

Ministère de l'Enseignement Supérieur, de la
Recherche Scientifique et de la Technologie

*** * ***

Université du 7 novembre à Carthage

*** * ***

**Institut National des Sciences
Appliquées et de Technologie**



Projet de Fin d'Etudes

Pour l'obtention du

**Diplôme National d'Ingénieur
en Sciences Appliquées et en Technologie**

Filière : Chimie Industrielle

Sujet :

Détermination de la radioactivité dans les coupes pétrolières et les déchets

Réalisé par : **Hajer HRICHI**

Entreprise d'accueil :

Centre National des Sciences et Technologies Nucléaires

Responsable entreprise : Souad Baccouche
Responsable INSAT: Jamel Eddine Belgaied

Année Universitaire : 2008/2009

Dédicaces

A ceux qui me sont chers.

Remerciements

Au terme de ce travail, je tiens à remercier le Directeur Général Pr Adel Trabelsi pour son accueil au sein du CNSTN.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mon encadreur Mlle Souad Baccouche de m'avoir accueilli dans le laboratoire de radioanalyse et pour l'aide continuelle et les précieux conseils qu'elle m'a prodigué pendant l'élaboration de ce travail.

Je tiens à remercier Mr. Mohammed Samaali pour son aide lors du prélèvement des échantillons de la raffinerie de la S.T.I.R et lors de la préparation des échantillons pétroliers au sein du laboratoire de l'unité de radiochimie.

À mon encadreur à l'INSAT, Pr. Jamel Eddine Belgaied, pour l'aide et le temps qu'il a voulu me consacrer.

Mes remerciements sont également destinés à Dr Foued Gharbi, Mansour Oueslati, Wahid Abdelli pour leur aide, conseils ainsi que pour leur coté professionnel et humain.

Je remercie Mr Ayed Halleb, chef du laboratoire de la S.T.I.R et Mr Lassad Khedhiri, pour leur accueil et leur aide lors du prélèvement des échantillons pétroliers.

Tous mes remerciements sont adressés à l'équipe du laboratoire de radioanalyse.

Présentation du CNSTN

Le Centre National des Sciences et Technologies Nucléaires a été créé le 22 novembre 1993. Il a pour mission «de réaliser les études et recherches nucléaires à caractère pacifique dans les différents domaines ainsi que la maîtrise des technologies nucléaires, leur développement et leur utilisation aux fins du développement économique et social » et notamment dans les domaines de l'agriculture, de l'industrie, de l'énergie, de l'environnement et de la médecine. En particulier, le Centre National des Sciences et Technologies Nucléaires doit mener les actions suivantes :

- recherche et développement ;
- diffusion de l'information ;
- fournitures de services ;
- conseils ;

Pour atteindre ses objectifs, le CNSTN est appelé à mettre en place une infrastructure nucléaire constituée d'installations pilotes pour l'application des techniques nucléaires à des fins pacifiques. Cette infrastructure contribue au relèvement du défi auquel est confrontée la Tunisie notamment dans des domaines importants comme l'autosuffisance alimentaire, le dessalement de l'eau de mer, la protection de l'environnement, et éventuellement répondre aux besoins énergétiques à moyen terme.

Le CNSTN a opté de se doter d'une unité d'ionisation des produits agro-alimentaires équipée d'une source de cobalt 60, qui est installée sur le site de Sidi-Thabet et qui va contribuer au développement des techniques d'irradiation des aliments pour une meilleure conservation.

Le CNSTN est aussi équipé des laboratoires couvrant les domaines d'application et de recherche développement aussi variés que la dosimétrie, la maintenance des instrumentations nucléaires, la production des radio-pharmaceutiques, l'hydrologie isotopique, l'analyse par activation, la radioanalyse, l'assurance-qualité, la technologie alimentaire, etc.

Le CNSTN contribue aussi à la réalisation de projets d'intérêt général intéressant les secteurs de la santé, de la sûreté nucléaire, de l'environnement, de la mesure de la radioactivité, de la

téledétection, de la gestion des déchets radioactifs, du recyclage des déchets, de la mutation des plantes dans l'agriculture, de l'hydrologie de la métrologie, de la prospection géologique et minières etc.

Sommaire

Liste des abbreviations	1
Liste des figures	2
Liste des tableaux	3
Introduction	4

Partie théorique

Chapitre 1 : La radioactivité

1. La structure de l'atome.....	5
2. L'instabilité des noyaux	6
3. Les lois de la radioactivité.....	7
3.1. Loi de désintégration radioactive	7
3.2. La période radioactive	7
3.3. L'activité radiologique	8
4. Modes de désintégrations radioactives.....	8
4.1. la désintégration α	8
4.2. La désintégration β^-	8
4.3. La désintégration β^+	9
4.4. La capture électronique (CE)	9
5. L'émission gamma.....	9
5.1. Les rayons gamma.....	10
5.2. L'interaction des rayons gamma avec la matière	10
5.2.1. L'effet photoélectrique	10
5.2.2. La diffusion Compton	11
5.2.3. La création de paire électron- positon	11
6. La radioactivité naturelle.....	12
6.1. Equilibre séculaire.....	12
6.2. L'uranium.....	13
6.3. Le ^{232}Th	15
6.4. Le ^{40}K	16

Chapitre 2 : La spectrométrie gamma

1. La chaîne de mesure par spectrométrie Gamma	17
1.1. Détecteur à semi-conducteur	18
1.2. Château en plomb (blindage)	19
1.3. Alimentation haute tension.....	19
1.4. Préamplificateur	20
1.5. Amplificateur	21
1.6. Analyseur multicanaux.....	21
1.7. Logiciel de spectrométrie	21

Chapitre 3: Le pétrole

1. La formation du pétrole.....	22
2. La composition des pétroles bruts	24
3. Le raffinage du pétrole	25

Matériels et méthodes

1. Echantillonnage	28
1.1. Prélèvement des échantillons	28
1.2. Préparation des échantillons	29
2. Chaîne d'acquisition	29
2.1. Etalonnage en énergie	30
2.2. Etalonnage en efficacité	31
3. Quantification des radionucléides	34
3.1. Le Bruit de fond	35
3.2. Calcul de l'activité d'un radionucléide	36
3.3. Calcul de l'activité minimale détectable MDA	37

Résultats et discussion

1. Résultats des activités	38
1.1 Produits pétroliers	38
1.2. Déchets pétroliers	39
2. Interprétations des résultats trouvés	39
2.1. Produits pétroliers	39
2.1.1. L' ²³⁸ U	39
2.1.2. L' ²³⁵ U	39
2.1.3. Le ²²⁶ Ra	40
2.1.4. Le ²³² Th	42
2.1.5. Le ⁴⁰ K	43
2.2. Déchets pétroliers	44
2.2.1. L' ²³⁸ U	45
2.2.2. L' ²³⁵ U	45
2.2.3. Le ²²⁶ Ra	45
2.2.4. Le ²³² Th	46
2.2.5. Le ⁴⁰ K	46
Conclusion	48

Bibliographie

Annexe

Liste des abréviations

A	:	Activité
Bq	:	Becquerel
β^+	:	Bêta plus
β^-	:	Bêta moins
B.Z	:	Brut Zarzaitine
B.E	:	Brut Essider
E.S	:	Essence Stabilisée
E.T.S	:	Essence Tête Splitter
E.F.S	:	Essence Fond Splitter
E.U	:	Essence Unifing
E.Plat	:	Essence Platforming
ε	:	Efficacité de détection
F.HTS	:	Fuel à Haute Teneur en Soufre
G.L	:	Gasoil Léger
G.P	:	Gasoil Pesant
γ	:	Gamma
keV	:	kilo électron Volt
K	:	Kérosène
LD	:	Limite de Détection
MDA	:	Minimum Detected Activity
NORM	:	"Natural Occurring Radioactive Material"
N	:	Naphta
α	:	Alpha
λ	:	Constante radioactive
R	:	Résidu Atmosphérique
TENORM	:	"Technologically Enhanced Natural Occurring Radioactive Material"

Liste des figures

- Figure1 : Composition de l'atome
- Figure2 : Diagramme des nucléides stables et radioactifs
- Figure3 : Courbe de décroissance radioactive
- Figure4 : Effet photoélectrique
- Figure5 : Diffusion Compton
- Figure6 : Création de paire électron-trou
- Figure7 : Etablissement de l'équilibre radioactif au sein de la filiation de l' ^{238}U
- Figure8 : Famille de l' ^{238}U
- Figure9 : Famille de l' ^{235}U
- Figure10 : Famille du ^{232}Th
- Figure11 : Schémas de principe d'une chaîne de spectrométrie gamma
- Figure12 : Vue schématique de principe de détection de rayonnement gamma avec un détecteur à semi-conducteur
- Figure13 : Origine du pétrole
- Figure14 : Formation du pétrole
- Figure15 : Migration du pétrole
- Figure16 : Formation d'un gisement de pétrole
- Figure17 : Droite d'étalonnage en énergie
- Figure18 : Courbe d'étalonnage en efficacité: $\epsilon = f(E)$
- Figure19 : Courbe d'étalonnage en efficacité $\text{Ln}(\epsilon) = f \text{Ln}(E)$
- Figure20 : Partie linéaire de la courbe d'étalonnage en efficacité $\text{Ln}(\epsilon) = f \text{Ln}(E)$
- Figure21 : Partie polynomiale de la courbe d'étalonnage en efficacité $\text{Ln}(\epsilon) = f \text{Ln}(E)$
- Figure22 : Spectre relatif à l'eau distillée
- Figure23 : Histogramme des activités du ^{226}Ra dans les produits pétroliers
- Figure24 : Histogramme des activités du ^{232}Th dans les produits pétroliers
- Figure25 : Histogramme des activités du ^{40}K dans les produits pétroliers
- Figure26 : Histogramme des activités du ^{226}Ra dans les déchets pétroliers
- Figure27 : Histogramme des activités du ^{232}Th dans les déchets pétroliers
- Figure28 : Histogramme des activités du ^{40}K dans les déchets pétroliers

Liste des tableaux

- Tableau 1 : Composition globale des pétroles bruts
- Tableau 2 : Nature et description des produits pétroliers prélevés de la raffinerie de la STIR
- Tableau 3 : Déchets pétroliers prélevés de la raffinerie de la STIR.
- Tableau 4 : Résultats d'étalonnage en énergie
- Tableau 5 : Résultats d'étalonnage d'efficacité
- Tableau 6 : Les différents radionucléides détectés lors de la radioanalyse, les énergies et les probabilités d'émission gamma
- Tableau 7 : Résultats relatifs aux activités des radionucléides dans les différents produits pétroliers
- Tableau 8 : Résultats relatifs aux activités des radionucléides dans les déchets pétroliers

Introduction

Toutes les substances minérales, végétales, animales y compris le corps humain contiennent des éléments traces radioactifs des séries de l' ^{238}U , de l' ^{235}U , du ^{232}Th et du ^{40}K .

Quand la biomasse végétale et les matériaux fossiles, y compris l'eau, sont extraits, exploités, et transformés, la position, l'équilibre et la disponibilité des radioactivités naturelles sont modifiés de telle sorte que l'environnement est surexposé par rapport à la situation originelle : il s'agit alors de la radioactivité naturelle technologiquement renforcée dont la totalité provient des industries extractives, du déconfinement des minerais et des ressources géologiques et des étapes successives de séparation, d'épuration, de transformation, et d'utilisation des sous-produits et dans certains cas de produits.

Toute activité à caractère industriel et technologique comporte un risque qui agit directement ou indirectement sur l'environnement. Récemment, une attention particulière a été focalisée sur les matières radioactives naturelles dans l'industrie pétrolière puisque l'emploi des hydrocarbures fossiles intervient à tous les niveaux d'activité dans notre civilisation, tant en amont de la production industrielle (usines) qu'en aval (automobile, usages domestiques, huiles ou graisses lubrifiantes, asphalte, etc.).

L'industrie pétrolière peut être responsable de l'accumulation des matières radioactives naturelles durant le procédé de raffinage et au niveau des déchets pétroliers.

C'est dans ce cadre que ce projet de fin d'étude ingénieur vise à déterminer l'activité des radioéléments issus des familles de l' ^{238}U , de l' ^{235}U , du ^{232}Th et du ^{40}K dans les produits pétroliers et les déchets de la raffinerie de la Société Tunisienne des Industries de Raffinage (S.T.I.R). En effet, grâce à la technique de spectrométrie gamma, on peut désormais calculer l'activité volumique des radioéléments en question puisqu'ils sont des émetteurs de photons gamma.

Dans la partie bibliographique de ce rapport, nous présenterons en premier lieu les notions de la radioactivité et en second lieu la spectrométrie gamma. Puis, nous aborderons la formation du pétrole, sa composition et le procédé de raffinage. Dans la partie expérimentale, nous présenterons l'échantillonnage des différents produits et déchets pétroliers, les résultats de l'étalonnage en énergie et en efficacité ainsi que les méthodes utilisées pour le calcul des activités. La troisième partie de ce travail fera l'objet des résultats et discussions.

1. La structure de l'atome

La matière est constituée d'atomes assemblés de manière plus ou moins régulière en molécules, cristaux, etc. Un atome est constitué d'un noyau très dense, de très petite dimension (environ 10^{-13} cm), constitué d'un nombre Z de protons, positivement chargés, d'un nombre N de neutrons sans charges et d'un cortège d'électrons (de charge négative) autour du noyau [1].

