



HAL
open science

Vers la micro-fluorescence de rayons X transportable en mode confocal (CXRF) pour l'étude non-invasive in situ des couches picturales

K Laclavetine, P. Wróbel, F J Ager, J Arquillo, T Calligaro, M. Eveno, M. Lankosz, M. Menu, K. Müller, M. Munoz, et al.

► To cite this version:

K Laclavetine, P. Wróbel, F J Ager, J Arquillo, T Calligaro, et al.. Vers la micro-fluorescence de rayons X transportable en mode confocal (CXRF) pour l'étude non-invasive in situ des couches picturales. Instrumentation portable. Quels enjeux pour l'archeometrie?, 2019. hal-02394576

HAL Id: hal-02394576

<https://hal.science/hal-02394576v1>

Submitted on 17 Dec 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Vers la micro-fluorescence de rayons X transportable en mode confocal (CXRF) pour l'étude non-invasive *in situ* des couches picturales

K. Laclavetine^{(1,2,3,*), P. Wrobel^{(4), F.J. Ager^{(2,5), J. Arquillo^{(6), T. Calligaro^{(1,7), M. Eveno^{(1), M. Lankosz^{(4), M. Menu^{(1,7), K. Müller^{(8,9), M. V. Muñoz^{(10), I. Reiche^{(7,8,9), M.A. Respaldiza^{(2,3) et M. Vega⁽¹⁰⁾}}}}}}}}}}}}

(1) Centre de recherche et de restauration des musées de France (C2RMF), Paris, France

(2) *Centro Nacional de Aceleradores (CNA), Universidad de Sevilla-CSIC-Junta de Andalucía*, Séville, Espagne

(3) *Departamento de Física Atómica, Molecular y Nuclear, Universidad de Sevilla*, Séville, Espagne

(4) *AGH University of Science and Technology, Faculty of Physics and Applied Computer Science*, Cracovie, Pologne

(5) *Departamento de Física Aplicada I, Universidad de Sevilla*, Séville, Espagne

(6) *Taller de Restauración de la Facultad de Bellas Artes, Universidad de Sevilla*, Séville, Espagne

(7) *PSL Research University, Chimie ParisTech, Institut de Recherche de Chimie Paris UMR 8247*, Paris, France

(8) *Sorbonne Universités, Univ. Paris 6 UPMC, Laboratoire d'Archéologie Moléculaire et Structurale (LAMS), UMR 8220 CNRS*, Paris, France

(9) *Rathgen-Forschungslabor, Staatliche Museen zu Berlin-Preußischer Kulturbesitz*, Berlin, Allemagne

(10) *Museo de Bellas Artes de Sevilla*, Séville, Espagne

* Adresse E-mail: kilian.lac@gmail.com

Mots clés:

micro-fluorescence de rayons X en mode confocal ; CXRF ; non-invasif ; patrimoine historique ; multicouche ; peinture ancienne

1. Introduction

La micro-fluorescence de rayons X en mode confocal (CXRF) est d'un intérêt considérable pour les sciences du patrimoine en raison de sa capacité à fournir des informations résolues spatialement sur la composition chimique du matériel analysé de manière non-invasive. Le défi consiste à déterminer la séquence stratigraphique de matériaux multicouches et leur composition chimique sans prélèvement. Les informations stratigraphiques sont en général obtenues en utilisant des techniques classiques micro-invasives et/ou micro-destructives. La technique la plus répandue consiste en l'analyse de microéchantillons par spectrométrie de rayons X couplée à la microscopie électronique à balayage (SEM-EDX). Cependant, les prélèvements ne sont pas toujours possibles sur des œuvres patrimoniales.

Dans un premier temps, un historique du développement de la CXRF sera donné puis le principe, les limites et les applications de la méthode aux objets du patrimoine seront détaillés.

Par ailleurs, les performances de trois instruments de CXRF seront comparées en étudiant des échantillons expérimentaux présentant des couches superposées de peinture : le μ XRF-CONCHA du *Centro Nacional de Aceleradores* de l'Université de Séville, le LouX^{3D} du C2RMF à Paris et l'équipement CXRF de *AGH University of Science and Technology* de Cracovie. Cette approche est indispensable pour évaluer l'interopérabilité des différents dispositifs CXRF en particulier dans l'étude des peintures.

Contrairement aux dispositifs de laboratoire de Cracovie et de Paris, celui de Séville a été spécialement développé dans un format transportable pour l'étude *in situ* des peintures anciennes. C'est-à-dire qu'il permet d'obtenir des profils en profondeur des couches picturales directement dans le lieu d'exposition ou d'entrepôt des œuvres d'art sans nécessité de les déplacer. Cette capacité sera illustrée par des résultats obtenus au Musée des Beaux-arts de Séville sur une peinture du XVI^{ème} siècle. Ce chapitre prétend mettre en évidence les possibilités et les limites des analyses par CXRF *in situ* pour comprendre les techniques picturales des artistes.

2. La micro-fluorescence de rayons X en mode confocal (CXRF)

2.1. Historique de la technique

La technique de micro-fluorescence de rayons X en mode confocal (CXRF) s'est développée en l'espace de quinze ans. Elle s'appuie sur le rapide développement de l'optique capillaire à la fin des années 1980. Les

capacités de transport des capillaires ont été présentées par Rindby en 1986 [1] suite à quoi l'utilisation de l'optique capillaire a permis la création d'instruments de micro-fluorescence de rayons X (μ XRF). Les premiers spectromètres de laboratoire utilisant l'optique capillaire ont été présentés en 1989 par Carpenter [2] et Rindby [3]. En 1990, Kumakhov [4, 5] introduit la lentille polycapillaire comme une nouvelle méthode de focalisation des rayons X. En raison de son rendement en intensité élevé, les polycapillaires se sont très rapidement imposés comme dispositif de focalisation de rayons X. La configuration classique de la CXRF a été proposée en 1993 par Gibson et Kumakhov [6]. Enfin, en 2000, Ding *et al.* présentèrent la première expérience avec une configuration CXRF pour des analyses élémentaires tridimensionnelles [7]. Il est important de préciser que la technique CXRF est relativement nouvelle par rapport à d'autres telles que la spectroscopie de fluorescence de rayons X (XRF) de presque 80 ans son aîné (première application publiée en 1923 [8-10]) et elle peut apparaître sous des appellations différentes dans les publications scientifiques. La CXRF qui est parfois désignée sous le terme de "microscopie de fluorescence de rayons X confocal" ("*confocal x-ray fluorescence microscopy*") [11] ne doit pas être confondue avec la microscopie confocale brevetée en 1957 qui est une microscopie photonique [12-14]. Plus souvent, le nom utilisé pour désigner la CXRF souligne la capacité 3D de la technique, comme par exemple "*3D micro-X-ray fluorescence*" [15] ou "*confocal 3D XRF*" [16]. Les acronymes tels que 3D-XRF ne seront pas utilisés ici parce qu'ils résultent d'un abus de langage. En réalité, la CXRF n'est que très rarement utilisée pour obtenir des cartographies 3D, particulièrement dans le cas des problématiques patrimoniales. L'acquisition de cartographies 3D est peu fréquente car très coûteuse en termes de temps de mesure [17-19]. La CXRF est bien plus souvent utilisée pour déterminer des profils en profondeur (1D) ou éventuellement des cartographies 2D [20-22].

