

Pleins feux sur les objets d'art et d'archéologie avec l'accélérateur de particules du Louvre

Jean-Claude Dran

Centre de recherche et de restauration des musées de France, CNRS-UMR 171

La connaissance approfondie d'une œuvre d'art ou d'un objet archéologique, sous ses divers aspects comme la structure ou la composition chimique des matériaux constitutifs, est un préalable à toute recherche en histoire de l'art ou en archéologie, ainsi qu'à toute intervention en conservation-restauration. Des moyens techniques de plus en plus sophistiqués sont utilisés à cette fin et tout particulièrement la plupart des méthodes modernes de chimie analytique. Une méthode unique ne peut bien évidemment fournir une documentation complète de l'œuvre et généralement plusieurs méthodes d'examen et d'analyse sont associées. Le choix des méthodes dépend du type d'œuvre, de la nature des matériaux et du contexte de l'étude. La nécessité de préserver l'intégrité de l'œuvre a conduit à privilégier les méthodes non destructives et tout spécialement celles ne nécessitant que d'infimes prélèvements ou mieux encore celles permettant une analyse in-situ sans prélèvement. En outre dans de nombreux cas, il est fait appel à des instruments mobiles, de préférence peu encombrants et portables, ce qu'a rendu possible la miniaturisation

de leurs composants.

Le Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF) dispose en propre d'une vaste panoplie de techniques couramment utilisées en science des matériaux (voir encart 1), mais qui ont été adaptées aux matériaux du patrimoine et quelquefois perfectionnées pour satisfaire au mieux au critère de non-destructivité. Une description de ces équipements et de leurs principales applications a fait l'objet d'un article de J.-M. Dupouy dans un numéro antérieur de ce bulletin [1]. Des analyses complémentaires sont quelquefois nécessaires à l'aide d'équipements extérieurs mis à la disposition du C2RMF par le biais d'une prestation de service ou d'une collaboration, comme par exemple le microscope électronique à transmission. D'autre part, certains travaux ont pu bénéficier de l'utilisation du rayonnement synchrotron auprès du LURE ou de l'ESRF.

Les accélérateurs de particules et le patrimoine culturel

Le souci d'innocuité pour les œuvres étudiées explique l'intérêt croissant pour les méthodes d'analyse utilisant des faisceaux d'ions produits par de petits accélérateurs de particules (désignées habituellement par l'acronyme IBA pour Ion Beam Analysis) [2]. Ces méthodes, dérivées de la physique nucléaire, sont désormais d'un emploi courant en science des

matériaux. Elles sont basées sur l'interaction de nature atomique ou nucléaire entre les ions incidents et les atomes constitutifs des matériaux, et la détection des produits de l'interaction (photons ou ions secondaires) dont l'énergie est caractéristique de l'atome-cible. Elles possèdent de très bonnes performances analytiques tout en étant non destructives. Trois techniques sont utilisées: l'émission X induite par particules chargées [3-4] (PIXE), la spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford [5] (RBS) et l'analyse par réactions nucléaires (NRA) dont une variante est dénommée PIGE (émission gamma induite par particules chargées) (voir encart 2). Ces considérations ont amené, vers la fin des années 1980, à doter le C2RMF du système AGLAE (Accélérateur Grand Louvre d'Analyse Élémentaire), seule installation de ce type dans le monde à être implantée dans un laboratoire de musée [6]. Le caractère non destructif de cet instrument a été conforté par le développement d'une ligne expérimentale spécifique, le faisceau extrait à l'air, permettant l'analyse directe des œuvres sans prélèvement, préparation ou mise sous vide.

AGLAE est basé sur un accélérateur électrostatique de 2 MV de type tandem (figure 1). Trois lignes expérimentales sont actuellement en service : la première, de type classique, conduit à une chambre à vide, tandis que les deux autres sont totalement novatrices. La ligne de faisceau extrait à l'air a été spécialement conçue pour l'analyse directe des œuvres d'art sans prélèvement. Cette ligne a été équipée d'un dispositif de focalisation qui permet de réduire la taille du faisceau jusqu'à environ 10 μm et de réaliser ainsi une microsonde nucléaire à pression atmosphérique. La dernière en date



Figure 1 : Vue d'AGLAE, accélérateur électrostatique tandem de 2 millions de volts. (Photo D. Vigears)

Encart 1

Techniques d'examen, d'analyse et de datation, disponibles au C2RMF

Le système d'analyse par faisceau d'ions AGLAE constitue le fleuron d'un vaste ensemble de techniques d'examen et d'analyse.

La première étape de toute étude systématique des œuvres consiste à une description morphologique complète à l'aide de plusieurs techniques d'examen, principalement la photographie sous divers modes d'éclairage (lumière visible directe ou rasante, UV, infrarouge), et la radiographie X. Des variantes de ces techniques ont été mises au point pour résoudre des problèmes particuliers (réflectographie infrarouge pour visualiser le dessin sous-jacent des peintures de chevalet, ou émissiographie X pour mettre en évidence des détails superficiels d'objets opaques aux rayons X).

