

X, UV et particules au service du Patrimoine Culturel

L. Beck

*Centre de recherche et de restauration des musées de France - UMR 171 CNRS / MCC,
Palais du Louvre, 14 quai F. Mitterrand, 75001 Paris et INSTN, CEA Saclay,
91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France**

Résumé. Les premières tentatives d'analyse technique de peintures par les rayons X ont eu lieu au musée du Louvre à la fin des années 1920. Quelques années plus tard, en 1932, le Laboratoire du département des peintures du musée du Louvre, est créé grâce au mécénat des médecins argentins qui équiperont les lieux d'appareils de radiographie. Depuis cette époque, les physico-chimistes attachés au laboratoire utilisent et développent des outils d'examen et d'analyse qui permettent de caractériser, sans les détruire, les œuvres d'art. 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. 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 système d'analyse par faisceau d'ions AGLAE (Accélérateur Grand Louvre d'Analyse Élémentaire) constitue le fleuron de ce vaste ensemble de techniques d'examen et d'analyse. C'est à ce jour la seule installation de ce type totalement dédiée à l'étude du patrimoine culturel. Elle est équipée de plusieurs lignes expérimentales parmi lesquelles une ligne de faisceau extrait à l'air, spécialement conçue pour l'analyse directe des œuvres d'art sans prélèvement. Cet article présente un aperçu de l'utilisation des rayonnements et particules pour l'analyse des œuvres du Patrimoine culturel.

1. INTRODUCTION

C'est en 1931 que les techniques scientifiques font leur entrée au musée du Louvre avec la création d'un petit laboratoire destiné principalement à l'étude des peintures. Il est installé dans le pavillon de Flore grâce au mécénat du docteur Fernando Perez, ambassadeur de la République d'Argentine et du docteur Carlos Mainini, professeur à la faculté de médecine de Buenos Aires. La création du laboratoire fait suite à des premiers essais de différents rayonnements sur des tableaux : photographie visible, sous ultraviolet et radiographie X. Aujourd'hui, le Centre de recherche et de restauration des musées de France est équipé d'outils d'examen et d'analyse permettant de remplir ses missions de recherche, conservation préventive et restauration des collections des musées de France. Cet article présente des exemples récents permettant d'illustrer l'apport des techniques basées sur l'interaction rayonnement-matière à la connaissance des objets du Patrimoine Culturel.

* Adresse actuelle : Laboratoire JANNuS, CEA-Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France, e-mail : lucile.beck@cea.fr

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution-Noncommercial License 3.0, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any noncommercial medium, provided the original work is properly cited.

2. UTILISATION DES RAYONNEMENTS

2.1. La photographie sous ultraviolets

En 1913, le physicien américain Wood invente un écran éliminant les rayons visibles pour ne laisser passer que les rayonnements ultraviolets. Ces radiations ont la propriété de faire fluorescer dans le visible certains composés minéraux et la plupart des matériaux organiques comme les vernis à base de résines naturelles. Appliquée aux peintures, la photographie sous ultraviolet permet de visualiser les réparations et restaurations successives grâce au contraste entre les plages vernies dont la fluorescence est intense et les couches de repeints sur-jacents qui apparaissent sombres. On peut voir ainsi sur la figure 1(b) la restauration des dégâts causés par une pierre lancée le 30 décembre 1956 sur la vitrine de *La Joconde* au Louvre, ainsi que des repeints plus anciens [1]. La photographie sous fluorescence ultraviolette permet aussi d'observer la qualité et l'épaisseur du vernis. La comparaison des figures 1(b) et 2(b), représentant deux œuvres de Léonard de Vinci, indique clairement une différence dans l'application du vernis et de son état. Tandis que la couche apparaît fine et irrégulière pour *La Joconde*, le vernis du tableau figurant *St Jean-Baptiste* est épais, homogène et oxydé. Son épaisseur ainsi que sa couleur sombre masquent les détails de la composition révélés par la photographie infrarouge (fig. 2(c)).

