

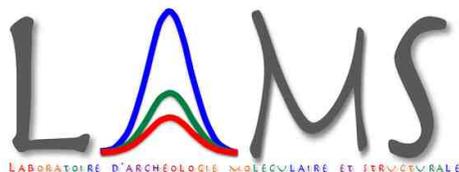
Séminaire du Laboratoire de Physique Nucléaire et Hautes Energies
Paris, UPMC, 17 janvier 2013

DES ACCÉLÉRATEURS DE PARTICULES POUR LE PATRIMOINE

Philippe Walter

Laboratoire d'archéologie moléculaire et structurale – UMR 8220
Université Pierre et Marie Curie / CNRS

philippe.walter@upmc.fr



Analyser des objets du patrimoine : les exigences

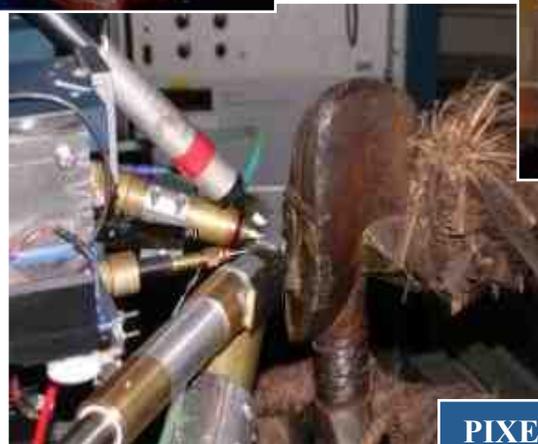
- ➔ Objets précieux ...
- ➔ Éviter les prélèvements
 - ➔ Développer des techniques d'analyse *in situ*



DRX



Raman



PIXE



MFX



μ-DRX

LES MATÉRIAUX DU PATRIMOINE, DES MATÉRIAUX PARTICULIERS

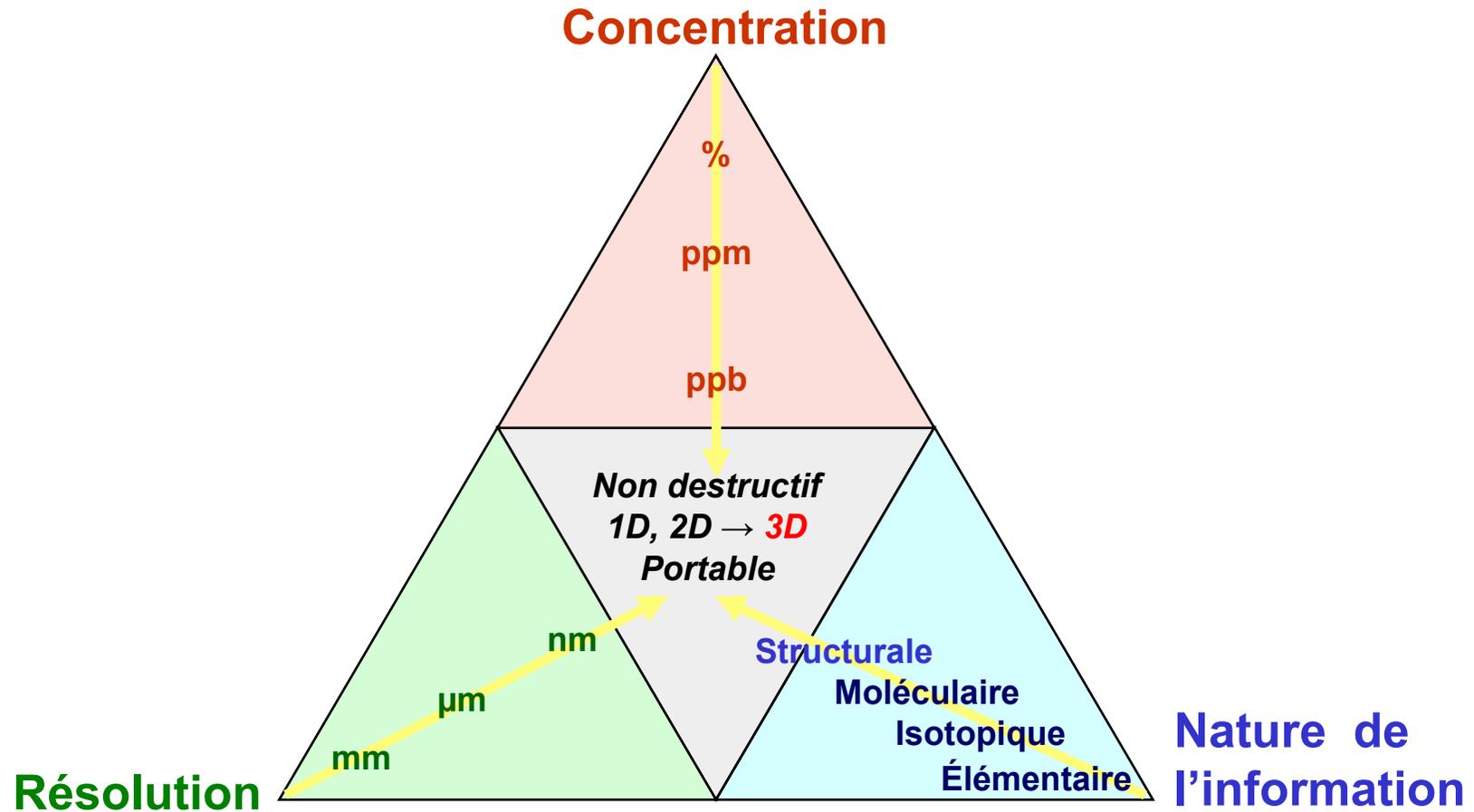
(1) Des matériaux élaborés par des artistes et des artisans à partir de techniques souvent complexes

⇒ Reconstituer des étapes de créations des œuvres
(mise en œuvre de procédés de synthèse ou de formulation)

(2) Des matériaux qui ont vieillis depuis leur élaboration

⇒ Reconstituer les mécanismes d'altération
(pour la conservation et la restauration)

Nécessité de développer des approches combinant des méthodes complémentaires, directement sur les oeuvres

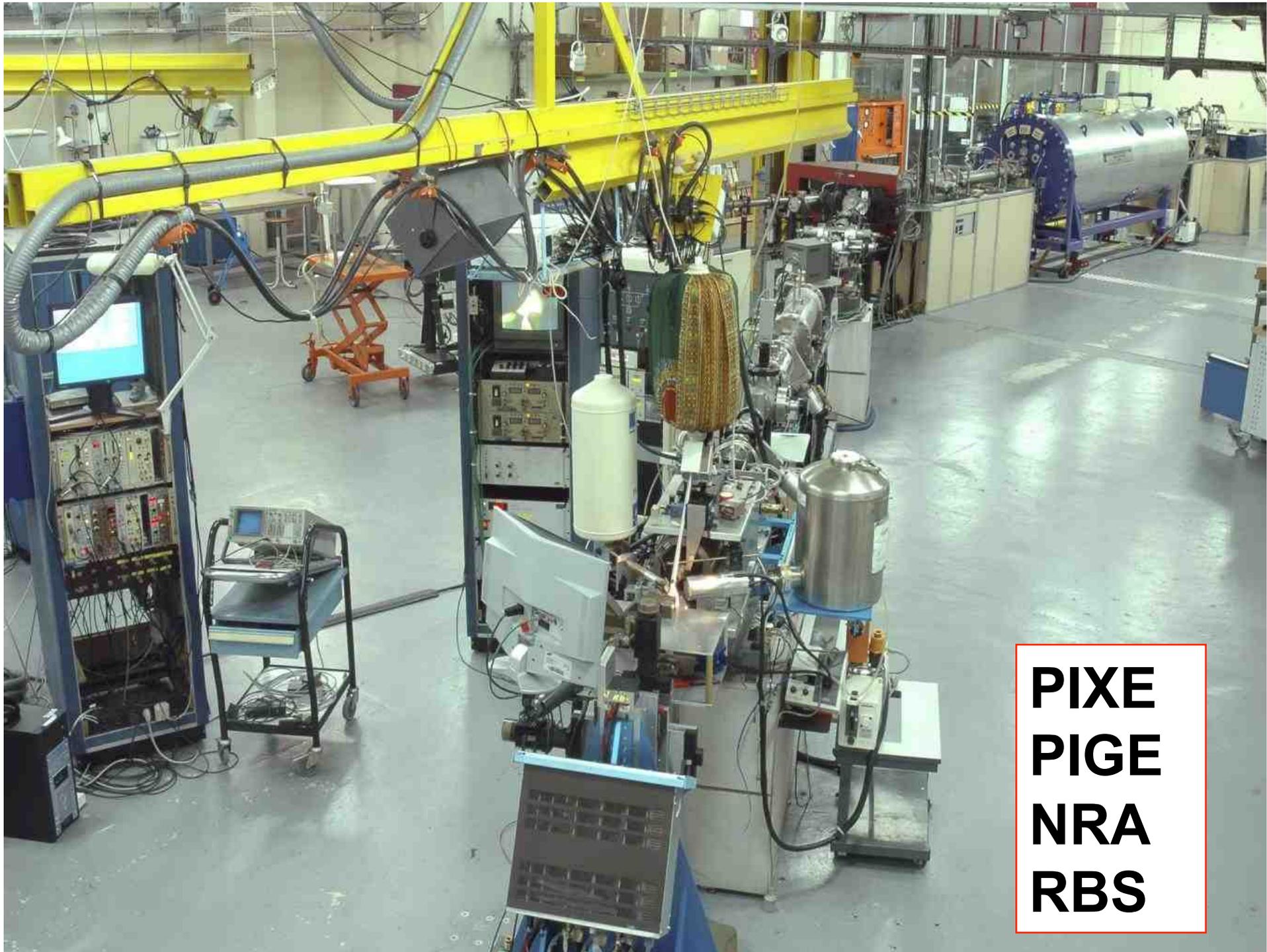




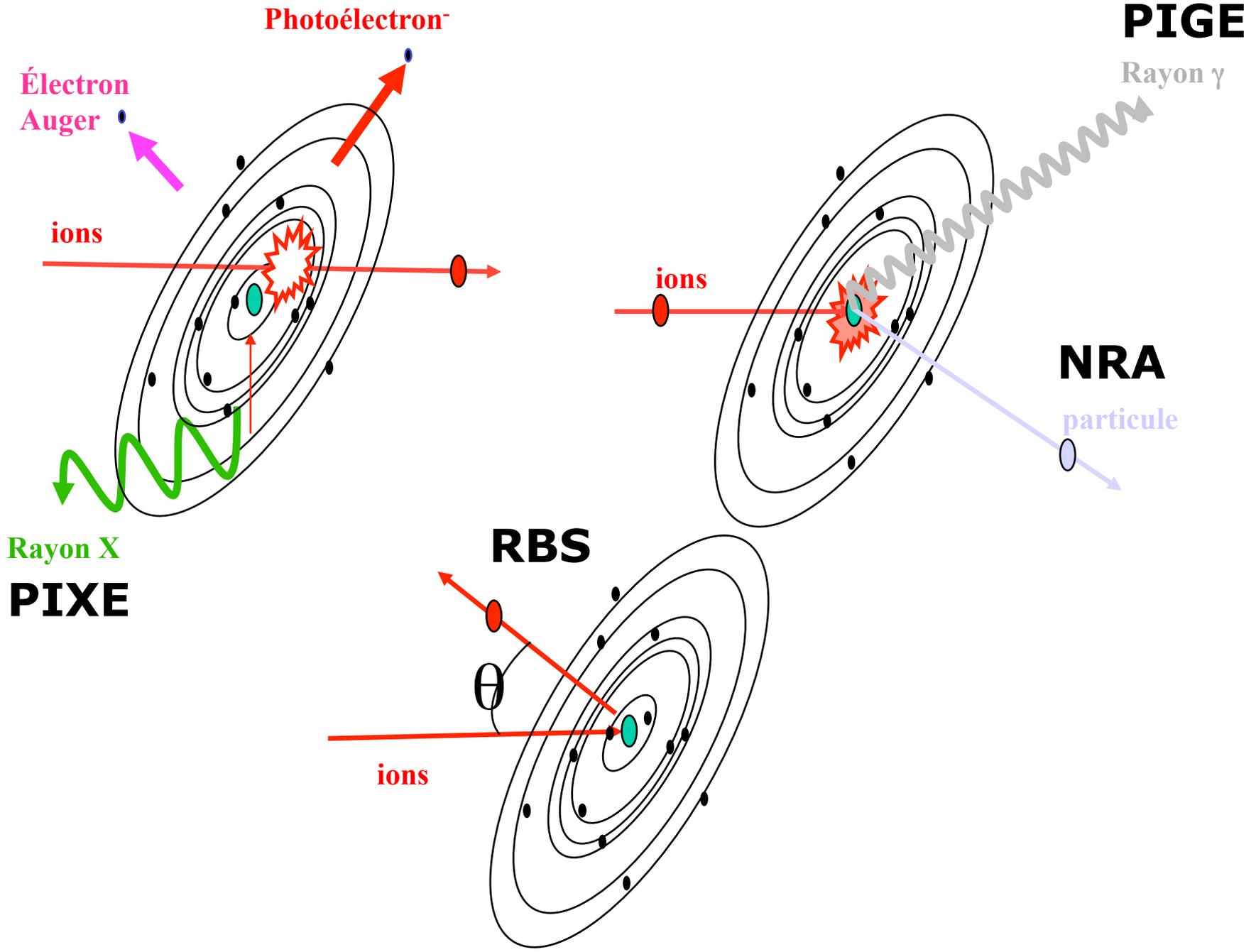
**Accélérateur
Grand
Louvre pour l'
Analyse
Elémentaire**



FR 3506 – New AGLAE



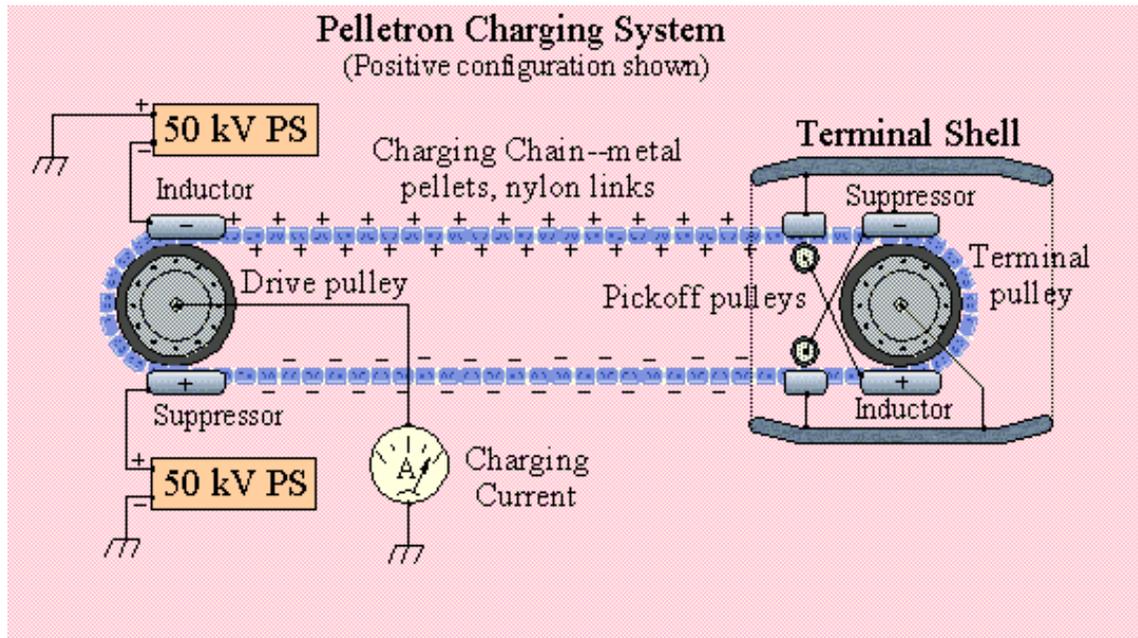
**PIXE
PIGE
NRA
RBS**



fin 1988



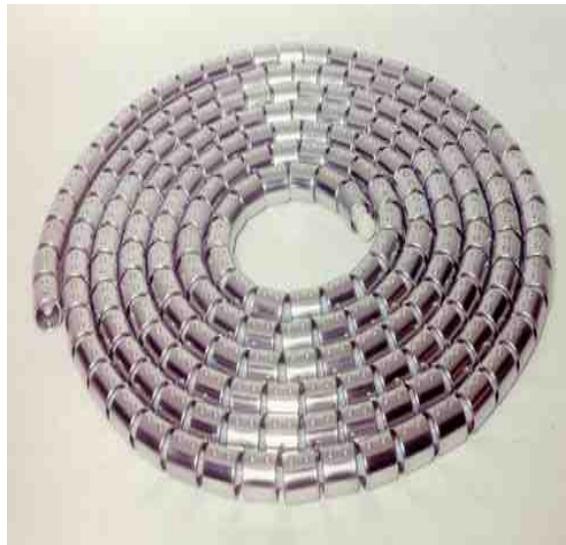
L'intérieur du générateur haute tension: fonctionnement et caractéristiques



Section de tube accélérateur



Chaîne



Constructeur: **National Electrostatic Corporation**

Type: 6 SDH-2

Accélérateur électrostatique Pelletron de type 'tandem'