L'étape suivante a pour objectif d'identifier les matériaux constitutifs de l'œuvre. Pour les matériaux inorganiques, on dispose d'un large choix de méthodes d'analyse élémentaire, soit directement appliquées sur l'œuvre (fluorescence X, analyse par faisceau d'ions), soit nécessitant un petit prélèvement (spectrométrie d'émission atomique avec torche à plasma, microscopie à balayage couplée à la spectrométrie X). Le choix est plus restreint pour les matériaux organiques qui nécessitent toujours de petits prélèvements. La principale méthode est la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. On fait également parfois appel à la spectrométrie d'absorption infrarouge.

Dans de nombreux cas, la simple analyse élémentaire ne suffit pas à identifier les matériaux sans ambiguïté. Elle est alors complétée par une analyse structurale au moyen de la diffractométrie des rayons X ou de la micro-spectrométrie Raman.

L'âge de l'œuvre est un critère essentiel pour s'assurer de son authenticité ou la replacer dans un ordre chronologique. Une datation indirecte peut déjà être obtenue par une similitude de composition chimique avec des objets d'âge connu. Le plus souvent il est fait appel à des méthodes de datation directe, fondées sur des phénomènes radioactifs. Les seules dont dispose actuellement le C2RMF sont la thermoluminescence et la luminescence stimulée optiquement dont l'application est restreinte aux céramiques et à certaines pierres chauffées. Cependant, à partir du début de 2003, une installation nationale de mesure du carbone 14 par spectrométrie de masse par accélérateur entrera en fonctionnement sur le site de Saclay du CEA. Le C2RMF est un des initiateurs du projet et coordonne l'utilisation de l'instrument pour la communauté des archéologues. L'âge des objets pourra être déterminé par la mesure directe de la teneur en ^{14}C à partir d'un prélèvement de matière contenant au moins 1 mg de carbone.

des lignes de faisceau, désignée par le sigle PIXE-XRF (PIXE induced X-ray fluorescence) permet de mettre en œuvre une variante de la fluorescence X dans laquelle l'analyse s'effectue à l'aide des rayons X produits par une cible intermédiaire sous l'impact du faisceau de protons. Cet instrument intervient soit pour des actions ponctuelles de diagnostic, à la demande des conservateurs de

collections, au moment de l'acquisition ou de la restauration d'œuvres, soit le plus souvent pour des recherches en histoire de l'art ou en archéologie. Son rôle s'étend de la simple identification des matériaux par analyse des éléments majeurs, à la détermination de leur provenance grâce à la composition en éléments traces et à la compréhension des techniques de fabrication des œuvres ou des mécanismes de leur vieillissement.

Signalons pour mémoire une autre application, toute aussi importante, des accélérateurs à l'étude du patrimoine culturel, la datation par mesure directe du ^{14}C par spectrométrie de masse par accélérateur (SMA) [7]. La SMA remplace avantageusement la méthode classique par comptage radioactif, en réduisant de près d'un facteur 1000 la quantité de matière nécessaire à la datation. Le champ d'investigation du C2RMF s'étendra dès l'an prochain à ce type d'applications (voir encart 1).

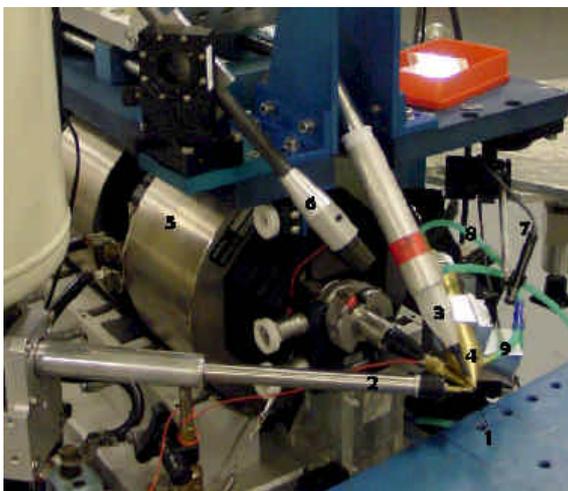


Figure 2 : Vue du dispositif de faisceau extrait
1 : fenêtre de sortie du faisceau ; 2 détecteur de rayons X pour les éléments majeurs ; 3 : détecteur de rayons X pour les éléments-traces ; 4 : détecteur de particules chargées ; 5 : lentilles magnétiques de focalisation ; 6 : pointeur laser ; 7 : caméra vidéo

Informations extraites de l'analyse chimique des objets d'art et d'archéologie

L'étude complète des objets d'art ou d'archéologie, associant méthodes d'examen et méthodes d'analyse répond à deux préoccupations principales : d'une part, résoudre des problèmes d'histoire de l'art ou d'archéologie et d'autre part, œuvrer pour leur conservation sur le long terme afin de les transmettre aux générations futures. Ces deux domaines d'activités sont habituellement désignés par respectivement archéométrie et science de la conservation.

En archéologie, l'analyse des objets a pour but essentiel de contribuer à mieux connaître le développement technique dans un passé reculé et d'identifier les sources de matières premières et les circuits d'échanges. Elle offre aussi la possibilité d'une datation indirecte des objets par des similitudes de composition avec des objets bien datés.

