

Analyses à l'aide de PIXE à haute énergie, de pièces d'argent et de matrices de sceaux en cuivre, provenant des collections du musée Dobrée (France, XIIIe – XIXe siècle)

Q. Mouchard¹, G. Pipelier², J. Echinard³, F. Haddad^{1,2}, C. Koumeir^{1,2}, S. Lemoine³,
G. Louarn¹, V. Métivier¹, C. Pelé-Meziani³, G. Salaün³, N. Servagent¹, A. Vilain⁵

¹Laboratoire Subatech, IMT Atlantique, Université de Nantes, CNRS, Nantes, France

²GIP ARRONAX, Nantes, France

³Laboratoire Arc'Antique, Département de Loire-Atlantique, Nantes, France

⁴Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN), CNRS, Université de Nantes, Nantes, France

⁵UFR d'Histoire, Histoire de l'Art et Archéologie, Chemin de la Censive-du-Tertre, Nantes, France

Collections du musée Dobrée (Nantes)



- 10 départements :
 - Archéologie nationale
 - Archéologie méditerranéenne
 - Arts extra-européens
 - **Numismatique et sigillographie**
 - Beaux-arts et objets d'arts
 - Sculptures
 - Arts graphiques
 - Autographes et archives
 - Manuscrits, incunables et éditions rares
 - Archéologie militaire

Objectifs des analyses :

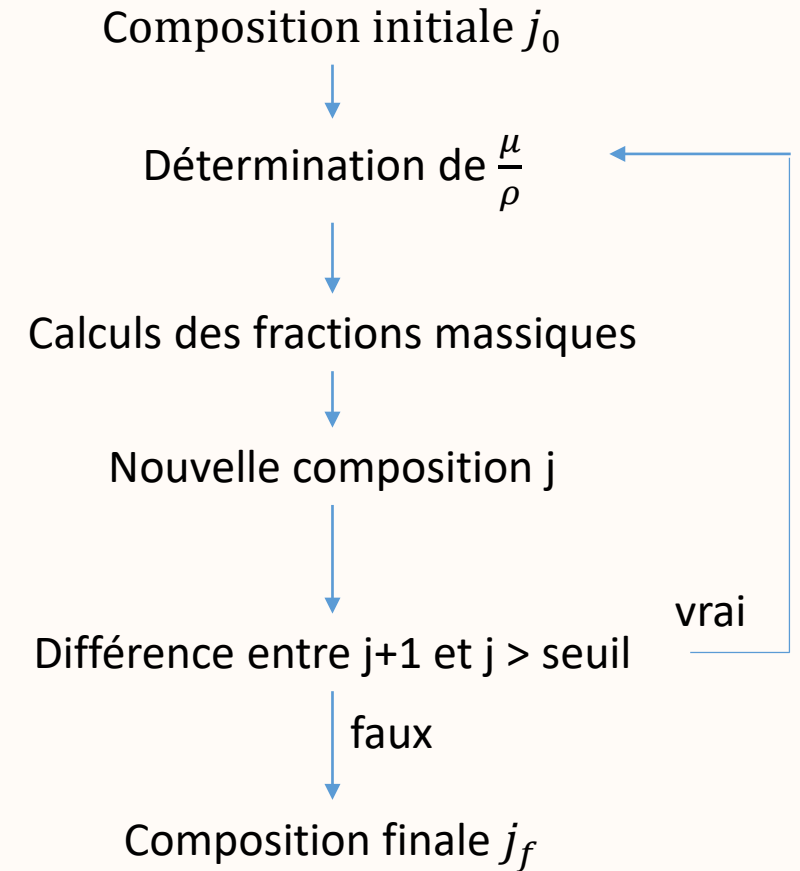
- Collection sigillographie :
 - Composition globale des matrices de sceaux
 - Afin de permettre le classement et le recoupement avec les corpus nationaux
- Collection numismatique :
 - L'analyse physico-chimique permet :
 - de déterminer les sources d'approvisionnement et les routes d'échanges
 - d'apporter des éléments pour définir la technologie mise en œuvre
 - d'authentifier une œuvre donnée



