

COLLOQUE
« Matériaux du patrimoine et synchrotron SOLEIL »

Abbaye de Royaumont
mardi 11 mars 2003

Programme

- 9h00 Accueil
- 9h30 Ph. WALTER (C2RMF)
Introduction : Spécificités du rayonnement synchrotron dans le domaine du Patrimoine
- 10h00 P. DILLMANN (Laboratoire Pierre Süe, Saclay)
Etude des objets ferreux archéologiques par μ -XRF et μ -XRD ; de l'élaboration à la corrosion
- 10h20 I. REICHE (C2RMF, Paris), A. Berger, A. Duval, W. Görner, H. Guicharnaud, S. Merchel, M. Radtke, J. Riederer, H. Riesemeier, M. Roth
BAMline rencontre Dürer: Analyse des dessins à la pointe d'argent par micro-fluorescence X induite par rayonnement synchrotron à BESSY II
- 10h40 Ph. SCIAU (CEMES, Toulouse) et E. Dooryhee
Rayonnement synchrotron et étude des poteries sigillées du 1^{er} siècle
- 11h00 Pause
- 11h20 P. MARTINETTO (Laboratoire de cristallographie, Grenoble)
Elaboration, structure et propriétés de pigments anciens: études cristallographiques sur poudres.
- 11h40 J.L. HODEAU (Laboratoire de cristallographie, Grenoble), E. Dooryhee, P. Martinetto, M. Anne, S. Rondot, Ph. Walter, I. Bardiès
Cartographie d'une fresque romaine par diffraction X
- 12h00 F. MIRAMBET (LRMH, Champs sur Marne)
La protection des matériaux métalliques du Patrimoine
- 12h20 P. DUMAS (LURE, Orsay)
Utilisation du rayonnement synchrotron en micro-spectrométrie infrarouge : aspect multidisciplinaire
- 12h40 Déjeuner

- 14h30 K. JANSSENS (Université d'Anvers, Belgique)
Confocal μ -XRF and μ -XANES using synchrotron radiation for 3D investigations
- 15h00 F. FARGES (Laboratoire des Géomatériaux, Marne la Vallée) , E. Chalmin, J. Susini, I. Pallot-Frossard, J. Bargar, G.E. Brown
Application des micro-faisceaux à l'étude par absorption X du manganèse dans deux matériaux du patrimoine: peintures de Lascaux et vitraux médiévaux
- 15h20 M. ANNE (Laboratoire de cristallographie, Grenoble)
Présentation du projet de pôle « Matériaux du Patrimoine »
- 16h00 Pause
- 16h15 Table ronde : Conclusions et discussion
J.P. MOHEN (C2RMF) et D. RAOUX (SOLEIL)
Interventions de :
- Jean-Pierre DALBERA, Chef de la Mission de la Recherche et de la Technologie du Ministère de la Culture,
- Josiane SCHIAVI, Vice-Présidente du Conseil Régional d'Ile de France, Chargée de l'Enseignement Supérieur, des Universités et de la Recherche,
- Paul VIGNY, Directeur scientifique adjoint du Département des Sciences Chimiques du CNRS,
- 17h30 Cocktail
- 18h30 Fin de la réunion

Liste (provisoire) des participants :

