Delta I}{I} + \frac{\Delta t}{t} \quad (3.26)$$

L'ajustement utilisé dans le cadre de cette étude est une fonction polynômiale (fonction Apolog) d'ordre 4 réalisée sur les valeurs logarithmiques des efficacités, avec la forme suivante :

$$\ln \varepsilon = a_0 + a_1 \ln E + a_2 \ln E^2 + a_3 \ln E^3 + a_4 \ln E^4 \dots \dots \dots (3.27)$$

Les coefficients a_i ont permis de retrouver l'efficacité de détection pour n'importe quelle énergie trouvée dans le spectre et le choix ($n = 4$) est l'ordre adéquat qui regroupe les meilleurs paramètres statistiques tels que le facteur de confiance et le résidu, qui doit être le plus petit dans le sens de la méthode des moindres carrés. Les figures 3.17 et 3.18 représentent les courbes d'étalonnage en efficacité expérimentale pour le standard de référence IAEA-447 par le détecteur DEMON et BEGe, respectivement. L'analyse des spectres est faite à l'aide du logiciel Genie 2000.

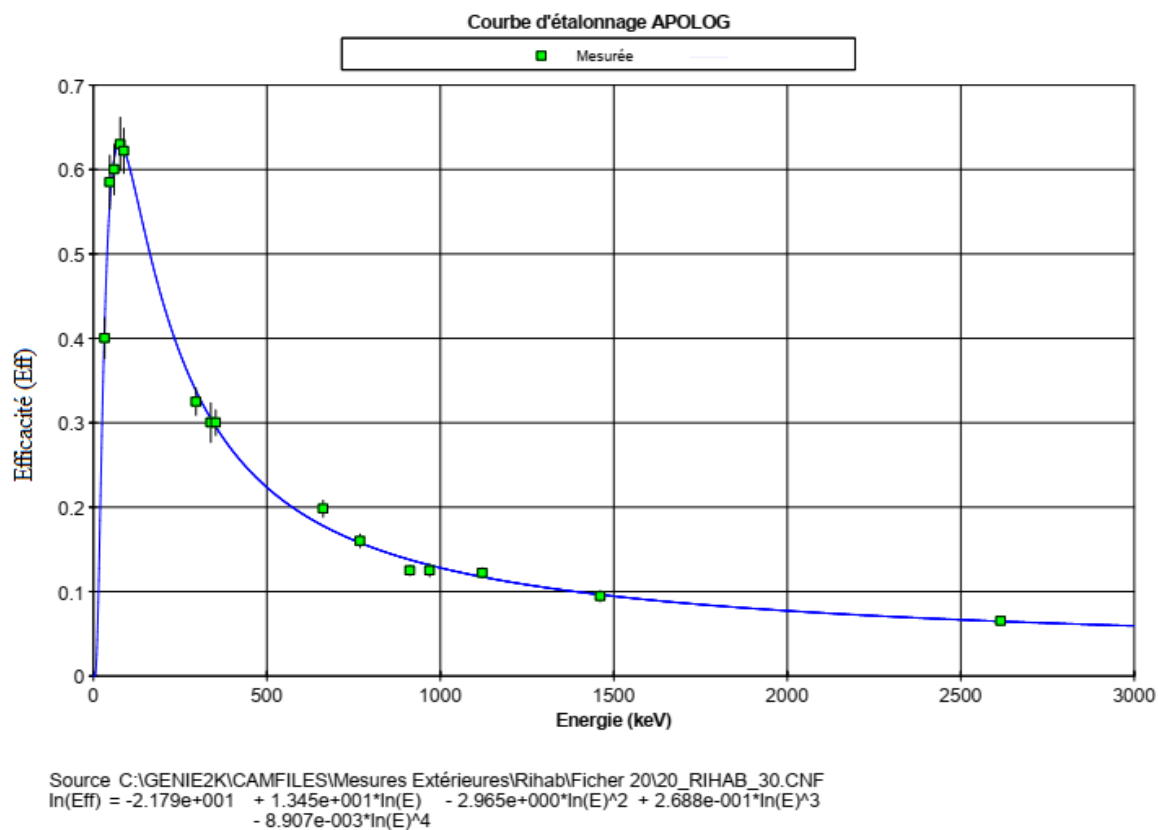


Figure 3.17 : Courbe d'étalonnage en efficacité expérimentale pour le détecteur DEMON.

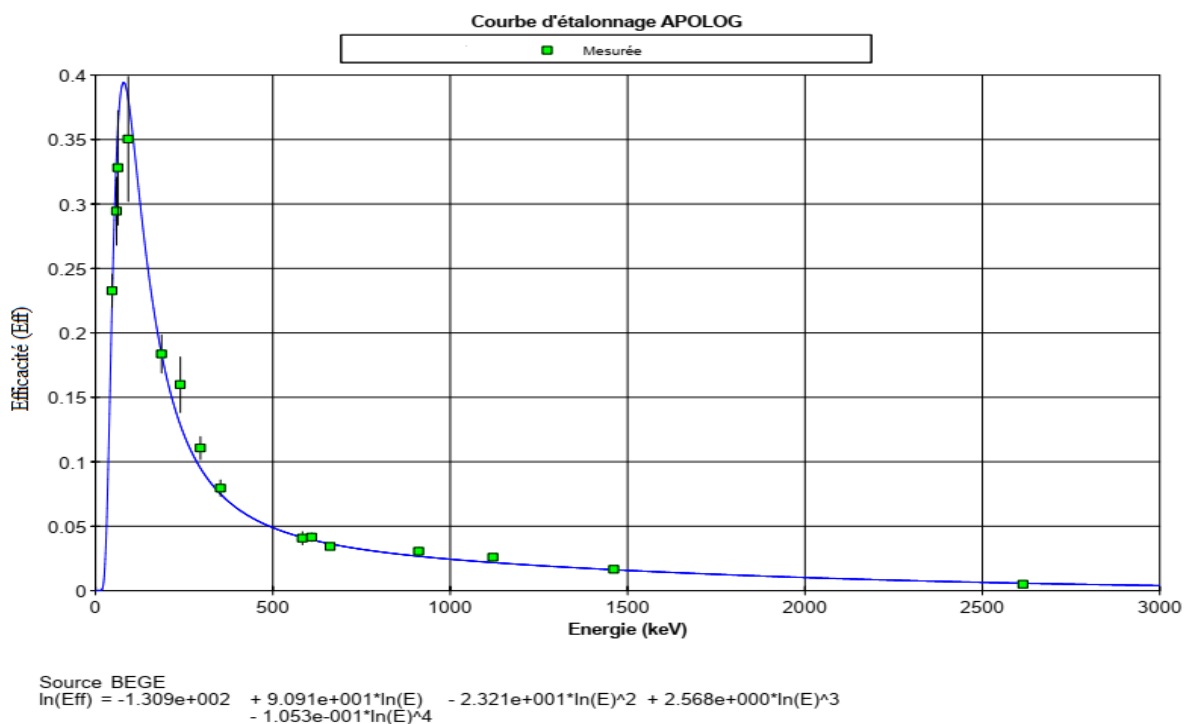


Figure 3.18 : Courbe d'étalonnage en efficacité expérimentale pour le détecteur BEGe.

3.10.4 Étalonnage de la largeur à mi-hauteur des pics

L'étalonnage de la résolution permet de relier la largeur à mi-hauteur des pics d'absorption totale à l'énergie des photons. Cette tâche est simple et rapide. Le choix de la source n'est pas vraiment important, nous avons cependant évité de prendre des pics présentant des rayons X. Pour ces études, nous avons choisi des sources mono-énergétiques d' ^{241}Am , ^{137}Cs , ^{57}Co et ^{60}Co . Il est ensuite simple de relever la largeur à mi-hauteur proposée par Génie 2000 en fonction de l'énergie des photons gamma. La courbe de tendance choisie pour représenter la largeur à mi-hauteur (FWHM) en fonction de l'énergie E est de la forme [44]:

$$\text{FWHM} = a + b\sqrt{E + cE^2} \quad (3.28)$$

La résolution en énergie est définie selon trois facteurs : la fluctuation du nombre de porteurs de charges ; la non-uniformité de la collection des charges ; les effets d'élargissement dus aux composants électroniques (bruit de la chaîne électronique). L'ensemble de ces relations, ces graphes et les corrections peuvent être donné directement par le logiciel Génie 2000, ou peut être trouvé manuellement, comme par exemple en répertoriant le numéro de canal associé à son énergie etc...

Finalement, le logiciel d'acquisition permet de rendre exploitable les résultats traités en amont de la chaîne de mesure. L'utilisateur peut ainsi visualiser les spectres gamma pour les analyser. Plusieurs logiciels d'acquisition sont sur le marché. Le laboratoire Chrono-Environnement possède le logiciel Génie 2000.

CHAPITRE IV

4.1 Introduction

Le rayonnement gamma naturel étant le principal contributeur à la dose externe de la population mondiale, l'évaluation de sa dose revêt une importance particulière. En outre, ce travail d'évaluation se concentre sur l'effet de la granulométrie et de la concentration d'eau dans les matrices environnementales et sur la concentration de NORM pendant la période de traitement des minéraux dans les mines.

Le premier objectif de cet article est d'étudier les niveaux d'activité gamma de radionucléides naturels afin de déterminer les doses de rayonnement et les risques radiologiques potentiels associés à ces matériaux dans trois minerais de phosphate sédimentaires, qui ont été recueillis dans deux zones minières différentes en Algérie et deux types différents dans une même mine. Il y a également deux échantillons d'engrais provenant des marchés locaux et importés afin de comparer et de vérifier la transmission et la persistance de la contamination radioactive des minerais de phosphates aux engrais phosphatés. L'exploitation minière, le traitement des minerais et les activités industrielles ont été liées à l'augmentation ou à la diminution des niveaux de radionucléides dans les produits.

Le deuxième objectif concerne l'étude de l'influence des processus de traitement sur la radioactivité dans l'usine de traitement des mines de phosphate par l'évaluation des activités NORM et des niveaux de radiation gamma externe dans des échantillons, prélevés à chaque étape de l'exploitation minière dans les processus sec et humide. Enfin, les résultats seront discutés selon les critères proposés par l'UNSCEAR et seront comparés aux données rapportées dans d'autres études [45].

4.2 Matériel et méthodes

4.2.1 Zone d'étude

Dans ce travail, trois échantillons de minerai de phosphate ont été collectés dans deux zones minières différentes en Algérie (figure 4.1). Les échantillons de P_2 et $P_{2(org)}$ ont été obtenus de la mine de Djebel Onk, située à 100 km au sud de Tébessa, dans le sud-est de l'Algérie. L'échantillon de P_1 provient de la mine de Bordj Ghedir située à 58 km à l'ouest de Sétif dans

le nord-est de l'Algérie. Pour les échantillons de la deuxième proposition, nous avons choisi le bassin minier de Djebel Onk, qui est situé dans la région de Tbesa à environ 600 km au sud-est d'Alger et à 20 km de la frontière tunisienne, où la ressource en matière première phosphatée a été estimée à 2,2 milliards de tonnes en 2019 [46].



Figure 4.1 : Zone d'étude avec l'emplacement des mines.

4.2.2 Procédés de traitement des phosphates, du minerai aux produits marchands

L'usine de traitement de Djebel Onk est située à proximité des carrières pour traiter les phosphates. Dans cette usine, deux modes de traitement différents, sec et humide, sont utilisés [47-49].

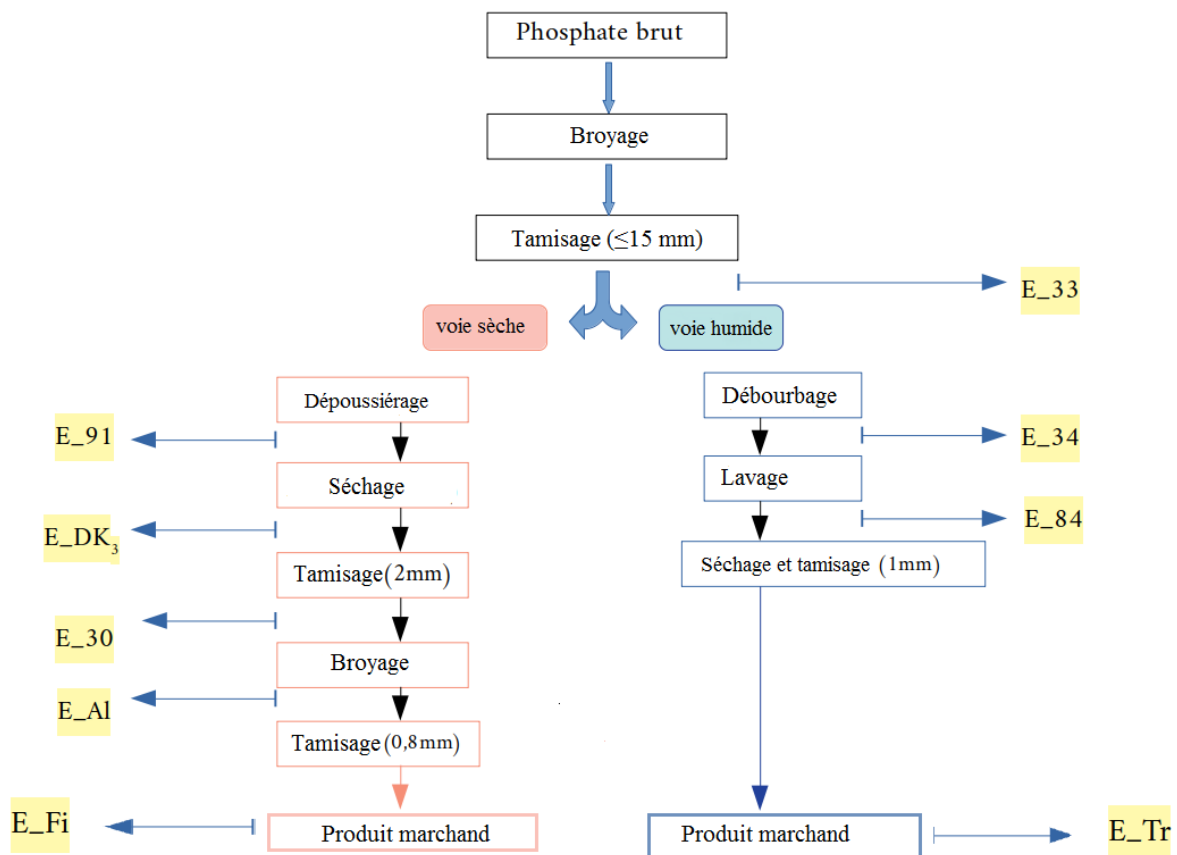


Figure 4.2 : Lignes de traitement minier de phosphate dans l'usine de Djebel Onk., la lettre E désigne l'échantillon.

4.2.2.1 La voie sèche

L'installation de la voie sèche vise à obtenir un concentré sec avec moins de 1% d'humidité et une teneur en P_2O_5 de 28,5% en poids. Le site d'approvisionnement de cette voie consiste pour 2/3 de la quantité traitée de minerai de phosphate (≤ 15 mm) qui est issue de la préparation mécanique. Les différents procédés mis en œuvre dans cette voie constituent les étapes suivantes (figure 4.2) :

- Dépoussiérage : il utilise le flux d'air pour purifier le produit des fines particules ($< 0,08$ mm).
- Séchage : un système de four (DK3 à 300°C) est utilisé pour éliminer la partie fine de la gangue sous forme de silice et pour fluidifier jusqu'à atteindre une teneur en humidité de 1%.

- Tamisage : cette étape est réalisée à une taille de 2 mm pour éliminer le maximum de gros grains (> 2 mm).
- Broyage : un broyeur à marteaux est utilisé pour libérer la partie de la gangue qui fixée sur les grains phosphatés.
- Séparation : un sélecteur est réglé à 0,08 mm pour éliminer les fines ($< 0,08$ mm) du titrage de fond.
- Tamisage final : une taille de 0,8 mm est nécessaire pour éliminer les grosses particules ($> 0,8$ mm). La fraction inférieure à 0,8 mm est le concentré final donnant une teneur en P_2O_5 de 28,5%.

4.2.2.2 La voie humide

Le procédé par voie humide représente 1/3 du poids total du minerai de phosphate issu de la préparation mécanique (≤ 15 mm). Dans cette voie, trois étapes sont nécessaires (figure 4.2):

- Débourageage : il donne une classification afin d'éliminer les particules fines ($< 0,08$ mm) et les grosses particules (> 2 mm). Les particules fines sont éliminées car elles entraînent une faible concentration en P_2O_5 .
- Le produit obtenu est ensuite calciné à 900°C , puis lavé et séché dans des fours rotatifs à 105°C jusqu'à obtenir une humidité $\leq 0,2\%$. Après cela, un concassage et un tamisage sont effectués pour obtenir une taille de 1 mm.

4.2.3 Mesures par spectrométrie gamma

4.2.3.1 Détecteur HPGe de type puits

Ce spectromètre est un détecteur puits Canberra de haute pureté (High-Purity) Germanium (HPGe), situé dans le LSM (Laboratoire Souterrain de Modane, Alpes françaises), date de 2006 et son activité a été régulière à partir de 2013. Le modèle de ce détecteur est GCW4021 et son numéro de série b07035. Son rendement relatif est 40%, pour un volume actif de 238 cm^3 . La résolution énergétique en terme de largeur totale à mi-hauteur (FWHM) est donnée à 1,27 keV à 122 keV pour le ^{57}Co et 2,03 keV à 1,33 MeV pour une source de ^{60}Co . Le détecteur était connecté à un analyseur multicanaux DSA-1000 Canberra [42, 50].

La principale caractéristique d'un détecteur de type puits est sa géométrie de retour coaxiale. Cette configuration permet d'introduire l'échantillon à analyser au sein même du cristal de germanium (figure 4.3), offrant ainsi une efficacité de détection maximale : la géométrie de comptage approche 4π sr. En plus de ces caractéristiques géométriques ou d'efficacité, une autre importante est sa situation géographique. En effet, le laboratoire (LSM, Laboratoire Souterrain de Modane) accueillant ce détecteur est situé au milieu du tunnel du Fréjus qui relie la France à l'Italie. Il est surmonté par le sommet appelé Pointe de Fréjus, situé à une altitude de 2932 m et est donc recouvert de 1700 m de roche, exploité depuis 1982 et est actuellement considéré comme le laboratoire souterrain le plus profond d'Europe.