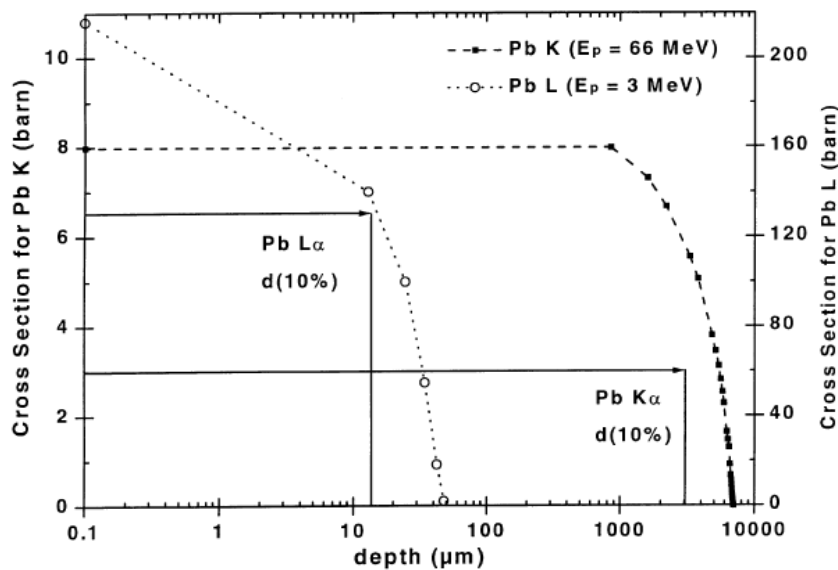
Méthodologie itérative pour la détermination des fractions massiques

$$N_X^Z = N_p N^Z \omega b \epsilon \int_{E_f}^{E_0} \frac{\sigma_i(E) \times T(E)}{S(E)} dE$$

Number of detected X-rays: N_X^Z
 Number of atoms: N^Z
 Intensity of the X-ray line: ω
 Effective ionization cross-section: $\sigma_i(E)$
 Transmission factor: $T(E)$
 Number of incident particles: N_p
 Fluorescence yield: ω
 Detection efficiency (intrinsic and geometric): $b \epsilon$
 Stopping power: $S(E)$



Méthodologie itérative pour la détermination des fractions massiques



A. Denker, K.H. Maier, Nucl. Instr. And Meth. In Phys. Res. B 161-163 (2000) 704-708

PIXE à haute énergie :

- Parcours des protons : ~mm
- Section efficace d'ionisation constante
- Analyses en profondeur
- Adaptés pour les objets archéologique épais
- Détection des éléments grâce aux raies K plus énergétiques

$$\rho_Z = \frac{N_X^Z}{N_p \times \varepsilon \times b \times \omega_K \times \bar{\sigma}_i \times \frac{\cos \theta}{\cos \phi} \times \frac{1}{\mu_c} \times \left(1 - \exp \left(-\mu_c \times d_L \times \frac{1}{\cos \phi} \right) \right)} \times \frac{M_Z}{Na}$$

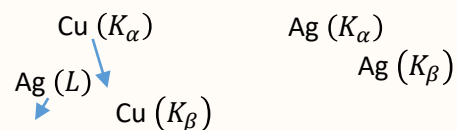
Validation de la méthode à l'aide de standards

- Alliage binaire Argent/Cuivre



Element	ICP-AES (%m)	HE PIXE (%m)
Ag	92.70 ± 0.03	93 ± 2
Cu	7.27 ± 0.04	6.9 ± 0.2

