

THESE DE DOCTORAT

NANTES UNIVERSITE

ECOLE DOCTORALE N° 596

Matière, Molécules, Matériaux et Géosciences

Spécialité : « *Physique Subatomique et Instrumentation Nucléaire* »

Par

« **Alexandre GILLON** »

« **Analyses non-destructives par accélérateur d'ions rapides et fluorescence X portable d'objets du patrimoine** »

« Détection d'éléments traces dans des monnaies en argent du XVIe siècle, caractérisation de la dorure sur un crucifix du XIIe siècle et de la brasure d'une canalisation médiévale en plomb »

Thèse présentée et soutenue à « Nantes », le « 17 décembre 2024 »

Unité de recherche : Laboratoire SUBATECH, UMR 6457

Rapporteurs avant soutenance :

Ian VICKRIDGE Directeur de recherche, Institut des NanoSciences de Paris CNRS UMR 7588, Sorbonne Université
David STRIVAY Professor, Centre Européen d'Archéométrie, UR Art, Archéologie et patrimoine - Université de Liège

Composition du Jury :

Président : Prénom Nom Fonction et établissement d'exercice (*à préciser après la soutenance*)
Examineurs : Ian VICKRIDGE Directeur de recherche, Institut des NanoSciences de Paris CNRS UMR 7588, Sorbonne Université
David STRIVAY Professor, Centre Européen d'Archéométrie UR Art, Archéologie et patrimoine - Université de Liège
Maryse BLET-LEMARQUAND Ingénieur de recherche, IRAMAT CNRS UMR 7065, Université d'Orléans
Charbel KOUMEIR Ingénieur de recherche, GIP ARRONAX, Nantes Université
Dir. de thèse : Ferid HADDAD Professeur des universités, SUBATECH IN2P3/CNRS UMR 6457, Nantes Université
Co-dir. de thèse : Guy LOUARN Professeur des universités, IMN Nantes UMR CNRS 6502, Nantes Université

Invités

Andréa DENKER Professor/Senior Scientist, Helmholtz-Zentrum, Berlin
Thomas CALLIGARO Ingénieur de recherche, C2RMF, Ministère de la culture, Paris
Charlène PELE-MEZIANI Ingénieur d'étude, GPLA – Arc'Antique, Nantes
Gildas SALAUN Attaché de conservation du patrimoine, Musée Dobrée, Nantes

Titre : Analyses non-destructives par accélérateur d'ions rapides et fluorescence X portable d'objet du patrimoine

Mots clés : HE-PIXE, PAA, patrimoine, éléments traces, dorure, brasure

Résumé:

La mise en place d'une stratégie analytique entre les techniques d'analyse non-destructives basées sur l'émission de rayons X et γ induite par des faisceaux d'ions de haute énergie (HE-PIXE), par fluorescence X portable (p-XRF) et par activation protonique (PAA), fait l'objet d'une collaboration entre le cyclotron ARRONAX et le laboratoire Arc'Antique. L'analyse de corpus d'intérêt patrimonial a pour objectif d'étudier les techniques de fabrication anciennes et la provenance des matières premières. Les méthodes analytiques employées permettent d'avoir accès à des informations surfaciques et volumiques complémentaires.

L'optimisation du dispositif expérimental ; en termes de choix du détecteur, de la particule incidente, de son énergie et du temps d'irradiation, fut nécessaire pour caractériser chaque corpus. Ainsi, le rapport signal sur bruit et la limite de détection de HE-PIXE ont été améliorés dans les régions d'intérêt des spectres de rayons X tout en réduisant l'activation induite.

La détection et la quantification d'éléments traces tels que l'indium et l'or dans des monnaies d'argent frappées au XVI^e siècle, visent à remonter les sources d'approvisionnement de l'atelier monétaire de Nantes et d'inclure nos résultats dans un corpus plus large déjà analysé par le passé.

Par ailleurs, l'analyse PAA fut exploitée pour sonder l'épaisseur de la brasure Pb/Sn sur une canalisation en plomb médiévale recouverte d'une épaisse couche de corrosion.

En parallèle, nous avons tiré profit des capacités analytiques d'un appareil p-XRF en compléments des analyses HE-PIXE pour l'étude de la dorure au mercure, très lacunaire, d'un crucifix d'art roman en alliage cuivreux.

Title : Non-destructive fast ion beam and portable X-ray fluorescence analysis of heritage objects

Keywords : HE-PIXE, PAA, cultural heritage, trace elements, gilding, brazing

Abstract :

The ARRONAX cyclotron and the Arc'Antique laboratory are collaborating on the development of an analytical strategy combining non-destructive analysis techniques based on X-ray and γ -ray emission induced by high-energy ion beams (HE-PIXE), portable X-ray fluorescence (p-XRF) and proton activation (PAA). The aim of analysing heritage collections is to study ancient manufacturing techniques and the provenance of raw materials. The analytical methods used provide useful additional surface and volume information.

Optimisation of the experimental set-up, in terms of choice of detector, incident particle, energy and irradiation time, was necessary to characterise each corpus. As a result, the signal-to-noise ratio and detection limit of HE-PIXE were improved in the regions of interest in the X-ray spectra, while reducing the induced activation.

The detection and quantification of trace elements such as indium and gold in silver coins minted in the 16th century, aims to trace the sources of supply for the Nantes mint and to include our results in a larger corpus already analysed in the past.

In addition, PAA analysis was used to probe the thickness of a Pb/Sn brazing alloy on a medieval lead water pipe covered with a thick layer of corrosion.

At the same time, we benefited from the analytical potential of a p-XRF device to use alongside HE-PIXE analyses to study the mercury gilding, on a Romanesque crucifix made from a copper alloy.