

Physique/Physique appliquée

Transfert de nickel, de cuivre et de zinc lors de la manipulation de pièces de monnaie : le cas du dirham marocain

Paul-Guy Fournier ^{a,*}, Alain Nourtier ^b, Mohammed Monkade ^{a,c}, Khalid Berrada ^{a,d},
Hichame Boughaleb ^{a,c}, Abdelkader Outzourhit ^d, Rémy Pichon ^e, Christian Haut ^f,
Thomas Govers ^{a,g}

^a Laboratoire de spectroscopie de translation des interactions moléculaires, Université Paris-Sud, bâtiment 478, 91405 Orsay cedex, France

^b Laboratoire de physique des solides, Université Paris-Sud, bâtiment 510, 91405 Orsay cedex, France

^c Département de physique, Faculté des sciences, Université Chouaib-Doukkali, El Jadida, Maroc

^d UFR-MEC Faculté des sciences Semlalia, Université Cadi-Ayyad, B.P. 2390, Marrakech, Maroc

^e Laboratoire de géochimie, Université Paris-Sud, bâtiment 504, 91405 Orsay cedex, France

^f ICMMO, physico-chimie des solides, Université Paris-Sud, bâtiment 478, 91405 Orsay cedex, France

^g Aecono Consulting, 59, rue de Prony, 75017 Paris, France

Reçu le 1^{er} janvier 2006 ; accepté après révision le 21 mars 2006

Disponible sur Internet le 2 mai 2006

Présenté par Jacques Friedel

Résumé

Le Maroc utilise depuis des décennies des pièces d'un dirham en nickel pur ou en cupronickel. Les résultats de pesées sur un échantillon de 401 pièces confirment que le cupronickel s'use plus vite et révèlent l'importance particulière du frai du dirham. Des études au microscope électronique à balayage et des analyses quantitatives par ICP montrent que le métal labile est principalement formé de copeaux, le plus souvent en cupronickel, produits par le frottement des monnaies entre elles. Secondairement les pièces présentent des résidus de sueur avec du cuivre dissout. La quantité de nickel labile sur une pièce, entre 4,8 et 33 µg, tout comme la quantité de nickel transférée aux doigts par la manipulation d'une pièce, entre 1,7 à 5,4 µg, est fortement corrélée au degré d'usure. On montre que la mesure du nickel labile est un test simple et fiable de la contamination par les monnaies. **Pour citer cet article : P.-G. Fournier et al., C. R. Physique 7 (2006).**

© 2006 Académie des sciences. Publié par Elsevier SAS. Tous droits réservés.

Abstract

Transfer of nickel, copper and zinc during coin handling: the case of the Moroccan dirham. When the euro was introduced, the fact that some coins contain nickel, which is known to be an allergen, gave rise to controversy. More generally, this raises the question of metal transfer from coins to skin. Morocco has used for decades one-dirham coins made of pure or alloyed nickel. Studying their wear, the labile metal on their surface and the transfer to fingers in handling may therefore be especially instructive. Weighing statistics for a sample of 401 coins confirm that cupronickel coins wear out more quickly than pure nickel coins and reveal that the dirham suffers a much stronger wear than other currencies for which wear statistics are available. SEM studies supplemented by ICP quantitative analyses show that the labile metal is mainly made up of chips, even after many handlings. These chips are often cupronickel, even on pure nickel coins, which shows that they are produced by the friction of coins against

* Auteur correspondant.

Adresse e-mail : paul-guy.fournier@stim.u-psud.fr (P.-G. Fournier).

one another. Secondly, the surface of coins presents sweat residue with an important proportion of copper and a little nickel, which confirms that sweat dissolves surface copper. Depending on the alloy and date, coins have between 20 and 140 μg of labile copper and nickel, with a content of one quarter of nickel on cupronickel coins and about one half on pure nickel coins. The most worn cupronickel coins are the coins that present the largest amount of labile metal, and even labile nickel. In our experiments, the metal transfer to fingers when a cupronickel coin is handled for the first time represents between 4 and 9% of the labile metal and 0.05% of the annual wear. A simple and reliable test of nickel contamination consists in measuring the labile nickel. **To cite this article:** P.-G. Fournier et al., C. R. Physique 7 (2006).

© 2006 Académie des sciences. Publié par Elsevier SAS. Tous droits réservés.

