

# Appareils portables pour l'analyse des œuvres d'art aux rayons X



*L'analyse des techniques et des palettes des grands peintres peut aujourd'hui bénéficier du développement d'instruments portables de rayons X. Ces nouveaux dispositifs comprennent un émetteur et des récepteurs de rayons X qui permettent non seulement l'analyse de la répartition des éléments chimiques dans les couches successives de pigments, mais aussi leur analyse structurale, qui indique les matériaux utilisés.*

Depuis un peu plus d'un siècle, les méthodes d'observation et d'analyse des matériaux constitutifs des œuvres des musées et des objets issus de fouilles se sont fortement diversifiées pour apporter aux spécialistes des informations concernant leur nature, leur datation, leur fabrication, leurs usages et les altérations qui mettent parfois en danger leur conservation. Le développement de ces outils pour l'étude des matériaux des premiers patrimoines, ceux de la Préhistoire et de l'Antiquité en particulier, ou des matériaux de l'art, a été rythmé par l'arrivée régulière des technologies analytiques les plus sophistiquées et l'intérêt croissant de la communauté scientifique transcendant les clivages disciplinaires classiques.

Du point de vue historique, il est remarquable de constater que des instruments très complexes ont été adaptés pour ces usages. Par exemple, dans le domaine de l'examen des objets, la première radiographie de momie égyptienne fut réalisée à peine trois mois après la découverte des rayons X par Roentgen fin 1895 ; devenue par la suite une technique de routine, la radiographie est maintenant en passe d'être remplacée par la tomographie conventionnelle ou à base de rayonnement synchrotron. Dans le domaine de l'analyse, l'utilisation des réacteurs nucléaires pour la mesure par activation neutronique de la composition de céramiques et de pierres est un autre exemple de l'utilisation des grands instruments dans le domaine archéométrique à partir des années 1960.

Depuis une quinzaine d'années, les outils d'analyse à partir du rayonnement synchrotron se sont développés et les recherches sur le patrimoine utilisent des grandes installations telles que, en France, l'ESRF à Grenoble, le LURE puis SOLEIL sur le plateau de Saclay. Les flux intenses de rayons X, ultraviolets et infrarouges

permettent des mesures sur des échantillons, et parfois sur des objets, pour comprendre leur nature minéralogique, les techniques de synthèse, l'origine de la couleur... Des résultats particulièrement remarquables ont été obtenus dans le domaine de la paléontologie humaine, de l'étude des pigments des peintures et des cosmétiques. Mais il reste, en général, nécessaire de prélever des échantillons pour mener ces études, ou bien de déplacer vers ces installations les objets et les œuvres d'art (en général celles de petites dimensions) avec un coût d'assurance souvent très élevé.

Une situation nouvelle est apparue grâce à la miniaturisation des technologies utilisant les rayons X, issue des développements de tubes à rayons X compacts et de détecteurs plus souples d'emploi – en particulier refroidis par effet Peltier et non par de l'azote liquide : il devient possible de bénéficier des nombreux avantages de l'analyse *in situ* et non invasive (sans prise d'échantillon et sans effet sur l'objet) : toutes les œuvres sont accessibles et les projets les plus ambitieux peuvent être imaginés à partir de l'accès à des ensembles cohérents d'œuvres dont la valeur, l'encombrement et/ou le poids interdisent le transport. Nous avons ainsi développé divers prototypes portables de spectromètres de fluorescence des rayons X et, depuis 2007, de diffraction des rayons X. Ces instruments sont utilisés en routine pour effectuer des caractérisations élémentaires et structurales directement sur les œuvres dans les musées ou sur les sites archéologiques.

Avec ces instruments d'analyse élémentaire et structurale, il est possible de révéler certaines des pratiques des ateliers des artistes, c'est-à-dire de comprendre les modes de dépôt des peintures, le choix et la circulation des produits, les gestes des anciens préparateurs de

Article proposé par :

Philippe Walter, Laurence de Viguerie, Jacques Castaing  
Laboratoire d'archéologie moléculaire et structurale, UMR 8220, CNRS/UPMC, Paris



peinture... Les analyses par diffraction des rayons X et spectrométrie de fluorescence X permettent d'aborder plusieurs aspects de la recherche sur l'histoire des œuvres d'art. Il s'agit tout particulièrement de :

- Dresser la liste des pigments employés par un artiste, c'est-à-dire déterminer les matières qui étaient disponibles sur sa palette à un moment donné de son existence. Cet aspect devient très intéressant lorsqu'il s'agit de rechercher si une œuvre est authentique, contrefaite ou restaurée, car les inventions de nouveaux pigments ont fréquemment modifié les matières disponibles pour l'art. Les arrivées du bleu de Prusse au XVIII<sup>e</sup> siècle ou de l'oxyde de titane au XX<sup>e</sup> siècle fournissent des critères chronologiques incontestables.