Pour ce qui concerne l'histoire de l'art, le principal objectif de l'étude des œuvres par les méthodes issues des sciences exactes est de contribuer, en complément des caractéristiques typologiques conventionnelles, à une meilleure connaissance de la technique de l'artiste, au travers de l'identification des matières premières employées, de la manière avec laquelle elles ont été mélangées, des traitements appliqués. Ces données constituent alors de solides arguments pour l'authentification d'une œuvre ou son attribution à un artiste, un atelier, etc..

Dans le domaine de la conservation-restauration, la connaissance de la composition chimique et en particulier de la distribution des éléments en profondeur, est essentielle pour contrôler l'état de conservation de l'œuvre et pour éventuellement déduire le mécanisme de vieillissement par comparaison avec des matériaux de composition similaire, soumis à des tests de vieillissement accéléré. Ces données peuvent en outre guider le choix de la meilleure technique de restauration.

Les techniques IBA possèdent la plupart des qualités requises pour l'étude des objets du patrimoine

culturel, qualités qu'il peut être utile de rappeler brièvement; ces méthodes sont:

(i) non destructives pour la plupart des matériaux, à l'exception de certains composés organiques (parchemin, papier) qui peuvent être sensibles à un échauffement ou aux dégâts d'irradiation;

(ii) quantitatives avec une précision généralement meilleure que 5%;

(iii) multiélémentaires jusqu'aux éléments légers;

(iv) très sensibles pour au moins l'une d'entre elles, la technique PIXE, et par conséquent bien adaptée pour la détermination des éléments-traces jusqu'au ppm;

(v) complémentaires et pouvant être mises en œuvre simultanément;

(vi) susceptibles de fournir des informations sur la distribution spatiale des éléments (profil en profondeur et répartition latérale avec une résolution pouvant atteindre le micromètre).

Il faut cependant signaler les limitations suivantes :

(i) l'analyse concerne la zone superficielle du matériau (jusqu'à quelques dizaines de micromètres) et donc peut être biaisée par une altération de surface (métaux corrodés, verres hydratés, par exemple);

(ii) aucune information n'est fournie sur l'état chimique des éléments;

(iii) l'analyse de matériaux isolants peut poser problème à cause de l'accumulation de charges électriques.

Un progrès significatif a consisté à développer un dispositif expérimental permettant l'analyse directe des objets sans prélèvement. Ceci est réalisé à l'aide d'un faisceau extrait à l'air à travers une fenêtre de sortie ultra-mince [8]. Ce dispositif est brièvement décrit dans la section suivante (figure 2).

Le faisceau extrait clé de l'analyse non destructive

Du fait de la facilité de mise en œuvre des techniques IBA dans l'air, ce type de dispositif connaît actuellement un intérêt croissant au sein de la communauté scientifique utilisant des faisceaux d'ions pour l'étude du patrimoine culturel. Son principe consiste à extraire le faisceau d'ions à travers une fenêtre suffisamment résistante pour supporter la pression atmosphérique et les dommages créés par le

faisceau, mais assez mince pour ne pas dégrader le faisceau incident. L'œuvre est alors librement placée à quelques mm en aval de cette fenêtre, dans une atmosphère d'air ou d'hélium.

Plusieurs dispositifs ont été développés selon le type de faisceau (macro- ou micro-) ou le type de technique utilisée (PIXE, RBS ou NRA). En outre le choix du matériau constitutif de la fenêtre dépend de la technique analytique privilégiée, car l'interaction du faisceau et de la fenêtre peut induire un bruit de fond indésirable.

En dehors de l'évidente facilité d'opération à l'air, les principaux avantages offerts par un faisceau extrait sont :

(i) la possibilité de manipuler des

objets de toute taille et forme;
(ii) l'analyse d'objets fragiles pouvant souffrir d'une mise sous vide;
(iii) une réduction notable des effets thermiques du faisceau;
(iv) l'absence d'accumulation de charges électriques dans les isolants qui permet donc de s'affranchir de tout dépôt d'une couche conductrice indispensable pour une analyse sous vide.

L'adjonction à la ligne de faisceau extrait d'un dispositif de focalisation magnétique, a constitué une avancée décisive. On a pu ainsi obtenir un micro-faisceau extrait permettant l'analyse directe d'objets de musée à pression atmosphérique avec une résolution spatiale considérablement accrue. En utilisant une fenêtre de sortie en

Encart 2

Généralités sur les méthodes d'analyse par faisceau d'ions

Les méthodes d'analyse par faisceau d'ions reposent sur l'interaction d'ions légers (protons, deutons, particules alpha, ..) d'énergie de quelques MeV avec les atomes constitutifs des matériaux (figure 5). On distingue trois méthodes principales.

Emission de rayons X induite par particules chargées (PIXE)

Le principe physique qui régit cette technique est un processus atomique en trois étapes :

i) l'ionisation en couche profonde de l'atome-cible par l'ion incident;

ii) le remplissage de la lacune électronique ainsi créée par un électron d'une couche plus externe;

iii) le relâchement de l'excédent d'énergie par émission d'un rayon X caractéristique.

