

# Art, spectres et rayons X

Marine Cotte et Jean Susini

## Résumé

Depuis leur découverte en 1895, les rayons X sont couramment utilisés pour l'analyse des objets du patrimoine. La radiographie X est en particulier une méthode de choix pour sonder le cœur des objets. En complément, les rayons X peuvent aussi être mis à profit pour déterminer la composition chimique de la matière. La fluorescence X permet par exemple d'identifier les différents éléments chimiques constitutifs des objets d'art. L'utilisation du rayonnement synchrotron, de par sa haute luminance, améliore ces performances, notamment en termes de sensibilité, résolution latérale et rapidité d'acquisition. Par ailleurs, le rayonnement synchrotron est émis sur une gamme d'énergie continue, propriété indispensable pour la mise en œuvre de mesures par spectroscopie d'absorption X. Cette technique est de plus en plus utilisée pour l'analyse des œuvres d'art, car elle permet de déterminer l'environnement chimique des éléments, avec une très bonne sensibilité. Différentes informations peuvent être ainsi obtenues, par exemple pour comprendre les réactions chimiques mises en œuvre au moment de la fabrication d'objets, mais aussi pour identifier les mécanismes réactionnels impliqués dans les altérations de ces matériaux.

## Mots-clés

**Synchrotron, fluorescence X, spectroscopie d'absorption X, patrimoine, peinture.**

## Abstract

### Art, spectra and X-rays

Since their discovery in 1895, X-rays have been widely used for the analysis of cultural heritage items. For example, the X-ray radiography is a relevant method to in-depth access the objects. As a complement, X-rays are also employed to determine the chemical composition of matter. For instance, X-ray fluorescence allows the identification of the elements entering into the objects constitution. The use of a synchrotron source will further offer improved performances in terms of sensitivity, lateral resolution or data acquisition fastness as well. Besides, the synchrotron radiation is produced over a continuous energy range; this is mandatory for the implementation of techniques such as X-ray absorption spectroscopy. These techniques are increasingly used for the analysis of artworks, as they give access to the chemical environment of elements, with a very high sensitivity. With such techniques, new insights can be obtained about chemical reactions mastered during the objects fabrication, or about alteration mechanisms that can affect the artworks.

## Keywords

**Synchrotron, X-ray fluorescence, X-ray absorption spectroscopy, cultural heritage, painting.**

## Une première application des rayons X : voir au travers des œuvres d'art

Dès la découverte des rayons X en 1895, deux applications sont apparues : l'imagerie médicale et l'observation des œuvres d'art. Röntgen a lui-même pensé à tester les propriétés de ce nouveau rayonnement sur une planche de bois recouverte d'une couche de blanc de plomb, simulant ainsi un tableau. L'année suivante, deux de ses amis poursuivirent l'étude des interactions des rayons X avec la matière picturale en observant notamment le comportement de ces rayons sur différents pigments ou encore sur de véritables peintures [1]. Ces travaux pionniers ont établi les fondements d'une technique de laboratoire devenue classique pour l'étude des œuvres d'art : la radiographie X. Cette méthode, généralement non destructive, bénéficie des propriétés uniques des rayons X en termes de pouvoir de pénétration et de contraste chimique.

## Une évolution lente des méthodes

Après une première période d'engouement, les méthodes d'imagerie et de microscopie X n'ont pas connu l'essor espéré et ont été surpassées par des méthodes d'imagerie basées sur d'autres rayonnements (UV, infrarouge, ions et

électrons...). Röntgen avait lui-même anticipé les freins au développement des méthodes X [2] : d'une part la difficulté de concevoir et de fabriquer de très bonnes optiques pour rayons X, d'autre part les performances limitées des systèmes de détection, enfin l'absence de sources de rayons X à forte luminance. De nos jours, des progrès considérables ont été réalisés sur ces trois aspects. En particulier, les nouvelles optiques X permettent d'obtenir des faisceaux micro-métriques, voire nanométriques ; les détecteurs sont sans cesse améliorés en termes de sensibilité et de rapidité et sont désormais associés à des ordinateurs aux capacités de calcul indispensables à l'imagerie multidimensionnelle. L'ensemble de ces nouvelles possibilités permet d'exploiter au mieux les propriétés uniques des sources X synchrotrons qui apportent, en chimie analytique, un avantage décisif par rapport aux sources de laboratoire. Plus particulièrement, la brillance et l'étendue spectrale des sources dites de troisième génération améliorent considérablement les performances en termes de résolutions spatiale et temporelle, limites de détection et richesse de l'information chimique. Par ailleurs, la production de rayons X durs, donc pénétrants, facilite les études en cellule (hautes pressions, hautes températures, électrochimie...).