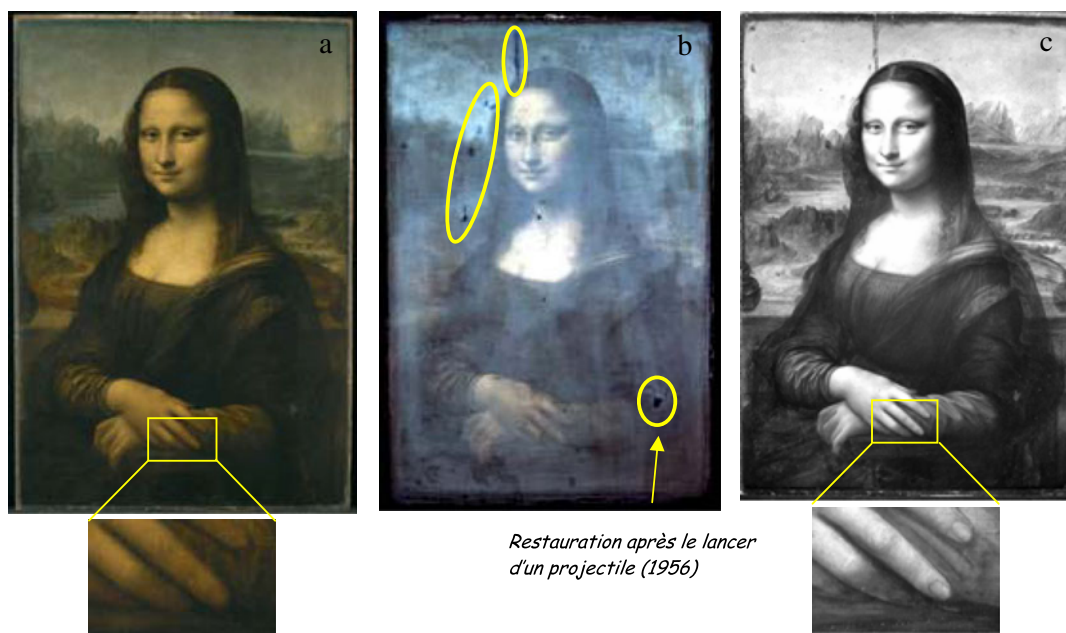


Figure 1. Photographie en lumière (a) visible, (b) sous UV et (c) en réflectométrie infrarouge de *La Joconde*, Léonard de Vinci (1452–1519), musée du Louvre. ©C2RMF/E. Lambert.

2.2. Réflectographie infrarouge

Depuis trente ans environ, la réflectographie infrarouge est utilisée comme moyen d'investigation pour la peinture de chevalet [2]. Les IR de longueur d'onde avoisinant $2 \mu\text{m}$ pénètrent les couches picturales pour mettre en évidence les dessins ou indications sous-jacents si elles sont réalisées avec du fusain. En effet, le carbone et ses dérivés ont un pouvoir d'absorption accru qui permet d'enregistrer un cliché faisant ressortir les tracés noirs. La réflectométrie infrarouge met à jour des signatures parfois cachées

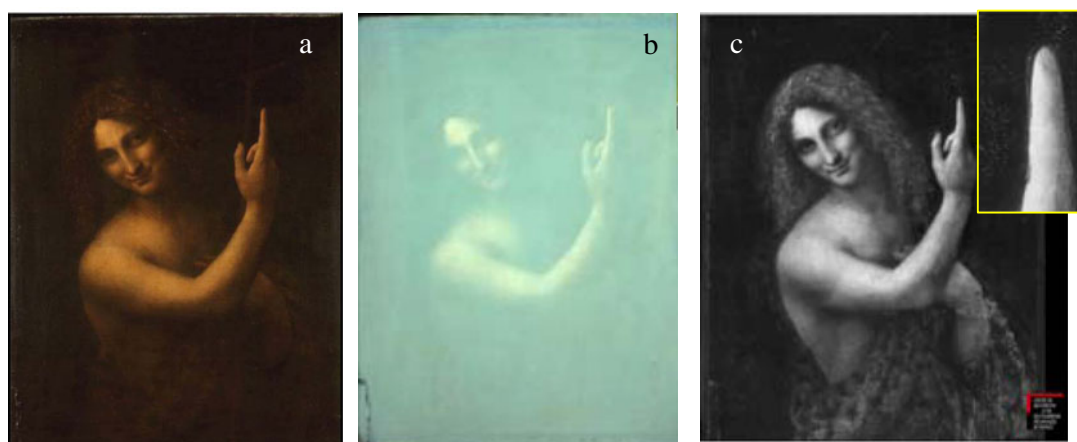


Figure 2. Photographie en lumière (a) visible, (b) sous UV et (c) en réflectométrie infrarouge de *St Jean-Baptiste*, Léonard de Vinci (1452–1519), musée du Louvre. ©C2RMF [14].

et révèle les hésitations ou repentirs des artistes. Ainsi, on peut voir sur les détails des figures 1(c) et 2(c) que L. de Vinci a modifié la position des doigts des personnages sur les deux tableaux.