La motivation première d'une telle structure est la protection contre le rayonnement cosmique qui ne peut pas pénétrer complètement l'épaisseur des roches. Ainsi, l'impact sur la spectrométrie gamma est remarquablement perceptible par un bruit de fond minimal sur les spectres [42].

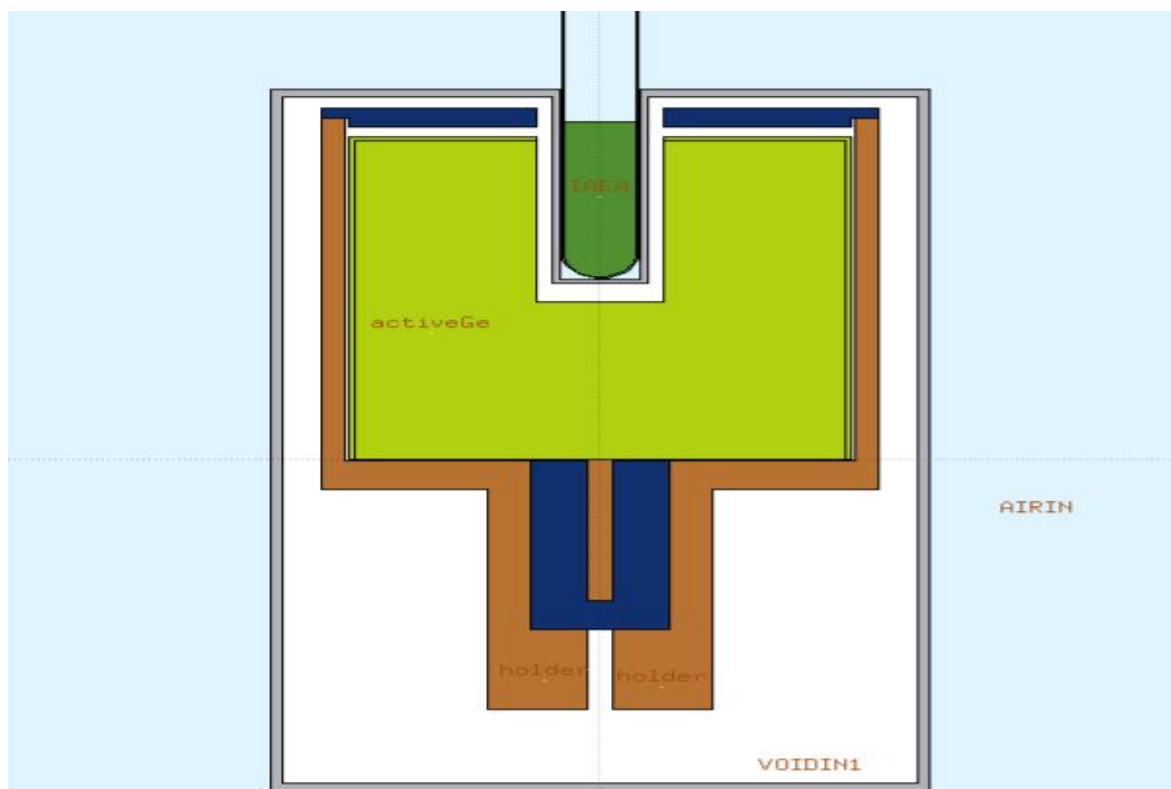


Figure 4.3: Représentation schématique en 2D du détecteur HPGe de type puits : le cristal actif est en vert clair, le support en cuivre en brun, le téflon comme isolant en bleu, le capôt en aluminium en gris et l'échantillon en vert foncé.

4.2.3.2 Détecteur BEGe

Pour l'intégrité scientifique et des mesures plus précises, nous avons également effectué des mesures gamma pour ces mêmes échantillons avec un détecteur Broad Energy Germanium (BEGe) au laboratoire Chrono-Environnement. Il s'agit d'un modèle BE 3825, fabriqué par Canberra, avec une efficacité relative de 20% et une FWHM de 0,38 keV à 5,9 keV, 0,628 keV à 122 keV et 1,724 keV à 1332,5 keV. Le détecteur est relié à un analyseur de signaux à 16 k canaux, V1.0/Digital DSA-LX, utilisant le logiciel Genie 2000 pour contrôler les paramètres d'acquisition [2, 50]. L'analyse des spectres collectés et du spectre de fond produit par les radionucléides naturels présents dans l'environnement du détecteur a été soustraite du pic des échantillons.

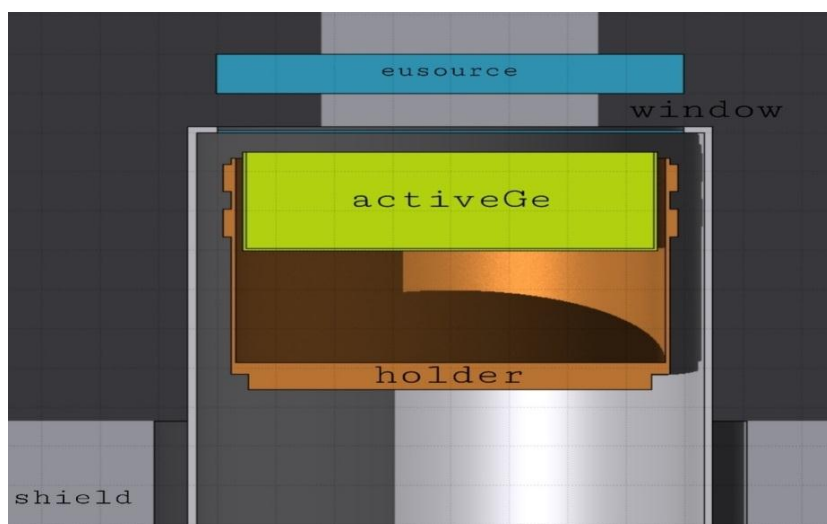


Figure 4.4 : Schéma en 3D du détecteur BEGe : le cristal actif est en vert clair, le support en cuivre en brun, le boîtier en aluminium en gris et la source en bleu.

En termes d'efficacité, l'une des caractéristiques des détecteurs planaires est leur haute performance pour la détection des photons gamma de basse énergie. La figure 4.4 montre sa configuration.

4.2.3.3 Préparation des échantillons

Dans ce travail, les échantillons collectés sont conditionnés dans des tubes pour le détecteur de type puits et dans des boîtes de Pétri pour le BEGe où la masse de chaque échantillon est comprise entre 1,7 g et 2 g. Pour minimiser le phénomène d'auto-absorption, on ne dépassait

pas 2 g pour la masse et 4 cm de hauteur pour les tubes. Chaque échantillon préparé a été compté pendant 24 heures dans les deux détecteurs.



Figure 4.5 : Tubes et boîtes de Pétri utilisés pour les mesures gamma.

Afin d'assurer l'équilibre séculaire pour les mesures des activités du ^{226}Ra et ^{222}Rn , chaque échantillon a été scellé pendant 28 jours comme indiqué dans la figure 4.5, pour permettre au ^{222}Rn et à ses descendants d'atteindre l'équilibre avec leurs radionucléides parents.

4.2.4 Activités de ^{226}Ra , ^{232}Th et ^{40}K

L'activité spécifique $A(E)$ en Bq kg^{-1} des radionucléides trouvés dans les échantillons a été calculée à l'aide de l'équation suivante [51] :

$$A(E) = \frac{C_{net}}{\varepsilon(E) \times \gamma \times t \times m} \quad (4.1)$$

Où:

- C_{net} : Taux de comptage pour une ligne gamma spécifique corrigé pour le fond,
- $\varepsilon(E)$: Efficacité absolue du photo-pic,
- γ : Intensité qui correspond à la probabilité absolue d'émission de la désintégration des rayons gamma
- t : Temps de mesure en secondes
- m : Masse de l'échantillon (kg)

La radioactivité naturelle est calculée manuellement à l'aide d'une feuille de calcul (LibreOffice Calc, Ubuntu), où les activités du ^{226}Ra et du ^{232}Th peuvent être estimées indirectement, par l'intermédiaire de plusieurs raies gamma de leurs nucléides fils dans l'hypothèse d'un équilibre séculaire. L'évaluation de l'activité de ^{226}Ra est basée sur les raies

gamma à 295,1 keV (19,2%), 351,9 keV (37,1%) provenant de ^{214}Pb et 1764,5 keV (15,4%) provenant de ^{214}Bi afin d'éviter une véritable sommation des coïncidences. Pour l'activité ^{232}Th , nous avons utilisé les raies à 338,4 keV (12%) de ^{228}Ac et 238,6 keV (44,6%) de ^{212}Pb . Pour ^{40}K , l'activité peut être déterminée directement par la raie gamma à 1460,8 keV (10,7%)

4.2.5 Doses de radiation

4.2.5.1 Débit de dose absorbée (D) et dose efficace annuelle (AED)

Le débit de dose absorbé D (nGy h^{-1}) dans l'air fournit une relation directe entre l'activité des NORM, telles que ^{226}Ra , ^{232}Th et ^{40}K , dans un échantillon et leur exposition aux êtres humains à 1m au-dessus du sol [45], en supposant que les contributions d'autres radionucléides naturels tels que ^{235}U , ^{87}Rb , ^{138}La , ^{147}Sm et ^{178}Lu pour lesquels la dose de rayonnement réelle est négligeable. Basé sur les rapports de l'UNSCEAR, les facteurs de conversion des doses de 0,462, 0,604 et 0,0417 ($\text{nGy h}^{-1}/(\text{Bq kg}^{-1})$) ont été utilisés pour calculer la dose absorbée dans l'air, en suivant l'équation (4.2) :

$$D = 0.462A_{\text{Ra}} + 0.604A_{\text{Th}} + 0.0417A_{\text{K}} \quad (4.2)$$

La dose efficace annuelle AED (mSv an^{-1}) due aux rayons gamma émis par ^{226}Ra , ^{232}Th et ^{40}K maintenus dans les échantillons sélectionnés a été calculée à partir de l'équation (4.3) [51] :

$$AED = D \times T \times F \quad (4.3)$$

Où :

- D : Débit de dose absorbée donné dans l'équation (4. 2) en nGy h^{-1} ,
- T : Temps d'occupation extérieure ($0,2 \times 24$ heures $\times 365,25$ jours),
- F : Facteur de conversion ($0,7 \times 10^{-6} \text{ Sv Gy}^{-1}$).

La valeur limite de sécurité de la dose efficace annuelle pour le grand public est de 1 mSv an^{-1} [45].

4.2.5.2 Excès de risque de cancer sur la durée de vie ($ELCR$)

L'excès de risque de cancer au cours de la vie ($ELCR$) est le risque qu'une personne développe un cancer si elle est exposée à des substances cancérigènes pendant une longue période. Il est calculé en supposant qu'il existe une relation linéaire entre la dose et les effets stochastiques.

L'UNSCEAR a indiqué que la valeur limite moyenne mondiale était de $0,29 \times 10^{-3}$. Le facteur *ELCR* peut être estimé à l'aide de la relation suivante :

$$ELCR = AED \times DL \times RF \quad (4.4)$$

Où :

- *AED* : Dose efficace annuelle,
- *DL* : Durée de vie moyenne (supposée être 70 ans),
- *RF* : Facteur de risque mortel de cancer, facteur apprécié à $0,05 \text{ Sv}^{-1}$.

4.2.6 Indices de danger de radiation

4.2.6.1 Activité équivalente du radium (Ra_{eq})

L'indice d'activité équivalente au radium est utilisé pour comparer les niveaux d'activité de ^{226}Ra , ^{232}Th et ^{40}K dans les matériaux et on prend en compte les risques de rayonnement gamma qui leur sont associés. Il est calculé par l'équation (4.5) :

$$Ra_{eq} = A_{Ra} + \frac{7}{10} A_{Th} + \frac{10}{130} A_K \quad (4.5)$$

La valeur maximale admissible d'activité équivalente du radium est inférieure à 370 Bq kg^{-1} , afin de limiter la dose efficace annuelle à 1 mSv an^{-1} pour le grand public.

4.2.6.2 Indices de danger externe et interne (H_{ex} , H_{in})

L'indice de danger externe (H_{ex}) reflète l'exposition externe, déterminé à partir de la formule (4.6) comme suit [51] :

$$H_{ex} = \frac{A_{Ra}}{370} + \frac{A_{Th}}{259} + \frac{A_K}{4810} \quad (4.6)$$

L'indice de danger interne (H_{in}) exprime le risque d'exposition interne au radon et à ses produits à vie courte pour les organes respiratoires, qui est défini comme suit (4.7) :

$$H_{in} = \frac{A_{Ra}}{185} + \frac{A_{Th}}{259} + \frac{A_K}{4810} \quad (4.7)$$

Pour une utilisation sûre d'un matériau, H_{ex} et H_{in} doivent être inférieurs à l'unité.

4.2.6.3 Indice de niveau représentatif $I_{\gamma r}$

Les risques de rayonnement gamma associés aux radionucléides naturels maintenus dans les matériaux sélectionnés peuvent être évalués à l'aide du niveau de radioactivité $I_{\gamma r}$ selon le rapport de l'UNSCEAR, pour une utilisation sûre des minerais de phosphate, l'indice de niveau de radioactivité doit être inférieur à l'unité pour une dose de rayonnement de 1 mSv an^{-1} . Il peut être calculé à partir de l'équation suivante (4.8) [51] :

$$I_{\gamma r} = \frac{A_{\text{Ra}}}{150} + \frac{A_{\text{Th}}}{100} + \frac{A_{\text{K}}}{150} \quad (4.8)$$

4.2.7 Le radon-222 (^{222}Rn)

Depuis plusieurs décennies, l'émanation du radon a fait l'objet de nombreuses et diverses études, principalement pour les sols, les roches et les matériaux de construction. Autrement, en Algérie, les études relatives au minerai de phosphate en traitement minier sont rares, d'où le manque d'informations scientifiques sur la radioprotection dans les étapes de traitement du minerai de phosphate. Afin de déterminer l'état des connaissances liées au phénomène d'émanation, de rendre compte des émissions de radon et de ses variations dans les différentes étapes des procédés d'exploitation du minerai de phosphate, cette partie présente les mécanismes puis les principaux paramètres de l'émanation du radon [52]. L'un des gaz radioactifs naturels les plus importants émanant du sol est le radon ^{222}Rn , dont les produits de filiation ^{214}Bi et ^{214}Pb sont identifiés par la détection des rayonnements gamma correspondants. Le radon est un gaz noble naturel radioactif, incolore, non réactif chimiquement, que l'on trouve dans la croûte terrestre. Il se forme continuellement au cours de la désintégration radioactive de l'uranium ^{238}U présent dans les substrats terrestres. Jusqu'à présent, le mécanisme d'émission du radon dans divers matériaux est toujours en cours d'étude. Il s'agit d'un mécanisme complexe qui repose sur plusieurs paramètres comme la nature du matériau (tableau 4.1), la teneur en eau, la localisation du radium, la granulométrie (taille des grains), la porosité et la température. Plusieurs études expérimentales montrent une augmentation du facteur d'émission ^{222}Rn lorsque le diamètre des particules de la matrice diminue. Les résultats de l'expérience ont également montré qu'il n'est pas possible d'obtenir une relation directe entre le facteur d'émission et la taille des particules, sauf dans le cas d'une distribution homogène du radium.

Théoriquement, la diffusion du radon est un mécanisme d'émission qui est lié à la température, mais expérimentalement, dans le cas des phases minérales, la diffusion intra cristalline est souvent négligeable, de sorte que l'effet de la température sur leur émission est faible. Selon de nombreuses études, l'eau est un facteur d'émission majeur de ^{222}Rn . Sa présence dans une substance renforce ce phénomène en général. Le deuxième effet de l'eau est le gonflement qu'elle peut provoquer dans certaines substances, comme le matériau argileux. La présence d'eau dans les pores augmente l'émission de radon, avec un pourcentage plus élevé dans les substances saturées d'eau par rapport aux substances sèches.

Environnements	Densité (g cm^{-3})	Distance projetée (nm)	Références
Air	1.58×10^{-3}	53×10^3	[53]
Eau	1	77	[53]
Quartz	2,65	34	[53]
Verre	2,30 - 2,80	36	[54]
Argile	1,3 - 1,7	35	[55]
Gypse	2,96	30	[55]

Tableau 4.1: La densité et les distances de recul du Radon ^{222}Rn dans divers environnements.

La fuite du radon d'un échantillon initialement en équilibre provoque un déséquilibre entre le radon et les éléments en amont de la chaîne de désintégration (^{238}U et ^{226}Ra) mais l'équilibre est rétabli approximativement après 15,2 jours. En raison de l'équilibre radioactif entre le ^{214}Bi , ^{214}Pb , ^{226}Ra et ^{222}Rn , le ^{222}Rn peut être mesuré par deux méthodes : le dégazage ou la méthode gamma. La mesure indirecte de ^{222}Rn avec un spectromètre gamma est effectuée en mesurant l'activité de ^{214}Bi et ^{214}Pb en stipulant l'état d'équilibre [56].

4.3 Résultats et discussion

Une spectrométrie gamma à haute efficacité de détection a été réalisée avec les détecteurs HPGe à puits et BEGe pour déterminer les activités de ^{226}Ra , ^{232}Th et ^{40}K , dans tous les échantillons (tableau 4.2). Elle montre qu'il y a peu de différence entre les valeurs des deux détecteurs, donc pour des raisons de précision, nous avons pris les valeurs moyennes dans les étapes suivantes de ce travail, sauf pour les valeurs d'activité ^{40}K pour lesquelles nous avons conservé les résultats du détecteur BEGe [57].