Dans ce contexte, les méthodes analytiques développées sur synchrotron se répartissent en deux grandes familles : la première regroupe les approches directement issues de

méthodes classiques de laboratoire (fluorescence X, diffraction X, radiographie X, tomographie X...); la seconde est constituée d'un ensemble de méthodes nouvelles, difficilement accessibles avec des sources de laboratoire (principalement spectroscopie d'absorption X).

## De l'observation à l'identification chimique

L'étendue spectrale de la source synchrotron associée à l'utilisation de monochromateurs autorise une sélection fine de l'énergie du rayonnement incident. Cette accordabilité spectrale permet d'adapter les conditions expérimentales à la composition chimique de l'échantillon à analyser et d'optimiser ainsi le contraste. De nombreuses méthodes d'imagerie exploitent cette possibilité. La radiographie X en laboratoire repose essentiellement sur un contraste éléments lourds/éléments légers. Sur synchrotron, il est possible d'enregistrer des radiographies à des énergies particulières, en général avant et après le seuil d'absorption de l'élément d'intérêt, et d'obtenir ainsi un contraste chimique beaucoup plus sélectif [3]. La radiographie au seuil est une des rares techniques, avec l'auto-radiographie neutronique, à offrir la distribution d'un élément voire d'un pigment à l'échelle d'un tableau entier, sans l'inconvénient majeur de l'activation radioactive de l'œuvre qui nécessite en général sa mise en quarantaine. Des méthodes dérivées, plus sophistiquées, telles que la tomographie X ou la laminographie X sont utilisées dans l'étude de peintures [4].

De même, la fluorescence X, méthode classique de laboratoire, atteint des performances ultimes sur synchrotron. Cette technique est utilisée depuis de nombreuses années pour déterminer la composition élémentaire des œuvres d'art et des peintures en particulier. Des systèmes portatifs permettent de réaliser les analyses sur sites archéologiques, ou bien encore directement dans les salles d'exposition des musées telle l'étude récente de *La Joconde* [5]. Sur source synchrotron, les avantages techniques sont nombreux. L'utilisation d'un faisceau X intense, peu divergent, polarisé et monochromatique, améliore de plusieurs ordres de grandeur la qualité du signal mesuré, autorisant ainsi des limites de détection très faibles (inférieures au ppm), des résolutions spatiales submicroniques et des temps d'acquisition très courts.

Sur source de laboratoire, l'analyse par fluorescence X se limite souvent à une série de mesures ponctuelles. Sur synchrotron, des temps d'acquisition inférieurs à la seconde permettent des mesures en balayage continu, en 2D ou 3D, aboutissant à de véritables cartographies de composition élémentaire, pour les éléments majeurs comme pour les mineurs. C'est ainsi qu'un portrait peint par Van Gogh pendant l'hiver 1884-85, et recouvert par le peintre lui-même depuis 1887 par un paysage, a pu être « re-découvert » en mesurant la fluorescence X émise par certains pigments spécifiques, et ce, sans aucune intervention destructive sur l'œuvre [6].

Un autre paramètre expérimental clé est la résolution spatiale qui peut être inférieure à 1  $\mu\text{m}$ , voire même à 100 nm. Ceci est essentiel pour l'analyse fine des matériaux du patrimoine qui sont souvent hétérogènes à l'échelle micrométrique. En effet, dans la majorité des cas, les objets d'art ont une composition chimique très complexe, résultat du mélange de nombreux ingrédients pendant la genèse artistique, puis de la formation de produits de dégradation, et parfois aussi lors de l'introduction de matériaux de restauration. Une résolution submicronique est particulièrement

pertinente pour l'étude des problèmes de dégradation (corrosion, décoloration de peintures...) car ces phénomènes sont souvent limités à quelques microns, en surface de la matière originale. Généralement, l'étude porte sur des micro-prélèvements, suffisamment épais pour renseigner sur l'ensemble de la stratigraphie en profondeur de l'objet, mais suffisamment petits pour ne pas affecter l'esthétique de l'œuvre.