Condensateur cylindrique pressurisé à 6 Bar de SF6

Tension nominale: 2 MV

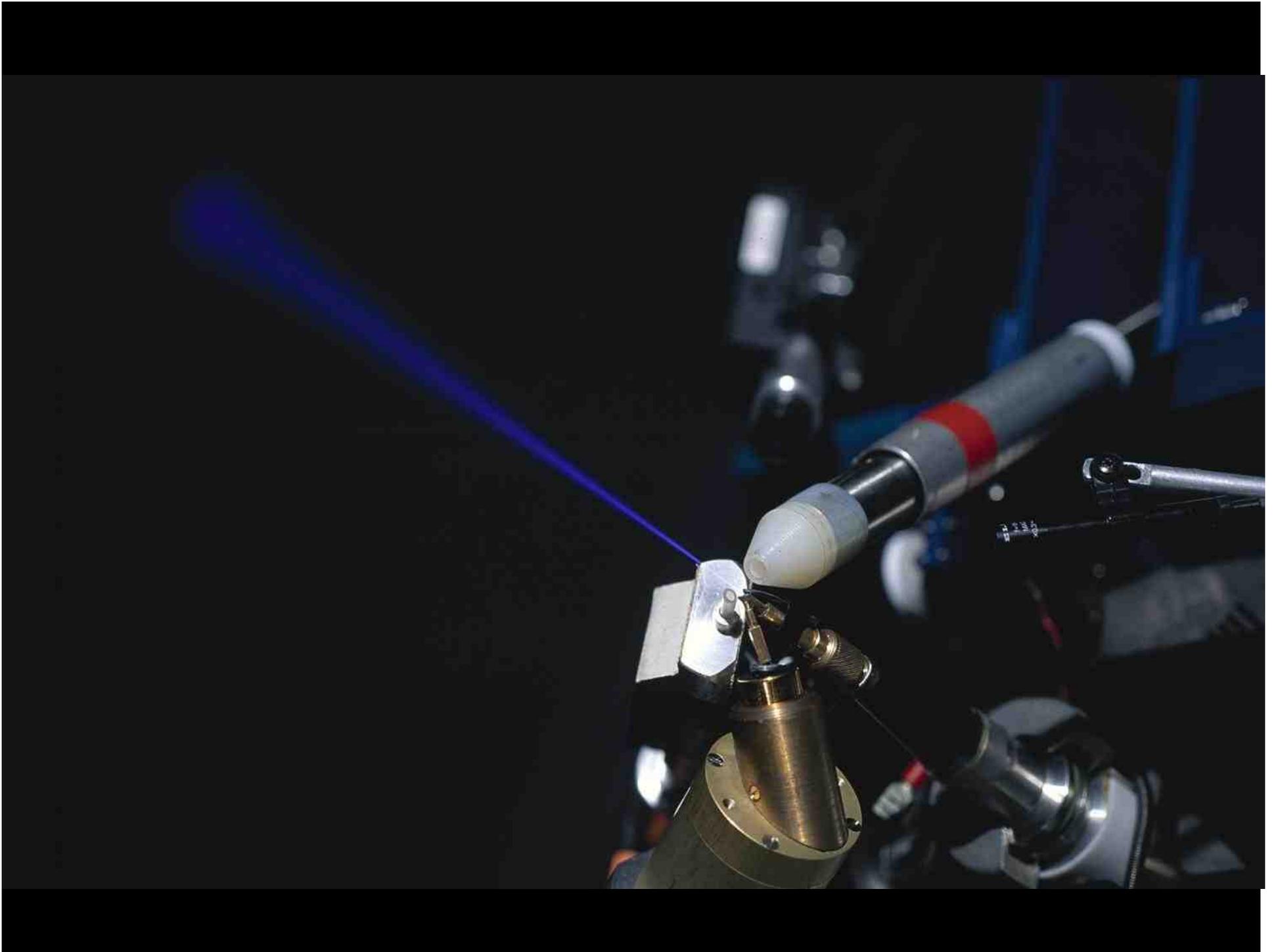
Eplucheur à gaz (N₂) pompé aux extrémités pour une meilleure définition de la zone d'échange de charge

Calibration par résonance nucléaire

$\Delta E / E \sim 10^{-4}$ soit environ 500 eV à 3 MeV proton (mesurée lors de la calib.)

Régulation de l'énergie par GVM ou par fentes de contre-réaction modulant le courant corona donc la tension accélératrice

Plaques CPO pour réduire les fluctuations rapide de la tension accélératrice



Camera for positioning

OM Magnetic triplet lens

High energy Si(Li) Xray det. Equipped with filter / 6 μm Be win. / 100 msr
Traces: Ca to U

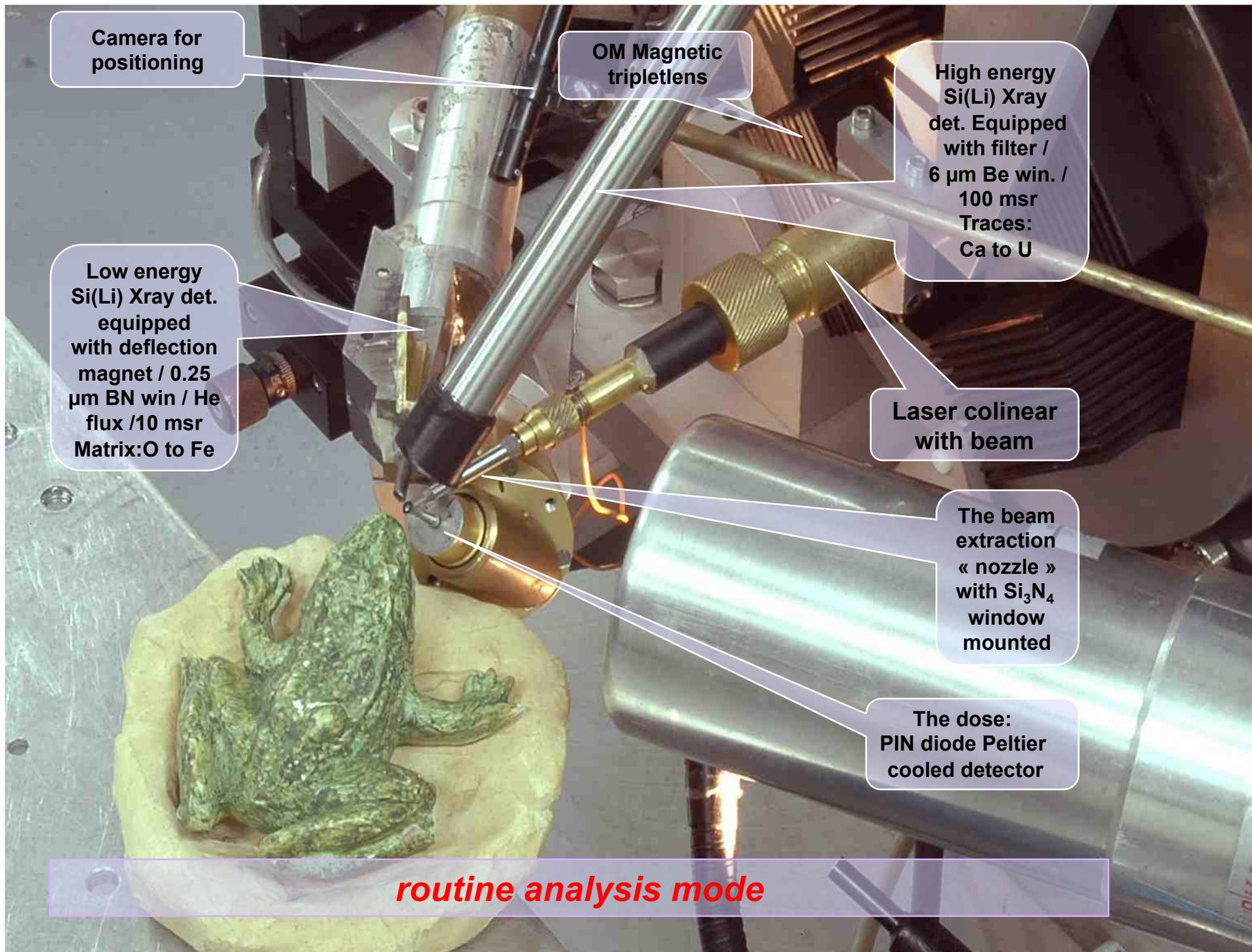
Low energy Si(Li) Xray det. equipped with deflection magnet / 0.25 μm BN win / He flux / 10 msr
Matrix: O to Fe

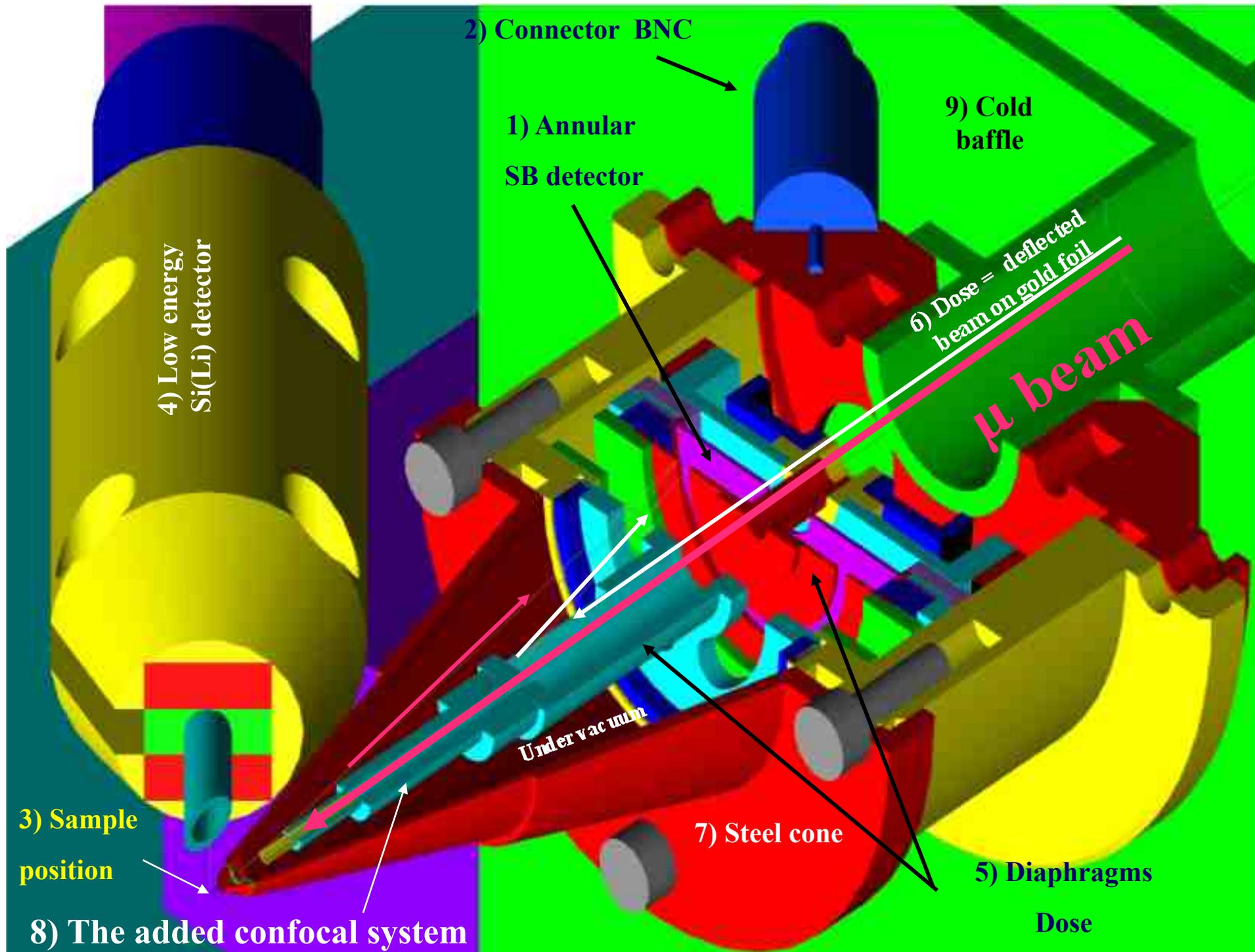
Laser colinear with beam

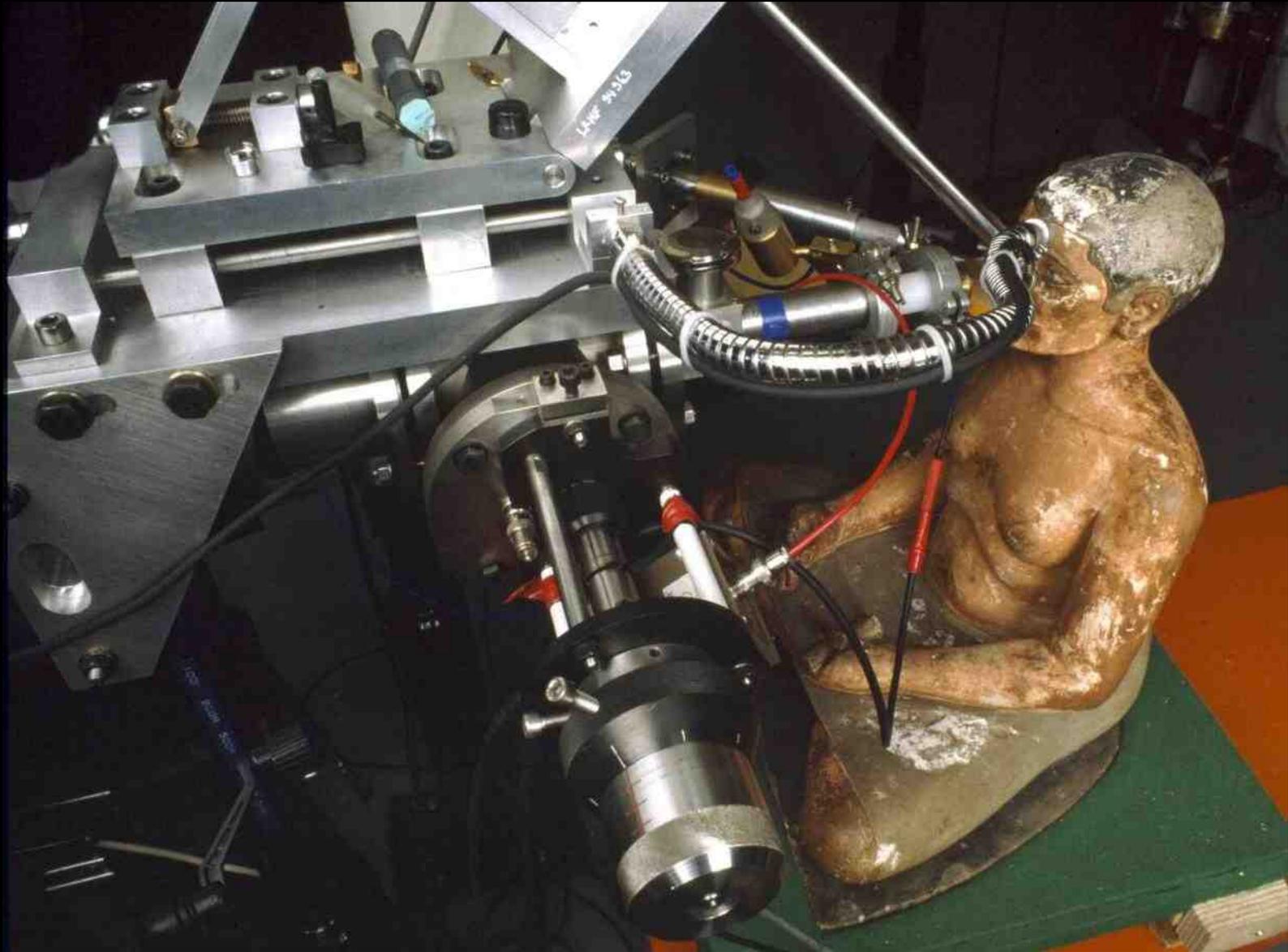
The beam extraction « nozzle » with Si_3N_4 window mounted

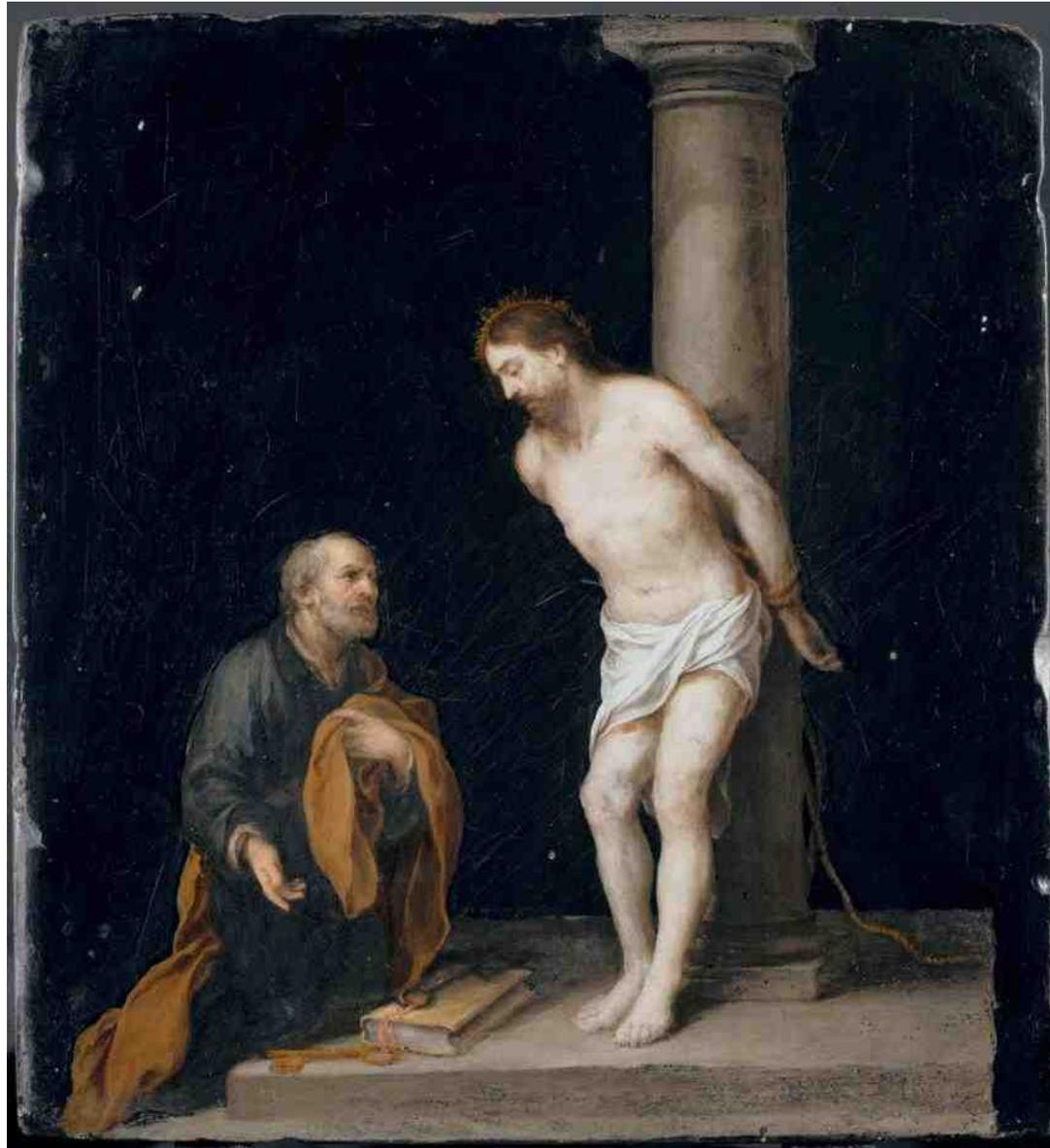
The dose: PIN diode Peltier cooled detector