Le faisceau incident est généralement constitué de protons d'énergie comprise entre 2 et 3 MeV. Les rayons X sont le plus souvent recueillis par un détecteur semi-conducteur au silicium (spectrométrie dispersive en énergie). L'énergie minimum détectable est d'environ 1 keV et par conséquent tous les éléments de $Z > 11$ (sodium) peuvent être détectés au moyen de leurs raies K ou L. A cause de la très grande section efficace de production de rayons X, la technique requiert une très faible dose d'irradiation et les mesures sont très rapides. En outre, le fond continu beaucoup plus bas qu'avec la microsonde électronique à cause de la très faible intensité du rayonnement de freinage, entraîne une très grande sensibilité (limite de détection de 1 à 10 ppm). Par conséquent la méthode PIXE est bien adaptée au dosage des éléments traces.

Spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford (RBS)

Cette méthode repose sur la diffusion élastique de l'ion incident due à l'interaction coulombienne entre le noyau du projectile et celui de l'atome-cible. Pour un angle de diffusion donné (choisi généralement dans la gamme 150-170° par rapport à la direction du faisceau), l'énergie des ions diffusés est caractéristique de la masse du noyau-cible. La probabilité ou section efficace de la diffusion, régie par la loi de Rutherford, est proportionnelle à $Z^2 E^{-2} [\sin(\theta/2)]^{-4}$, où Z est le numéro atomique de l'atome-cible, E l'énergie des ions incidents et θ l'angle de diffusion. La technique est donc appropriée à l'analyse des éléments intermédiaires ou lourds dans une matrice légère. Le spectre obtenu avec une cible épaisse présente une forme particulière constituée de marches successives ayant un front à une énergie caractéristique de chaque élément constitutif et une hauteur en première approximation proportionnelle à la concentration atomique de l'élément.

Le spectre RBS contient intrinsèquement une information sur la distribution en profondeur des éléments constitutifs de la cible, du fait de la perte d'énergie de l'ion incident dans le trajet aller et de celle de l'ion diffusé dans le trajet retour.

Analyse par réaction nucléaire (sigle NRA pour Nuclear Reaction Analysis)

Cette méthode est fondée sur des réactions nucléaires induites par des ions légers comme p, d, ^3He , ^4He et plus rarement par des ions plus lourds tels que ^{15}N ou ^{19}F . Dans la gamme d'énergie accessible avec de petits accélérateurs, de telles réactions ne se produisent qu'avec des noyaux-cibles légers, car la répulsion électrostatique (barrière coulombienne) devient trop forte avec des noyaux plus lourds et empêche l'ion incident de s'approcher suffisamment du noyau-cible pour induire la réaction nucléaire. Le produit de la réaction détecté, qui peut être soit un photon soit un ion secondaire, est caractéristique du noyau-cible jusqu'au niveau isotopique. Deux catégories de méthodes peuvent être distinguées selon le type de produit secondaire utilisé pour l'analyse. Celle, fondée sur les réactions (ion, gamma) est désignée par le sigle PIGE (Particle-Induced Gamma ray Emission) et est souvent complémentaire au PIXE. Celle reposant sur des réactions (ion, ion) peut fournir des informations sur la distribution des éléments en profondeur et donc complètement le RBS. Les réactions présentant une résonance étroite dans leur fonction d'excitation (variation de la section efficace avec l'énergie) sont particulièrement intéressantes et sont utilisées pour déterminer le profil de concentration en fonction de la profondeur.

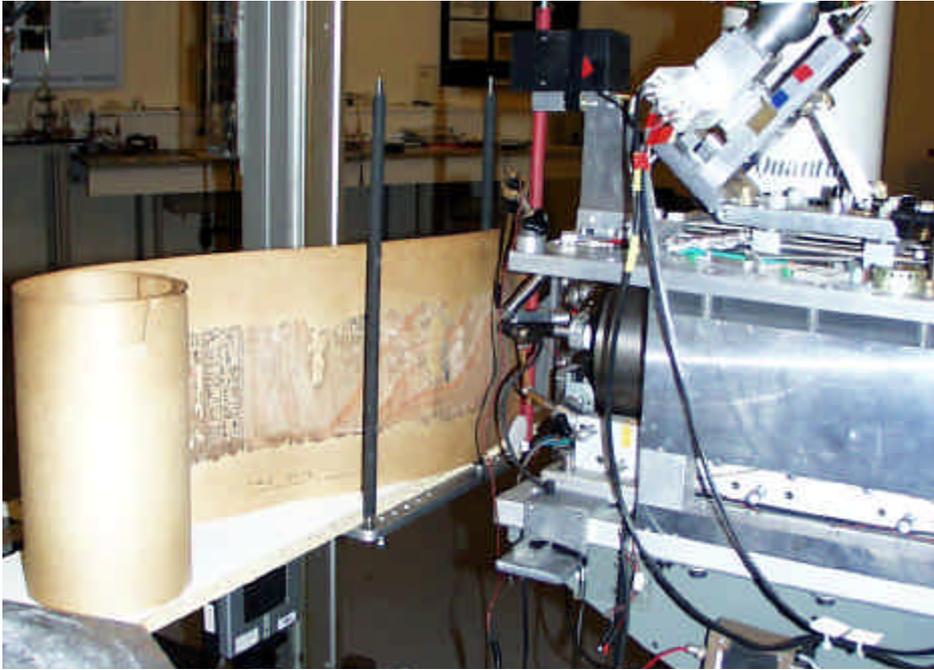


Figure 3 : papyrus égyptien analysé par la méthodes PIXE

Si_3N_4 , de 0,1 μm d'épaisseur, on parvient à un diamètre de faisceau d'environ 10 μm en plaçant l'objet à 3 mm de la fenêtre sous une atmosphère d'hélium. Une telle taille de faisceau rend désormais possible l'analyse de petits détails tels que des inclusions dans les gemmes ou des enluminures. Les capacités d'imagerie d'une véritable microsonde, c'est-à-dire l'obtention de cartographies de répartition d'éléments, ont été atteintes en déplaçant l'échantillon sous le faisceau à l'aide de moteurs pas à pas.