La spectroscopie d'absorption X – XAS, terme générique regroupant XANES (« X-ray absorption near-edge spectroscopy ») et EXAFS (« extended X-ray absorption fine structure » – est une méthode d'analyse traditionnelle sur synchrotron mais qui a été identifiée assez tardivement par la communauté des sciences du patrimoine [7]. Le principe consiste à mesurer la variation du coefficient d'absorption d'un élément cible dans une matrice, en fonction de l'énergie des rayons X incidents. Il est à noter que ces méthodes XAS sont applicables même sur des éléments traces, en utilisant l'émission de la fluorescence comme outil de mesure de l'absorption.

De manière très schématique, dans la région XANES du spectre (~ 100 eV autour du seuil), la présence de résonances renseigne sur l'environnement chimique de l'élément étudié : symétrie, coordinence et degré d'oxydation. Dans la région EXAFS (~ 1 keV après le seuil), l'analyse mathématique des oscillations d'intensité donne accès à l'identité, le nombre et la distance des atomes les plus proches. C'est une technique de choix sur des échantillons amorphes où la diffraction X n'est pas applicable. L'ultime sophistication de la méthode consiste à utiliser un microfaisceau afin d'obtenir soit des mesures très ponctuelles, soit des cartographies de spéciation chimique.

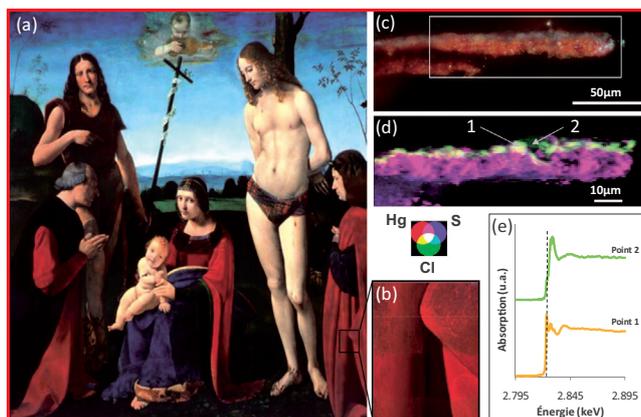
## Applications

Les applications sont de plus en plus nombreuses et sont présentées ici en deux catégories définies par la problématique scientifique : selon qu'il s'agit d'étudier le passé ou le futur de l'objet.

### Révéler les secrets de fabrication

Certaines analyses ont pour but d'expliquer la genèse, les procédés de fabrication des objets d'art ou d'artisanat. La composition élémentaire est un premier indice permettant d'identifier les ingrédients employés. Toutefois, des analyses supplémentaires, par exemple de diffraction ou spectroscopie X, sont souvent utiles pour élucider les recettes : les ingrédients sont-ils naturels ou synthétiques ? Ont-ils été broyés ? Chauffés ? Ont-ils interagi ?

Dans ce contexte, les études XAS portent principalement sur des matériaux comme les verres, les émaux, les lustres ou les pigments. L'attrait esthétique de ces matériaux est intimement lié à des propriétés optiques (couleur, brillance, transparence/opacité), elles-mêmes directement déterminées par la spéciation de certains éléments dans la matière. Dans la majorité des cas, cette chimie est conditionnée à la maîtrise du choix des ingrédients, mais aussi des paramètres de synthèse (température, atmosphère oxydante ou réductrice de la cuisson). Par exemple, les céramiques lustrées sont obtenues par réduction de cuivre ou d'argent introduits sous forme ionique et formant ainsi des nanoparticules métalliques [8]. Les couleurs des verres sont souvent modulées par le contrôle du degré d'oxydation d'éléments de transition de la série 3d, tels que Mn, Fe, Co ou Cu [9]. De même,



