

Ina REICHE^{(1)*}, Emilie CHALMIN⁽²⁾

⁽¹⁾Laboratoire d'Archéologie Moléculaire et Structurale (LAMIS), UMR 8220 CNRS, Université Pierre et Marie Curie Paris VI, Tour 23-33, Boîte Courrier 225, 4 place Jussieu, 75005 Paris, France ; Rathgen-Forschungslabor Staatliche Museen zu Berlin Stiftung Preußischer Kulturbesitz, 14059 Berlin, Allemagne
Tel : +49(30)266427101, Fax : +49(30)266427110,
ina.reiche@upmc.fr/ i.reiche@smb.spk-berlin.de

⁽²⁾ Université de Savoie-Mont-Blanc, laboratoire EDYTEM, UMR 5204, Campus scientifique, 73376 Le Bourget du Lac, France ; CNRS, laboratoire EDYTEM, UMR 5204, Campus scientifique, 73376 Le Bourget du Lac, France

De Lascaux à Van Gogh : De l'analyse de prélèvements à l'imagerie chimique non-invasive des peintures

Abstract

From Lascaux to Van Gogh: From the sample analyses to non-invasive chemical imaging of paintings

The analysis of works of art and archaeological objects aims at determining their exact nature, the provenance and circulation of raw materials, the transformation and manufacturing processes as well as their function and utility. Age determination and the discrimination of fakes are other important issues. They all intend to contribute to a better understanding of socio-economical organisation and the cognitive capabilities of former societies. From a physico-chemical point of view, the analyses have generally been performed on representative samples that allow the determination of trace elements, minor phases or crystal morphologies that are indicative of a special material feature or process and allow the establishment of objective criteria for answering the archaeological or art-historical questions. Today a new trend goes towards the increasing usage of chemical imaging methods that provide the advantage of being versatile, sensitive to trace amounts of matter, non-invasive (meaning no sampling is necessary) or at least non-destructive (meaning that the sample taken is kept after the analysis). These analytical methods have been primarily used at synchrotron sources because of the brilliant light they produce. These experiments inspired the development of laboratory or even portable equipment providing capabilities powerful enough to study art and archaeological objects. Through some case studies the new approaches

in this interdisciplinary field of investigation are highlighted in this paper. These case studies focus mainly on the study of paint matter from Palaeolithic periods ranging to those of modern times.

Mots-clés

Matière picturale, œuvre d'art, chimie analytique, méthodes synchrotron, imagerie chimique

Keywords

Pictural matter, works of art, analytical chemistry, synchrotron, chemical imaging

1. Introduction

La connaissance des sociétés anciennes passe par l'étude des traces et des œuvres d'art qu'elles ont laissées. Un champ de recherche interdisciplinaire développé depuis le 19^e siècle, la science analytique du patrimoine culturel, s'intéresse à l'étude des objets de notre patrimoine dans le but de mieux déterminer la nature exacte des objets, la provenance des matières premières, leur diffusion, leur transformation ainsi que leurs fonction et utilisation, mais aussi à déterminer l'authenticité et l'âge des objets, afin de mieux comprendre l'organisation socio-économique, les capacités cognitives, etc. des sociétés. De plus, les phénomènes d'altération, les procédés de conservation et de restauration des objets anciens sont étudiés afin de mieux évaluer le potentiel informatif contenu dans ces objets et de les préserver pour le futur.

Généralement étudiés par des approches archéologiques ou historiques, les objets du patrimoine peuvent également être analysés par des méthodes issues de la physico-chimie. Les développements d'instruments analytiques récents notamment non-invasifs permettent d'apporter de nouveaux éléments de réponse, que ce soit sur des prélèvements, directement sur l'objet ou encore dans son contexte archéologique ou muséographique. En effet, au début de l'investigation physico-chimique de ces objets du patrimoine, l'analyse consistait à effectuer un prélèvement qui était ensuite consommé par la technique utilisée. Des critères physico-chimiques obtenus par ces analyses comme par exemples des éléments présents à l'état mineur ou de trace, des micro-inclusions dans la structure ou parfois même des morphologies particulières de cristaux, à une échelle allant du méso- au nanométrique, peuvent être définis et permettent de répondre aux questionnements artistiques ou archéologiques.

Cependant, la rareté et le caractère précieux de beaucoup d'œuvres ou objets socio-culturels ont limité les autorisations à prélever pour un but d'analyse. Cette limitation rend la caractérisation physico-chimique des œuvres d'art plus difficile. Ainsi, les méthodes d'analyses non-destructives ou au moins micro-invasives sont à privilégier pour l'identification de ces critères physico-chimiques. Cette approche complètement non-invasive représente donc un enjeu majeur du domaine et un défi analytique nécessitant la mise en place d'outils analytiques performants et adaptés.

Grâce aux développements analytiques de ces dix dernières années, de nombreuses études d'objets sont devenues possibles sans contact ou dommage des œuvres. On tire notamment profit du fait que les sources de laboratoire sont devenues plus performantes, que l'adoption d'optiques focalisantes du faisceau X est possible afin de réaliser des analyses spatialement résolues et que les systèmes de détection ont été largement améliorés. De par la nature hétérogène et/ou stratifiée des œuvres, il est impératif d'analyser de grandes surfaces avec une résolution spatiale de quelques micromètres. Ainsi, une tendance actuelle consiste à élaborer des analyses chimiques en mode imagerie bidimensionnelle (2D) voire tridimensionnelle (3D)

afin de disposer d'une vision représentative de l'état de surface des œuvres ou de leur nature stratifiée, respectivement. Aux difficultés rencontrées lors des analyses non invasives se rajoute un problème supplémentaire. Certaines œuvres ne peuvent pas être déplacées pour les analyses dans un laboratoire. Ainsi, il est nécessaire d'installer de véritables laboratoires transportables en se basant sur des instruments portables sur les sites archéologiques ou dans les musées [1]. Pour permettre une compréhension complète d'un matériau, d'un état d'altération ou encore d'un procédé de fabrication, le choix d'un prélèvement s'avère parfois essentiel. Ces échantillons sont aujourd'hui étudiés par des méthodes non-invasives et peuvent être conservés pour d'autres analyses et observations.

Dans cet article nous allons donc présenter et illustrer d'une façon non-exhaustive les nouvelles analyses non-invasives 2D et 3D utilisées dans le domaine de la chimie analytique pour étudier d'une façon fine les œuvres d'art.

2. Approche intégrée

2.1. Définition et « traduction » de la problématique interdisciplinaire

Avant de rentrer dans le cœur de la matière des constituants d'un objet du patrimoine, il est nécessaire d'élaborer des stratégies expérimentales en adaptant et « traduisant » les problématiques historiques ou archéologiques en approches physico-chimiques adéquates. L'approche doit être véritablement intégrée dans les différentes disciplines et un dialogue entre les collègues doit être installé.