2.2. Principe

2.2.1. Configuration de la CXRF

La micro-fluorescence de rayons X en mode confocal est une technique non-invasive qui peut fournir des informations en profondeur sur la composition élémentaire et qui a montré son intérêt dans l'étude des structures stratifiées de l'ordre du micron [20, 23-26]. Au cours des deux dernières décennies, la CXRF a étendu le potentiel de la technique connue sous le nom de micro-fluorescence de rayons X (μ -XRF) au profilage en profondeur de matériaux multicouches [4, 5, 7, 15]. La méthode μ -XRF classique utilise en général une lentille polycapillaire de rayons X placée à la sortie d'un tube de microfocalisation de rayons X. On parle de micro-fluorescence lorsque le faisceau de rayons X utilisé est strictement inférieur au millimètre et strictement supérieur ou égal à un micron. Le faisceau d'excitation polychromatique est perpendiculaire à l'échantillon et un détecteur est placé à un angle de 45° (Figure 1). Dans le cas de la CXRF, une lentille polycapillaire supplémentaire est positionnée à l'entrée du détecteur de rayons X de manière à limiter l'espace à partir duquel les photons X peuvent être détectés [6]. Dans la géométrie la plus répandue, l'axe d'excitation forme un angle de 45° par rapport à la surface de l'objet irradié et un angle de 90° par rapport à l'axe du détecteur [27, 28]. Le chevauchement des foyers des deux lentilles polycapillaires définit un micro-volume de sondage, appelé volume confocal [29, 30]. En déplaçant ce micro-volume au sein des matériaux, on peut obtenir des profils d'intensité reflétant la variation de la composition élémentaire locale par rapport à la profondeur ou par rapport à une coordonnée latérale avec une résolution comprise entre 10 et 50 μ m pour la plupart des instruments CXRF [25, 31, 32]. La profondeur maximale d'analyse est limitée par l'absorption des rayons X par les matériaux. Elle n'excède normalement pas le millimètre dans les cas de matrices constituées 'd'éléments légers' (silicium et calcium par exemple) ou quelques dizaines de microns dans les cas de matrices constituées d'éléments de numéro atomique élevé (dits 'éléments lourds' tels que le plomb par exemple).

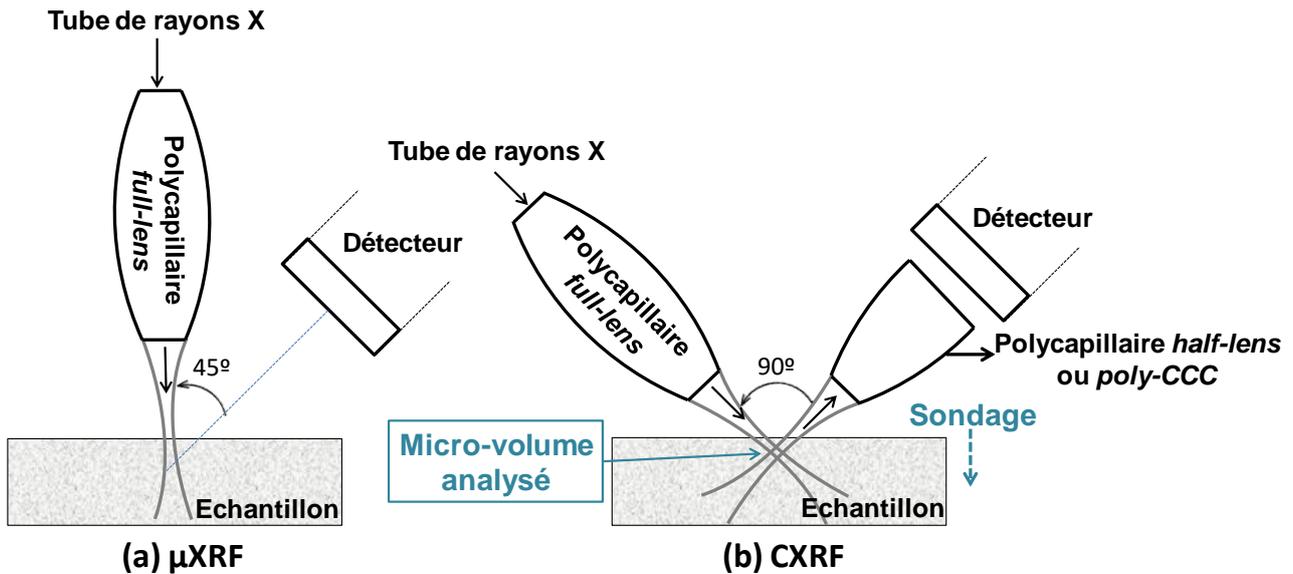


Figure 1 : Configurations typiques de la μ XRF (a) et de la CXRF (b)

2.2.2. Lentilles polycapillaires

Le but principal des optiques de focalisation est de capturer le rayonnement émis avec le plus grand angle solide possible et de le concentrer dans une très petite zone. La lentille polycapillaire est un type de dispositif de focalisation des rayons X qui fonctionne suivant le principe de la réflexion totale des rayons X pour une incidence rasante [33]. Elle se compose de plusieurs milliers à des centaines de milliers de tubes en verre microscopiques [34]. Chaque canal fonctionne comme un guide d'ondes. Le polycapillaire collecte des photons X et les transporte par réflexions multiples à l'intérieur de chaque canal en les guidant de façon à ce qu'ils forment un faisceau focalisé dans une petite zone avec une densité de rayonnement très élevée. La focalisation s'effectue via les capillaires courbés capables de modifier la direction des photons X. Il existe différents types de lentilles polycapillaires. On utilise des polycapillaires dits *full-lens* à la sortie des tubes de rayons X. Dans ce cas, l'agencement des canaux passe de divergent à convergent, de sorte que le rayonnement puisse être redirigé vers un point focal comme le montre le schéma (a) de la Figure 2. Deux autres types de polycapillaires sont utilisés à l'entrée du détecteur de rayons X. Les polycapillaires dits *half-lens* collectent un faisceau divergent et le modifient en un faisceau parallèle tandis que les polycapillaires collimateurs coniques (poly-CCC) sont capables de capter et collimater un faisceau divergent (voir respectivement les schémas (b) et (c) de la Figure 2).

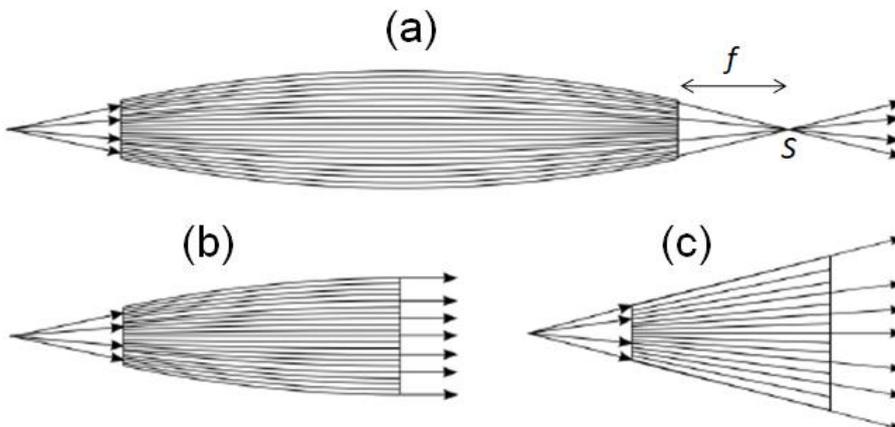


Figure 2 : Schémas d'un polycapillaire (a) *full-lens*, (b) *half-lens* et (c) poly-CCC extraits de [35]

Plusieurs paramètres importants conditionnent les performances des lentilles polycapillaires *full-lens* :

- La taille du faisceau de sortie ou taille du point focal S définit la résolution spatiale optimale du spectromètre (Figure 2). Le faisceau de rayons X formé par cette lentille présente une répartition hétérogène

de l'intensité. En règle générale, la répartition de cette intensité peut s'approximer à une fonction gaussienne. Dans ce cas, la taille du faisceau est définie par la largeur à mi-hauteur (FWHM) de la gaussienne.

- Le gain est un facteur qui définit l'augmentation de l'intensité du faisceau par rapport à un collimateur sténopé ayant un diamètre interne équivalent à celui de la lentille polycapillaire. Ce paramètre est défini comme le nombre de photons X par unité de surface et par unité de temps. Il dépend en particulier de l'énergie des rayons X considérés.