- Retrouver les impuretés qui sont caractéristiques des sources de matières et pouvoir ainsi identifier les échanges et le commerce des matériaux.

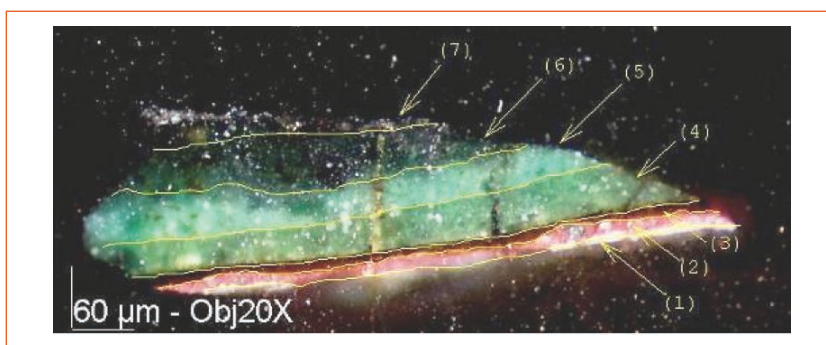
- Comprendre les modes de dépôt de la peinture qui révèlent les gestes de l'artiste. Les propriétés physiques et chimiques des mélanges de liants et de pigments vont permettre des couches opaques ou translucides, un écoulement de la matière, un séchage plus ou moins rapide.

- Déterminer la microstructure des pigments cristallins qui met en évidence les méthodes de préparation, telles que le broyage, la synthèse par des voies thermiques ou de chimie douce, le recuit...

- Identifier les modifications chimiques qui se sont produites au cours du temps à la surface des œuvres et qui transforment la couleur de certaines zones. Ces analyses permettent ainsi d'aider à leur conservation et à leur restauration.

## L'analyse par fluorescence des rayons X des matériaux multicouches

Les œuvres peintes ont très souvent été réalisées en superposant plusieurs couches de peinture pour créer des effets spécifiques jouant sur la juxtaposition et le contraste des couleurs ou la transparence des couches. La limite principale posée par la spectrométrie de fluorescence X appliquée aux peintures est liée à la complexité de ces matériaux hétérogènes. Se contenter de l'identification de certains éléments pour conclure sur la nature des pigments présente divers inconvénients. La méthode ne permet pas de détecter le rayonnement d'éléments légers comme l'hydrogène, le carbone ou l'oxygène qui sont très fréquents dans la matière naturelle. De plus, des incertitudes subsistent car des raies d'éléments différents peuvent interférer (les raies  $K_{\alpha}$  du soufre et  $M_{\alpha}$  du plomb ont presque les mêmes énergies, autour de 2,3 keV) : il est



**Figure 1** – Exemple de la complexité de la composition d'une peinture de Matthias Grünewald (*Retable d'Issenheim*, musée de Colmar) : microscopie optique sur une coupe transverse montrant la superposition de couches dont la nature est déterminée par micro-analyse X au microscope électronique à balayage et par rayonnement synchrotron ; de bas en haut : (1) reste de la couche d'impression au blanc de plomb. (2) Couche rouge contenant du blanc de plomb, des oxydes de fer et de l'argile. (3) Couche organique. (4) Couche vert pomme, mélange de vert au cuivre et de blanc de plomb. (5) Couche vert clair, mélange de vert au cuivre et de beaucoup de blanc de plomb. (6) Couche vert très sombre, constituée de vert au cuivre presque pur. (7) Vernis.

donc préférable de considérer l'ensemble des raies caractéristiques de chaque élément pour conclure sur sa présence. Enfin, il est très difficile de savoir dans quelle couche un pigment a été employé car les rayons X les plus énergétiques pénètrent en profondeur et traversent la matière picturale le plus souvent totalement alors que ceux de plus faibles énergies ne peuvent exciter que les atomes des couches de surface. Les analyses de peintures ne fournissent donc généralement que des informations sur la nature des éléments chimiques dans les pigments et pas sur leurs distances à la surface. C'est ce type de travail qualitatif qui est actuellement réalisé en routine dans les laboratoires de musées. Il peut être complété par l'observation et l'analyse de prélèvements inclus dans de la résine pour réaliser des coupes transversales appelées stratigraphies. La *figure 1* montre l'exemple d'un échantillon prélevé sur le *Retable d'Issenheim*, réalisé par Matthias Grünewald au début du XVI<sup>e</sup> siècle. L'analyse avec un appareil portable de fluorescence des rayons X avait révélé dans un premier temps les pigments employés par l'artiste. Les coupes stratigraphiques montrent la subtilité de son travail : jusqu'à trois couches de colorations vertes semi-transparentes ont permis au peintre d'ajuster les trois dimensions de la couleur : clarté, teinte et saturation. L'artiste allemand de la Renaissance a opéré par de subtils mélanges pour obtenir de multiples tonalités.