Les protons et les neutrons sont appelés des nucléons et leurs masses sont très voisines ($1.67 \cdot 10^{-27}$ kg). Le nombre de neutron N s'obtient par la différence : $N = A - Z$

On représente un noyau par un symbole dans lequel X désigne l'élément chimique:



La composition de l'atome est présentée dans la figure ci-dessous :

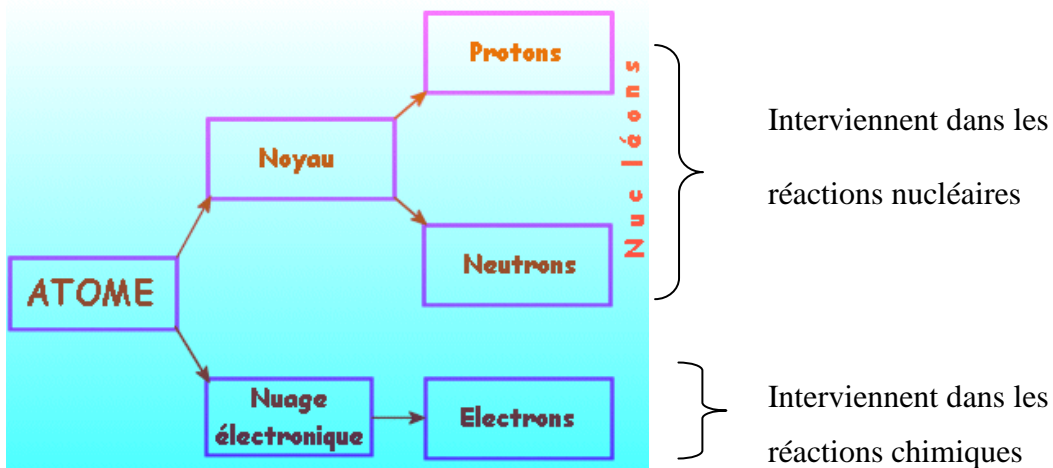


Figure 1 : Composition de l'atome

2. L'instabilité des noyaux

La stabilité des noyaux est fonction du nombre de protons par rapport au nombre de neutrons.

On distingue en effet deux types de noyaux :

-les «noyaux stables» ont une composition en protons et neutrons qui leur confère une structure très équilibrée ;

-les noyaux «instables» ont au contraire une composition en protons et neutrons qui rend leur architecture interne plus fragile ; un jour ou l'autre, leur structure se modifiera, brutalement et spontanément : cette instabilité nucléaire est appelée également radioactivité : il se produira alors ce qu'on appelle une désintégration radioactive de type α , β^- , β^+ ou (CE) selon la proportion des neutrons par rapport aux protons [2].

La stabilité nucléaire dépend du nombre de protons (Z) et du nombre de neutron (N).

La figure 2 montre que les noyaux des atomes légers renferment pratiquement autant de neutrons que de protons. Au-dessus de $Z = 20$ (Ca), les noyaux atomiques nécessitent un nombre plus grand de neutrons pour se stabiliser à cause de la forte concentration de charges positives issue des protons. La courbe sur laquelle se situent les nucléides dans le diagramme N/Z s'appelle bande de stabilité. Les noyaux atomiques dont le rapport N/Z ne correspond pas à la bande de stabilité subissent une désintégration radioactive afin de se stabiliser en s'approchant de la bande.

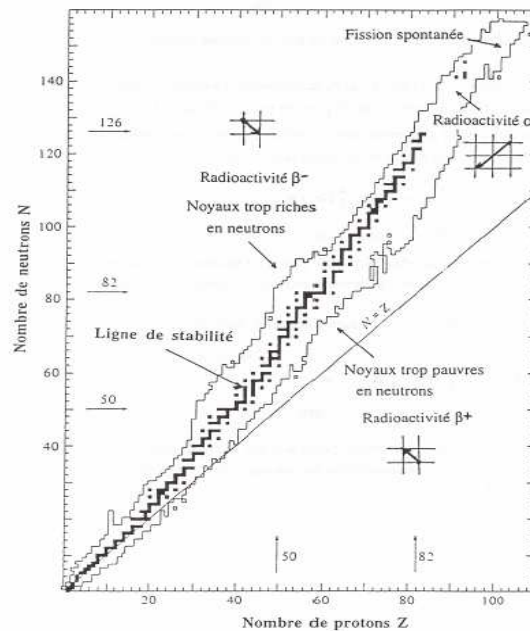


Figure 2 : Diagramme de nucléides stables et radioactifs

3. Les lois de la radioactivité

3.1. Loi de désintégration radioactive

Le nombre, dN , de désintégrations nucléaires spontanées qui se produisent dans une quantité donnée de matière pendant un temps infiniment petit, dt , est proportionnel au nombre d'atomes radioactifs N et au temps dt [2].

$$dN = - \lambda . N . dt$$

Le signe moins (-) exprime le fait que N diminue au cours du temps. La constante radioactive λ (s^{-1}) est définie positive. Par intégration, on obtient:

$$N(t) = N_0 . e^{-\lambda t}$$

N_0 : le nombre d'atomes radioactifs présents à l'instant initial.

N_t : le nombre d'atomes radioactifs présent à l'instant t .

La loi de désintégration radioactive est une loi de décroissance exponentielle (Figure3).

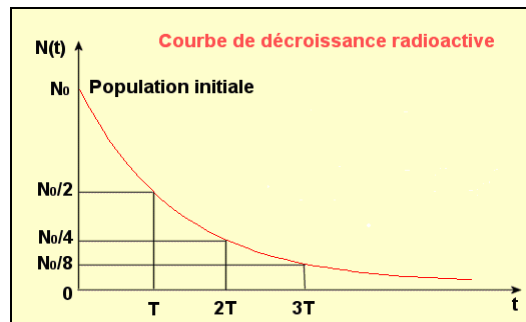


Figure3 : Courbe de décroissance radioactive

3.2. La période radioactive

La période T est le temps au bout duquel le nombre de noyaux initialement présent a été divisé par un facteur 2 [3].

$$N_T = N_0 / 2 = N_0 . \exp(-\lambda . T)$$

et donc: $T = \text{Ln}2 / \lambda$

3.3. L'activité radiologique

L'activité A d'un radionucléide est le nombre de désintégrations qui se produisent par unité de temps dans une quantité donnée de ce radionucléide [3]. A est le produit du nombre de noyaux radioactifs N présents à un moment donné par la constante radioactive λ :

$$A = \lambda \cdot N$$

L'activité est proportionnelle au nombre d'atomes donc elle suit la loi de décroissance radioactive :

$$A_t = A_0 \cdot \exp(-\lambda \cdot t)$$

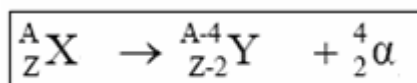
L'activité s'exprime en nombre de désintégrations par seconde ou en Becquerels " Bq " avec
 $1 \text{ Bq} = 1 \text{ désintégration par seconde}$. L'ancienne unité encore très utilisée est le Curie (Ci)
 $1 \text{ Ci} = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ Bq}$

4. Modes de désintégrations radioactives

4.1. La désintégration α

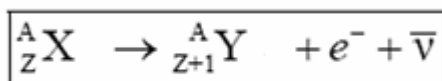
Ce mode de désintégration est propre aux noyaux instables qui sont trop lourds.

Leur instabilité ne tient pas à une mauvaise répartition entre les neutrons et les protons, mais à un excès de nucléons. Le noyau a la possibilité d'éjecter un petit noyau dont la formation libère elle-même beaucoup d'énergie : c'est le noyau d'hélium ${}^4_2\text{He}$ constitué de deux protons et de deux neutrons solidement liés les uns aux autres. Telle est la particule α caractéristique de ce mode de désintégration [3]. La transformation s'écrit selon la réaction suivante:



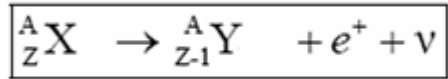
4.2. La désintégration β^-

Ce mode de désintégration est propre aux noyaux instables qui manifestent un excès de neutron. Dans le noyau, un neutron s'est donc transformé en proton, tandis que l'électron négatif qui a été créé est éjecté hors du noyau : c'est la particule β^- qui est accompagnée de l'émission d'un anti-neutrino (particule de masse et de charge électrique nulle) [3].



4.3. La désintégration β^+

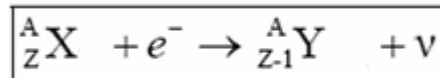
Dans le noyau instable, un proton se transforme en neutron, avec création d'une particule qui doit être nécessairement positive : c'est l'électron positif, ou positon qui va être éjecté hors du noyau et accompagné de l'émission d'un neutrino [3].



4.4. La capture électronique (CE)

C'est un autre mode de désintégration que subissent les noyaux ayant un excès de protons. Le noyau va arracher l'un des électrons les plus proches du cortège électronique de l'atome d'où le nom donné à ce processus, la capture électronique.

La conséquence de la capture, selon la loi de conservation, est qu'il y a une transmutation de l'atome puisqu'un proton, en absorbant l'électron intrus devient un neutron, et émission d'un neutrino électronique [3].



5. L'émission gamma

Lors d'une désintégration radioactive alpha, bêta ou d'une réaction nucléaire, le noyau instable, appelé noyau père, donne un noyau différent appelé noyau fils.

Très souvent, le noyau fils issu de la désintégration du noyau père est dans un état momentanément instable, appelé état excité: il possède un excédent d'énergie. Le retour à l'état fondamental stable de ce noyau excité s'effectue par libération d'énergie sous forme de rayonnements dont l'origine est nucléaire.



Il s'agit d'énergie pure, sans support matériel, où la composition du noyau en nucléons n'est pas modifiée par la désexcitation : ce sont les rayons gamma, de nature photonique, qui ne se distinguent pas physiquement des rayons X, si ce n'est que leur production est nucléaire, alors que les rayons X ont une origine électronique [4].

5.1. Les rayons gamma

Les rayons ou photons γ sont des rayonnements électromagnétiques, de même nature que la lumière, mais ils transportent beaucoup plus d'énergie. Ils sont caractérisés par leur énergie E (de 100 keV à 10Mev) ou par leur fréquence ν tel que :

$$E = h.\nu$$

$h=6,663 \text{ J.s}^{-1}$: constante de Planck.

Les rayons γ ne possèdent ni charge ni masse: ce sont des rayons indirectement ionisants. Ils ont une portée plusieurs fois supérieure à celle des particules α et β et peuvent, dans certains cas, traverser plusieurs centimètres de plomb [4].

5.2. L'interaction des rayons gamma avec la matière

De point de vue microscopique, l'interaction des photons de haute énergie est pour l'essentiel une interaction avec les électrons atomiques.

En fonction de l'énergie du photon, l'interaction donnera lieu a trois effets : effet photoélectrique, diffusion Compton et la création de paires électron positon.

5.2.1. L'effet photoélectrique

C'est un processus par lequel le photon incident, d'énergie $h\nu$, cède toute son énergie à un électron des couches profondes qui est alors éjecté de l'atome : il y a absorption totale du photon et ionisation de l'atome (Figure4).

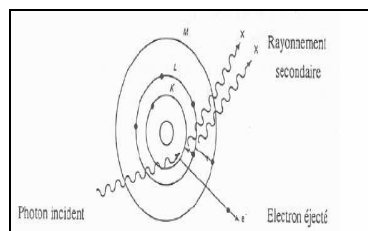


Figure 4 : Effet photoélectrique

L'atome réorganise ensuite son cortège électronique provoquant l'émission d'un rayonnement X secondaire [3].

5.2.2. La diffusion Compton

Le photon incident cède une partie de son énergie à un électron des couches périphériques de l'atome, qui est éjecté [3]. Il apparaît un nouveau photon diffusé, d'énergie $h\nu' < h\nu$. Il y a donc diffusion du photon incident et ionisation de l'atome (figure5).

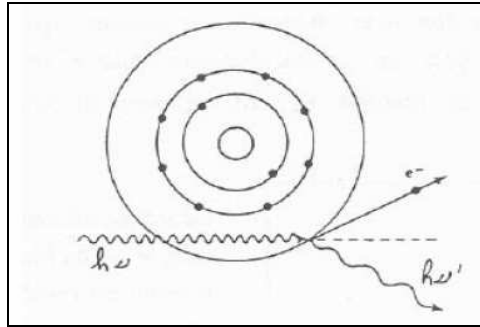


Figure5: Diffusion Compton

5.2.3. La création de paire électron- positon

C'est un processus par lequel le photon incident disparaît, son énergie se matérialise pour donner naissance à une paire e^-, e^+ [3].

La durée de vie du positron est brève, celui-ci s'annihile avec un électron libre du milieu et leur énergie de masse est convertie en énergie électromagnétique sous la forme de deux photons γ de 511 keV. Pour que ce processus ait lieu, le photon doit avoir une énergie supérieure au seuil de création $e^- e^+$, c'est à dire $h\nu > 2 * 511 \text{ keV}$ (Figure6).

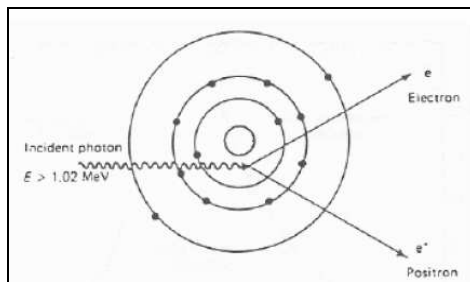


Figure 6 : Création de paires électron-trou

6. La radioactivité naturelle

Dans la nature, la plupart des noyaux d'atomes sont stables. Cependant, certains atomes ont des noyaux instables, ils sont dits radioactifs et sont appelés radio-isotopes ou radionucléides.

Les noyaux d'atomes radioactifs se transforment spontanément en d'autres noyaux d'atomes radioactifs ou non.

Il existe deux grands groupes de radionucléides naturels :

- des radionucléides d'origine cosmique, ou «**cosmonucléides**», qui se forment par l'action des rayons cosmiques sur des noyaux d'atomes présents dans notre environnement ; ils sont parfois appelés «radionucléides naturels induits».

- des radionucléides dit «**primordiaux** », qui étaient présents au moment de la formation de la terre et que l'on trouve aujourd'hui encore, certes en moindre quantité qu'à l'origine, dans l'écorce terrestre. Les radionucléides primordiaux répertoriés au nombre d'une trentaine ont des périodes supérieures à 700 millions d'années et sont peu instables : ils leur suffit d'une seule désintégration pour se transformer en noyaux stables.

Mais trois d'entre eux ont un comportement particulier : il s'agit de l'uranium 238, de l'uranium 235 et du thorium 232. Ces trois nucléides primordiaux, beaucoup plus lourds que les autres nécessitent une longue série de désintégrations avant d'aboutir à un noyau stable qui, dans les trois cas, est un isotope du plomb [2].

6.1. Equilibre radioactif

On appelle filiation radioactive la série de désintégrations en cascade que subissent certains noyaux.

La Terre étant vieille de 4,5 milliards d'années, il s'est établi, à l'intérieur des trois filiations radioactives (^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th), un équilibre entre les proportions du noyau ancêtre et de ses descendants. Ces proportions évoluent si lentement que cet équilibre est dit « séculaire ».

A chaque instant, il se forme autant de noyaux d'un élément de la descendance qu'il ne s'en désintègre. Toutes les activités sont pratiquement constantes et égales à celle du noyau ancêtre.