- La distance de travail ou la distance focale de sortie f définit la distance entre l'optique et le point focal (Figure 2). Ce paramètre est crucial lors du profilage. En effet, pour des distances de travail courtes, la profondeur de sondage maximale doit être réduite par mesure de sécurité pour éviter tout contact entre les lentilles et l'échantillon. Pour les études en sciences du patrimoine, le choix de la distance de travail est donc essentiel pour obtenir le sondage le plus profond possible tout en évitant toute possibilité de contact avec les objets précieux analysés.

2.3. Limitation de la CXRF

L'effet principal qui limite la CXRF est l'absorption des rayons X incidents et émis à l'intérieur de l'échantillon. Lorsque le rayon X traverse un échantillon d'épaisseur D , l'intensité primaire I_0 est réduite à l'intensité I selon la loi de Beer-Lambert:

$$I = I_0 e^{-\mu_{lin} D} = I_0 e^{-\mu \rho D} \quad (1)$$

où μ_{lin} est le coefficient d'absorption linéaire, μ est le coefficient d'absorption massique et ρ est la densité du milieu.

Le coefficient d'absorption massique μ dépend de l'énergie des rayons X et des éléments chimiques présents dans la cible. Le coefficient global μ_{total} pour un matériau multi-éléments peut être exprimé comme une moyenne pondérée :

$$\mu_{total} = \sum_{i=1}^n W_i \mu_i \quad (2)$$

où W_i et μ_i sont respectivement la fraction massique et le coefficient d'absorption massique pour l'élément i . Comme on peut l'observer, l'effet d'absorption limite la profondeur maximale de détection dans le matériau. Pour un élément donné, la longueur d'atténuation peut être définie comme une profondeur de sondage à partir de laquelle l'intensité enregistrée diminue jusqu'à atteindre 36,7% de la valeur maximale [36]. La longueur d'atténuation dépend de la composition globale de l'échantillon. Elle diminue pour les échantillons de densité élevée contenant des 'éléments lourds' et augmente avec l'énergie des rayons X émis.

Ce phénomène impacte considérablement les résultats CXRF obtenus sur des échantillons multicouches. La forme gaussienne du profil en profondeur et les informations obtenues à partir de cette gaussienne sont modifiées. Dans certains cas, l'information de certaines couches est complètement absorbée par les couches supérieures et ne peut pas être détectée. D'autre part, l'intensité mesurée à partir du profil en profondeur pour les sous-couches détectées peut diminuer en raison de la contribution de l'effet d'absorption. Pour les échantillons multicouches inconnus (c'est souvent le cas dans le domaine du patrimoine), la contribution de ce phénomène peut rendre difficile l'interprétation des résultats CXRF.

2.4. La spectroscopie de fluorescence de rayons X en mode confocal induite par une source de rayonnement synchrotron (SR-CXRF)

La CXRF découle historiquement du développement de la spectroscopie de fluorescence de rayons X en mode confocal induite par une source de rayonnement synchrotron. Cette technique est très souvent désignée par les mêmes dénominations et sigles que la CXRF dans la littérature [11, 15, 20, 37-46]. Cet usage aléatoire créé une confusion qui empêche toute différenciation claire entre les deux techniques. Dans un souci de clarté, on propose de désigner cette technique par le sigle 'SR-CXRF'. Dans la SR-CXRF, un faisceau de rayons X monochromatique sélectionné à partir d'un faisceau blanc produit par un synchrotron couplé généralement à une lentille *half-lens* est utilisé pour exciter l'échantillon. Même si la CXRF et la SR-CXRF fonctionnent à partir du même principe, ces deux techniques d'analyse présentent des différences à partir desquelles il convient de les distinguer. En effet, Kanngießer *et al.* [47, 48] ont comparé les configurations CXRF et SR-CXRF. La résolution en profondeur (FWHM) est comprise entre 1 et 10 μm en

SR-CXRF contre 10 à 50 μm en CXRF. La SR-CXRF dispose donc d'une meilleure résolution permettant de sonder des systèmes multicouches plus fins. La sensibilité en SR-CXRF est supérieure de un à deux ordres de grandeur et le gain est deux à vingt fois supérieur à la CXRF. Elle possède donc une meilleure sensibilité permettant de profiler les éléments en concentrations plus faibles. Le faisceau de rayons X sélectionné à partir du faisceau blanc est monochromatique et plus brillant en SR-CXRF permettant de diminuer le temps de mesure et donc de réaliser plus facilement des cartographies 2D et 3D [11]. Pour ces mêmes raisons, les résultats SR-CXRF sont *a priori* plus faciles à interpréter que ceux obtenus par CXRF. Cependant, le coût d'utilisation, de fonctionnement et d'entretien d'un synchrotron est beaucoup plus important qu'un équipement CXRF. De plus, le temps de faisceau est bien plus limité et l'étude par SR-CXRF nécessite le déplacement de l'objet étudié jusqu'au synchrotron. Cela pose des contraintes supplémentaires en termes de sécurité et d'assurance et limite la possibilité d'analyser des objets précieux et difficiles à déplacer de part leur dimension ou leur poids [11].

2.5. Techniques non-invasives alternatives basée sur l'émission de rayons X pour le profilage chimique en profondeur

Les techniques CXRF et SR-CXRF ne sont pas les seules techniques basées sur l'émission de rayons X capables de fournir des informations en profondeur de manière non-invasive. D'autres techniques permettent des analyses résolues spatialement (allant du millimètre au micromètre) telles que:

- la XRF, la μXRF et la technique dite "Rainbow X-ray" (RXR) [27, 49-60],
- les techniques d'analyse par faisceaux d'ions (IBA) tel que l'émission de rayons X induite par particules (PIXE), la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS) ou encore l'émission de rayons X induite par un microfaisceau de particules (μPIXE) [52, 61-79] [52, 61-79].

Les techniques PIXE, μPIXE et RBS requièrent l'accès à un accélérateur de particules. Les objets à analyser doivent donc être déplacés jusqu'au laboratoire et les moteurs de positionnement du support doivent être capables de déplacer des objets parfois lourds et encombrants avec une très grande précision sans vibration. On comprend qu'il est difficile, voire impossible, d'étudier une peinture sur toile dont les dimensions sont supérieures à un mètre de côté. On peut ajouter que la profondeur sondée avec un faisceau de particules est inférieure à celle sondée avec des rayons X, ce qui limite d'autant le nombre d'échantillons susceptibles d'être étudiés par ces techniques.

En ce qui concerne les techniques XRF et μXRF , les analyses peuvent s'effectuer *in situ* comme pour la CXRF. Pour parvenir à obtenir des informations en profondeur avec ces techniques, il faut néanmoins effectuer au minimum deux profils en profondeur avec des angles d'analyse différents. Les difficultés résultent dans le contrôle de ces différents angles de mesure et la capacité à effectuer les mesures au même endroit sur l'objet analysé. Dans des conditions d'analyse similaires (même source, détecteur, tension, intensité, etc.), le temps d'analyse est donc plus que doublé par rapport à la CXRF et l'interprétation des données est d'autant plus complexe. Toutefois, ces deux techniques ont l'avantage d'être moins coûteuses. Finalement, toutes ces techniques sont confrontées à la même limitation que la CXRF à savoir l'effet d'absorption des rayons X par la matière. Il faut aussi préciser que la mise en oeuvre des techniques basées sur l'émission de rayons X ou de particules, appliquées en laboratoire comme *in situ*, nécessitent des utilisateurs qualifiés, sensibilisés aux mesures de sécurité et habilités à l'utilisation des rayons X.

