

---

# Une plateforme pour l'analyse de matériaux par faisceaux d'ions à ARRONAX : étude de l'effet d'humidité sur les échantillons.

**A. Subercaze<sup>1</sup>, A. Guertin<sup>1</sup>, F. Haddad<sup>1,2</sup>, M. Hazim<sup>2</sup>,  
L. Jean-Soro<sup>3</sup>, C. Koumeir<sup>1,2</sup>, V. Métivier<sup>1</sup>, N. Michel<sup>1</sup>, C. Neel<sup>4</sup>,  
A. Rahmani<sup>1</sup>, N. Servagent<sup>1</sup>**

1. SUBATECH, IN2P3-CNRS, Université de Nantes, IMTA

4 rue Alfred Kastler, 44307 Nantes, FRANCE

Subercaze@subatech.in2p3.fr

2. GIP ARRONAX

1 rue Aronnax, 44817 Saint Herblain, FRANCE

Koumeir@arronax-nantes.fr

3. IFFSTAR - NANTES

Route de Bouaye, CS4, 44344 Bougenais, FRANCE

Liliane.jean-soro@ifsttar.fr

4. CEREMA

8-10 rue Bernard Palissy, 63017 Clermont-Ferrand, FRANCE

Catherine.neel@cerema.fr

---

**RÉSUMÉ.** La quantification de la pollution des sols utilisant des méthodes basées sur la détection de rayons X comme les rayons X de fluorescence (XRF) souffre de plusieurs biais (humidité, état de surface) particulièrement lors d'analyse in-situ avec un P-XRF (portable- XRF). Dans le but d'étudier l'effet de l'humidité des échantillons sur les résultats obtenus avec des rayons X, nous avons effectués des études en utilisant la méthode PIXE/PIGE à haute énergie au cyclotron ARRONAX. Les échantillons utilisés sont composés de différents type de sable. L'utilisation de la méthode PIXE/PIGE à haute énergie nous permet de nous affranchir de l'état de surface pour pouvoir nous concentrer sur l'effet de l'humidité. Elle permet également de déterminer la composition des échantillons. Les résultats montrent des comportements différents pour chaque élément présent dans le sable volcanique.

**ABSTRACT.** Quantification of soil pollution with methods based on X-ray detection like X-Ray Fluorescence (XRF) suffers of multiple bias (moisture, surface state) especially when it's used for in-situ analysis using portable-XRF. In order to study the effect of moisture on the results of an analysis performed using X-Ray, we have performed studies using high energy PIXE/PIGE at ARRONAX. Samples were made of sand of different types. High energy PIXE/PIGE allows

*us to avoid bias from surface state and to focus on moisture effect. It also allows to assess the chemical composition of the sample. Results show a different behavior for each element present in volcanic sand.*