(a) *La Vierge à l'Enfant avec saint Sébastien, saint Jean-Baptiste et deux donateurs*, Boltraffio, entre 1467 et 1471, musée de Louvre (© C2RMF) ; la tige du donateur, originellement rouge, montre un noircissement du cinabre (HgS). Le tableau a été partiellement nettoyé en 1995, une fenêtre de nettoyage est encore visible (b). Des prélèvements micrométriques faits à cette époque n'avaient pas permis d'identifier la couche grise. (c) Coupe transverse d'un fragment de peinture montrant une très fine pellicule grise sur la couche de cinabre (orange). (d) Analyse élémentaire par micro-fluorescence X sur synchrotron (ID21, ESRF) montrant le mercure (rouge), le soufre (bleu) et le chlore (vert). Les régions jaunes correspondent à des mélanges de mercure et de chlore, les régions roses à des mélanges de mercure et de soufre (le pigment original). (e) Analyses par micro-XAS, au seuil du chlore, montrant différentes espèces chlorées, en particulier des chlorures de mercure, sur le point 1, résultant de la réaction d'espèces chlorées avec le pigment [13, 16].

le micro-XANES a permis d'élucider des procédés de fabrication de verres opaques égyptiens [10] et romains [11] obtenus respectivement par cristallisation *ex situ* (les cristaux sont synthétisés puis ajoutés dans le verre) et *in situ* (les cristaux sont obtenus directement par réaction dans le verre), démontrant ainsi l'évolution technologique des procédés de synthèse.

## Restaurer et préserver

D'autres analyses ont pour objectif d'étudier des réactions chimiques d'altération qui ont pu ou pourront se développer au cours des siècles passés et futurs. Ces études visent à mettre au point des méthodes de restauration et de conservation, *via* la compréhension cinétique et thermodynamique des mécanismes de dégradation et des paramètres qui les favorisent ou les inhibent. Dans ce numéro, deux articles détaillent ce type de problématique, l'un sur la corrosion des métaux (voir p. 109), l'autre sur la préservation des épaves en bois (voir p. 106). Dans le domaine pictural, de nombreuses recherches sont menées sur l'instabilité de certains pigments comme le cinabre [12-13] ou le sulfure de cadmium [14], ou plus récemment les chromates de plomb [15]. Ces analyses sont difficiles car les zones altérées, même dans le cas d'altération manifeste, sont souvent limitées à une pellicule micrométrique, dont la composition chimique élémentaire présente peu de différences avec celle des zones saines (voir figure). Des méthodes comme le micro-XAS, associant une résolution latérale micrométrique, un seuil de détection et une sélectivité chimique poussés, sont donc pertinentes.

## Perspectives

En résumé, depuis la découverte des rayons X en 1895, les chercheurs ont sans cesse développé et appliqué de nouvelles méthodes pour sonder plus profondément et aussi plus finement les objets d'art. Des premiers essais de

radiographie jusqu'à la détermination de l'état moléculaire de la matière dans des fragments micrométriques, les approches méthodologiques ont évolué. De nombreuses passerelles existent aujourd'hui entre laboratoires et synchrotrons, par le partage de protocoles de préparation, d'outils et de logiciels d'analyse. Une combinaison des méthodes s'avère souvent indispensable. Sur installation synchrotron, une évolution vers des analyses cinétiques nécessite de réduire les temps d'acquisition pour le suivi *in situ* des réactions de synthèse ou d'altération.