Mots-clés : Allergie de contact ; Monnaie ; Nickel ; Alliage ; Manipulation ; ICP ; MEB

Keywords : Contact allergy ; Coin ; Nickel ; Alloy ; Handling ; ICP ; SEM

1. Introduction

Depuis que l'or n'est plus utilisé dans les monnaies courantes, les instituts d'émission sont à la recherche du meilleur compromis entre les exigences de résistance à la corrosion et à l'usure, de qualité d'aspect, de facilité de mise en œuvre et de recyclage, de coût et d'innocuité. Le nickel, introduit dans les monnaies par la Suisse en 1850, est largement utilisé, pur ou allié [1]. Sur le plan toxicologique, le risque le plus fréquent du nickel dans la population générale est la dermatite allergique de contact [2]. La sensibilité au nickel augmente avec l'exposition. Elle peut atteindre le tiers de la population dans le principal groupe à risque, à savoir les femmes portant ou ayant porté contre la peau des objets nickelés (bijoux, boutons, etc.). Une directive européenne de 1994 interdit la production pour le marché tant intérieur qu'extérieur de tout objet destiné à rester au contact prolongé de la peau s'il libère plus de 0,5 μg de nickel par cm^2 et par semaine dans les conditions du test normalisé EN1811 consistant à tremper l'objet dans de la sueur artificielle. La corrosion par la sueur artificielle du nickel et de nombre de ses alliages est connue [3] et les objets qui en sont revêtus dépassent souvent le seuil de 0,5 μg . C'est en particulier le cas des anciennes pièces en nickel d'un franc français et des pièces à surface bimétallique d'un ou deux euros [4,5]. Appliquées en permanence sur la peau, les pièces nickelées provoquent des allergies [5,6]. Lors de l'introduction de l'euro, certains ont mis ces faits en avant, soit pour mettre en cause l'alliage choisi, soit pour dénoncer toute utilisation du nickel. Nous avons eu l'occasion d'évoquer ces polémiques [7–11]. Elles se sont un peu atténuées. Le débat scientifique se poursuit [7–17].

Le processus qui mène à une contamination ne se réduit pas à la mise en contact d'une pièce avec la peau. Le premier point à élucider est la forme physico-chimique sous laquelle du métal est libéré. Nous verrons que les pièces présentent ordinairement à leur surface du métal labile (c'est-à-dire facilement transférable) sous forme de particules métalliques et de sels. Nous quantifierons ce métal labile. Le second point est l'efficacité du transfert à la peau. Des expériences de manipulation nous permettront de l'évaluer. Le dernier point, qui ne sera pas étudié ici, est celui du devenir des métaux après leur transfert à la peau.

Après avoir abordé ces questions dans le cas de l'euro [7–11], nous considérons le cas des pièces marocaines d'un dirham. Introduites en 1965, elles présentent pour cette étude deux avantages :

- elles ont la particularité de circuler sous deux formes métalliques, nickel (de 1965 à 1969) et cupronickel (à partir de 1974), ce qui permet des comparaisons ;
- les pièces usées restent en circulation, ce qui permet d'étudier l'usure due à leur circulation et de la comparer au métal labile et au métal transféré.

2. Echantillon et méthodes expérimentales

Notre échantillon comporte 401 pièces d'un dirham de différents millésimes collectées en 2002 et 2003 chez des commerçants dans différentes régions du Maroc, à la ville et à la campagne. Par ailleurs Bank Al Maghrib nous a fourni des dirhams neufs des millésimes 1987 et 2002, ainsi que des flans (disques destinés à la frappe). Enfin la comparaison a été faite avec des pièces d'un euro et d'un franc français. Le Tableau 1 donne les caractéristiques nominales de ces pièces.

La pesée des dirhams neufs et usagés a permis de déterminer leur frai.

Tableau 1
Caractéristiques nominales des pièces étudiées

Dénomination	Aspect	Composition en surface %	Diamètre en mm
1 DH 1965, 1968 et 1969	blanc	Ni100	24
1 DH 1974, 1987 et 2002	blanc	Cu75 Ni25	24
1 € couronne/cœur	Jaune/blanc	Cu75 Zn20 Ni5 / Cu75 Ni25	23,25
1 FF	blanc	Ni100	24

La composition originelle des dirhams en cupronickel a été contrôlée. En volume, elle l'a été par spectroscopie d'émission optique (ICP–OES : Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy). La surface des pièces et des flans a été analysée au microscope électronique à balayage (MEB). Celui-ci a aussi servi à observer et analyser le dépôt sur les pièces qu'on prélève au moyen d'un ruban adhésif conducteur.

L'analyse quantitative du métal labile et du métal transféré aux doigts a été faite sur trois éléments, le zinc, le cuivre et le nickel. Pour cela, on a essuyé les pièces ou les doigts avec une lingette dont on a ensuite analysé le contenu. Les lingettes utilisées sont des articles de consommation courante destinés au nettoyage de la peau des bébés. Elles sont en fibres de cellulose, légèrement humides et contiennent de la lanoline et de l'EDTA, un complexant des métaux. Après utilisation, chaque lingette est immergée dans 100 ml d'une solution d'acide chlorhydrique de pH 2 pendant au moins 24 heures à 25 °C. Puis la solution est analysée par ICP–OES. La même analyse est effectuée avec une lingette propre et les quantités de métaux obtenues déduites des résultats finaux. On a aussi vérifié qu'un second essuyage avec une autre lingette juste après le premier n'augmentait pas significativement les quantités obtenues.