L'équilibre radioactif met environ deux millions d'années à s'établir au sein de la filiation de ^{238}U , les activités des descendants sont alors devenues toutes égales à celle de ^{238}U .

Il suffit de quelques mois aux deux premiers descendants, le ^{234}Th et le ^{234}Pa , pour atteindre cet équilibre car leur période est courte [6].

Il faut beaucoup plus de temps pour les descendants suivants, l' ^{234}U et le ^{230}Th , dont les périodes sont de 246000 ans et 75000 ans. Le radium et le radon qui viennent ensuite ont des périodes beaucoup plus courtes. Ils atteignent l'équilibre en même temps que le thorium.

Deux millions d'années ne représentent qu'un bref instant pour l' ^{238}U dont la période est de 4.5 milliards d'années. L'activité du noyau ancêtre n'a pas eu le temps de diminuer (Figure7).

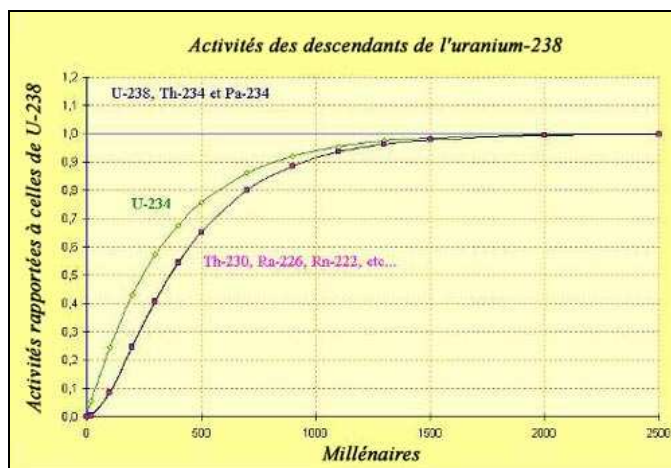


Figure7 : Equilibre radioactif au sein de la filiation de l' ^{238}U [6].

6.2. L'uranium

L'uranium est un radioélément qui possède trois principaux isotopes naturels (^{234}U , ^{235}U et ^{238}U) qui se désintègrent en émettant des rayonnements α , β^- [5].

L'uranium naturel tel qu'il est extrait de son minerai contient 99.275% de l'isotope 238, 0.719% de l'isotope 235 et 0.0057% de l'isotope 234.

Ainsi, pour 1 g de l'uranium naturel, l'élément chimique se répartit comme suit :

- ^{238}U : 0.99275 g

- ^{235}U : 0.00719g

- ^{234}U : 0.000057g

- L' ^{238}U

L'uranium 238 se désintègre très lentement, avec une période proche de 4.5 milliards d'années.

Sa famille comporte 13 principaux descendants radioactifs émetteurs α , β^- et γ et aboutit à un élément stable, le plomb 206 [1].

Le radon ^{222}Rn est le sixième descendant de la filiation radioactive de l'uranium 238.

Il est issu de la désintégration du radium et se désintègre lui-même en quelques jours en ^{218}Po , en émettant une particule α . Sa période étant très courte (3,8 jours), on ne l'observerait pas dans notre environnement s'il n'était régénéré en permanence.

Dans la filiation de ^{238}U , il se crée à chaque instant autant de radon qu'il en disparaît : c'est la loi de l'équilibre séculaire [6].

La figure 8 présente les différents descendants de l' ^{238}U , leurs modes de désintégration ainsi que leurs périodes respectives.

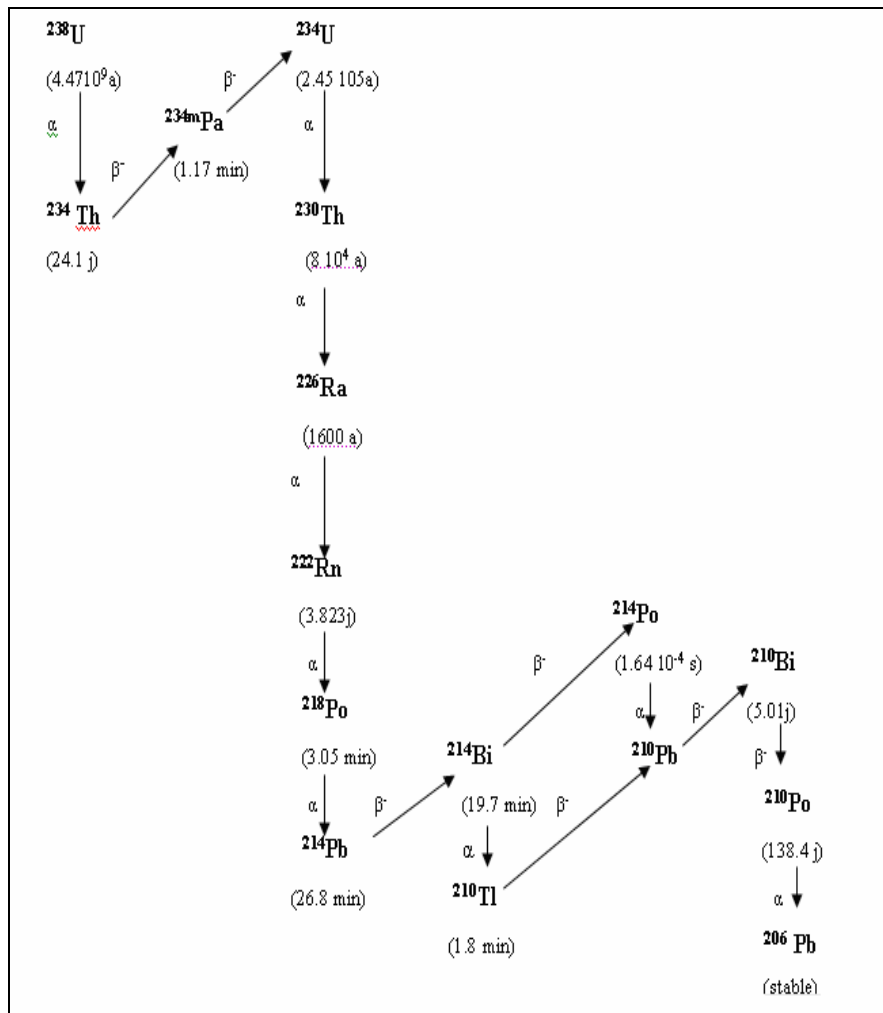


Figure8 : Famille de l' ^{238}U [1].

- L' ^{235}U

Cette famille a pour chef de file l' ^{235}U , émetteur α de $7.04 \cdot 10^8$ ans de période.

Elle comprend 13 descendants principaux dont le dernier est le ^{207}Pb stable [1].

La figure 9 présente les différents descendants de l' ^{235}U , leurs modes de désintégration ainsi que leurs périodes respectives.

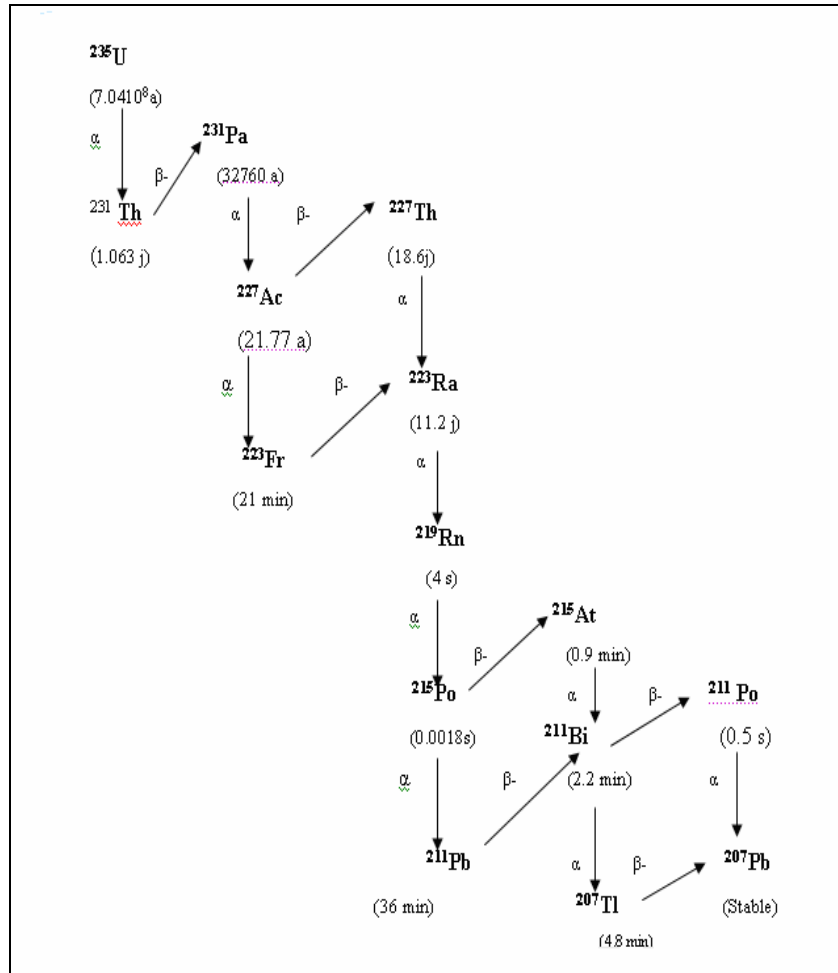


Figure 9 : Famille de l' ^{235}U [1].

6.3. Le ^{232}Th

Le thorium appartient à la série des actinides ; il est présent, en particulier, dans les chaînes de décroissance radioactives de l'uranium naturel. Il présente 13 radio-isotopes (de masses atomiques allant de 212 à 236) dont le principal est ^{232}Th , radioélément primordial, émetteur de rayonnements alpha et de 14.1 milliards d'années de période. Il donne naissance à de nombreux produits de filiation dont l' ^{228}Ac , émetteur de rayonnements α et β [8].

Ses dix principaux descendants sont des émetteurs α , β^- et γ , le dernier est le plomb 208 qui est stable. La figure10 présente les différents descendants du ^{232}Th , leurs modes de désintégration ainsi que leurs périodes respectives.

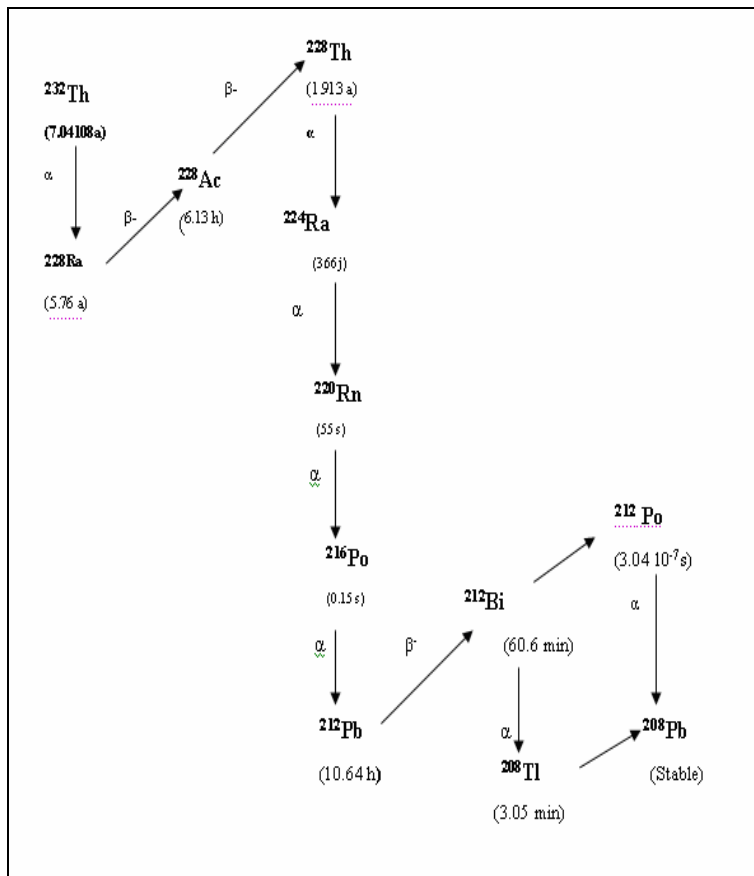


Figure10 : Famille du ^{232}Th [1].

6.4. Le ^{40}K

Avec l'uranium et le thorium, le potassium contribue à la radioactivité naturelle des roches et à la chaleur de la Terre. Cet isotope représente un dix millièmes du potassium naturel et a une période de l'ordre de 1,251 milliard d'années. Il se situe entre deux isotopes stables et beaucoup plus abondants (^{39}K et ^{41}K) qui constituent 93,25% et 6,73 % de cet élément.

Le ^{40}K possède la particularité de se désintégrer en deux noyaux différents : dans 89 % des cas en ^{40}Ca par désintégration bêta moins ; dans 11 % des cas en ^{40}Ar par capture électronique suivie d'une émission gamma de 1,46 MeV. Cette émission gamma joue un rôle important car elle sert à identifier les désintégrations du ^{40}K [6].

La spectrométrie gamma est une technique d'analyse très précise dont l'objet est d'identifier et de quantifier les radioéléments naturels et/ou artificiels émetteurs de rayonnements gamma présents dans l'échantillon à analyser et de contrôler la non contamination radioactive dans divers produits.

Elle permet en une seule mesure et avec une préparation simple de l'échantillon d'identifier les éléments radioactifs présents.

1. La chaîne de mesure par spectrométrie Gamma

Une chaîne de spectrométrie gamma comporte les équipements suivants :

- Un détecteur dans un château de plomb
- Une haute tension
- Un préamplificateur
- Un amplificateur
- Un analyseur multicanaux
- Un ordinateur avec un logiciel de traitement des données (Gamma Vision)

Pour fonctionner, le détecteur doit être polarisé par une alimentation haute tension.

Le signal issu du détecteur doit être 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 [4].

L'ensemble de ces éléments est schématisé sur la figure 11 ci-dessous.