Spectre RX de l'alliage Ag/Cu



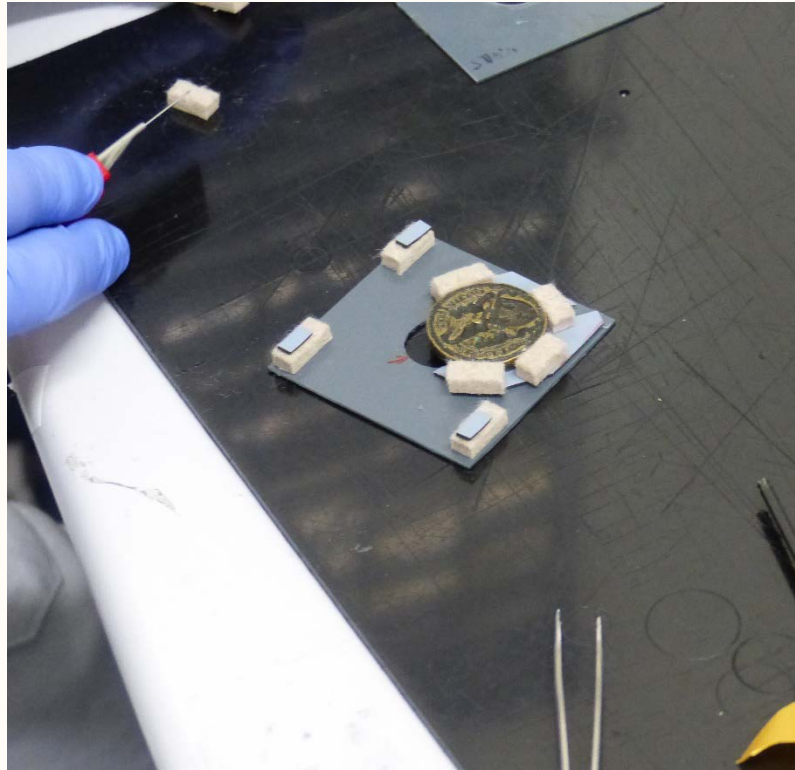
- Laiton rouge plombé



Element	ICP-AES (%m)	HE PIXE (%m)
Cu	82.02 ± 0.10	82 ± 2