ANNE Michel	Laboratoire de cristallographie, Grenoble
BELLOT-GURLET Ludovic	LADIR, Thiais
BOUQUILLON Anne	Centre de recherche et de restauration des musées de France
BROUDER Christian	Laboratoire de minéralogie-cristallographie, Paris
CALLIGARO Thomas	Centre de recherche et de restauration des musées de France
CASTAING Jacques	Centre de recherche et de restauration des musées de France
CHANEAC Corinne	Laboratoire de Chimie de la matière condensée, Paris VI
DALBERA Jean-Pierre	Mission de la Recherche et de la Technologie, Ministère de la Culture
DEBLAY Philippe	Synchrotron SOLEIL
DILLMAN Philippe	Laboratoire Pierre Süe, CEA, Saclay
DOORYHEE Eric	Laboratoire de cristallographie, Grenoble
DOUCET Jean	LURE, Orsay
DRAN Jean-Claude	Centre de recherche et de restauration des musées de France
DUMAS Paul	LURE, Orsay
ECHARD Jean-Philippe	Laboratoire de recherche et de restauration du Musée de la musique, Paris
FARGES François	Laboratoire des Géomatériaux, Université Champs sur Marne
FAYARD Barbara	LURE, Orsay
FLANK Anne-Marie	LURE, Orsay
FORTUNE Annie	Centre de recherche et de restauration des musées de France
GACOIN Marie-Pauline	Synchrotron SOLEIL
GANDRILLE Pierre	Région Ile-de-France
GILLET Philippe	CNRS- Département INSUE
GOUDEAU Philippe	Laboratoire de métallurgie physique, Poitiers
HODEAU Jean-Louis	Laboratoire de cristallographie, Grenoble
JANSSENS Koen	Université d'Anvers, Belgique
JEROME Dominique	Région Ile-de-France
JOLIVET Jean-Pierre	Laboratoire de Chimie de la matière condensée, Paris VI
KANDEL Laurent	Région Ile-de-France
LEFEVRE Sophie	Centre de recherche et de restauration des musées de France
LEMELLE Laurence	ENS Lyon, Sciences de la Terre
LEQUIEN Stéphane	Laboratoire Pierre Süe, CEA, Saclay
MARTINETTO Pauline	Laboratoire de cristallographie, Grenoble
MENU Michel	Centre de recherche et de restauration des musées de France
MIRAMBET François	Laboratoire de Recherche des Monuments historiques, Champs sur Marne
MOHEN Jean-Pierre	Centre de recherche et de restauration des musées de France
MORIN Guillaume	Laboratoire de minéralogie-cristallographie, Paris
PALLOT-FROSSARD Isabelle	Laboratoire de Recherche des Monuments historiques, Champs sur Marne
POUPEAU Gérard	Centre de Recherche en Physique Appliquée à l'Archéologie, Bordeaux
QUERRE Guirec	Laboratoire Civilisations atlantiques et archéosciences, Rennes
RAOUX Denis	Synchrotron SOLEIL
REICHE Ina	Centre de recherche et de restauration des musées de France
ROSENBAUM Olivier	Institut des sciences de la Terre, Orléans
ROY Pascale	LURE, Orsay
SALOMON Joseph	Centre de recherche et de restauration des musées de France
SAUVAGE Michèle	Synchrotron SOLEIL
SCHIAVI Josiane	Région Ile-de-France
SCIAU Philippe	CEMES, Toulouse
SIMIONOVICI Alexandre	ENS Lyon, Sciences de la Terre

TADJEDDINE Abderrahmane	LURE, Orsay
TOURILLON Gérard	Laboratoire de cristallographie, Grenoble
TSOUCARIS Georges	Centre de recherche et de restauration des musées de France
VALLET Jean-Marc	Centre Interrégional Conservation Restauration du Patrimoine, Marseille
VAIEDELICH Stéphane	Laboratoire de recherche et de restauration du Musée de la musique, Paris
VIGNY Paul	CNRS-Département des sciences chimiques
WALTER Philippe	Centre de recherche et de restauration des musées de France

Introduction - Spécificités du rayonnement dans le domaine du Patrimoine.

P. WALTER

*Centre de recherche et de restauration des musées de France
UMR 171 du CNRS, 6 rue des Pyramides, 75041 Paris Cedex 1*

De nouveaux moyens d'analyse, issus du monde de la physique ou de la chimie, modifient régulièrement certaines approches de l'archéologie en apportant des données, notamment sur la chronologie et la vie matérielle, tout en ouvrant parfois de nouvelles orientations de recherche. On peut ainsi faire en sorte que les progrès les plus récents en méthodologie scientifique soient mis au service de l'archéologie et de l'histoire des arts et civilisations.

Inversement, certains problèmes posés par les objets archéologiques incitent à développer des méthodologies physico-chimiques originales ou à aborder des questions scientifiques qui n'ont pas encore été posées ou n'ont pas encore trouvé de solutions satisfaisantes. On voit ainsi se dessiner aujourd'hui le contour d'une « *archéologie moléculaire et structurale* » qui permet de mieux comprendre comment les molécules, les assemblages moléculaires et les cristaux se sont formés ou transformés sur de longues périodes, à l'interface d'une « chimie au long terme » et de l'histoire des sociétés.