Développement d'une nouvelle méthode, le PIXE-XRF

La méthode PIXE présente deux limitations notables.

(i) Le faisceau de protons risque de détériorer les matériaux sensibles, et notamment ceux contenant des constituants organiques. Dans le contexte artistique et archéologique, c'est le cas des œuvres peintes, celles à base de textile ou de bois, ou bien d'échantillons biologiques tels que la peau et les cheveux.

(ii) Le faisceau de protons induit l'émission X de tous les constituants élémentaires de la cible. Dans le cas de matériaux de Z élevé comme les alliages métalliques, l'émission intense des raies caractéristiques de la matrice limite considérablement la sensibilité d'analyse d'impuretés plus légères. Un moyen de pallier cette difficulté est de produire

sélectivement l'émission des rayons X de ces impuretés sans celle de la matrice, en utilisant comme source excitatrice des photons X d'une énergie inférieure au seuil d'absorption des éléments lourds de la matrice. Ceci peut être obtenu en plaçant sous l'impact des protons une cible intermédiaire convenablement choisie.

La conversion du faisceau de protons en un faisceau de photons X permet par conséquent de surmonter les deux difficultés signalées. Dans le premier cas, le choix de la cible productrice de rayons X est très vaste, la seule condition étant que les rayons X produits puissent induire l'émission X des constituants du

matériau analysé. Dans le second cas, le choix est très restreint (éléments produisant des raies X d'énergie supérieure au seuil d'absorption de l'élément recherché, mais inférieure à celui de la matrice). La technique qui en dérive s'apparente donc à la fluorescence X et le sigle PIXE-XRF rappelle sa filiation avec le PIXE.

La première application de cette méthode a été le dosage du platine dans l'or ancien pour en déterminer la provenance. Le choix de la cible intermédiaire s'est orienté vers l'arsenic dont les raies X K produites sous l'impact du faisceau de protons permettent d'exciter les raies L du platine (Z=78) mais pas celles de l'or (Z=79). La limite de détection, abaissée de plus d'un facteur 10 par rapport au PIXE, est d'environ 100 ppm.

Quelques exemples d'applications

Les applications des techniques IBA à l'Art et l'Archéologie remontent pratiquement aux débuts du développement de la méthode PIXE, avec l'étude de tessons de céramiques et d'outils en obsidienne. Elles ont ensuite été rapidement étendues à tous les matériaux du patrimoine culturel. Cependant, ces techniques sont plus adaptées à certains matériaux qu'à d'autres, par exemple ceux constitués de fines couches d'éléments de numéro atomique (Z) élevé sur un substrat

Objet artistique ou archéologique	Constituant concerné
Identification des matériaux par analyse PIXE des éléments majeurs	
Papyrus antiques	Encres et pigments
Miniatures médiévales	Pigments
Dessins Renaissance	Pointes de métal
Bijoux antiques	Gemmes
Statuette antique	Gemmes
Peinture hellénistique	Pigments
Détermination de la provenance des matériaux par analyse PIXE des éléments traces	
Outil préhistorique	Obsidienne, silex
Incrustations de statuette	Rubis
Bijoux médiévaux	Grenat
Céramiques glaçurées	Terres et glaçures
Peinture préhistorique	Oxydes de fer et de manganèse
Travaux concernant la technique de fabrication	
Objets en or antiques et médiévaux	Soudures
Objets en or	Alliage Au-Cu
Travaux concernant les phénomènes d'altération	
Os	Type d'altération
Emaux médiévaux	Altération dans le sol
atmosphérique	Corrosion par l'humidité
Verres et glaçures au plomb	Corrosion aqueuse
Sceaux en plomb	Corrosion due à l'émanation de composés organiques volatils
Objets en bronze	Patine
Cosmétiques égyptiens	Oxydation de la galène lors de la chauffe