Zn	9.01 ± 0.06	8.4 ± 0.3
Sn	4.65 ± 0.04	4.7 ± 0.1
Pb	2.99 ± 0.02	3.5 ± 0.1

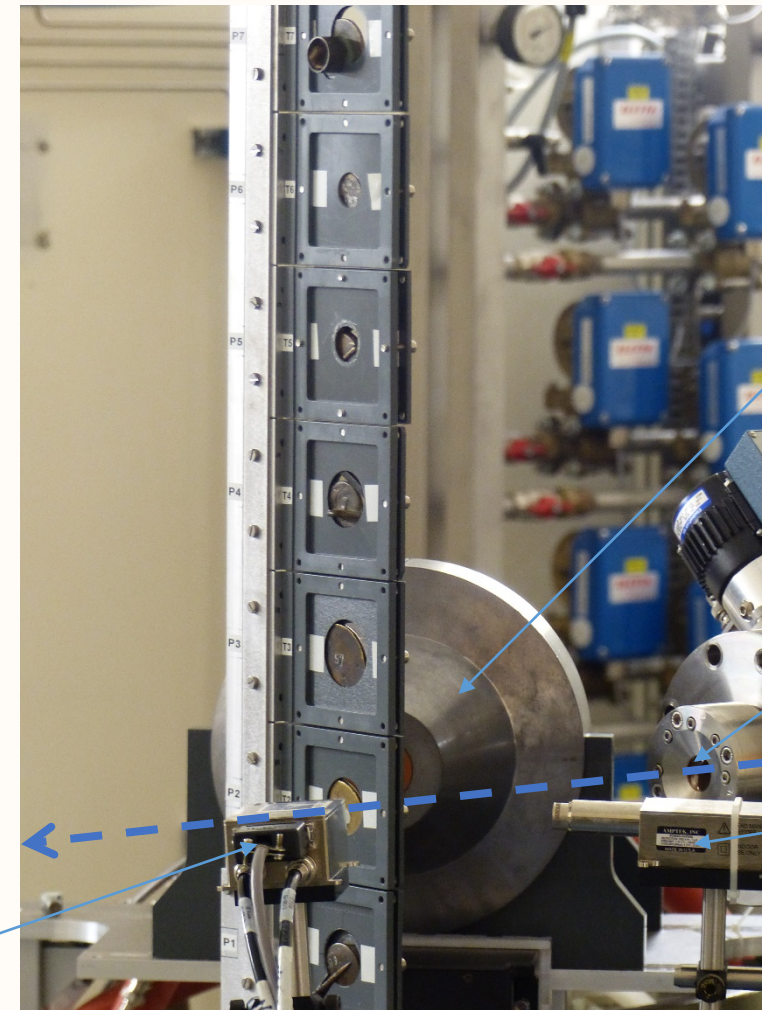
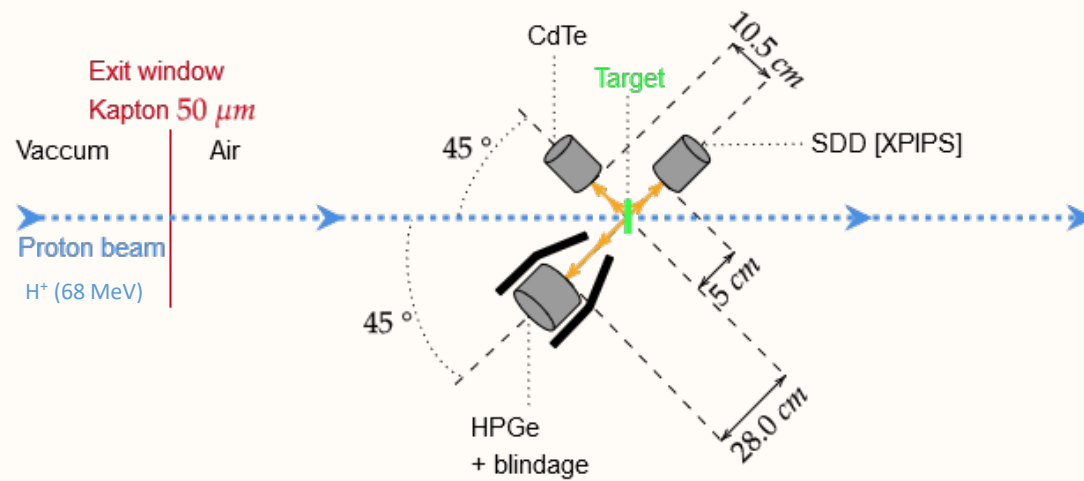