2.2. Élaboration de la stratégie expérimentale intégrée

L'étude de ces matériaux complexes et fragiles impose de maîtriser à la fois les outils d'observations micro-morphologiques et micro-structurales, notamment avec les méthodes synchrotron [2], [3] ou les instruments portables nouvellement mis au point, tout en continuant par ailleurs à modéliser les phénomènes sur des matériaux modernes vieilliss artificiellement et à synthétiser des matériaux modèles en laboratoire.

De plus, certains des matériaux concernés tels que les couches de peintures, de polychromie ou les matières issues du vivant ont une structure stratifiée ou hiérarchique et une composition hybride, où une phase organique et une autre minérale peuvent être étroitement imbriquées à l'échelle micro- ou nanométrique. Cette particularité fait de ces matériaux un sujet de recherche ambitieux et complexe. Comprendre les mécanismes sous-jacents d'altération nécessite de conserver dans leur état l'association des différentes phases présentes, pour obtenir des informations représentatives, alors même que nous nous trouvons aux frontières des capacités actuelles des méthodes analytiques et que ces phases sont plus ou moins altérées. Ceci nécessite un savoir-faire particulier et contraint parfois à des préparations d'échantillon fastidieuses pour des analyses ayant recours aux grands instruments tels que le synchrotron.

Dans ce domaine, il est particulièrement important de croiser les approches et de profiter des compétences de chacun pour élaborer des stratégies expérimentales efficaces et intégrées aux contextes archéologique et historique.

2.3. Interprétation des données dans le contexte

La dernière étape de notre démarche, mais une des plus cruciales de notre domaine, est l'interprétation des données analytiques dans le contexte archéologique ou historique. Ceci nécessite la considération de facteurs très variés (propriétés intrinsèques des matériaux utilisés, paramètres environnementaux, liés à l'œuvre, étapes de restauration antérieures...) et aussi issus d'autres disciplines que celle de la chimie ou de la physique. Il est important de disposer de bases de données établies avec un référentiel d'objets déterminés et connus de l'époque et de la région concernées. De plus, les conditions environnementales de la conservation sont à prendre en compte ainsi que des échantillons modèles obtenus par des simulations de procédés anciens : sont à élaborer afin de confirmer un mode de fabrication proposé sur la base des données analytiques.

2.4. Méthodes synchrotron

Pour appréhender les matériaux de nature très variée et souvent complexes en raison des conditions de

conservation et des altérations multiples, le choix des méthodes analytiques se fait dans un premier temps avec les techniques de laboratoire à disposition et la faisabilité de la mesure sur l'objet entier ou à partir d'un micro-prélèvement. Pourtant depuis les années 1990, de nouvelles méthodes sont de plus en plus employées : il s'agit des méthodes utilisant le rayonnement synchrotron. En effet, la première mention de l'utilisation de rayonnement synchrotron pour l'étude des matériaux du patrimoine date de 1986 [4]. Depuis lors, le nombre de temps de faisceau accordé pour l'étude de ces matériaux sur les lignes de lumière ne cesse d'augmenter [1]. Dans cette communauté « matériau du patrimoine », un fort engouement existe surtout pour les techniques utilisant le rayonnement synchrotron comme la fluorescence des RX (SR-XRF) et la diffraction des RX (SR-XRD) [5].

Les techniques synchrotron présentent un premier avantage commun dû à la puissance du rayonnement permettant une rapidité de mesure et donc un gain de temps. Cette rapidité d'acquisition couplée à un micro-faisceau permet de réaliser des cartographies sur des zones sélectionnées des échantillons ou des objets entiers (imagerie en 2D). Une large échelle de mesure est également accessible allant du macro au nanomètre. La brillance du faisceau confère à ces techniques une grande sensibilité.

Ces méthodes dites « synchrotron » (présentées dans le Tableau 1) offrent un large panel de données mesurables (diffraction, fluorescence, absorption des rayons X en 2D et 3D) avec des spécificités et des avantages par rapport aux techniques classiques de laboratoire. Il ne s'agira pas ici de décrire les phénomènes physiques impliqués dans chacune de ces techniques (décrites par ailleurs [6]) mais bien de comprendre l'intérêt de ces techniques pour l'analyse des matériaux du patrimoine.

Le large domaine spectral issu du rayonnement synchrotron (infrarouge, visible, jusqu'aux rayons X durs) est un atout précieux pour ensuite sélectionner l'énergie adaptée aux types d'analyse souhaitée. Par des jeux de miroirs successifs, il est alors possible de sélectionner précisément l'énergie en fonction de la méthode (FTIR, fluorescence, diffraction ou absorption des rayons X) et de l'élément analysé (élément cible pour l'absorption des rayons X,

XANES (X-ray absorption near edge structure) et EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) et ainsi obtenir un faisceau d'une grande brillance et d'une excellente résolution en énergie.

Les méthodes basées sur le rayonnement synchrotron permettent d'accéder à trois grands types d'information :

(1) Chimique :

La SR-XRF permet d'identifier et de quantifier les éléments chimiques à partir d'une large gamme d'énergie d'excitation des rayons X accessible avec une bonne résolution en énergie ainsi qu'une limite de détection améliorée. La cartographie chimique est rendue possible grâce à l'utilisation d'un micro-faisceau et permet d'obtenir une information semi-quantitative par élément ainsi qu'une information sur la co-localisation des éléments. Des mesures en mode confocal (confocal microXRF) permettent d'accéder à la composition chimique des couches sous-jacentes.

(2) Structurale :

- La diffraction des rayons X (SR-XRD), aussi nommée diffusion de rayons X aux grands angles (WAXS) permet l'identification des phases minérales et cristallines, facilitée par le couplage avec la SR-XRF, et la détection de phases à l'état de trace. L'utilisation d'un micro-faisceau permet de sonder des coupes stratigraphiques ou la réalisation de cartographies sur des zones sélectionnées d'objet. A l'heure actuelle, le couplage avec les outils de la tomographie aux rayons X permet également la reconstruction en 3D de petits objets. Lorsqu'il s'agit de matériaux peu cristallisés, la diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS) est employée.