2.6. Domaines d'application de la CXRF

Les domaines d'application de la CXRF peuvent être très variés. Les systèmes multicouches qui peuvent être analysés par CXRF doivent être composés d'éléments chimiques détectables par cette technique en quantité suffisante et les épaisseurs de couches doivent être de l'ordre du micromètre voire du millimètre. La densité des matériaux doit être prise en compte pour évaluer la viabilité d'une étude CXRF.

Il faut d'abord préciser que la plupart des études « en mode confocal » publiées dans le domaine du patrimoine ont été réalisées avec des synchrotrons (SR-CXRF) [11, 15, 20, 37-46]. Les premières analyses en profondeur obtenues sur des miniatures mogholes du 18^{ème} siècle par SR-CXRF ont été publiées en 2003 [15]. Puis, en 2005, Kanngießer *et al.* présentèrent la première étude par CXRF d'échantillons expérimentaux de peinture [47]. Ils illustrent le fait que la méthode CXRF est particulièrement utile pour analyser des systèmes multicouches à l'échelle micrométrique. En 2009, Nakano et Tsuji ont publié la première analyse CXRF directement appliquée sur un objet patrimonial, en l'occurrence, une laque japonaise

“*Tamamushi-nuri*” [16]. En 2012, Reiche *et al.* ont présenté la première étude CXRF sur des peintures de la Renaissance [32]. Dans ce travail, les profils en profondeur CXRF mesurés sur les peintures ont été comparés à des scans latéraux obtenus également par CXRF sur des coupes stratigraphiques de microéchantillons prélevés à l’endroit même du sondage par CXRF. L’objectif était d’évaluer les capacités de la CXRF à fournir des profils en profondeur pour l’analyse de couches picturales. Les coupes stratigraphiques furent également étudiées par microscopie optique (OM) et SEM-EDX afin de corroborer les résultats obtenus par CXRF. Outre l’analyse des couches picturales [80-84], des études CXRF sur d’autres types d’objets patrimoniaux ont été réalisées:

- peintures sur verre inversé médiévales [48, 85],
- vitraux multicouches modernes [86],
- fragments d’une poterie peinte préhistorique [87],
- céramiques polychromes glaçurées de la Renaissance [88] et modernes [89],
- enluminures anciennes [90],
- rouleaux de la Mer Morte [91],
- monnaies sassanides [92].

Il sera nécessaire à l’avenir de tester d’autres types de matériaux multicouches susceptibles d’être rencontrés dans le patrimoine tels que les peintures murales, les fossiles, les céramiques, les minéraux [93] ou encore les métaux [94]. Il faudra pour cela probablement commencer par l’étude d’échantillons expérimentaux de manière à évaluer l’apport possible de la CXRF à de nouvelles problématiques archéométriques comme cela a été le cas pour les multicouches picturales [47, 95, 96].

En outre, la CXRF est également utilisée dans d’autres domaines:

- l’étude de la peinture des carrosseries de voiture ou de tôles d’acier et leur corrosion [22, 80, 97-99],
- l’analyse d’échantillons biologiques comme des graines, des plantes aquatiques ou des petits poissons [19, 100-104],
- l’étude de la croissance de minéraux [105],
- la mesure de la présence de plutonium dans des prélèvements du sol [106],
- l’étude des interfaces solide/liquide [102],
- l’étude de la composition d’un jouet en plastique ou d’échantillons multicouches en polymère [19, 21, 107],
- la mesure de la densité de matériaux à très faible densité [108].

D’autres types d’application ont été publiés comme l’imagerie 3D de comprimés pharmaceutiques, de cartes microSD ou de micro-puces [17-19]. Finalement, la CXRF a été associée à la spectrométrie d’absorption des rayons X (XAFS), ou encore, à la microtomographie aux rayons X pour obtenir des reconstructions 3D d’échantillons multicouches [109, 110].

2.7. Analyses quantitatives

Dans le domaine du patrimoine, l’essentiel des résultats des travaux CXRF publiés jusqu’à présent sont des données qualitatives. Nonobstant, plusieurs méthodes quantitatives ont été développées au cours des dernières années notamment dans le but d’étudier des systèmes multicouches avec les techniques μ XRF, SR-CXRF ou CXRF [19, 23, 29, 36, 47, 48, 51, 80, 91, 107, 111-125]. L’objectif est de pouvoir évaluer l’épaisseur des couches et de définir quantitativement la composition chimique de chaque couche. L’étape la plus importante pour obtenir des valeurs quantitatives est de simuler le plus fidèlement possible l’effet d’absorption. Pour cela, la composition détaillée de l’échantillon doit être prise en compte. Cela est particulièrement difficile en présence d’éléments inconnus et/ou indétectables (que l’on appelle en anglais “*dark matrix*”). La correction de cet effet est d’autant plus compliquée dans le cas d’une excitation polychromatique où l’on doit prendre en compte différents coefficients d’absorption massiques pour différentes énergies ainsi que la distribution spatiale en énergie du faisceau de rayons X d’excitation. Il convient d’ajouter que la distribution en énergie du faisceau d’excitation est modifiée à l’intérieur de l’échantillon en raison des effets d’absorption. Les rayons X les plus énergétiques sont les moins atténués à travers les matériaux, ce qui conduit au phénomène dit de ‘durcissement’ du faisceau. Ce ‘durcissement’ se produit tout au long de la pénétration dans le matériau. En conséquence, la résolution en profondeur et l’intensité du faisceau diminuent lorsque la profondeur augmente.

De plus, dans les méthodologies quantitatives actuellement proposées, les différentes densités des matériaux qui composent l’échantillon doivent être connues de façon à pouvoir convertir les densités locales en concentrations. En outre, tous les calculs effectués sont fondés sur l’hypothèse que la composition et la

densité de la “*dark matrix*” sont connues. Toutes ces informations ne sont pas disponibles, en règle générale, lorsqu’il s’agit d’étude d’objets du patrimoine comme par exemple les peintures. Le recours à d’autres techniques serait nécessaire pour déterminer les informations requises. Malheureusement, à moins d’envisager une étude de microéchantillons par des techniques micro-invasives voire micro-destructives, il n’existe pas de méthodologie d’analyse quantitative pour l’étude par CXRF de matériaux multicouches de compositions inconnues. L’autre stratégie consisterait à approximer la plupart de ces informations. Puis, en partant de la simulation d’un modèle simplifié, choisi pour être le plus ressemblant possible à l’objet étudié, des algorithmes modifieraient les différents paramètres du modèle préétabli jusqu’à ce qu’il corresponde à la mesure réelle obtenue par CXRF. Cette stratégie présuppose une très bonne connaissance de l’objet étudié de façon à éviter toute élucubration.

Finalement, pour obtenir des résultats quantitatifs, les approximations à effectuer (notamment pour simuler le faisceau de rayons X) ainsi que les paramètres à définir pour décrire l’échantillon sont si nombreux et leur influence si critique que la méthode devient peu fiable dans la majorité des cas d’étude rencontrés dans le domaine du patrimoine. Toutefois, si l’analyse quantitative par CXRF reste un défi analytique, l’étude par CXRF des couches picturales anciennes a rarement la nécessité d’une aussi grande précision pour être utile. Les résultats qualitatifs obtenus par CXRF fournissent des informations complémentaires, de manière non-invasive, à l’étude de microéchantillons à l’aide de méthodes de routine comme la SEM-EDX [126]. Ces résultats donnent accès aux profils de composition en profondeur des couches picturales et permettent d’identifier certaines techniques picturales des artistes.