Préparation des matrices de sceaux





Montage expérimental



Détecteur HPGe + blindage

Ligne faisceau

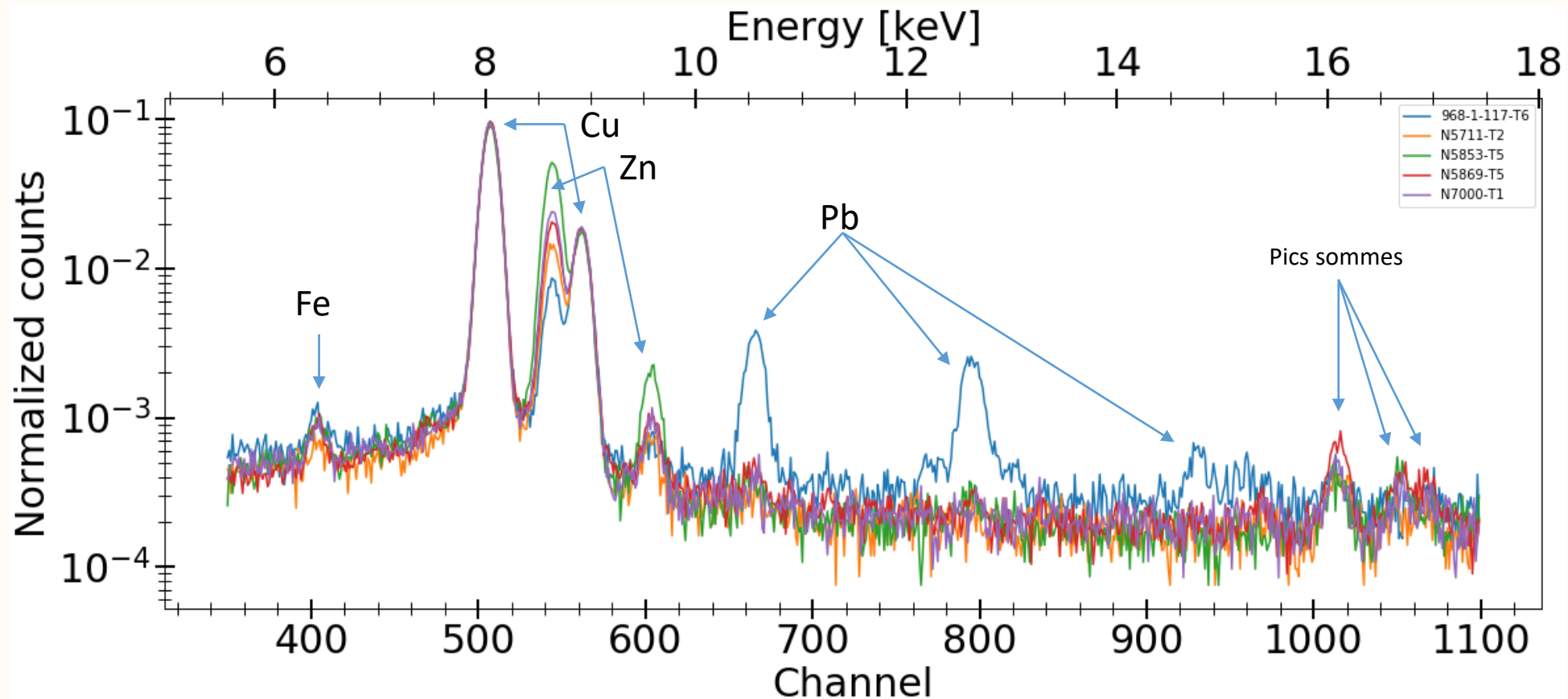
Détecteur CdTe

Détecteur SDD



Détecteur HPGe

Spectres RX normalisés par le pic de cuivre



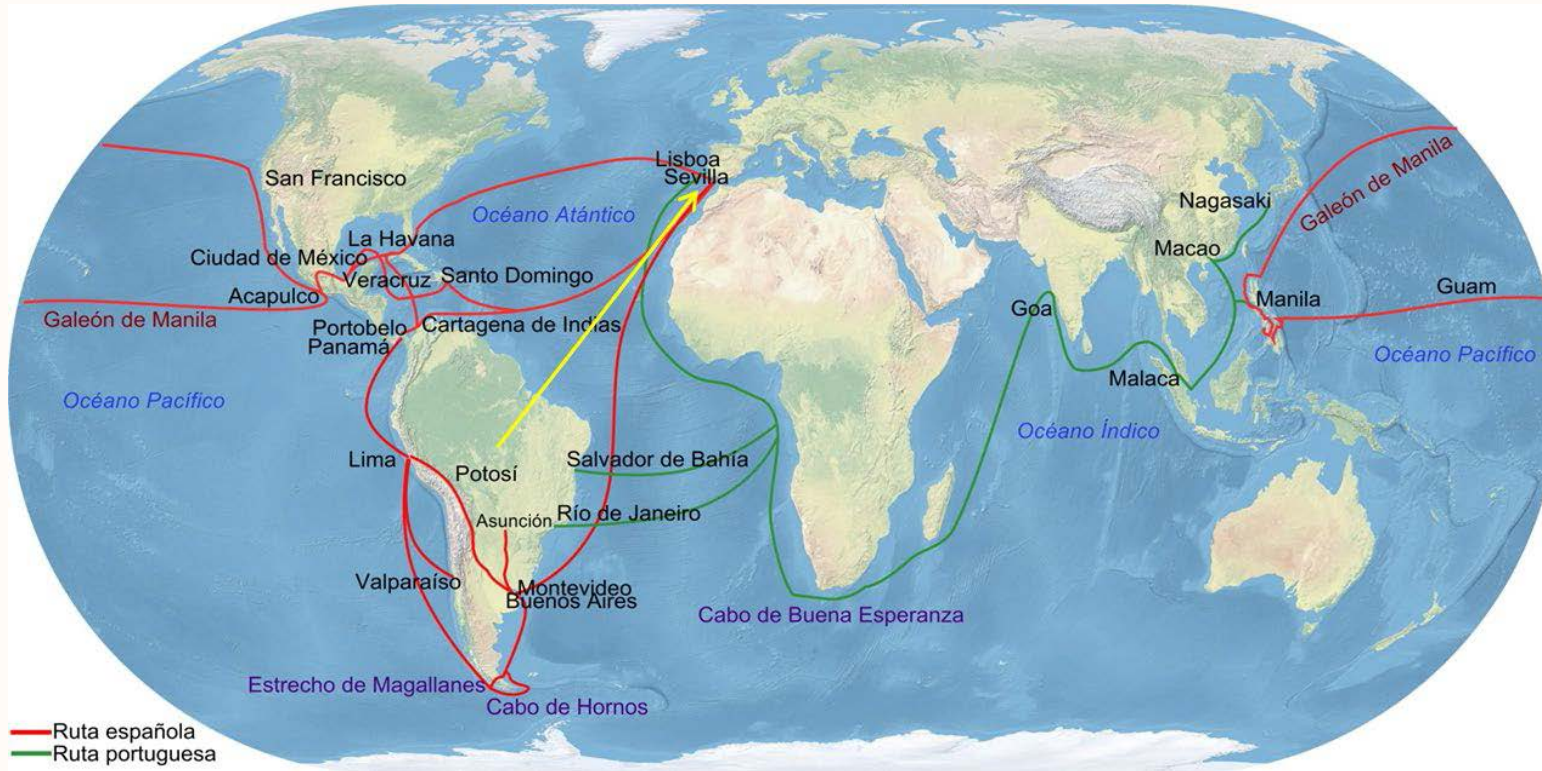


Résultats obtenues après l'analyse (en % de masse)



Elements	968-1-117-T6	N5711-T2	N5869-T5	N7000-T1
Fe	(0,6 ± 0,1)%	(0,4 ± 0,3)%	(0,8 ± 0,4)%	(0,6 ± 0,3)%
Cu	(73 ± 3)%	(83 ± 4)%	(82 ± 3)%	(83 ± 4)%
Zn	(5.1 ± 0.4)%	(11.5 ± 1.0)%	(11.6 ± 1)%	(11 ± 1)%
Sn	(3.5 ± 0.3)%	(2,4 ± 0,2)%	(2.5 ± 0,1)%	(2.8 ± 0.3)%
Sb	(1.7 ± 0,1)%			
Pb	(16 ± 1)%	(3.2 ± 0.3)%	(3.0 ± 0,2)%	(2.2 ± 0,2)%

Les routes maritime des métaux précieux au XVIe siècle



- En Europe, l'argent provenait essentiellement du Mexique, puis de Potosi à partir de 1548 (suite à la découverte des mines en 1545)
- Vers 1570 – 1575, les arrivages d'argent Potosien contribuèrent de manière significative à alimenter les ateliers de Nantes et de Rennes. (Entre 1575 et 1604, la Monnaie de Nantes convertit cent tonnes d'argent en pièces de monnaie)

- En 1990, avec le cyclotron du laboratoire CERI (CEMHTI actuel-CNRS d'Orléans), des analyses par activation neutronique ont révélé que l'indium élément rare pouvait être le marqueur spécifique de l'argent Potosien.

Le Roy Ladurie Emmanuel, Barrandon Jean-Noël, Collin Bruno, Guerra Maria, Morrison Cécile. Sur les traces de l'argent du Potosí. In: *Annales. Économies, Sociétés, Civilisations*. 45^e année, N. 2, 1990. pp. 483-505.