*MOTS-CLÉS : Analyse par faisceau d'ions, PIXE/PIGE à haute énergie, P-XRF*

*KEYWORDS: Ion beam analysis, High energy PIXE/PIGE, P-XRF*

---

DOI:10.3166/I2M.15.3-4.1-11 © 2016 Lavoisier

## 1. Introduction

La méthode XRF (X-Ray-Fluorescence) est une méthode très utilisée pour réaliser l'analyse multi-élémentaire et non destructive de matériaux. Elle utilise la détection des rayons X émis pendant l'irradiation de l'échantillon par un faisceau de rayons X provenant d'un générateur X. L'analyse XRF peut être portable (P-XRF) ce qui permet son utilisation in-situ, notamment pour l'étude de la pollution dans les sols (Hurkamp, 2009), (Radu, 2009). L'utilisation du P-XRF engendre plusieurs biais sur les mesures. Le faisceau n'est pas monoénergétique, l'état de surface va donc avoir un effet important sur le flux incident. Le détecteur étant proche de la cible (2 cm), la détection est très dépendante des effets de surface (Ogburn, 2013). Une conséquence de ces différents effets se retrouve dans la littérature qui montre des résultats contradictoires quant à l'effet de l'humidité sur la quantification des éléments dans les sols (Parsons, 2013), (Kalnicky, 2001), (Ge, 2001). Cela nous amène à mettre en oeuvre les méthodes PIXE et PIGE, qui partagent le même principe de détection que le P-XRF. PIXE (Particule Induced X-Ray Emission) (Dran, 2004) est une méthode d'analyse multi-élémentaire et non destructive. Elle est basée sur la détection des rayons X émis, par les atomes présents dans les échantillons, lors du passage d'un faisceau de particules chargées délivré par un accélérateur de particule. Lors de l'interaction du faisceau de particules avec la matière, des réactions avec le noyau des atomes peuvent avoir lieu amenant l'émission de rayons gamma. Il est alors possible de mesurer également ces rayons gamma, ce qui permet d'effectuer une analyse de type PIGE (Particule Induced Gamma-Ray Emission) (Smit, 2013). La méthode combinée PIXE et PIGE permet d'une part d'augmenter la distance de détection pour limiter la sensibilité de l'analyse à l'état de surface et d'autre part d'accéder à la composition des échantillons nécessaires à l'analyse. De plus, en utilisant des faisceaux de hautes énergies comme ceux disponibles au cyclotron ARRONAX, on s'affranchit de l'effet de surface sur le faisceau incident. L'objectif de cette étude est de mieux identifier les effets de l'humidité sur les mesures au P-XRF, avec l'appui de la méthode PIXE/PIGE; en particulier de déterminer les paramètres physiques jouant un rôle dans l'influence de l'humidité des échantillons sur la détection des rayons X. Pour cette étude nous avons donc déterminé, à l'aide de l'analyse PIXE/PIGE à haute énergie, la composition élémentaire d'un échantillon de sable volcanique de l'île de la Réunion contenant notamment des éléments légers et des métaux. Ensuite des échantillons de ce même sable volcanique, dont la teneur massique en eau a été modifiée, ont été analysés pour étudier l'influence de l'eau sur la détection des rayons X.

## 2. Matériels et méthodes

### 2.1. Description de la plateforme PIXE/PIGE à ARRONAX

ARRONAX est un cyclotron dédié à la production de radio-isotopes pour la médecine nucléaire et à la recherche sur les interactions des rayonnements avec la matière inerte et vivante. La méthode PIXE/PIGE est développée sur une des lignes de faisceaux (Ragheb, 2014). La figure 1 représente schématiquement le dispositif expérimental de la méthode PIXE/PIGE installé à ARRONAX.