- La spectroscopie d'absorption des rayons X, regroupant les 2 méthodes XANES et EXAFS, permet de sonder l'environnement structural d'un type d'atome donné, quel que soit le degré de cristallinité du matériau étudié. Différents types d'informations sont accessibles comme l'état de valence de l'atome sondé, mais aussi, le nombre de coordinence, le

	Méthodes	Paramètres mesurés	Information obtenue	2D	3D	Références
Information chimique	SR-XRF	Raie de fluorescence des rayons X	Composition élémentaire	x	x	Janssens et al., 2010 [7] Beckhoff et al., 2006 [8] Kannigießer et al., 2003 [9]
Information structurale	SR-XRD/ WAXS	Pics de diffraction	Identification des phases, proportion de chaque phase, transformations structurales, cristallinité, taille de grain, texture, défauts structuraux	x	x	Bleuet et al., 2008 [10]
	SAXS	Profils azimutaux et radiaux	Taille de particule, information sur la forme et l'orientation	x	-	Gourrier et al., 2010 et 2011 [11, 12]
	XANES/ EXAFS	Seuil d'absorption autour d'un élément cible (pré pic, seuil, jusqu'à environ 1000 eV après le seuil)	Etat de valence, coordination et distances avec les plus proches voisins	x	x	Farges, 2005 [13] Koningsberger and Prins, 1987 [14]
Information moléculaire	SR-FTIR	Bandes d'absorption infrarouge liées aux vibrations moléculaires	Information moléculaire	x	-	Cotte et al., 2009 [15]

Tableau 1 : Synthèse des principales méthodes basées sur le rayonnement synchrotron et utilisées pour l'étude des matériaux du patrimoine.

type d'atome et les distances à l'atome central. Il est alors possible d'analyser de nombreux types de matériaux (verre, métaux, céramiques, bois, tissus, papier, peintures, ossements).

(3) Moléculaire :

La spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR) est utilisée pour identifier des groupes moléculaires dans des environnements divers : organique/inorganique, cristallisé/amorphe, solide/liquide/gaz. En utilisant les propriétés des faisceaux synchrotron, la SR-FTIR devient un outil performant permettant d'obtenir des données de grande qualité, de diminuer la résolution spatiale ainsi que les temps d'acquisition.

2.5. Analyse locale sur micro-prélèvement des peintures préhistoriques

La peinture pariétale est un mode d'expression utilisé pendant une grande partie du Paléolithique supérieur, qui s'étend de 40000 à 10000 ans av. J.C., période pendant laquelle l'homo sapiens sapiens se développe en occident. Il n'a pratiquement utilisé que deux couleurs pour les représentations pariétales : le rouge (oxyde de fer ou ocre, argile riche en fer) et le noir (oxyde de manganèse ou charbon de bois ou d'os). La détermination de la nature de ces pigments a été le premier axe de recherche suggéré par les archéologues au début de la reconnaissance de l'art pariétal en 1902. Les questions associées à ces matériaux concernent actuellement l'approvisionnement en matière première, les modes de préparation (visant à les transformer en pigment puis en peinture) et les techniques d'application. L'ensemble de ces étapes permet de reconstituer la « chaîne opératoire » conduisant à la préparation de la matière picturale. Pour répondre à ces questions, l'analyse fine des matériaux permet la recherche d'indices concernant les techniques de préparation, pouvant impliquer le tri, le broyage, le mélange (de charges et de liants), ainsi que le traitement thermique [16].

Concernant la couleur de ces peintures, elle est stable dans le temps et ne présente pas d'altération chimique ou structurale (comme cela a pu être observé sur des pigments plus contemporains). Le milieu souterrain

calcaire sert d'écrin et permet une préservation de ces peintures depuis plusieurs dizaines de milliers d'années. Dès les premières analyses de ces pigments, il a été établi que la couleur rouge provenait de l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) et le jaune de la goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$), ces deux phases pouvant être naturellement en mélange ou non avec une matrice argileuse (ocre). Quant au noir, il s'agit soit de charbon de bois, de suie ou d'oxydes de manganèse. Pendant plusieurs décennies on parlait de noir de manganèse sans pour autant donner une nature minéralogique précise à cette grande catégorie de minéraux. En effet, les oxydes de manganèse se trouvent sous des formes allotropiques très variées dans la nature. Les minéraux se distinguent par leur composition chimique, leur structure cristalline et le degré d'oxydation du manganèse (II, III, IV ou mixte).

Il a été mis en évidence qu'il existait une diversité minérale des oxydes de manganèse dans un même site préhistorique. L'analyse structurale d'un grand nombre de pigments préhistoriques a permis de recenser différentes variétés allotropiques d'oxydes de manganèse utilisées comme pigment noir : la pyrolusite (MnO_2), la romanéchite ($\text{Ba}_2\text{Mn}_5\text{O}_{10}\cdot x\text{H}_2\text{O}$), la hollandite ($\text{BaMn}_8\text{O}_{16}\cdot x\text{H}_2\text{O}$), la cryptomélane ($(\text{K},\text{Ba})\text{Mn}_8\text{O}_{16}\cdot x\text{H}_2\text{O}$), la todorokite ($(\text{Ba},\text{Ca},\text{K},\text{Na})\text{Mn}_6\text{O}_{12}\cdot x\text{H}_2\text{O}$), la groutite ($\alpha\text{-MnOOH}$) (figure 1) et la manganite ($\gamma\text{-MnOOH}$). Ces différents oxydes ont été rencontrés seuls ou en mélanges naturels et divers types de préparation ont été mis en évidence :

- une utilisation brute comme dans le cas de la *Scène du Puits* de Lascaux (Dordogne, France) [17], ou les « mains mutilées » de Gargas (Hautes-Pyrénées, France) [18] ;
- des mélanges avec diverses charges : l'argile, le quartz et la calcite sont couramment utilisés dans de nombreux sites ; le bois de cervidé broyé se retrouve dans un grand nombre de prélèvements de Lascaux [19] ; le gypse a été rencontré dans une figure de la grotte d'Ekain (Pays Basque, Espagne) et une de Lascaux ; les feldspaths potassiques et le mica ont été identifiés à Lascaux et à Niaux [20].

L'identification des oxydes de manganèse est rendue difficile en raison de leur faible cristallinité fréquente. La méthode XANES au seuil K du Mn permet d'accéder à la nature cristalline quel que soit l'état de cristallinité et constitue donc une méthode de choix pour la caractérisation de ces oxydes dans

les micro-prélèvements de pigment préhistorique, comme à Lascaux et à Ekain. L'échantillon n'a pas besoin d'être préparé et peut être sondé et cartographié grâce à un micro-faisceau. Après comparaison avec une base de données de référence, le spectre XANES révèle par exemple une phase de groutite dans le prélèvement de l'ours ainsi que dans celui de la tête de cheval de la grotte d'Ekain (figure 1). La particularité stylistique de ces deux figures comparée à l'ensemble des chevaux rouges et noirs représentés dans la grotte d'Ekain est soulignée par la présence de cet oxyde de manganèse uniquement identifié dans ces deux figures et présentant un état de cristallinité variable d'une figure à l'autre. En effet, toutes les autres figures noires ont été réalisées au charbon de bois. La présence de trace d'exploitation dans un dépôt d'oxyde de manganèse de nature similaire à l'intérieur de la grotte pose la question d'un approvisionnement en matière première dans un environnement proche [21, 22].