Code d'échantillon	Activité (Bq kg ⁻¹)		
	²²⁶ Ra	²³² Th	⁴⁰ K
Mod ^a -33	581 ± 130	117 ± 7	66 ± 94
BEGe ^b -33	438 ± 75	74 ± 14	292 ± 15
Mod-91	561 ± 55	104 ± 8	43 ± 50
BEGe-91	661 ± 78	68 ± 26	326 ± 14
Mod-DK3	533 ± 25	93 ± 6	47 ± 45
BEGe-DK3	615 ± 66	86 ± 12	288 ± 32
Mod-30	549 ± 38	114 ± 11	265 ± 18
BEGe-30	610 ± 40	108 ± 25	390 ± 19
Mod-34	537 ± 41	106 ± 10	33 ± 17
BEGe-34	581 ± 38	82 ± 15	273 ± 18
Mod-84	553 ± 43	94 ± 9	26 ± 14
BEGe-84	553 ± 55	91 ± 16	259 ± 14
Mod-AL	590 ± 43	97 ± 8	72 ± 19
BEGe-AL	633 ± 48	77 ± 21	321 ± 14
Mod-FI	610 ± 41	102 ± 11	108 ± 18
BEGe-FI	599 ± 35	95 ± 19	386 ± 17
Mod-TR	534 ± 41	107 ± 10	38 ± 19
BEGe-TR	597 ± 42	104 ± 40	125 ± 16
Mod-P _m	546 ± 43	87 ± 8	41 ± 16
BEGe-P _m	527 ± 56	59 ± 12	286 ± 41
Mod-P ₁	688 ± 73	9 ± 5	42 ± 35
BEGe-P ₁	720 ± 69	9 ± 5	233 ± 11
Mod-P _{2(org)}	552 ± 64	116 ± 8	233 ± 11
BEGe-P _{2(org)}	570 ± 74	98 ± 24	227 ± 10
Mod-P _i	7 ± 6	11 ± 8	1727 ± 16
BEGe-P _i	48 ± 15	20 ± 13	3462 ± 20
W _{limite}	35	35	400

Tableau 4.2: Concentrations d'activité mesurées par les détecteurs HPGe de type puits et Broad-Energy BEGe pour tous les échantillons.

Mod: mesure trouvée par le détecteur Modane (puits HPGe); **BEGe:** mesure trouvée par BEGe HPGe;
W_{limite}: Limites de sûreté de l'UNSCEAR

^aMine de phosphate de Bordj Ghedir, ^bPhosphate beige, Mine de Djebel Onk, ^cPhosphate Noir Organique, Mine de Djebel Onk, ^dEngrais phosphatée de marché local, ^eEngrais phosphatée importés, ^fLimites de sûreté de l'UNSCEAR.

4.3.1 Évaluation des activités des radionucléides dans les minerais de phosphate et les engrais en Algérie

4.3.1.1 Activités

Les activités des radionucléides ^{226}Ra , ^{232}Th et ^{40}K dans différents types phosphates de minerais et d'engrais en Algérie sont présentées dans le tableau 4.3. Ces valeurs sont comparées aux niveaux d'activité admissibles qui sont respectivement de 35 et 400 Bq kg⁻¹. Dans le tableau 4.3, tous les échantillons utilisés dans la présente étude, minerais de phosphate ou engrais, présentent une concentration de radium supérieure aux niveaux d'activité admissibles. Concernant le ^{232}Th , ses activités présentent des valeurs supérieures aux niveaux d'activité admissibles uniquement dans les échantillons P₂, P_{2(org)} et P_m. Les activités du ^{40}K étaient inférieures aux niveaux d'activité admissibles pour tous les échantillons, sauf pour l'échantillon d'engrais importé P_i. Comme on peut le voir dans la figure 4.6, il existe une variation des activités des radionucléides entre le groupe des engrais phosphatés (P_m et P_i) et le groupe des minerais de phosphate, en plus de cela nous ne pouvons pas négliger la variation de la radioactivité dans deux types de minerais de phosphate (phosphate beige P₂, et phosphate noir qui contient de la matière organique P_{2(org)}), bien qu'ils proviennent de la même mine. Les activités de ^{226}Ra , ^{232}Th et ^{40}K dans les minerais de phosphate et les engrais étudiés ont été comparées aux résultats rapportés par diverses études. Le tableau 4. 4 résume ces résultats pour les minerais de phosphate et montre qu'il existe une grande variation des niveaux de radioactivité naturelle dans différentes zones d'échantillonnage dans le monde, ce qui est principalement dû à la différence géologique et géographique entre les zones d'extraction. Le tableau 4.5 montre les valeurs des engrais phosphatés, on peut également noter que les niveaux de radioactivité des engrais sont très différents d'un pays à l'autre.

Échantillon	Code d'échantillon	Activité (Bq kg ⁻¹)		
		²²⁶ Ra	²³² Th	⁴⁰ K
Type de minerais du phosphate	P ₁ ^a	704 ± 89	9 ± 7	233 ± 11
	P ₂ ^b	510 ± 150	96 ± 16	292 ± 15
	P _{2(org)} ^c	561 ± 98	107 ± 25	227 ± 10
Fertilisants	P _m ^d	537 ± 31	73 ± 15	286 ± 41
	P _i ^e	48 ± 15	20 ± 13	3462 ± 20
Limites (W _{limit}) ^f		35	35	400

Tableau 4.3: Les activités spécifiques du ²²⁶Ra, ²³²Th et ⁴⁰K dans les types de minerais du phosphate et les fertilisants utilisés en Algérie

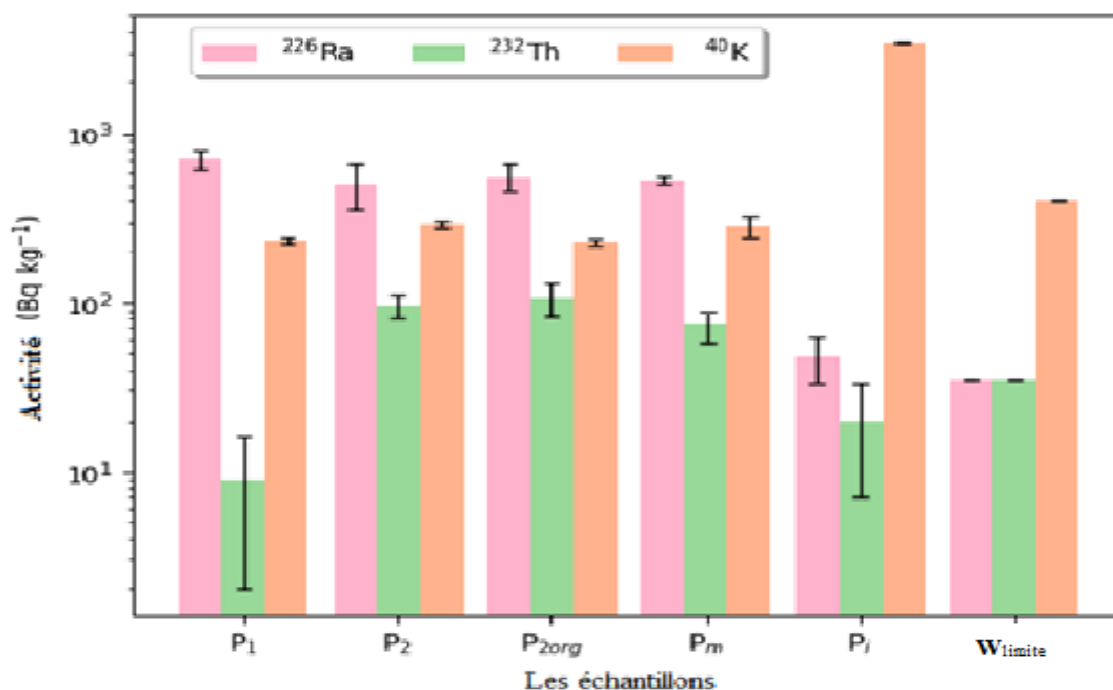


Figure 4.6 : Activités des radionucléides ²²⁶Ra, ²³²Th et ⁴⁰K contenus dans les minerais de phosphate et des échantillons d'engrais granulaires en Bq kg⁻¹.

Cette hétérogénéité des niveaux de radioactivité peut être principalement attribuée aux différentes origines des matières premières phosphatées, telles que les mines et le type de phosphate extrait, mais elle peut également être due à des différences dans les méthodes mécaniques de traitement des minerais de phosphate d'une usine de traitement des d'une mine à l'autre, ou encore à l'effet des différentes méthodes de fabrication dans les usines de phosphate.

Pays	Activités (Bq kg ⁻¹)			Références
	²²⁶ Ra	²³² Th	⁴⁰ K	
Minerais de phosphate				
Arabie Saoudite	513	39	242	[58]
Égypte	840	395	398	[59]
South Korea	-	4	49	[60]
Brésil	-	3238	1202	[61]
Nigeria/Sokoto	-	16	40	[62]
Soudan (Uro)	4131	7,5	62	[63]
Jordan	1044	2	8	[64]
Tunisie	821	29	32	[64]
Tanzanie (Arusha)	5022	717	286	[65]
Maroc	1600	20	10	[66]
Algérie P ₁ ^a	704	9	233	[57] Présente étude
Algérie P ₂	510	96	292	[57] Présente étude
Algérie P _{2(org)}	561	107	227	[57] Présente étude
Limites ^f	35	35	400	[45]

Tableau4.4: Les activités spécifiques de ²²⁶Ra, ²³²Th et ⁴⁰K dans phosphate ores dans plusieurs pays du monde.

Pays	Activités (Bq kg ⁻¹)			Références
	²²⁶ Ra	²³² Th	⁴⁰ K	
Arabie Saoudite	64	17	2453	[67]
Inde	120	65	2624	[68]
Nigeria	143	9	2729	[69]
Italie	120	3,5	4000	[70]
Pakistan	52	50	221	[71]
Jordan	1044	2	8	[64]
Tunisie	821	29	32	[64]
Égypte	301	24	3	[72]
Maroc	1600	20	10	[73]
USA	780	49	200	[66]
Finlande	54	11	3200	[74]
Allemagne	64	15	720	[75]
Algérie (P _m)	537	73	286	[57] Présente étude
Algérie (P _i)	48	20	3462	[57] Présente étude
Limites ^f	35	35	400	[45]

Tableau 4.5: Les activités spécifiques de ²²⁶Ra, ²³²Th et ⁴⁰K dans les engrais phosphatés utilisés dans plusieurs pays du monde.

4.3.1.2 Risque radiologique

L'un des principaux objectifs de la mesure de la radioactivité dans l'environnement consiste à estimer les doses d'exposition aux rayonnements et d'évaluer les effets des rayonnements sur les organismes vivants, en particulier les humains, à travers les indices de risque radiologique. Le tableau 4.6 présente les valeurs des doses radiologiques et des paramètres de risque associé qui ont été calculés à partir des activités spécifiques $A(^{226}\text{Ra})$, $A(^{232}\text{Th})$ et $A(^{40}\text{K})$ dans les échantillons de minerais de phosphate et d'engrais. Les valeurs de la dose absorbée (D) ont été obtenues à partir de l'équation (4.2). On remarque que ces valeurs sont très élevées, notamment pour les minerais de phosphate où D présente des valeurs entre 5,1 et 5,7 fois plus élevées que la limite de sécurité de 59 nGy donnée par UNSCEAR [45]. L'estimation des débits de dose absorbés radioactivité des engrais phosphatés sont de 304 nGy h⁻¹ pour l'engrais marché local et 179 nGy h⁻¹ pour l'engrais importé.

La dose efficace annuelle (AED) provenant des minerais de phosphate et des engrais a été calculée en utilisant l'équation (4.3). Pour les échantillons P_1 , P_2 et $P_{2(\text{org})}$, leurs valeurs sont de 0,41, 0,37 et 0,4 mSv an⁻¹, respectivement, ce qui représente environ 41%, 37% et 40% de la limite de sécurité. Pour les échantillons d'engrais, les résultats montrent que leurs valeurs d'AED sont de 0,37 et 0,21 mSv an⁻¹ pour l'échantillon local et importé, respectivement.

Les valeurs du risque excessif de cancer au cours de la vie (ELCR) indiquées dans le tableau 4.6 sont calculées à partir de l'équation (4.4). Tel que présenté, le facteur ELCR évalué pour les échantillons de minerais du phosphate P_1 , P_2 et $P_{2(\text{org})}$ était de $1,46 \times 10^{-3}$, $1,31 \times 10^{-3}$ et $1,43 \times 10^{-3}$, respectivement, ce qui est 4,5 à 5 fois plus élevé que la limite de sécurité pour les engrais sur le marché local et 2,6 fois plus élevées que la limite pour les engrais sur le marché local et 2,6 fois plus élevées que la limite de l'UNSCEAR pour l'engrais importé. Cela entraîne un risque élevé de cancer si une personne est exposée à ces substances cancérigènes pendant une longue période, qu'il s'agisse des mineurs de phosphate ou des travailleurs dans les usines de fabrication d'engrais phosphatés, jusqu'à ce que la contamination radioactive de l'environnement atteigne les agriculteurs, les champs, les plantes, les animaux et l'eau etc.

	Echantillon	Doses de radiation			Indices de risque de radiation			
		D(nGy h ⁻¹)	AED(mSv an ⁻¹)	ELCR×10 ⁻³	Ra _{eq}	H _{ex}	H _{in}	I _{yr}
phosphate	P ₁ ^a	340	0,41	1,46	728	1,95	3,88	4,90
	P ₂ ^b	306	0,37	1,31	599	1,43	3,18	4,55
	P _{2(org)} ^c	333	0,4	1,43	653	1,56	3,49	4,96
Fertilisant	P _m ^d	304	0,37	1,30	610	1,51	3,24	4,50
	P _i ^e	179	0,21	0,76	328	0,84	1,05	2,82
Limites ^f		59	1	0,29	370	1	1	1

Tableau 4.6 : Doses de rayonnement et indices de risque pour différents types de minerais du phosphate et les fertilisants utilisés en Algérie.

Pour l'indice de l'activité équivalente du radium (Ra_{eq}), tous les échantillons étudiés ont montré des valeurs plus élevées que la limite mondiale recommandée, à l'exception de l'échantillon d'échantillon d'engrais importé.

Pour une utilisation sûre d'un matériau, H_{ex} et H_{in} doivent être inférieurs à l'unité. D'après Tableau 4.6, les indices de risque externe et interne pour les minerais de phosphate et des engrais étudiés étaient supérieurs à la limite de sécurité, sauf pour l'échantillon d'engrais importé avec la valeur H_{ex}.

Les valeurs calculées de l'indice de niveau représentatif I_{yr} en utilisant l'équation (4.8) sont présentées dans le tableau 4.6. Les valeurs pour les échantillons de minerais de phosphate P₁, P₂ et P_{2(org)} sont de 4,93, 4,55 et 4,96. Pour le fertilisants, elles sont de 4,5 et 2,82 pour le marché local et importé, respectivement. Nous notons que toutes les valeurs obtenues dépassent la limite standard recommandée par UNSCEAR [45]. Ainsi, les minerais de phosphate et les engrais étudiés présentaient des doses et des indices de risque supérieurs aux valeurs limites recommandées, ce qui confirme que l'utilisation de ces matériaux doit être soumise aux procédures et règles de la radioprotection.

4.3.2 Effet des traitements miniers du phosphate sur la radioactivité naturelle

Pour étudier l'effet des différentes phases dans les procédés de fabrication sur la radioactivité naturelle des phosphates dans l'usine de traitement minier, nous avons collecté plusieurs échantillons à chaque étape du processus d'extraction dans la mine de phosphate de Djebel Onk. Comme nous l'avons remarqué dans notre première étude, il y a deux types de minerais de phosphate dans cette mine (phosphate noir qui contient de la matière organique et phosphate beige), qui sont nommés ainsi à cause de leurs couleurs.

En raison de la baisse de la demande de phosphate noir et de la croissance du phosphate beige sur le marché international, ce dernier a occupé une grande partie de l'exploitation du phosphate, ces dernières années à la mine de Djebel Onk, Nous avons donc choisi le phosphate beige pour cette étude. La figure 4.2 montre qu'il existe deux méthodes de traitement différentes pour ces minerais de phosphate, la méthode sèche et la méthode humide.

4.3.2.1 Effet des traitements par voie sèche sur la radioactivité

Nous avons déterminé les activités de ^{226}Ra , ^{222}Rn , ^{232}Th et ^{40}K à chaque étape de la voie sèche. La figure 4.7 montre une comparaison entre les activités dans tous les échantillons étudiés pendant la voie sèche, avec l'étape 0 : R_{33} est 15 mm, en tamisant l'échantillon de produit, étape A : R_{91} est l'échantillon de dépoussiérage, étape B: R_{DK3} le séchage, l'étape C : R_{30} est un échantillon de produit à tamiser de 2 mm, l'étape D : R_{Al} un échantillon de broyage et l'étape E : R_{Fi} est un tamisage de 0,8 mm (produit commercialisable).

Les résultats obtenus montrent une variation remarquable des activités pour les radionucléides dans tous les échantillons tout au long des étapes du traitement à voie sèche, en particulier pour l'activité du ^{226}Ra .

En outre, on peut noter que les activités du ^{226}Ra et du ^{232}Th dans tous les échantillons étudiés étaient plus élevées que les niveaux d'activité admissibles [45].

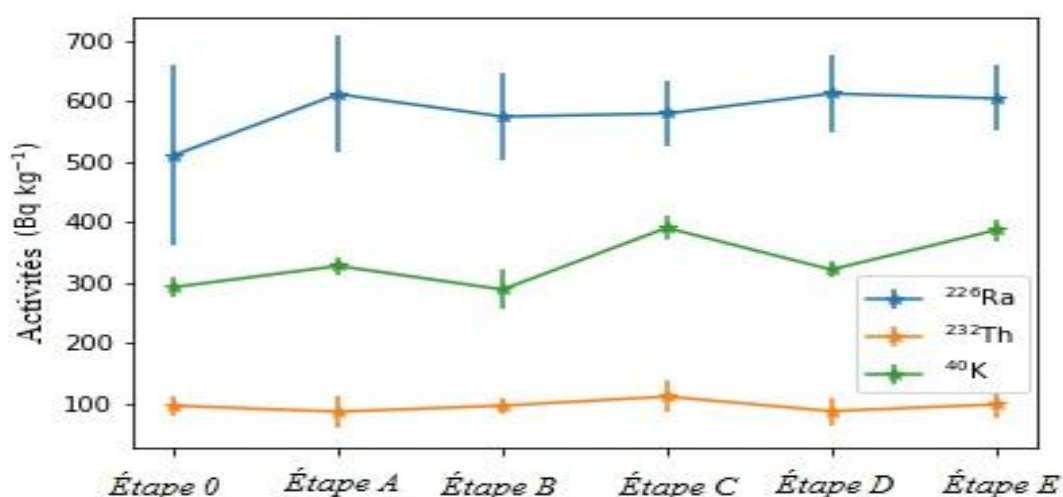


Figure 4.7 : Activités du ^{226}Ra , du ^{232}Th et du ^{40}K par voie sèche en Bq kg^{-1} , où l'axe des x représente les différentes étapes du processus de séchage.