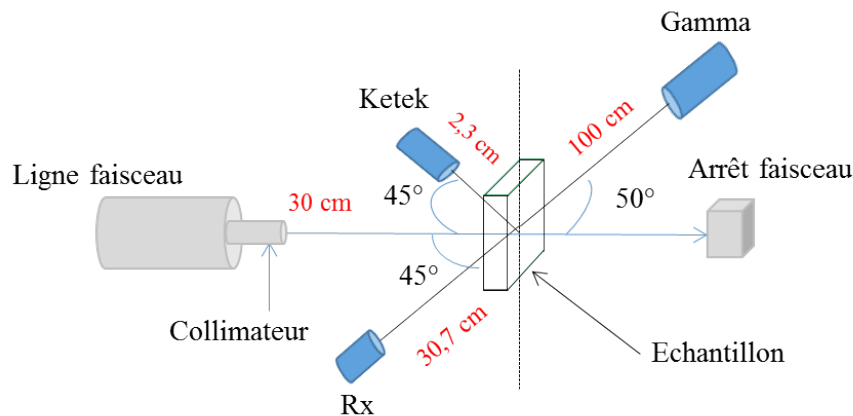


Figure 1. Schéma du dispositif expérimental pour les expériences PIXE/PIGE

Le cyclotron délivre un faisceau de particules chargées qui traverse un collimateur placé en sortie de la ligne faisceau, permettant de s'assurer que seul l'échantillon est irradié. Dans le cas des expériences présentées dans cet article, les échantillons ont été irradiés par des faisceaux de deutons et de protons, avec des énergies, respectivement de 14,7 et 67,4 MeV (MégaélectronVolt) à l'entrée des échantillons situés à 30 cm de la sortie de la ligne. Lorsque le faisceau atteint la cible, les rayons X émis sont mesurés à l'aide d'un détecteur silicium compact SDD (Silicon Drift Detector) de la marque Ketek, efficace pour les basses énergies, placé à 2,3 cm de l'échantillon pour réduire l'effet d'atténuation de l'air sur les rayons X de faibles énergies. Un détecteur LEGe, efficace pour les X de hautes énergies, est placé à 30,7 cm de la cible pour réduire l'effet de surface des échantillons sur la détection. Les rayons gamma émis par l'échantillon sont détectés par un détecteur HPGe situé à 1 m de la cible pour réduire le taux de comptage. Un blindage constitué de 20 cm de plomb et de 40 cm de paraffine a été mis en place autour du détecteur gamma pour limiter le bruit de fond, le temps mort et l'endommagement du cristal de germanium par les neutrons rapides créés lors des interactions nucléaires. L'intensité des faisceaux utilisés a été maintenue

entre 50 et 100 pA (pico-Ampère) pendant 30 minutes afin de ne pas dépasser 5 % de temps mort sur l'acquisition des spectres de rayons gamma. Le faisceau traversant la cible sera arrêté par un arrêt de faisceau, relié à un électromètre permettant de mesurer la charge (en Coulomb) du faisceau et ainsi de déduire précisément le nombre de particules incidentes.

## 2.2. Détermination du nombre de particules

Le nombre de particules  $N_p$  est défini comme  $N_p = \frac{Q}{e}$ , avec  $Q$  la charge électrique portée par le faisceau (Coulomb) et  $e$  la charge élémentaire (Coulomb). Cette charge peut être mesurée par un arrêt de faisceau situé derrière la cible et relié à un électromètre. Dans certaines configurations d'expériences, lorsque les particules s'arrêtent dans la cible, cette mesure directe n'est pas possible. On utilise alors une méthode indirecte via l'étalonnage d'un moniteur. Ce moniteur est constitué d'une feuille de cuivre de  $2\ \mu\text{m}$  d'épaisseur et est placée entre l'échantillon et la sortie de la ligne de faisceau. Le nombre de rayons X émis par le cuivre lors de l'irradiation, qui est proportionnel au nombre de particules qui traversent le moniteur, est mesuré par le détecteur LEGe. L'étalonnage de cette mesure est effectué, avant l'irradiation et en l'absence des échantillons, à l'aide de l'arrêt faisceau relié à un électromètre. Dans certaines configurations il n'est pas possible d'utiliser une feuille de cuivre comme moniteur, on utilise alors les rayons X émis par l'argon présent dans l'air qui se trouve entre la ligne de faisceau et l'échantillon. Les rayons X émis par l'argon sont détectés à l'aide du détecteur Ketek.

## 2.3. Description des échantillons

Les échantillons ont été préparés à partir de deux familles de sables, un sable de Fontainebleau (97,5 % de  $\text{SiO}_2$ ) qui est utilisé comme référence pour PIGE et un sable volcanique de l'île de la Réunion. Le sable volcanique est hétérogranulaire avec une taille moyenne des grains de  $490\ \mu\text{m}$ , alors que le sable de Fontainebleau est plus homogène avec des grains majoritairement répartis dans la fraction 50-100  $\mu\text{m}$ . Les porte-échantillons contenant les sables sont des cylindres de 17 mm de diamètre, suffisamment grand pour s'assurer que tout le faisceau traverse l'échantillon, et de 5 mm de profondeur, ce qui est grand par rapport à la taille moyenne d'un grain du sable volcanique et donc facilite la préparation des échantillons. Pour déterminer les fractions massiques des éléments composant le sable volcanique, des échantillons non scellés ont été préparés afin de pouvoir détecter les rayons X de faibles énergies émis par les éléments légers. L'étude de l'influence de l'eau s'effectue avec des échantillons fabriqués en faisant varier la teneur massique en eau du sable comme suit : 0, 10 et 15 %. Pour la déterminer, nous avons utilisé une balance avec une précision de  $10^{-5}$  g ainsi qu'une micropipette étalonée. Pour chacune des différentes compositions, les échantillons ont été mélangés de façon à obtenir une répartition homogène de l'eau dans le sable. Les échantillons sont scellés par un adhésif de  $30\ \mu\text{m}$  pour conserver la

teneur en eau souhaitée durant le temps de l'expérience. Les irradiations ont été faites à la suite de la préparation.