La spectrométrie classique de fluorescence des rayons X permet d'accéder à une information en profondeur très simplement dans des cas favorables, par exemple lorsqu'il n'y a qu'une seule couche de peinture déposée sur un substrat (bloc de pierre ou mur recouvert d'un enduit). Il a ainsi été possible d'évaluer la quantité de pigment déposé pour une peinture murale égyptienne ou la composition et l'épaisseur des feuilles d'or employées par Giotto pour la réalisation des auréoles autour des têtes des saints dans les peintures murales de la *Chapelle des Scrovegni* à Padoue, Italie (en l'occurrence des feuilles de  $1,6 \pm 0,5 \mu\text{m}$  d'épaisseur). Dans des cas plus complexes, les objets considérés sont très inhomogènes et présentent



une structure en couche qui rend l'exploitation des résultats plus difficile.

Des dispositifs originaux d'analyse en géométrie confocale ont été mis en œuvre pour déterminer des profils de concentration en profondeur. Ils utilisent des lentilles polycapillaires pour focaliser les rayons X sur un diamètre de 10 à 50  $\mu\text{m}$ . Ces polycapillaires sont constitués d'une grande quantité de tubes de verre assemblés en nid d'abeille pour former des semi-lentilles ou des lentilles focalisantes. Guidant les rayons X par réflexion totale sur les parois de chaque tube, ces structures permettent de récupérer le maximum de signal, de re-focaliser une source de rayons X à une distance pouvant atteindre 40 cm, et de gagner un facteur 100 à plus de 3 000 en intensité. Un système de deux lentilles (une pour l'excitation devant le tube à rayons X et l'autre devant le détecteur) permet d'analyser un micro-volume de l'échantillon, défini par l'intersection des taches focales des deux lentilles. Ce type de montage a été réalisé sur des lignes de rayonnement synchrotron, avec un faisceau monochromatique, mais aussi, récemment, avec des appareils de laboratoire. De nombreux efforts sont actuellement menés pour parvenir, dans cette géométrie confocale, à une analyse quantitative qui prend en compte les caractéristiques expérimentales et la succession des couches du matériau. Cependant les équations qui en découlent sont ardues ; un modèle analytique a été développé dans le cas du montage sur synchrotron et permet d'atteindre une précision sur la mesure des concentrations de 20 à 30 % dans la plupart des cas. Pour le modèle de laboratoire, c'est-à-dire avec un tube à rayons X conventionnel et donc polychromatique, la quantification est encore plus délicate.

Une autre possibilité est de faire une mesure avec un spectromètre classique et de confronter les données obtenues avec des logiciels de simulation prenant en compte l'ensemble des phénomènes physiques d'absorption et de fluorescence dans les diverses couches. On utilise alors la méthode des paramètres fondamentaux, dans laquelle l'expression théorique de l'intensité de fluorescence est exprimée en fonction des paramètres du dispositif de mesure, de la composition et de l'épaisseur de chaque couche, des sections efficaces, et des coefficients d'absorption. Les rapports d'intensité dans la série de pics sont considérés et non plus seulement les positions des pics comme dans l'approche qualitative usuelle. En comparant les données acquises à des simulations, il est devenu possible, dans certains cas, d'estimer les épaisseurs et les concentrations des éléments chimiques dans les couches peintes superposées. Cette démarche est notamment à l'origine de la création du logiciel PyMCA par V.A. Solé à l'installation européenne de rayonnement synchrotron (ESRF) à Grenoble.