La grande variété de ces préparations est un reflet des différents procédés techniques mis au point par

les peintres préhistoriques qui s'expriment dans la diversité stylistique observée dans tout l'art pariétal du Paléolithique supérieur.

Bien qu'elles aient traversé les âges, ces peintures préhistoriques restent un patrimoine fragile qu'il faut préserver. Les grottes sont des milieux très vulnérables et très sensibles aux variations de paramètres de leur environnement (qu'ils soient naturels ou anthropiques). Il existe donc des risques d'altération des peintures réalisées dans ces milieux souterrains. Parmi les phénomènes géologiques, la formation d'un voile de carbonate de calcium (CaCO_3) par dessus la peinture est l'un de ceux qui a été étudié plus particulièrement dans la Grande Grotte d'Arcy-sur-Cure (Yonne, France).

Il a été mis en évidence que la couche de pigment était préservée sous différentes couches de calcite dont une épaisse couche de calcite blanche obstruant la lisibilité des figures. La couche translucide présentant de gros cristaux de calcite directement en contact avec la couche picturale fait l'effet d'un vernis protecteur

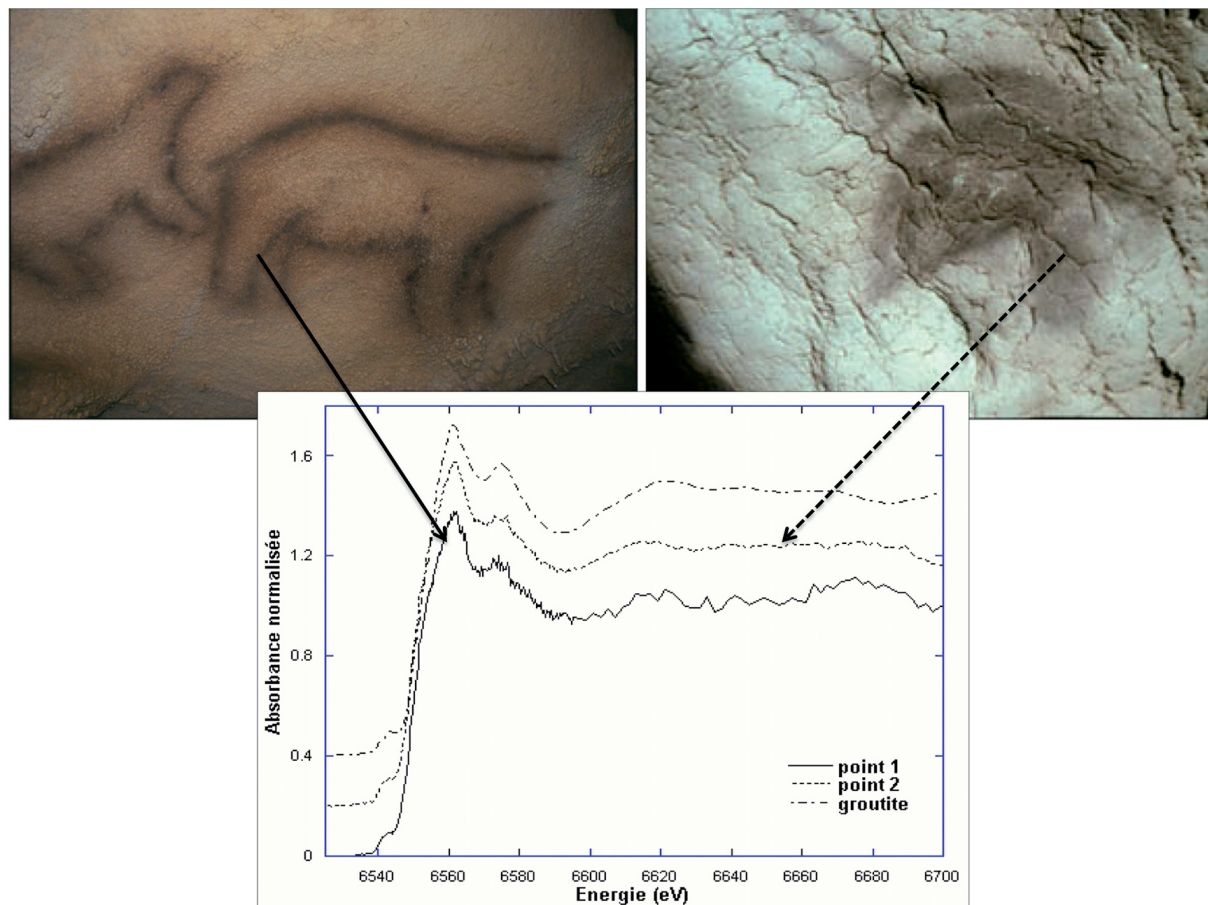


Figure 1 : Analyse par méthode XANES de prélèvements de l'ours et du cheval noirs de la grotte d'Ekain (Pays Basque espagnole, d'après [21, 22]), photographies © J. Altuna, Société des Sciences Aranzadi, Espagne.

et la calcite ne semble pas présenter un danger pour la conservation des figures préhistoriques. Il a été présumé que la calcite épaisse blanche soit formée par l'activité de micro-organismes. Ainsi, différentes couches de calcite ainsi que des calcites provenant de différents endroits dans la grotte (dépôt de surface sur l'eau des lacs et des gours) ont été prélevées et analysées avec un large panel de techniques incluant la microscopie, la spectroscopie, la microbiologie ainsi que la biologie moléculaire. L'objectif de cette étude était de comprendre l'origine biologique et /ou chimique et les mécanismes de la formation de cette couche obstruante [23]. Des synthèses en laboratoire ont été réalisées pour obtenir des carbonates de calcium dans différentes conditions (biotique ou abiotique) et avec différents paramètres (pH, présence d'inhibiteur, présence de pigment, pression de CO₂, ...).

L'étude des interactions entre le pigment et la couche de calcite par méthode synchrotron renseigne sur l'absence de modification structurale du pigment et de la calcite pendant sa croissance. En particulier, il a été mis en évidence le rôle protecteur de la calcite

translucide qui poursuit sa croissance malgré la présence de pigment et qui finit par le piéger.

La compréhension des mécanismes de formation de calcite purement biotique ou abiotique est alors rendue possible par des observations à de fines échelles grâce au couplage de la micro-XRF, de la spectroscopie XANES et de la micro-XRD [24]. Les capacités calcifiantes des bactéries présentes dans la Grande Grotte sont alors démontrées. La présence de phases telle que la vaterite (isomorphe de la calcite) et d'une phase amorphe d'hydroxyapatite obtenues lors de la croissance de calcite biotique peut alors être utilisée comme indice de biominéralisation (figure 2) [25]. Cependant, les marqueurs de la croissance biologique n'ont pas été mis en évidence dans les échantillons archéologiques provenant de la Grande grotte d'Arcy-sur-Cure. Il est donc peu probable que les microorganismes soient à l'origine de la calcite opaque. Il s'agit plutôt d'un processus abiotique lié à un changement de conditions environnementales dans la grotte comme un réchauffement abrupt tel qu'observé dans d'autres grottes il y a 10 000 ans environ.