Caractériser l'évolution des matériaux du Patrimoine nécessite alors de tenir compte de nombreux paramètres qui varient à la suite de transformations complexes et parfois, au contraire, font apparaître une préservation inattendue. La complexité de ces problèmes est telle qu'une seule technique n'est plus suffisante, rendant indispensable l'amélioration de méthodologies avancées et leur synergie au sein d'un domaine interdisciplinaire, à la frontière entre les sciences physiques et chimiques d'une part, et les sciences humaines d'autre part.

C'est de ce sens que seront présentés quelques exemples de recherches récemment développées à l'aide du rayonnement synchrotron, concernant en particulier l'usage conjoint de méthodes de micro-analyse X et infrarouge pour l'étude de pigments ou de cheveux de momies égyptiennes.

Etude des objets ferreux archéologiques par μ XRD et μ XRF. De l'élaboration à la corrosion.

P. DILLMANN

Institut de Recherche sur les Archéomatériaux CNRS UMR5060

Et

Laboratoire Pierre Süe CEA/CNRS, CEA Saclay, 91191 Gif sur Yvette Cedex

Ces dernières années, des techniques basées sur l'emploi de la microsonde photonique montée sur une ligne de lumière synchrotron ont été mises en œuvre pour l'étude des objets ferreux archéologiques. Elles ont concerné deux axes de recherches liés, le premier à la détermination des procédés de réduction anciens et de l'origine du minerai par l'analyse des inclusions de scories piégées dans le métal, le second à l'étude des produits de corrosion développés sur les objets archéologiques. Dans les deux cas, la microdiffraction (μ XRD) couplée à la microfluorescence X (μ XRF) ont été des outils déterminants dans l'approche méthodologique et analytique liée à ces recherches. Seule la forte brillance du rayonnement synchrotron permet l'obtention de microfaisceaux suffisamment intenses pour mettre en œuvre de manière exploitable ce genre de techniques. C'est pourquoi, les expériences présentées ici ont eu lieu sur la ligne D15 de l'anneau DCI de LURE.

Discrimination des procédés de réduction et origine du minerai.

Les inclusions non métalliques, de taille microscopique, piégées dans les objets ferreux anciens proviennent de la phase de réduction du minerai de fer. La composition initiale du minerai d'une part et les conditions thermodynamiques et cinétiques à l'intérieur des fours de réduction d'autre part déterminent la composition et la structure de ces inclusions. L'étude des inclusions d'un corpus d'objets de référence par μ XRD a permis de mettre en évidence le lien entre la présence de certaines phases et des procédés particuliers de réduction du minerai de fer. Ainsi, la distinction procédé direct (ayant lieu à une température inférieure à celle de la réduction du fer) et procédé indirect (filrière fonte) a pu être faite dans certains cas.

Ce type d'information est fondamental pour les études archéométriques liées à l'histoire des techniques sidérurgiques. De manière complémentaire, certains éléments mineurs ou traces, présents dans le minerai de fer initial peuvent être pistés dans les inclusions à l'aide de la μ XRF. Dans certains cas précis il est possible de distinguer deux minerais d'origine différente.

Etude de la corrosion

Tant pour des raisons de conservations des objets archéologiques que pour des applications liées au stockage à long terme des déchets nucléaires (une partie de la barrière ouvragée étant constituée d'un surconteneur en fer), ces dernières années, les études sur le comportement en corrosion du fer à très long terme, ont pris un essor considérable. Dans ce cadre, la détermination de la structure des produits de corrosion à l'échelle du micromètre est fondamentale pour la compréhension des mécanismes de corrosion. A ce jour, la μ XRD est une des seules méthodes capables de fournir une information structurale à cette échelle. Elle a donc été mise en œuvre de manière systématique pour l'étude de la corrosion des objets archéologiques en fer dans différents milieux.

Dans cette contribution, seront présentées les deux thématiques de recherches ainsi que les perspectives envisageables dans le cadre de leur mise en œuvre sur une ligne microfaisceau "patrimoine" dans le cadre du projet SOLEIL.