La validité de cette méthode a été démontrée pour l'analyse d'échantillons simples et multicouches et récemment appliquée dans le cas des œuvres de Léonard de Vinci. L'idée à la base de cette recherche consiste à considérer dans les simulations PyMCA les différentes

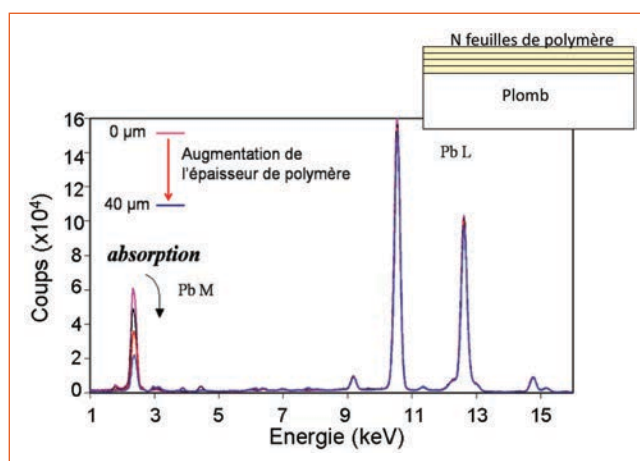


Figure 2 – Atténuation des raies d'émission M et L du plomb par l'empilement de feuilles de polymère (ultralène d'épaisseur 4  $\mu\text{m}$ ) jusqu'à 40  $\mu\text{m}$ . Dans un tel cas, similaire à celui des vernis ou des glaces en peinture, on observe que les intensités des raies L du plomb sont quasi-constantes alors que celles des raies M sont fortement atténuées par la traversée des feuilles de polymère.

atténuations des rayons X émis par chaque élément chimique : par exemple, un élément comme le plomb émet des raies L de relativement haute énergie (10 à 15 keV) en comparaison avec ses raies M (vers 2,3 keV), celles-ci étant absorbées même par les couches minces de matières organiques (figure 2). Un calcul précis basé sur de multiples mesures corrélées spatialement (voir *encadré 1*) permet d'évaluer l'épaisseur et la composition des différentes couches sur une œuvre.

Ainsi l'accès à une information en profondeur est parfois primordiale pour la compréhension du travail de l'artiste : cela permet de déterminer la technique du peintre en décrivant les matières employées pour préparer son support et celles qui sont accumulées pour créer l'effet artistique recherché.

## Propriétés et limites d'un instrument portable de diffraction des rayons X

La fluorescence des rayons X ne donne que la nature des éléments chimiques excités par le faisceau incident ; des appareils portables existent depuis plus de dix ans, mais cette analyse ne donne pas accès à la connaissance des matériaux, dont les propriétés dépendent de l'organisation de la matière à diverses échelles (structure amorphe ou cristalline, taille des grains, défauts dans les cristaux, texture). Des informations sur cette organisation sont accessibles grâce à la diffraction des rayons X et au développement constant de méthodologies et d'appareillages, en particulier portables (figure 3).

La diffraction des rayons X a pour origine la réflexion du faisceau lorsqu'il tombe sur un plan atomique sous un angle  $\theta$  relié à la distance  $d$  entre plans (figure 4a) par la loi de Bragg (longueur d'onde  $\lambda = 2 d \sin\theta$ ). Pour identifier les phases cristallines, on place dans les rayons X un



## Encadré 1

## L'analyse de la Joconde

La peinture de Léonard de Vinci fascine par la subtilité des effets optiques qui donnent un effet artistique vaporeux qui estompe les contours, adoucit les transitions et fond les ombres comme une fumée. Baptisée *sfumato*, cette technique picturale est non seulement le fruit du génie de l'artiste mais également le résultat des innovations techniques du début du XVI<sup>e</sup> siècle. Si des observations minutieuses, des mesures optiques et des reconstitutions ont déjà décrit le *sfumato*, les analyses par fluorescence des rayons X tendent à confirmer le procédé notamment dans la façon dont sont rendus les dégradés comme celui du visage sur lequel on a relevé les spectres le long d'une ligne de 50 mm. Ces spectres ont été traités grâce au logiciel PyMca permettant une analyse multicouche et une modélisation de la stratigraphie de la peinture. Il est ainsi possible d'obtenir l'épaisseur des couches que l'on suppose de composition constante. Les couches les plus profondes sont constituées essentiellement de blanc de plomb (additionné de rouge en faible quantité pour rendre compte de la chair, dans la couche dite « de carnation »). Les couches inférieures ne seront pas visibles en raison de la forte absorption des rayons X dans les couches riches en blanc de plomb. Entre des couches riches en pigments (rose pour la carnation + blanche pour le fond, appelée couche d'impression) et la couche de vernis, d'environ 50 µm d'épaisseur chacune, on note la présence d'un glacis dont l'épaisseur culmine autour de 30 à 40 µm pour le point le plus sombre.