Sept opérateurs ont participé aux expériences de maniement de pièces. Tous étaient adultes, masculins et universitaires, l'objectif, à cette étape de l'étude, étant de minorer les différences individuelles. Trois des doigts de leur main droite, le pouce, l'index et le majeur, ont été préalablement nettoyés avec une lingette dont on a analysé le contenu afin d'avoir une idée de la contamination courante des doigts. Les résultats vont de 0 à 60 µg pour le zinc, de 3 à 30 µg pour le cuivre et de 1 à 11 µg pour le nickel, en accord avec des évaluations antérieures [7,8]. A titre de comparaison l'apport alimentaire quotidien est de quelques milligrammes pour le zinc et le cuivre et environ un demi-milligramme pour le nickel.

3. Le frai

Disposant de pièces émises sur une période de 37 ans, on peut étudier leur frai, usure due à la circulation, de façon historique. Les pièces neuves de 1987 et les flans ont une masse moyenne de 6 g avec une tolérance de 0,08 g et un écart-type de 0,045 g. Les pièces anciennes avaient la même masse moyenne lors de leur mise en circulation, comme l'imposent les normes des instituts d'émission et comme nous avons pu le vérifier par la pesée de pièces de collection. Le Tableau 2 fait la synthèse des pesées de pièces usagées selon leur millésime. Pour calculer la perte annuelle, on a supposé que les pièces d'un millésime donné étaient mises en circulation à flux constant entre ce millésime et le suivant ou, pour les pièces de 1987, entre ce millésime et l'année de la collecte. Ce point est confirmé par les statistiques de Bank Al Maghrib [18].

On remarque que les pièces en cupronickel (1974 et 1987) s'usent plus vite que les pièces en nickel pur (1965 à 1969). Ce comportement n'est pas propre au dirham [1,19]. Le rapport des vitesses est ici proche de 2, mais, pour

Tableau 2
Pesées des pièces usagées d'un dirham, en grammes

Millésime	1965	1968	1969	1974	1987	
Nombre de pièces	71	18	58	79	175	
Masse	Moyenne	5,84	5,87	5,85	5,78	5,94
	Médiane	5,84	5,89	5,86	5,78	5,95
	Ecart-type	0,061	0,054	0,084	0,094	0,055
	Minimum	5,66	5,75	5,52	5,55	5,7
	Maximum	5,99	5,96	6,00	6,01	6,04
Perte	Moyenne	0,16	0,13	0,15	0,22	0,06
	Moyenne/an	0,0045	0,0039	0,0050	0,0104	0,0085

Tableau 3
Valeurs de $(\sigma^2 - \sigma_0^2)/PM$ pour les pièces d'un dirham de différents millésimes

1965	1968	1969	1974
0,018	0,011	0,056	0,052

d'autres monnaies, il atteint 3 [19]. En fait, pendant quelques années après leur introduction, les pièces en cupronickel ont été moins sollicitées, car les machines automatiques n'étaient pas encore toutes adaptées au nouvel alliage, d'une susceptibilité magnétique différente. Le frai est particulièrement important pour le dirham de 1974, qui a perdu 3,7% de sa masse initiale au rythme de 10 mg/an. Historiquement on dispose de statistiques de frai pour les pièces suisses de 5, 10 et 20 centimes, en cupronickel ou en nickel, sur la période 1885–1966. Les valeurs, établies sans distinction de composition, vont de 1 à 1,8 mg/an [19]. On connaît aussi le frai des pièces canadiennes en nickel pur, proche de 1 mg/an [19]. Il est établi que le frai est plus élevé dans les régions chaudes et proches de la mer, et on pense que les poussières siliceuses l'accroissent [19].

Statistiquement, la perte P et sa variance σ^2 sont liées. Quand la monnaie garde la même composition, P et σ^2 augmentent linéairement avec le temps (lois de Kosambi [19]). Ce n'est plus vrai si la composition change, mais la relation linéaire entre P et σ^2 n'a pas de raison, elle, d'être compromise. On a calculé $\gamma = (\sigma^2 - \sigma_0^2)/PM$ où M est la masse initiale et σ_0^2 la variance initiale, qu'on a supposé être celle des pièces neuves. Le Tableau 3 donne les valeurs pour les millésimes 1965 à 1974. On remarque que γ est nettement plus grand pour les pièces de 1969 et 1974 que pour celles de 1965 et 1968. Autrement dit, à usure moyenne donnée, la dispersion a sensiblement augmenté au cours du temps. Ceci traduit une différenciation des comportements vis-à-vis de la monnaie qu'on peut mettre en relation avec une différenciation sociale liée à l'urbanisation rapide et récente. En d'autres pays, ce phénomène est masqué par le retrait sélectif des pièces trop usées. Ainsi la pesée de francs français en nickel circulant depuis plus de 37 ans ne permet pas de faire la part entre le frai et la dispersion initiale.