3. Intercomparaison entre différents instruments CXRF

Le but de cette étude est de comparer les performances de trois dispositifs CXRF à partir de l’étude d’échantillons multicouches. L’objectif est de déterminer si certaines différences inhérentes à chaque équipement peuvent être mises en évidence. En effet, cette intercomparaison est une étape obligatoire pour permettre d’établir des collaborations internationales dans le domaine du patrimoine [112, 127]. En particulier, cette approche permettrait une interopérabilité très intéressante des différents systèmes CXRF pour l’étude des peintures par exemple. L’existence de différents instruments CXRF motive ce besoin d’obtenir une qualité d’information comparable entre ces différents appareils. Jusqu’à présent, une douzaine d’équipements CXRF ont été présentés dans le monde :

- *Technical University of Berlin* en Allemagne [47],
- *International Atomic Energy Agency (IAEA)* en Autriche [128],
- *Vienna University of Technology* en Autriche [96],
- *Beijing Normal University* en Chine [7],
- *Centro Nacional de Aceleradores (CNA) - Universidad de Sevilla* en Espagne [25],
- *Los Alamos National Laboratory* au Nouveau-Mexique, États-Unis [129, 130],
- Centre de recherche et de restauration des musées de France (C2RMF) en France [32],
- Laboratoire d’Archéologie Moléculaire et Structurale (LAMS) en France [131],
- *Laboratori Nazionali del Sud - Istituto Nazionale di Fisica Nucleare (INFN)* en Italie [132],
- *Osaka City University* au Japon [19, 100],
- *AGH University of Science and Technology* en Pologne [133],
- *Czech Technical University* en République tchèque [95].

La question principale est de savoir si, malgré leurs différences de conception, les instruments CXRF fournissent des informations chimiques en profondeur adaptées à l’étude des peintures. L’intercomparaison de trois systèmes CXRF a été réalisée sur la base de la caractérisation non-invasive d’un ensemble d’échantillons multicouches de peinture expérimentaux. Le but de ces mesures est de comparer la composition chimique de chaque couche et l’agencement de ces couches afin de déterminer si certaines différences propres à chacun des trois équipements peuvent être mises en évidence.

3.1. Matériel et méthode

3.1.1. Description des trois instruments CXRF

Les trois systèmes CXRF utilisés pour cette intercomparaison sont le μ XRF-CONCHA du CNA à Séville, le LouX^{3D} du C2RMF à Paris et l’équipement de l’AGH *University of Science and Technology* à Cracovie [25,

32, 92, 133]. Les caractéristiques principales de ces appareils diffèrent de par leur source d'excitation, la taille du point focal et la distance focale (Tableau 1).

Tableau 1 : Spécifications des trois instruments CXRF (données constructeur à l'exception de la résolution des détecteurs)

Equipements CXRF	μ XRF-CONCHA - Séville	LouX ^{3D} - Paris	AGH - Cracovie
Excitation			
Anode (Energie)	Tungstène (W L α : 8,396 keV)	Rhodium (Rh K α : 20,165 keV)	Molybdène (Mo K α : 17,441 keV)
Fabricant/modèle	IfG/iMOXS MFR	IfG/iMOXS MFR	XOS/Powerflux PF X-Beam
Puissance maximum (W)	30	30	50
Tension maximum (kV)	50	50	50
Intensité maximum (μ A)	600	600	1000
Polycapillaire	<i>Full-lens</i>	<i>Full-lens</i>	<i>Full-lens</i>
Taille du point focal (μ m)	17-29	29-45	13 (Mo K α)
Distance focale (mm)	7.3 \pm 0.1	11 \pm 0.1	4.4 \pm 0.3
Détection			
Fabricant/modèle du détecteur	Amptek/Super 123SDD	Bruker AXS/SDD Rontec X Flash	Ketek SDD AXAS
Epaisseur du cristal de Si (μ m)	500	450	450
Résolution à 5.9 keV (eV)	138	non déterminée	139
Surface active (mm ²)	17	10	10
Polycapillaire	<i>Half-lens</i>	<i>Poly-CCC</i>	<i>Poly-CCC</i>
Taille du point focal (μ m)	19-36	40 (Cr K α et Fe K α)	28 (Fe K α)
Distance focale (mm)	6.5 \pm 0.1	6.2	3.4
Déplacement			
Fabricant/modèle des platines de translation	OWIS/LIMES 80- 200-HSM	Newport/UTS100	Physik Instrumente/M- 405CG
Capacité de chargement horizontal (N)	150	200	200
Distance (mm)	210	100	50
Déplacement minimal (μ m)	non communiquée	0,3	0,1
Répétabilité unidirectionnelle	< 1 μ m	0,5 μ m	0,2 μ m
Précision du positionnement	0,00016 μ m	non communiquée	0,0035 μ m

3.1.2. Profil en profondeur et distance entre deux centroïdes, ΔX_c

Le profil en profondeur est obtenu en déplaçant progressivement le micro-volume de sondage en profondeur dans la cible à l'aide de platines de translation actionnées avec des moteurs pas à pas. La précision du déplacement lors du sondage est cruciale (Tableau 1). En pratique, le déplacement doit avoir une précision inférieure au micron. Le profil en profondeur représente l'évolution de l'intensité de l'aire du pic caractéristique de chaque élément chimique présent dans l'échantillon (en nombre de coups) en fonction de la distance entre la position de l'équipement CXRF au moment de la mesure et sa position au début du sondage (en μm) (Figure 3). Cette distance arbitraire est à mettre en relation avec la profondeur du sondage. Les caractéristiques de la forme du profil en profondeur dépendent de la composition chimique, de la densité et de l'épaisseur du matériau analysé. Comme mentionné précédemment, le profil en profondeur d'un élément chimique présent dans une seule couche d'un échantillon multicouche peut être ajusté à l'aide d'une fonction gaussienne. Dans le cas d'un échantillon multicouches, la distance entre deux centroïdes ΔX_c de deux éléments chimiques différents présents dans deux couches successives détermine la composition chimique et la séquence de chaque couche. Par exemple, dans la Figure 3, la première couche détectée contient du chrome, la seconde couche contient du nickel et la dernière couche contient du plomb.

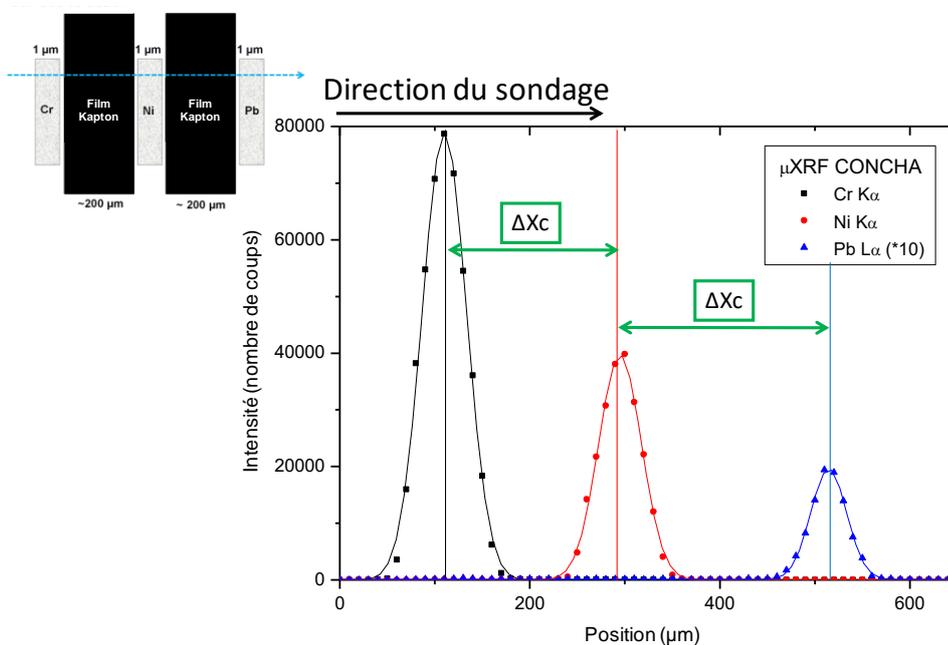


Figure 3 : Sondage d'une superposition de trois films minces de référence (Cr, Ni et Pb, 1 μm d'épaisseur) séparés par du film Kapton (film de polyimide) avec un pas de mesure de 10 μm obtenu avec le dispositif μXRF -CONCHA

3.1.3. Caractérisations de la résolution en profondeur et de la sensibilité

Comme expliqué précédemment, un micro-volume de sondage est défini par le chevauchement des foyers des deux lentilles polycapillaires. La caractérisation des instruments CXRF est obtenue en définissant les paramètres de résolution en profondeur et de sensibilité [19, 21, 29, 30, 48, 127].