Le tableau 4.7 résume les valeurs obtenues, où l'on peut voir la variation des niveaux de radioactivité naturelle pour ^{226}Ra , ^{232}Th et ^{40}K dans différents échantillons représentant les différentes étapes du procédé à sec.

On peut remarquer que ces valeurs varient de 510 à 612 Bq kg^{-1} pour l'activité ^{226}Ra . On constate une augmentation de l'activité du radium jusqu'à la première étape (dépoussiérage, étape A), mais dans le produit d'étape du four (étape B), il y a une diminution de l'activité. Après un tamisage de 2 mm (étape C), on peut voir une légère augmentation de l'activité et plus après l'étape D (broyage). Enfin, nous remarquons une diminution négligeable dans la dernière étape E (Tamisage de $< 0,8$ mm).

Pour le ^{232}Th et le ^{40}K , l'activité varie respectivement de 86 à 111 Bq kg^{-1} et de 288 à 390 Bq kg^{-1} , respectivement. Ainsi, nous pouvons constater qu'il y a une augmentation des activités des radionucléides (^{226}Ra , ^{232}Th et ^{40}K) entre la première étape et la fin des traitements d'extraction à sec, ce qui correspond au phosphate marchand.

Activités (Bq kg^{-1})	Étape 0	Étape A	Étape B	Étape C	Étape D	Étape E	limites
^{226}Ra	510 ± 150	611 ± 96	574 ± 71	579 ± 55	612 ± 65	604 ± 54	35
^{232}Th	96 ± 16	86 ± 27	89 ± 13	111 ± 27	87 ± 23	98 ± 22	35
^{40}K	292 ± 15	327 ± 14	288 ± 32	390 ± 19	321 ± 14	386 ± 17	400

Tableau 4.7: Concentrations d'activité dans chaque étape du traitement minier de voie sèche (Bq kg^{-1})

4.3.2.2 Effet des traitements miniers humides sur la radioactivité

Les activités de ^{226}Ra , ^{232}Th et ^{40}K en Bq kg^{-1} à chaque étape du traitement par voie humide sont présentées dans la figure 4.8 et reportées dans le tableau 4.8. La figure 4.8 présente une illustration des activités obtenues pour tous les échantillons à travers les étapes les plus importantes du traitement en voie humide. Les résultats obtenus montrent une variation de l'activité des radionucléides après chaque étape du traitement. Aussi, les activités du ^{226}Ra et du ^{232}Th étaient plus élevées que les niveaux d'activité admissibles dans tous les échantillons étudiés selon [45].

Le tableau 4.8 donne les valeurs d'activité, où l'on peut voir que ces valeurs variaient de 510 à 566 Bq kg^{-1} pour ^{226}Ra , ce qui correspond à une augmentation d'environ 10%. L'activité varie de 92 à 106 Bq kg^{-1} pour le ^{232}Th et diminue de 292 à 125 Bq kg^{-1} pour ^{40}K .

Enfin, nous pouvons observer que les traitements miniers humides ont un effet notable sur la radioactivité, puisqu'il y a une augmentation de l'activité de ^{226}Ra et ^{232}Th , tandis que l'activité du ^{40}K a été divisée par un facteur deux.

Activités (Bq kg^{-1})	Étape 0	Étape A'	Étape B'	Étape C'	limites
^{226}Ra	510 ± 150	559 ± 56	553 ± 70	566 ± 58	35
^{232}Th	96 ± 16	93 ± 18	92 ± 18	106 ± 41	35
^{40}K	292 ± 15	273 ± 18	259 ± 14	125 ± 16	400

Tableau 4.8 : Concentration d'activité dans chaque étape du traitement minier humide (Bq kg^{-1})

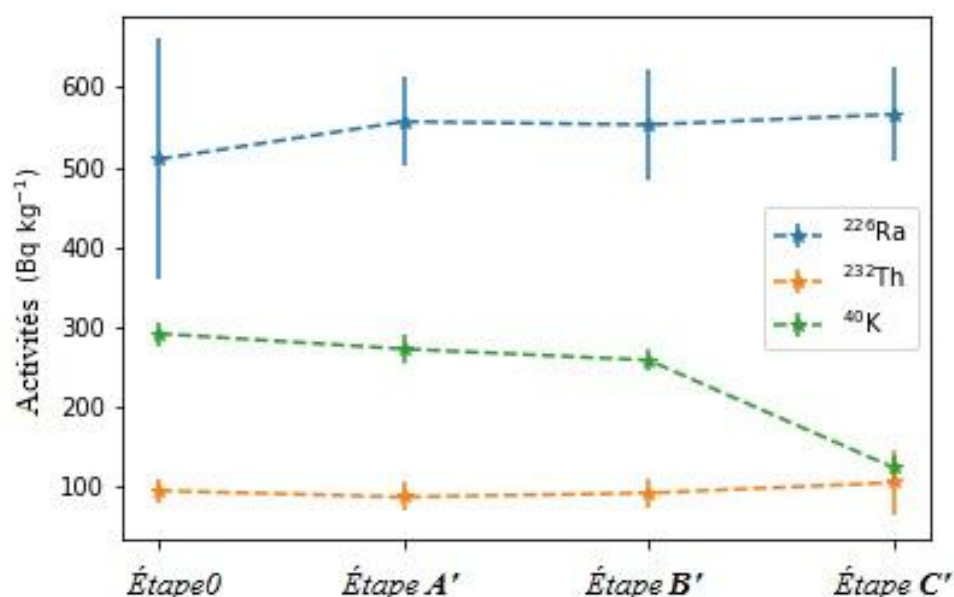


Figure 4.8 : Activité du ^{226}Ra , ^{232}Th et ^{40}K pour la voie humide.

4.3.2.3 Comparaison entre l'effet des traitements miniers sèche et humides sur la radioactivité

L'étude de notre expérience met en évidence l'influence de la taille des grains (granulométrie) et l'influence des facteurs liés à la teneur en eau sur l'émanation de radon. Pour montrer l'effet de ces deux facteurs, nous pouvons comparer les étapes les plus importantes du traitement par voie sèche et par voie humide, comme le montrent les figures 4.9 et 4.10 :

- **Étape 0 :** avant le traitement,

- **Étape 1** : correspondant à l'étape A (dépoussiérage) par voie sèche et à l'étape A' (débouillage) par voie humide,
- **Étape 2** : correspondant à l'étape B (séchage) dans la voie sèche et à l'étape B' (lavage) dans la voie humide,
- **Étape 3** : correspondant aux étapes finales dans les deux voies, l'étape E (criblage de 0,8 mm) pour la voie sèche et l'étape C' (criblage de 1 mm) pour la voie humide.

Nous avons remarqué qu'après le dépoussiérage (étape 1 pour la voie sèche), le criblage (étape 3 pour les deux voies), une augmentation de l'émanation de radon se produisait en raison du facteur granulométrie, la taille moyenne des grains ayant diminué au cours de ces processus.

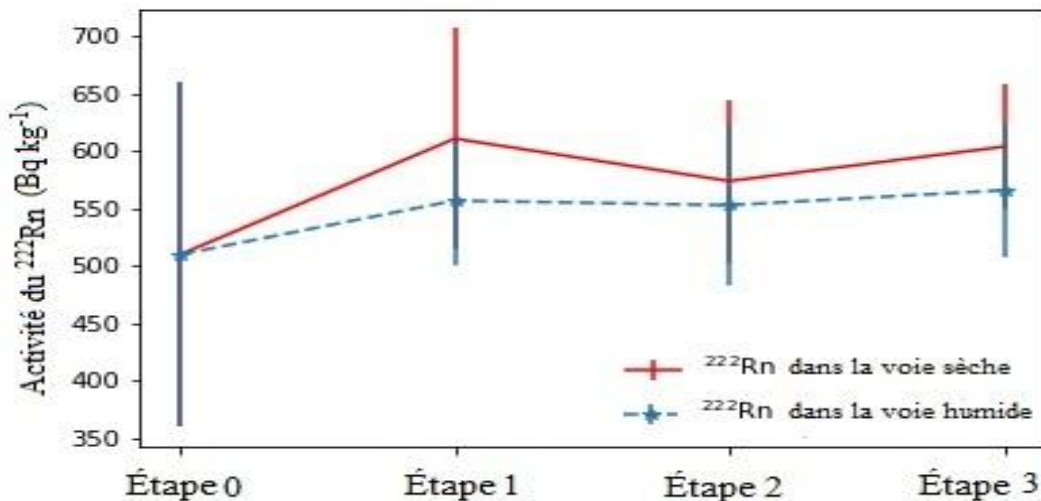


Figure 4.9 : Activité du ^{222}Rn en traitement sèches et humide.

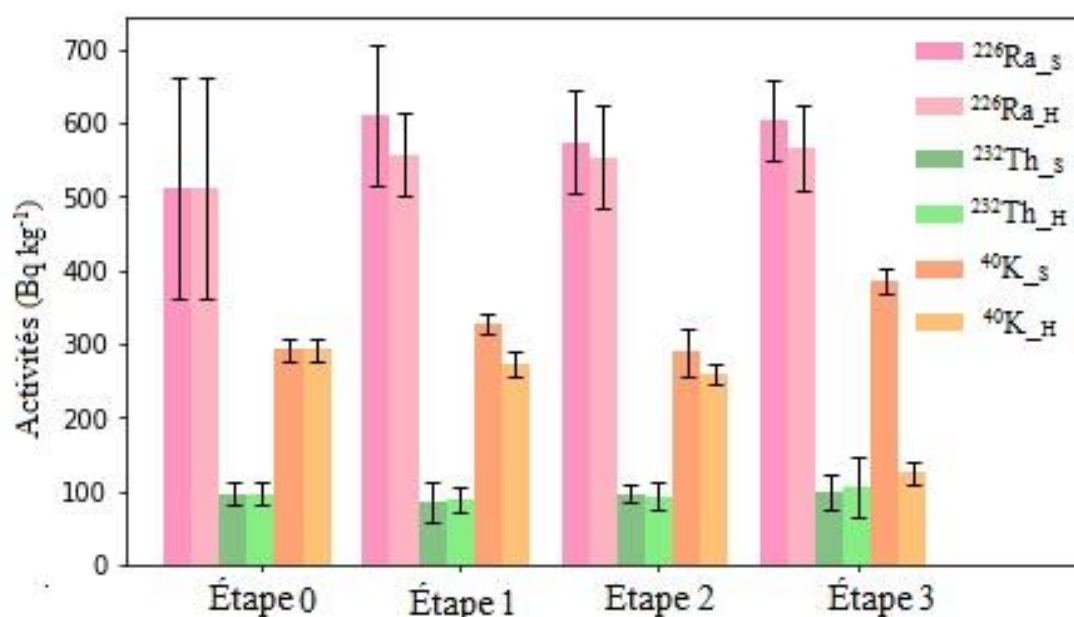


Figure 4.10 : Comparaison entre les activités de ^{226}Ra , ^{232}Th et ^{40}K dans les étapes sèches et humides.

Concernant l'influence de la teneur en eau, on peut remarquer qu'après l'étape de déshydratation (étape 2 pour la voie sèche), une diminution de l'émanation de radon a eu lieu, alors que l'émanation de radon a augmenté après les étapes de décantation et de lavage (étapes 1 et 2 pour la voie humide). Tous ces phénomènes suggèrent que le paramètre d'humidité contribue à l'émanation de radon, par le fait que l'eau remplit les pores de manière plus ou moins uniforme et réduit la probabilité qu'un noyau de radon de recul (provenant de la désintégration du radium à la surface du grain) s'insère dans le grain opposé. Enfin, d'après la figure 4.10, on ne peut négliger le fait que la voie sèche favorise la radioactivité globale plus que les traitements par voie humide.

CONCLUSION

Conclusion générale

Le travail de cette thèse porte sur le développement des méthodes de microanalyses par spectrométrie gamma à bas bruit de fond en vue des applications environnementales. Les principaux objectifs concernent la métrologie des rayonnements dans des échantillons environnementaux naturels à faible radioactivité et l'amélioration des analyses et des mesures des échantillons au laboratoire.

La spectrométrie gamma reste une technique d'analyse très précise dont l'objectif est d'identifier et de quantifier les radioéléments naturels et/ou artificiels émetteurs de rayonnements gamma présents dans l'échantillon à analyser pour effectuer des mesures environnementales. Elle permet un dosage en une seule mesure des radionucléides émetteurs γ pour une gamme d'énergies allant de 20 keV à 3 MeV. Des étalonnages qualitatifs et quantitatifs sont des étapes importantes pour une mesure précise ainsi que le bon choix de l'étalon.

La métrologie des rayonnements gamma par spectrométrie est importante et nécessaire dans tous les secteurs pour contrôler la contamination de radioactivité dans notre environnement. Dans ce travail, nous avons mesuré les activités des radionucléides naturels ^{226}Ra , ^{232}Th et ^{40}K dans des échantillons de phosphate provenant de deux mines en Algérie et dans certains engrais (local et importé) par spectrométrie gamma, en utilisant deux types de détecteurs HPGe (type puits) et BEGe. La combinaison de ces deux détecteurs nous permet d'attribuer une bonne précision et exactitude à nos résultats.

Les activités de ^{226}Ra , ^{232}Th et ^{40}K ont été utilisées pour calculer les doses de radiation et les indices de danger de radiation. Les valeurs calculées ont montré que la plupart des doses et des indices de danger radiologique sont supérieurs aux valeurs admissibles pour chacun des échantillons de minerais de phosphate ou d'engrais. Nous ne pouvons pas négliger le fait qu'il y a une différence dans le rapport des activités NORM d'une mine de phosphate à l'autre, et même dans la même mine, l'activité de radiation varie selon le type de phosphate extrait.

La deuxième partie de cette étude a porté sur l'influence des procédés d'exploitation minière sur le phosphate du minerai, à savoir la voie sèche et la voie humide. Elle confirme que le procédé mécanique dans l'usine de traitement minier contribue à augmenter les activités des radionucléides, en particulier pour le ^{222}Rn . Plusieurs étapes mécaniques sont impliquées : lavage, séchage, concassage, criblage, élimination des impuretés de l'argile, mais elles

Conclusion générale

peuvent être résumées par l'effet de deux facteurs, l'effet de l'humidité et l'effet de la granulométrie. La voie sèche favorise particulièrement l'activité du radon, puisque sa granulométrie finale est plus petite que celle de la voie humide.

Nous devons prêter une attention particulière aux processus d'extraction des phosphates de minerai, comme matière première, car ces procédés pourraient augmenter le niveau de radioactivité des produits commerciaux finaux. Concernant l'influence de la teneur en eau sur l'émanation du radon cette étude a montré que le paramètre d'humidité contribue à l'émanation de radon, par le fait que l'eau remplit les pores de manière plus ou moins uniforme et réduit la probabilité qu'un noyau de radon de recul (provenant de la désintégration du radium à la surface du grain) s'insère dans le grain opposé. Enfin, on ne peut négliger le fait que la voie sèche favorise la radioactivité plus que les traitements par voie humide.

Les résultats de ce travail, nous ont permis de poser des autres questions sur l'exploitation minière, le traitement des minerais et les activités industrielles et sa relation avec l'augmentation ou à la diminution des niveaux de radionucléides dans les produits.

Les minerais de phosphate et les engrais étudiés présentaient des doses et des indices de risque supérieur aux valeurs limites recommandées, ce qui confirme que l'utilisation de ces matériaux doit être soumise aux procédures et règles de la radioprotection ainsi que le personnel travaillant et utilisant ces matières doit bénéficier d'un système de dosimétrie bien adéquat.

BIBLIOGRAPHIE

Références

- [1] Bezzi N, Aïfa T, Hamoudi S, Merabet D, Trace elements of kef Es sennoun natural phosphate (Djebel Onk, Algeria) and how they affect the various mineralurgic modes of treatment. *Procedia Eng* 42:1915-1927 (2012)
- [2] Boumala D., Mavon Ch., Belafrites A., Tedjani A., Groetz J.-E., Evaluation of radionuclide concentrations and external gamma radiation levels in phosphate ores and fertilizers commonly used in Algeria. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 317:501-510 (2018)
- [3] Tahri T, Bouzenzana A, Bezzi N., Characterization and homogenization of bled el-hadba phosphate ore, case of djebel onk (algeria). *Sci Bull Nat Min Univ.* 28:35 (2019)
- [4] Vogianis EG, Nikolopoulos D., Radon sources and associated risk in terms of exposure and dose. *Front Public Health* 2: 207(2015)
- [5] Sahu, S., Ajmal, P., Bhangare, R., Tiwari, M., Pandit, G. Natural radioactivity assessment of a phosphate fertilizer plant area. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences* 7, 123-128 (2014)
- [6] B. Pérot, F. Jallu, C. Passard, O. Gueton, P.-G. Allineï, L. Loubet, N. Estre, E. Simon, C. Carasco, C. Roure, The characterization of radioactive waste: a critical review of techniques implemented or under development at CEA, France, *EPJ Nuclear Sciences and Technologies*, 4 3 (2018).
- [7] G. Faure, T.M. Mensing, Principles and applications, John Wiley & Sons, Inc, 2005.
- [8] Y. Chelet, Radioactivity, (2006).
- [9] A. Dickin, U-series dating, in: Radiogenic isotope geology, Cambridge University Press Cambridge, 2005, pp. 324-352.
- [10] P. Omale, S. Okeniyi, M. Faruruwa, A. Ngokat, Determination for levels of radionuclides of uranium, thorium and potassium in water, sediments and algae samples from selected coastal areas of Lagos, Nigeria; using Energy dispersive X-ray fluorescence, *Global Journal of Pure and Applied Chemistry Research*, 2 (2014) 1-24.
- [11] G. Gilmore, Practical gamma-ray spectroscopy, John Wiley & Sons, 2008.