Plus récemment, au moment du décrochage du tableau de la *Ste Anne* de Léonard de Vinci (1452–1519), un conservateur du département des peintures du musée du Louvre a remarqué au revers des traits peu visibles. Difficilement reconnaissables à l'oeil nu, ils ont été révélés par réflectométrie IR. Ainsi des dessins préparatoires, représentant un Enfant Jésus à l'agneau, un crâne et une tête de cheval ont été mis au jour. Cette découverte est exceptionnelle car les dessins exécutés au revers d'oeuvres sont très rares et aucun exemple de Léonard de Vinci n'était connu à ce jour [3].

2.3. Les rayons X

2.3.1. Pour la radiographie

En France, la première expérience de radiographie de tableaux est rapportée à l'Académie des Sciences le 3 janvier 1921 [4]. Elle fait suite à des recherches menées en Allemagne puis aux Pays-Bas quelques années plus tôt. Dès la création du laboratoire, des radiographies de peintures sont effectuées. Aujourd'hui, le C2RMF est équipé de plusieurs tubes de rayons X et de salles dédiées à la radiographie des peintures et des objets. Des tomographies sont aussi réalisées sur des objets massifs.

La radiographie permet l'exploration de l'intérieur de l'œuvre afin d'établir un diagnostic sur son état et de déterminer les différents assemblages qui la composent. Pour les peintures par exemple, on obtient des informations sur le support (type de bois, tissage de la toile, réparations) et sur les différentes couches picturales (repentirs, changements dans la composition, réutilisation des supports) [4]. On a ainsi découvert que lors de son séjour à Antibes en 1946, Picasso peignit son célèbre *Mangeur d'oursins* sur un tableau intitulé *Portrait du général Vandenberg*. Cette toile, longtemps recherchée par les conservateurs du musée, a ressurgi grâce à la radiographie effectuée dans les années 1980.

Pour les statues, la radiographie dévoile l'armature métallique, les étapes de montage, les zones de fragilité. Enfin, elle permet de découvrir des objets à l'intérieur de récipients scellés ou de percevoir les contours sous des couches épaisses de corrosion. C'est le cas des monnaies du trésor de Preuschedorf (Bas-Rhin) découvert en 2005. Ces monnaies d'alliage argent-cuivre, datant principalement du XVI^e siècle, sont difficilement lisibles. Elles ont été radiographiées pour permettre la recherche des différentes émissions monétaires (fig. 3). Environ 6000 monnaies sur 7000 que compte le trésor ont pu être ainsi identifiées sans nettoyage préalable. Plus de 60 émissions provenant de villes, évêchés et comtés du

Saint Empire Germanique ont été trouvées, confirmant ainsi que l'Alsace était un carrefour commercial important avant la Guerre de Trente ans [6].

2.3.2. Pour l'analyse chimique

La fluorescence et la diffraction des rayons X sont des techniques classiques pour l'analyse élémentaire et la détermination des phases cristallines des matériaux. Par leur caractère non destructif, elles sont largement employées pour percer les secrets des anciens procédés de fabrication et, dans certains cas, pour authentifier des œuvres [7]. Depuis une dizaine d'années, le Centre développe ses propres appareils portables, élargissant ainsi les possibilités de caractérisation aux œuvres monumentales ou peu déplaçables en raison de leur fragilité ou pour limiter les frais d'assurance. Une fluorescence X portable a été ainsi régulièrement conduite au musée du Louvre de manière à étudier le fameux « sfumato » de L. de Vinci, effet artistique vaporeux qui estompe les contours, adoucit les transitions et fond les ombres comme une fumée. Les carnations (visages et mains) de sept tableaux ont été ainsi sondées sans prélèvement – exclus sur ces parties majeures de portraits - pour déterminer la composition et l'épaisseur de chaque couche de matière (fig. 4). Les résultats montrent une évolution de la technique avec la mise en évidence de la présence de glaucis (de quelques μm à $50 \mu\text{m}$ d'épaisseur) à base d'oxydes de fer et de manganèse à partir de 1500 [8].