routine analysis mode







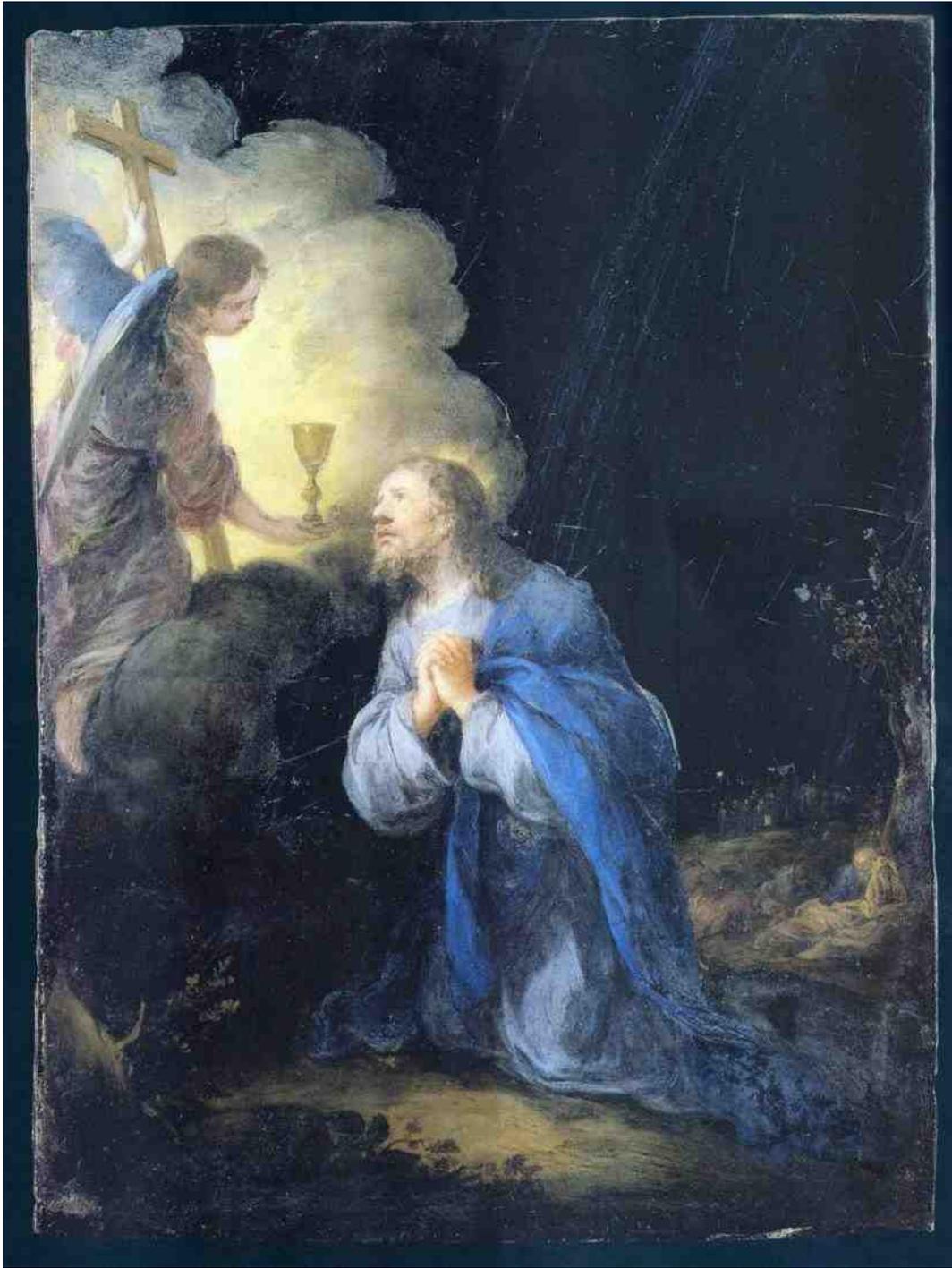


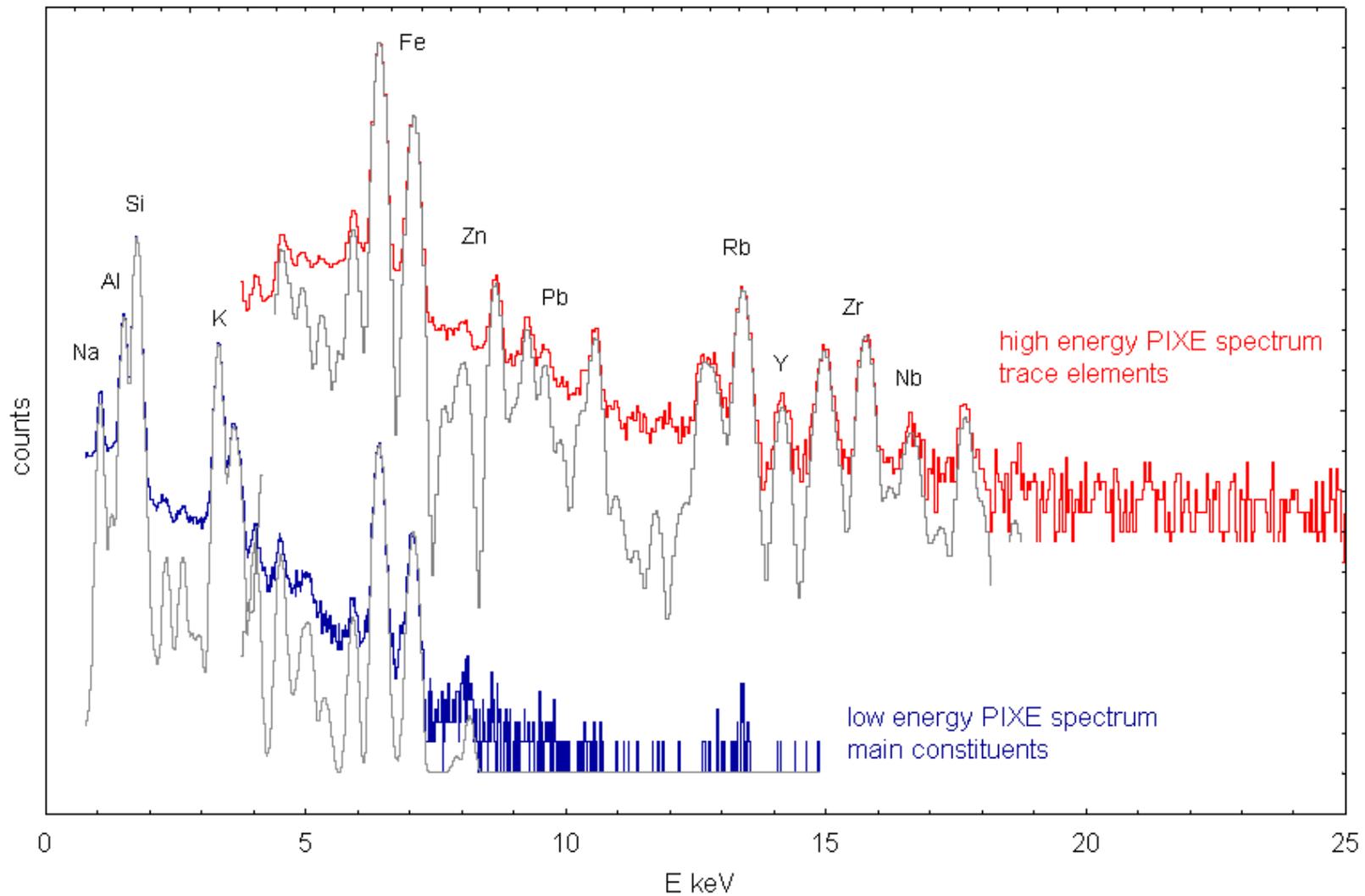
Le Christ à la colonne

Bartolomé Esteban Murillo (1617-1682)

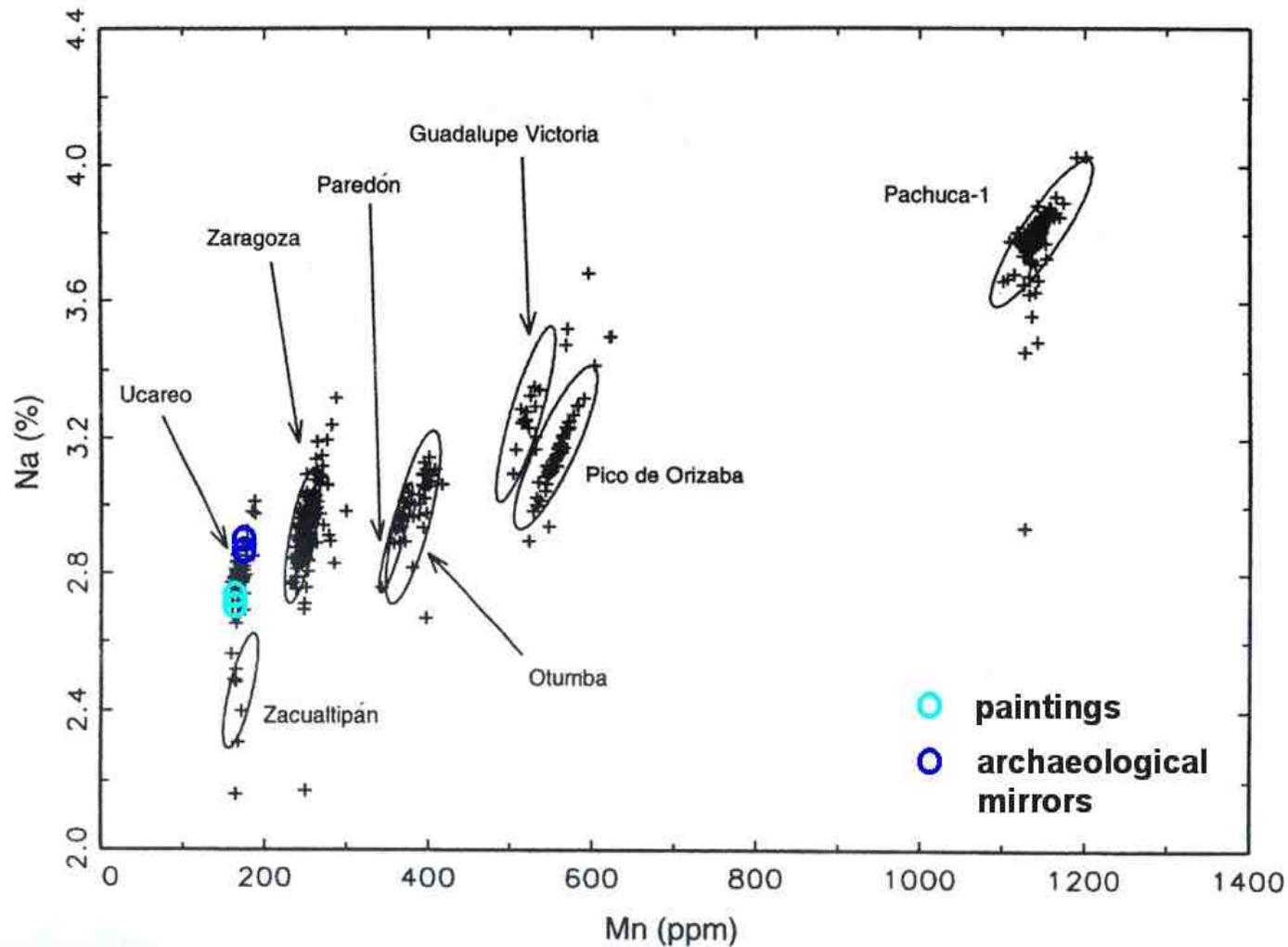
H. : 0,33 m. ; L. : 0,30 m.

Musée du Louvre, Départements des peintures, Inv. 932





Référence : PIXE reveals that two Murillo's masterpieces were painted on Mexican obsidian slabs - T. Calligaro, J.-C. Dran, S. Dubernet, G. Poupeau, F. Gendron, E. Gonthier, O. Meslay, D. Tenorio, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **240** (2005) 576–582



Le support est comparable à une série d'objets archéologiques rectangulaires en obsidienne du MNHN à Paris appelés « miroirs fumants » et supposés précolombiens. Il provient du gisement de Ucaréo, Mexique.



Égypte ancienne

%	Bleu foncé	Turquoise	XVIII ^e dynastie
SiO₂	48 - 77	44 - 76	Sable
Al ₂ O ₃	0.8 - 5.2	0.9 - 3.4	
FeO	0.39 - 1.48	0.33 - 0.99	
Na ₂ O	6 - 20	6 - 19	Source Na
MgO	2.3 - 4.9	0.7 - 6.1	végétale
K ₂ O	0.9 - 2.6	0.9 - 3.3	cen dre de plante
P ₂ O ₅	< 0.55	< 1	marine - salicorne
Cl, SO ₂	< 3	< 3	
CoO	0.1 - 0.5	0	Source cobalt Égypte CoMnNiZn
CuO	0 - 0.7	0.8 - 3.2	
Sb₂O₃	5.5 - 9.7	2.6 - 9.5	opacifiant
As₂O₃	0 - 2.4	0.5 - 5.7	antimoni ate de Ca

XIX^e siècle

%	Bleu ciel	Bleu foncé	Tête bleue Louvre
SiO₂	47	40	Sable
Al ₂ O ₃	1.4	2.4	
FeO	0.4	0.63	
CaO	1.9	2.1	
Na ₂ O	12	11.9	Source Na
MgO	2.1	1.9	non végétale
K ₂ O	2.4	3.4	
P ₂ O ₅	0	0	
Cl, SO ₂	0 - 0.23	0 - 0.48	
CoO	0.16	0.4	Source cobalt
CuO	0.08	0	CoAlNi
Sb₂O₃	0.1	0.3	opacifiant
PbO	25	28	arséni ate de Pb
As₂O₃	5.4	4	

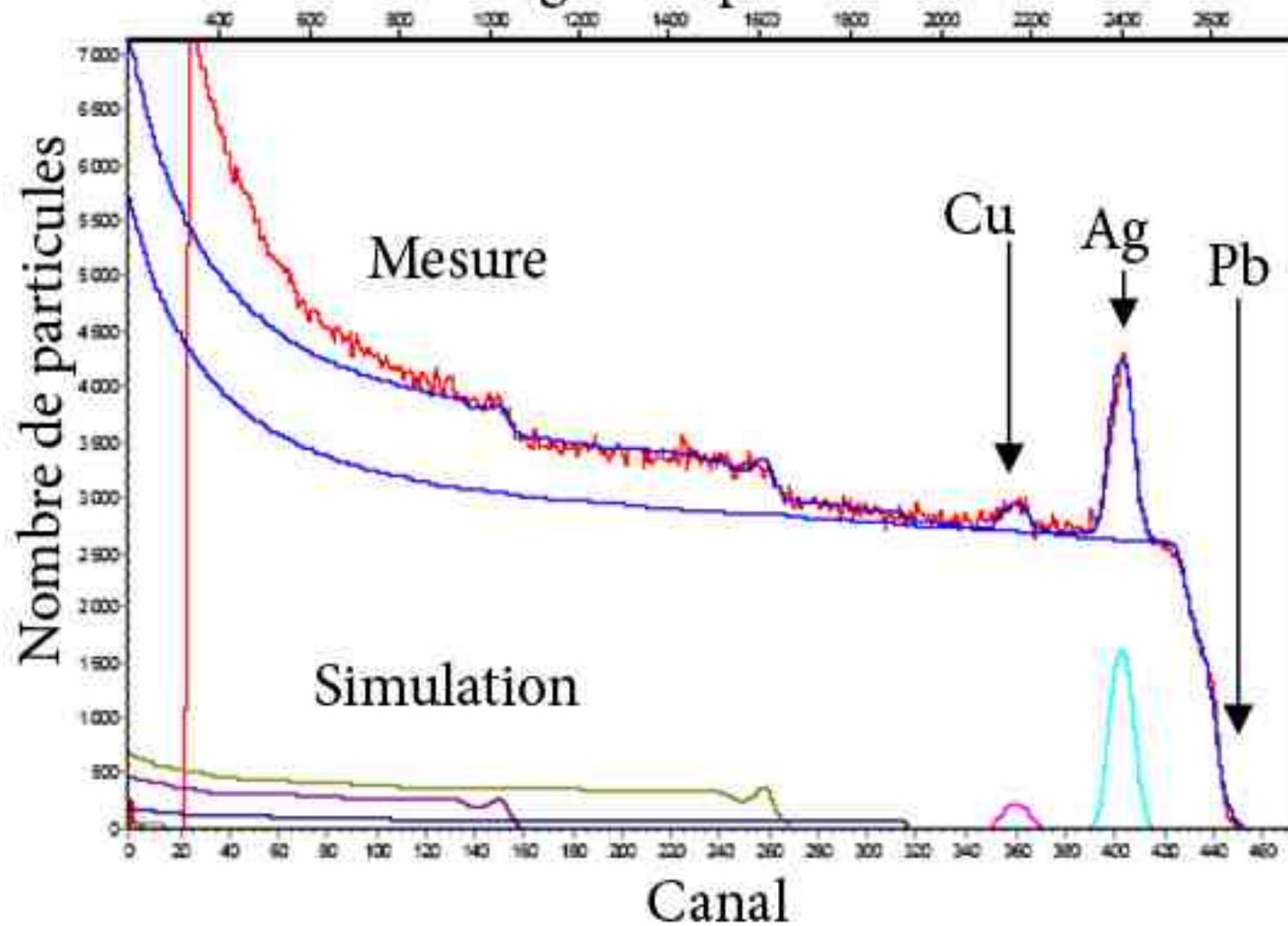
En Egypte ancienne : verre sodique opacifié par un antimoniate de calcium
 A partir du XVIII^e siècle, verre sodique avec beaucoup de plomb et d'arsenic

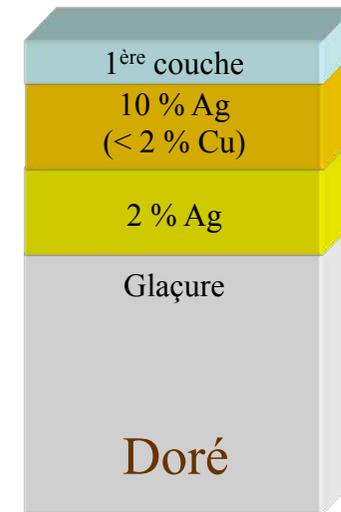
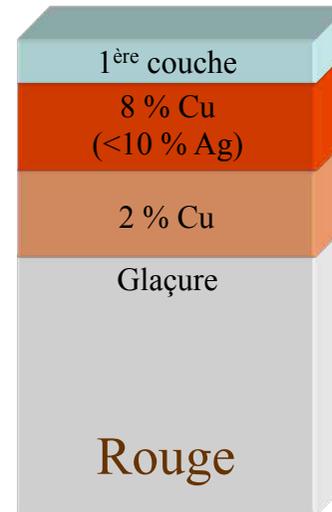
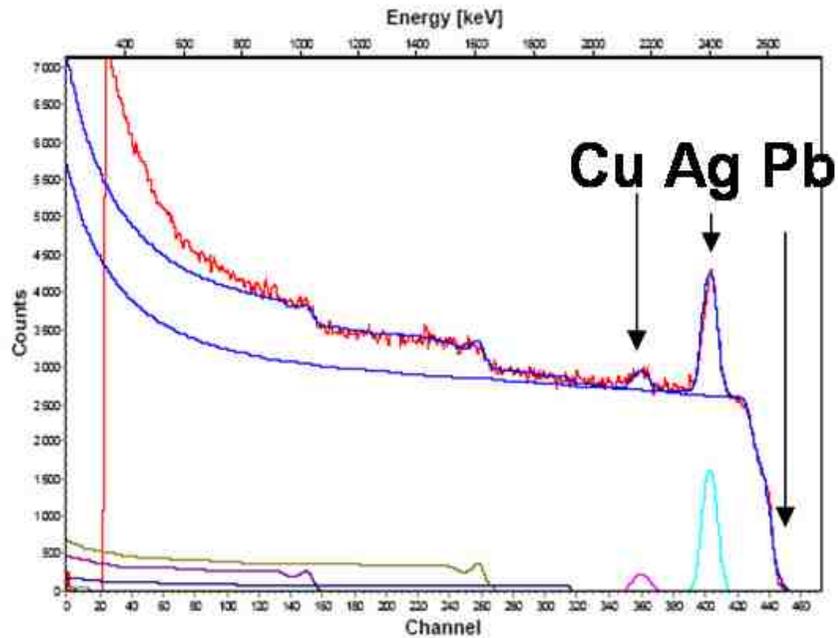
Référence : Geneviève Pierrat-Bonnefois et Isabelle Biron, La tête égyptienne en verre bleu : la conclusion d'une enquête, *La Revue du Louvre et des Musées de France*, n°3, 2003, 27-37.