## Références

- [1] Bridgman C.F., The amazing patent on the radiography of paintings, *Studies in Conservation*, **1964**, 9(4), p. 135.
- [2] Stanton A., Wilhelm Conrad Röntgen on a new kind of rays: translation of a paper read before the Würzburg Physical and Medical Society, *Nature*, **1896**, 53, p. 274.
- [3] Krug K., Dik J., den Leeuw M., Whitson A., Tortora J., Coan P., Nemoz C., Bravin A., Visualization of pigment distributions in paintings using synchrotron K-edge imaging, *Appl. Phys. A: Materials Science & Processing*, **2006**, 83(2), p. 247.
- [4] Janssens K., Dik J., Cotte M., Susini J., Photon-based techniques for nondestructive subsurface analysis of painted cultural heritage artifacts, *Accounts of Chemical Research*, **2010**, 43(6), p. 814.
- [5] de Viguierie L., Walter P., Laval E., Mottin B., Solé V.A., Revealing the sfumato technique of Leonardo da Vinci by X-ray fluorescence spectroscopy, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, p. 6125.
- [6] Dik J., Janssens K., van der Snickt G., van der Loeff L., Rickers K., Cotte M., Visualization of a lost painting by Vincent van Gogh visualized by synchrotron radiation based X-ray fluorescence elemental mapping, *Anal. Chem.*, **2008**, 80, p. 6436.
- [7] Cotte M., Susini J., Dik J., Janssens K., Synchrotron-based X-ray absorption spectroscopy for art conservation: looking back and looking forwards, *Accounts of Chemical Research*, **2010**, 43(6), p. 705.
- [8] Pradell T., Molera J., Smith A.D., Tite M.S., The invention of lustre: Iraq 9<sup>th</sup> and 10<sup>th</sup> centuries AD, *Journal of Archaeological Science*, **2008**, 35(5), p. 1201.
- [9] Arletti R., Vezzalini G., Quartieri S., Ferrari D., Merlini M., Cotte M., Polychrome glass from Etruscan sites: First non-destructive characterization with synchrotron  $\mu$ XRF,  $\mu$ XANES and XRPD, *Appl. Phys. A*, **2008**, 92, p. 127.
- [10] Lahilil S., Biron I., Cotte M., Susini J., Menguy N., Synthesis of calcium antimonate nano-crystals by the 18<sup>th</sup> dynasty Egyptian glassmakers, *Appl. Phys. A*, **2010**, 98(1), p. 1.
- [11] Lahilil S., Biron I., Cotte M., Susini J., New insight on the *in situ* crystallization of calcium antimonate opacified glass during the Roman period, *Appl. Phys. A*, **2010**, 100(3), p. 683.
- [12] Cotte M., Susini J., Metrich N., Moscato A., Gratzu C., Bertagnini A., Pagano M., Blackening of Pompeian cinnabar paintings: X-ray microspectroscopy analysis, *Anal. Chem.*, **2006**, 78(21), p. 7484.
- [13] Cotte M., Susini J., Solé V.A., Taniguchi Y., Chillida J., Checroum E., Walter P., Applications of synchrotron-based micro-imaging techniques to the chemical analysis of ancient paintings, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **2008**, 23, p. 820.
- [14] van der Snickt G., Dik J., Cotte M., Janssens K., Jaroszewicz J., De Nolf W., Groenewegen J., van der Loeff L., Characterization of a degraded cadmium yellow (CdS) pigment in an oil painting by means of synchrotron radiation based X-ray techniques, *Anal. Chem.*, **2009**, 81, p. 2600.
- [15] Degradation process of lead chromate in paintings by Vincent van Gogh studied by means of synchrotron X-ray spectromicroscopy and related methods, *Anal. Chem.*, **2011**, 83(4) : a) Monico L., van der Snickt G., Janssens K., De Nolf W., Miliani C., Verbeeck J., Tian H., Tan H., Dik J., Radepont M., Cotte M., 1. Artificially aged model samples, p. 1214 ; b) Monico L., van der Snickt G., Janssens K., De Nolf W., Miliani C., Dik J., Radepont M., Hendriks E., Geldof M., Cotte M., 2. Original paint layer samples, p. 1224.
- [16] Cotte M., Susini J., Watching ancient paintings through synchrotron-based X-ray microscopes, *MRS Bulletin*, **2009**, 34(6), p. 403.



M. Cotte

### Marine Cotte

est responsable de la ligne de lumière ID21 à l'ESRF<sup>1-2</sup>, en détachement du CNRS (UMR 171).

### Jean Susini

est chef de la division « Services d'instrumentation et Développement » à l'ESRF<sup>1</sup>.



J. Susini

<sup>1</sup> European Synchrotron Radiation Facility, Polygone scientifique Louis Néel, 6 rue Jules Horowitz, F-38000 Grenoble.  
Courriel : cotte@esrf.fr

<sup>2</sup> Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France, CNRS UMR 171, Palais du Louvre, Porte des Lions, 14 quai François Mitterrand, F-75001 Paris.  
Courriel : susini@esrf.fr