BAMline rencontre Dürer: Analyse des dessins à la pointe d'argent par micro-fluorescence X induite par rayonnement synchrotron à BESSY II

I. REICHE^{1,3}, A. BERGER², A. DUVAL³, W. GÖRNER², H. GUICHARNAUD³,
S. MERCHEL², M. RADTKE², J. RIEDERER¹, H. RIESEMEIER², M. ROTH⁴

¹*Staatliche Museen zu Berlin, Rathgenforschungslabor, Allemagne*

²*Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung Berlin, Allemagne*

³*Centre de recherche et de restauration des musées de France, Paris, France*

⁴*Staatliche Museen zu Berlin, Kupferstichkabinett, Allemagne*

La pointe d'argent est une des techniques graphiques les plus délicates et précieuses. C'est à la fin du Moyen-Age et surtout à la Renaissance qu'elle a connu son essor le plus considérable et le plus remarquable. Elle consiste à exécuter un tracé indélébile à l'aide d'un stylet constitué d'un alliage d'argent sur un support (du parchemin ou, plus fréquemment, du papier préparé).

Peu de connaissances sont disponibles sur la nature des matériaux utilisés en art graphique. Ce fait est essentiellement lié à deux raisons : l'analyse doit être absolument non-destructive et doit être réalisée sans contact direct avec l'œuvre. De plus, très peu de matière est déposée sur le support, ce qui accroît la difficulté de l'analyse. Pour les dessins à la pointe d'argent, la quantité de matière est bien inférieure à quelques centaines de $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. Pour cette raison, les méthodes analytiques utilisant le rayonnement synchrotron sont bien adaptées à l'analyse de ces dessins. Elles sont extrêmement sensibles, non-destructives et peuvent être effectuées à l'air avec un micro-faisceau.

Sept dessins exécutés à la pointe d'argent par Albrecht Dürer, provenant de son carnet de voyage aux Pays-Bas en 1520-1521, aujourd'hui dispersés, conservés à Berlin, ont été exceptionnellement réunis pour une étude par micro-fluorescence X induite par rayonnement synchrotron (micro-SR-XRF). De plus, six dessins du même carnet conservés au Musée Condé à Chantilly ont été soumis à l'analyse de rayons X induits par protons (micro-PIXE). Il était à la fois logique et prometteur d'analyser ces dessins afin de mieux connaître la technique de la pointe d'argent en général, et celle de Dürer en particulier, sans incidence sur l'intégrité des œuvres. Cette opération s'est doublée de la comparaison et de la validation de deux méthodes d'analyse non-destructive, par micro-PIXE à Paris et micro-SR-XRF à Berlin.

Tandis que la recherche historique a permis de dater et de placer les dessins du carnet dans la carrière de l'artiste, l'analyse physico-chimique a montré la permanence de la technique graphique de cet ensemble (tracé à base d'argent contenant 4-12% de cuivre), à l'exception d'un des dessins montrant une composition du tracé différente. Il a été montré que ces dessins contiennent également du mercure dans des teneurs variables, comme pour tous les dessins à la pointe d'argent analysés jusqu'à présent. Sa présence peut être expliquée par une altération par interaction avec l'atmosphère au cours des années. Le succès de ces recherches a aussi contribué à l'élargissement de la base de données (dessins italiens et nordiques) par des dessins allemands et a encouragé d'autres musées allemands à nous solliciter pour une analyse d'œuvres dont l'attribution est incertaine. En collaboration avec le Kupferstichkabinett de Dresde et la Graphische Sammlung du Städelsche Kunstinstitut de Francfort nous avons également réalisé des recherches sur d'autres dessins attribués à Jan van Eyck ou à son école.

Étude par diffraction des rayons X des poteries sigillées du sud de la Gaule

PH. SCIAU(1), E. DOORYHEE (2)

(1) CEMES-CNRS, 29, rue J. Marvig, 31055 TOULOUSE Cedex 4

(2) Laboratoire de Cristallographie CNRS, 25 avenue des Martyrs, BP 166, 38042 Grenoble Cedex 9

Découverte en grande quantité dans de nombreux sites, la poterie sigillée est une vaisselle de luxe relativement bon marché. Pour être rentables, les ateliers devaient produire beaucoup et être intégrés à un système commercial puissant. Cette vaisselle, à vernis rouge, souvent décorée de motifs en relief et aux formes standardisées, est considérée par les archéologues et les historiens de l'Antiquité comme l'un des meilleurs traceurs chronologiques. Originaires d'Italie (Arezzo), cette poterie fut imitée dès le début de notre ère par des potiers gaulois, notamment à la Graufesenque (Millau, Aveyron). Ce site, après avoir supplanté les firmes italiennes, a durant tout le I^{er} siècle ap. J.-C., inondé de ses productions la majeure partie de l'Empire Romain. L'apparition, au II^e siècle, de nouvelles officines dans le Centre de la Gaule, en Espagne en Afrique du Nord ..., marque le déclin puis la fermeture des ateliers millavois.