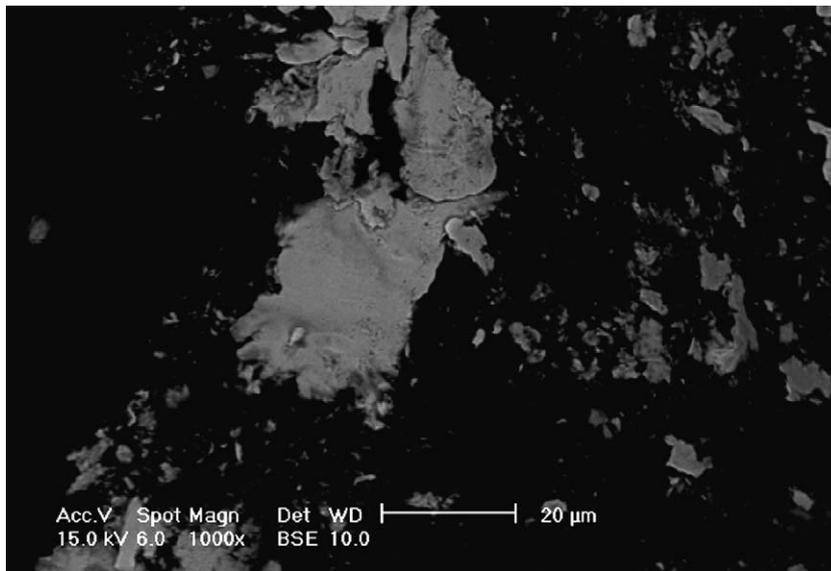
4. Le métal labile

4.1. État physico-chimique

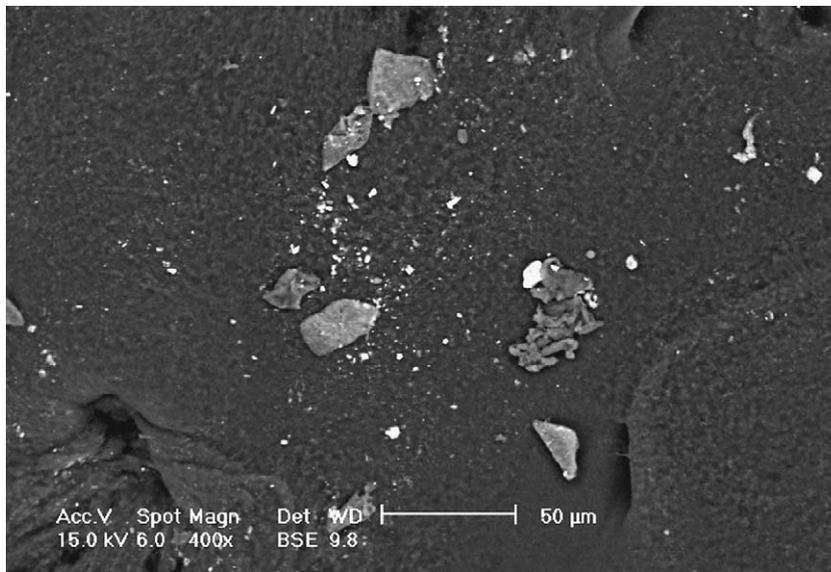
Le dépôt sur les pièces d'un dirham a été prélevé au moyen d'un ruban adhésif conducteur et étudié au microscope électronique à balayage. Sur les pièces neuves, le métal labile se présente principalement sous forme de copeaux de cupronickel. La Fig. 1(a) en donne un exemple. Il y a tout lieu de penser que ces copeaux, aplatis et éclatés, sont produits par les opérations de fabrication et de manutention.

Sur les pièces usagées, on trouve encore des copeaux métalliques, généralement du cupronickel, parfois du nickel ou des alliages présents dans d'autres monnaies marocaines, ce qui témoigne d'une usure mécanique. On trouve aussi des dépôts étalés qui se présentent comme des plaques plus ou moins fragmentées. Leur apparence au microscope électronique montre qu'ils sont relativement isolants. Leur contenu en éléments Na, K, Ca, Cl, S et O révèle qu'ils sont des résidus de sueur. La Fig. 1(b) donne un exemple typique de la coexistence des copeaux et des plaques, avec parfois des copeaux inclus dans les plaques. Qu'elles présentent ou non de telles inclusions, les plaques contiennent toujours une importante proportion de cuivre et une faible proportion de nickel, avec un rapport Cu/Ni supérieur à 10.