A la recherche de l'indium au cyclotron ARRONAX

Ligne faisceau AX3

Faisceau alpha (He^{2+}) 68 MeV

*Cibles en pièces d'argent:
1561, 1575 et 1599*

Détecteur HPGe à rayons X
+
Blindage



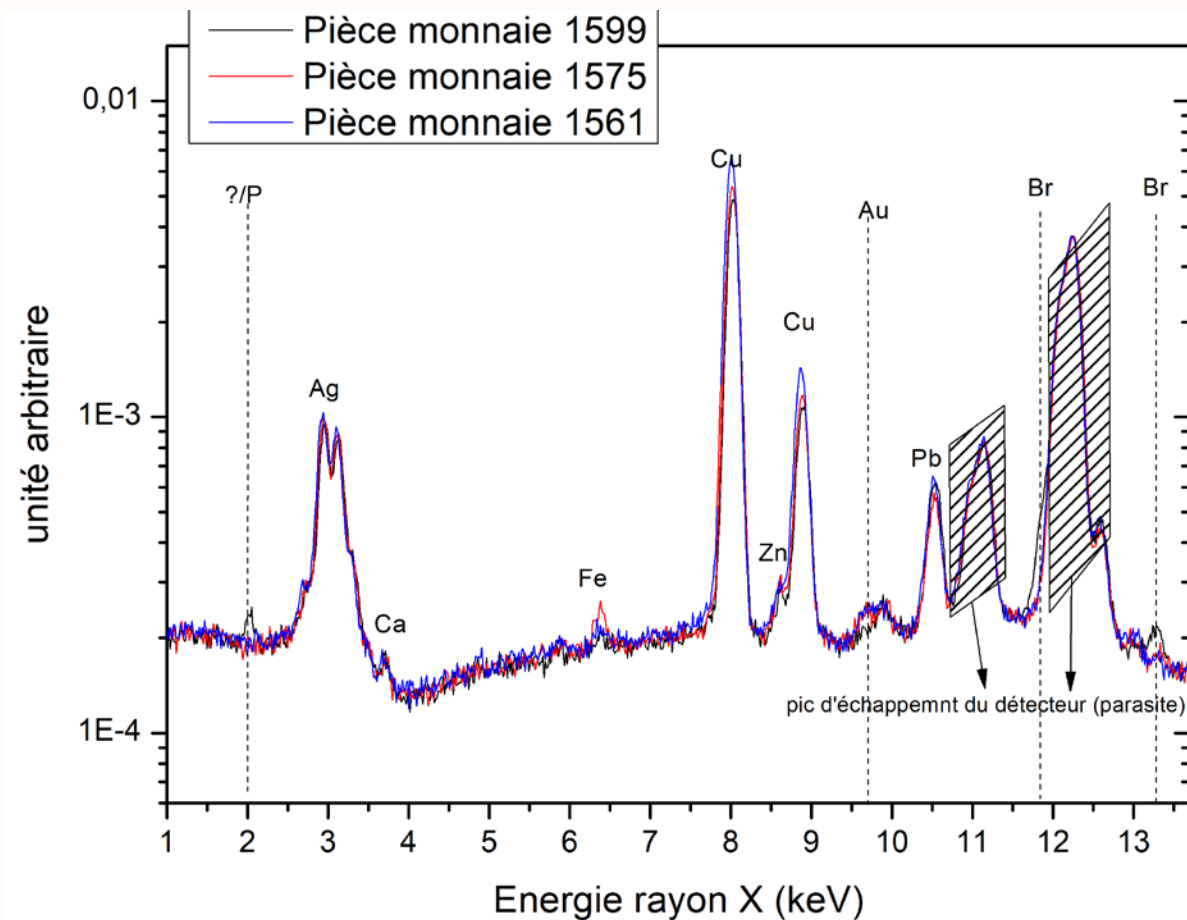
Pièces en argent

Faisceau alpha :