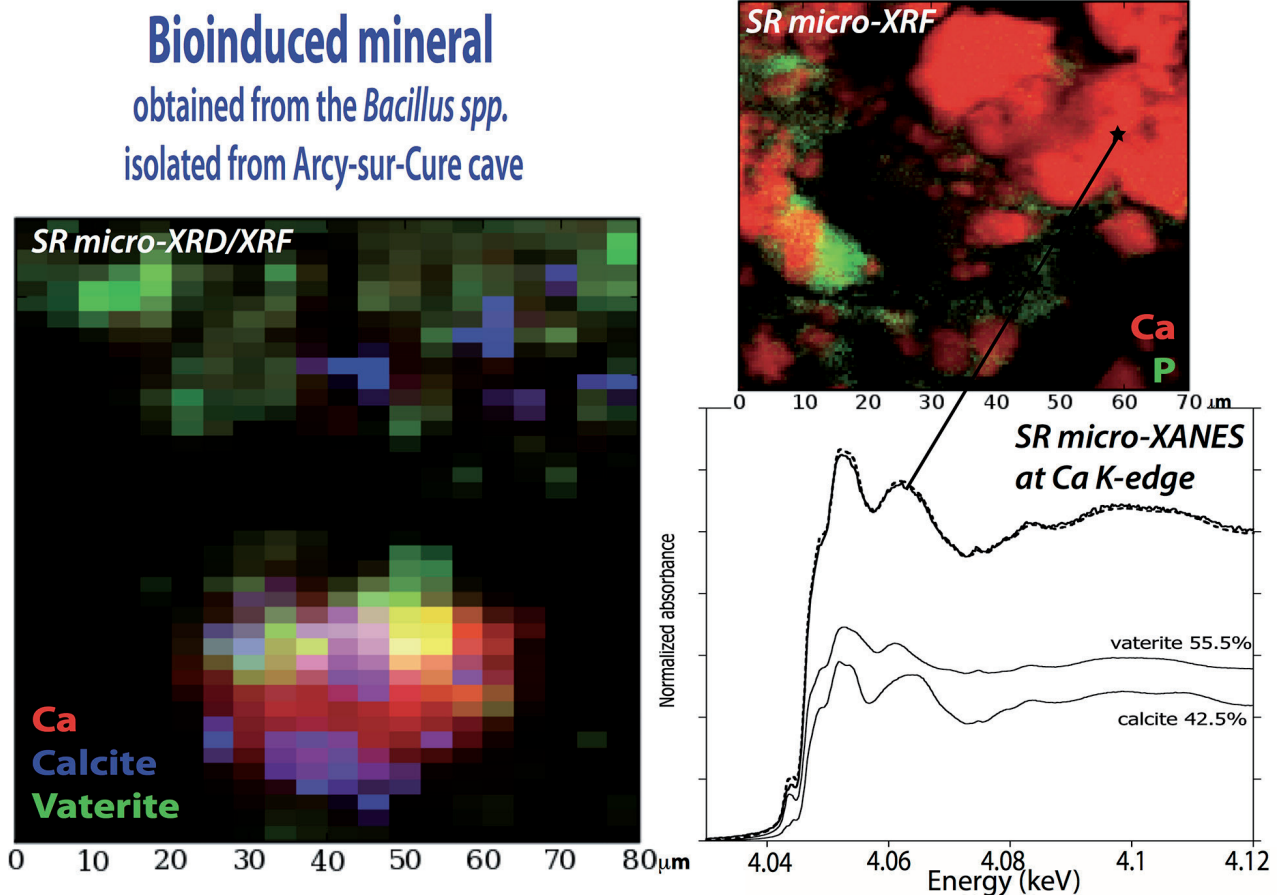


Figure 2 : Cartographie chimique en micro-SR-XRF d'un échantillon synthétique imitant les processus de formation de la calcite dans la Grande grotte d'Arcy-sur-Cure.

2.6. Imagerie non-invasive des peintures

Lors de leur conception, les lignes de lumière synchrotron n'ont pas été spécialement adaptées à l'étude des matériaux du patrimoine et des améliorations ont dû être apportées pour répondre aux contraintes de ces matériaux (ex : faisceau extrait, vidéomicroscope, encombrement, ...). Actuellement, de nouvelles lignes sont développées avec la volonté de répondre à la demande de cette communauté (par ex. le développement de l'infrastructure européenne CHARISMA, ligne PUMA à SOLEIL, IPANEMA) et d'autres lignes déjà existantes se spécialisent dans ces applications des matériaux du patrimoine (par ex. ID21 à l'ESRF, Diffabs à SOLEIL, P06 à DESY, BAMline à BESSYII, HZB, ...). Malgré des contraintes liées à la conservation des objets et à leur transportabilité (autorisation, fragilité), il est possible d'étudier certains objets anciens (statuette, tableau, objet polychrome, petits fragments archéologiques) directement sans prélèvement grâce à l'adaptabilité des supports et d'accessibilité de ces lignes de lumière (exemple d'étude de vases Etrusques [26] ou encore de manuscrits anciens [27]). Le tableau de Van Gogh intitulé « Un coin d'herbe » a ainsi pu être étudié sur la ligne L de DORIS-III (source synchrotron de 2^e génération de HASYLAB, DESY, Hambourg, Allemagne) sur une surface totale de 17,5 x 17,5 cm² balayé par un microfaisceau, révélant ainsi un tableau sous-jacent (Figure 3) [28]. Cette identification a pu être possible grâce au contraste chimique des différents pigments utilisés : blanc de plomb (PbCO₃) et blanc de zinc (ZnO) pour la surface supérieure et vermillon (HgS) et jaune de Naples (Pb₂Sb₂O₇) pour la peinture sous-jacente. L'étude d'une coupe polie par méthode

XANES au seuil K et L_{III} de Sb permet de confirmer la nature des pigments utilisés.

Des scanners de rayons X de laboratoire et même portables ont également été développés et permettent, lors d'acquisitions sensiblement plus longues, de scanner de plus grandes zones avec une résolution spatiale suffisante (néanmoins plus grossière qu'aux sources synchrotron) pour révéler les détails de la figure sous-jacente au tableau visible aujourd'hui (Figure 3).