Figure 3. (a) Photographie d'une partie du trésor de Preusdorf (b) radiographie de monnaies permettant de visualiser la fleur de lys de Strasbourg, l'ours de St Gall (Suisse), la rose de Hagenau et la date de 1586.

Plus récemment, un diffractomètre portable a été associé à la fluorescence X, ce qui a permis l'investigation hors laboratoire de plusieurs tableaux de Rembrandt, L. de Vinci, Van Gogh, Mantegna, etc. [9]. Enfin, d'une manière générale, la spectrométrie des rayons X est employée dans de nombreux instruments de caractérisation: microscope électronique à balayage (MEB), microscope électronique à transmission (MET) et accélérateur.

3. UTILISATION DES IONS

L'accélérateur Grand Louvre d'Analyse élémentaire (AGLAÉ) est l'unique accélérateur au monde à être installé dans un environnement muséal. AGLAÉ est un accélérateur électrostatique de type tandem de tension 2 MV qui accélère des protons, deutons et alphas. L'interaction des particules avec la matière conduit à la mise en œuvre de différentes techniques d'analyses non destructives pouvant être utilisées simultanément: PIXE (Particle Induced X-ray Emission), RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) et NRA (Nuclear Reaction Analysis). La méthode PIXE est principalement consacrée à l'identification des matériaux ainsi qu'à leur origine grâce à l'analyse des éléments traces. Des indices

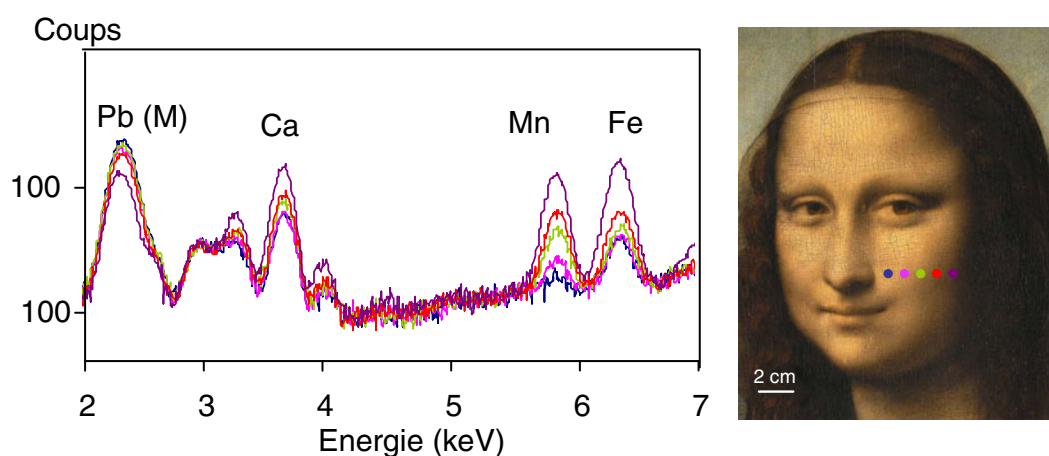


Figure 4. Spectres de fluorescence X enregistrés sur le visage de *La Joconde* montrant l'augmentation des teneurs en manganèse et fer au fur et à mesure de l'avancée dans l'ombre du visage [8].

sur les techniques de fabrication et des informations sur les phénomènes d'altération peuvent être fournis par la combinaison des techniques RBS et PIXE [10]. La spécificité de l'installation réside en la mise au point d'une ligne de faisceau extrait à l'air spécialement conçue pour l'analyse directe des oeuvres d'art sans prélèvement (fig. 5). Cette ligne est équipée d'un dispositif de focalisation qui permet de réduire la taille du faisceau jusqu'à environ $30 \mu\text{m}$ et de réaliser ainsi une microsonde nucléaire à pression atmosphérique [11].