## 2.4. Analyse des fractions massiques par la méthode PIXE/PIGE

### 2.4.1. Analyse PIGE

Le nombre de rayons gamma ( $N_\gamma$ ) émis par un noyau k lors du passage d'un faisceau de particules chargées est donné par l'équation :

$$N_\gamma = N_p \cdot \epsilon \cdot \frac{\Omega}{4\pi} \cdot \frac{a_k \cdot N_a}{A_k} \int_{E_0}^0 \frac{\sigma(E)}{S(E)} dE \quad (1)$$

avec  $E_0$  l'énergie du faisceau à l'entrée de la cible (MeV),  $N_p$  le nombre de particules incidentes,  $\epsilon$  l'efficacité du détecteur,  $\frac{\Omega}{4\pi}$  la fraction d'angle solide de détection,  $a_k$  la fraction massique de l'élément k,  $N_a$  le nombre d'Avogadro,  $A_k$  le nombre de masse du noyau considéré ( $\text{g.mol}^{-1}$ ),  $\sigma$  la section efficace d'émission du  $\gamma$  détecté ( $\text{cm}^2$ ) et  $S(E)$  le pouvoir d'arrêt massique ( $\text{MeV.g}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ ) Une comparaison avec un échantillon de référence (Climent-Font, 2008) (sable de Fontainebleau), irradié dans les mêmes conditions, est utilisée pour s'affranchir des incertitudes relatives à la détermination des sections efficaces d'émissions et des efficacités de détection (Climent-Font, 2008), et ainsi déterminer les fractions massiques en silicium et oxygène.

### 2.4.2. Analyse PIXE

Le nombre de rayons X ( $N_X$ ) détectés lors de l'interaction du faisceau d'ions avec les atomes de l'échantillon est défini comme suit :

$$N_X = N_p \cdot \epsilon \cdot \frac{\Omega}{4\pi} \cdot \frac{\rho_k \cdot N_a}{A_k} \cdot b_k \cdot \int_0^R \sigma(x) e^{(-\frac{\mu}{\rho} \cdot \rho \cdot \frac{x}{\cos(\theta)})} dx \quad (2)$$

avec R le parcours du faisceau dans l'échantillon (cm),  $\frac{\mu}{\rho}$  le coefficient d'atténuation, ( $\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$ ), extrait des bases de données NIST (*Scientific Data base*, s. d.),  $\rho_k$  la densité de l'élément k dans l'échantillon (nombre d'atome de l'élément k par unité de volume),  $\rho$  la densité de l'échantillon ( $\text{g.cm}^{-3}$ ),  $\theta$  l'angle entre le détecteur et la normale à la cible (rad),  $b_k$  l'intensité relative de la raie considérée pour l'élément (Panissian, 1974),  $\sigma$  la section efficace d'émission de photon X de type K de l'élément ( $\text{cm}^2$ ). La section efficace utilisée est la section efficace théorique basée sur l'équation ECPSSR fournie par le logiciel ISICS (Cipolla, 2011). Pour déterminer le nombre de particules incidentes,  $N_p$ , nous avons utilisé les rayons X émis par l'argon contenu dans l'air et qui est excité par le passage du faisceau avant son interaction avec l'échantillon. La formule 2 peut se simplifier pour nos applications. En effet, les éléments présent dans nos échantillons émettent des rayons X de faibles énergies dont le flux sera fortement atténué lors du passage dans la matière. L'épaisseur sondée via la détection des rayons X va donc être relativement faible (quelques dizaines de  $\mu\text{m}$ ) et dépendra

des éléments. Pour la suite de cette étude, nous considérerons cette épaisseur,  $L$  (cm), comme étant celle pour laquelle 99 % des rayons X émis sortent de l'échantillon. Elle est donnée par la formule suivante :