Bien qu'étudiés depuis la fin du XIX^e siècle, les ateliers de sigillées posent encore bien des questions. Questions auxquelles nous cherchons à apporter des éléments de réponses par diverses méthodes physico-chimiques et notamment par les techniques de diffraction. Nous avons ainsi montré qu'il était possible, à partir de la composition minérale, de retrouver la température de cuisson et la nature des argiles utilisées. Moyennant quelques précautions, il est possible d'obtenir sur une installation classique de bons diffractogrammes des engobes des sigillées datées entre 20 et 120 ap. J.C. Les résultats confirment l'homogénéité de ces productions et l'hypothèse selon laquelle les engobes n'ont pas été fabriqués à partir des argiles locales. Par contre, l'étude des sigillées tardives de la deuxième moitié du II^e siècle, dont les engobes sont très écaillés, ne peut être réalisée que sur une source de lumière de type synchrotron. Ces productions sont plus hétérogènes : certaines ont un engobe qui pourrait avoir été élaboré à partir de l'argile locale, tandis que d'autres ont encore l'engobe des sigillées de la période précédente. L'étude des engobes des proto-sigillées (premières imitations) nécessite également l'utilisation du rayonnement synchrotron. Il est important de comprendre comment les potiers gaulois sont passés des imitations (proto-sigillées) à la production de véritables sigillées.

Elaboration, structure et propriétés de pigments anciens : études cristallographiques sur poudres

P. MARTINETTO

Laboratoire de Cristallographie CNRS, 25 avenue des Martyrs, BP 166, 38042 Grenoble Cedex 9

Dans le domaine du patrimoine culturel, les analyses physico-chimiques sont couramment réalisées sur les objets et matériaux anciens dans le but de retracer l'histoire de leurs procédés de fabrication ou d'aider à leur conservation et restauration. Les propriétés physiques et chimiques d'un composé étant fortement corrélées à sa structure cristallographique, il est important de pouvoir donner une description détaillée de son arrangement structural. Or les analyses de produits anciens révèlent fréquemment des composés dont la structure cristallographique est inconnue ou incomplète. C'est le cas par exemple de pigments aussi courants que le "blanc de plomb" (ou céruse), connu depuis l'Antiquité. D'abord produit de manière artisanale pour son utilisation dans les cosmétiques, il sera ensuite fabriqué à grande échelle en Europe jusqu'au milieu du XIX^{ème} siècle pour répondre à la forte demande en murs blancs. Son utilisation intensive est responsable du saturnisme actuel des enfants habitant des logements vétustes dont les peintures se dégradent.

Nous illustrerons à travers quelques exemples récents ("blanc de plomb", bleu "Maya",...) l'apport de la cristallographie à la connaissance des pigments anciens. Nous montrerons que les caractéristiques structurales obtenues peuvent permettre :

- de comprendre les propriétés spécifiques et recherchées par les artistes (facilité d'adhérence au support, fort pouvoir couvrant,...).
- de déduire des informations sur les modes de préparation et d'envisager la reproduction de ces produits en laboratoire.
- d'expliquer d'éventuelles altérations et transformations (exemple du noircissement du blanc de plomb sur des manuscrits enluminés).

Rechercher la structure de ces composés suppose l'utilisation de méthodes de détermination structurale à partir de données de diffraction de poudre de haute qualité (enregistrées sur des grands instruments par exemple). Le développement conjoint des méthodes d'analyse et des performances instrumentales permet aujourd'hui d'envisager la résolution de structures plus complexes (molécules organiques à grand nombre d'atomes), issues par exemple de l'interaction entre un liant gras et un pigment dans le cas des peintures de chevalet ou de produits cosmétiques.