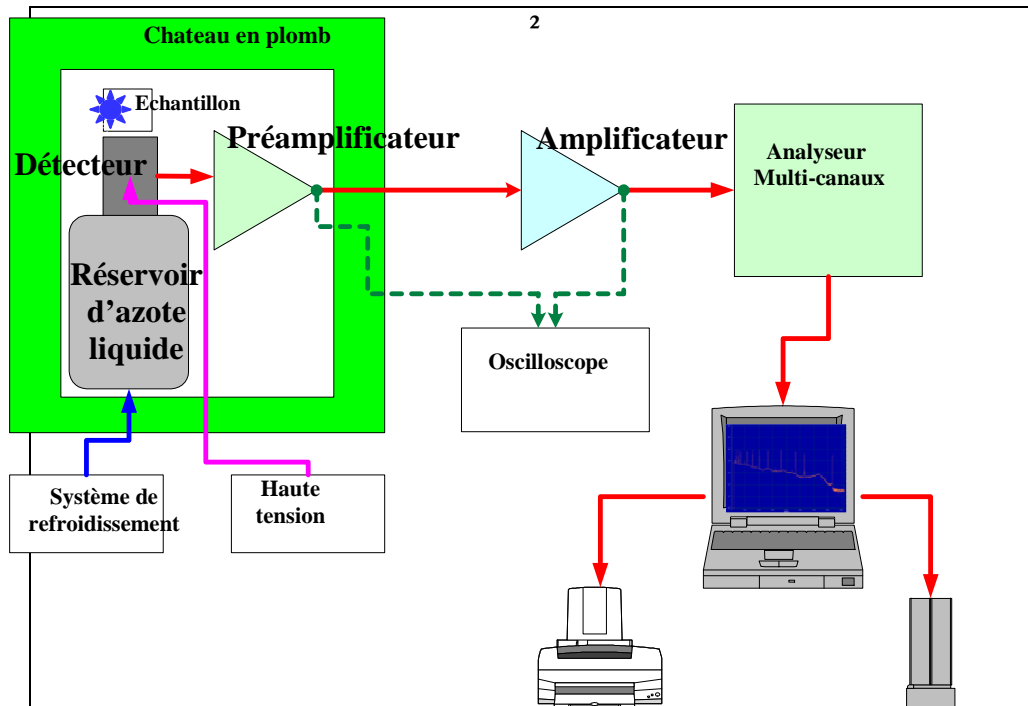


Figure 11 : Schémas de principe d'une chaîne de spectrométrie gamma [4].

1.1. Détecteur à semi-conducteur

On choisit un milieu qui subit directement l'ionisation des rayonnements incidents en mettant en mouvement des paires d'électron-trou. Ces paires de charges sont en fonction de leurs signes attirés aux bornes du milieu détecteur polarisé par une alimentation électrique de haute tension (Figure12).

Un courant électrique (impulsion) prend donc naissance dans le circuit à chaque interaction de détecteur. Un préamplificateur est donc nécessaire pour traiter cette information de façon à la rendre exploitable [4].

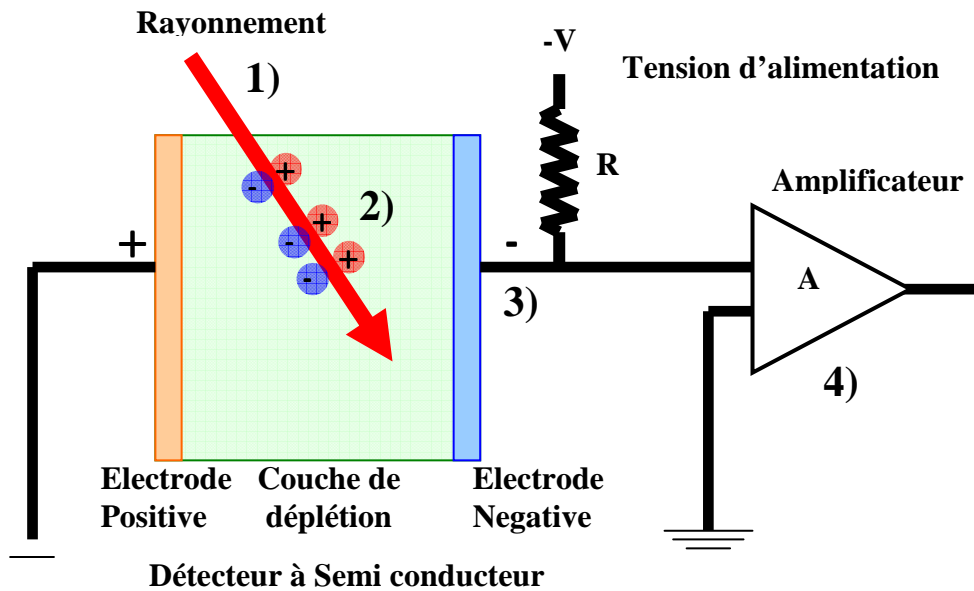


Figure 12 : Vue schématique de principe de détection de rayonnement gamma avec un détecteur à semi-conducteur.

- 1) Rayon gamma incident avec le matériau du détecteur
- 2) Plusieurs électrons libres et trous sont produits dans le détecteur
- 3) Appliquant un champ électrique, les électrons et trous produits sont collectés à chaque électrode
- 4) La charge collectée forme une impulsion électrique.

1.2. Château en plomb (blindage)

Le château en plomb est obligatoire pour réduire le bruit de fond cosmique.

Le matériau utilisé est généralement le plomb. L'épaisseur de ce château doit être au minimum de 10 cm équivalent plomb pour la mesure de faible activité [4].

1.3. Alimentation haute tension

L'alimentation haute tension est un élément indispensable, elle doit remplir les conditions suivantes :

- être réglable pour les tensions imposées par le détecteur ;
- avoir un bruit très faible ;

- pouvoir supporter sans chute de tension le courant débité par le détecteur ;
- être stabilisée pour ne pas présenter de dérive au cours du temps ;

1.4 Préamplificateur

Le rôle principal du préamplificateur n'est pas d'amplifier le signal issu du détecteur mais de préparer le travail pour un amplificateur disposé plus loin dans la chaîne de mesure.

On dispose le préamplificateur au plus près du détecteur pour :

- réduire le bruit ;
- réduire le maximum de signal ;
- effectuer une première mise en forme du signal (production de l'impulsion à traiter) ;

1.5 Amplificateur

L'amplificateur a pour fonction de multiplier dans un rapport donné ajustable, l'amplitude du signal qu'il reçoit par le gain. Le gain doit être linéaire sur la totalité de la dynamique des signaux d'entrées.

L'amplificateur contribue à la mise en forme finale du signal en vue de son analyse ou de son traitement [4].

1.6. Analyseur multicanaux

Un analyseur multicanaux comprend un codeur analogique-numérique, une mémoire divisée en segments aussi appelée canaux et un écran de visualisation. Ces éléments permettent respectivement de convertir les tensions électriques en nombres, de classer ces nombres dans les canaux de mémoire et de visualiser le contenu de l'ensemble des canaux, c'est à dire la représentation du spectre sur l'écran. Cette visualisation finale s'effectue grâce à un système incorporé ou bien en liaison avec un micro-ordinateur.

Le nombre de canaux varie de 512 à 16384. Le choix de ce nombre doit résulter du compromis entre la précision souhaitée dans le spectre et le temps d'acquisition nécessaire.

1.7. Logiciel de spectrométrie

Les logiciels de traitement des spectres γ sont généralement développés et commercialisés par les constructeurs de détecteurs. Ils permettent de gérer l'acquisition du spectre, de le visualiser sur un écran autorisant diverses fonctions de présentation et d'analyse.

L'analyse d'un spectre peut se diviser en quatre étapes principales :

1. les opérations précédant l'analyse du spectre : les calibrations en énergie, en efficacité et en résolution de la chaîne de mesure et l'acquisition d'un spectre de bruit de fond ;
2. la recherche des pics;
3. l'analyse des pics;
4. l'identification des nucléides et calcul d'activité;

Dans le présent chapitre, nous introduisons la formation du gisement de pétrole, puis nous abordons la composition chimique du pétrole brut et enfin nous présentons une description des étapes du raffinage du pétrole.

1. La formation du pétrole

Les déchets organiques sont composés de carbone, hydrogène, azote et oxygène. La plupart, issus de la mort des êtres vivants animaux ou végétaux, sont généralement détruits et digérés par les bactéries. Mais certains se déposent au fond des mers fermées, des lagunes, des lacs, des deltas ou d'autres milieux aquatiques pauvres en oxygène (Figure13).

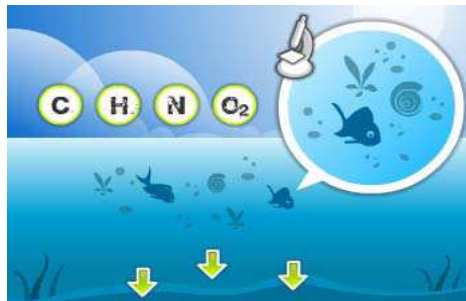


Figure13: Origine du pétrole [9]

Là, les matières organiques se mélangent à des sédiments (sable, argile, sel,...) et s'accumulent par couches successives pendant des millions d'années. Par leur propre masse, ces couches sédimentaires s'enfoncent naturellement, le phénomène de la tectonique des plaques les casse et les entraîne plus profondément dans l'écorce terrestre [9].

Plus les couches sédimentaires s'enfoncent plus la température et la pression augmentent, des réactions chimiques éliminent alors les atomes d'azote et le reste d'oxygène (Figure 14).

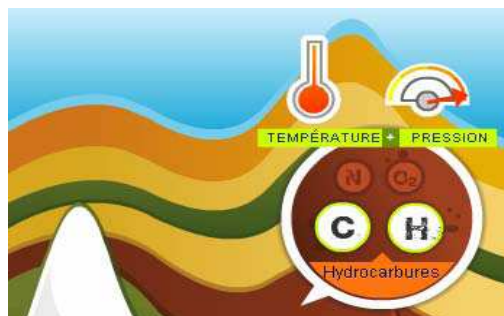


Figure 14 : Formation du pétrole [9]

Il ne reste que des molécules formées de carbone et d'hydrogène qui constituent les hydrocarbures liquides et gaz. Ces derniers se retrouvent au sein d'une roche appelée « roche mère ». Ces hydrocarbures vont se déplacer sous terre car, plus léger que l'eau, ils ont tendance à remonter vers la surface de la terre (Figure 15).

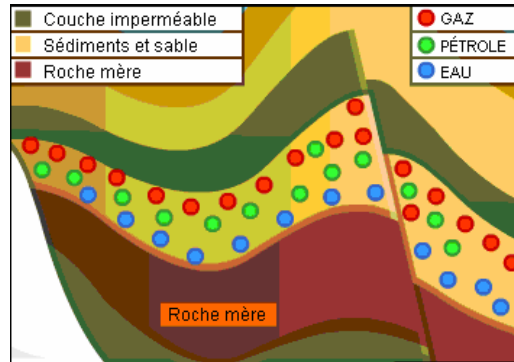


Figure 15 : Migration du pétrole [9].

Si rien ne les arrête, ils s'échappent et suintent à la surface ou bien se solidifient en bitumes en perdant leurs constituants volatils.

Mais si au cours de leur migration, les hydrocarbures rencontrent une couche imperméable qu'on nomme « la couverture », ils sont piégés en dessous dans les interstices microscopiques et les fissures d'une roche dite « réservoir » (Figure 16).

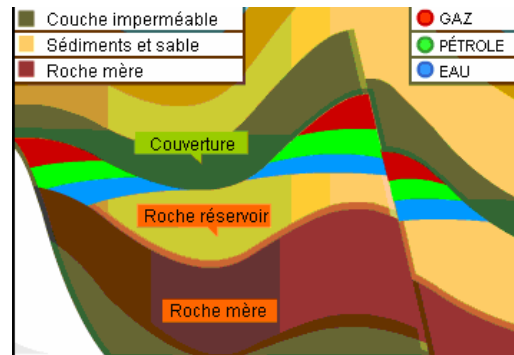


Figure 16: Formation d'un gisement de pétrole [9].

Dans cette roche réservoir, la partie gaz des hydrocarbures remonte lentement au dessus du pétrole en repoussant vers le bas la nappe d'eau. Un géologue soupçonnera t-il quelques dizaines de millions d'années plus tard l'existence de ce piège et ainsi découvrir un gisement de pétrole ou de gaz [9].

2-La composition des pétroles bruts

Les gaz naturels, les pétroles bruts et les coupes pétrolières contiennent une très grande variété de composés chimiques qui sont constitués de deux éléments principaux : le carbone et l'hydrogène. On trouve également au sein de certains de ces composés d'autres éléments qui sont souvent considérés comme des impuretés : il s'agit du soufre, de l'azote, de l'oxygène et de certains métaux comme le nickel et le vanadium.

Le tableau 1 donne les valeurs habituellement observées pour la composition globale des pétroles bruts [10].

Tableau 1 : Composition globale des pétroles bruts [10]

Elément	Composition
Carbone	84% à 87% en masse
Hydrogène	11% à 14 % en masse
Soufre	0.04% à 6% en masse
Oxygène	0.1 % à 0.5 % en masse
Azote	0.1 % à 1.5 % en masse
Métaux	0.005 % à 0.015 % en masse Soit 50 à 150 g/t

Le vanadium représente habituellement plus de 75% de la teneur en métaux.

Les pétroles bruts contiennent aussi des éléments étrangers non organiques comme l'eau les sédiments et les sels minéraux.

-Eau et sédiments : 0.1 % à 0.6 % en volume

-Sels minéraux : 20 à 200 g/t

La classification habituellement adoptée pour distinguer les composés très variés présents dans les pétroles bruts est la suivante :

-Les hydrocarbures sont constitués uniquement de carbone et d'hydrogène

-Les composés sulfures azotés oxygénés contiennent du carbone de l'hydrogène et selon le cas du soufre de l'azote et de l'oxygène.

Ils peuvent être également considérées comme des hydrocarbures refermant des impuretés.

De même les métaux éventuellement présents se trouvent combinés dans des composés complexes contenant carbone hydrogène soufre azote,...

Au sein de chacune de ces deux classes l'extrême facilité que possède l'atome de carbone de s'associer avec d'autres atomes conduit à une très grande diversité de composés chimiques que l'on peut toutefois regrouper dans des familles possédant des propriétés caractéristiques. Certaines de ces propriétés sont en relation avec l'utilisation des produits pétroliers et ont donc une incidence directe sur les traitements de raffinage [10].

3. Le raffinage du pétrole

Le pétrole brut, qui est un mélange de différents produits hydrocarbonés allant du gaz méthane jusqu'au résidu bitumeux, n'a pas d'utilisation pratique tant qu'il n'a pas été traité.

Il est nécessaire de le "raffiner" afin d'obtenir des produits dont les propriétés conviennent à une application particulière : combustible, solvant, matière première pour la chimie.