$$L = \frac{\ln(100) \cdot \cos(\theta)}{\mu} \quad (3)$$

Avec  $\mu$ , le coefficient d'atténuation linéique ( $\text{cm}^{-1}$ ) extrait des bases de données NIST. Dans le cas du fer, sur cette épaisseur  $L_{Fe} = 145 \mu\text{m}$  (qui est l'épaisseur maximale sondée dans notre cas), la section efficace varie de 6 %. Elle est donc considérée comme constante. Alors l'équation 2 devient :

$$N_X = N_p \cdot \epsilon \cdot \frac{\Omega}{4\pi} \cdot \frac{\rho_k \cdot N_a}{A_k} \cdot b_k \cdot \sigma \cdot \int_0^L e^{(-\frac{\mu}{\rho} \cdot \rho \cdot \frac{x}{\cos(\theta)})} dx \quad (4)$$

$$N_X = N_p \cdot \epsilon \cdot \frac{\Omega}{4\pi} \cdot \frac{\rho_k}{\rho} \cdot \cos(\theta) \cdot \frac{N_a}{A_k} \cdot b_k \cdot \sigma \cdot \left(\frac{\mu}{\rho}\right) \cdot (1 - e^{(-\frac{\mu}{\rho} \cdot \rho \cdot L \cdot \frac{1}{\cos(\theta)})}) \quad (5)$$

$$N_X = N_p \cdot \epsilon \cdot \frac{\Omega}{4\pi} \cdot a_k \cdot \cos(\theta) \cdot \frac{N_a}{A_k} \cdot b_k \cdot \sigma \cdot \left(\frac{\mu}{\rho}\right) \cdot (1 - e^{-\ln(100)}) \quad (6)$$

La fraction massique de l'élément k se calcule comme :

$$a_k = \frac{N_X \cdot \cos(\theta) \cdot A_k}{N_p \cdot \epsilon \cdot \frac{\Omega}{4\pi} \cdot N_a \cdot b_k \cdot \sigma \cdot \left(\frac{\mu}{\rho}\right)} \cdot \frac{1}{(1 - e^{-\ln(100)})} \quad (7)$$

L'efficacité de détection  $\epsilon$  et la fraction d'angle solide  $\frac{\Omega}{4\pi}$  ont été déterminées en utilisant le même échantillon de référence (sable de Fontainebleau) et une source radioactive de  $^{55}\text{Fe}$  de référence obtenue auprès du CERCA LEA. Pour calculer la fraction massique  $a_k$ , il faut connaître le coefficient d'atténuation massique,  $\frac{\mu}{\rho}$ , qui dépend de la composition de l'échantillon (le reste des paramètres est connu). Pour s'affranchir de la connaissance de  $\frac{\mu}{\rho}$ , une méthode itérative est utilisée. On choisit une composition de départ, contrainte grâce aux fractions massiques de silicium et d'oxygène obtenues par PIGE, ce qui permet de calculer un premier coefficient d'atténuation massique, injecté ensuite dans l'équation 7 pour calculer une nouvelle composition et ainsi de suite jusqu'à ce que le calcul converge. Le spectre rayons X représenté par la figure 2 est utilisé pour déterminer la composition du sable de la Réunion.