En analysant les visages des sept œuvres de Léonard de Vinci exposées au Louvre, plusieurs recettes ont été mises en

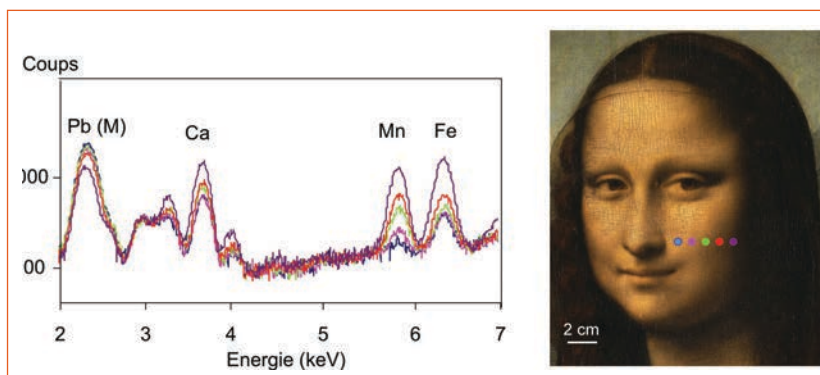


Figure E1 – Spectres de fluorescence des rayons X obtenus en divers points de la joue de la Joconde. Le glacis d'épaisseur croissante est à l'origine de l'ombre qui est enrichie en calcium, manganèse et fer.

évidence pour la réalisation des ombres. Ces recettes sont caractérisées à la fois par une technique – le dépôt de couches de glacis ou d'une peinture sombre conventionnelle – et par la nature des pigments ou des additifs employés. Dans le cas des glacis (une matière picturale qui contient une petite quantité de pigment très dilué dans le liant organique), des couches fines de 2 micromètres environ ont été minutieusement appliquées pour atteindre une épaisseur totale ne dépassant pas 30 à 40 micromètres. L'ensemble des données obtenues lève un voile sur les recherches constantes de Léonard de Vinci dans le rendu du vivant de ses œuvres d'art et permettent de mieux comprendre le temps mis par l'artiste pour réaliser ses œuvres : pour la Joconde, Giorgio Vasari affirmait au XVI<sup>e</sup> siècle que Léonard avait mis quatre ans pour réaliser le chef d'œuvre. Comme il est nécessaire d'attendre le séchage de chaque couche de glacis avant d'en réaliser une nouvelle, la superposition d'une vingtaine d'entre elles a pu nécessiter plusieurs années.

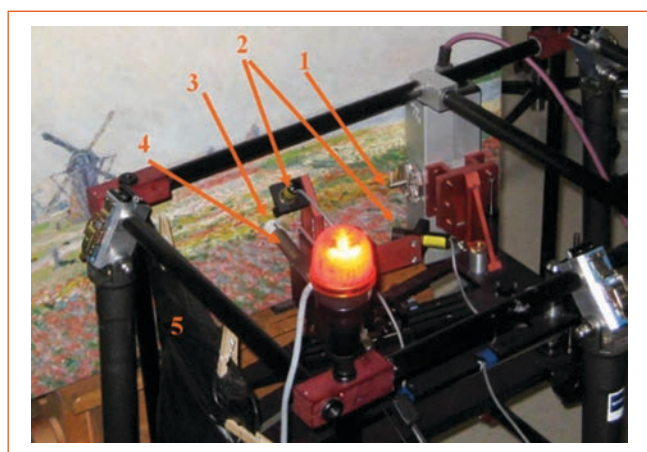
échantillon en poudre fine qui est à l'origine des nappes coniques de faisceaux diffractés à des angles  $2\theta$  par rapport à l'axe du cône (figure 4b). On recueille des cercles (ou arcs de cercle) sur un détecteur bi-dimensionnel (figure 4c), chaque cercle correspondant à une distance  $d$  du cristal (figure 4a). Avec les appareillages de laboratoire, on obtient des diagrammes de diffraction de haute qualité permettant l'identification des phases et donnant avec une grande précision ( $10^{-3}$  à  $10^{-4}$ ) leurs paramètres cristallographiques.

Cette approche est impossible à appliquer aux œuvres d'art pour lesquelles on ne peut pas disposer d'échantillons en poudre fine. Il est préférable de réaliser les analyses sans prélèvement (figure 3) et donc de considérer que l'œuvre est elle-même constituée d'une poudre fine de grains de pigments.