- Meilleur section efficace
- Meilleur sensibilité

Éléments traces identifiés

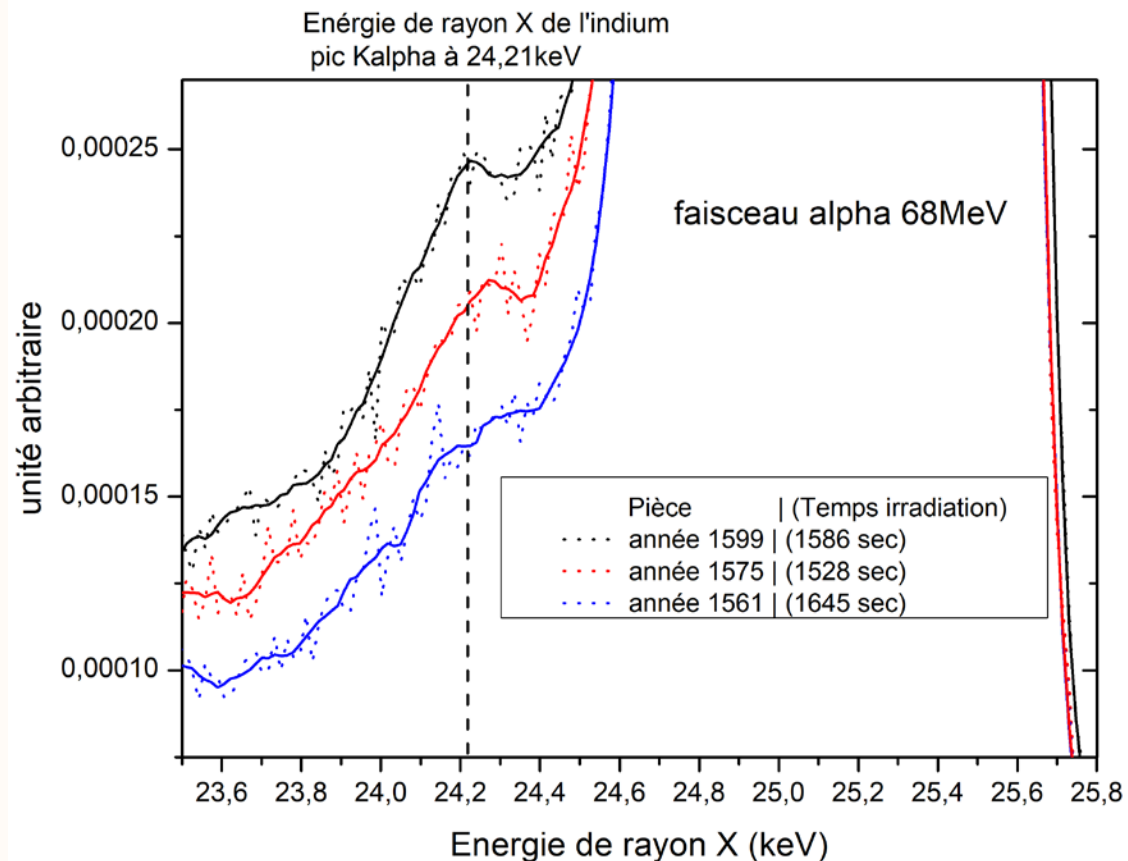
Analyse du spectre RX basse énergie



- Les pièces de 1561 et 1575 sont similaires, elles renferment de l'or à environ 0,03 %m (traceurs de l'Ag européen et mexicain)
- Pas de présence d'or dans la pièce de 1599

Éléments traces identifiés

Analyse du spectre RX dans la région de l'indium (K_{α})



- L'intensité du pic d'indium est corrélée avec la date de fabrication, le plus intense correspondant à la pièce la plus récente ($< 30 \mu\text{g/g}$)
- Pas de présence d'indium dans la pièce la plus ancienne fabriquée avant l'arrivage de l'argent potosien à Nantes

Conclusions & perspectives

- Analyses des matrices de sceaux :
 - Résultats cohérents avec les données historiques
 - Identification d'une matrice présentant une anomalie de concentration élevée de plomb
- Analyses des pièces d'argents :
 - L'indium mesuré dans les pièces de monnaies du XVIe siècle avec PIXE à ARRONAX corrobore les connaissances historiques, liant l'origine du métal à la période de fabrication.
 - Des améliorations du dispositif expérimental sont nécessaires pour diminuer la limite de détection. Cela permettra de réduire le temps d'irradiation et de rechercher d'autres éléments traces.



La technique PIXE est bien adaptée à l'analyse des objets du patrimoine



Merci de votre attention ! 😊



This work has been in part supported by a grant from the French National Agency for Research called "Investissements d'Avenir", Equipex ArronaxPlus no ANR-11-EQPX-0004 and by the CPER 2007-2013, including European Union funding (FEDER)