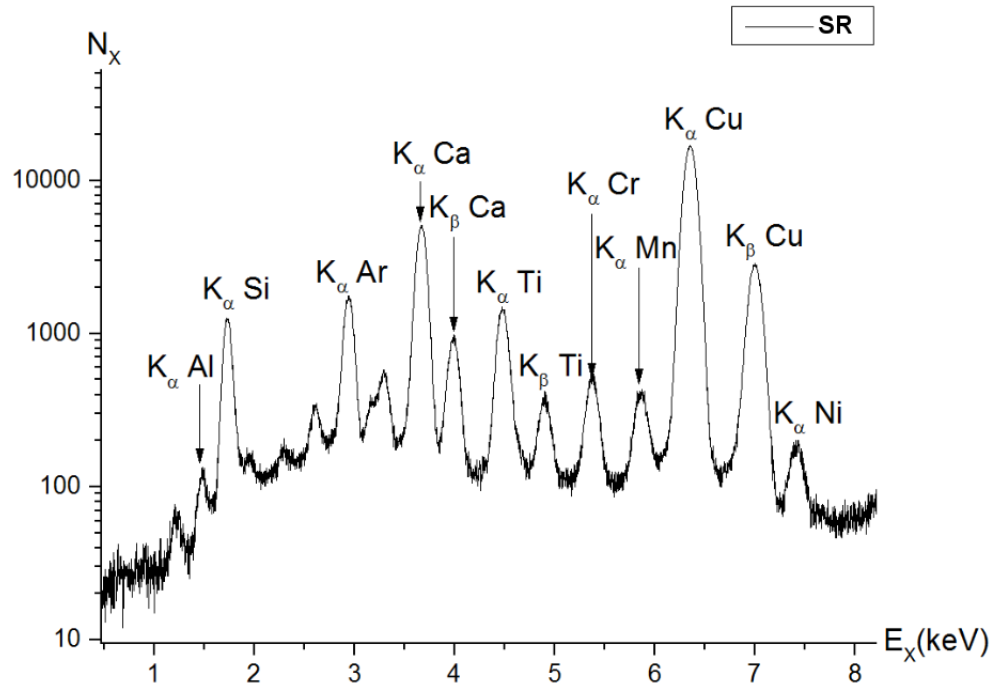


Figure 2. Spectre rayons X utilisé pour la détermination de la composition du sable de la Réunion (SR pour Sable de la Réunion). On y distingue clairement les différents pics associés aux éléments présents dans l'échantillon.

### 2.5. Etude de l'influence de l'eau

L'utilisation du détecteur LEGe, pour la mesure des rayons X, nous permet d'étudier l'effet de la présence d'eau dans les échantillons sur le nombre de rayons X détectés. L'évolution du nombre de rayons X, normalisé par le nombre de particules (cf Figure 3), émis par les atomes en fonction de la fraction massique d'eau est comparée à l'évolution prévue par l'équation 7 en considérant les teneurs massiques en eau du sable : 0, 10 et 15 %. Pour calculer le nombre de rayons X émis par nombre de particules, l'équation 7 suppose que le mélange d'eau et de sable est homogène pour que le  $\frac{\mu}{\rho}$  soit bien défini. La composition déterminée à l'aide de l'analyse PIXE/PIGE est utilisée pour calculer  $\frac{\mu}{\rho}$  et pour calculer les fractions massiques de fer dans chaque échantillon.

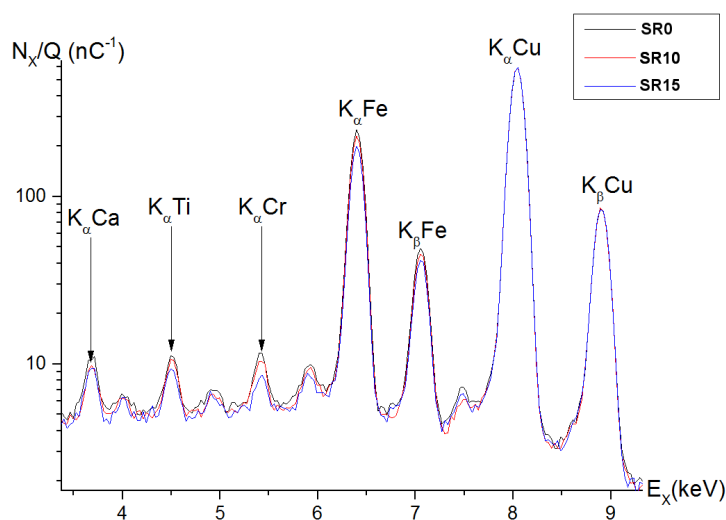


Figure 3. Spectre rayons X, normalisé par la charge  $Q$ , des échantillons de sable volcanique. La courbe noire correspond au spectre de l'échantillon sec (SR0), la rouge au spectre de l'échantillon de teneur massique en eau égale à 10 % (SR10) et la bleue à celui de 15 % (SR15).