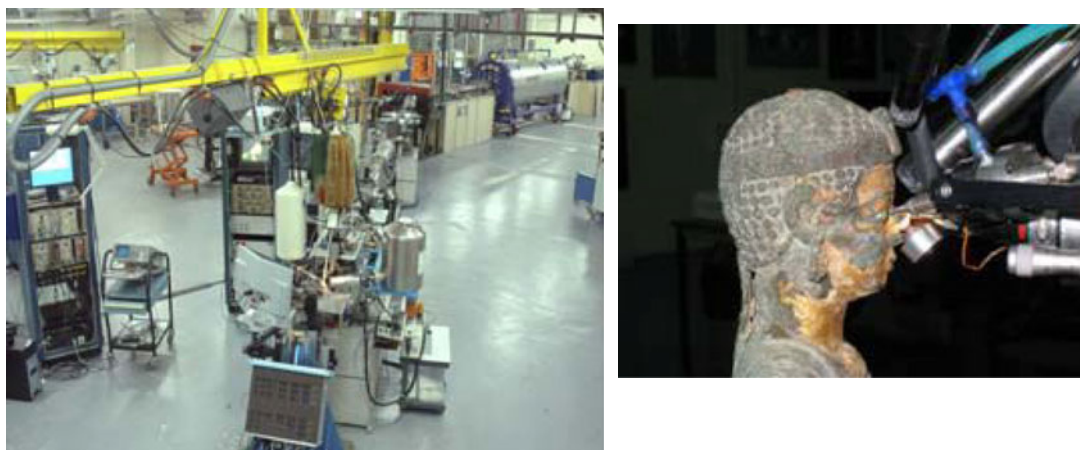


Figure 5. Vue de l'accélérateur AGLAE et analyse du Roi-Archer de Méroé (Soudan), 270 av.J.-C.-350 ap..J.-C. Bronze recouvert d'or, Musée de Khartoum. © C2RMF.

3.1. Origine des matériaux

Les résultats les plus emblématiques de la détermination de l'origine des matières premières sont ceux obtenus sur les gemmes tels que les rubis ou grenats, ou encore sur l'obsidienne, verre naturel volcanique. Ils reposent sur l'analyse quantitative par PIXE d'éléments traces caractéristiques des gîtes

géologiques où se sont formés ces minéraux. On peut ainsi situer en Birmanie l'origine des rubis utilisés il y a 2000 ans à Babylone pour orner la statuette d'Ishtar [10] et suivre le commerce des grenats pendant l'époque mérovingienne [11]. Les échanges d'obsidienne dans le bassin méditerranéen ou en Amérique ont fait l'objet d'intenses recherches, la méthode PIXE non destructive permettant d'analyser un grand nombre d'échantillons [12].

3.2. Techniques de fabrication

La technique RBS est un bon complément de la technique PIXE car elle permet d'accéder d'une part, à la caractérisation des matériaux stratifiés (placage métallique, par exemple) et d'autre part à l'analyse des éléments lourds et légers.

Dans le cadre des recherches autour du trésor de Preuschoorf, cité plus haut, plusieurs fausses monnaies ont été découvertes parmi les monnaies officielles [6]. Il s'agit de monnaies de cuivre recouvertes d'une fine pellicule d'argent (quelques micromètres d'épaisseur) fabriquées à la même époque, probablement dans des ateliers de faussaires. Différents procédés d'argenteure ont été identifiés grâce à la rétrodiffusion de Rutherford qui permet de mesurer l'épaisseur d'argent déposé sur le substrat et au PIXE qui fournit la nature des éléments. On a ainsi démontré que deux procédés ont été employés pour argenter les substrats en cuivre: une argenteure à base d'argent pur, probablement appliqué sous forme de feuille, et une argenteure à l'amalgame, procédé encore peu répandu à l'époque et qui nécessite du mercure. Chacun de ces modes de fabrication a été mis en relation avec une émission monétaire particulière, ce qui suggère des ateliers de faussaires différents selon les régions. On a en effet constaté que les monnaies argentées à la feuille portent les armes de la ville de St Gall (Suisse) alors que les monnaies argentées à l'amalgame sont frappées avec le blason du Comté de Palatinat (Cercle du Haut-Rhin, Saint Empire Germanique).