Un concept d'appareil portable associant diffraction et fluorescence des rayons X a été mis en œuvre depuis

5 ans par le laboratoire du C2RMF<sup>1</sup> dans le cadre du contrat européen Eu-Artech (figure 3). Il a largement bénéficié des perfectionnements imaginés dans le cadre du développement du rayonnement synchrotron et de la collaboration avec des chercheurs de l'Institut Néel de Grenoble. Avec tous les accessoires, il faut transporter environ 45 kg de matériel pour faire les mesures *in situ* qui ont été réalisées depuis 2007 dans des musées, des monuments et des ateliers de restauration en France, Italie, Espagne, Slovénie, etc. Les œuvres sont souvent des peintures, mais des manuscrits, des céramiques, des alliages métalliques sont également étudiés. Notre dispositif (figure 3) est construit à partir d'un tube de cuivre, muni d'une optique de rayons X, et fournit un faisceau quasi-parallèle contenant le rayonnement de freinage polychromatique et les raies d'émissions  $K_{\alpha}$  du cuivre

1. Centre de recherche et de restauration des musées de France.



**Figure 3** – Vue générale de notre système portable de fluorescence et diffraction des rayons X en cours d'analyse d'une peinture. Le faisceau de rayons X sort au point 1 de la source (anode Cu, tube micro-foyer muni d'une « semi-lentille » polycapillaire – fabriquée par IFG, Berlin). Le faisceau atteint l'œuvre en 3 au point matérialisé par l'intersection de deux faisceaux laser (2) facilitant le positionnement de l'instrument devant l'œuvre. Le spectre de fluorescence des rayons X est obtenu à l'aide du détecteur en 4 (diode silicium SDD fabriquée par Amptek, USA ; résolution 136 eV à 5,9 keV) et la diffraction est reçue sur un film sensible aux rayons X en 5.

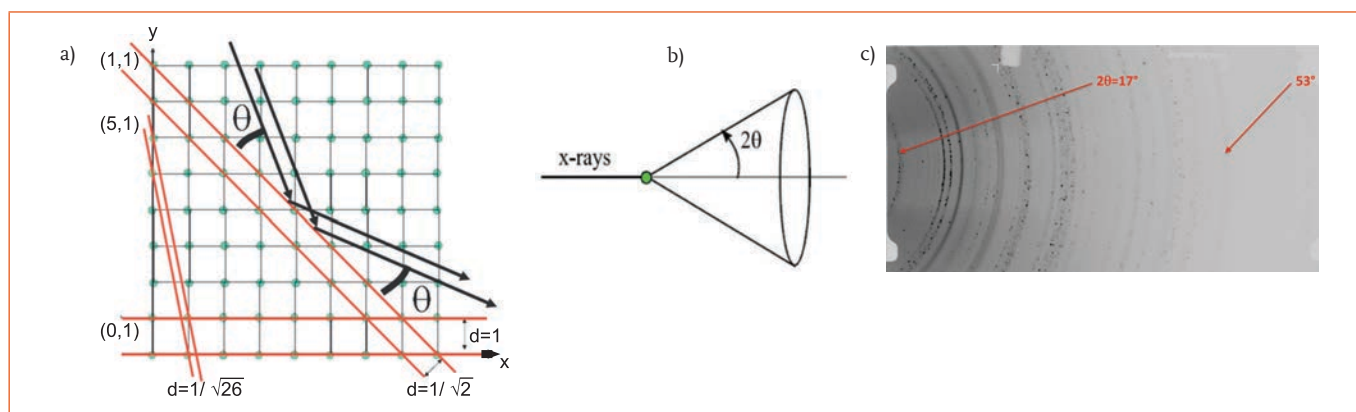
( $\lambda = 0,154 \text{ nm}$ ). Ce faisceau passe à travers une fente collimatrice qui permet de circonscrire une zone analysée sur l'œuvre de  $4 \times 3 \text{ mm}^2$ . Une excellente maîtrise géométrique est indispensable à la détermination des angles  $2\theta$  qui donnent accès à la nature des phases cristallines. La distance entre le point de mesure et le détecteur du signal diffracté ( $\approx 200 \text{ mm}$ ) est très supérieure à la taille du point de mesure afin d'obtenir des diagrammes de diffraction de bonne qualité. Compte tenu de l'angle entre le faisceau et la surface de l'œuvre ( $\approx 10^\circ$ ), on ne peut recueillir que les faisceaux diffractés correspondant à  $2\theta > 15^\circ$  ; la taille du détecteur bidimensionnel (« imaging plate » fabriquée par DenOptix Gendex) ne permet ensuite de récupérer que les faisceaux diffractés jusqu'à  $2\theta = 60^\circ$  (voir *figure 4*) ; ce domaine angulaire correspond

à des distances entre plans réticulaires comprises entre  $d = 0,6 \text{ nm}$  et  $d = 0,15 \text{ nm}$ . La précision d'un tel appareil portable est cependant encore inférieure à celle des diffractomètres de laboratoire ; elle dépend des conditions expérimentales et peut être de l'ordre  $10^{-2}$  sur la valeur des paramètres cristallins.