2.7. Analyse non-invasive résolue en profondeur

Les techniques d'analyse ont généralement recours à un prélèvement ou sont limitées à l'analyse de la surface avec une profondeur d'analyse très rarement maîtrisée. Pour cette raison, nous avons développé en collaboration avec l'équipe de Prof. B. Kanngießer, de l'université technique de Berlin (TU Berlin), une technique alternative, la micro-fluorescence X en mode confocal (microXRF en mode confocal) qui rend possible l'analyse non-destructive en profondeur (jusqu'à plusieurs centaines de micromètres, selon les matériaux) de la composition chimique au niveau des éléments majeurs, mineurs et traces d'un objet avec une résolution spatiale latérale et en profondeur de l'ordre de 10 µm. Cette méthode est très prometteuse pour l'analyse de la composition chimique de la surface des objets du patrimoine culturel. Le dispositif mis au point est basé sur un système d'analyse X en mode confocal utilisant deux optiques, l'une dans le canal d'excitation et l'autre dans le canal de détection des rayons X.

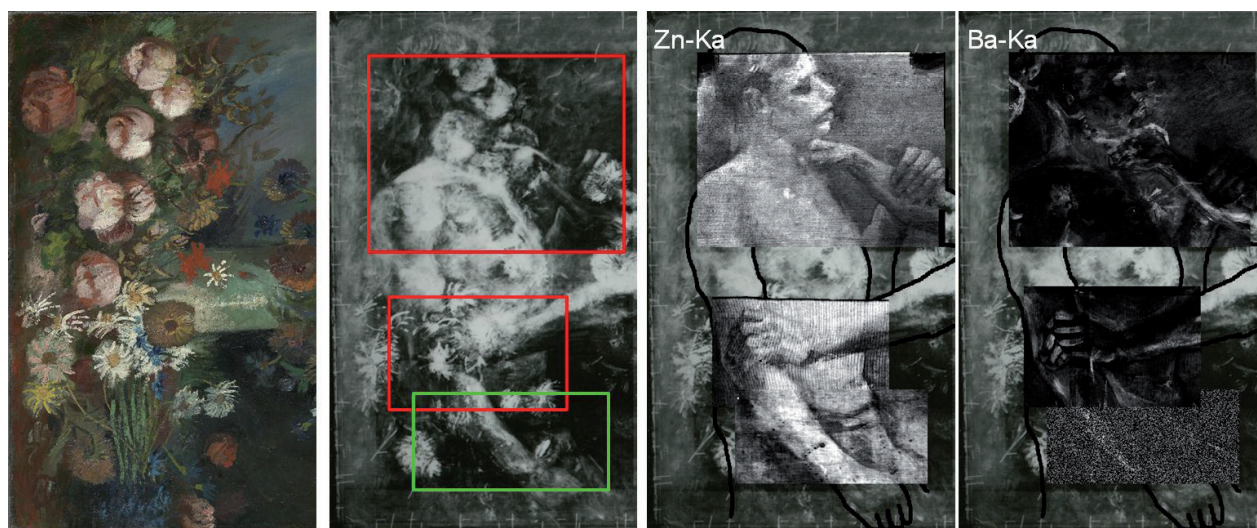


Figure 3: Cartographies chimiques d'un tableau de Van Gogh « Un coin d'herbe » par SR macro-XF et avec un instrument de laboratoire (instrument B)

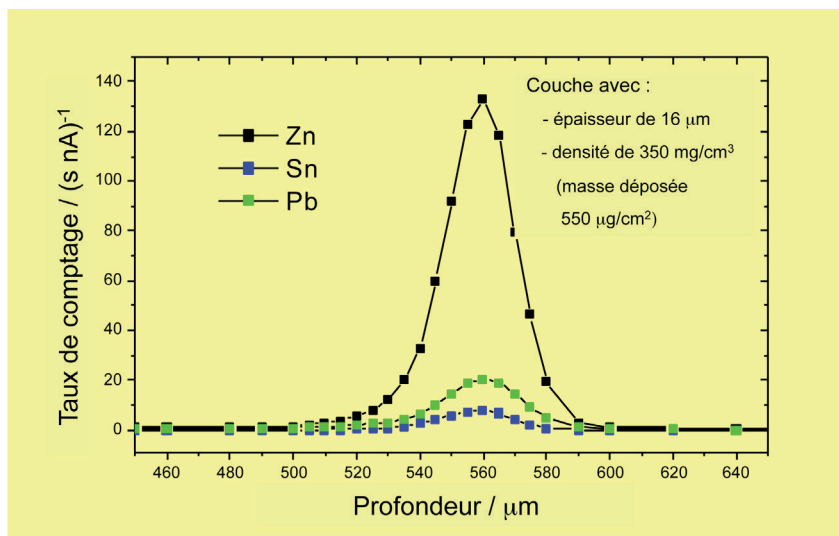
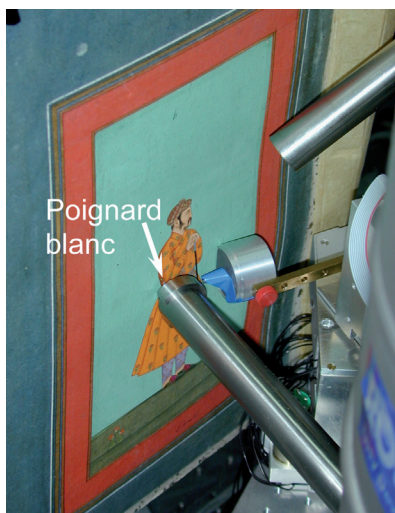


Figure 4 : Miniature indienne (n° d'inv. MIK 5004 (10) « Abdallah Zakhmi », fin du 17^e s., Musée d'Art Indien, Musées Nationaux de Berlin, Fondation du Patrimoine Culturel de la Prusse) devant le dispositif expérimental en MF3-3D à la BAMline, BESSY II, HZB avec deux profils en profondeur acquis dans deux zones différentes avec rapports d'intensité des différents éléments détectés.

Les premières expériences de cette méthode ont été réalisées en utilisant le rayonnement synchrotron (à la BAMline, BESSY II). La résolution spatiale de ce montage a été estimée autour de 30 μm dans les trois dimensions. Ces premières expériences ont montré que ce dispositif était parfaitement adapté à l'analyse non-destructive des matériaux hétérogènes tels que les peintures et la polychromie [9]. Des peintures miniatures indiennes de la période des empereurs Moghol (1526-1707) ont fait l'objet d'analyse sans prélèvement et directement sous un micro-faisceau dont la distance de focalisation est adaptée pour sonder en profondeur la composition chimique [29]. Le principe de microXRF en mode confocal permet ainsi d'obtenir des profils dans l'épaisseur des différentes couches picturales et d'en déterminer l'épaisseur en fonction de sa nature. L'analyse en profondeur et sans prélèvement d'une de ces peintures indiennes miniatures révèle une couche de 10 microns de blanc de plomb recouverte par une deuxième couche de 10 microns de cinabre (HgS). L'autre exemple montré ci-dessous (Figure 4) illustre l'analyse en microXRF en mode confocal d'une miniature indienne du Musée d'Art Asiatique de Berlin. La miniature a la particularité d'être en partie peinte avec des pigments à base de Zn ce qui était peu connu pour l'époque. Ainsi, des doutes concernant son authenticité sont apparus. De plus, l'étude montre qu'une seule couche de peinture a été appliquée sur les différentes zones de la figure contrairement à ce qui est connu pour cette technique

picturale normalement constituée de différentes couches picturales superposées. Il semble cependant qu'il s'agit d'une miniature datant de cette même époque car, en Inde, les pigments à base de Zn ont été utilisés bien avant leur utilisation en Europe. Il y a effectivement d'importants gisements de minéraux à base de Zn exploités en métallurgie dès le 5^e siècle en Inde. De plus, la réalisation des miniatures utilisant une seule couche picturale par zone semble cohérente car toutes les couches couvrent bien le papier et il est plus aisé de travailler en réserve.