La résolution en profondeur est définie par la largeur à mi-hauteur (FWHM) du profil en profondeur d'une série de feuilles minces. Les valeurs FWHM issues des rayonnements $K\alpha$ ou $L\alpha$ des éléments composant les échantillons de référence (en μm) sont représentées par rapport à l'énergie d'émission de l'élément chimique en question (en keV) (Figure 4). Outre la résolution en profondeur, la sensibilité est un paramètre très important pour décrire les équipements CXRF. D'après le travail de Malzer et Kanngießer [29], la formule d'ajustement pour les cibles minces dans le cas d'un faisceau monochromatique est:

$$\Phi(x) = \Phi_0 \frac{\tilde{\eta}_i}{\sqrt{2\pi}\sigma_{x,i}} \exp\left(\frac{-x^2}{2\sigma_{x,i}^2}\right) \sigma_{F,i} Q$$

Ici, $\tilde{\eta}_i$ est la sensibilité, Φ_0 est le flux du rayonnement primaire, $\sigma_{F,i}$ est un produit de la section transversale, $\sigma_{x,i}$ est la résolution et Q est la masse déposée par unité de surface de l'échantillon. Dans le cas d'une excitation polychromatique, cette équation devrait prendre en compte la distribution en énergie laquelle est spécifique à chaque appareil CXRF. D'après Wróbel *et al.* [134], les valeurs effectives de : $\tilde{\eta}_i$, Φ_0 et $\sigma_{F,i}$ peuvent être utilisées. Ces valeurs effectives sont désignées respectivement par : $\tilde{\eta}'_i$, Φ'_0 et $\sigma'_{F,i}$ dans la formule :

$$\Phi(x) = \Phi'_0 \frac{\tilde{\eta}'_i}{\sqrt{2\pi}\sigma_{x,i}} \exp\left(\frac{-x^2}{2\sigma_{x,i}^2}\right) \sigma'_{F,i} Q = \frac{\tilde{\eta}''_i}{\sqrt{2\pi}\sigma_{x,i}} \exp\left(\frac{-x^2}{2\sigma_{x,i}^2}\right) Q$$

Finalement, la sensibilité est utilisée conjointement avec la section transversale et le flux sous le terme $\tilde{\eta}''_i$ afin d'éviter le calcul des sections transversales efficaces qui ne sont pas évidentes et requièrent la connaissance de la distribution spectrale exacte :

$$\tilde{\eta}''_i = \Phi_0 \tilde{\eta}_i \sigma_{F,i}$$

Dans le cas des mesures d'échantillons de référence épais, une formule plus générale a été utilisée [134].

La caractérisation des instruments μ XRF-CONCHA et LouX^{3D} a été réalisée en mesurant une série de feuilles minces chacune composées d'un élément chimique spécifique (Tableau 2) (du fabricant Goodfellow) [25, 135]. Chaque profil a été obtenu en utilisant 50 kV, 0.6 mA et un pas de 10 μm et un temps de mesure de 120 s par position. Dans le cas de l'appareil CXRF de l'Université de Science et Technologie AGH, la caractérisation a été obtenue en mesurant une série de feuilles minces différentes (des fabricants Advanti RM et Micromatter) avec des temps de mesure spécifiques (Tableau 2) [134]. Chaque profil en profondeur a été obtenu en utilisant 50 kV, 1 mA et un pas de 2.5 μm . Les incertitudes présentées ont été extraites directement de l'ajustement des profils en profondeur effectué avec le logiciel MATLAB.

Tableau 2 : Série de feuilles minces utilisées pour mesurer la résolution en profondeur des trois instruments

Instrument CXRF	μ XRF-CONCHA et LouX ^{3D}		Instrument AGH	
Elément chimique	Epaisseur (μm)	Durée de la mesure (s)	Epaisseur (μm)	Durée de la mesure (s)
Ti	1	120	6	1
Cr	1	120		
Mn			15	1
Fe	1	120	5	1
Co			8	1
Ni	1	120	7.5	1
Cu	1	120	7	1
Zn	1	120	~0.025	1
Zr	1	120	66	2.5
Sn			250	3
Ag	1	120		
Pb	1	120	120	3
Au	1	120	~0.025	30

L'évolution de la résolution de profondeur par rapport à l'énergie des rayons X de fluorescence représentée sur la Figure 4 pour les trois équipements CXRF a été évaluée en appliquant les formules d'ajustement décrites. Il est constaté que la résolution en profondeur s'améliore lorsque l'énergie est plus élevée. En conséquence, le volume sondé est plus petit pour les énergies élevées (Figure 4). Cela implique que la résolution en profondeur est légèrement différente selon l'élément chimique excité. L'instrument AGH présente la meilleure résolution en profondeur (toujours inférieure à 35 μm).

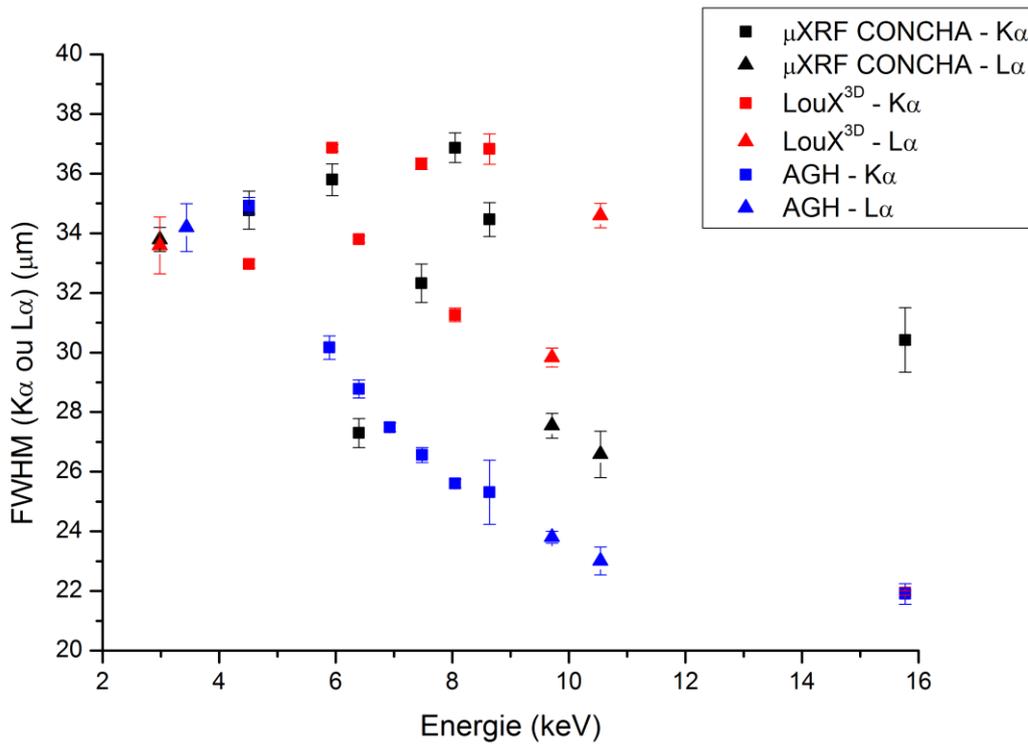


Figure 4 : Résolution en profondeur des trois dispositifs CXRF en fonction de l'énergie d'émission

L'évolution de la sensibilité par rapport à l'énergie des trois équipements CXRF est représentée sur la Figure 5. Une meilleure sensibilité signifie un taux de comptage plus élevé, ce qui implique une acquisition plus rapide avec un meilleur rapport signal/bruit de fond. Dans ce cas, le dispositif AGH possède la meilleure sensibilité, à l'exception des basses énergies où l'appareil μXRF-CONCHA semble légèrement plus sensible.