L'ordre de grandeur de la limite de détection de la méthode est de 1 % en masse. Cela suffit pour déterminer la nature du pigment, même lorsqu'il est employé très dilué ou en couche très fine. Ces mesures permettent de détecter des pigments difficiles à reconnaître par fluorescence X, comme le lapis-lazuli  $(\text{Na,Ca})_8(\text{AlSiO}_4)_6(\text{S,SO}_4,\text{Cl})_x$  (voir *encadré 2*) constitué d'éléments de petit numéro atomique Z, qui sont mal détectés en fluorescence à cause de la faible énergie des rayons X émis. Dans d'autres cas, on arrive à mieux comprendre la nature des phases. Par exemple, divers composés de plomb ont été d'un usage fréquent au cours des siècles, avec le blanc de plomb à base de cérusite ( $\text{PbCO}_3$ ) et/ou d'hydrocérusite ( $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$ ), le jaune de massicot ( $\text{PbO}$ ), le rouge/orange de minium ( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ), le brun/noir de plattnerite ( $\text{PbO}_2$ ) et autres oxydes intermédiaires. Au cours des temps modernes, un nouveau blanc de plomb est apparu ( $\text{Pb}_4\text{O}_3(\text{SO}_4)\text{H}_2\text{O}$ ). Ces composés de plomb sont impossibles à distinguer à l'aide d'un appareil portable de fluorescence des rayons X ; la diffraction seule permet de les identifier.

Jusqu'à récemment, il n'existait pas de tels dispositifs portables dans le commerce et quelques prototypes avaient été proposés dans des publications. Cette situation a récemment changé avec l'appareil « X-Duetto » développé par la société inXitu<sup>2</sup> dans le cadre d'une opération initiée par la NASA et menée avec le Getty Institute (laboratoire du musée Getty à Los Angeles, USA). Ce système est construit sur des concepts analogues aux nôtres, avec

2. <http://www.inxitu.com>



**Figure 4** – a) Diffraction d'un faisceau de rayons X sur les plans  $\{110\}$  d'un cristal cubique. D'autres plans avec des distances  $d$  différentes sont indiqués pour le même cristal.

b) Nappe conique de la diffraction pour un angle  $\theta$  (correspondant à une valeur  $d$ ) obtenue pour un ensemble de grains fins placés au sommet du cône.

c) Image des nappes coniques de diffraction X obtenue avec l'appareil de la *figure 3* sur une peinture de couleur verte avec des anneaux entre  $2\theta = 17^\circ$  et  $53^\circ$ . Les anneaux ponctués correspondent à des grains d'azurite  $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$  (minéral naturel broyé) en petit nombre dans le volume diffractant et les anneaux continus à  $\text{Pb}_2\text{SnO}_4$  (grand nombre de grains fins obtenus par synthèse chimique). Ces deux composés sont respectivement bleu et jaune, un mélange employé par l'artiste pour produire le vert.



Encadré 2

La palette de Mantegna déterminée par diffraction X

La Crucifixion de Andrea Mantegna (1431-1506) est l'élément central des trois tableaux de la Prédelle du retable de l'église San Zeno à Vérone. La Crucifixion se trouve au Musée du Louvre et les deux autres éléments de la prédelle sont au musée des Beaux Arts de Tours, les panneaux principaux étant toujours en place dans l'église San Zeno. Les six peintures ont été étudiées à l'aide d'un appareil de diffraction – fluorescence portable avec un intérêt particulier pour les pigments bleus.

Le diagramme de diffraction X a été obtenu dans le manteau de la vierge ; il est dominé par la lazurite, composante principale du lapis-lazuli (LL ; lignes rouges) avec de l'azurite (A ; lignes oranges) qui apparaît faiblement parce qu'elle est probablement en sous-couche. Le quartz (Q ; lignes violettes) est une impureté associée aux minéraux naturels (lapis-lazuli ; azurite).