Le premier traitement subi par les pétroles bruts dans les unités de fabrication d'une raffinerie est un fractionnement, essentiellement par **distillation atmosphérique ou "topping"**, permettant d'obtenir une douzaine de **coupes pétrolières** dont les volatilités se rapprochent de celles des produits commerciaux.

La distillation est basée sur la différence des températures d'ébullition de chacun des produits purs contenus dans le pétrole [11].

Le pétrole, une fois arrivé à la raffinerie est stocké dans des bacs de grande taille, il passe ensuite à travers un premier train d'échangeur pour être chauffé à la bonne température (vers 110⁰C) puis il est déssalé s'il contient beaucoup de sel dans une unité de «déssalage» où, par adjonction d'eau douce et d'un champ électrostatique, ce brut est déchargé de son sel.

Le brut passe ensuite dans un deuxième train d'échangeurs, puis dans un four où sa température est portée à environ 360 °C. Il entre après dans la première colonne de fractionnement qui est la colonne de distillation atmosphérique : c'est une colonne à plateaux munis de calottes et de clapets.

Comme le brut arrive sous une pression élevée et que la colonne est sous pression atmosphérique, il y a une détente brutale qu'on appelle «flash» des produits en présence.

Cette détente brutale fait évaporer en vapeur la fraction légère du brut contenant des composants légers vers la partie haute de la colonne, appelée «section de rectification».

Une deuxième fraction, plus lourde, se condense sous forme de liquide et tombe vers le bas, dans la portion inférieure de la colonne dite «section d'épuisement», au fond de la colonne (Annexe).

Pour réaliser l'échange de matière, base de tout fractionnement par distillation, les vapeurs ascendantes doivent entrer en contact avec la fraction liquide descendante circulant à contre-courant dans la colonne. Dans ce but, une partie du liquide obtenu en haut de la colonne par condensation de vapeurs qui y parviennent est réinjectée sous forme de reflux en tête de colonne. Sa vaporisation progressive provoque la condensation d'un nombre sensiblement égal de molécules (de parties) plus lourdes qui rétrogradent vers les plateaux immédiatement inférieurs. En lavant ainsi, par transfert de chaleur et de masse, les vapeurs ascendantes, le liquide descendant s'enrichit de tous les constituants lourds. La phase vapeur qui monte vers les plateaux supérieurs absorbe au contraire tous les constituants légers et la concentration de ceux-ci est de plus en plus grande dans cette phase. Il s'établit de la sorte dans la colonne, de haut en bas, un gradient croissant de température puisque celle-ci s'élève à 110 °C en haut de colonne pour atteindre 350 °C en fond de colonne [11].

Par des soutirages latéraux, placés aux bons endroits tout au long de la hauteur de la colonne, on recueille en tête de colonne par ordre de volatilité décroissante la fraction la plus légère contenant des **gaz essence**(C1-C13) et du **naphta** (C7-C14), ensuite un peu plus bas du **kérosène** (C8-C16) base pour le carburant d'aviation, du **gazole léger** (C10-C20) , utilisé dans les moteurs diesel, des **gazoles moyen et lourd** (C12-C25) utilisé pour le chauffage et enfin du résidu atmosphérique (C25-C50).

Les fractions soutirées latéralement sont soumises, en plus, à un fractionnement complémentaire appelé « stripping » dans des colonnes annexes appelées « strippers », afin d'éliminer les fractions légères encore dissoutes. Ceci se fait par injection de vapeur d'eau, à contre-courant. [10]

Le résidu peut être utilisé directement dans la fabrication de fuels lourds commerciaux ou subir une nouvelle distillation appelée distillation sous-vide.

La coupe gaz essence (C1-C13) passe par des aéroréfrigérants, des condenseurs puis par un ballon de décantation dans lequel on trouve : une phase gaz constituant **l'essence légère** (C3-C13) et une phase liquide contenant **de l'eau déchargée** qui provient de vapeur de strippage injectée en fond de colonne atmosphérique et de la colonne de strippage.

L'essence légère passe ensuite par une colonne de stabilisation ou "débutaniseur" en tête de laquelle on trouve le gaz pétrole liquéfié "GPL" (C3-C4) et au fond on trouve **l'essence stabilisée**

qui sera la charge de la colonne splitter. En tête de la colonne splitter on obtient **l'essence tête splitter (C5-C6)** qui passe par l'unité mérox permettant de rendre inactif le soufre et les produits sulfurés. Au fond de la colonne on trouve **l'essence fond splitter (C7-C13)** qui sera la charge de l'unité de reformage catalytique qui se compose de l'unité unifining et l'unité platforming [10].

L'essence fond splitter passe par l'unité unifining afin d'éliminer l'eau, l'azote et le H₂S où on trouve à la sortie **l'essence unifining (C7-C13)** qui sera la charge de l'unité platforming dont le but est d'améliorer l'indice d'octane.

Au niveau de la colonne platforming on obtient au fond de laquelle **l'essence platforming (C5-C13)** qui sera stocké et en tête le gaz pétrole liquéfié (GPL) qui subit un traitement chimique après être collecté avec le GPL obtenue en tête de la colonne de stabilisation.

Dans cette partie, nous allons présenter en premier lieu l'échantillonnage des produits et des déchets pétroliers ainsi que la préparation des échantillons puis nous abordons les résultats d'étalonnage en énergie et en efficacité. Ensuite nous présenterons la quantification des radionucléides ainsi que la méthode de calcul des activités.

1. Echantillonnage

1.1. Prélèvement des échantillons

Les prélèvements des échantillons des produits pétroliers et des déchets de la raffinerie S.T.I.R ont été effectués le 26 et 27 Août 2008.

Tous les échantillons ont été conditionnés dans des bouteilles en verre de 1 litre

Les échantillons du pétrole brut (1 et 2) ont été prélevés à partir de leurs bacs de stockage respectifs.

Les échantillons des coupes pétrolières (3 à 12) sont issus du traitement du Brut Es Sider et ont été prélevés comme suit : les échantillons (3 à 7) ont été soutirés de la colonne de distillation atmosphérique "01C1" par ordre croissant de température d'ébullition, l'échantillon (8) a été soutiré du fond de la colonne de stabilisation, les échantillons (9 et 10) ont été prélevés respectivement de tête et de fond de la colonne splitter et les échantillons (11 et 12) ont été prélevés respectivement des unités unifying et platforming.

L'échantillon (13) n'appartient pas à la raffinerie de la S.T.I.R : il s'agit d'un fuel importé.

La nature des différents produits pétroliers et leurs descriptions respectives sont présentées dans le tableau ci-dessous :

Tableau 2: Description des produits pétroliers prélevés de la raffinerie de la S.T.I.R

Numéro	Echantillon	Description
1	Brut Zarzaitine	Brut Tunisien
2	Brut Es Sider	Brut Libyen.
3	Naphta	Produit semi-fini pour produire le pétrole lampant
4	Kérosène	Base pour le carburant à aviation et pétrole lampant.
5	Gasol léger	Produit semi-fini.
6	Gasol pesant	Produit semi-fini.
7	Résidu atmosphérique	Produit semi-fini.
8	Essence stabilisée	Produit semi-fini.
9	Essence tête splitter	Produit de tête de la colonne splitter.
10	Essence fond Splitter	Charge unifying.
11	Essence unifiée	Charge du reformage catalytique.

12	Essence platforming	Produit semi-fini.
13	Fuel importé	Fuel à H.T.S.

Les déchets pétroliers (14 à 17) sont issus du traitement du brut Es Sider et ont été recueillis de différentes zones de la raffinerie, le tableau ci-dessous présente les différents déchets pétroliers ainsi que leurs descriptions.

Tableau 3 : Déchets pétroliers prélevés de la raffinerie de la STIR

Numéro	Description
14	Eau de charge du ballon de reflux tête colonne de distillation atmosphérique "01V1"
15	Eau déchargée du déssaleur "01V6"
16	Eau rejetée déchargée à la mer.
17	Slop : résulte de la décantation de pétrole dans son bac de stockage.

1.2. Préparation des échantillons

Dans le but de mesurer les activités des radioéléments qui sont présents dans les coupes pétrolières et les déchets, on a procédé au prélèvement de 460 ml de chaque échantillon afin de les mettre dans des marinelli beakers de même géométrie que celle utilisée lors de l'étalonnage en efficacité (500 ml).

Avant de les sceller avec du scotch, on a fait une série de dégazage des gaz car leur piégeage risque de déformer les marinelli beakers, de les rendre non étanches et donc de fausser les mesures.

Ensuite, les échantillons ont été stockés pendant un mois à une température de l'ordre de 18⁰C pour que l'équilibre séculaire s'établisse entre les radionucléides pères et leurs descendants.

2. Chaîne d'acquisition

Le matériel mis en œuvre est constitué de chaîne de spectrométrie gamma CANBERRA équipée de château de plomb d'épaisseur 5 cm. La chaîne d'analyse comprend :

CANBERRA P (35%) :

- Un analyseur 8192 canaux «TRUMP 8K»;
- Un détecteur au germanium hyper pur coaxial type P, efficacité 35 %, monté dans un cryostat vertical.

2.1. Etalonnage en énergie

L'étalonnage en énergie consiste à faire correspondre à chaque canal de l'analyseur multicanaux une énergie correspondante afin d'avoir une fonction entre l'énergie et le numéro du canal.

Ces étalons sont des multi-radionucléides fournis par le laboratoire « Eckert & Ziegler Analytics » dans des flacons type Marinelli Beaker de 500 ml.

Le tableau ci-dessous présente les énergies des références et les valeurs trouvées lors de l'étalonnage ainsi que les canaux correspondants.

Tableau 4 : Résultat d'étalonnage en énergie

Source de référence	E_{Ref} (keV)	$E_{\text{trouvée}}$ (keV)	Canal
^{241}Am	59.537	59.54	225.33
^{137}Cs	661.660	661.66	2584.68
^{60}Co	1332.502	1332.50	5213.26

Les valeurs reportées dans le tableau montrent que l'écart entre l'énergie de référence et l'énergie trouvée est inférieur à ± 0.5 keV ce qui prouve que cet étalonnage a été validé.

Les procédures de l'étalonnage en énergie sont certifiées ISO 17025.

La droite d'étalonnage en énergie est présentée dans la figure suivante :

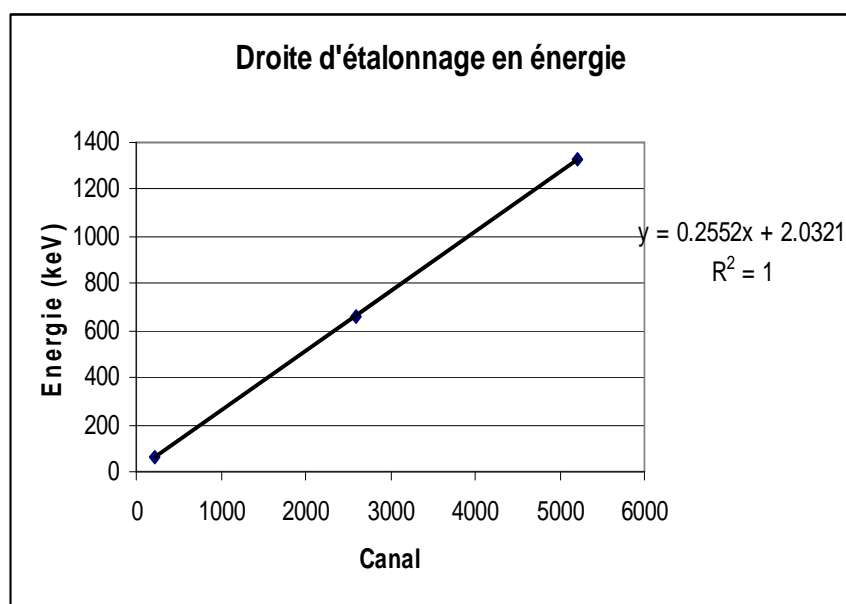


Figure 17 : Droite d'étalonnage en énergie

2.2. Etalonnage en efficacité

L'étalonnage en efficacité, réalisé par de nombreuses sources « étalon » adaptées à la géométrie de mesure de l'échantillon (0.5 litre), comporte trois étapes :

- Analyse des spectres des sources étalons, dont les pics correspondent à des radionucléides d'activités connues. On détermine alors la surface nette de chaque pic et l'activité de chaque radionucléide.
- Calcul de l'efficacité de détection comme étant le rapport du nombre de photons gamma détectés par le nombre de photons gamma émis par l'échantillon durant le temps de mesure t_m fixé par l'utilisateur : 5000s

$$\varepsilon_{\gamma} = \frac{\text{Surface nette du pic}}{\text{Activité de la source} \times \text{intensité d'émission } \gamma \times \text{temps de mesure en secondes}}$$

Avec : ε : l'efficacité de détection

A : l'activité du radionucléide à la date de mesure (en Bq)

t_m : le temps de mesure.

L'activité d'une source radioactive à la date de son utilisation est donnée par l'équation suivante :

$$\mathbf{A(D_e)} = \mathbf{A_0 \cdot e^{-Ln2 * (\Delta t / T_{1/2})}}$$

Avec :

A_0 : l'activité de la source à la date de sa fabrication (Bq)

$T_{1/2}$: période radioactive de la source considérée (jours)

Δt : différence entre la date de fabrication de la source et la date de son utilisation pour l'étalonnage (jours).

Il est à noter que les valeurs de A_0 , les énergies des sources radioactives, les dates de fabrication ainsi que les périodes radioactives sont délivrés dans le certificat d'étalonnage.

Les sources étalons employées sont certifiées ISO 17025, elles sont des multi-radionucléides fournis par le laboratoire « Eckert & Ziegler Analytics » dans des flacons type Marinelli Beaker de 500 ml.