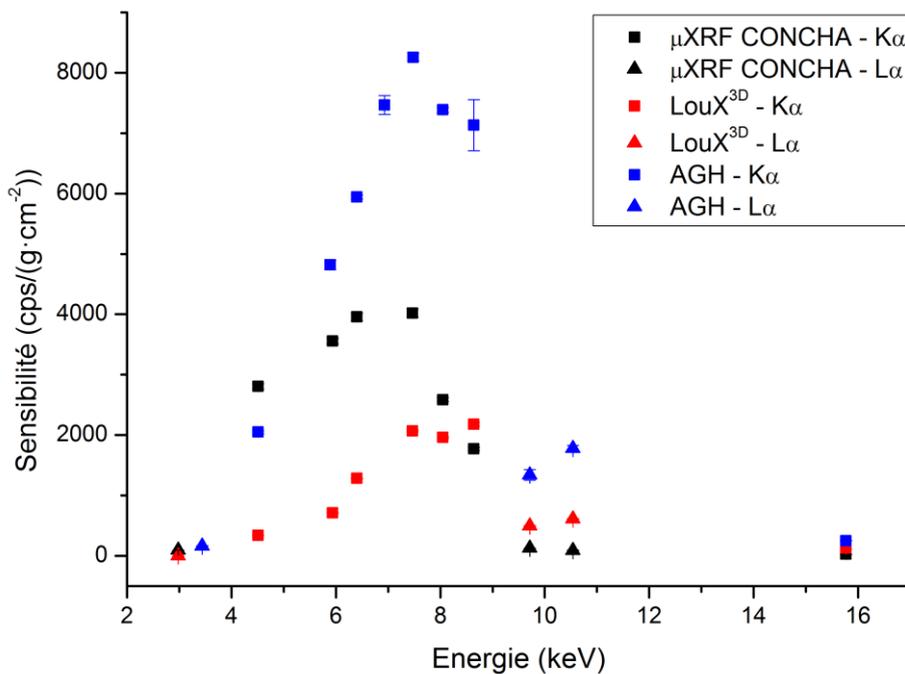


Figure 5 : Sensibilité des trois dispositifs CXRF en fonction de l'énergie obtenue en utilisant les mêmes séries de feuilles minces utilisées auparavant pour la caractérisation de la résolution en profondeur

3.1.4. Echantillons de peinture multicouches expérimentaux

Les peintures anciennes sont généralement constituées d'un système de couches superposées. Tout d'abord, l'artiste dépose la couche de préparation, puis la couche d'impression. Il ajoute ensuite une ou plusieurs couches de peinture, généralement un mélange de matériaux colorants et de liants (organiques et/ou inorganiques) et finalement, mais pas toujours, il applique une couche de vernis sur l'œuvre. L'étude CXRF d'œuvres picturales anciennes a pour but de définir la composition chimique des pigments de chaque couche. Pour comparer les différents instruments CXRF, des échantillons expérimentaux présentant des multicouches de peinture ont été produits et analysés. Cette série d'échantillons a été préparée par des étudiants de l'atelier de restauration de la Faculté des Beaux-arts de Séville en suivant les techniques traditionnelles. L'objectif était de produire des échantillons multicouches en utilisant un pigment par couche et en mettant en œuvre des recettes typiques utilisées au XVI^{ème} siècle. La méthodologie appliquée a été établie en suivant les suggestions d'Elsa Arroyo de l'Université Nationale Autonome de Mexico (LDOA, IIE-UNAM). Depuis 2008, son groupe interdisciplinaire a développé une grande compétence dans l'élaboration de standards de référence fabriqués à la manière des peintures anciennes pour leur recherche en Histoire de l'Art [136]. Les échantillons produits consistent en une application de une à quatre couches de peinture différentes sur une couche de préparation (contenant du carbonate de calcium, Ca) déposé sur un support en bois. Ils sont désignés par un code à quatre caractères : un nombre de 01 à 10 désignant le support en bois, une lettre « B » si la couche d'impression est blanche ou « R » si la couche d'impression est rouge et finalement un chiffre compris entre 2 et 5 désignant le nombre de couches présentes. D'autre part, la couche de préparation est désignée par le numéro « 1 », la couche d'impression par le numéro « 2 » et ainsi de suite (Tableau 3). Les sept pigments sélectionnés pour fabriquer ces couches sont:

- le blanc de plomb (carbonate de plomb hydraté) (élément chimique détecté par CXRF: Pb)
- la malachite (carbonate de cuivre anhydre) (Cu)
- l'ocre jaune (oxyde et hydroxyde de fer) (Fe)
- le vermillon (sulfure de mercure) (Hg)
- l'hématite ou ocre rouge (oxyde de fer) (Fe)
- l'azurite (carbonate de cuivre hydraté) (Cu)
- le jaune de plomb-étain type I (oxyde de plomb et d'étain) (Pb)

Des sections transversales de ces échantillons ont été observées à l'aide d'un microscope optique afin d'évaluer l'épaisseur de chaque couche de couleur différente et de vérifier l'exactitude des analyses CXRF. La préparation et les mesures de ces micro-prélèvements ont été réalisées au LDOA (IIE-UNAM). L'épaisseur moyenne des couches a été mesurée avec le logiciel AxioVs40 (version 4.8.2.0 copyright © 2006-2010 Carl Zeiss MicroImaging GmbH) (Tableau 3). Ces épaisseurs illustrent une grande hétérogénéité des échantillons très proche des études de cas rencontrées dans le patrimoine.

Tableau 3 : Gamme d'épaisseurs de chaque couche des échantillons multicouches de peinture

Type de couche	Couche d'impression	1 ^{ère} couche de pigment	2 ^{ème} couche de pigment	3 ^{ème} couche de pigment
N° de la couche	2	3	4	5
Nom du support	Epaisseur (µm)			
01B	Blanc de plomb	Blanc de plomb	Malachite	Ocre jaune
	12-25		6-31	8-17
02B	Blanc de plomb	Jaune de plomb-étain	Hématite	Azurite
	13-27	12-39	5-10	9-24
03B	Blanc de plomb	Blanc de plomb	Jaune de plomb-étain	Vermillon
	18-51		7-12	6-10
04B	Blanc de plomb	Hématite	Azurite	Blanc de plomb
	28-77	5-23	10-30	8-19
05B	Blanc de plomb	Hématite	Vermillon	Jaune de plomb-étain
	30-50	3-7	8-14	10-25
06R	Hématite	Blanc de plomb	Malachite	Ocre jaune
	19-39	9-38	12-38	8-20
07R	Hématite	Jaune de plomb-étain	Hématite	Azurite

	6-14	8-15	4-7	11-36
08R	Hématite	Blanc de plomb	Jaune de plomb-étain	Vermillon
	6-17	5-16	10-31	11-15
09R	Hématite	Hématite	Azurite	Blanc de plomb
	7-30		10-42	8-20
10R	Hématite	Hématite	Vermillon	Jaune de plomb-étain
	10-16		5-10	25-46

3.1.5. Conditions expérimentales et traitement des données CXRF

Les conditions expérimentales utilisées pour analyser les multicouches de peinture sont indiquées pour chaque dispositif CXRF (Tableau 4). L'ensemble des quarante échantillons expérimentaux produits ont été analysés avec les équipements μ XRF-CONCHA et LouX^{3D} tandis que huit échantillons (06R-2,3,4,5 et 07R-2,3,4,5) ont été analysés avec le dispositif AGH. Ces huit échantillons ont été sélectionnés pour leur représentativité du corpus. Un seul profil en profondeur a été effectué à l'intérieur d'une zone de 5 mm de côté située au centre de chaque échantillon avec chaque instrument. Il a été décidé de ne pas définir un point plus précis d'analyse pour des questions pratiques. Ce choix expérimental nous oblige, dans une certaine mesure, à prendre en considération la réalité de l'hétérogénéité des échantillons à l'échelle microscopique et nous rapproche ainsi de cas réels d'étude de peintures anciennes. Un profil en profondeur d'une feuille mince de Cu (1 μ m) a été effectué avant et après l'analyse des échantillons expérimentaux afin de vérifier l'optimisation du système en vérifiant que la résolution en profondeur reste stable. Toutes les données CXRF ont été traitées avec "PyMca Application Version 4.4.1" [137]. Dans la présentation des résultats, les données CXRF obtenues avec AGH ont été normalisées à une intensité de 600 μ A.