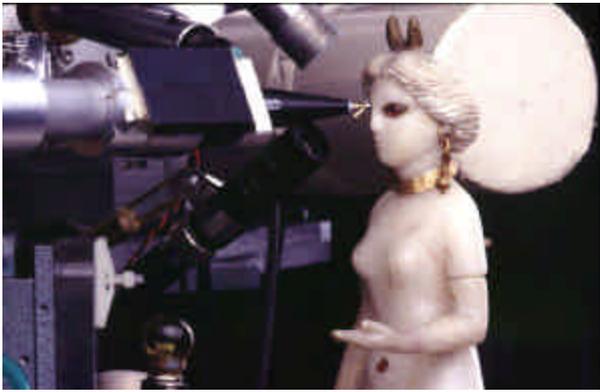


Figure 4 : Statuette Parthe représentant la déesse Ishtar placée face au faisceau extrait

d'éléments de faible Z, situation qui est celle des dessins et des enluminures. Par contre, l'analyse in-situ sans prélèvement des peintures de chevalet, est généralement très difficile, à cause de la présence habituelle d'une épaisse couche de vernis et de la structure complexe de la couche picturale. On peut dans certains cas contourner cette difficulté en procédant à des analyses PIXE à des énergies croissantes (ou à énergie fixe en changeant l'angle d'incidence) pour impliquer dans l'émission X des sous-couches de peinture de plus en plus profondes [9]. L'analyse directe de certains matériaux se heurte à d'autres difficultés, par exemple les alliages métalliques à cause de la haute limite de détection pour les éléments plus légers que les constituants majeurs.

Une revue complète des applications serait fastidieuse. Nous nous limiterons à quelques exemples pris parmi les travaux les plus récents, regroupés dans le tableau 1 selon les problématiques les plus courantes dans le domaine du patrimoine culturel.

Identification des matériaux

L'identification des matériaux constitutifs des oeuvres est le premier objectif de toute analyse scientifique. Elle fournit des indices importants pour la connaissance de la technique de fabrication et pour l'authentification des oeuvres. Cette identification est facilement réalisable par PIXE en faisceau extrait.

Cette approche est illustrée par de nombreux travaux sur des papyrus, des manuscrits, des miniatures et des dessins, destinés à identifier la nature des encres, pigments ou pointes de métal. On a

pu ainsi mettre en évidence, dans les dessins de Pisanello, l'utilisation de plusieurs types de pointes de métal : plomb ou alliage argent-mercure sur le parchemin ou le papier sans préparation, argent pur sur une préparation à base de blanc d'os ou de carbonate de calcium [10].

La même méthode a été employée pour la palette de couleur d'un Livre des Morts, papyrus égyptien du moyen-empire (figure 3). Les différents pigments ont été identifiés : rouges (hématite, ocres), noir (carbone), jaune (orpiment) et blanc (huntite). Un pigment bleu-clair à base de strontium (célestine) a été observé pour la première fois [11].

Concernant l'identification des minéraux, nous pouvons également citer l'étude de la statuette Parthe représentant la déesse Ishtar, dont les incrustations rouges représentant les yeux et le nombril se sont révélées être des rubis et non du verre coloré comme supposé initialement (figure 4). En effet, le spectre PIXE des éléments majeurs indique la présence d'aluminium et de chrome, caractéristique du matériau rubis [12]. Citons également l'identification des nombreuses gemmes incrustées sur les couronnes votives Wisigothes, provenant du trésor royal de Guarrazar Espagne (VIIIème siècle), dont une partie est conservée au Musée National du Moyen-Age à Paris: émeraudes, grenats, saphirs, améthystes et pâtes de verre (figure 5).

Provenance des matériaux

C'est la question la plus fréquemment abordée en archéométrie, car elle fournit une clé pour connaître les routes commerciales et les relations entre les populations antiques. Pendant de nombreuses années, elle a été le monopole de l'analyse par activation neutronique à cause de la grande sensibilité de cette technique pour les éléments traces qui constituent le code génétique de la source des matériaux. Actuellement, la méthode PIXE et, dans une moindre mesure, la fluorescence X (EDXRF) ont remplacé l'activation neutronique

dans la grande majorité de études où tout prélèvement est proscrit. Le protocole habituel consiste, dans un premier temps, à mesurer les éléments traces dans l'objet archéologique ainsi que dans des échantillons géologiques de provenance bien documentée. Dans un deuxième temps, à l'aide de méthodes statistiques multiparamétriques (analyse en composantes principales, analyse discriminante), on identifie les éléments discriminants et l'on attribue une provenance à l'objet. Cette approche a été appliquée à de très nombreux matériaux, comprenant des pierres (obsidienne, silex), des gemmes (rubis, émeraude) et des céramiques.

Un exemple typique est fourni par la détermination de l'origine des rubis de la statuette Parthe mentionnée plus haut, découverte en

Mésopotamie. Pour cette étude, une base de donnée de composition

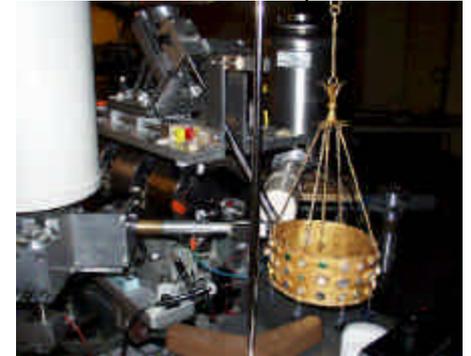


Figure 5 : Analyse des gemmes d'une couronne du trésor Wisigoth de Guarrazar (VIIe siècle, Musée National du Moyen-Age)

de quelque 500 rubis de différentes mines a été obtenue par la méthode PIXE. La signature en traces des rubis de cette statuette indique qu'ils proviennent de Birmanie, et qu'il sont un précieux témoignage d'une route commerciale des gemmes entre Mésopotamie et Extrême-Orient [12]. Cette méthode a été également appliquée à l'étude de l'origine des émeraudes montées sur les couronnes de Guarrazar. Pour cette étude, une base de donnée de composition de quelques centaines d'émeraudes de référence provenant de différentes mines a été obtenue par les méthodes PIXE et PIGE (figure 6). Cela a conduit à la conclusion que ces émeraudes avaient très probablement été extraites des mines d'Habachtal, dans le Tyrol. Ce résultat est totalement inattendu, car l'exploitation de ces mines n'est