Les résultats de l'étalonnage en efficacité sont regroupés dans le tableau 5 ci-dessous :

Tableau 5 : Résultats de l'étalonnage en efficacité

Source étalon	E(keV)	T _{1/2} (j)	Δt (j)	A ₀ (Bq)	t _m (s)	surface nette	A (Bq)	ε
²⁴¹ Am	59.68	157860	660	66.70	5000	1452	66.606	0.0043
¹⁰⁹ Cd	88.00	462.60	660	92.76	5000	4252	34.571	0.0245
⁵⁷ Co	122.10	271.79	660	49.51	5000	2146	9.214	0.0465
¹³⁹ Ce	166.26	137.60	660	69.90	5000	697	2.519	0.0553
¹¹³ Sn	392.95	115.10	660	97.14	5000	240	1.828	0.0262
¹³⁷ Cs	663.85	10983	660	61.39	5000	6427	58.990	0.0217
⁵⁴ Mn	837.39	312.10	660	107.70	5000	2284	24.913	0.0183
⁶⁰ Co	1173.20	1925.40	660	117.10	5000	5809	92.571	0.0125
⁶⁰ Co	1332.50	1925.40	660	117.30	5000	5286	92.650	0.0114

- Traçage de la courbe représentative de l'efficacité en fonction de l'énergie.

La courbe représentative de l'efficacité en fonction de l'énergie est présentée dans la figure 18.

Le traçage de la courbe $\ln(\epsilon) = f(\ln(E))$ va servir ultérieurement au calcul des activités des radionucléides présents dans l'échantillon (Figure19). En effet, connaissant l'énergie du radionucléide en question on peut déduire la valeur de son efficacité de détection, à partir de la courbe, et la reporter dans l'expression de l'activité.

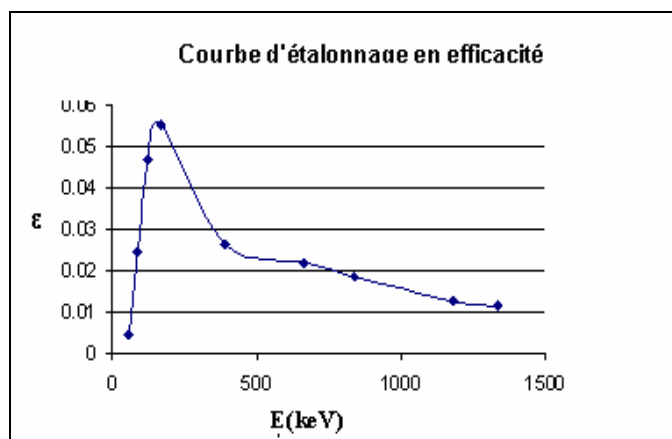


Figure 18 : Courbe d'étalonnage en efficacité: $\epsilon = f(E)$

On remarque bien que cette courbe peut être divisée en deux parties : une partie linéaire(Figure20) et une partie polynomiale (Figure 21).

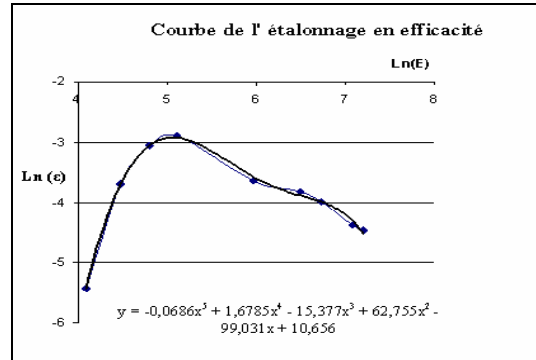


Figure 19 : Courbe d'étalonnage en efficacité $\text{Ln}(\epsilon) = f \text{Ln}(E)$

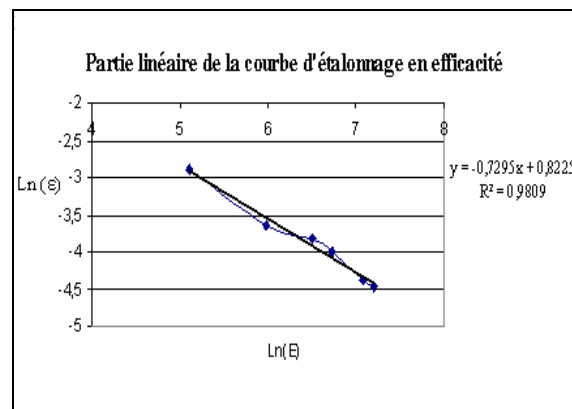


Figure 20 : Partie linéaire de la courbe d'étalonnage en efficacité $\text{Ln}(\epsilon) = f \text{Ln}(E)$

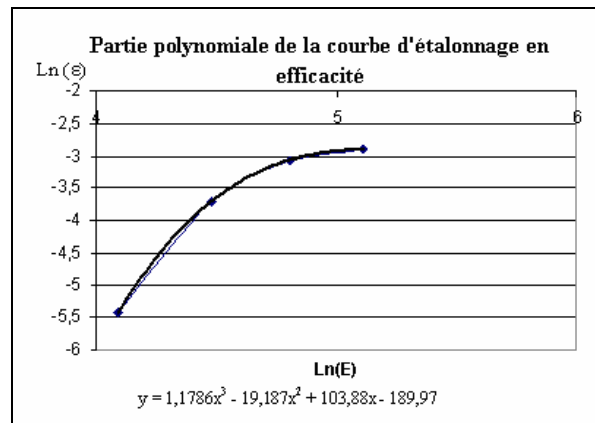


Figure 21 : Partie polynomiale de la courbe d'étalonnage en efficacité $\text{Ln}(\epsilon) = f \text{Ln}(E)$

Le système d'équation suivant va servir au calcul de l'efficacité de chaque radioélément présent dans l'échantillon et donc au calcul son activité :

$$\text{- Si } E < 186.21 \text{ keV : } \text{Ln}(\epsilon) = C_0 + C_1 \cdot \text{Ln}(E) + C_2 \cdot \text{Ln}(E)^2 + C_3 \cdot \text{Ln}(E)^3$$

$$\text{Avec : } C_0 = -190$$

$$C_1 = 103.88$$

$$C_2 = -19.187$$

$$C_3 = 1.1786$$

$$\text{-Si } E > 186.21 \text{ keV : } \text{Ln}(\epsilon) = B_0 + B_1 \cdot \text{Ln}(E)$$

$$\text{Avec : } B_0 = 0.8225$$

$$B_1 = -0.729$$

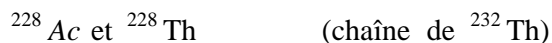
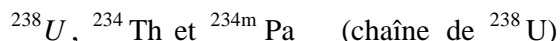
3. Quantification des radionucléides

L'objectif des mesures dans l'environnement consiste à rechercher et à doser les radionucléides naturels dans le spectre.

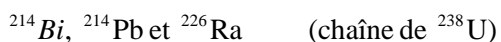
Des études déjà réalisées montrent que l'équilibre radioactif dans les chaînes naturelles est rarement réalisé dans les différents compartiments de l'environnement.

L'émanation gazeuse des isotopes gazeux du radon ainsi que le comportement géochimique des radionucléides dans l'environnement favorisent la migration ou l'accumulation de certains radionucléides de la chaîne et entraînent un déséquilibre radioactif.

Les radionucléides suivants sont généralement considérés à l'équilibre dans l'environnement compte tenu de leurs périodes respectives, de leurs positions dans la chaîne.



Il existe dans chaque chaîne de radionucléides plus facilement détectables par spectrométrie gamma. Les radionucléides les plus détectables sont :



Les radionucléides émetteurs gamma dans les chaînes de l'uranium et le thorium ont été utilisés pour quantifier la concentration des radionucléides pères.

L'activité de chaque radionucléide a été quantifiée à partir du pic correspondant à une énergie avec une probabilité d'émission bien précise (Tableau 6).

Tableau 6 : Les différents radionucléides détectés lors de la radioanalyse, les énergies et les probabilités d'émission gamma.

Radionucléides	Energie (keV)	Probabilité d'émission (%)
²³⁵ U	185.71	57.20
²²⁶ Ra	186.21	3.59
²¹² Pb	238.63	43.30
²¹⁴ Pb	351.93	37.60
²⁰⁸ Tl	583.19	84.50
²¹⁴ Bi	609.31	46.10
²¹² Bi	727.33	6.58
²²⁸ Ac	911.20	25.80
²³⁴ Pa	1001.03	0.83
⁴⁰ K	1460.83	11

Les concentrations du ²¹⁴Pb et du ²¹⁴Bi ont été utilisées pour quantifier l'activité du ²²⁶Ra dans les produits et déchets pétroliers et ce en supposant que l'équilibre séculaire est établi entre le ²²⁶Ra et le ²²²Rn lors de la mesure.

Avec :

$$A(^{226}\text{Ra}) = \frac{A(^{214}\text{Pb}) + A(^{214}\text{Bi})}{2}$$

Les concentrations de l'²²⁸Ac et du ²¹²Pb ont été utilisées pour quantifier l'activité du ²³²Th en supposant que l'équilibre séculaire est établi au sein de sa filiation au moment de la mesure :

$$A(^{232}\text{Th}) = \frac{A(^{228}\text{Ac}) + A(^{212}\text{Pb})}{2}$$

3.1. Le Bruit de fond

Le spectre mesuré représente le spectre en énergie du rayonnement absorbé par le détecteur.

Il est constitué de la superposition du spectre produit par la radioactivité de l'échantillon analysé et de la contribution parasite apportée par différentes composantes de bruits de fond :

- Le bruit de fond provoqué par l'électronique de mesure.
- Le bruit de fond ambiant provenant des matériaux environnant le cristal de germanium et du rayonnement cosmique.
- Le bruit de fond de la matrice vierge appelée " blanc " qui est dans notre cas l'eau distillée.

Le spectre de l'eau distillée est présenté dans la figure ci-dessous :

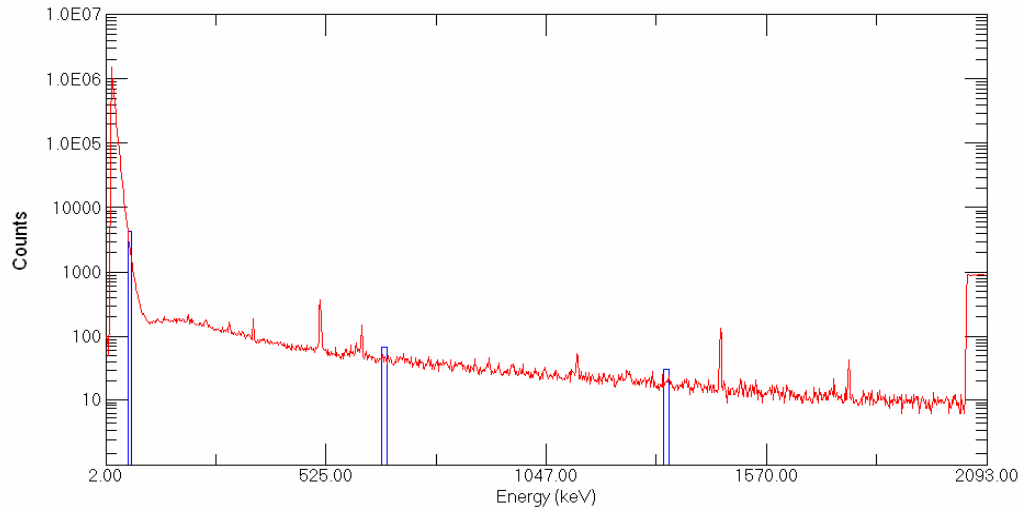


Figure 22: Spectre relatif à l'eau distillée

3.2. Calcul de l'activité d'un radionucléide

L'activité d'un radionucléide est donné par :

$$A = \frac{n_S - n_B}{\epsilon_\gamma \cdot a \cdot f_a \cdot f_{sa} \cdot f_{sum} \cdot f_d}$$

$$n_S = \frac{N_S}{t_S}$$

$$n_B = \frac{N_B}{t_B}$$

$$\delta A = \left(\frac{\sigma}{N} \right) \cdot A$$

Avec

a : probabilité d'émission

$$\sigma = \sigma_S^2 + \sigma_B^2$$

N_s	: surface nette du pic de l'échantillon
N_B	: surface nette du pic du bruit de fond
t_S	: temps de comptage de l'échantillon : 100000 s
t_B	: temps de comptage du bruit de fond : 200000 s
\mathcal{E}_γ	: efficacité de détection à l'énergie du radionucléide
f_a	: facteur d'absorption entre l'échantillon et le détecteur
f_{sa}	: facteur d'auto-absorption
f_{sum}	: facteur de l'effet de coïncidence
f_d	: facteur de décroissance radioactive
σ_S	: erreur de mesure (1σ)
σ_B	: erreur de mesure (1σ)

3.3. Calcul de l'activité minimale détectable MDA

La limite de détection (LD) fixe le seuil en dessous duquel les équipements de mesure ne sont plus assez sensibles pour l'échantillon considéré.

Lors du calcul des activités des différents radionucléides, si on trouve une activité négative on doit passer au calcul de l'activité minimale détectable. Pour se faire, il faut d'abord passer par le calcul de la limite de détection (LD).

Les limites de détection varient avec l'échantillon (homogénéité, densité, dimensions, ...)

La limite de détection d'un radionucléide à une énergie bien précise est calculée par la formule suivante :

$$LD = 2.71 + 3.27 * (\text{La surface totale du pic})^{0.5}$$

L'activité minimale détectable est calculée comme suit :

$$MDA = \frac{LD}{\varepsilon \cdot P_\gamma \cdot t \cdot v}$$

Avec :

ε : efficacité du radioélément.

P_γ : Probabilité d'émission de chaque radioélément à une énergie bien précise.

t : temps d'acquisition de l'échantillon qui est de l'ordre de 100000 s.

v : le volume de chaque échantillon qui est égal à 460 ml.

Dans la suite, nous présenterons les résultats de mesure des activités des radionucléides issus des familles de l' ^{238}U , l' ^{235}U , du ^{232}Th et du ^{40}K dans les différents produits pétroliers et les déchets ainsi que leurs interprétations correspondantes.