Ce rapport Cu/Ni élevé des plaques contraste avec celui des pièces en cupronickel. En effet le microscope électronique donne un rapport de 3,09 pour les dirhams neufs et les flans servant à leur fabrication. Pour les dirhams 1974 et 1987 usagés, il donne un rapport de 2,9. Comme il sonde une épaisseur de quelques microns avec une précision de l'ordre du pourcent, il met en évidence une modification de la composition superficielle, certes faible, mais réelle. Cette modification peut à priori être interprétée soit comme un enrichissement en nickel, soit comme un appauvrissement en cuivre sur la profondeur considérée. Dans le cas des copeaux de taille micrométrique, on obtient aussi des valeurs proches de 2,9. Un moyen d'analyser le matériau plus près de la surface est la méthode XPS, qui sonde une couche de quelques nanomètres. Une telle analyse a été effectuée par Glou et al. [14] pour le cœur en cupronickel des pièces d'un euro, avec pour résultat un rapport Cu/Ni proche de 1. La variation de composition est ici considérable. On peut donc penser qu'à une échelle encore plus petite, celle de la couche atomique, la plus grande partie du cuivre superficiel, voire la totalité, est éliminée. Ceci concerne aussi le dirham en cupronickel, ainsi que les copeaux de taille



(a)



(b)

Fig. 1. Image en microscopie électronique à balayage d'une partie du dépôt prélevé sur la surface (a) d'un dirham neuf et (b) d'un dirham usagé de 1974. Le spectre de dispersion d'énergie révèle que, dans le cas du dirham neuf, les formations observées sont en cupronickel et, dans le cas du dirham usagé, les régions brillantes sont du cupronickel et les régions grises des résidus de sueur avec du cuivre et très peu de nickel.

Fig. 1. SEM image of a part of the deposit taken off from the surface of (a) a new dirham and (b) a used 1974 dirham. The energy dispersion spectrum reveals that, in the case of a new dirham, the observed aggregates are cupronickel and, in the case of a used dirham, the bright regions are cupronickel and the grey ones are sweat residue with copper and very few nickel.

micrométrique présents à sa surface. Le cuivre manquant, après dissolution, se retrouve par exemple dans les plaques visibles sur la Fig. 1 et dont le rapport Cu/Ni est 10.

4.2. Analyse quantitative

Comme on l'a indiqué plus haut, on prélève le métal labile en essuyant la pièce avec une lingette. On sait que, si on recommence l'opération aussitôt après, la seconde lingette ne recueille pratiquement rien [7–10]. Par conséquent

Tableau 4

Quantités de métaux labiles présentes sur des pièces d'un dirham usagées de différents millésimes, sur des pièces neuves d'un dirham et sur des pièces d'un euro. Dans chaque cas, on a analysé le produit de l'essuyage de 5 pièces et exprimé le résultat en μg par pièce

	1965–69	1974	1987	Neuf	1 €
Zn	3	1–2	1	<1	10
Cu	22	101	40	14	35
Ni	21	33	17	5,1	4,8
total	46	135	58	19	50

le frottement de la lingette ne produit pas d'abrasion et suffit à retirer pratiquement tout le métal labile. Le Tableau 4 donne un exemple des quantités de zinc, de cuivre et de nickel qu'on peut ainsi recueillir.

Quelques points ressortent des résultats :

1. Concernant le zinc, c'est l'euro, seule monnaie à en contenir, qui en cède le plus. Il est peu probable que sa présence sur les dirhams usagés soit due au frottement avec d'autres monnaies marocaines car, avant 2002, aucune n'en contenait. Elle provient donc d'une contamination « diffuse », au sens où elle n'est pas spécifiquement monétaire, dont elle donne une indication.
2. Le cuivre est présent sur toutes les pièces. Sur celles en cupronickel, le rapport cuivre/nickel reflète leur composition. Sur celles en nickel pur (dirhams de 1965 et 1969, franc français), la présence de cuivre en quantité comparable à celle du nickel, et très supérieure à ce qu'on pourrait attendre d'une contamination diffuse, témoigne de l'importance des échanges par frottement entre les pièces.
3. La quantité de métal relâchée par les pièces en cupronickel (1974, 1987, neuf) croît avec leur ancienneté et donc avec leur usure. Pour ces pièces, l'usure est elle-même une cause de fragilité à l'échelle microscopique.
4. Sur ces mêmes pièces, le rapport Cu/Ni, proche de 3, montre que les résidus de sueur riches en cuivre contribuent beaucoup moins au métal labile que les copeaux.
5. Une quantité de 80 μg de cuivre ou de nickel, ordre de grandeur du métal labile sur les pièces les plus usées, occupe le même volume qu'une couche de 10 nm d'épaisseur sur les deux faces. Un tel volume implique que le détachement du métal se fasse pour l'essentiel par grains et non par couches atomiques successives.
6. Pour les dirhams usagés, selon le millésime, le frai annuel représente entre 80 et 150 fois le métal labile présent sur la pièce. Il faudrait donc, par an, autant d'essuyages pour éliminer les débris d'usure, pourvu que chaque essuyage soit complet et que le métal labile ait le temps de se renouveler entre deux essuyages.