Références bibliographiques

- [12] U.N.S.C.o.t.E.o.A. Radiation, Effects of Ionizing Radiation, United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation (UNSCEAR) 2006 Report, Volume I: Report to the General Assembly, Scientific Annexes A and B, United Nations, 2008.
- [13] R.E. Hermann, Manual of surgery of the gallbladder, bile ducts, and exocrine pancreas, Springer Science & Business Media, (2012).
- [14] J.-L. Basdevant, J. Rich, M. Spiro, Energie nucléaire, Editions Ecole Polytechnique, 2002.
- [15] C. Jimonet, H. Metivier, The expert person in radiation protection. Principles of radiation protection-regulation, (2007).
- [16] Soppera, N. ; Bossant, M. ; Dupont, E. JANIS 4 : An Improved Version of the NEA Javabased Nuclear Data Information System. Nuclear Data Sheets, vol. 120, p. 294–296. (2014)
- [17] Dziri, Samir. Études expérimentales et simulations Monte Carlo en spectrométrie gamma : Correction des effets de cascade et de matrice pour des mesures environnementales. 176 p. Thèse de doctorat, Physique, Université de Strasbourg, (2013).
- [18] H. Jammet, A. Roses, H.H. Hall. General principles of monitoring of radiation of workers. Published on behalf of ICRP. Publication 35 (1982).
- [19] P. Picat, D. Calmet, D. Louvat, F. Vray, N. Lemaitre, G. Linden, P. Barbey, G. Pigree, T. Bourcier, F. Levy, Radioactivité d'origine naturelle dans l'environnement en France: niveaux non perturbés par l'homme, Radioprotection, 37, 283-327 (2002)
- [20] M. Slansky, Mémoire B. R. G. M., 114 (1980).
- [21] A. Belafrites, thèse de doctorat d'état, Université Ferhat ABBES Sétif 1 (2004).
- [22] Gremillion, L.R., McClellan, G.H. Importance of chemical and mineralogical data in evaluating apatitic phosphate ores. Society of Mining Engineers of AIME. Transactions. Vol. 270 1975.
- [23] Mew, M. Phosphate rock. In Metals and mineral annual review, pp. 110-122. London, The Mining Journal Ltd. 2000.

Références bibliographiques

- [24] Van Kauwenbergh, S.J. 2003. Overview of world phosphate rock production. In S.S.S. Rajan & S.H. Chien, eds. Direct application of phosphate rock and related technology: latest developments and practical experiences. Proc. Int. Meeting, Kuala Lumpur, 16-20 July 2001. Muscle Shoals, USA, IFDC. 441 pp
- [25] Les gisements de phosphate du monde, par G.H. Mc Clellan (Université de Floride, Etats Unis) <https://www.fao.org/3/y5053f/y5053f06.htm>.
- [26] USGS 2010 Minerals Yearbook Phosphate Rock (2010)
https://lasim.org/images/doc_gratuite/les-phosphates.pdf
- [27] Tournis Véronique et Rabinovitch Michel, Les ressources naturelles pour la fabrication des engrais : une introduction, (2010)
- [28] Pouthier Gilbert, La minéralurgie des minerais de phosphate, Sofremines, (1996)
- [29] N. Akhtar, M. Tufail, M. Ashraf, M. M. Igbal, “Measurement of environmental radioactivity for estimation of radiation exposure from saline soil of Lahore”, Pakistan, Radiat. Meas. 39, 11-14 (2005)
- [30] N. Yıldız, B. Oto, S. Turhan, F.A. Uğur, E. Gören, “Radionuclide determination and radioactivity evaluation of surface soil samples collected along the Erçek lake basin in eastern Anatolia, Turkey”, J.Geochem. Explor. 146, 34-39 (2014).
- [31] A. M. R. Afify, M. M. Rashed, A. M. Ebtesam, H. S. El-Beltagi, “Effect of Gamma Radiation on Protein Profile, Protein Fraction and Solubility’s of Tree Oil Seeds: Soybean, Peanut and Sesame” Grasas y Aceites, 64, 90-98 (2011)
- [32] M.C Lepy, J Plangnard, J Moune, E Verdeau et F Damoy. La spectrométrie de photons au LNHB : Principes et applications. Note technique, no. 5, (2008)
- [33] NEA-OECD, “Exposure to radiation from natural Radioactivity in building materials”; Report by NEA of experts of the Nuclear Energy Agency. OECD, Paris, France (1979).
- [34] Adams J. A. S., Fryer G. E., Portable gamma ray spectrometer for field determination of thorium, uranium and potassium; The natural radiat environment University of Chicago Press pp. 577-596. (1964)
- [35] I. Hossain, N. Sharip and K. K. Viswanathan, “Efficiency and resolution of HPGe and NaI(Tl) detectors using gamma-ray spectroscopy”, Sci. Res. Essays.7, 86-89 (2012)

Références bibliographiques

- [36] Y.S. Cordoliani, “Interaction des rayonnements ionisants avec la matière”, Radioprotection, 5, 437-441 (2002).
- [37] Abdellatif Nachab. Etude expérimentales et modélisations monte carlo de l’auto-absorption gamma et de la dosimétrie active par capteur cmos. Ph.D. thesis, Université Louis Pasteur, Strasbourg, France., 2003.
- [38] F. Otoo, OK Adukpo, EO Darko, G. Emi-Reynolds, A.R. Awudu, H. Ahiamadjie, J.B. Tandoh, F. Hasford, S. Adu et O. Gyampo. Assessment of Natural Radioactive Materials in Building Materials Used along the Coast of Central Region of Ghana. Research Journal of Environmental and Earth Sciences, vol. 3, (2011)
- [39] H. Clerc, “Effets biologiques des rayonnements ionisants et normes de radioprotection”, Rapport CEA. 24, 1-44 (1991)
- [40] G. J. McCallum et G.E. Coote. Influence of source-detector distance on relative intensity and angular correlation measurements with Ge(Li) spectrometres. Nuclear Instruments and Methods, vol. 130, no. 1, pages 189-197, (1975).
- [41] R. L. Njinga, S. A. Jonah, “Calibration of the High Purity Germanium Gamma-Ray Spectrometer in CERT, ABU Zaria, Nigeria”, MI, 4, 11-17 (2015)
- [42] Tedjani, A, Mavon, C., Belafrites, A., Degrelle, D., Boumala, D., Rius, D., Groetz, J.-E. Well GeHp detector calibration for environmental measurements using reference materials. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, vol. 838, p. 12-17, (2016)
- [43] Kahina Meynard. Polymérisation radio-induite : Calcul de dose et modélisation dans le cas d’irradiations prolongées de sources non scellées. PhD. thèses, Université de Toulouse III Paul Sabatier, Toulouse, France (2009).
- [44] D. C. Vasconcelos, C. Pereira, S. Gallardo, Z. Rocha, T. O. Santos, “Efficiency simulation of a HPGe detector for the environmental radioactivity laboratory/CDTN using a mcnp gamma vision method”, INAC. 43 (2011).
- [45] UNSCEAR. Radiation, Sources and effects of ionizing radiation, ANNEXE B, Exposures from natural radiation sources, UNSCEAR 2000 REPORT, New York, 1 97-99, (2000).

Références bibliographiques

- [46] Boumaza B., Kechiched R., Chekushina T.V., Trace metal elements in phosphate rock wastes from the djebel onk mining area (Tébessa, eastern Algeria): a geochemical study and environmental implications. *Applied Geochemistry* 127:104910 (2021)
- [47] Abdellali B., Recovery and valorisation by flotation of treatment rejections to the phosphates case of djebel-onk algeria. *J Appl Sci* 7:2551-2559 (2007)
- [48] USGS P (2014). Mineral commodity summaries, 2012. Accessed on August 4th.
- [49] Bouzenzana A., Harmful elements in concentrates them of phosphate and method of disposal case of "jebel-onk" algeria. *J Ore Dress* 15:24 (2013)
- [50] Degrelle D Caractérisation numérique de la technique de spectrométrie gamma par simulation Monte-Carlo. Applica- tion à la datation d'échantillons envrionnementaux. Ph.D Thesis. Université Bourgogne Franche Comté. URL : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01794979> (2017)
- [51] Beretka, J., Mathew, P., Natural radioactivity of Australian building materials, industrial wastes and by-products. *Health Physics* 48, 87-95, (1985).
- [52] Palusova V., Breier R., Chauveau E., Piquemal F., Povinec P. Natural radionuclides as background sources in the modane under- ground laboratory. *J Environ. Radioactivity* 216: 106185 (2020)
- [53] Javied, S., Akhtar, N., Tufail, M. Radiological hazards of Tenorm in precipitated calcium carbonate generated as waste at nitrophosphate fertilizer plant in Pakistan. *J Hazard Mater* 192:78-85 (2011)
- [54] S.J.V. Kauwenbergh, D.T. Hellums, Direct application phosphate rock: a contemporary snapshot, Phosphorus and potassium-including statistical supplement of the British Sulphur Corp, 27-37 (1995)
- [55] C. Bonnet, A. Gilles, C. Batigne-Vallet, P. Conjard-Réthoré, G. Maza, T. Mukaï, T. Silvino, L'approvisionnement en céramiques de Valentia (Valence, Drôme) et ses campagnes de la fin du IIe s. au Ve s. ap. J.-C, *Revue archéologique de Narbonnaise*, 361-434, (2012)
- [56] Beck H. L. and al., In situ external environmental gamma ray measurement utilizing Ge(Li) and NaI(Tl) spectrometry and pressurized ionization chambers. *Proceeding of*

Références bibliographiques

- international Atomic Energy Agency Symposium on Rapid methods of measuring radioactivity in the environment; IAEA-SM-148/2: 499-513 (1971).
- [57] Djabou R. -E., Mavon, Ch., Belafrites, A., and Groetz, J-E., Mining treatment effects on natural radioactivity in phosphate and fertilizer with their radiological hazard indices assessment used in Algeria. *J Radioanal Nucl Chem* 331, 2081-2092, (2022).
- [58] Alzahrani J, Alharbi W, Abbady AG., Radiological impacts of natural radioactivity and heat generation by radioactive decay of phosphorite deposits from northwestern Saudi Arabia. *Aust. J Basic Appl. Sci* 5:683–690 (2011)
- [59] El-Taher A, Makhluf S., Natural radioactivity levels in phosphate fertilizer and its environmental implications in assuit governorate, Upper Egypt. *Indian J Pure Appl Phys* 48:697-702, (2010)
- [60] CHANG, Hsin Hsin et CHEN, Su Wen. The impact of online store environment cues on purchase intention: Trust and perceived risk as a mediator. *Online information review*, (2008).
- [61] Fabiano Tomazini da Conceição, Daniel Marcos Bonotto, Radionuclides, heavy metals and fluorine incidence at Tapira phosphate rocks, Brazil, and their industrial (by) products, *Environmental Pollution*, 139(2), 232-243 (2006).
- [62] Ogunleye P, Mayaki M, Amapu I., Radioactivity and heavy metal composition of nigerian phosphate rocks: possible environmental implications. *J Environ Radioact* 62:39–48 (2002)
- [63] Sam AK, Ahamed MM, El Khangi F, El Nigumi Y, Holm E., Radiological and chemical assessment of uro and kurun rock phosphates. *J Environ Radioact* 42: 65-75 (1999)
- [64] Olszewska-Wasiolek, M., Estimates of the occupational radiological hazard in the phosphate fertilizers industry in Poland. *Radiation Protection Dosimetry*, 58(4), 269-276 (1995)
- [65] Makweba, M.M., Holm, E., The natural radioactivity of the rock phosphates, phosphatic products and their environmental implications. *Science of the Total Environment* 133, 99–110. (1993)

Références bibliographiques

- [66] Guimond, R.J., Hardin, J.M., Radioactivity released from phosphate-containing fertilizers and from gypsum. *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry*, 34(2), 309-315 (1989)
- [67] Alharbi, R. A., Pettengell, R., Pandha, H. S., Morgan, R., The role of HOX genes in normal hematopoiesis and acute leukemia. *Leukemia*, 27(5), 1000-1008 (2013)
- [68] Chauhan P, Chauhan R, Gupta M Estimation of naturally occurring radionuclides in fertilizers using gamma spectrometry and elemental analysis by XRF and XRD techniques. *Microchem J* 106:73-78 (2013)
- [69] Jibiri N., Fasae K., Activity concentrations of ^{226}Ra , ^{232}Th and ^{40}K in brands of fertilisers used in Nigeria. *Radiation Protection Dosimetry* 148: 132-137 (2012)
- [70] Righi S, Lucialli P, Bruzzi L Health and environmental impacts of a fertilizer plant-part i: assessment of radioactive pollution. *J Environ Radioact* 82:167-182 (2005)
- [71] Khan K, Khan H, Tufail M, Khatibeh A, Ahmad N., Radiometric analysis of hazard phosphate rock and fertilizers in Pakistan. *J Environ Radioact* 38: 77-84 (1998)
- [72] Hussein E., Radioactivity of phosphate ore, superphosphate, and phosphogypsum in Abuzaabal phosphate plant. *Egypt Health Phys.* 67: 280-282 (1994)
- [73] Guimond R., Radium in fertilizers. International Atomic Energy Agency (IAEA), Technical Report, Vienna, pp 113-128 (1990)
- [74] Mustonen R., Radioactivity of fertilizers in Finland. *Sci Total Environ* 45:127-134 (1985)
- [75] Pfister H, Philipp G, Pauly H., Population dose from natural radionuclides in phosphate fertilizers. *Radiat Environ Biophys* 13: 247-261 (1976)
- [76] Bonnet, C, Gilles, A, Batigne-Vallet, C, Conjard-Réthoré, P, Maza, G, Mukai, T, Silvino T., L'approvisionnement en céramiques de Valentia (Valence, Drôme) et ses campagnes de la fin du II^e s. au V^e s. ap. J.-C, *Revue archéologique de Narbonnaise*, 361-434, (2012).
- [77] Beck H. L. and al.; In situ external environmental gamma ray measurement utilizing Ge(Li) and NaI(Tl) spectrometry and pressurized ionization chambers. *Proceeding of*

Références bibliographiques

international Atomic Energy Agency Symposium on Rapid methods of measuring radioactivity in the environment; IAEA-SM-148/2: 499-513, (1971)

ANNEXES



Mining treatment effects on natural radioactivity and radiological hazard index assessment in phosphates and fertilizers used in Algeria

R. E. Djabou^{1,2} · Ch. Mavon¹ · A. Belafrites³ · J. E. Groetz¹

Received: 22 November 2021 / Accepted: 27 February 2022 / Published online: 31 March 2022
© Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary 2022

Abstract

Activities of ^{226}Ra , ^{232}Th and ^{40}K contained in phosphate ores and granular fertilizer samples were determined using two different gamma-ray spectrometry detectors. The influence of treatment processes on the radioactivity in phosphates mine in each mining step in the dry and wet process were evaluated. Total absorbed dose rates in air and external annual effective dose rates were calculated from the activities of the three radionuclides. Excess lifetime cancer risks due to phosphate ores and fertilizers, radiation hazard indices (R_{eq} , H_{ex} , H_{in} and $I_{\gamma T}$) were also calculated. Our findings indicate that the obtained values are higher than recommended standard limits. Results obtained were discussed and compared with those reported in literature.

Keywords Phosphate ore · Fertilizers · Radiation doses · Hazard indices · Granulometry and moisture effect

Introduction

The occurrence of natural radionuclides in soil depends on the soil formation, i.e. geology of the area, as well human activities in the area, mainly the use of fertilizers in agriculture. Environmental radioactivity assessment allows the determination of population radiation exposure [1].

In fact, in the world, there is no alternative to phosphate rocks as a raw material to produce phosphate fertilizers and for this reason the demand for phosphate increases as the world population increases. About 85% of the world's phosphate production is transformed to fertilizers industry and most of them on the market contain more than 30% of P_2O_5 . To achieve this requirement, most phosphate ores undergo enrichment by washing, sieving and decarbonisation.

Mining, mineral processing and industrial activities have been linked to increase or decrease the levels of radionuclides in the products [2]. Djebel Onk mine, with about 2 billion tons of phosphates, is the principal phosphate deposit in Algeria; it belongs to the Gafsa Metlaoui Onk basin [3].

In this work, we will determine the activities of naturally occurring radionuclides (^{226}Ra , ^{232}Th and ^{40}K) in 13 samples of rocks collected from two different mines in Algeria. Some granular phosphate fertilizers are commonly used by farmers in Algeria, and others are imported. The samples are collected from each mining treatment steps in the dry and humid processes. All these measurements in gamma spectrometry were carried out with a well-type and Broad-Energy (BEGe) HPGe detectors (high-purity germanium detector).

For many decades, the emanation of radon has been the subject of various studies, mainly for soil, rock and building materials. Otherwise, in Algeria, studies related to phosphate ore in mining processing are rare, which is why there is a lack of scientific information on radiation protection in the stages of treatment of phosphate ore. In order to determine the state of knowledge related to the phenomenon of emanation, to report radon emissions and its variations in different stages mining processes of phosphate ore, this part presents the mechanisms and then the main parameters of radon emanation [4].

✉ A. Belafrites
belafrites@univ-jijel.dz

¹ Laboratoire Chrono-Environnement, UMR CNRS 6249, Université de Bourgogne, Franche-Comté, 25030 Besançon, France

² Physics Department, Laboratory of Dosing, Analysis and Characterization With High Resolution (DAC), University Ferhat Abba Setif 1, Setif, Algeria

³ Laboratoire de Physique des Rayonnements et Applications, Université de Jijel, B.P. 98, Ouled Aissa, 18000 Jijel, Algeria

Since natural gamma radiation is the largest contributor to the external dose of world population, its dose assessment is of great importance [5]. Hence, this work of assessment focuses on the effect of granulometry and water concentration in environmental matrices on the NORM concentration during the period of mineral processing in the mines.

The first purpose of this paper is to investigate gamma activity levels of natural radionuclides to determine the radiation doses and the potential radiological hazards associated with these materials in three sedimentary phosphate ores, which were collected from two different mining areas in Algeria and two different types of phosphate ores. In addition to two samples of fertilizers from local and imported markets to compare and verify the transmission and persistence of radioactive contamination from ores phosphates to phosphate fertilizers. The second purpose of this work concerns the study of the treatment processes influence on the radioactivity in phosphate mining processing plant by evaluation of NORM activities and external gamma radiation levels in samples collected from each mining step in the dry and wet processes.

Finally, the results will be discussed according to the criteria proposed by UNSCEAR (United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation) and will be compared with the reported data in other similar studies.