Plat en majolique lustrée, *Dédale sculptant*, production de l'atelier de Mastro Giorgio Andreoli, Gubbio, Italie, 1533. Musée National de la Céramique, Sèvres

Energie des particules en KeV

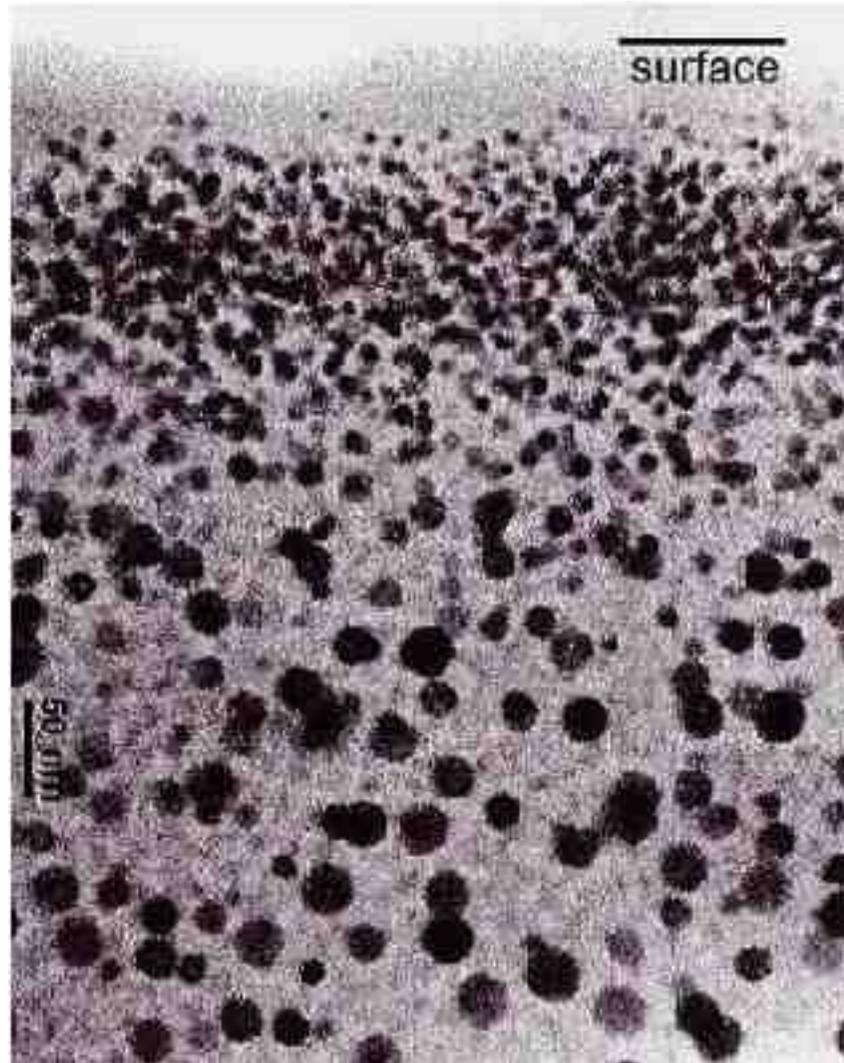




Cu and/or Ag nano-cristals.

- ❑ Body: Clay forming (approx. 950°C firing)
- ❑ Glaze: Pb-Sn-Si oxides frit layer (approx. 850°C)
- ❑ Luster: Cu-Ag salts + ochre slip (approx. 600°C with REDUCING atmosphere).

Référence : Padeletti G., Ingo G.M., Bouquillon A., Pages S., Aucouturier M., Roehrs S., Fermo P., First-time observation of Mastro Giorgio masterpieces by means of non-destructive techniques, *Applied physics A*, 83, 2006, 475-483.

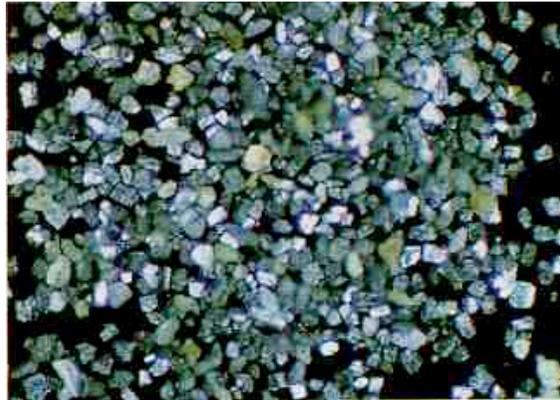


L'apport du rayonnement synchrotron

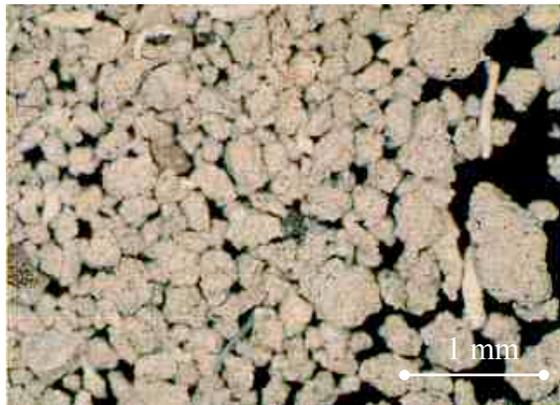




Main mineral components :
black and white minerals



Galena PbS



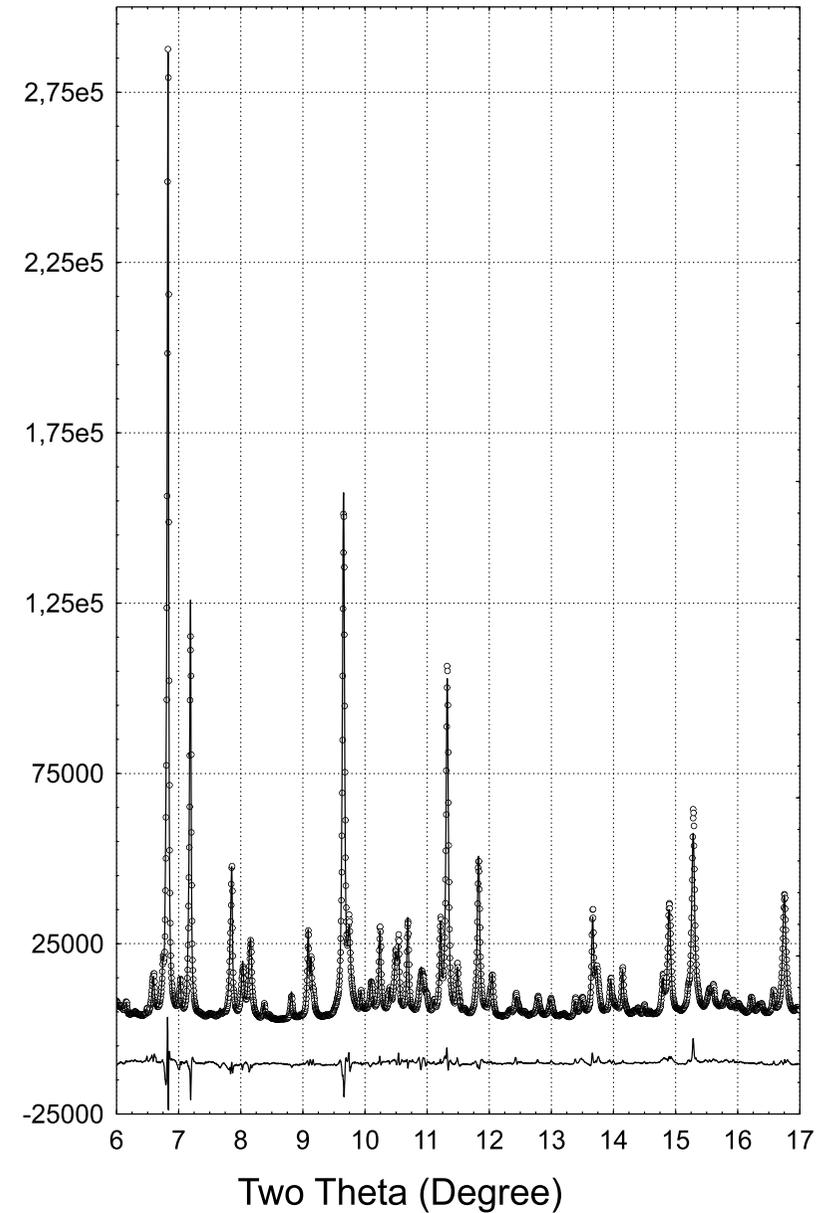
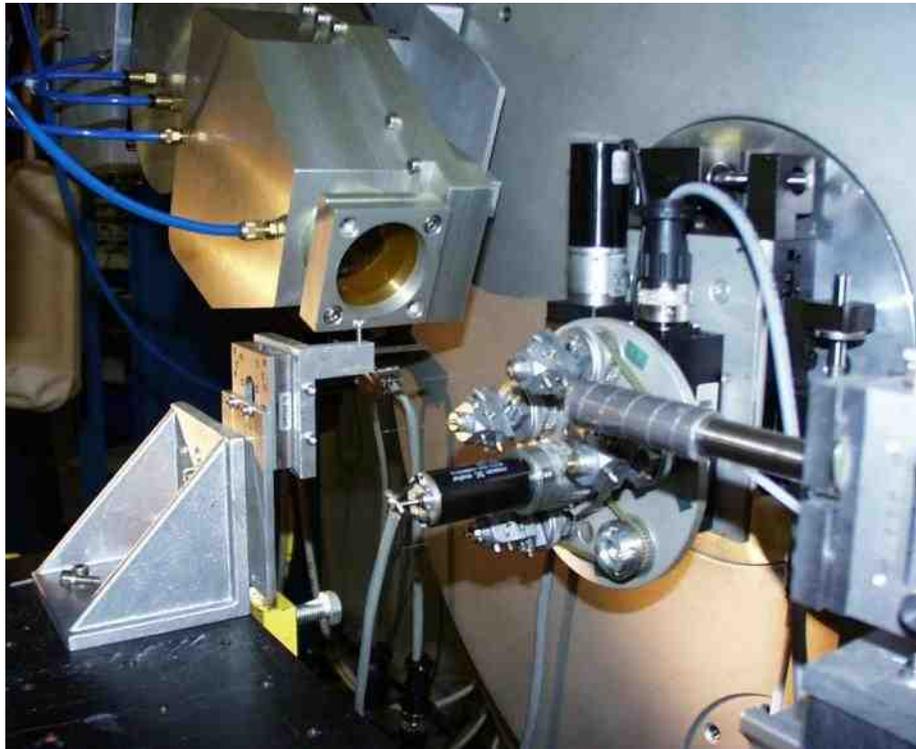
Cerussite PbCO₃