## 3. Résultats et discussions

### 3.1. Analyse du sable volcanique par PIXE/PIGE

Le tableau 1 répertorie les fractions massiques des éléments majeurs et mineurs du sable de l'île de la Réunion déterminées par PIXE/PIGE. Les incertitudes sont calculées à partir de celles sur : la détermination de l'efficacité, le nombre de particules et le nombre de rayons X sous un pic. L'incertitude provenant de ces sources a été estimée à 12 %. PIXE et PIGE donnent des fractions massiques de silicium et d'oxygène



compatibles aux incertitudes près.

*Tableau 1. Fractions massiques des éléments présents dans le sable volcanique de l'île de la Réunion déterminées avec la méthode PIXE/PIGE*

PIXE		PIGE	
Elément	$a_k(\%)$	Elément	$a_k(\%)$
O	$45,8 \pm 5,5$	O	$43 \pm 0,9$
Al	$11,4 \pm 1,4$	-	-
Si	$22,3 \pm 2,7$	Si	$21 \pm 1,3$
Ca	$5,75 \pm 0,69$	-	-
Ti	$1,60 \pm 0,2$	-	-
Cr	$0,41 \pm 0,05$	-	-
Mn	$0,29 \pm 0,03$	-	-
Fe	$11,9 \pm 1,4$	-	-
Ni	$0,16 \pm 0,02$	-	-

### 3.2. Etude de l'influence de l'eau sur l'émission X

Les spectres de la figure 3 montrent l'évolution du nombre de rayons X détectés pour les éléments du sable de la Réunion en fonction de la teneur massique en eau. Les spectres montrent que l'ajout d'eau dans les échantillons a un effet clair et distinguable sur les pics émis par les éléments présents dans les échantillons. Les nombres de rayons X détectés, normalisé par la charge, sont répertoriés dans le tableau 2 pour les différents éléments présents dans l'échantillon.

*Tableau 2. Evolution du nombre de rayons X, normalisé par la charge, émis par les éléments présents dans le sable, en fonction de la teneur massique en eau.*

	$E_X=3,7 \text{ keV}$ Ca	$E_X=4,5 \text{ keV}$ Ti	$E_X=5,4 \text{ keV}$ Cr	$E_X=6,4 \text{ keV}$ Fe
$a_{H_2O} (\%)$	$\frac{N_X}{Q} (nC^{-1})$	$\frac{N_X}{Q} (nC^{-1})$	$\frac{N_X}{Q} (nC^{-1})$	$\frac{N_X}{Q} (nC^{-1})$
0	$28,72 \pm 1,58$	$27,21 \pm 1,25$	$27,05 \pm 0,64$	$1218,66 \pm 8,53$
10	$23,98 \pm 1,10$	$26,17 \pm 1,02$	$25,57 \pm 1,43$	$1124,49 \pm 7,97$
15	$22,83 \pm 1,71$	$21,45 \pm 1,20$	$15,48 \pm 0,83$	$971,78 \pm 6,80$

Nous avons choisi d'étudier plus spécifiquement l'influence de l'eau sur l'émission des rayons X du fer car le spectre (figure 3) montre une évolution claire en fonction de la fraction massique en eau. L'équation 7 prévoit une diminution de 2 et 3 % du nombre de rayons X émis respectivement pour un ajout de 10 et 15 % d'eau. Les données expérimentales montrent, quant à elles, une diminution de 7 et 20 %. Le calcul fait en utilisant l'équation 7 considère que l'eau et le sable en surface forment

un mélange homogène. La taille moyenne d'un grain de sable de l'île de la Réunion est de  $490\text{ }\mu\text{m}$ , ce qui est grand devant l'épaisseur sondée via les rayons X du fer (une centaine de  $\mu\text{m}$ ). Dans ce cas, les rayons X voient l'eau comme une couche en surface et non pas comme un mélange avec le sable. Ce qui explique que les données expérimentales montrent une diminution du signal plus importante. Il semble donc que l'influence de l'humidité sur l'intensité des rayons X dépend de la taille moyenne des granulats. On constate de plus que le comportement diffère en fonction de l'élément. Pour le calcium, l'intensité des pics n'a pas changé entre 10 et 15 %. L'émission X du titane, pour 0 et 10 % est de même intensité. La diminution de l'intensité des pics de fer et de chrome ne suit pas le même comportement en fonction de la variation de teneur en eau. Les rayons X des éléments calcium, titane et chrome étant de plus faibles énergies que ceux du fer, on s'attendrait donc à ce qu'ils subissent une atténuation plus importante dans la couche d'eau en surface. La figure 3 et le tableau 2 montrent que les pics de basses énergies ne subissent pas une atténuation plus grande, ils se comportent donc différemment du fer. Il semble donc aussi que la réponse en fonction de l'humidité ne dépend pas uniquement de l'énergie des rayons X émis, mais aussi de la nature et des propriétés chimiques des éléments.