5. Le transfert lors des manipulations

Comme on l'a indiqué plus haut, les tests de manipulation commencent par le nettoyage du pouce, de l'index et du majeur de la main droite de l'opérateur avec une lingette. Puis celui-ci manie les pièces selon l'un ou l'autre des protocoles suivants :

- Première expérience : l'opérateur prend et repose 25 pièces une à une, après quoi on essuie ses doigts comme précédemment ;
- Seconde expérience : l'opérateur prend et repose une même pièce 25 fois de suite, après quoi on essuie ses doigts ; l'opération est répétée six fois, toujours avec la même pièce.

5.1. Expérience avec des pièces différentes

Les quantités de métaux transférées lors du maniement de 25 pièces différentes sont données dans le Tableau 5. Cinq à sept opérateurs ont participé à cette expérience selon l'abondance des pièces.

Ces résultats se prêtent à plusieurs commentaires :

1. Le transfert de zinc par le dirham illustre le cas où la monnaie n'est qu'un support parmi d'autres d'une contamination diffuse. La distribution est atypique, ce qui explique la présentation des résultats dans le tableau. Même dans le cas de l'euro, qui contient un peu de zinc, l'essentiel du zinc transféré semble exogène.

Tableau 5

Quantités de métaux transférées sur les doigts lors du maniement de 25 pièces, en μg par pièce

	DH 1965	DH 1969	DH 1974	DH 1987	DH neufs	1 €	1 FF
Zn	$0 < 0,4 < 2,3$	$0 < 0,06 < 0,3$	$0 < 0,1 < 0,4$	$0 < 0,3 < 1$	$0 < 0,07 < 0,3$	$0,05 < 0,17 < 0,5$	$\sim 0,08$
Cu	$1,3 \pm 0,7$	$1,1 \pm 0,5$	$4,1 \pm 0,3$	$2,5 \pm 1$	$1,4 \pm 0,5$	$1,5 \pm 0,7$	$\sim 0,3$
Ni	$1,2 \pm 0,7$	$0,9 \pm 0,3$	$1,3 \pm 0,7$	$0,7 \pm 0,3$	$0,4 \pm 0,2$	$0,2 \pm 0,1$	$\sim 0,45$
total	3,0	2,1	5,5	3,4	1,9	1,9	0,8

Pour le dirham et pour l'euro, les résultats sont donnés sous la forme moyenne \pm écart-type pour Cu et Ni et sous la forme minimum $<$ moyenne $<$ maximum pour Zn. Pour le franc, ils sont tirés de la Réf. [7].

- On observe davantage de régularité dans les transferts de cuivre et de nickel, avec un écart-type de l'ordre de la moitié de la valeur moyenne. Le rapport Cu/Ni est proche de celui du métal labile. Pour les dirhams en cupronickel, le rapport métal transféré/métal labile, qui est de 9% pour les dirhams neufs, décroît à 6% pour les dirhams usagés de 1987, puis à 4% pour ceux de 1974. Les doigts semblent donc moins facilement détacher le métal labile des pièces les plus anciennes.
- Les pièces en cupronickel les plus usées cèdent au moins autant de nickel aux doigts que les pièces en nickel pur, alors qu'elles en contiennent quatre fois moins.
- Les résultats pour les dirhams neufs et pour les euros nouvellement mis en circulation sont cohérents : ils cèdent autant de cuivre et cèdent du nickel en proportion de leur surface de cupronickel.
- Pour toutes les pièces usagées d'un dirham, le rapport entre le frai annuel et la masse totale de métal cédée lors d'une manipulation est à peu près le même, soit 2000 à 25% près. En perte quotidienne, le frai représente donc le produit de 5,5 manipulations.