Phosgenite Pb₂Cl₂CO₃

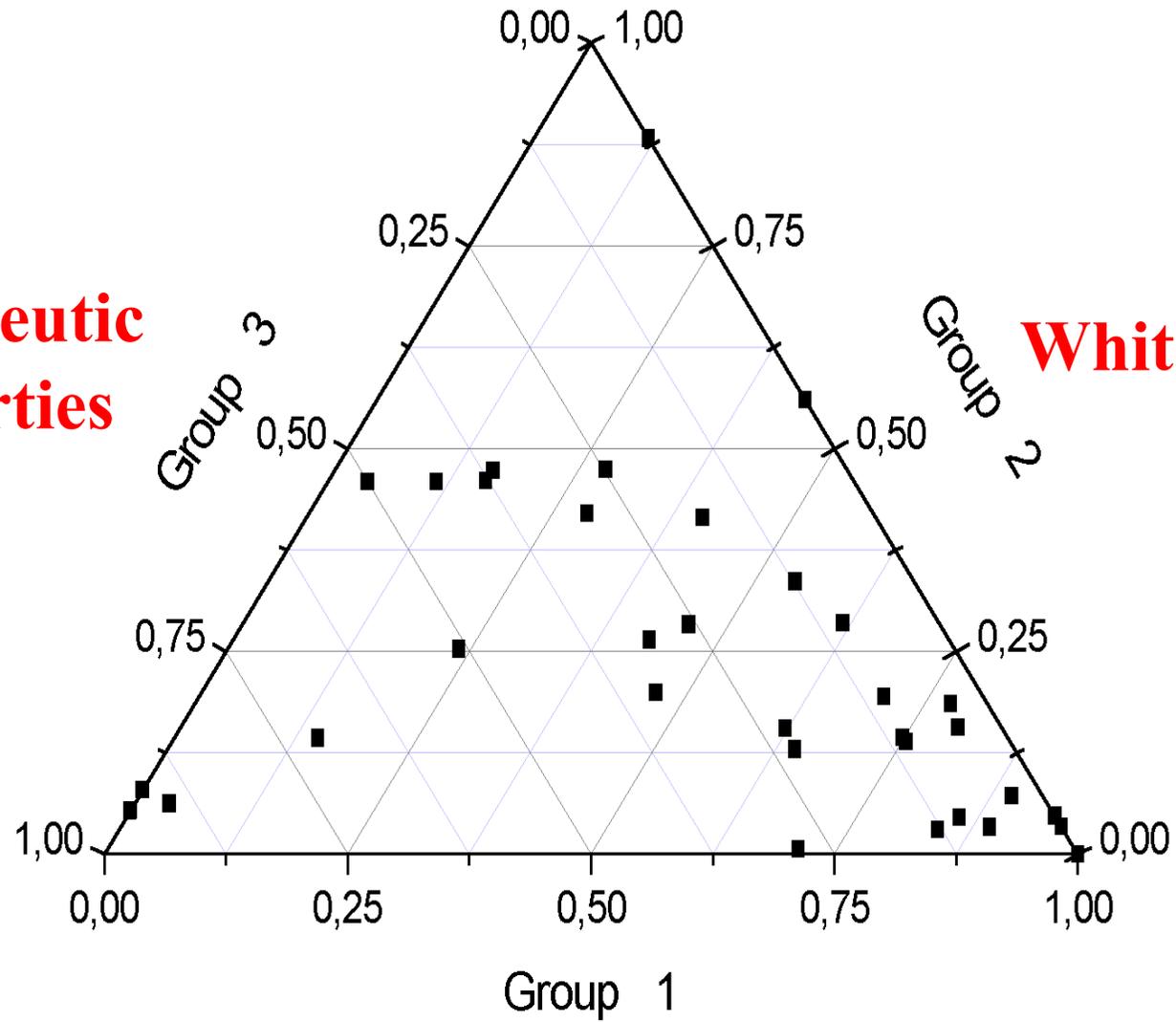
Laurionite PbOHCl

High resolution powder X-ray diffraction

ESRF, BM16 – ID31

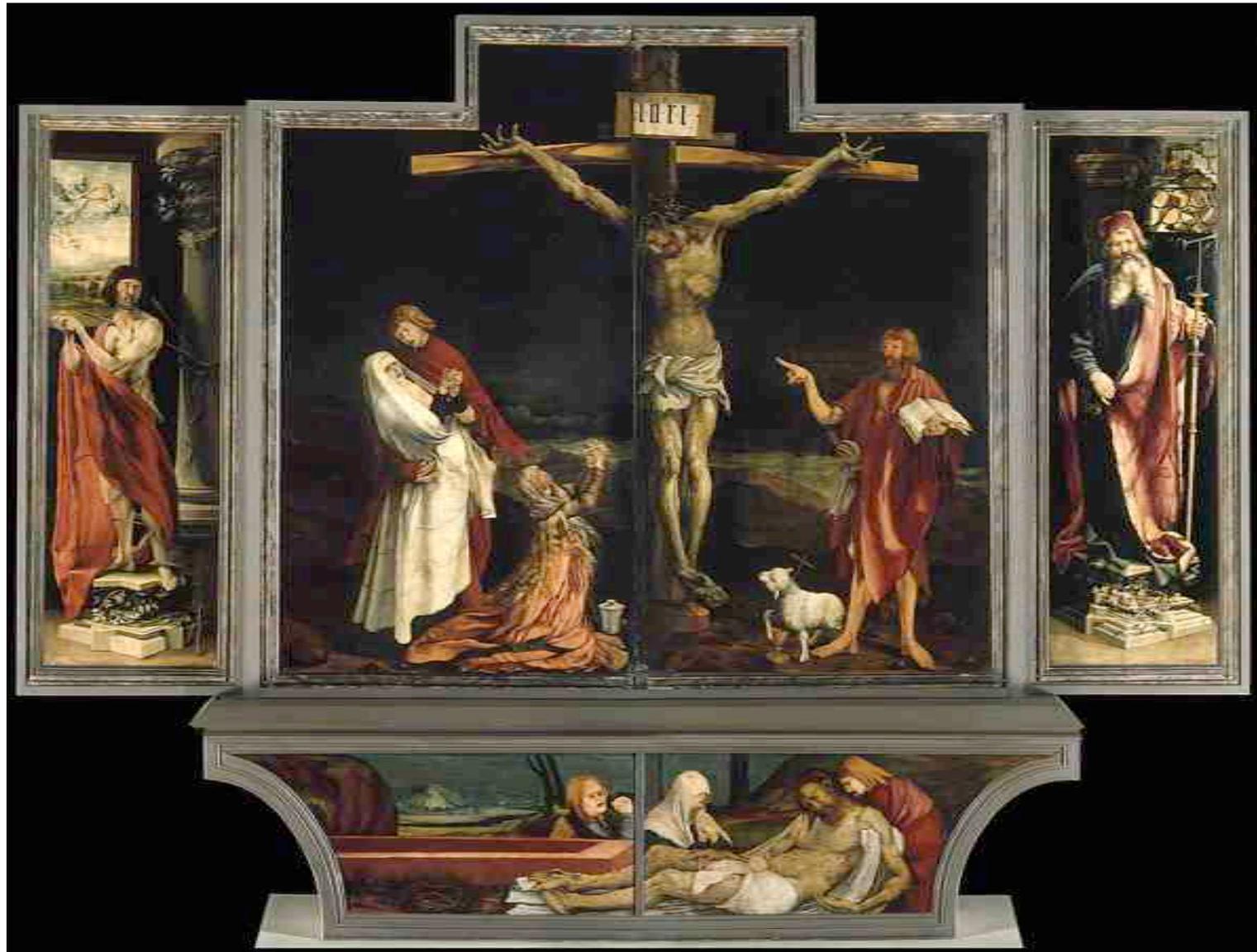


**Therapeutic
properties**



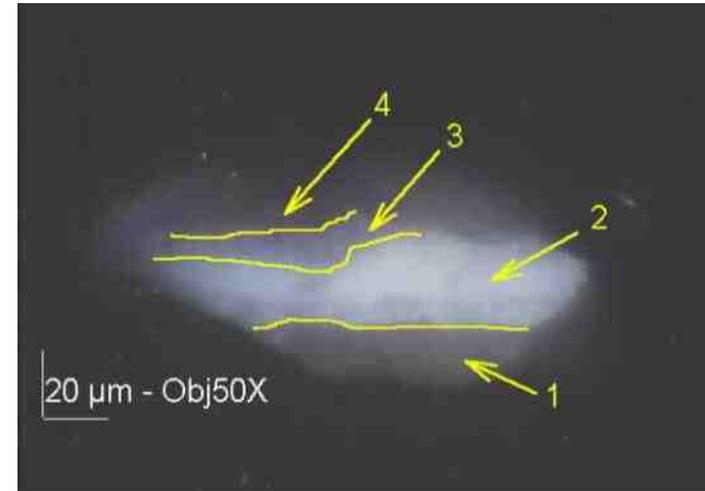
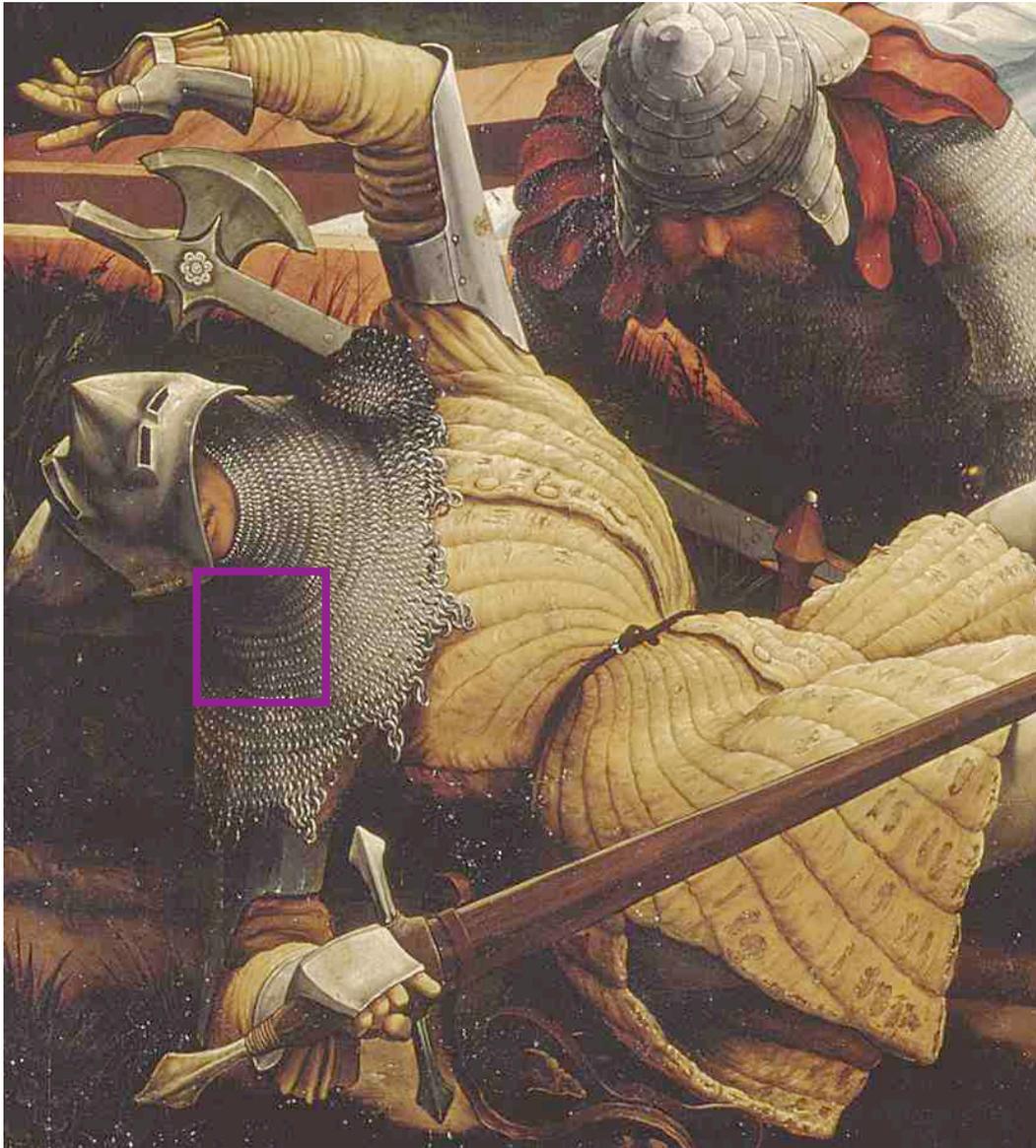
White

Black



Mathias Grünewald
Isenheim Altarpiece (1512- 1515-16), Colmar

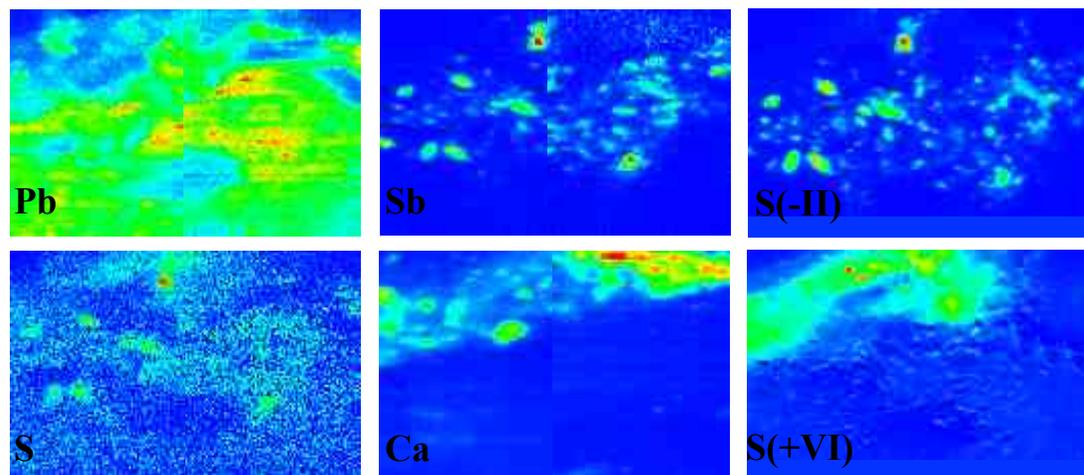
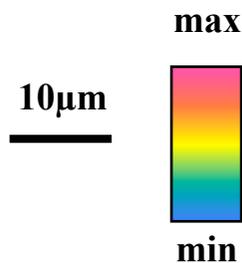
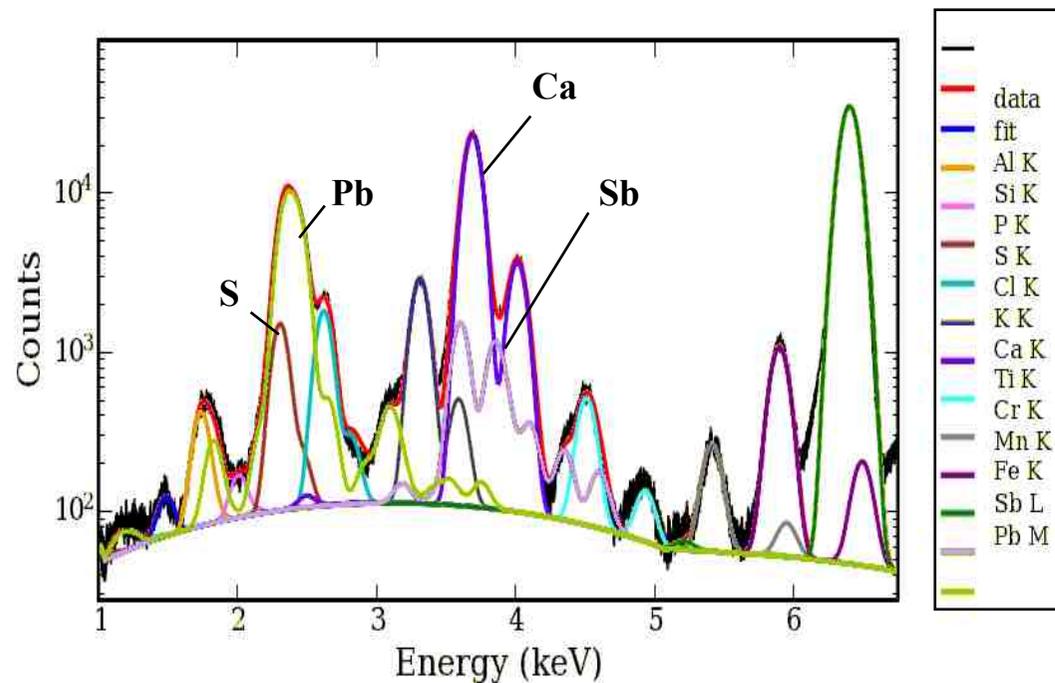
(Analytical Chemistry, 2006 and 2007)



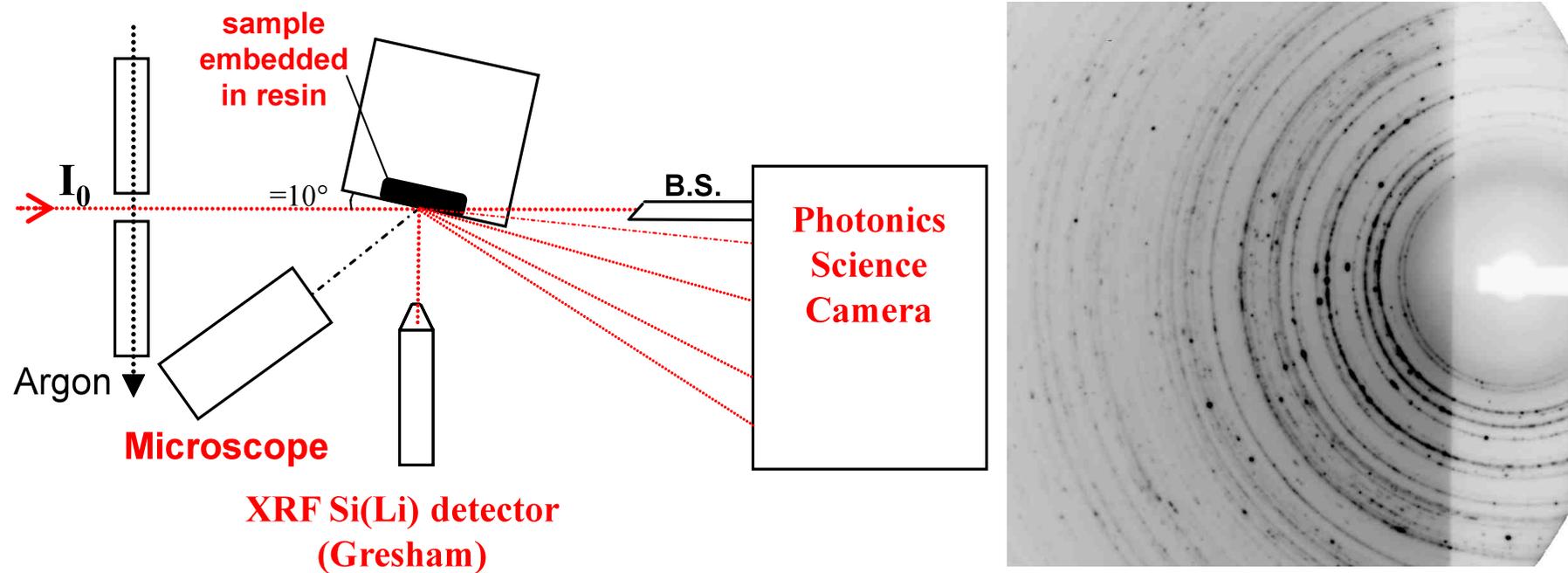
MGN3-Grey
The Resurrection
Issenheim alterpiece

Chemical mapping

M. Cotte, et al., *Anal. Chem.*,
79, 6988-6994 (2007).



μ XRD on painting samples (ESRF, ID22)



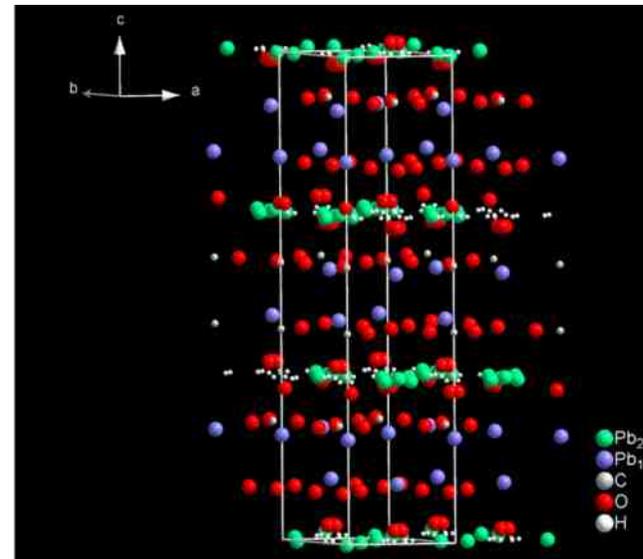
Analyse avec un faisceaux focalisé de $1 \times 3 \mu\text{m}$

Le blanc de plomb

Deux phases minérales composent le blanc de plomb :

- La **cérusite** (PbCO_3) : occurrence importante dans la nature – association à d'autres minéraux notamment de galène (PbS) argentifère
- L'**hydrocérusite** ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$) : rare à l'état naturel

-Autres carbonates de plomb : plumbonacrite $\text{Pb}_5(\text{CO}_3)_3\text{O}(\text{OH})_2$, shannonite $\text{Pb}_2(\text{CO}_3)\text{O}$, *etc.*

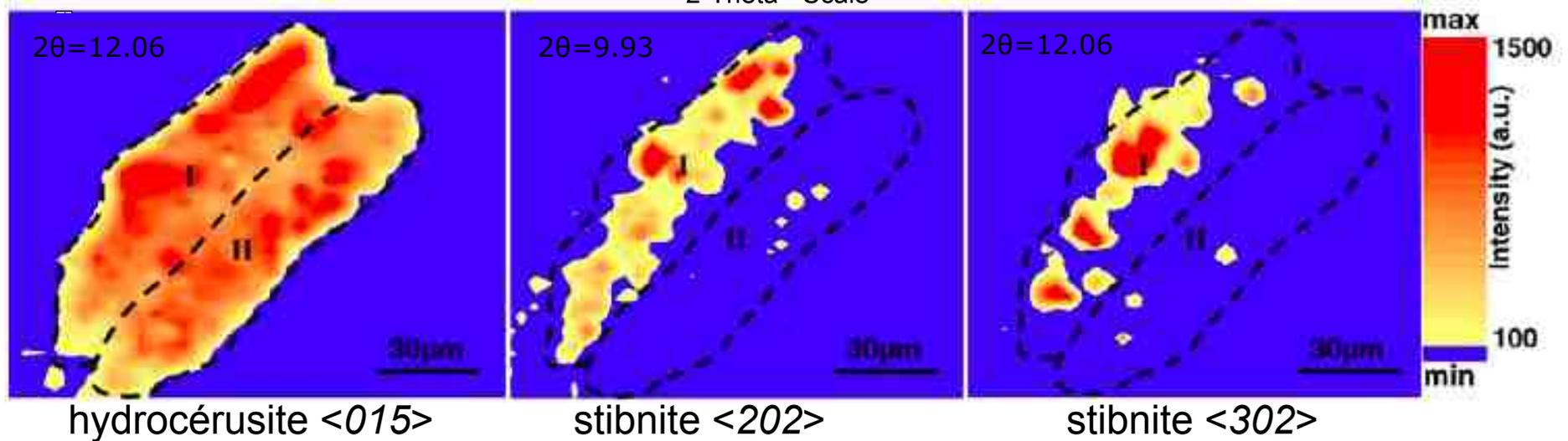
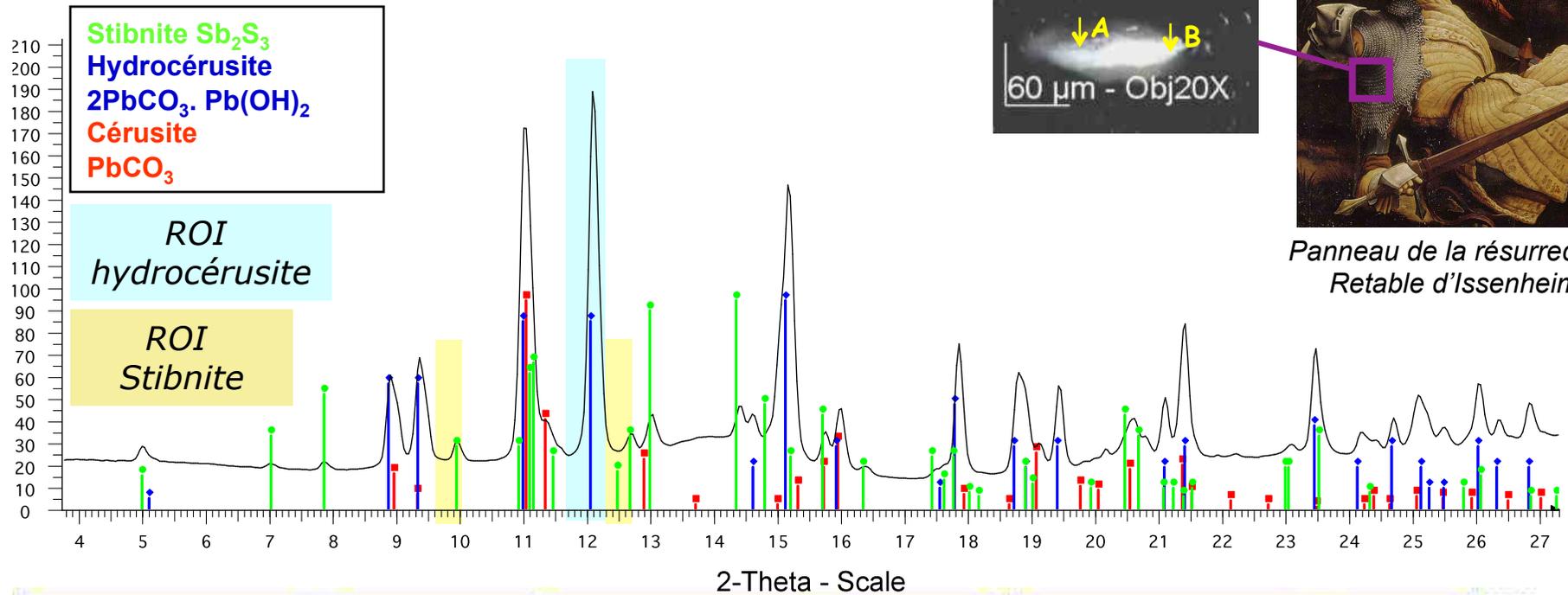