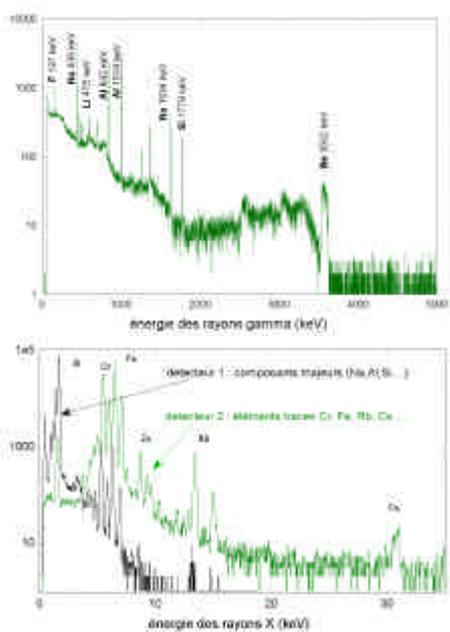


Figure 6
Spectres X et gamma obtenus avec une émeraude de la couronne
En haut, spectres X (PIXE) des éléments majeurs (O, Na, Si, Al) et des éléments-traces (V, Cr, Fe, Rb, Cs, ..).
En bas, spectre gamma (PIGE) permettant de mesurer la teneur en éléments légers tels que Li, Be et F.

attestée que vers le XV^{ème} siècle [13].

Dans le cas des céramiques, l'analyse in-situ est rarement pratiquée à cause du risque d'erreur du fait de leur structure hétérogène. Par conséquent, la plupart des travaux ont été réalisés sur de petits prélèvements de matière, broyés puis compactés sous la forme de pastilles plates. Dans certains cas la composition élémentaire n'est pas suffisante pour discriminer entre plusieurs sources potentielles et l'on fait appel à un paramètre supplémentaire; par exemple pour déterminer la provenance d'outils archéologiques en obsidienne, l'âge de formation de la coulée volcanique, obtenu par les traces de fission, s'est révélé décisif [14].

Informations sur les techniques de fabrication des œuvres

Certes des indices importants pour révéler la technique de fabrication des objets patrimoniaux peuvent être déjà déduits de la simple identification des matériaux utilisés pour réaliser l'oeuvre, mais la répartition spatiale des éléments, soit latérale soit en profondeur, constitue

souvent un critère décisif. Dans le premier cas, la méthode PIXE en micro-faisceau s'avère extrêmement utile. Elle a été employée, par exemple, pour déterminer la technique de soudure dans l'orfèvrerie antique et médiévale [15]. La diffusion élastique des protons et plus récemment de particules alpha a été appliquée à l'étude d'objets dorés afin de déterminer la composition de l'alliage d'or et l'épaisseur de la dorure.

Par exemple, l'étude de l'or utilisé pour les différentes parties des couronnes et des croix du trésor de Guarrazar cité plus haut a livré des indications sur la technique d'orfèvrerie. On a pu, d'une part, distinguer les parties originales des parties modernes qui furent introduites lors de la restauration du trésor peu après sa découverte (XIX^{ème} siècle) et d'autre part, démontrer que dans leur présentation actuelle, les croix et des couronnes ne sont pas correctement appariées. En outre l'or employé dans ces bijoux s'est avéré d'un titre plus élevé que celui de la monnaie Wisigothe de l'époque, écartant ainsi la possibilité de sa réutilisation dans l'orfèvrerie royale.

Phénomènes d'altération et conservation préventive

La possibilité de réaliser des expériences de RBS avec un faisceau extrait de particules alpha ouvre un nouveau champ d'investigation axé sur l'altération des œuvres d'art dans l'environnement des musées ou des objets archéologiques enfouis dans le sol. Une des premières applications concerne l'étude déjà mentionnée de sceaux en plomb de bulles papales conservées aux Archives Nationales [16]. Certains de ces sceaux sont altérés, probablement par des composés organiques acides provenant soit des cartons dans lesquels les documents étaient autrefois conservés, soit de l'environnement immédiat de stockage, notamment des structures en bois (étagères, meubles divers, planchers...). L'extension de l'altération a été étudiée par RBS ainsi que la cinétique d'altération de coupons de plomb de référence disposés dans divers endroits des Archives, pour évaluer la nocivité de l'environnement des objets. Des

mesures de conservation préventive de ce type d'objets peuvent être directement déduites de l'étude précédente.