Cette technique associant une sous-couche d'azurite et une fine couche de lapis-lazuli permet d'économiser ce pigment précieux. A cause de l'importance du personnage de la Vierge, il est habituel d'employer un minéral précieux comme celui-ci. Cependant, dans le panneau central qui est dans l'église de Vérone, l'azurite domine la diffraction du bleu de la Vierge. De façon générale, Mantegna a plus fréquemment employé le lapis-lazuli dans les trois petits tableaux de la prédelle que dans les trois panneaux restés à Vérone, ce qui pourrait traduire des contraintes économiques au cours de l'exécution de l'œuvre. Signalons enfin la présence dans ces peintures de vert obtenu en mélangeant les pigments azurite bleu et jaune de plomb et étain et non en employant un pigment vert, comme chez Matthias Grünewald.

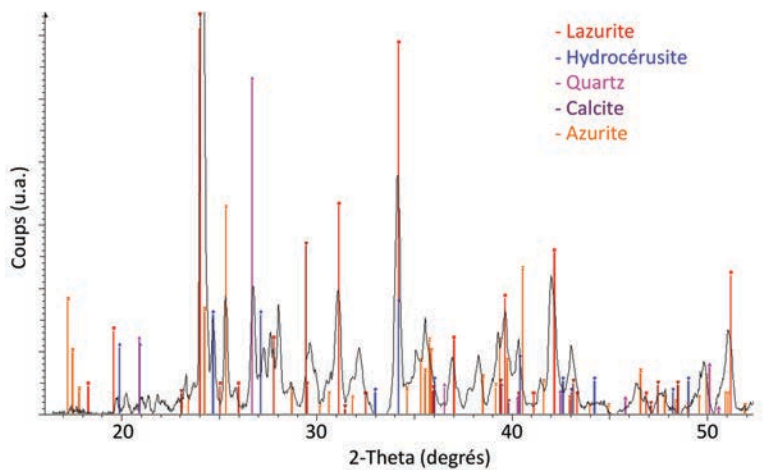


Figure E2 – Diagramme de diffraction des rayons X (intensité - 2 $\theta$ ) obtenu dans le bleu du manteau de la vierge, révélant l'abondance de lapis-lazuli (Lazurite).

des mesures de fluorescence et de diffraction effectuées en réflexion au même point des œuvres d'art, avec un faisceau à incidence de 6° à 10° sur la surface et une détection bidimensionnelle des rayons X diffractés.

## Conclusion

Une nouvelle complexité dans la nature des pigments est accessible aujourd'hui grâce à ces nouvelles

identifications non invasives, directement sur les peintures. La qualité de l'appareillage portable permet l'identification des matériaux employés dans les œuvres d'art. Des améliorations peuvent être apportées en particulier dans la détection des faisceaux diffractés (détecteurs plus légers et résolus en énergie pour ne garder que le signal diffracté) ainsi que dans l'exploitation quantitative des diagrammes de diffraction qui contiennent une grande richesse d'information sur la matière. Les méthodes existent, mais elles doivent être adaptées aux contraintes de travail *in situ*.



## POUR EN SAVOIR PLUS

« La chimie et l'art, le génie au service de l'homme », Collectif, EDP SCIENCES, Collection « L'actualité chimique », 228 pages, juin (2010).

Comptes-rendus de l'Académie des Sciences : Physique ; Tome 10 / fascicule 7 (dossier Physique et patrimoine), septembre (2009).

Gianoncelli A., Castaing J., Ortega L., Doorhyée E., Salomon J., Walter P., Hodeau J.-L. & Bordet P., « A portable instrument for *in situ* determination of the chemical and phase composition of cultural heritage objects », *X-Ray Spectrometry*, **37**, 418-423 (2008).

Viguerie L. de, Walter P., Laval E., Mottin B., Sole V.A., Delieuvin V., « Revealing the sfumato Technique of Leonardo da Vinci by X-Ray Fluorescence Spectroscopy », *Angewandte Chemie Int. Ed.*, **49**, 35, 6125-6128 (2010).

Cesareo R. *et al.*, « Portable equipment for energy dispersive X-ray fluorescence analysis of Giotto's frescoes in the Chapel of the Scrovegni », *X-Ray Spectrometry*, 703-706 (2008).

Ont participé à cette étude : à l'Institut Néel de Grenoble, J.L. Hodeau, P. Bordet, M. Anne, P. Martinetto, E. Dooryhee et au C2RMF, A. Gianoncelli, B. Moignard, L. Pichon, M. Eveno. La construction du système FRX/DRX portable a été possible grâce au contrat européen RII3-CT-2004-506171 – EU-ARTECH (2004-2009) et à la contribution de l'équipe AGLAE du C2RMF avec une pensée spéciale pour J. Salomon prématurément disparu.