Pline L'Ancien, *Histoire Naturelle* :

« La céruse, provient aussi des ateliers où on travaille le plomb; la plus estimée se fabrique à Rhodes. On la prépare en disposant au-dessus d'un récipient rempli de **vinaigre très fort** des râpures de **plomb** très menues qui, de cette façon, **se dissolvent** et tombent goutte à goutte. Ce qui est tombé dans le vinaigre est **séché, moulu et tamisé**, puis de nouveau on y ajoute du vinaigre, et on fait des pastilles qu'on fait sécher au soleil, en été. »

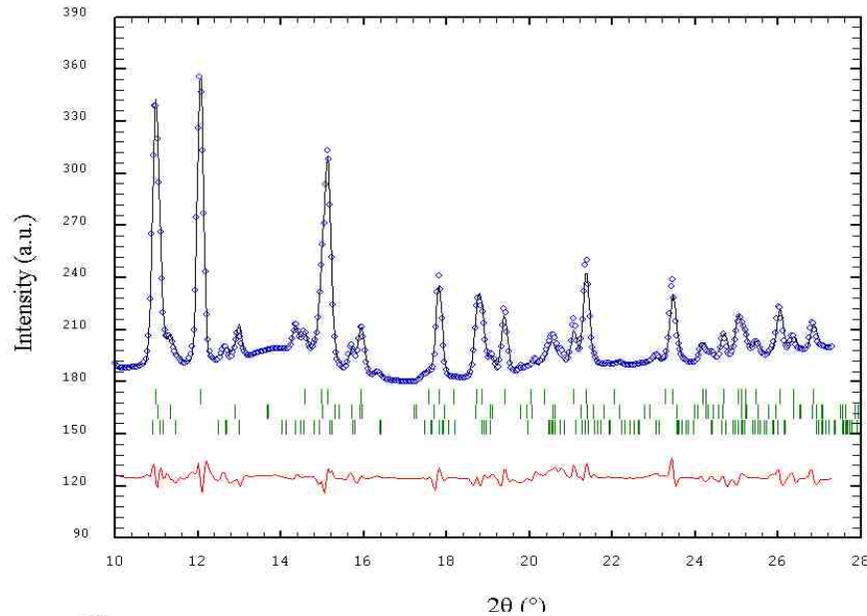


XRD mapping



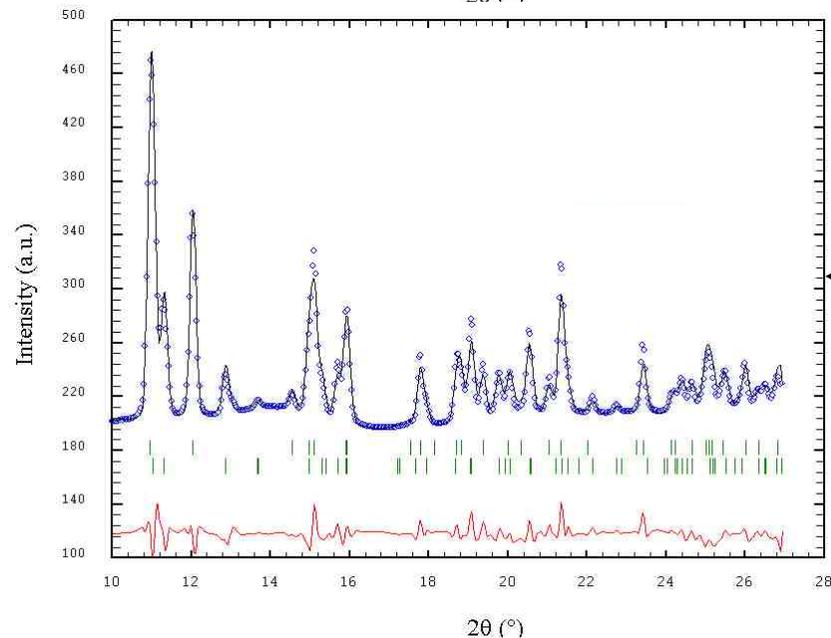
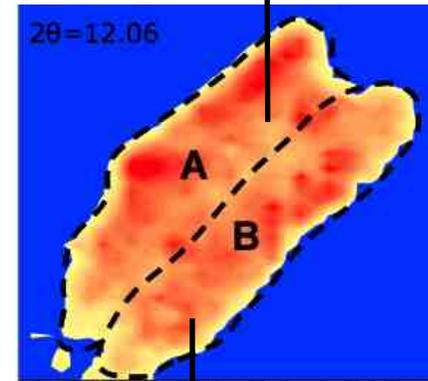
Différences de composition dans la stratigraphie

Résultats quantitatifs: (pourcentage massique)



Couche pigmentaire (I):

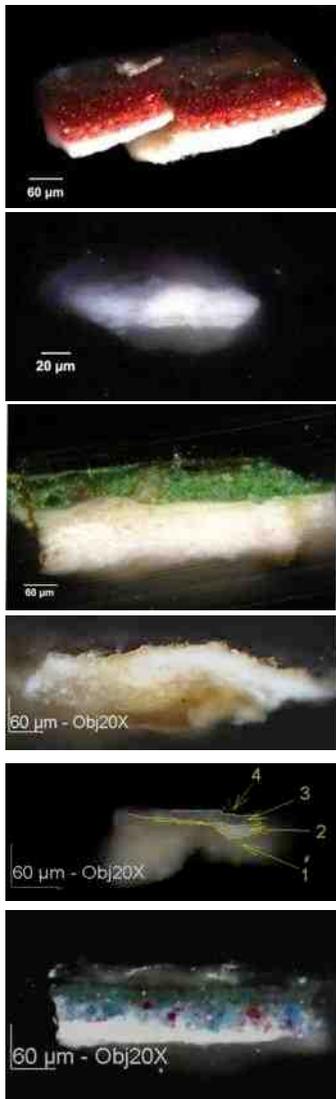
- Hydrocérusite 72%
- Cérusite 17%
- Stibnite (S₂Sb₃) 11%



Couche d'impression (II):

- Hydrocérusite 44%
- Cérusite 56%

Classification du blanc de plomb : à partir de 10 échantillons



Couche pigmentaire

MGN2

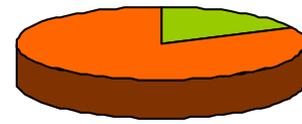
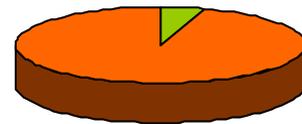
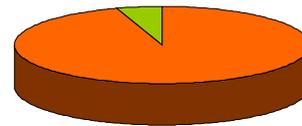
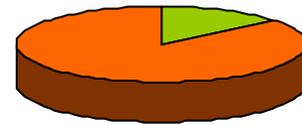
MGN3

MGN7

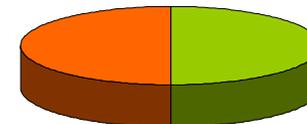
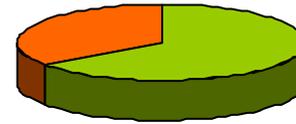
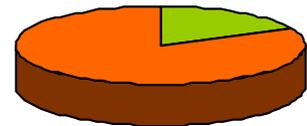
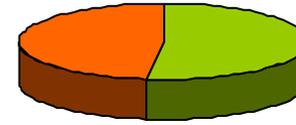
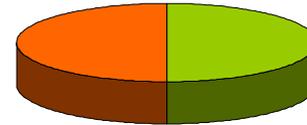
MGN10

G4

MGN12



Couche d'impression



Cérusite

Hydrocérusite

L'usage du blanc de plomb pour la peinture

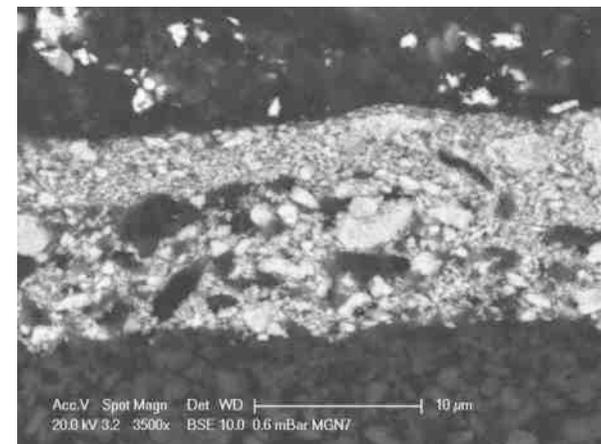
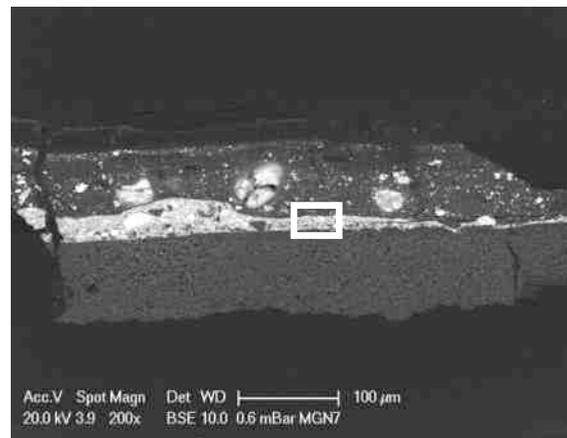
Différents blancs de plomb disponibles sur le marché de Francfort durant cette époque sont décrits :

- Céruse de Venise
- Céruse d'Anvers
- Blanc de plomb ordinaire

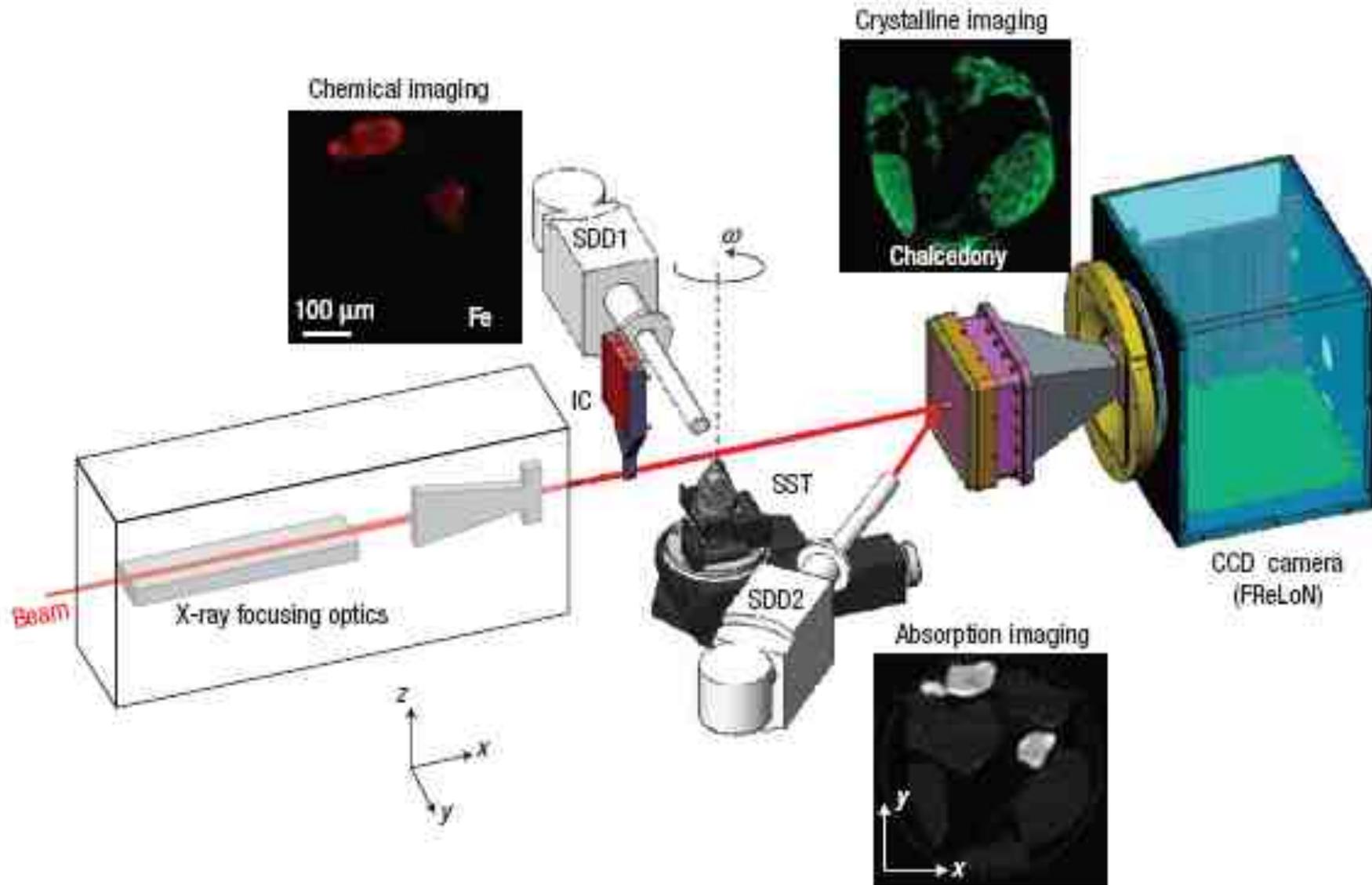


Livres des simples médecines (≈1520)

- Granulométries différentes selon la couche considérée
- Présence de calcite en mélange dans la couche d'impression



μ XRD en tomographie (ESRF, ID22)



P. Bleuet et al., Nature Materials, 2008

Des nouvelles sources intenses



NEWAGLAE



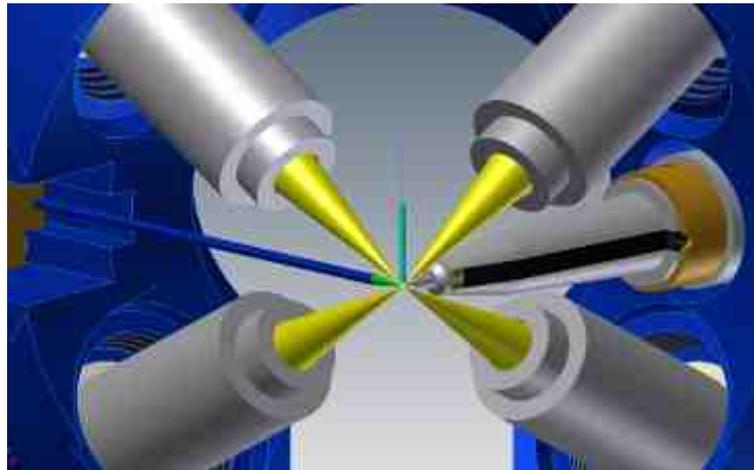
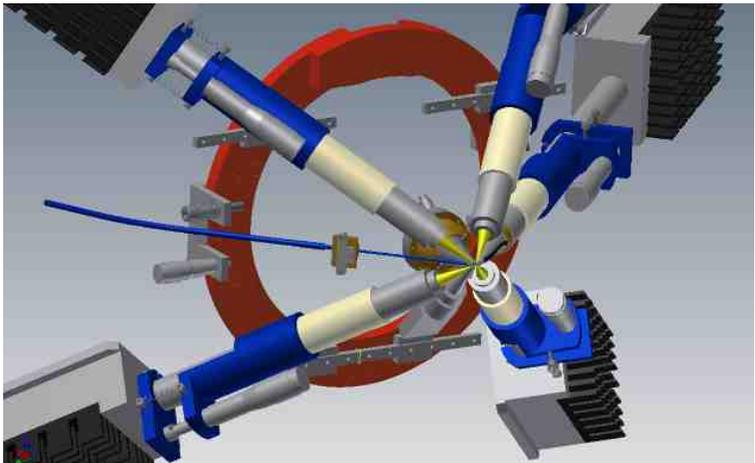
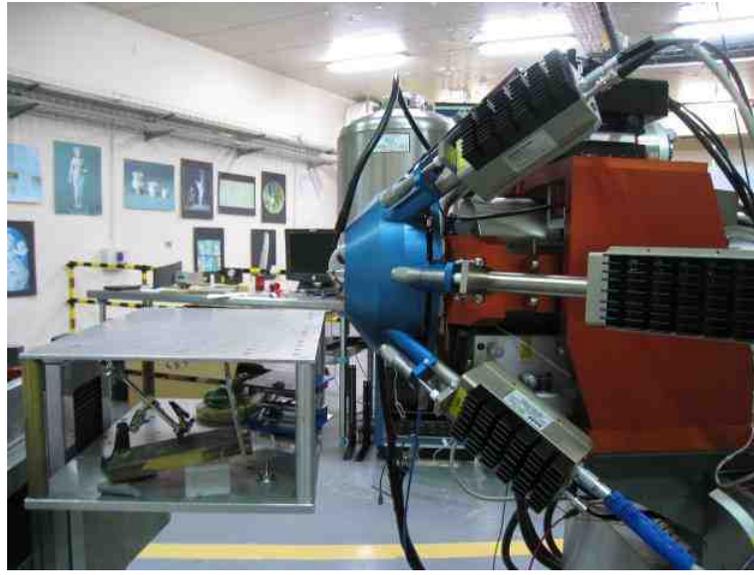
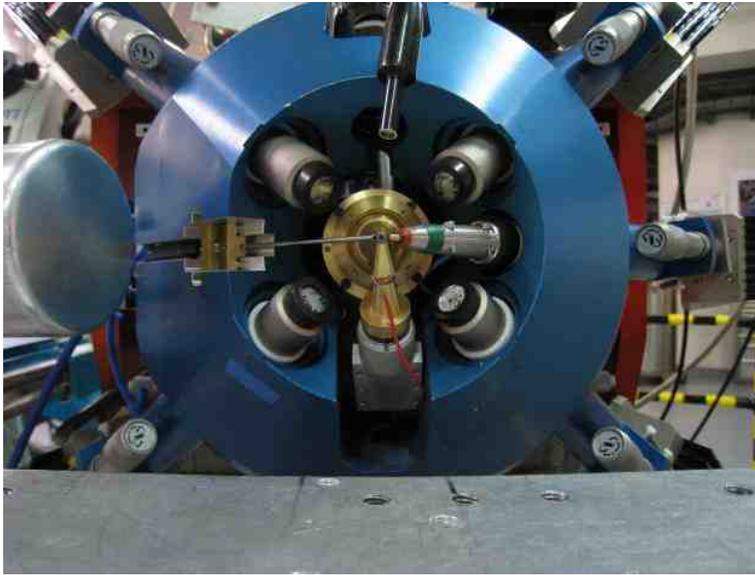
Deux projets