Conclusion

Après une douzaine d'années d'utilisation sans discontinuité, le système AGLAE constitue l'instrument privilégié d'analyse non-destructive des œuvres du patrimoine culturel, auquel il est fait appel presque systématiquement lorsque ces œuvres sont soumises à l'expertise du Centre de recherche et de restauration des musées de

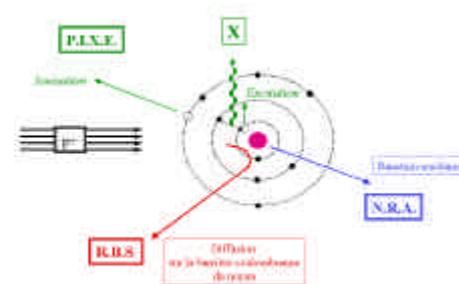


Figure 7
Principales méthodes d'analyse par faisceau d'ions

France. Les perfectionnements successifs apportés à la ligne de faisceau extrait à l'air permettent de bénéficier de la vaste palette des techniques d'analyse par faisceau d'ions dans des conditions de totale innocuité pour les objets de musée, même si la méthode PIXE est de loin la plus utilisée

Des progrès sont en cours pour rendre cet équipement encore plus performant. Le développement du dispositif de fluorescence X induite par PIXE qui augmente notablement la sensibilité des éléments légers dans les matrices plus lourdes (alliages d'or ou de plomb), en est un exemple. Une autre possibilité pour gagner en sensibilité serait d'utiliser, en mode PIXE ordinaire, un système de spectrométrie X à haute résolution basée sur la dispersion du spectre en longueurs d'onde (système WDS pour Wave length Dispersive Spectrometry).

Références

[1] J.-M. Dupouy. Les méthodes d'investigation scientifique et le patrimoine artistique. Bulletin de la SFP n°107 (1996) 23-26.

- [2] G. Amsel, Ch. Heitz, M. Menu. MeV ion beam techniques: an outline. Nucl. Instr. and Meth., **B14** (1986) 30-37.
- [3]. Particle Induced X-ray Emission Spectrometry (PIXE). S.A.E. Johansson, J.L. Campbell, K.G. Malmqvist, J. Wiley and Sons New York 1995
- [4] J.-C. Dran, T. Calligaro, J. Salomon. Particle Induced X-ray Emission. In "Modern Analytical Methods in Art and Archaeology", édit. E. Ciliberto et G. Spoto, John Wiley and Sons New York, 2000.
- [5] Rutherford Backscattering Spectrometry. W.K. Chu, J.W. Mayer, M.A. Nicolet, Academic Press New York 1978.
- [6] G. Amsel, M. Menu, J. Moulin, J. Salomon. The dedicated accelerator-based IBA facility AGLAE at the Louvre. Nucl. Instr. and Meth., **B45** (1990) 610-614.
- [7] C. Tuniz, J.R. Bird, D. Fink, G.F. Herzog. Accelerator Mass Spectrometry: Ultra sensitive Analysis for Global Science. CRC Press LLC 1999.
- [8] T. Calligaro, J.-C. Dran, E. Ioannidou, B. Moignard, L. Pichon, J. Salomon. Development of an external beam nuclear microprobe on the AGLAE facility of the Louvre museum. Nucl. Instr. and Meth.B **161-163** (2000) 328-333.
- [9] C. Neelmeijer, I. Brissaud, T. Calligaro, G. Demortier, A. Hautojarvi, M. Mader, L. Martinot, M. Schreiner, T. Tururnala, G. Weber. Painting, a challenge for XRF and PIXE analysis. X-ray spectrometry **29** (2000) 101-110.
- [10] A. Duval (1999). PIXE analysis of metal point drawing. Proc. 6th international conference on non destructive testing and microanalysis for the diagnostics and conservation of cultural heritage, Rome, 17-20 mai, 1999, pp. 1007-1021.
- [11] A-M. B. Olsson, T. Calligaro, S. Colinart, J.-C. Dran, N.E.G. Lövestam, B. Moignard, J. Salomon. Micro-PIXE analysis of an ancient Egyptian papyrus : identification of pigments used for the "Book of the Dead". Nucl. Instr. and Meth.B (2001) .
- [12] T. Calligaro, A. Bouquillon, G. Querré, J.-P. Poirrot. Les rubis d'Ishtar : étude en laboratoire. Actes du colloque Cornaline et Pierres précieuses, Paris 1995, la Documentation Française (1999) pp. 211-227.
- [13] T. Calligaro, J.-C. Dran, J. Salomon, J.-P. Poirrot. PIXE/PIGE characterisation of emeralds using an external microbeam. Nucl. Instr. and Meth.B **161-163** (2000) 769-774.
- [14] G. Poupeau, L. Bellot-Gurlet, O. Dorighel, T. Calligaro, J.-C. Dran, J. Salomon. PIXE et traces de fission : une approche des réseaux d'échanges de l'obsidienne dans l'aire andine préhispanique (Colombie, Equateur). C. R. Acad. Sci. Paris, **323** (1996) 443-450.
- [15] G. Demortier. Ion beam studies of archaeological gold jewellery items. Nucl. Instr. and Meth.B **113** (1996) 347-353.
- [16] M. Dubus, I. Colson, E. Ioannidou, B. Moignard, J. Salomon, P. Walter, J.-C. Dran. Elemental and structural analysis of corroded lead seals from the XIIIth. to XVth. centuries: preliminary study. Proc. 6th international conference on non destructive testing and microanalysis for the diagnostics and conservation of cultural heritage (1999) 1739-1749.