5.2. Expérience avec une même pièce

Dans la seconde expérience, l'opérateur manie une même pièce de façon répétée et on relève la quantité de métal transférée aux doigts toutes les 25 opérations. Le but est de déterminer si, à l'échelle de temps de la manipulation, soit quelques minutes, le métal labile se renouvelle. Si c'est le cas, la quantité transférée se stabilisera à une valeur non nulle. Sinon, elle décroîtra. Si le métal labile est dissous dans un film non renouvelable dont une portion donnée est prélevée à chaque manipulation, la décroissance sera exponentielle. On aura la même loi si le métal labile est formé de particules identiques. Les études au microscope électronique suggèrent plutôt qu'il est formé de particules de tailles diverses. On sait qu'une particule adhère d'autant mieux qu'elle est petite [20]. On peut modéliser ceci en considérant que, quand la masse m d'une particule tend vers zéro, sa probabilité de transfert $p(m)$ lors d'une manipulation se comporte comme m^β avec $\beta \gg 1$. Les particules ont une distribution de masse $\rho(m)$ qui évolue avec le nombre n de manipulations :

$$\rho(m) = \rho_0(m)[1 - p(m)]^n$$

où $\rho_0(m)$ est la distribution initiale. Quand n devient grand, en raison du comportement de $p(m)$, la distribution $\rho(m)$ se resserre vers les petites valeurs de m . Il s'en suit que la masse transférée lors d'une manipulation

$$T = \int \rho(m)p(m) dm$$

peut être évaluée en utilisant les formes limites de $\rho_0(m)$ et $p(m)$. Pour $\rho_0(m)$, on peut raisonnablement admettre une loi en m^α avec, pour des raisons de convergence, $\alpha > -1$. Ainsi :

$$T \approx \int \rho_0(m)p(m) \exp[-np(m)] dm \propto \int p^{(\alpha+1)/\beta} e^{-np} dp \propto 1/n^\gamma$$

avec $\gamma = 1 + (1 + \alpha)/\beta$. Si, comme on le présume, β est grand, on s'attend à une décroissance selon une loi de puissance avec un exposant γ un peu supérieur à 1.

L'expérience a été faite avec un dirham neuf et des dirhams usagés de 1974 et 1965. Les résultats apparaissent sur la Fig. 2. On en tire les enseignements suivants :

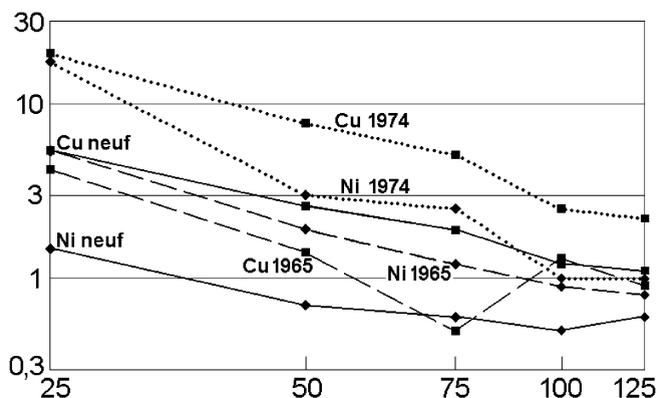


Fig. 2. Quantités de cuivre (■) et de nickel (◆), en µg, transférées aux doigts après chaque série de 25 manipulations d'un dirham neuf (—) et de dirhams usagés de 1974 (●●●) et 1965 (---).

Fig. 2. Amounts of copper (■) and nickel (◆), in µg, transferred to fingers after each series of 25 handlings of a new dirham (—), a used 1974 dirham (●●●) and a used 1965 dirham (---).

1. La loi de puissance est assez bien vérifiée pour le dirham de 1974 en cupronickel, avec un exposant $\gamma \approx 1,4$. En outre, le fait que le rapport Cu/Ni tende à se stabiliser à une valeur proche de 3 accrédite l'idée d'un stock initial de particules de cupronickel de toutes tailles.
2. Dans le cas du dirham de 1974 en nickel pur, la loi est vérifiée pour le nickel, avec $\gamma \approx 1,1$. Le cuivre a un comportement moins régulier. Comme il a été arraché aux pièces en cupronickel, il est vraisemblablement plus localisé autour des saillies, ce qui rend son détachement plus aléatoire.
3. Pour ces deux pièces usagées, le renouvellement du métal labile n'est pas perceptible dans l'expérience. Selon toute vraisemblance, les résidus de sueur riches en cuivre sont emportés dès les premières manipulations et n'ont pas le temps de se reformer.
4. Le cas du dirham neuf en cupronickel est particulier dans la mesure où le stock de particules est déterminé par la fabrication et non par un équilibre dynamique corrosion-frottement-transfert. La loi de puissance est vérifiée pour le cuivre, avec $\gamma \approx 1$, mais non pour le nickel. Cependant, avant de diminuer, le rapport Cu/Ni reste assez longtemps un peu supérieur à 3. Il est possible qu'au prélèvement de particules s'ajoute la dissolution du cuivre superficiel, avant que le prélèvement ne concerne plus que de petites particules appauvries en cuivre.