Ces développements nous ont ensuite conduit à concevoir en collaboration avec l'équipe de la TU Berlin et une entreprise berlinoise, *l'Institut für Gerätebau* (IfG) un prototype de laboratoire basé sur le même principe dans l'objectif de commercialiser un dispositif de laboratoire.

Une des premières applications de ce prototype de laboratoire a concerné l'étude non-destructive des couches picturales de deux peintures de la Renaissance (Aristote et Platon, Hommes Illustres du Studiolo d'Urbino, Italie, 15^e siècle du Département des peintures du Musée du Louvre).

Il a été possible de mettre en évidence la succession de différentes couches de peintures et notamment, comme illustré dans la Figure 5, une couche à base de Pb (blanc de Pb) sur une couche à base de Hg (cinabre) sans prélèvement sur l'écharpe



rose du personnage. L'épaisseur de chaque couche est évaluée à environ 10 µm [30]. Cette zone rose correspond à une zone repeinte et montre que l'écharpe a été rouge auparavant. Ainsi des modifications importantes de ce portrait ont pu être mises en évidence.

Grâce à l'étude de quelques peintures avec le dispositif de laboratoire, la microXRF en mode confocal s'est avérée très efficace et facilement applicable à l'étude des stratigraphies picturales d'une façon non-invasive avec une profondeur analytique qui peut atteindre environ 0,5 mm. De nombreuses applications de cette méthode peuvent donc être attendues aussi dans ce domaine [31].

3. Conclusions & tendances actuelles

La physico-chimie du patrimoine culturel vise à développer des approches expérimentales multi-analytiques multicritères pour comprendre des systèmes hétérogènes et complexes et répondre in fine à des problématiques archéologiques et historiques. Ceci nécessite la prise en compte de nombreux paramètres parfois issus d'approches très diverses. Des approches analytiques complètement non-destructives sont développées à l'heure actuelle mais un autre aspect original de ces recherches représente aussi le couplage d'analyse des objets anciens avec des synthèses des matériaux en laboratoire sous des conditions connues afin de modéliser les phénomènes. Ce type d'approche paraît très important pour comprendre les techniques artistiques et les phénomènes d'évolution des matériaux à long terme. Les exemples présentés dans cet article ont illustré les possibilités et les limites analytiques disponibles actuellement afin d'analyser d'une façon non-invasive en 2D ou 3D les œuvres d'art. Ces approches analytiques permettent à la fois de caractériser très finement la nature des matériaux constitutifs de nombreuses peintures, de déterminer l'origine des matières picturales, de retrouver les techniques picturales et d'évaluer les modifications (repeints, altérations, ...). Les nouvelles tendances de nos recherches vont vers de véritables « approches intégrées » où nous considérons les matériaux dans leur contexte historique ou archéologique. Les stratégies intègrent

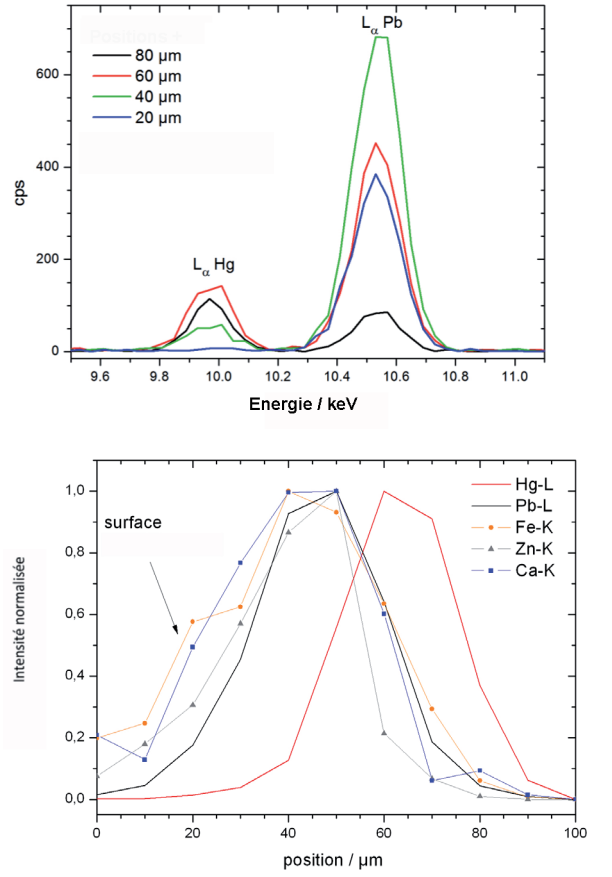


Figure 5 : a) Montage expérimental de la microXRF en mode confocal en laboratoire avec la peinture « Aristote » (Homme Illustre (N°inv. MI 645), Italie, 15^e s., Département des peintures, Musée du Louvre), b) spectres de microXRF en mode confocal à différentes profondeurs illustrant les changements de compositions chimiques et c) profil en profondeur sur un point blanc montrant la présence d'une couche à base de Pb en présence de Cu, Fe et Ca au-dessus d'une couche à base de Hg (probablement du cinabre) [30].

des approches analytiques à micro- voire nano-échelle en utilisant des techniques complémentaires donnant des renseignements élémentaires, structuraux, morphologiques et spectroscopiques et en comparant les résultats à ceux des échantillons de synthèse ou ceux obtenus sur des objets d'origine connue analysés par la même méthodologie mise en place en fonction de la problématique. Par ailleurs, de nouveaux dispositifs expérimentaux, parfois portables et non destructifs, de microanalyse voient

le jour. Ils permettent d'exploiter des informations physicochimiques in situ jusque-là inaccessibles et de les utiliser pour répondre aux questionnements archéologiques, artistiques ou historiques. Cette approche expérimentale « intégrée » est la clé pour pouvoir répondre in fine aux problématiques de recherche issues des domaines de l'archéologie et de l'histoire de l'art lorsqu'il a été possible de les traduire en approches physicochimiques.