Cartographie d'une fresque romaine par diffraction des rayons X

J-L. HODEAU¹, E. DOORYHEE¹, P. MARTINETTO¹, M. ANNE¹,
S. RONDOT¹, PH. WALTER², I. BARDIES³

¹Laboratoire de Cristallographie CNRS, 25 avenue des Martyrs, BP 166, 38042 Grenoble Cedex 9

²C2RMF, UMR 171 du CNRS, 6 rue des Pyramides, 75041 Paris Cedex 1

³Musée de Metz, 2 rue du haut poirier, 57000 Metz

La composition des pigments dans les peintures murales, ou sur chevalet, est un élément clef pour la compréhension historique de ces œuvres. Là comme ailleurs, il est important de croiser les méthodes d'analyse pour mettre en évidence les différentes couches picturales : nature des pigments minéraux et leur transformation avec le temps, techniques d'application et de mélange des couleurs par l'artiste et restitution du dessin. Nous nous sommes intéressés aux méthodes d'analyse par rayons X afin de montrer la faisabilité et la complémentarité des analyses par fluorescence et par diffraction des rayons X. En particulier, il existe des cas difficiles où l'examen optique ne suffit plus: mélange ou superposition de pigments, présence d'une couche superficielle de contamination ou de pollution, peinture partiellement effacée ou endommagée.

L'objet choisi pour cette étude par diffraction X est un fragment de mur d'une villa romaine particulièrement bien conservé, retrouvé lors d'une fouille archéologique à Metz en 1994. Nos observations par fluorescence PIXE et par diffraction X furent réalisées conjointement au Centre de Recherche du Louvre (AGLAE) et sur le site de l'installation synchrotron de l'ESRF en décembre 2001. De cette dernière série d'expériences ont été rapportées plus de 4000 images de diffraction, le développement d'un traitement *ad hoc* de celles-ci a permis de cartographier l'objet et de faire ressortir les *spécificités* de la méthode : aussi bien ses difficultés que sa sélectivité. Ce type d'analyse permet de caractériser l'œuvre et peut aider le restaurateur dans sa stratégie de rénovation de l'objet.

Utilisation du rayonnement synchrotron en micro-spectroscopie infrarouge : Aspect multidisciplinaire

PAUL DUMAS

LURE, Bat 209D, Centre Universitaire Paris-Sud, BP 38, F-91898 Orsay Cedex

La microscopie infrarouge est une technique analytique très utilisée en laboratoire dans plusieurs domaines, allant de l'analyse de particules, de films de polymères, en géologie... et de plus en plus en biologie. L'apport du rayonnement synchrotron a motivé beaucoup de chercheurs de ces différentes communautés, en raison de la possibilité d'acquérir des informations de plus grande résolution latérale, et de spectres de bien meilleure qualité. Je montrerai plusieurs exemples d'études réalisés en microscopie IR, avec la source synchrotron, y compris ceux à caractère appliqué.

La communauté croissante des utilisateurs suggère une adaptation des équipements dans le futur, des moyens d'analyses complémentaires qui devraient pouvoir augmenter leur capacité d'études et d'expertise. Plus particulièrement, je discuterai des potentialités d'analyse couplée avec d'autres lignes de lumière (microfaisceau RX, microscopie RX, diffraction...), et des conditions de leurs réalisations.

Confocal μ -XRF and μ -XANES using synchrotron radiation for 3D investigations

K. JANSSENS

*Department of Chemistry, University of Antwerp, Belgium
Universiteitsplein 1, B-2610 Antwerp*

Microscopic X-ray fluorescence spectrometry (μ -XRF) and X-ray absorption spectroscopy (μ -XAS) make use of penetrant beams of radiation. X-ray beams can be now relatively easily be micro focused and are routinely used to obtain localized compositional information with a lateral resolution of 5-20 μm . However, only in samples that have a thickness equivalent or smaller than that of beam diameter, the lateral resolution defined by the beam size can effectively be realized in both directions. In many materials from the field of cultural heritage care, geology and the environment, it is cumbersome, difficult, impossible and/or not allowed to prepare samples with the appropriate thickness. Thus, μ -XRF maps collected from 'too thick' samples are projected/averaged distributions of the local abundance of (major and trace) elements over the information thickness.