6. Conclusions

Comparé aux autres monnaies pour lesquelles on dispose de statistiques, le dirham marocain présente un fait particulièrement important qui s'explique en partie par des raisons géographiques (climat chaud, proximité de la mer, poussières siliceuses) et par la cohabitation de pièces de duretés et de masses différentes [21]. Les pièces en cupronickel s'usent deux fois plus vite que les pièces en nickel et cette usure s'accélère à cause de la dégradation de la surface due à l'usure même. Les statistiques de pesées l'indiquent, la mesure du métal labile le confirme. Toutefois, la teneur en nickel de ces pièces n'étant que de 25%, elles en relâchent globalement moins que les pièces en nickel pur.

Le métal labile est constitué principalement de copeaux métalliques arrachés à la pièce elle-même ou aux pièces auxquelles elle s'est frottée. Toutes les pièces, même celles en nickel pur, présentent ainsi des copeaux de cupronickel. Même après de nombreuses manipulations, ce sont toujours des copeaux, de plus en plus petits, que l'on retire pour l'essentiel. Secondairement, on trouve à la surface des pièces des résidus de sueur contenant une forte proportion de cuivre et peu de nickel. Ceci confirme que la sueur dissout le cuivre superficiel. Il est vraisemblable que la couche atomique de surface contient peu de cuivre, voire pas du tout. Une étude par rétrodiffusion d'ions lents (low energy ion scattering) permettrait de préciser ce point.

L'évaluation de la quantité de nickel transférée à la peau par un objet tel qu'une pièce de monnaie dans des conditions réelles d'utilisation est un problème d'intérêt public. Le test EN1811 est à cet égard loin d'être satisfaisant [4]. La mesure du nickel labile telle que nous l'avons pratiquée est relativement simple et le résultat est représentatif du

nickel transféré. Dans nos expériences, selon le millésime, entre 4 à 9% du métal labile étaient cédées aux doigts lors de la première manipulation d'une pièce en cupronickel. Cette relation pourrait être affinée en tenant compte des caractéristiques individuelles des opérateurs—âge, sexe, activité professionnelle—qui influencent l'état de la peau.

Références

- [1] B. Molloy, Présentation lors de la réunion de l'International Nickel Study Group, Stockholm, 8/11/2001, disponible sur <http://www.nickelinstitute.org>.
- [2] Nickel et ses dérivés, publication de l'Institut national de l'environnement industriel et des risques, 11/1/2005, disponible sur <http://www.ineris.fr>.
- [3] J.-P. Randin, *J. Biomedical Mater. Res.* 22 (1988) 649.
- [4] C. Liden, S. Carter, *Contact Dermatitis* 44 (2001) 160.
- [5] F.O. Nestle, H. Speidel, M.O. Speidel, *Nature* 419 (2002) 132.
- [6] W. Aberer, B. Kränke, *British J. Dermatology* 146 (2002) 155.
- [7] P.-G. Fournier, T.R. Govers, J. Fournier, M. Abani, *C. R. Physique* 3 (2002) 749.
- [8] P.-G. Fournier, T.R. Govers, M. Abani, H. Boughaleb, M. Monkade, *Phys. Chem. News* 6 (2002) 82.
- [9] P.-G. Fournier, J. Fournier, M. Monkade, M. Abani, K. Berrada, T.R. Govers, *Phys. Chem. News* 8 (2002) 131.
- [10] P.-G. Fournier, T.R. Govers, A. Brun, *Europhysics News* 34 (2003) 195.
- [11] P.-G. Fournier, T.R. Govers, *Contact Dermatitis* 48 (2003) 181.
- [12] P. Koch, *Allergologie* 27 (2004) 40.
- [13] J.-M. Lachapelle, L. Marot, *Dermatology* 209 (2004) 288.
- [14] F. Gou, M.A. Gleeson, J. Villette, S. Kleyn, A.W. Kleyn, *Appl. Surface Sci.* 225 (2004) 47.
- [15] E. Nucera, D. Schiavino, A. Calandrelli, C. Roncallo, A. Buonomo, C. Pedone, C. Lombardo, V. Pecora, T. De Pasquale, E. Pollastrini, G. Patriarca, *British J. Dermatology* 150 (2004) 500.
- [16] C. Lombardi, S. Gargioni, A. Dama, G.W. Canonica, G. Passalacqua, *Allergy* 59 (2004) 669.
- [17] C. Foti, S. Seidenari, A. Antelmi, D. Bonamonte, A. Conserva, G. Angelini, *Contact Dermatitis* 52 (2005) 167.
- [18] Site de Bank Al Maghrib, <http://www.bkam.gov.ma>.
- [19] F. Delamare, *Le frai et ses lois : Circulation et usure des monnaies*, CNRS Editions, 1994.
- [20] R.H. French, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2000) 2117.
- [21] P.-G. Fournier, A.L. Etter, Th. Baudin, Communication privée.