Materials and methods

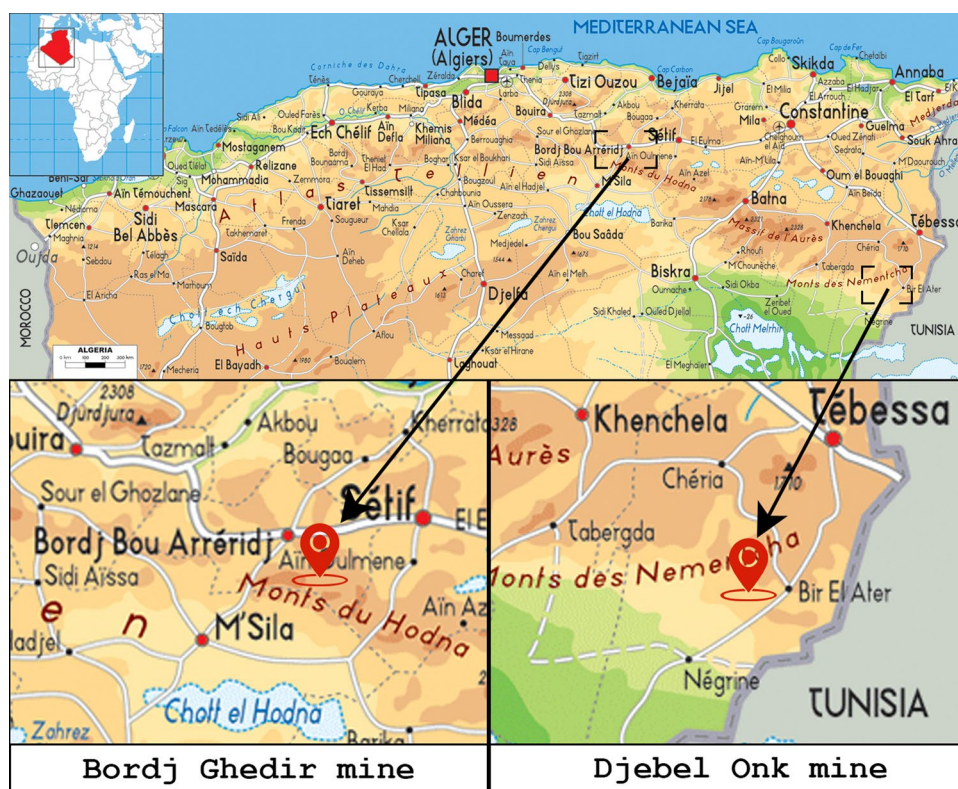
Study area

In this work, three phosphate ore samples were collected from two different mining areas in Algeria (Fig. 1). The P_2 and P_{2org} samples were obtained from the Djebel Onk mine, situated 100 km to the south of Tébessa, in the South-East of Algeria. The P_1 sample comes from the mine of Bordj Ghedir situated at 58 km to the west of Setif in the North-East of Algeria. For the second part of this research work, i.e. mining treatment effects on natural radioactivity, we choose the samples of the mining basin of Djebel Onk, which is located in the Tébessa region at about 600 km southeast from Algiers and 20 km from the Algerian-Tunisian borders, where this study is conducted. In 2019, the resource of phosphate raw material was estimated at 2.2 billion metric tons [6].

Processes of phosphates treatment from ore to merchant product

The Djebel Onk's processing plant is located near the quarries of process phosphates. In this plant, two different treatment ways of processing, dry and wet, are used [7–9]. The

Fig. 1 Study area with the location of mines



symbols in Fig. 2 represent the codes for dry and wet way, which indicate sample codes used in this study.

The dry way

The dry way installation aims at obtaining a dry concentrate with less than 1% of humidity and P_2O_5 content of 28.5% as weight content. The supply of this way consists in 2/3 of the processed quantity of phosphate ore (≤ 15 mm fraction) that is issued from the mechanical preparation. The different processes involved in this way constitute the following steps.

For dusting, it uses airflow to purify the product from fine particles (< 0.08 mm), and for drying, a furnace system (DK3 at 300) is used to eliminate the fine part of gangue as silica and to fluidize till reaching a weight content of humidity at 1%. The sieving step is performed at a 2 mm size to remove the maximum of coarse grains (> 2 mm). For crushing, a hammer mill is used to liberate the part of the gangue that is fastened to phosphatic grains. In the separation step, a selector is set at 0.08 mm to eliminate fines (< 0.08 mm) of bottom titrate. To eliminate the coarse particles (> 0.8 mm), sieving a 0.8 mm size is necessary. The fraction below 0.8 mm is the final concentrate yielding grade of P_2O_5 at 28.5%.

The wet way

The wet way process represents 1/3 of the whole weight of phosphate ore issued from the mechanical preparation (≤ 15 mm fraction). In this way, three steps are necessary

(Fig. 2): Settling: it gives a classification in order to eliminate the fine (< 0.08 mm) and coarse particles (> 2 mm). Fine particles are removed because they lead to a low concentration in P_2O_5 . The obtained product is then calcined at 900, then washed and dried in rotary ovens at 105 till getting humidity $\leq 0.2\%$. After that, crushing and sieving are performed to obtain a 1 mm size.

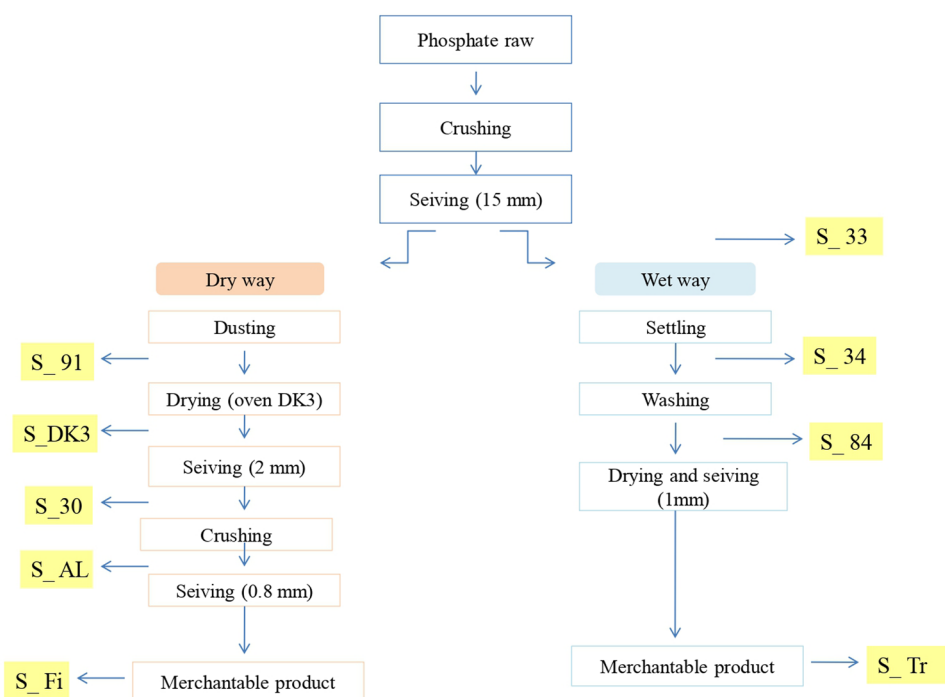
Gamma-spectrometry measurements

Well-type HPGe detector

This spectrometer is a well detector Canberra High-Purity Germanium (HPGe), located in the LSM (Underground Laboratory in Modane, French Alps), dates from 2006 and its activity was steady from 2013. The model of this detector is GCW4021 and its serial number was b07035. Its relative efficiency was 40% and the active volume is 238 cm^3 . The energy resolution in terms of Full Width at Half Maximum (FWHM) was given at 1.27 keV at 122 keV for ^{57}Co and 2.03 keV at 1.33 MeV for a ^{60}Co source. The detector was connected to a DSA-1000 Canberra multichannel analyser [10, 11].

The main characteristic of a well type detector is its coaxial return geometry. This configuration makes it possible to introduce the sample to be analysed within the germanium crystal itself, therefore offering maximum detection efficiency: the count geometry approaches 4π sr. In addition to these geometrical or efficiency characteristics, another important feature is its geographical location. Indeed, the

Fig. 2 Treatment chain in phosphate mining processing plant. The letter S denotes sample



laboratory of this detector is located in the middle of the Frejus tunnel, which connects France to Italy. It is surmounted by the summit called Pointe de Frejus, located at an altitude of 2932 m and is therefore covered by 1700 m of rock, operated since 1982 and is currently considered as the deepest underground laboratory in Europe. The primary reason for such a structure is protection from cosmic radiation, which cannot penetrate completely the thickness of the rocks. Thus, the impact on gamma spectrometry is remarkably noticeable by minimal background noise on the spectra [12].

BEGe detector

For the scientific integrity and more accurate measurements, we conducted also gamma measurements for these same samples with a BEGe detector at the Chrono-Environnement laboratory. This is a model BE 3825, manufactured by Canberra, with a relative efficiency of 20% and a FWHM of 0.38 keV at 5.9 keV, 0.628 keV at 122 keV and 1.724 keV at 1332.5 keV.

The detector was interfaced to a 16 k channels signal analyser, V1.0/Digital signal analyser DSA-LX, using Genie 2000 computer software to control the acquisition parameters. Certified reference material (CRM IAEA-447) was used for efficiency calibration of the detection system. [2, 10].

In terms of efficiency, one of the characteristics of planar detectors is their high performance for the detection of low energy gamma photons [10, 11].

Samples preparation

In this work, the collected samples are packed in tube for the well-type detector and into petri dishes (SG50) for BEGe where the mass of each sample ranges from 1.7 to 2 g. To minimize the phenomenon of self-absorption, we did not exceed 2 g for the weight and 4 cm in height for the tubes.

Each prepared sample was counted for 24 h in both detectors. In order to ensure the secular equilibrium (about 97%) for measurements of the activities of ^{226}Ra , ^{222}Rn each sample was sealed for 28 days (> 7 half-life of ^{222}Rn) as indicated in Fig. 3, to allow the ^{222}Rn and its progenies to reach equilibrium with their parent radionuclides.

Activities of ^{226}Ra , ^{232}Th and ^{40}K

The specific activity $A(E)$ in Bq kg^{-1} of the radionuclides found in the samples was calculated using the following equation [14]:

$$A(E) = \frac{C_{\text{net}}}{\varepsilon(E) \times I \times t \times m} \quad (1)$$



Fig. 3 Tubes and petri dishes used for gamma measurements

where C_{net} is the counting rate for a specific gamma line corrected for background, $\varepsilon(E)$ is the absolute efficiency of the photo-peak, I denotes the intensity that corresponds to the absolute emission probability of the gamma-ray decay, t represents the measurement time in second and m is the sample weight in kg.

The natural radioactivity is calculated manually with the use of a spreadsheet (LibreOffice Calc, Ubuntu), where the activities of ^{226}Ra and ^{232}Th can be estimated indirectly, via several gamma-ray lines from their daughter nuclides under the assumption of secular equilibrium. The assessment of ^{226}Ra activity is based on gamma-ray lines at 295.1 keV (19.2%), 351.9 keV (37.1%) from ^{214}Pb and 1764.5 keV (15.4%) from ^{214}Bi to prevent true coincidence summing. For ^{232}Th activity, we used the lines at 338.4 keV (12%) from ^{228}Ac and 238.6 keV (44.6%) from ^{212}Pb . For ^{40}K , the activity can be determined directly by the 1460.8 keV (10.7%) gamma-ray line [2, 15, 16].

Radiation doses

Absorbed dose rate (D) and annual effective dose (AED)

The dose absorbed rate D (nGy h^{-1}) in the air provides a direct relation between the activity of NORM, such as ^{226}Ra , ^{232}Th and ^{40}K , in a sample and their exposure to humans at 1 m above the ground [17], assuming that the contributions of other naturally occurring radionuclides such as ^{235}U , ^{87}Rb , ^{138}La , ^{147}Sm and ^{178}Lu to the actual radiation dose is negligible [18]. Based on UNSCEAR, the dose conversion factors of 0.462, 0.604 and 0.0417 $\text{nGy.h}^{-1}/(\text{Bq kg}^{-1})$ were used to compute the absorbed dose in air, following the equation:

$$D = 0.462A_{\text{Ra}} + 0.604A_{\text{Th}} + 0.0417A_{\text{K}} \quad (2)$$

where A_{Ra} , A_{Th} and A_{K} are the activities of ^{226}Ra , ^{232}Th and ^{40}K in Bq kg^{-1} .

The annual effective dose (AED, in mSv y^{-1}) due to gamma rays emitted from ^{226}Ra , ^{232}Th and ^{40}K maintained in the selected samples was calculated from Eq. (3) [19]:

$$AED = D \times T \times F \quad (3)$$

where D , T and F are the absorbed dose rate given in Eq. (2) in nGy h^{-1} , outdoor occupancy time ($0.2 \times 24 \text{ h} \times 365.25 \text{ d}$) and conversion factor ($0.7 \times 10^{-6} \text{ Sv Gy}^{-1}$) respectively.

The safety limit value of the annual effective dose for the public is 1 mSv year^{-1} [19, 20].

Excess lifetime cancer risk (ELCR)

Excess lifetime cancer risk (ELCR) is risk of a person developing cancer if exposed to carcinogens materials for a long time. It is calculated assuming that there is a linear relation between dose and the stochastic effects. UNSCEAR reported that the worldwide average limit value was 0.29×10^{-3} . The ELCR factor can be estimated using the following relation:

$$ELCR = AED \times DL \times RF \quad (4)$$

where AED is the annual effective dose, DL is the duration of life (70 year) and RF is fatal cancer risk, this risk factor appreciated by 0.05 Sv^{-1} [21].

Radiation hazard indices

Radium-equivalent activity (Ra_{eq})

The radium-equivalent activity index (Ra_{eq}) is used to compare the activity levels of ^{226}Ra , ^{232}Th and ^{40}K in the materials and it takes into account the gamma radiation hazards linked with them. It is calculated by Eq. (6) [22]:

$$Ra_{eq} = A_{\text{Ra}} + \frac{7}{10}A_{\text{Th}} + \frac{10}{130}A_{\text{K}} \quad (5)$$

The permissible maximum value of the radium equivalent activity is less than 370 Bq kg^{-1} , in order to limit the annual effective dose to 1 mSv year^{-1} for the general public [20, 23].

External and internal hazard indexes (H_{ex} , H_{in})

The external hazard index (H_{ex}) is reflecting the external exposure. It was determined from the criterion formula (6) as follows [24]:

$$H_{ex} = \frac{A_{\text{Ra}}}{370} + \frac{A_{\text{Th}}}{259} + \frac{A_{\text{K}}}{4810} \quad (6)$$

The internal hazard index (H_{in}) is expresses the risk of internal exposure to radon and its short-lived products to the respiratory organs, which is defined as follow Eq. (7) [24]:

$$H_{in} = \frac{A_{\text{Ra}}}{185} + \frac{A_{\text{Th}}}{259} + \frac{A_{\text{K}}}{4810} \quad (7)$$

For the safe use of a material, H_{ex} and H_{in} should be less than unity [20].

Representative level index $I_{\gamma r}$

The risks of gamma radiation associated with natural radionuclides maintained in the selected materials can be assessed using the radioactivity level index I . According to the UNSCEAR report, for safe use of phosphate ores, the radioactivity level index should be less than unity for a radiation dose of 1 mSv y^{-1} [2, 20]. The radioactivity level index $I_{\gamma r}$ can be calculated from the following equation [25]:

$$I_{\gamma r} = \frac{A_{\text{Ra}}}{150} + \frac{A_{\text{Th}}}{100} + \frac{A_{\text{K}}}{150} \quad (8)$$

The Radon ^{222}Rn

One of most important natural radioactive gases emanating from the soil is radon ^{222}Rn , whose daughters ^{214}Bi and ^{214}Pb are identified by detection of the corresponding emitted gamma rays. Radon is a naturally yielding radioactive noble gas, colourless, non-chemically reactive, found in the earth crust and it is formed continuously during the radioactive decay of U-uranium 238 found in the earth's substrata [26].

So far, the mechanism of radon emission in various materials is still under study. It is a complex mechanism based on several parameters like the nature of material (Table 1), the moisture content, the localization of radium, the granulometry (grain size) and the porosity and temperature [30, 31]. Several experimental studies show an increase in the ^{222}Rn emission factor when the particle diameter of the matrix decreases [32]. The results of the experiment also showed that it is not possible in theory to obtain a direct relationship between emission factor and particle size, except in the case of homogeneous distribution of radium [33]. Theoretically, radon diffusion is an emission mechanism that relates to temperature, but experimentally in the case of mineral

Table 1 Density and recoil ranges of ^{222}Rn in various environments

Environments	Density (g/cm^3)	Projected range (nm)	References
Air	1.58×10^{-3}	53×10^3	[27]
Water	1	77	[27]
Quartz	2.65	34	[27]
Glass	2.30–2.80	36	[28]
Argil	1.3–1.7	35	[29]
Gypsum	2.96	30	[29]

phases, intracrystalline diffusion is frequently negligible, so the effect of temperature on their emission is weak [34].

According to many studies, water is a major emission factor of ^{222}Rn . Its presence in a substance reinforces this phenomenon in general. The second effect of water is the swelling that it can cause in some substances, such as the clay material [31]. The presence of water in the pores enhances the emission of radon, which will be emitted by greater percentage from substances saturated with water compared to dry matte [31]. The leakage of radon from a sample initially in equilibrium provokes a disequilibrium between the radon and the previous elements of the decay series (^{238}U and ^{226}Ra) but the equilibrium is restored approximately after 15.2 days [30]. Due to the radioactive equilibrium between the ^{214}Bi , ^{214}Pb , ^{226}Ra and ^{222}Rn in the equilibrium, ^{222}Rn can be measured by two methods: degassing or by gamma spectrometry. The indirect measurement of ^{222}Rn with a gamma spectrometer is done by measuring the activity of ^{214}Bi and ^{214}Pb by stipulating the state of equilibrium [30, 31, 35].

Results and discussion

High detection efficiency gamma-ray spectrometry was performed with both well and BEGe HPGe detectors to determine activities of ^{226}Ra , ^{232}Th and ^{40}K , in all the samples (Table 2). It shows that there is little difference between the values of both detectors, so for the sake of accuracy, we took the average values in the next stages of this work, except for the ^{40}K activity values for which we kept the results of the BEGe detector because the measured values are higher than well-type detector.