X-ray fluorescence micro-tomography is an experimental method for visualizing and determining the concentration of elemental constituents in three dimensions. Here, the penetrant character of the primary X-ray beam is exploited. In order to do so, samples need to be rotated and translated in the X-ray beam, after which the resulting elemental sinograms need to be back projected and corrected for self-absorption. This procedure results in elemental tomograms, i.e., abundance distributions of chemical elements in planes situated inside a sample. The requirement to rotate the sample over at least 180° and the fact that always complete tomogram needs to be collected (i.e., showing the complete object cross-section and not a subpart of it), limit the applicability of XRF micro-tomography to many materials, especially when artifacts from the cultural heritage field are concerned.

In this paper, the principle and possible applications of confocal μ -XRF will be discussed as an alternative synchrotron-based three-dimensional analysis technique with interesting quantitative prospects and with significantly less practical limitations as XRF tomography. The practical usefulness of the technique will be illustrated with examples from the biological, geological and cultural heritage areas.

The 'elemental analysis' capabilities of two-dimensional μ -XRF can be readily extended towards obtaining chemical state information by the use of tunable monochromatic beams of primary radiation; in principle, in a similar manner, confocal μ -XANES allows to do this in three dimensions; a few preliminary examples of the latter technique will be shown.

Application des microfaisceaux à l'étude par absorption X du manganèse dans deux matériaux du patrimoine: peintures de Lascaux et vitraux médiévaux

FARGES F. (1,2,3), CHALMIN E. (1,4), SUSINI J. (5), PALLOT-FROSARD I.(6),
BARGAR J.R. (7), BROWN, G.E. JR. (2,7)

1 Laboratoire des Geomatériaux et FRE CNRS 2455, Université de marne la Vallée, France

2 Department of Environmental and Geological Sciences, Stanford University, USA

3 Institut Universitaire de France, Paris, France

4 Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France, UMR CNRS 171, Paris, France

5 European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble, France

6 Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques, Champs sur Marne, France

7 Stanford Synchrotron Radiation Laboratory, Menlo Park, USA

Le développement des sources synchrotron optimisées (2^{ème} et 3^{ème} générations) permet d'étudier finement les matériaux du patrimoine grâce à (1) la faible interaction onde/matière des faisceaux, (2) à la bonne résolution spatiale (micron voire nano) et énergétique (fraction d'eV au K du manganèse) et (3) la possibilité d'associer l'analyse élémentaire à la spéciation (redox, coordinence et ordre à moyenne/grande distance). Ces techniques sont donc très adaptées lorsque les échantillons sont des mélanges cristaux/amorphes comme dans le cas du manganèse dans les vitraux médiévaux et dans les peintures préhistoriques.

- les peintures préhistoriques noires (thèse Emilie Chalmin, cotutelle MLV-C2RMF) sont certainement des mélanges complexes de différentes oxy-hydroxydes de manganèse dont la périodicité et la redox du manganèse sont fortement variables. En complément des techniques de diffraction qui ne sondent pas la redox ni les milieux aperiodiques, l'absorption X au seuil K du Mn permet de mieux comprendre ces mélanges complexes en sondant tous les atomes de manganèse présents dans le matériau.
- les vitraux médiévaux ont subi le cycle des saisons depuis le Moyen Age : ils montrent donc des degrés divers d'altération (face intérieure versus face extérieure ; parties découvertes ou recouvertes de plomb). Des changements de couleur et de transparence importants interviennent qu'il est nécessaire de comprendre en vue d'une remédiation voire une prévention. Ici encore, les méthodes de diffraction ou d'analyse élémentaire classiques ne permettent pas d'étudier finement le manganèse dans le verres "frais" et le verre altéré. De plus, ces verres constituent de bons analogues pour l'étude de la lixiviation de verres plus modernes comme les verres de stockage urbains (cf. thèse Sterpenich, Nancy). Grâce à l'enregistrement de données très complémentaires sur deux spectromètres de la dernière génération (ID21 à l'ESRF en mode micro-faisceau et 11-2 à SSRL en mode haute résolution), nous allons présenter les premiers résultats obtenus dans ce domaine expérimental ainsi que les nouveaux protocoles de réduction des données qui ont été mis au point ces dernières années.

Cet exposé soulignera la contribution remarquable de ces nouveaux instruments synchrotron de dernière génération, à travers lesquelles SOLEIL sera un outil de choix.