NewAGLAE :

Développement de l'imagerie chimique élémentaire non invasive
Nouvelle optique de faisceau, Résolution 10 μ m, Opérationnel du lundi
matin au vendredi soir, Angle solide de détection amélioré

ThomX :

Faisceau de rayons X produit par effet Compton inverse
10¹¹ – 10¹³ photons/s, 20-80 keV

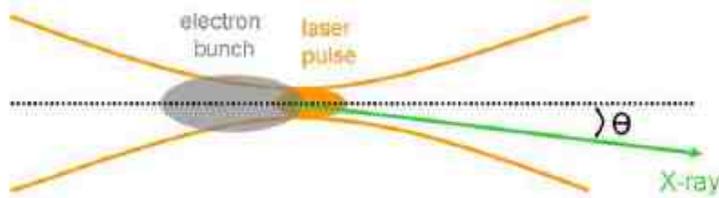


Nouveau système de détection installé sur AGLAE



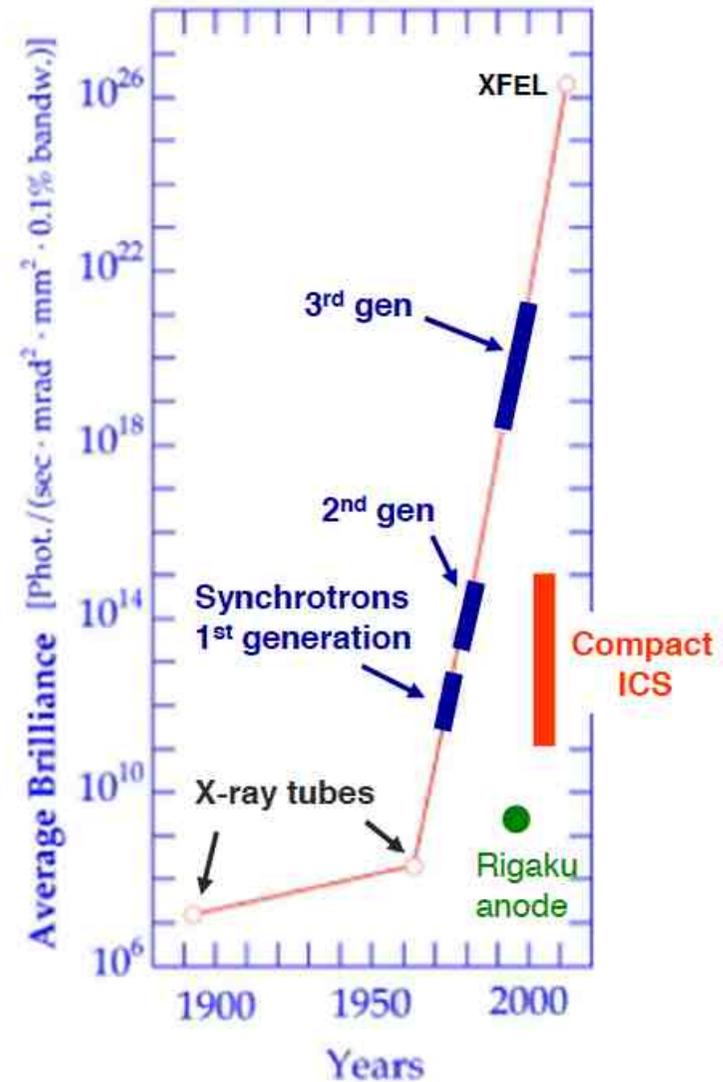
ThomX :

Faisceau de rayons X produit par effet Compton inverse
10¹¹ – 10¹³ photons/s, 20-80 keV



$$E_X \sim \frac{4 \gamma^2 E_{ph}}{1 + \gamma^2 \theta^2}$$

For head-on collisions



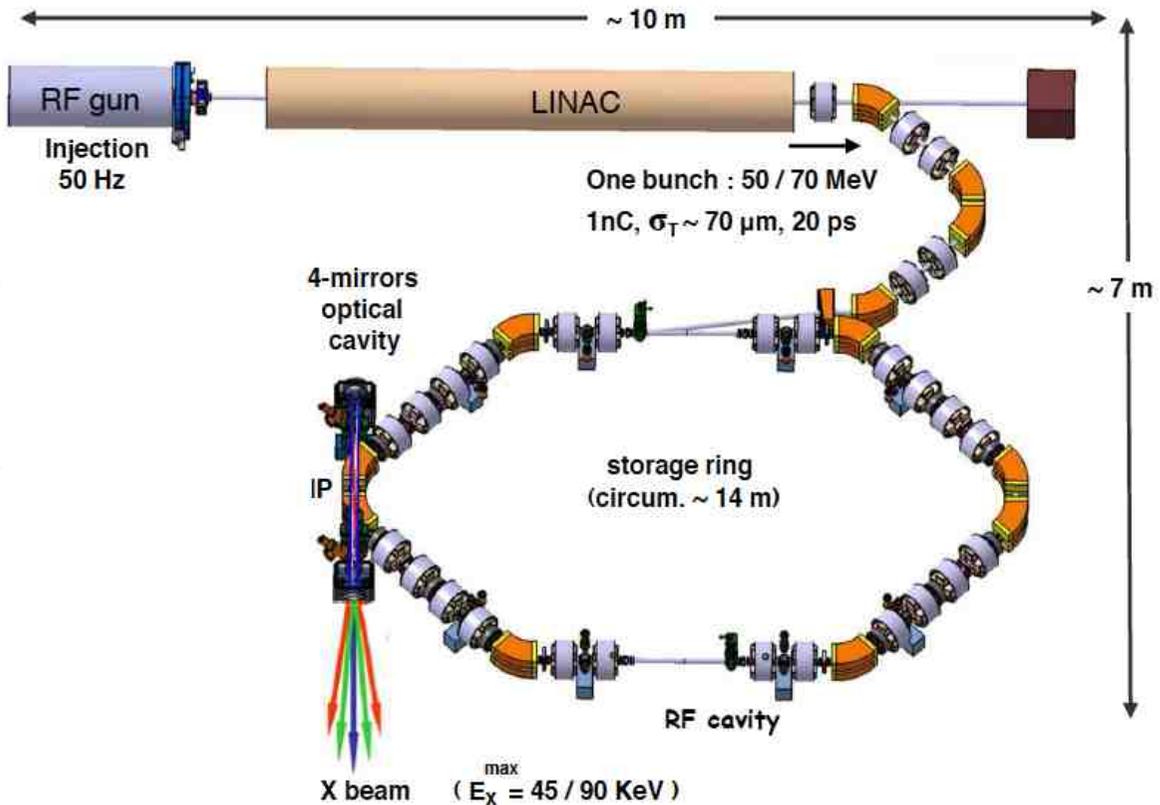


ThomX design

- ▶ 1 nc / bunch , 50 Hz inj. freq.
- ▶ Storage ring, 20 MHz frep

At IP

e- beam size	70 μm
e- beam divergence	few mrad
e- pulse length	5-10 ps



Laser /cavity system :

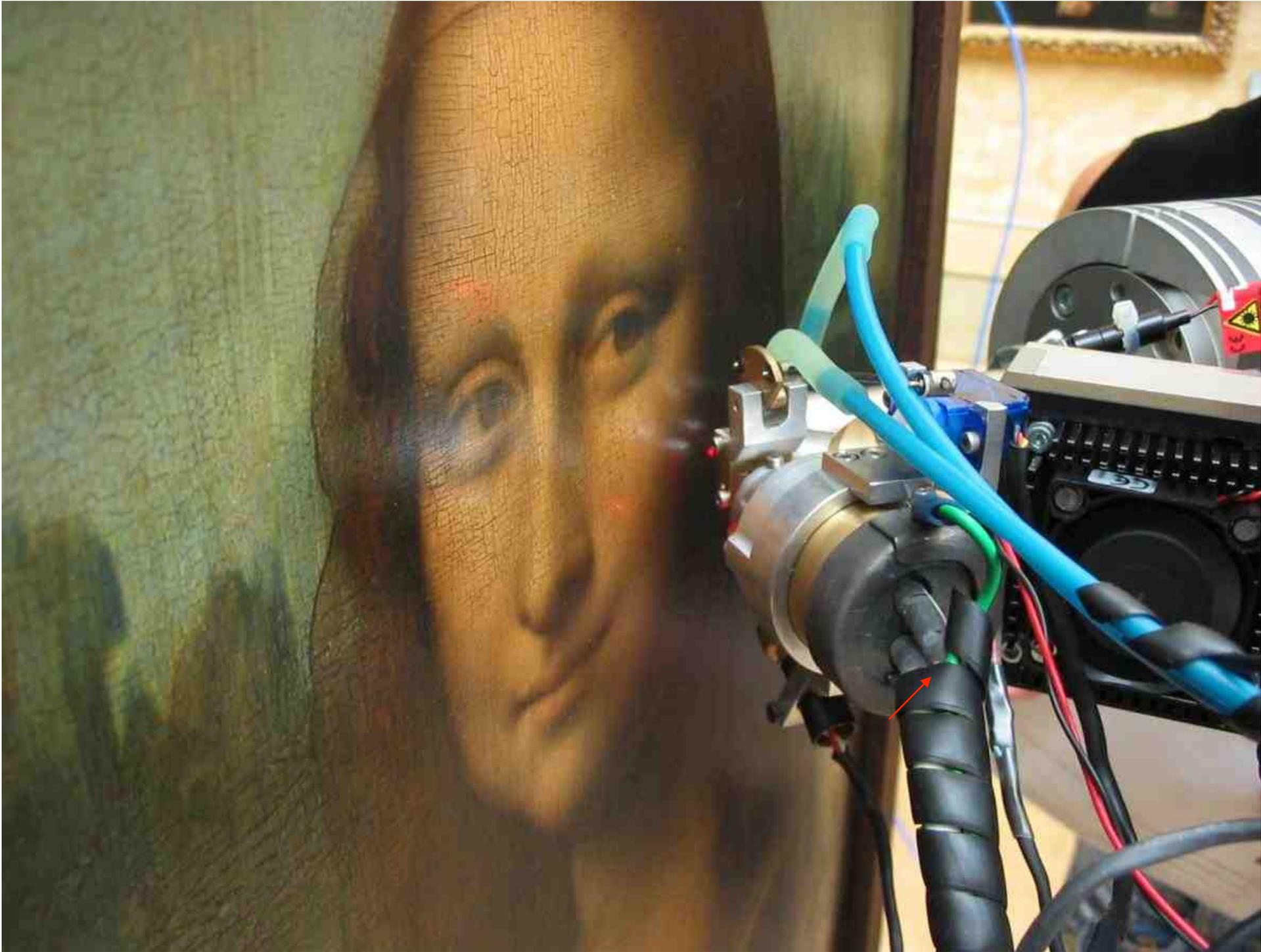
- Laser $\sim 1\text{W}$
- Optical fiber amplification $\sim 100 \text{ W}$
- Optical FP cavity gain 10000
- 1 MW inside cavity

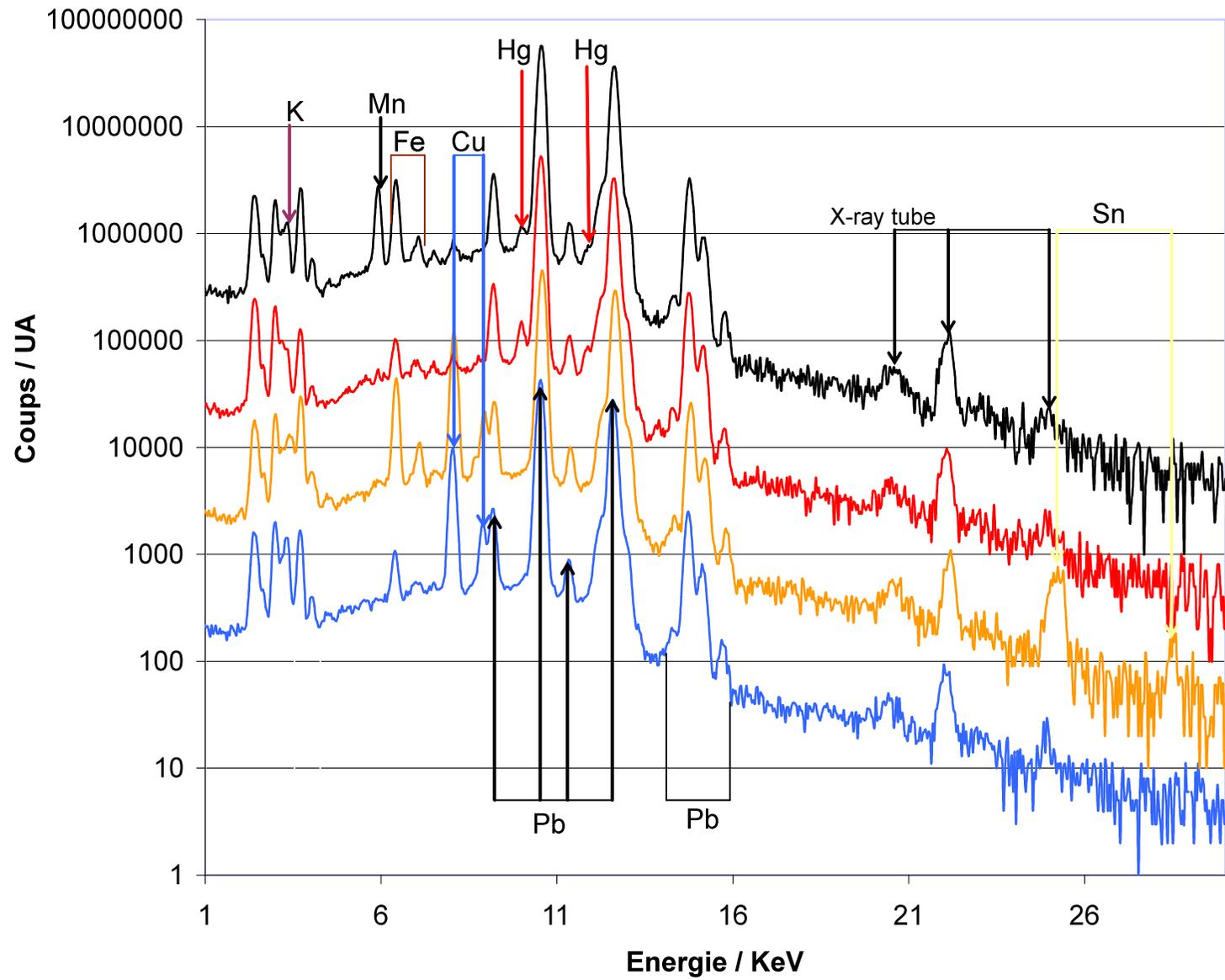
P. Walter, A. Variola, F. Zomer, M. Jacquet, and A. Loulergue. A new high quality X-ray source for Cultural Heritage. *Comptes Rendus de Physique*, 10(7):676–690, SEP 2009.