1. Résultats des activités

1.1 Produits pétroliers

Les résultats des activités des différents radionucléides sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 7 : Résultats relatifs aux activités des radionucléides dans les différents produits pétroliers

Echantillon	Activité (Bq/L)				
	^{238}U	^{235}U	^{226}Ra	^{232}Th	^{40}K
B.Z	< 9.870	< 0.096	0.308 ± 0.033	0.0875 ± 0.025	1.020 ± 0.005
B.E	< 8.901	< 0.078	0.254 ± 0.029	0.081 ± 0.029	1.047 ± 0.006
N	< 10.153	< 0.095	0.318 ± 0.038	0.095 ± 0.030	1.241 ± 0.048
K	< 8.661	< 0.077	0.240 ± 0.026	0.085 ± 0.029	2.031 ± 0.094
GL	< 8.599	< 0.100	0.181 ± 0.030	0.031 ± 0.015	1.276 ± 0.072
GP	< 10.981	< 0.084	0.061 ± 0.015	0.018 ± 0.007	3.036 ± 0.148
Ratm	< 9.401	< 0.097	0.158 ± 0.027	0.011 ± 0.031	0.413 ± 0.024
ES	< 9.610	< 0.088	0.183 ± 0.031	0.021 ± 0.080	1.575 ± 0.073
ETS	< 7.258	< 0.087	0.348 ± 0.038	0.021 ± 0.007	0.871 ± 0.041
EFS	< 9.326	< 0.998	0.267 ± 0.035	0.044 ± 0.016	0.994 ± 0.049
EU	< 7.160	< 0.085	0.436 ± 0.044	*	0.572 ± 0.031
Eplat	< 9.892	< 0.074	0.277 ± 0.036	0.021 ± 0.018	1.734 ± 0.083
FHTS	< 8.681	< 0.068	0.512 ± 0.051	0.089 ± 0.035	1.558 ± 0.074

* Pour affirmer que l'équilibre séculaire a été établi au sein de la filiation du ^{232}Th il faut que les activités de l' ^{228}Ac et ^{212}Pb soient proches. Or, les valeurs trouvées dans l'échantillon de l'Essence Unifining ne nous permettent pas de déduire l'activité du ^{232}Th ($A_{\text{Ac-228}} : 0.356 \text{ Bq/L}$; $A_{\text{Pb-212}} : 0.055 \text{ Bq/L}$) ceci est dû à la non étanchéité du Marinelli Beaker lors de la mesure.

1.2. Déchets pétroliers

Les résultats des activités des différents déchets pétroliers sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 8 : Résultats relatifs aux activités des radionucléides dans les déchets pétroliers

Déchet pétrolier	Activité (Bq/L)				
	²³⁸ U	²³⁵ U	²²⁶ Ra	²³² Th	⁴⁰ K
Slop	< 8.581	< 0.081	0.169 ± 0.028	0.135 ± 0.037	0.114 ± 0.006
Eau de dessalage	< 6.747	< 0.078	0.058 ± 0.012	0.022 ± 0.075	1.346 ± 0.070
Eau de décharge de ballon de décantation	< 0.917	< 0.077	0.269 ± 0.035	0.112 ± 0.031	1.170 ± 0.059
Eau de rejet de mer	< 8.517	< 0.080	0.336 ± 0.042	0.0195 ± 0.007	13.793 ± 0.413

2. Interprétations des résultats trouvés

2.1. Produits pétroliers

2.1.1. L, ²³⁸U

L, ²³⁸U, a été quantifié à partir du ²³⁴Pa (T = 1.17min) qui émet à une énergie de l'ordre de 1001 keV avec une probabilité d'émission égale à 0.837%,

Son activité est inférieure à la l'activité minimale détectable (MDA) dans les produits pétroliers. D'après les résultats trouvés, cette activité est inférieure en moyenne à 10.98 Bq/L.

La valeur élevée de la MDA est causée par la contribution parasite apportée par différentes composantes de bruits de fond :

- Le bruit de fond provoqué par l'électronique de mesure.
- Le bruit de fond ambiant provenant des matériaux environnant le cristal de germanium et du rayonnement cosmique.

2.1.2. L' ^{235}U

L'activité de l' ^{235}U , qui a été quantifiée à partir de l'énergie 185.71 keV avec une probabilité d'émission de l'ordre 57.2%, est inférieure en moyenne à la MDA (0.1 Bq/L) dans tous les produits pétroliers.

2.1.3. Le ^{226}Ra

Le radium est un élément métallique radioactif, blanc argenté, chimiquement réactif et appartient à la famille des alcalino-terreux et se forme lors de la désintégration radioactive de l'uranium. Le radium est plus soluble que l'uranium et le thorium et sous certaines conditions physico-chimiques va passer de la roche réservoir à l'eau qui est présente avec le pétrole dans le réservoir [12,13]. Comme le pétrole est pompé à la surface, l'eau aussi va l'accompagner.

L'eau produite extraite du pétrole contient des sels minéraux dissous dont quelques-uns peuvent être radioactifs à cause de la présence du ^{226}Ra et ^{228}Ra et leurs produits descendants.

Le radium, le radionucléide prédominant apporté à la surface avec le pétrole brut et l'eau produite, peut soit rester en solution avec l'eau produite ou bien co-précipiter avec le baryum sous forme de complexes composés de sulfates, carbonates et silicates trouvés dans les boues ou les précipités. La formation de ces précipités insolubles est due au changement de pression et de température durant que le mélange eau-pétrole est pompé à la surface, la quantité de précipité est dépendante des caractéristiques physico-chimiques de l'eau [12,13]. Les résultats des activités du ^{226}Ra dans les produits pétroliers ont été regroupés dans l'histogramme suivant :

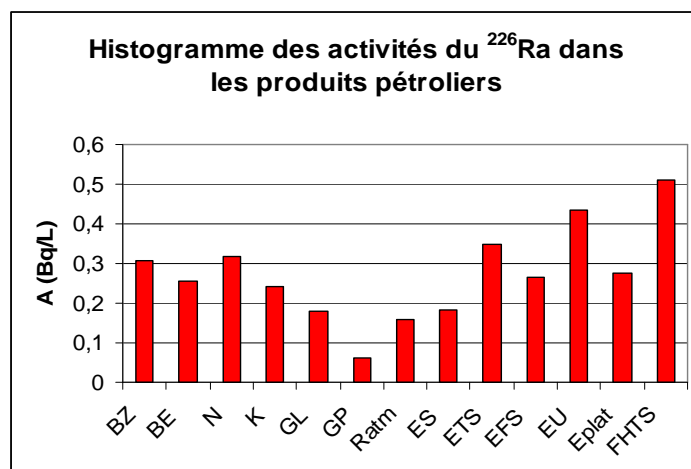


Figure 23: Histogramme des activités du ^{226}Ra dans les produits pétroliers

L'histogramme des activités du ^{226}Ra montre bien que les maximums d'activité ont été observés dans l'échantillon de Fuel à HTS (0.512 Bq/L), l'échantillon de EU (0.436 Bq/L) et dans l'échantillon ETS (0.348 Bq/L).

Les échantillons : BZ et N possèdent des activités égales et sont respectivement de l'ordre de 0.308 et 0.318 Bq/L.

Les échantillons : K, de BE, EFS et Eplat ont des activités presque égales et sont respectivement : 0.24 ; 0.254 ; 0.267 et 0.277 Bq/L.

Les échantillons :ES, Ratm et GL possèdent des activités presque égales et sont respectivement : 0.167 ; 0.158 et 0.181 Bq/L.

Le minimum d'activité (0.0619 Bq/L) correspond à l'échantillon de GP.

D'après les résultats trouvés, on remarque bien que l'activité de quelques produits pétroliers est supérieure à celle du pétrole brut par exemple l'EU (0.436 Bq/L) qui est issu du traitement de brut BE (0.25 Bq/L). Cette accumulation nous a mené à comprendre que le supplément de radioactivité a été amené de l'extérieur.

En effet, durant le procédé de raffinage, plusieurs produits chimiques ont été injectés, parmi lesquels on cite les suivants :

- en début de raffinage, des **désémulsifiants** ont été injectés dans le pétrole brut pour empêcher les émulsions causées par les composés asphaltiques ;

Les taux d'injection couramment pratiqués varient de 3 à 5 ppm en masse par rapport au brut. Cependant cette valeur peut varier selon les conditions opératoires et le type de brut.

- au niveau de déssaleur, de **l'eau potable** est injectée afin de dissoudre les sels minéraux et laver le brut. Le taux d'injection d'eau est de l'ordre de 3 à 8 % de volume de brut. Cette eau contient déjà des matières radioactives naturelles sous forme de traces sachant que l'efficacité de déssalage est de l'ordre de 95% et le temps de séjour est de l'ordre de 20 à 30 min.

- à la sortie de déssaleur, de **la soude** est injectée afin de transformer une partie des sels résiduels (Ca Cl_2 et MgCl_2) en sels de sodium (NaCl) stables.

- en tête de colonne de distillation atmosphérique, **des produits basiques** sont injectés afin de neutraliser le HCl et **des inhibiteurs** aussi afin de protéger le métal contre l'attaque de H_2S et de HCl.

Les désémulsifiants, l'eau potable, la soude, les produits basiques et les inhibiteurs de corrosions peuvent contenir des matières radioactives naturelles et des groupements fonctionnels qui sont

Aussi, d'après les informations de la Société Tunisienne des Industries de raffinage il y a d'autres produits chimiques qui sont injectés durant le procédé de raffinage parmi lesquels on cite : le remplaçant de soude (Chimec 3137) et les antifouling (Chimec 3135) qui sont des produits à bases d'ammoniac ayant pour but de neutraliser le pH d'eau déjà condensée dans les têtes des colonnes et des ballons de décantation.

Ces informations nous permettent d'interpréter qu'il s'agit bien d'une radioactivité renforcée technologiquement à cause des produits chimiques qui sont injectés.

2.1.4. Le ^{232}Th

L'uranium et le thorium sont présents dans la croûte terrestre avec des concentrations moyennes de l'ordre de 4.2 et 12.5 ppm respectivement. Etant relativement insoluble, l'uranium et le thorium ne vont pas migrer avec des quantités importantes avec les fluides et vont rester dans la roche réservoir [12,13]. D'une manière générale, la très faible solubilité du Thorium limite fortement sa migration, à moins qu'il ne se lie à des colloïdes et des complexants chimiques qui sont mobiles [8]. Les résultats des activités du ^{232}Th sont présentés dans la figure 24 ci-dessous.

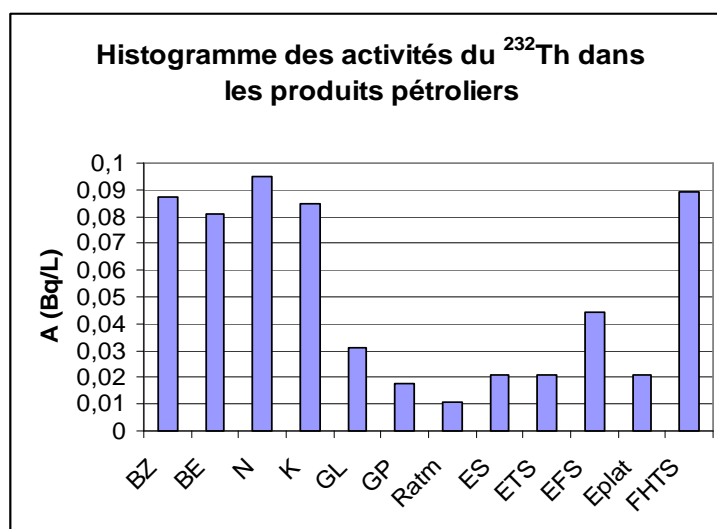


Figure 24: Histogramme des activités du ^{232}Th dans les produits pétroliers.

D'après l'histogramme ci-dessus le maximum de l'activité du ^{232}Th est observé dans le Ratm 0.114 Bq/L.

Les échantillons : BZ, BE, N, K et FHTS ont des activités proches et sont respectivement : 0.088 ; 0.081 ; 0.095 ; 0.084 et 0.089 Bq/L.

Le minimum des activités du ^{232}Th a été observé dans les échantillons suivants : GP, GL, ES, ETS et EFS et leurs activités sont respectivement : 0.019 ; 0.031 ; 0.02 ; 0.044 et 0.02 Bq/L.

On remarque bien que les activités de quelques produits pétroliers (N, K, Ratm) sont supérieures à celle de B.E.

En effet, le thorium est présent sous la forme d'un cation acide fort et il n'existe qu'au degré d'oxydation IV, dont la liaison dans des complexes est très bien décrite par un modèle électrostatique et il se lie préférentiellement aux atomes donneurs d'oxygène et aux bases fortes [14]. Comme on injecte dans le pétrole brut de la soude NaOH, des remplaçants de soude et des produits à base d'ammoniac, le thorium avec son caractère acide peut se lier à ces composés.

La variation de son activité dans les produits pétroliers dépend de son affinité chimique aux produits chimiques injectés et au milieu organique dans lequel il se trouve.

Les résultats trouvés des activités du ^{232}Th nous confirment qu'il s'agit bien d'une radioactivité naturelle qui a été renforcée technologiquement.

Les activités des produits pétroliers qui sont inférieures à celle du pétrole brut prouvent bien que la conservation de la matière radioactive a été respectée.

2.1.5. Le ^{40}K

La forme naturelle du potassium est composée des 3 isotopes ^{39}K (93,26 %), ^{40}K (0,01167 %) et ^{41}K (6,73 %).

Cet élément représente environ 2,58 % du poids total de la croûte terrestre, dont il est un des 7 éléments les plus abondants.

Les variations des activités du ^{40}K dans les produits pétroliers sont illustrées dans la figure 25.

D'après l'histogramme des activités du ^{40}K dans les produits pétroliers, on remarque que le maximum d'activité est relatif à l'échantillon GP (3 Bq/L)

Le Kérosène (K) possède une activité de ^{40}K de l'ordre de 2 Bq/L.

Les échantillons : BE, BZ, EFS et l'ETS ont des activités presque égales et sont de l'ordre de 1 Bq/L.

Les minimums d'activités correspondent aux Ratm et EU et sont de l'ordre de 0.403 et 0.572 Bq/L.

Comme différents produits chimiques sont injectés dans le procédé de raffinage l'apport supplémentaire de ^{40}K peut résulter de l'eau injectée au pétrole brut, des inhibiteurs de corrosion, des anti-fouling et des désémulsifiants et ainsi que d'autres produits injectés durant le procédé de raffinage.

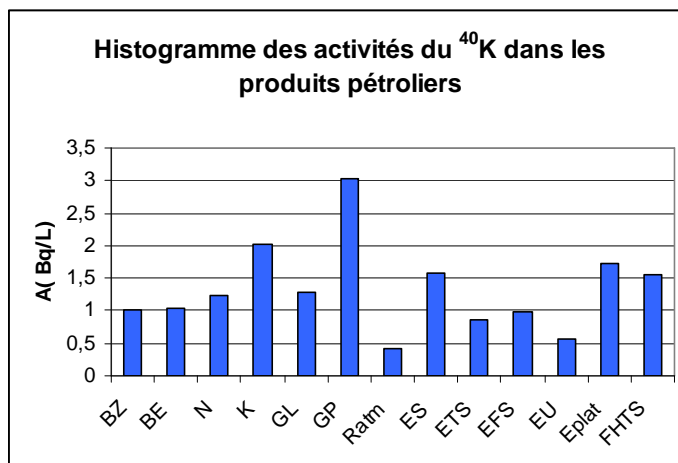


Figure 25: Histogramme des activités du ^{40}K dans les produits pétroliers.