Assessment of radionuclides activities in phosphate ores and fertilizers

Activities

The measured activities of ^{226}Ra , ^{232}Th and ^{40}K in different types of phosphate ores and fertilizers used in Algeria are presented in Table 3. The values are compared to the permissible activities levels, which are 35, 35 and 400 Bq kg^{-1} , respectively [16]. All the samples used in the present study, phosphate ores or fertilizers, showed a radium concentration higher than the permissible activity levels. Concerning thorium, its activities show higher values than the permissible activity levels only in P_2 , $\text{P}_2(\text{org})$ and P_m samples. The activities of ^{40}K were lower than the permissible activity levels for all samples except in the imported fertilizer P_i sample. As one can be seen in Fig. 4, there is a variation in the activities of radionuclides between the group of phosphate fertilizers (P_m and P_i) and the group of phosphate ores, in addition

Table 2 Activity measured by well-type and Broad-Energy HPGe detectors for all samples

Activity (Bq kg^{-1})			
Sample code	$A(^{226}\text{Ra})$	$A(^{232}\text{Th})$	$A(^{40}\text{K})$
Mod-33 ^a	581 ± 130	117 ± 7	66 ± 94
BEGe-33 ^b	438 ± 75	74 ± 14	292 ± 15
Mod-91	561 ± 55	104 ± 8	43 ± 50
BEGe-91	661 ± 78	68 ± 26	326 ± 14
Mod-DK3	533 ± 25	93 ± 6	47 ± 45
BEGe-DK3	615 ± 66	86 ± 12	288 ± 32
Mod-30	549 ± 38	114 ± 11	265 ± 18
BEGe-30	610 ± 40	108 ± 25	390 ± 19
Mod-34	537 ± 41	106 ± 10	33 ± 17
BEGe-34	581 ± 38	82 ± 15	273 ± 18
Mod-84	553 ± 43	94 ± 9	26 ± 14
BEGe-84	553 ± 55	91 ± 16	259 ± 14
Mod-AL	590 ± 43	97 ± 8	72 ± 19
BEGe-AL	633 ± 48	77 ± 21	321 ± 14
Mod-FI	610 ± 41	102 ± 11	108 ± 18
BEGe-FI	599 ± 35	95 ± 19	386 ± 17
Mod-TR	534 ± 41	107 ± 10	38 ± 19
BEGe-TR	597 ± 42	104 ± 40	125 ± 16
Mod- P_m	546 ± 43	87 ± 8	41 ± 16
BEGe- P_m	527 ± 56	59 ± 12	286 ± 41
Mod- P_1	688 ± 73	9 ± 5	42 ± 35
BEGe- P_1	720 ± 69	9 ± 5	233 ± 11
Mod- $\text{P}_{2(\text{org})}$	552 ± 64	116 ± 8	233 ± 11
BEGe- $\text{P}_{2(\text{org})}$	570 ± 74	98 ± 24	227 ± 10
Mod- P_i^c	7 ± 6	11 ± 8	1727 ± 16
BEGe- P_i	48 ± 15	20 ± 13	3462 ± 20
Wlimit ^d	35	35	400

^aMeasurement found by Modane detector Well HPGe

^bMeasurement found by BEGe HPGe

^cFertilizer imported

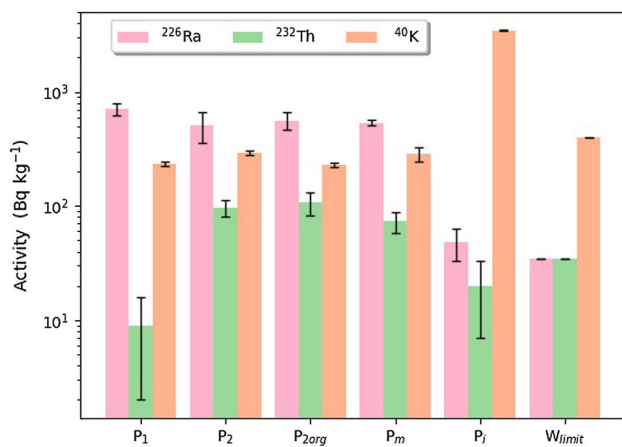
^dWorldwide limit

to this we cannot neglect the variation of radioactivity in two kinds of phosphate ores (beige phosphate P_2 , and black phosphate which contains organic matter $\text{P}_2(\text{org})$), although they are from the same mine.

The activities of ^{226}Ra , ^{232}Th and ^{40}K in the studied phosphate ores and fertilizers were compared with the results reported in various studies conducted worldwide. Table 4 summarizes these results for phosphate ores and shows that there is a great variation of the natural radioactivity levels in different sampling areas around the world, which is mostly due to the geological and geographical difference between mining areas. From Table 5 showing the values concerning the phosphate fertilizers, we also can note that the levels of radioactivity in fertilizers differ greatly from one country to another. This heterogeneity in radioactivity

Table 3 Specific activities of ^{226}Ra , ^{232}Th and ^{40}K in phosphate ores kinds and fertilizers used in Algeria

Samples		Activities (Bq kg^{-1})		
		$A(^{226}\text{Ra})$	$A(^{232}\text{Th})$	$A(^{40}\text{K})$
Phosphate ores	P_1^a	704 ± 89	9 ± 7	233 ± 11
	P_2^b	510 ± 150	96 ± 16	292 ± 15
	$P_{2(\text{org})}^c$	561 ± 98	107 ± 25	227 ± 10
Fertilizers	P_m^d	537 ± 31	73 ± 15	286 ± 41
	P_i^e	48 ± 15	20 ± 13	3462 ± 20
Safety limits values	W_{limit}^f	35	35	400

^aPhosphate Bordj Ghedir mine^bBeige Phosphate, Djebel Onk mine^cOrganic Black Phosphate, Djebel Onk mine^dFertilizer local market^eFertilizer imported^fUNSCEAR worldwide limits**Fig. 4** Radionuclides activities of ^{226}Ra , ^{232}Th and ^{40}K contained in phosphate ores and granular fertilizer samples by Bq kg^{-1}

levels can be mainly attributed to the different origins of the phosphate raw materials, such as mines and kind of phosphate extracted, but it may also be due to differences in the mechanical methods of processing phosphate ores from one mine processing plant to another, or else the effect of different manufacturing methods in phosphate factories.

Potential radiological risk

One of the main objectives of measuring environmental radioactivity is to estimate radiation exposure doses and to assess the effects of radiation on living organisms, especially humans, through the radiation hazard indices [13]. Table 6 presents the values of radiological doses and hazard parameters that were calculated from the measured activities ^{226}Ra , ^{232}Th and ^{40}K in phosphate ores and fertilizers samples.

Table 4 Specific activities of ^{226}Ra , ^{232}Th and ^{40}K in phosphate ores used in several countries worldwide

Country	Activity (Bq kg^{-1})			References
	$A(^{226}\text{Ra})$	$A(^{232}\text{Th})$	$A(^{40}\text{K})$	
Phosphate Ores				
Saudi Arabia	513	39	242	[36]
Egypt	840	395	398	[37]
South Korea	—	4	49	[38]
Brazil	—	3238	1202	[39]
Nigeria/sokoto	—	16	40	[40]
Sudan (Uro)	4131	7.5	62	[41]
Jordan	1044	2	8	[42]
Tunisia	821	29	32	[42]
Tanzania (Arusha)	5022	717	286	[43]
Morocco	1600	20	10	[44]
Present study P_1^a	704	9	233	Present study
Present study P_2^b	510	96	292	Present study
Present study $P_{2(\text{org})}^c$	561	107	227	Present study
W_{limit}^d	35	35	400	[16]

^aphosphate Bordj Ghedir mine, Algeria^bBeige Phosphate, Djebel Onk mine, Algeria^cOrganic Black Phosphate, Djebel Onk mine, Algeria^dWorldwide limit**Table 5** The specific activities of ^{226}Ra , ^{232}Th and ^{40}K in phosphate fertilizers used in several countries all over the world

Country	Activity (Bq kg^{-1})			References
	$A(^{226}\text{Ra})$	$A(^{232}\text{Th})$	$A(^{40}\text{K})$	
Fertilizers				
Saudi Arabia	64	17	2453	[45]
India	120	65	2624	[46]
Nigeria	143	9	2729	[47]
Italy	120	3.5	4000	[48]
Pakistan	52	50	221	[49]
Jordan	1044	2	8	[42]
Tunisia	821	29	32	[42]
Egypt	301	24	3	[50]
Morocco	1600	20	10	[51]
USA	780	49	200	[43]
Finland	54	11	3200	[52]
Germany	64	15	720	[53]
Present study P_m^a	537	73	286	Present study
Present study P_i^c	48	20	3462	Present study
W_{limit}^e	35	35	400	[16]

^aAlgeria^bFertilizer local market^cAlgeria^dFertilizer imported^eWorldwide limit

Table 6 Radiation doses and radiation hazard indices for phosphate ores kinds and fertilizers used in Algeria

Samples	Radiation doses		Radiation hazard indices					
	D(mGy h ⁻¹)	AED(mSv y ⁻¹)	ELCR($\times 10^{-3}$)	Ra _{eq}	H _{ex}	H _{in}	I _{yr}	
Phosphate ores	P ₁ ^f	340	0.41	1.46	728	1.95	3.88	4.93
	P ₂ ^g	306	0.37	1.31	599	1.43	3.18	4.55
	P ₂ (org) ^h	333	0.4	1.43	653	1.56	3.49	4.96
Fertilizers	P _m ⁱ	304	0.37	1.3	610	1.51	3.24	4.5
	P _i ^j	179	0.21	0.76	328	0.84	1.05	2.82
Safety limits values	Wlimit ^k	59	1	0.29	370	1	1	

^fPhosphate Bordj Ghedir mine^gBeige phosphate Djebel Onk mine^hOrganic black phosphate Djebel Onk mineⁱFertilizer local market^jFertilizer imported^kUNSCEAR worldwide limits

The absorbed dose (D) values were obtained from Eq. (2). We notice that values are very high, especially for phosphate ores where D presents values between 5.1 and 5.7 times higher than the safety limit of 59 nGy given by UNSCEAR [19]. The estimated absorbed dose rates based on phosphate fertilizers radioactivity are 304 nGy h⁻¹ for the local fertilizer market and 179 nGy h⁻¹ for the imported one.

The annual effective dose (AED) from phosphate ores and fertilizers was calculated by Eq. (3). For P₁, P₂ and P₂ (org) samples, their values are 0.41, 0.37 and 0.4 mSv y⁻¹, respectively, thus representing about 41, 37 and 40% of the safety limit. For fertilizer samples, results show that their AED values are 0.37 and 0.21 mSv y⁻¹ for the local sample and imported, respectively.

The excess lifetime cancer risk (ELCR) values shown in Table 6 are calculated from Eq. (4). As presented the ELCR factor assessed for phosphate ore samples P₁, P₂ and P₂ (org) was 1.46×10^{-3} , 1.31×10^{-3} and 1.43×10^{-3} , respectively, which is 4.5 at 5 times higher than the safety limit. The corresponding values for fertilizers were 4.5 times higher than the limit for fertilizer local market and 2.6 times higher than the UNSCEAR limit for the fertilizer imported. This causes a high risk of cancer if a person is exposed to these carcinogens for a long time, from miners of phosphate ore to workers in factories manufacturing phosphate fertilizers until radioactive environmental contamination reaches farmers, fields, plants, animals and water.

For the radium-equivalent activity (Ra_{eq}) index, all the investigated samples showed higher values than the recommended worldwide limit, except for the imported fertilizer sample.

For the safe use of a material, H_{ex} and H_{in} should be less than unity. From Table 6, the external and internal hazard indices for phosphate ores and fertilizers studied samples were higher than the safety limit, expect for the imported fertilizer sample with the H_{ex} value.

The calculated values of the representative level index I_{yr} using Eq. (8) are presented in Table 6. The results for phosphate ores samples P₁, P₂ and P₂(org) are 4.93, 4.55 and 4.96. For the studied fertilizers samples, values are 4.5 for local market sample and 2.82 for the imported sample. We note that all the obtained values exceed the limit safety recommended by UNSCEAR [19]. Thus, the phosphate ores and fertilizers studied samples had radiation doses and hazard indices greater than the safety limits values, confirming that the use of these materials should be under radiation protection.

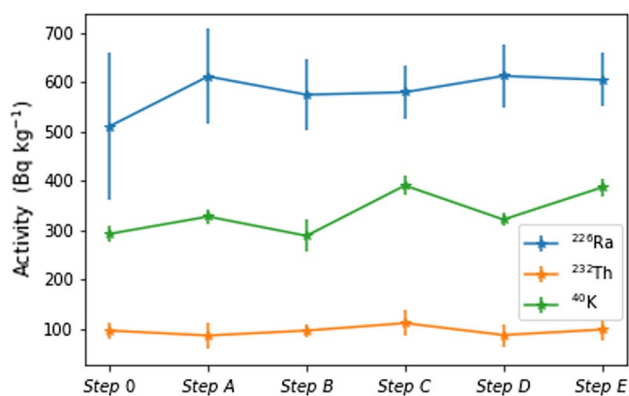


Fig. 5 Activities of ^{226}Ra , ^{232}Th and ^{40}K in dry way by Bq kg^{-1} , where 'x-axis' displays the different steps of the dry process

Effect of the phosphate mining treatments on natural radioactivity

To study the effect of mining treatments on natural radioactivity of phosphates in mining processing plant, we have collected several samples after each different stage of process mining in the Djebel Onk phosphate mine. As we noticed in our first study, there are two kinds of phosphate ores in this mine (black phosphate which contains organic matter and beige phosphate), which are named like that because of its colours.

Due to the declining demand for black phosphate and the growing of beige phosphate in the international market, the latter occupied a large part of phosphate mining operation in these recent years at the Djebel Onk mine, so we choose the beige phosphate for this study. Figure 2 shows that there are two different processing ways for these phosphate ores, the dry and the wet ways.

Effect of dry mining treatments on radioactivity

We determined the activities of ^{226}Ra , ^{222}Rn , ^{232}Th and ^{40}K at every step of the dry way. Figure 5 shows a comparison between the activities in all the samples studied during the dry processing way, with step 0: R_{33} is 15 mm sieving product sample, step A: R_{91} dusting sample, step B: R_{Dk3} drying sample, step C: R_{30} is 2 mm sieving sample, step D: R_{A1} crushing sample and step E: R_{Fi} is 0.8 mm sieving (merchantable product). The obtained results shows a remarkable variation in activities for radionuclides in all

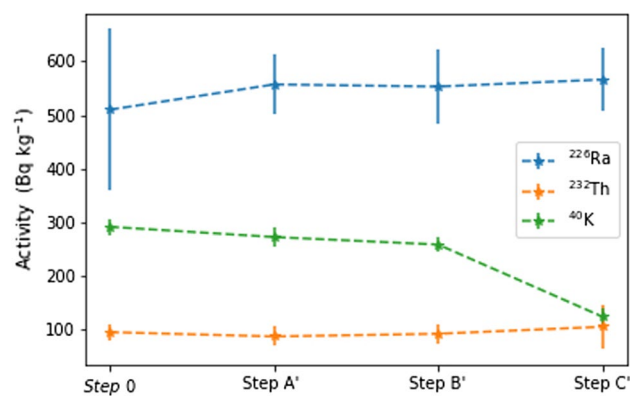


Fig. 6 Activity of ^{226}Ra , ^{232}Th and ^{40}K for the wet way

Table 8 Activity in wet mining treatments on radioactivity (Bq kg^{-1})

NORM	Step 0	Step A'	Step B'	Step C'	Wlimit
A(^{226}Ra) wet	510 ± 150	559 ± 56	553 ± 70	566 ± 58	35
A(^{232}Th) wet	96 ± 16	93 ± 18	92 ± 18	106 ± 41	35
A(^{40}K) wet	292 ± 15	273 ± 18	259 ± 14	125 ± 16	400

samples throughout the stages of dry treatment, especially in the activity of ^{226}Ra . Furthermore, it can be noted that the activities of ^{226}Ra and ^{232}Th in all studied samples were higher than the permissible activity levels according to [16].

Table 7 summarizes the results, where we can see the variation of the natural radioactivity levels for ^{226}Ra , ^{232}Th and ^{40}K in different samples representing the different steps of the dry process. It can be seen that these values varied from 510 to 612 for ^{226}Ra activity. There is an increase in the radium activity until the first stage (dusting, step A), but in the product of oven stage (step B), there is a decrease in the activity. After sieving of 2 mm (step C), we can see a little increasing of the activity and more after the step D (crushing). Finally, we notice a negligible decrease in the last step E (sieving of <0.8 mm).

For ^{232}Th and ^{40}K , the activity varied from 86 to 111 Bq kg^{-1} and from 288 to 390 Bq kg^{-1} , respectively. Thus, we can note that there is an increase in radionuclides activities (^{226}Ra , ^{232}Th and ^{40}K) between the first step and the end of the dry mining treatments, which corresponds to the merchantable phosphate.

Table 7 Activity in dry mining treatments on radioactivity (Bq kg^{-1})

NORM	Step 0	Step A	Step B	Step C	Step D	Step E	Wlimit
A (^{226}Ra) dry	510 ± 150	611 ± 96	574 ± 71	579 ± 55	612 ± 65	604 ± 54	35
A (^{232}Th) dry	96 ± 16	86 ± 27	89 ± 13	111 ± 27	87 ± 23	98 ± 22	35
A (^{40}K) dry	292 ± 15	327 ± 14	288 ± 32	390 ± 19	321 ± 14	386 ± 17	400

Effect of wet mining treatments on radioactivity

The activities of ^{226}Ra , ^{232}Th and ^{40}K in Bq kg^{-1} in each step of the wet treatment are shown in Fig. 6 and Table 8. Figure 6 displays a comparison between their activities for all samples in the most important stages of wet way in the mine processing plant. The obtained results shows a remarkable variation in activity for radionuclides after every step in this treatment. Also, the activities of ^{226}Ra and ^{232}Th were higher than the permissible activity levels in all studied samples according to [16].

Table 8 summarizes the results, where one can be seen that these values varied from 510 to 566 Bq kg^{-1} for ^{226}Ra , corresponding to an increase of about 10%. The activity ranges from 92 to 106 Bq kg^{-1} for ^{232}Th and decreases from 292 up to 125 Bq kg^{-1} for ^{40}K .

Finally, we can observe that there is a noticeable effect of wet mining treatments on radioactivity as there is an increase in the activity of ^{226}Ra and ^{232}Th , while the activity of ^{40}K was divided by a factor two.