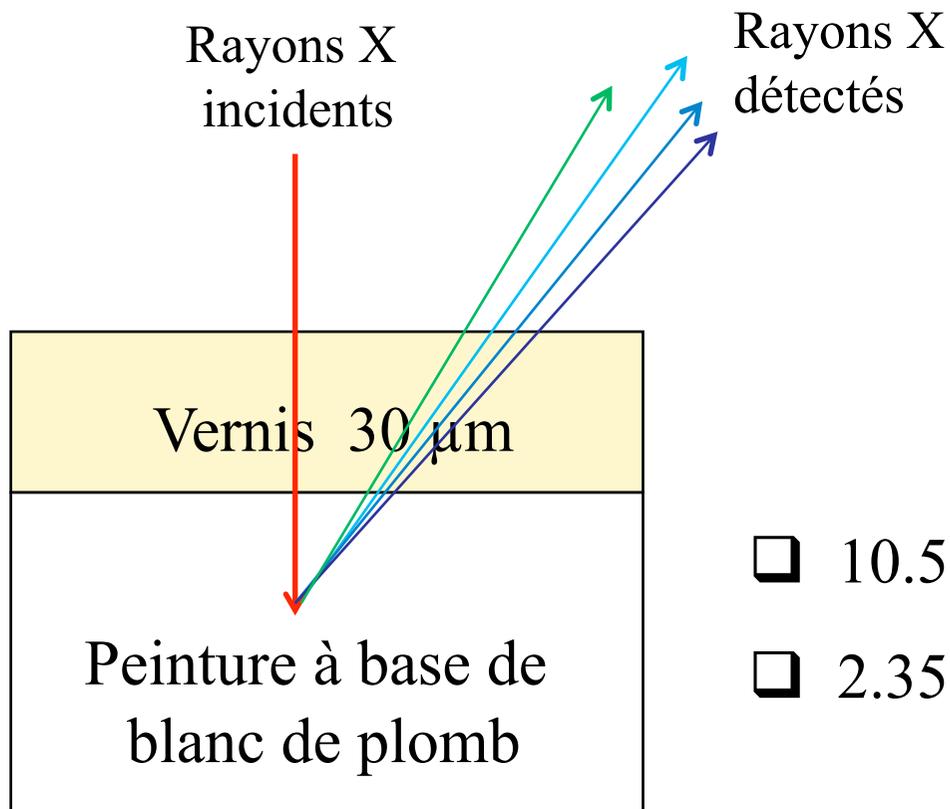
Des sources portables







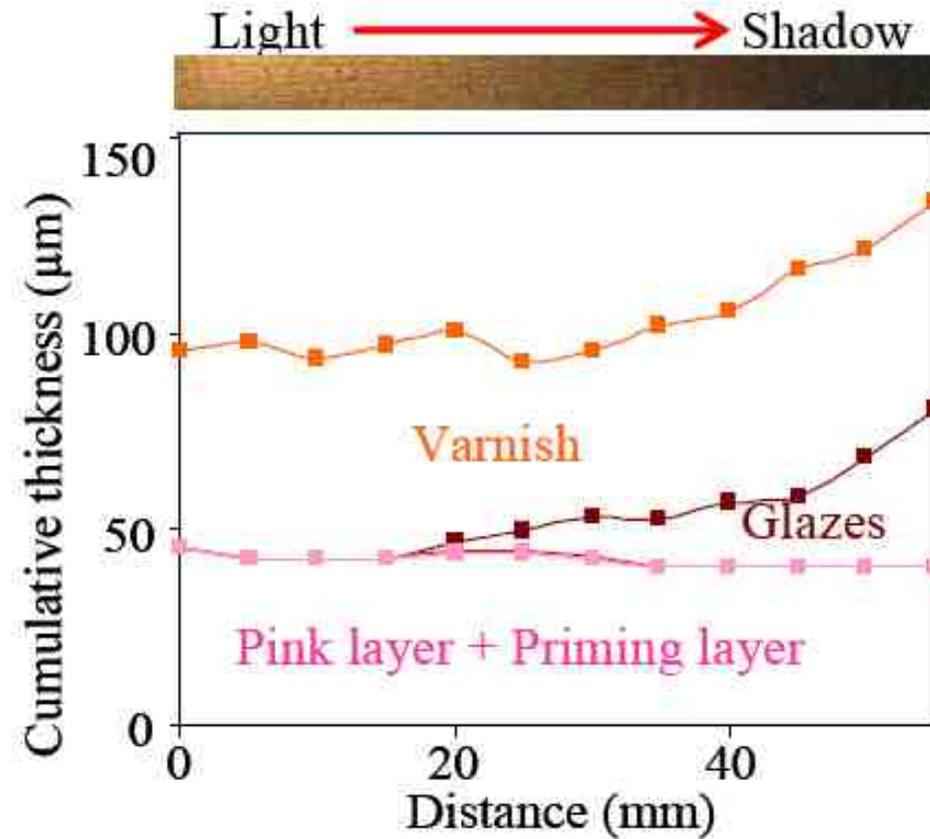
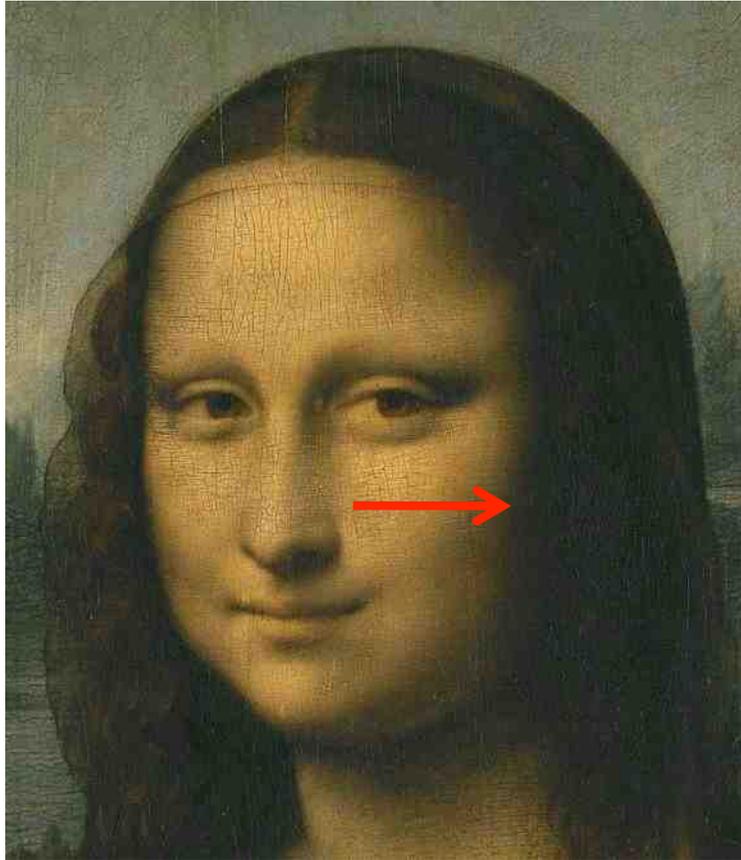




Transmission:

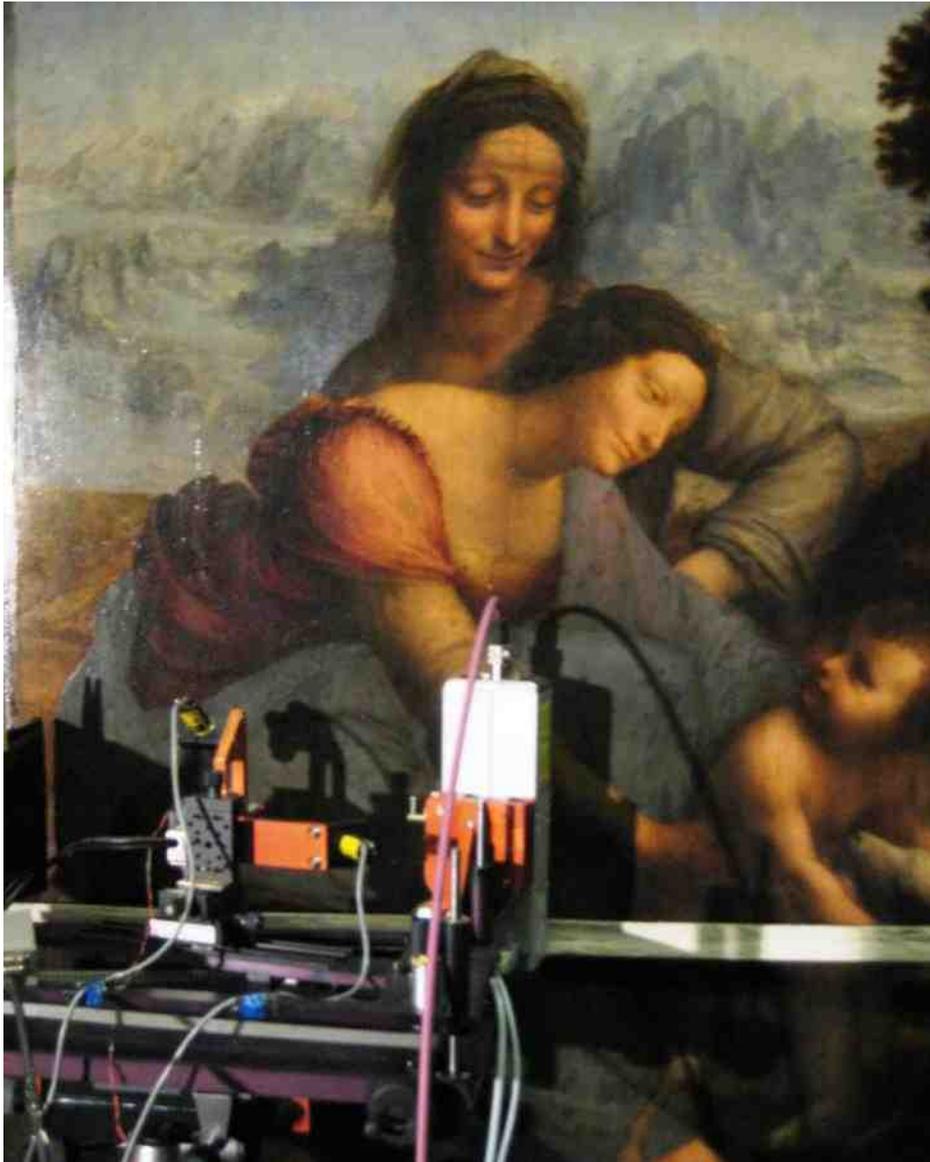
- ☐ 10.55 keV (PbL α) : 99,5%
- ☐ 2.35 keV (PbM) : 58%

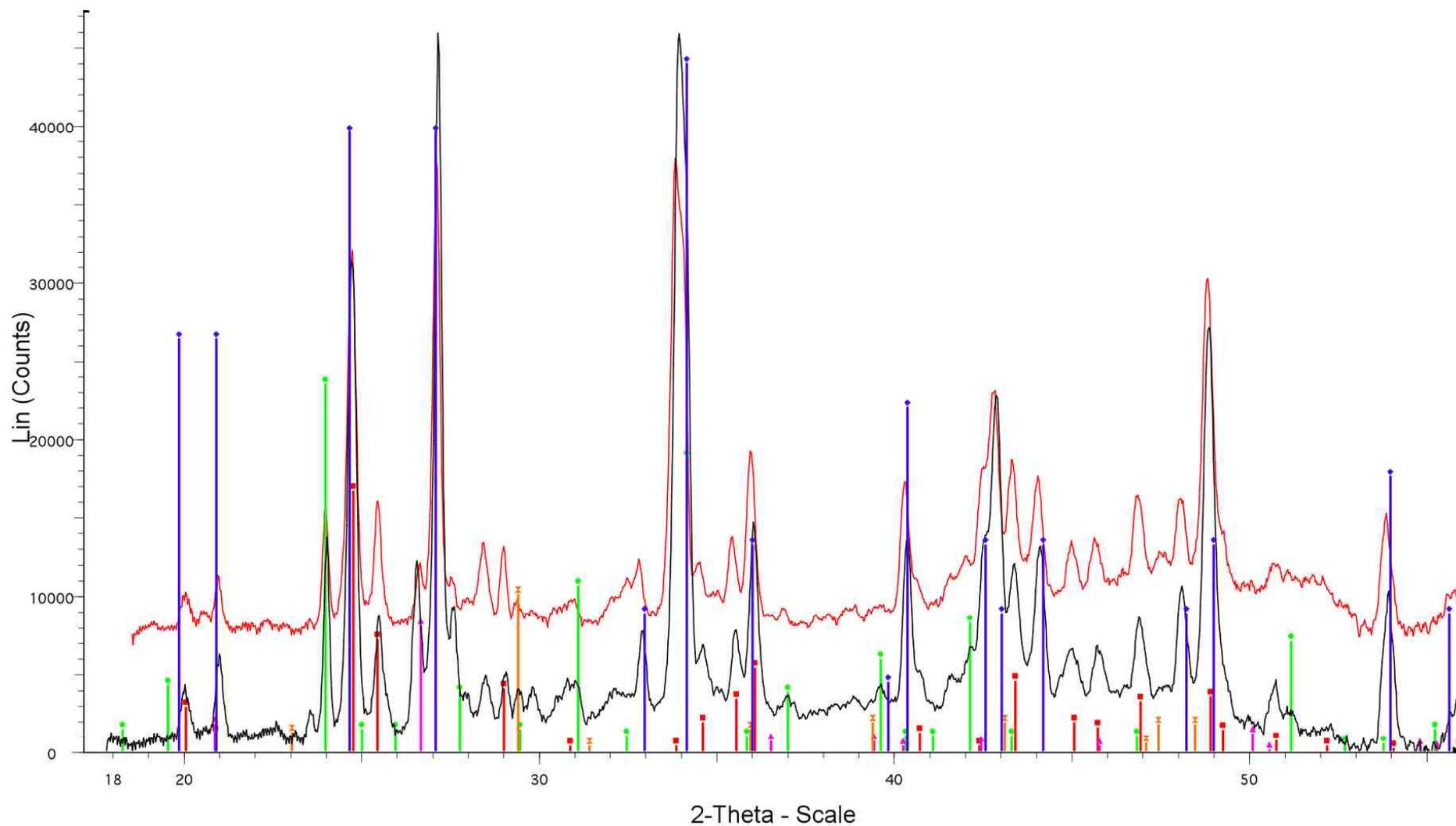
Les rayons X d'énergie différentes sont soumis à une atténuation différente par la couche de vernis.



Elements inorganiques dans le glacis : Fe_2O_3 1 %, MnO_2 1.4 %, *Pb* 5 %

Identification des pigments par diffraction des rayons X





- C:\Data\castingXRD\jacques08\Ste_AnneXRD\BLEU_03.chi - File: BLEU_03.RAW - Type: 2Th/Th locked - 00-035-0586 (*) - Calcite syn - CaCO_3 - Y: 19.01 % - d x by: 1. - WL: 1.54 - 0 - I/Ic PDF 2. - Operations: Displacement -0.341 | Background 0.380,1.000 | Import
- C:\Documents and Settings\microdiff\Mes documents\XRDportabl\Converted from UXD format to RAW for Dif [...] - Operations: Y Scale Add 1000 | Y Scale Add 6601 | Displacement -0.333 | Background 0.676,1.000 | Import
- 00-005-0417 (I) - Cerussite syn - PbCO_3 - Y: 31.50 % - d x by: 1. - WL: 1.54 - 0 -
- 00-013-0131 (I) - Hydrocerussite syn - $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ - Y: 83.24 % - d x by: 1. - WL: 1.54 - 0 -
- 00-017-0749 (N) - Lazurite - $(\text{Na,Ca})_8(\text{AlSiO}_4)_6(\text{S},\text{SO}_4,\text{Cl})_x$ - Y: 44.41 % - d x by: 1. - WL: 1.54 - 0 -
- 00-033-1161 (*) - Quartz syn - SiO_2 - Y: 15.17 % - d x by: 1. - WL: 1.54 - 0 - I/Ic PDF 3.6 -



Sainte Anne, la Vierge et l'Enfant



Annonciation



Vierge aux rochers



*Dame de la cour de Milan
(Belle Ferronière)*



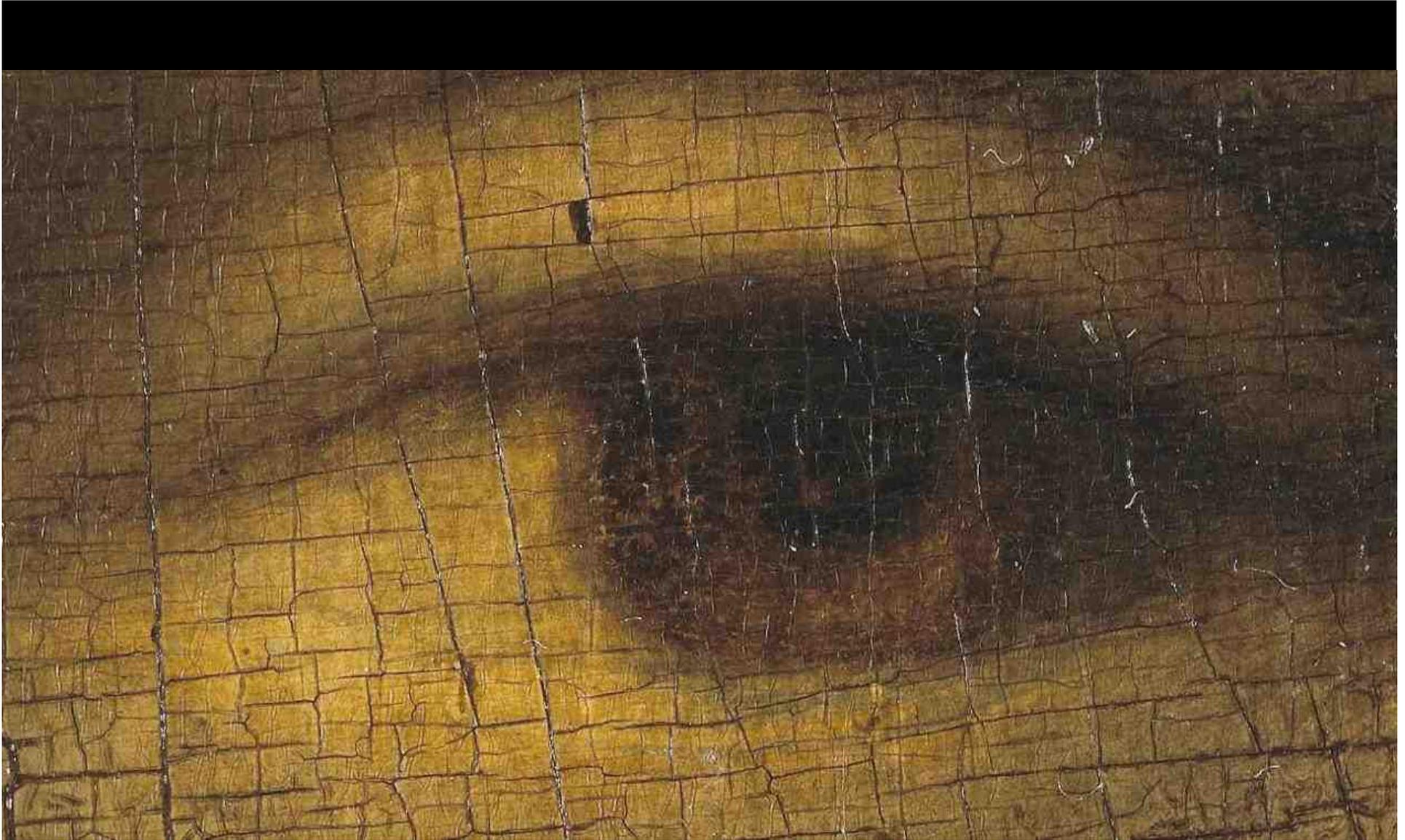
La Joconde



Saint Jean-Baptiste



Bacchus (atelier de Léonard)



Merci de votre attention !