#### 4. Conclusion

Cet article présente la méthode PIXE/PIGE à haute énergie à ARRONAX qui permet de déterminer la composition d'un échantillon inconnu. La méthode PIGE à haute énergie nous a permis de déterminer les fractions massiques des éléments majeurs de sables, silicium et oxygène, nécessaires pour contraindre l'itération de la méthode PIXE. La méthode PIXE/PIGE à haute énergie nous a donc fourni la composition et les coefficients d'atténuations massiques des échantillons, qui nous ont permis d'étudier l'influence de l'eau sur la détection des rayons X par un détecteur éloigné de la cible. Cette étude a montré que l'humidité en surface des échantillons influence la mesure de l'intensité des rayons X détectés. L'étude de l'émission du fer a montré qu'elle dépendait de la taille des grains par rapport au parcours des rayons X dans la matrice. Mais cette influence varie en fonction de l'élément et de la taille moyenne des granulats, chaque élément ayant montré un comportement différent lors de l'augmentation de la teneur massique en eau. Donc, pour quantifier les éléments dans un sol humide, il faut appliquer une correction pour chaque élément qui dépend de la taille moyenne des granulats. Nous allons procéder à des études complémentaires sur des échantillons de granulométries et de compositions différentes, en utilisant la méthode PIXE/PIGE ainsi que le P-XRF, pour caractériser cette influence.

#### Remerciements

*Le cyclotron ARRONAX est un projet soutenu par le conseil régional des Pays de la Loire et financé par les collectivités locales, l'état français et l'Union Européenne. Ce travail a été en partie financé par l'ANR dans le cadre de l'Equipex Arronax Plus no ANR-11-EQPX-0004 du programme "Investissements d'Avenir", et par le CPER 2007-2013 (opération "matériaux"), incluant des fonds FEDER.*

## Bibliographie

- Cipolla S. J. (2011). ISICS2011, an updated version of ISICS : A program for calculation K-,L-,and M-shell cross sections from PWBA and ECPSSR theories using a personal computer. *Computer Physics Communications*, vol. 182.
- Climent-Font A. (2008). Quantification of sodium in ancient roman glasses with ion beam analysis. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, vol. 266.
- Dran J. (2004). Ion beam analysis of art works : 14 years of use in the louvre. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, vol. 211-220.
- Ge L. (2001). Influence of and correction for moisture in rocks,soils and sediments on in situ XRF analysis. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 83.
- Hurkamp K. (2009). Two and three-dimensional quantification of lead contamination in alluvial soils of a historic mining area using field portable x-ray fluorescence (fpxrf) analysis. *Geomorphology*, vol. 110.
- Kalnicky D. J. (2001). Field portable XRF analysis of environmental samples. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 83.
- Ogburn D. (2013). Evaluating effects of chemical weathering and surface contamination on the in situ provenance analysis of building stones in cuzco region of peru with portable XRF. *Journal of Archaeological Science*, vol. 40.
- Panissian S. (1974). *Atomic Data and Nucl.Data*.
- Parsons C. (2013). Quantification of trace arsenic in soils by field-portable X-Ray fluorescence spectrometry: Considerations for sample preparation and measurement conditions. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 262.
- Radu T. (2009). Comparison of soil pollution concentrations determined using AAS and portable XRF techniques. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 171.
- Ragheb D. (2014). Development of a PIXE method at high energy with the arronax cyclotron. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 301.
- Scientific data base.* (s. d.). <http://www.nist.gov>.
- Smit Z. (2013). Analysis of glass from the post-roman settlement tonovcoc grad by PIXE-PIGE and LA-ICP-MS. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, vol. 311.