D'après les résultats trouvés on peut affirmer qu'il s'agit d'une radioactivité naturelle qui a été renforcée technologiquement puisqu'on trouve des activités dans les produits pétroliers qui sont supérieures à celle du pétrole brut.

Les activités inférieures à celle trouvés dans le pétrole brut peuvent s'expliquer par la conservation de la matière initiale (^{40}K) qui se trouve dans le pétrole brut.

2.2. Déchets pétroliers

2.2.1 L' ^{238}U

L' ^{238}U est dosé par ses descendants (^{234}Th et ^{234}Pa). Les raies les plus intenses du ^{234}Th sont situées dans les basses énergies et peuvent être fortement atténuées. Le dosage du ^{234}Th est donc difficile. L' ^{238}U est donc quantifié préférentiellement par l'intermédiaire du ^{234}Pa ($T = 1.17\text{min}$) qui émet à une énergie de l'ordre de 1001 keV avec une probabilité d'émission égale à 0.837%.

On trouve souvent un pic très petit qui est, dans les plupart des cas, inférieur à la MDA.

Les activités que nous avons trouvés sont inférieures à la MDA : 8.58 Bq/L. dans tous les déchets pétroliers.

La valeur élevée de la MDA est causée par la contribution parasite apportée par différentes composantes de bruits de fond :

- Le bruit de fond provoqué par l'électronique de mesure.
- Le bruit de fond ambiant provenant des matériaux environnant le cristal de germanium et du rayonnement cosmique.

2.2.2. L'²³⁵U

L'activité de l'²³⁵U, qui a été quantifiée à partir de l'énergie 185.71 keV avec une probabilité d'émission de l'ordre 57.2%, est inférieure à la MDA qui est en moyenne de l'ordre de 0.08 Bq/L dans tous les déchets pétroliers.

2.2.3. Le ²²⁶Ra

Les activités du ²²⁶Ra dans les différents déchets pétroliers sont présentées dans la figure 26 sous forme d'histogramme.

L'activité maximale du ²²⁶Ra est de l'ordre de 3.33 Bq/L et correspond à l'échantillon de l'eau de rejet de mer. Cette eau a été traitée et elle regroupe les différents effluents de la raffinerie tel que : purge des chaudières, purge de l'eau d'alimentation, eaux de refroidissement et purge des tours de refroidissement, l'eau de déssalage et l'eau de décharge de ballon de décantation 01V1 etc.

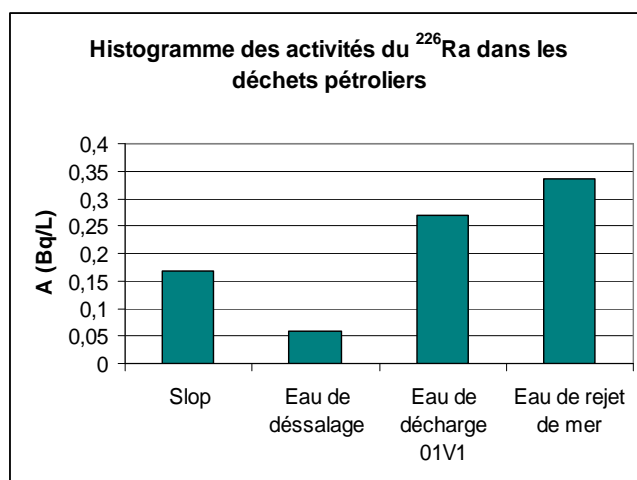


Figure 26: Histogramme des activités du ²²⁶Ra dans les déchets pétroliers.

En plus lors du déssalage du pétrole on injecte de l'eau potable (3% par rapport au brut) qui contient en moyenne 0.335 Bq/L de ²²⁶Ra. Ceci affirme que le ²²⁶Ra est soluble dans les milieux aqueux.

L'eau de décharge de ballon de décantation, qui provient principalement des vapeurs de l'eau de stripping qui sont injectés en fond de colonne de distillation atmosphérique (01C1) et qui sont injectés dans la colonne de stripping, a une activité de l'ordre de 0.27 Bq/L.

Dans le Slop, qui résulte de la décantation des produits lourds et des impuretés lors du stockage du pétrole, l'activité est de l'ordre de 0.16 Bq/L.

2.2.4. Le ^{232}Th

Les activités du ^{232}Th dans les déchets pétroliers prélevés de la raffinerie de la STIR ont été regroupées dans l'histogramme ci-dessous :

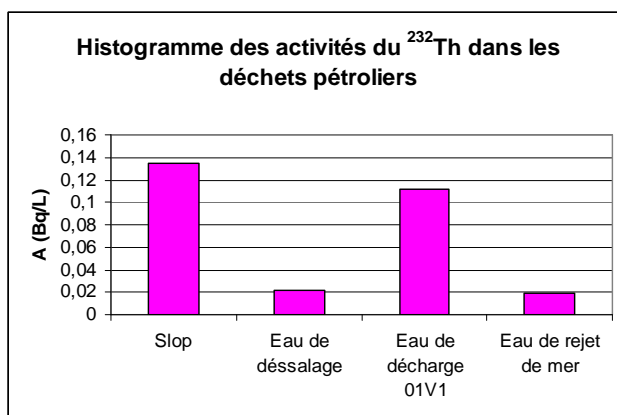


Figure 27: Histogramme des activités du ^{232}Th dans les déchets pétroliers.

L'activité maximale du ^{232}Th correspond au Slop, elle est de l'ordre de 0.13 Bq/L ce qui confirme que le Thorium a une affinité envers les milieux organiques. Les activités minimales correspondent à l'eau de rejet de mer et à l'eau de déssalage: 0.015 et 0.02 Bq/L : ce qui prouve bien l'insolubilité du Thorium dans les milieux aqueux. L'eau de décharge de ballon de décantation possède une activité de ^{232}Th de l'ordre de 0.11 Bq/L : il se peut que le Thorium s'est adsorbé aux traces d'hydrocarbures qui se trouvent en suspension dans la phase aqueuse du ballon de décantation.

2.2.5. Le ^{40}K

Les activités du ^{40}K dans les différents déchets pétroliers sont regroupées dans l'histogramme ci-dessous :

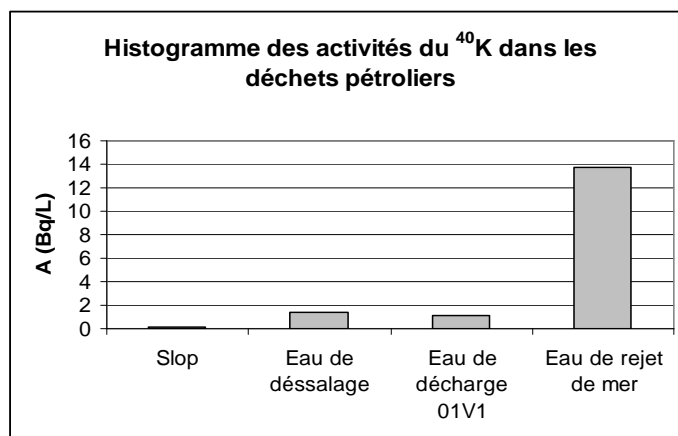


Figure 28: Histogramme des activités du ^{40}K dans les déchets pétroliers.

Détermination de la radioactivité dans les produits pétroliers et les déchets

L'activité maximale du ^{40}K provient de l'échantillon de rejet mer, elle est égale à 13.80 Bq/L, il est fort probable que la majeure partie du ^{40}K provienne des différentes eaux collectées de la raffinerie et des produits chimiques qui ont été injectés durant le procédé de raffinage et lors de l'unité de traitement des eaux résiduaires de la raffinerie.

L'activité minimale correspond au Slop : 0.114 Bq/L.

Les deux échantillons : l'eau de dessalage et l'eau de décharge ont les activités en ^{40}K suivantes : 1.17 et 1.34 Bq/L.

Conclusion

Dans ce projet de fin d'étude, nous avons déterminé les activités volumiques des radioéléments émetteurs gamma appartenant aux familles de l' ^{238}U , de l' ^{235}U , du ^{226}Ra , du ^{232}Th et du ^{40}K dans les produits pétroliers et les déchets de la raffinerie de la STIR.

Les activités de l' ^{238}U sont inférieures à l'activité minimale détectable (8 Bq/L en moyenne) pour tous les échantillons pétroliers et les déchets, ces valeurs élevées sont dues principalement au bruit de fond qui résulte de l'électronique de mesure et des rayons cosmiques.

Les activités de l' ^{235}U sont inférieures à la l'activité minimale détectable (0.085 Bq/L en moyenne) pour tous les échantillons des produits et déchets pétroliers.

Selon les résultats trouvés, les activités des radionucléides (^{226}Ra , ^{232}Th et ^{40}K) dans les produits pétroliers qui sont inférieures à celle du pétrole brut sont expliquées par la conservation de la matière radioactive qui se trouve initialement dans le pétrole brut puisque tous les produits pétroliers sont issus de son traitement.

Les activités des radionucléides (^{226}Ra , ^{232}Th et ^{40}K) se trouvant dans les produits pétroliers qui sont supérieures à celle du pétrole brut sont expliquées par le fait que des produits chimiques sont injectés durant le procédé de raffinage afin d'améliorer la production et de lutter contre la corrosion des tuyauteries et d'autres composés sont éliminés du pétrole tel que l'eau, les sels ce qui confirme que la radioactivité qui a été technologiquement renforcée.

Ce travail mérite d'être poursuivi afin d'expliquer convenablement les variations des activités des radionucléides présents dans les produits et déchets pétroliers en terme de chute et augmentation, ceci nécessite une étude supplémentaire de la radioactivité des produits chimiques qui sont injectés durant le procédé de raffinage aussi une étude approfondie du comportement des matières radioactives naturelles dans les différents produits et déchets pétroliers.

Bibliographie

- [1] Sophiane Sghaier, «Etude de la réponse en efficacité des détecteurs utilisés en spectrométrie gamma portable», Mémoire de thèse, CNSTN (2001), p 6, 14, 15,16.
- [2] Yves Chelet, «La radioactivité : manuel d'initiation», nucléon, p 14, 112, 116, 241,260,
- [3] Yannick ARNOUD, «PHY113 : Cours de radioactivité», (2007) p6, 12, 13.
- [4] Souad baccouche, «La technique de détection des rayonnements gamma», CNSTN, (2008), p 65, 66, 67, 68, 69,71
- [5] J.Garnier-Laplace, C.Colle, M.Morello, « Uranium naturel et environnement», IRSN, (2001), p 2,6
- [6] Site Internet : www.laradioactivite.com.
- [7] Lung M. A present review of the thorium nuclear fuel cycles. Final report of the European commission on Nuclear Science and technology, (1997), p320.
- [8] P.Henner, L.Garcia-Sanchez, « Thorium232 et environnement», IRSN, (2002), p 2, 6,7.
- [9] Site Internet : <http://www.planete-energies.com/contenu/petrole-gaz/gisements.html>
- [10] ENSPM formation industries- IFP Training, STIR, (2005), p 2, 3
- [11] Site Internet: http://fr.wikipedia.org/wiki/Raffinage_du_pétrole
- [12] Rajaretman.G., Spitz, H B.,2000. Effect of leachability on environmental risk assessment for naturally occurring radioactive materials in petroleum oil fields. Health Physics 78 (2), 191-198.
- [13] Shawky, S., Amer, H., Nada , A.A.,El-Maksoud, T.M.A., Ibrahiem, N.M., 2001.Characteristics of NORM in the oil in industry from Eastern and Western deserts of Egypt. Applied Radiation and Isotopes 55,135-139.
- [14] Frindik O et Vollmer S. (1999), Particle-size dependent distribution of thorium and uranium isotopes in soil, J Radioanal Nuc Chem, 241 (2): 291-296.

الملخص:

في مشروع ختم دراسة الهندسة ، قمنا بتحديد أنشطة النويدات المتسببة في انبعاث أشعة غاما و التي تنتمي إلى أسر اليورانيوم 238، اليورانيوم 235، الثوريوم 232 و البوتاسيوم 40 في المنتجات النفطية و النفايات الصادرة من مصفاة الشركة التونسية لصناعات التكرير. أنشطة النويدات في المنتجات النفطية التي تجاوزت النفط الخام تثبت أن الإشعاع الطبيعي خضع لتعزير تكنولوجي نتيجة إضافة مواد كيميائية خلال عملية التكرير.

المفاتيح :

المنتجات النفطية – النفايات النفطية – الإشعاع الطبيعي - أشعة غاما

TITRE EN FRANÇAIS : Détermination de la radioactivité dans les produits pétroliers et les déchets.

Résumé en français : Lors de ce projet de fin d'étude ingénieur, nous avons déterminé les activités des radionucléides émetteurs gamma qui appartiennent aux familles de ^{238}U , de ^{235}U , du ^{232}Th et du ^{40}K dans les produits pétroliers et les déchets de la raffinerie de la S.T.I.R. Les activités de radionucléides qui sont supérieures à celle du pétrole brut prouvent qu'il s'agit d'une radioactivité naturelle renforcée technologiquement puisque plusieurs produits chimiques ont été injectés durant le procédé de raffinage

Mots-clés : Produits pétroliers ; Déchets pétroliers ; Radioactivité naturelle ; Rayons gamma.

TITRE EN ANGLAIS: Determination of radioactivity in petroleum products and wastes

Résumé en anglais: At this end engineering study, we determined the activities of gamma-emitting radionuclides belonging to the families of ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th and ^{40}K in the petroleum products and wastes of the refinery S.T.I.R.

The activities of radionuclides which exceed that of crude oil prove that it's a technologically enhanced natural radioactivity since several chemical products were injected during the refining process.

KeyWord: Petroleum products; Petroleum wastes; Natural radioactivity; Gamma rays.

Intitule et adresse complète de l'entreprise :

Intitule et adresse complète de l'entreprise :

Entreprise : Centre National des Sciences et Technologies Nucléaires

Adresse : Pôle Technologique de Sidi Thabet

Tél. : +216 71 537 410

Fax : +216 537 555