Références

- [1] Cotte, M., et al., *Synchrotron-Based X-ray Absorption Spectroscopy for Art Conservation: Looking Back and Looking Forward*. Accounts of chemical research, 2010. **43**(6): p. 705-714.
- [2] Cotte, M., et al., *Synchrotron-Based X-ray Absorption Spectroscopy for Art Conservation: Looking Back and Looking Forward*. Accounts of chemical research, 2010. **43**(6): p. 705-714.
- [3] Reiche, I. and E. Chalmin, *Synchrotron radiation and cultural heritage: combined XANES/XRF study at Mn K-edge of blue, grey or black coloured palaeontological and archaeological bone material*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2008. **23**: p. 799-806.
- [4] Harbottle, G., B.M. Gordon, and K.W. Jones, *Use of synchrotron radiation in archaeometry*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 1986. **14**(1): p. 116-122.
- [5] Janssens, K., *Synchrotron Radiation in Art and Archaeology*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2011. **26**(5): p. 883-884.
- [6] Beckhoff, B., et al., *Handbook of practical X-Ray fluorescence analysis*. Springer ed, ed. B. Beckhoff, et al. Vol. XXIV. 2006. 863.
- [7] Janssens, K., et al., *Photon-Based Techniques for nondestructive Subsurface Analysis of Painted Cultural Heritage Artifacts*. Accounts of Chemical Research, 2010. **43**(6): p. 814-825.
- [8] Beckhoff, B., et al., *Handbook of practical X-Ray fluorescence analysis*. Vol. XXIV. 2006, Berlin Heidelberg New York: Springer-Verlag. 863.
- [9] Kanngießer, B., W. Malzer, and I. Reiche, *A new 3D micro X-ray fluorescence analysis set-up - First archaeometric applications*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2003. **211**: p. 259-264.
- [10] Bleuet, P., et al., *Probing the structure of heterogeneous diluted materials by diffraction tomography*. Nature Materials, 2008. **7**: p. 468-472.
- [11] Gourrier, A., et al., *Artificially heated bone at low temperatures: a quantitative scanning small-angle X-ray scattering imaging study of the mineral particle size*. ArchéoSciences, 2011. **35**: 191-199.
- [12] Gourrier, A., et al., *Scanning small angle X-ray scattering analysis of the size and organization of the mineral nanoparticles in fluorotic bone using a stack of cards model*. Journal of Applied Crystallography, 2010. **43**: p. 1385-1392.
- [13] Farges, F., *Ab initio and experimental pre-edge investigations of the Mn K-edge XANES in oxide-type materials*. Physical Reviews B, 2005. **71**: p. 155109.
- [14] Koningsberger, D.C. and R. Prins, *X-Ray Absorption. Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*. Chemical Analysis: A Series of Monographs on Analytical Chemistry and Its Applications Vol. 92. 1987: John Wiley & Sons.
- [15] Cotte, M., et al., *Combination of FT-IR and X-rays synchrotron-based micro-imaging techniques for the study of ancient paintings. a practical point of view*. ePreservation Science, 2009. **6**: p. 1-9.
- [16] Chalmin, E., M. Menu, and C. Vignaud, *Analysis of rock art painting and technology of Palaeolithic painters*. Measurement Science and Technology, 2003. **14**(9): p. 1590.
- [17] Aujoulat, N., et al., *Lascaux : les pigments noirs de la Scène du puits. in L'art avant l'histoire, la conservation de l'art préhistorique. 10èmes journées d'études de la SFIIC*. 2002. Paris: SFIIC.
- [18] Chalmin, E., et al., *Minerals discovered in paleolithic black pigments by transmission electron microscopy and micro-X-ray absorption near-edge structure*. Applied Physics A: Materials Science & Processing, 2006. **83**(2): p. 213-218.
- [19] Chadefaux, C., et al., *Multianalytical study of Palaeolithic reindeer antler. Discovery of antler traces in Lascaux pigments by TEM*. Archaeometry, 2008. **50** (3): p. 516-534.
- [20] Clottes, J., M. Menu, and P. Walter, *La préparation des peintures magdaléniennes des cavernes ariégoises*. Bulletin de la Société Préhistorique Française, 1990. **87**: p. 170-192.
- [21] Chalmin, E., *Caractérisation des oxydes de manganèse et usage des pigments noirs au Paléolithique supérieur*, in *Geologie2003*, Université de Marne la Vallée: Marne-la-Vallée.
- [22] Chalmin, E., M. Menu, and J. Altuna, *Les matières picturales de la grotte d'Ekain (Pays Basque)*. Munibe, 2002. **54**: p. 35-51.
- [23] Chalmin, E., et al., *Biotic vs. abiotic calcite formation on prehistoric cave paintings: the case of Arcy-sur-Cure "Grande Grotte" (Yonne, France)*. Geological Society, London, 2007. **279**: p. 185-197.
- [24] Chalmin, E., et al., *Microanalysis and synthesis of calcite. Growth mechanisms on prehistoric paintings in the "Large Cave", Arcy-sur-Cure (Yonne, France)*. X-Ray Spectrometry, 2008. **37**: p. 424-434.
- [25] Chalmin, E. and I. Reiche, *Synchrotron X-ray microanalysis and imaging of synthetic biological calcium carbonate in comparison to archaeological samples coming from the Large cave of Arcy-sur-Cure (28000-24500 BP, Yonne, France)*. Microscopy and Microanalysis, 2013. **19**(06): p. 1523-1534.
- [26] Arletti, R., et al., *Polychrome glass from Etruscan sites: first non-destructive characterization with synchrotron micro-XRF, micro-XANES and XRPD*. Applied Physics A, 2008. **92**(1): p. 127-135.
- [27] Kanngießer, B., et al., *Investigation of oxidation and migration processes of inorganic compounds in ink-corroded manuscripts*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2004. **59**(10-11): p. 1511-1516.
- [28] Dik, J., et al., *Visualization of a Lost Painting by Vincent van Gogh Using Synchrotron Radiation Based X-ray Fluorescence Elemental Mapping*. Analytical Chemistry, 2008. **80**: p. 6436-6442.
- [29] Kanngießer, B., W. Malzer, and I. Reiche, *A new 3D micro X-ray fluorescence analysis set-up - First archaeometric applications*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2003. **211**(2): p. 259-264.
- [30] Reiche, I., et al., *Depth profiling reveals multiple paint layers of Louvre Renaissance paintings using non-invasive compact confocal micro-X-ray fluorescence*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2012. **27**: p. 1715-1724.
- [31] Mazel, V., I. Reiche, et al., *Confocal 3D micro-X-Ray Microfluorescence analysis as a new tool for the non destructive study of the elemental distributions in pharmaceutical tablets*. Talanta, 2001. **85**(1): p.556-61.