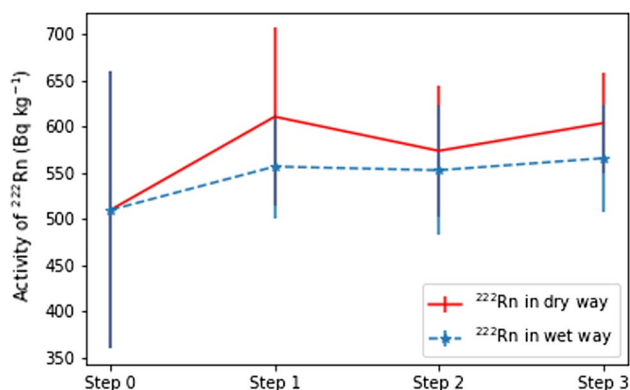
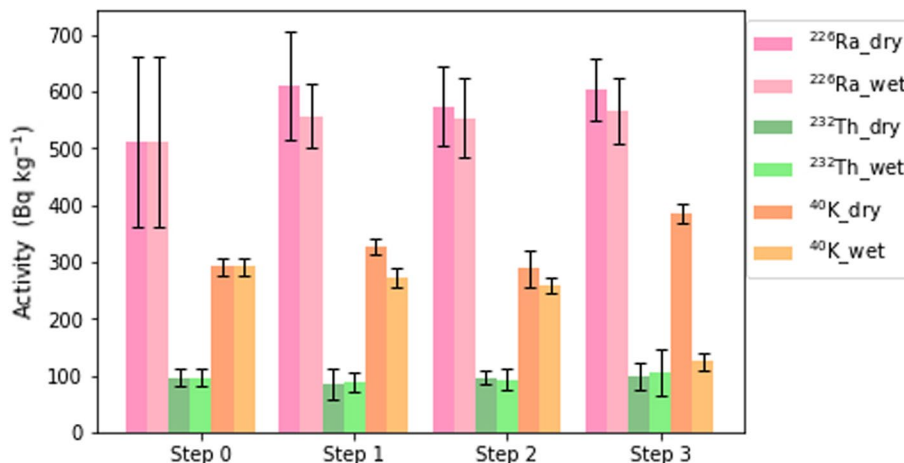


Fig. 7 Activity of ^{222}Rn in dry and wet processing

Fig. 8 Comparison between the activities of ^{226}Ra , ^{232}Th and ^{40}K in dry and wet steps



Comparison between the effect of dry and wet mining treatments on radioactivity

Our experience study highlights the influence of grain size (granulometry) and the influence of the moisture content factors on radon emanation. To show the effect of these both factors, we can compare the most important treatment steps in the dry and wet processing ways, as shown in Figs. 7 and 8:

Step 0 Before the treatment,

Step 1 Corresponding to step A (dusting) in the dry way and step A' (settling) in the wet way,

Step 2 Corresponding to step B (drying) in the dry process and step B' (washing) in the wet process,

Step 3 Corresponding to the final stages in both ways, step E (sieving of 0.8 mm) for the dry way and step C' (sieving of 1 mm) for the wet way.

We noticed that after dusting (step 1 for the dry way), sieving (step 3 for the both ways), an increase in radon emanation occurred due to the granulometry factor, where the mean grain size decreased during these processes [30, 32].

Concerning the influence of water content, we can notice that after the dehydration stage (step 2 for the dry way), a diminution in radon emanation took place, whereas the radon emanation increased after the settling and washing stages (steps 1 and 2 for wet way). All these phenomena suggest that the humidity parameter contributes to the radon emanation, by the fact that water fills the pores more or less uniformly and reduce the probability that a recoil nucleus of radon (from the radium decay at the grain surface) inserts in the opposite grain [31, 54].

Finally, from Fig. 8, it cannot be neglected that the dry way favours the radioactivity more than the wet way treatments.

Conclusion

In this work, we measured the natural radionuclides activities of ^{226}Ra , ^{232}Th and ^{40}K in phosphate ores from two mines in Algeria and some fertilizers by gamma-ray spectrometry, using two kind of detectors HPGe (well type and BEGe). Activities of ^{226}Ra , ^{232}Th and ^{40}K were used to calculate the radiation doses and radiation hazard indices. The calculated values showed that most of doses and radiological hazard indices are greater than the permissible values for every of ores phosphate or fertilizers samples. We cannot neglect that there is a difference in the ratio of NORM activities from one phosphate mine to another, and even in the same mine, the radiation activity varies according to the kind of phosphate extracted.

The second part of this study is related to the influence of the mining processes on ore phosphate, namely the dry and wet ways. It confirms that the mechanical process in mining processing plant contributes to increasing the radionuclides activities, especially for ^{222}Rn . Several mechanical steps are involved: washing, drying, crushing, sifting, removing clay's impurities, but it can be summarized in the effect of two factors, moisture effect and granulometry effect. The dry way especially favours the radon activity, since its final granulometry is smaller than that one from the wet way.

We should pay special attention to the mining processes on ore phosphates, as raw material, since these processes could increase the radioactivity level of the final commercial products.

References

1. Bezzi N, Arfa T, Hamoudi S, Merabet D (2012) Trace elements of kef Es sennoun natural phosphate (Djebel Onk, Algeria) and how they affect the various mineralurgic modes of treatment. *Procedia Eng* 42:1915–1927
2. Boumala D, Mavon C, Belafrites A, Tedjani A, Groetz JE (2018) Evaluation of radionuclide concentrations and external gamma radiation levels in phosphate ores and fertilizers commonly used in Algeria. *J Radioanal Nucl Chem* 317:501–510
3. Tahri T, Bouzenzana A, Bezzi N (2019) Characterization and homogenization of bled el-hadba phosphate ore, case of djebel onk (algeria). *Sci Bull Nat Min Univ*. 28:35
4. Vogianis EG, Nikolopoulos D (2015) Radon sources and associated risk in terms of exposure and dose. *Front Public Health* 2:207
5. Sahu S, Ajmal P, Bhargava R, Tiwari M, Pandit G (2014) Natural radioactivity assessment of a phosphate fertilizer plant area. *J Rad Res Appl Sci* 7:123–128
6. USGS P (2014). Mineral commodity summaries, 2012. Accessed on August 4th.
7. Abdellali B (2007) Recovery and valorisation by flotation of treatment rejections to the phosphates case of djebel-onk algeria. *J Appl Sci* 7:2551–2559
8. Boumaza B, Kechiched R, Chekushina TV (2021) Trace metal elements in phosphate rock wastes from the djebel onk mining area (Tébessa, eastern Algeria): a geochemical study and environmental implications. *Applied Geochemistry* 127:104910
9. Bouzenzana A (2013) Harmful elements in concentrates them of phosphate and method of disposal case of "jebel-onk" algeria. *J Ore Dress* 15:24
10. Tedjani A, Mavon C, Belafrites A, Degrelle D, Boumala D, Rius D, Groetz JE (2016) Well GeHp detector calibration for environmental measurements using reference materials. *Nucl Instrum Meth Phys Res, Sect A* 838:12–17
11. Degrelle D (2017) Caractérisation numérique de la technique de spectrométrie gamma par simulation Monte-Carlo. Application à la datation d'échantillons environnementaux. Ph.D Thesis. Université Bourgogne Franche Comté. URL : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01794979>.
12. Palusova V, Breier R, Chauveau E, Piquemal F, Povinec P (2020) Natural radionuclides as background sources in the modane underground laboratory. *J Environm Radioactivity* 216:106185
13. Degrelle D, Mavon C, Groetz JE (2016) Determination of mass attenuation coefficient by numerical absorption calibration with Monte Carlo simulations at 59.54 keV. *Nucl Instrum Methods Phys Res, Sect A* 816:47–52
14. Tufail M et al (2011) Radiological hazards of Tenorm in precipitated calcium carbonate generated as waste at nitrophosphate fertilizer plant in Pakistan. *J Hazard Mater* 192:78–85
15. Boukhenfouf W, Boucenna A (2011) The radioactivity measurements in soils and fertilizers using gamma spectrometry technique. *J Environ Radioact* 102:336–339
16. Gilmore G (2008) Practical gamma-ray spectroscopy John Wiley & Sons
17. UNSCEAR 2000 Report Vol. 1, 2000. Sources and effects of ionizing radiation. United Nations, New York
18. Hassan NM, Mansour NA, Fayed-Hassan M, Sedqy E (2016) Assessment of natural radioactivity in fertilizers and phosphate ores in egypt. *J Taibah Univ Sci* 10:296–306
19. Shakhshiro A, Tarjan S, Ceccatelli A, Kis-Benedek G, Betti M (2012) IAEA-447: a new certified reference material for environmental radioactivity measurements. *Appl Rad Isotopes* 70:1632–1643
20. UNSCEAR 2008 Report Vol. 1, 2008. Sources and effects of ionizing radiations. Annex B Exposures of the public and workers from various sources of radiation. United Nations, New York
21. Taskin H, Karavus M, Ay P, Topuzoglu A, Hidiroglu S, Karahan G (2009) Radionuclide concentrations in soil and lifetime cancer risk due to gamma radioactivity in Kırklareli, Turkey. *J Environ Radioact* 100:49–53
22. Beretka J, Mathew P (1985) Natural radioactivity of Australian building materials, industrial wastes and by-products. *Health Phys* 48:87–95
23. Turhan S, Baykan U, Sen K (2008) Measurement of the natural radioactivity in building materials used in Ankara and assessment of external doses. *J Radiol Prot.* 28:83
24. Hassan NN, Khoo KS (2014) Measurement of natural radioactivity and assessment of radiation hazard indices in soil samples at pengerang, kota tinggi, johor. In: AIP Conference Proceedings, American Institute of Physics. pp. 190–195.
25. Rafique M, Rehman H, Malik F, Rajput MU, Rahman SU, Rathore MH (2011) Assessment of radiological hazards due to soil and building materials used in Mirpur Azad Kashmir. *Pakistan Int J Radiat Res* 9(2):77–87
26. Tsabaris C, Androulakaki E, Alexakis S, Patiris D (2018) An in-situ gamma-ray spectrometer for the deep ocean. *Appl Radiat Isot* 142:120–127
27. Ishimori Y, Lange K, Martin P, Mayya Y, Phaneuf M (2013) Measurement and calculation of radon releases from norm residues

28. Thamer BJ, Nielson KK, Felthaus K (1981). Effects of moisture on radon emanation including the effects on diffusion. Open file report oct 79-nov 81 URL: <https://www.osti.gov/biblio/6349091>.
29. Bossus D (1984) Emanating power and specific surface area. *Radiat Prot Dosimetry* 7:73–76
30. Choukri A (1987) Mise au point d'une méthode d'analyse radiométrique applicable aux phosphates marocains. Etude des teneurs en Uranium, des rapports d'équilibre U/Ra et des taux d'émanation du ^{222}Rn . Thèse de 3^{ème} Cycle, Université Med V, Rabat.
31. Pellegrini D (1997) Etude de l'émanation du radon à partir de résidus de traitement de minerais d'uranium. Mise en évidence de relations entre le facteur d'émanation et les caractéristiques du matériau. Ph.D. thesis. Besançon.
32. Barton T, Ziemer P (1986) The effects of particle size and moisture content on the emanation of radon from coal ash. *Health Phys* 50:581–588
33. Maraziotis E (1987) Theoretical evaluation of the ^{222}Rn emanation coefficient for coal fly ash. *Health Phys* 52:297–302
34. Gourdier J, Bussiere P, Imelik B (1967) The relationship between emanating powder and specific surface of finely divided solids and its use in investigating the kinetics of sintering. *Compt Rend Acad Sci* 264:1625–1628
35. Loyer J, Brassac A (2011) Evaluation de la qualité radiologique des eaux potables en France, données obtenues par l'IRSN en 2010. *European J Water Quality* 42:7–24
36. Alzahrani J, Alharbi W, Abbady AG (2011) Radiological impacts of natural radioactivity and heat generation by radioactive decay of phosphorite deposits from northwestern Saudi Arabia. *Aust J Basic Appl Sci* 5:683–690
37. El-Taher A, Makhluaf S (2010) Natural radioactivity levels in phosphate fertilizer and its environmental implications in Assuit governorate, Upper Egypt. *Indian J Pure Appl Phys* 48:697–702
38. Chang B, Koh S, Kim Y, Seo J, Yoon Y, Row J, Lee D (2008) Nationwide survey on the natural radionuclides in industrial raw minerals in South Korea. *J Environ Radioact* 99:455–460
39. Da Conceicao FT, Bonotto DM (2006) Radionuclides, heavy metals and fluorine incidence at tapira phosphate rocks, Brazil, and their industrial (by) products. *Environ Pollut* 139:232–243
40. Ogunleye P, Mayaki M, Amapu I (2002) Radioactivity and heavy metal composition of Nigerian phosphate rocks: possible environmental implications. *J Environ Radioact* 62:39–48
41. Sam AK, Ahamed MM, El Khangi F, El Nigumi Y, Holm E (1999) Radiological and chemical assessment of Uro and Kurun rock phosphates. *J Environ Radioact* 42:65–75
42. Olszewska-Wasiolek M (1995) Estimates of the occupational radiological hazard in the phosphate fertilizers industry in Poland. *Radiat Prot Dosimetry* 58:269–276
43. Makweba MM, Holm E (1993) The natural radioactivity of the rock phosphates, phosphatic products and their environmental implications. *Sci Total Environ* 133:99–110
44. Guimond RJ, Hardin JM (1989) Radioactivity released from phosphate containing fertilizers and from gypsum. *Int J Rad Appl Instrum Part C Rad Phys Chem.* 34:309–315
45. Alharbi W (2013) Natural radioactivity and dose assessment for brands of chemical and organic fertilizers used in Saudi Arabia. *J Modern Phys* 4:344–348
46. Chauhan P, Chauhan R, Gupta M (2013) Estimation of naturally occurring radionuclides in fertilizers using gamma spectrometry and elemental analysis by XRF and XRD techniques. *Microchem J* 106:73–78
47. Jibiri N, Fasae K (2012) Activity concentrations of ^{226}Ra , ^{232}Th and ^{40}K in brands of fertilisers used in Nigeria. *Radiat Prot Dosimetry* 148:132–137
48. Righi S, Luciali P, Bruzzi L (2005) Health and environmental impacts of a fertilizer plant—part I: assessment of radioactive pollution. *J Environ Radioact* 82:167–182
49. Khan K, Khan H, Tufail M, Khatibeh A, Ahmad N (1998) Radiometric analysis of hazard phosphate rock and fertilizers in Pakistan. *J Environ Radioact* 38:77–84
50. Hussein E (1994) Radioactivity of phosphate ore, superphosphate, and phosphogypsum in Abu-Zaabal phosphate plant. *Egypt Health Phys.* 67:280–282
51. Guimond R (1990) Radium in fertilizers. International Atomic Energy Agency (IAEA), Technical Report, Vienna, pp 113–128
52. Mustonen R (1985) Radioactivity of fertilizers in Finland. *Sci Total Environ* 45:127–134
53. Pfister H, Philipp G, Pauly H (1976) Population dose from natural radionuclides in phosphate fertilizers. *Radiat Environ Biophys* 13:247–261
54. Barillon R, Ozgumus A, Chambaudet A (2005) Direct recoil radon emanation from crystalline phases. Influence of moisture content. *Geochim Cosmochim Acta* 69:2735–2744

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

Abstract

In this work, The specific activities of naturally occurring radionuclides ^{226}Ra , ^{232}Th and ^{40}K in the phosphate ores and in granular fertilizers have been determined using two gamma spectrometer, a Broad-Energy Germanium (BEGe) detector and well-type HPGe (high-purity germanium detector). The influence of the treatment processes on the radioactivity level in the Djebel Onk phosphate mine, in the dry and humid way has been assessed. The total absorbed dose rates in air (D) and external annual effective dose rates (AED) were calculated from the three radionuclide concentrations. Excess lifetime cancer risks ELCR due to phosphate ores and fertilizers, radiation hazard indices (Ra_{eq} , H_{ex} , H_{in} and I_{yr}) were also calculated. According to our results, the obtained values are higher than UNSCEAR established standard limits. The findings were discussed and compared to those found in the literature.

Keywords: Phosphate ore, Fertilizers, NORM, Treatment process effect, Radiation doses, hazard indices, Granulometry and moisture effect.

Résumé

Dans ce travail, les activités spécifiques des radionucléides naturels ^{226}Ra , ^{232}Th et ^{40}K dans les minerais de phosphate et dans les engrais granulaires ont été déterminées à l'aide de deux spectromètres gamma, un détecteur (BEGe) et un détecteur (HPGe). L'influence des procédés de traitement minier sur le niveau de radioactivité dans la mine de phosphate de Djebel Onk, par voie sèche et humide, a été évaluée. Les débits de dose totale absorbée dans l'air (D) et les débits de dose efficace annuelle externe (AED) ont été calculés à partir des concentrations de trois radionucléides. Les risques excessifs de cancer au cours de la vie (ELCR) dus aux minerais de phosphate et aux engrais, les indices de risque de radiation (Ra_{eq} , H_{ex} , H_{in} et I_{yr}) ont également été calculés. Selon nos résultats, les valeurs obtenues sont supérieures aux limites standards établies par l'UNSCEAR. Les résultats obtenus ont été discutés et comparés à ceux trouvés dans la littérature.

ملخص

في هذا العمل، تم تقييم مستوى النشاط الإشعاعي الطبيعي لـ ^{226}Ra ، ^{232}Th و ^{40}K في خامات الفوسفات من مناجم وأنواع الأسمدة باستخدام كاشفين مختلفين من جاما للقياس الطيفي وهما الكاشفان (BEGe) و (Well-type). تم حساب معدل الجرعة الممتصة الإجمالية في الهواء (D) ومعدلات الجرعة الفعالة السنوية الخارجية (AED) من أنشطة العناصر المشعة الثلاثة. كما تم حساب مخاطر الإصابة بالسرطان على مدى العمر (ELCR) الناجمة عن خامات الفوسفات و الأسمدة ومؤشرات مخاطر الإشعاع (Ra_{eq} ، H_{ex} ، H_{in} ، I_{yr}). تشير نتائجنا إلى أن القيم التي تم الحصول عليها أعلى من الحد القياسي الموصى به من طرف هيئة UNSCEAR. تمت مناقشة هذه النتائج التي المتحصل عليها ومقارنتها مع تلك الواردة مع مختلف الدراسات في العالم.

الكلمات المفتاحية: خام الفوسفات، الأسمدة، NORM، أثر عملية المعالجة، الجرعات الإشعاعية، مؤشرات الخطر الإشعاعي، تأثير حجم الجسيمات وتأثير الرطوبة.