La combinaison des deux méthodes PIXE et RBS donne aussi accès à la mesure quantitative des éléments lourds qui composent souvent les pigments par exemple, et des éléments légers dont le carbone et l'oxygène qui sont caractéristiques des liants employés pour fabriquer une peinture. La mise au point récente d'un protocole analytique associant les deux techniques a permis de mesurer pour la première fois la quantité de liant présent dans des couches picturales de tableaux de la Renaissance [13]. Les résultats montrent la maîtrise de la quantité d'huile selon le pigment employé et permet de confirmer les informations fournies par la seule recette connue pour cette époque.

4. CONCLUSION

Depuis presque un siècle, l'utilisation des rayonnements contribue à une meilleure connaissance des œuvres d'art. Non seulement ils fournissent des informations propices à percer leurs secrets, mais ils permettent aussi de mieux comprendre les processus d'altération afin d'assurer une meilleure conservation.

Ces dernières années deux avancées majeures ont été réalisées: d'une part, l'implantation d'un accélérateur au sein du Louvre et le développement de sa ligne de faisceau à l'air permettent de réaliser quotidiennement des recherches sur les objets du Patrimoine Culturel (environ 10 000 points d'analyse par an) et d'autre part, le développement d'instruments portables ouvre de nouvelles perspectives d'application sur les œuvres monumentales ne pouvant être déplacées jusqu'au laboratoire.

Remerciements

Les travaux présentés dans cet article sont le fruit d'un travail collectif. Je remercie mes collègues du C2RMF: E. Lambert pour les photographies, T. Borel pour les radiographies, L. de Viguierie et Ph. Walter avec lesquels j'ai collaboré pour l'étude des peintures de la Renaissance, M. Aucouturier pour les dorures et B. Moignard, L. Pichon

et T. Guillou pour les expériences auprès d'AGLAE. Hors C2RMF: E. Alloin, restauratrice au Pôle Archéologique Interdépartemental Rhénan et U. Klein, numismate à Stuttgart.

Références

- [1] Ouvrage collectif, Au coeur de la Joconde, Léonard de Vinci décodé (Gallimard, Paris, 2006)
- [2] van Asperen de Boer J. R. J., *Applied Optics* **7** (1968) 1711–1714
- [3] Communiqué de presse CNRS du 18/12/2008, <http://www2.cnrs.fr/presse/communiqu/1486.htm>
- [4] Chéron A., *C. R. Acad. Sc.* **172** (séance du 3 janvier 1921) 57–59
- [5] Martin E., in Georges de la Tour ou les chefs-d'œuvre révélés (Editions Serpenoise, Metz, 1993) pp. 79–105
- [6] Beck L., Alloin E., Klein U., Borel T., Berthier C., Michelin A., *Revue Numismatique*, sous presse
- [7] Regert M., Guerra M.-F., Reiche I., *Techniques de l'Ingénieur* **P 3780, P3781, P 3782** (2006)
- [8] de Viguerie L., Walter Ph., Laval E., Mottin B., Solé V. A., *Angewandte Chemie* **49** (2010) 6125–6128
- [9] Eveno M., Duran A., Castaing J., *Applied physics. A* **100** (2010) 577–584
- [10] Beck L., Pichon L., Moignard B., Guillou T., Walter P. soumis à *Nucl. Inst. Meth.*
- [11] Salomon J., Dran J.-C., Guillou T., Moignard B., Pichon L., Walter P., Mathis F. *Nucl. Instrum. Meth. B* **266** (2008) 2273
- [12] Calligaro T., Mossman A., Poirot J.-P., Queré G., *Nucl. Inst. Meth. B* **136-138** (1998) 846–850
- [13] Calligaro T., Colinart S., Poirot J.-P., Sudres C. *Nucl. Inst. Meth. B* **189** (2002) 320–327
- [14] Bellot-Gurlet L., Poupeau G., Salomon J., Calligaro T., Moignard B., Dran J.-C., Barrat J.-A., Pichon L. *Nucl. Inst. Meth. B* **240** (2005) 583–588
- [15] de Viguerie L., Beck L., Salomon J., Pichon L., Walter P., *Analytical Chemistry* **81** (2009) 7960
- [16] D'autres vues sont consultables sur: <http://merovingio.c2rmf.cnrs.fr/iipimage/showcase/StJohnTheBaptist/>