Tableau 4 : Conditions expérimentales utilisées pour analyser les multicouches de peinture

Equipement CXRF	μ XRF-CONCHA	LouX ^{3D}	AGH
Intensité du tube de rayons X (μ A)	600	600	1000
Tension du tube de rayons X (kV)	50	50	50
Pas de la mesure (μ m)	5	5	5
Temps d'acquisition (s)	120	120	120

3.2. Résultats et discussion

Dans certains cas où les couches supérieures sont constituées 'd'éléments lourds' (comme le Pb ou le Hg) qui absorbent fortement l'émission des rayons X, les couches inférieures ne sont pas détectées. Ce fût le cas de trente deux couches sur les cent vingt et une analysées. Pour les douze couches composant les huit échantillons analysés par les trois dispositifs CXRF (Tableau 5 et Figure 6), les résultats obtenus sont similaires à l'exception d'une couche, non détectée par l'instrument AGH (échantillon 07R-4). Cette différence est probablement due à la nature hétérogène de l'échantillon. La couche de jaune de plomb-étain était probablement trop épaisse dans la zone mesurée pour permettre au dispositif CXRF de détecter la deuxième couche constituée d'hématite.

Tableau 5 : Valeurs de ΔX_c des profils en profondeur des échantillons mesurés avec les trois dispositifs CXRF

Nom du support	Couches	Dispositif CXRF	μ XRF-CONCHA	LouX ^{3D}	AGH
		Eléments chimiques	ΔX_c (μ m)		
06R-2	2-1	Fe K α - Ca K α	15,6 \pm 0,5	26,2 \pm 0,8	17,8 \pm 0,5
06R-3	3-2	Pb L α - Fe K α	15 \pm 1	13,8 \pm 0,2	17,7 \pm 0,3
06R-4	4-3	Cu K α - Pb L α	0,9 \pm 0,6	1,3 \pm 0,6	4 \pm 0,2

	3-2	Pb L α – Fe K α	7 \pm 1	10,1 \pm 0,5	14,9 \pm 0,2
06R-5	5-4	Fe K α - Cu K α	9 \pm 0,4	1,8 \pm 0,2	10 \pm 0,3
	4-3	Cu K α - Pb L α	6,4 \pm 0,4	5,3 \pm 0,3	7,3 \pm 0,2
07R-2	2-1	Fe K α - Ca K α	13,2 \pm 0,7	18,9 \pm 0,5	19,5 \pm 0,4
07R-3	3-2	Pb L α – Fe K α	9,5 \pm 0,6	23,7 \pm 0,6	11,3 \pm 0,2
07R-4	4-3	Fe K α - Pb L α	26 \pm 1	3 \pm 2	12,3 \pm 0,2
	3-2	Pb L α – Fe K α	5,6 \pm 0,8	19 \pm 8	ND
07R-5	5-4	Cu K α - Fe K α	2,9 \pm 0,6	14 \pm 0,4	13,2 \pm 0,2
	4-3	Fe K α - Pb L α	11,7 \pm 0,7	5,8 \pm 0,4	2,4 \pm 0,2

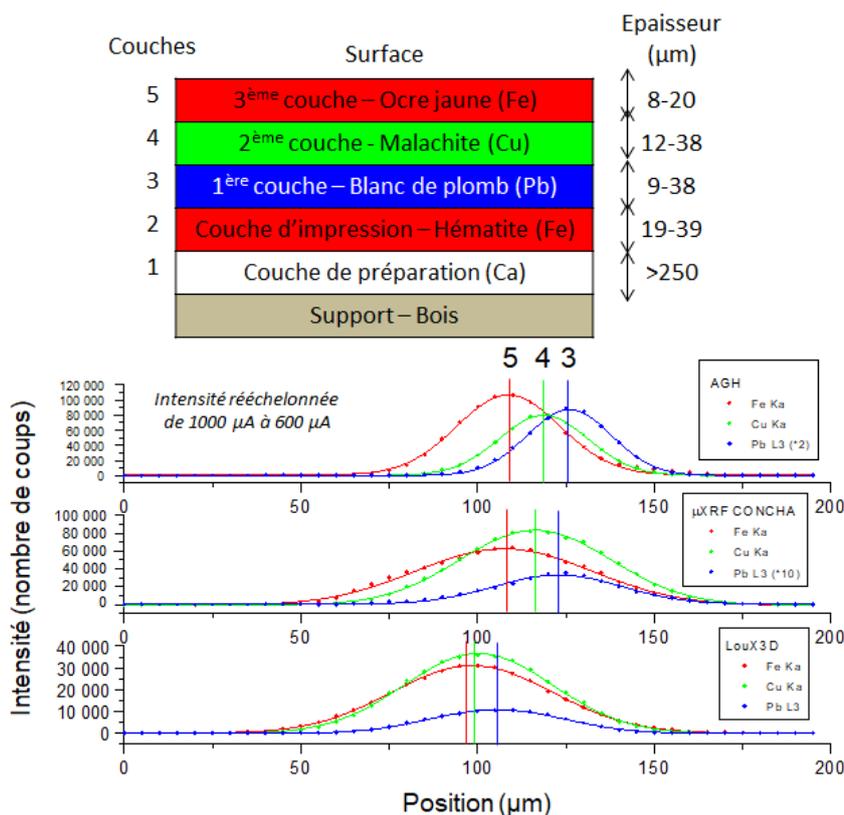


Figure 6 : Profils en profondeur de l'échantillon 06R-5 mesurés avec les trois équipements CXRF

L'échantillon multicouche 04B-5 est le plus complexe de la série avec quatre couches discriminées par les dispositifs CXRF (Tableau 6 et Figure 7). La décomposition du profil en profondeur du Pb en deux couches est envisageable de par notre connaissance préalable de la stratigraphie de l'échantillon. Pour l'interprétation de profils en profondeur obtenus sur un échantillon inconnu, l'emploi d'une décomposition doit être motivé par l'observation d'une déformation évidente du profil en profondeur. On illustre ici une autre difficulté de la CXRF, à savoir l'interprétation des profils en profondeur d'échantillon complexe contenant le même élément chimique dans différentes couches. Il s'agit d'une limitation commune à toutes les techniques d'analyse élémentaire.

Tableau 6 : Valeurs de ΔX_c des profils en profondeur de l'échantillon 04B-5 mesuré avec deux instruments CXRF

Nom du support	Couches	Dispositif CXRF	μ XRF-CONCHA	LouX ^{3D}
		Eléments chimiques	ΔX_c (μ m)	
04B-5	5-4	Pb L α – Cu K α	2 \pm 1	5 \pm 3
	4-3	Cu K α - Fe K α	14,3 \pm 0,6	15,1 \pm 0,3
	3-2	Fe K α – Pb L α	17 \pm 3	11 \pm 5

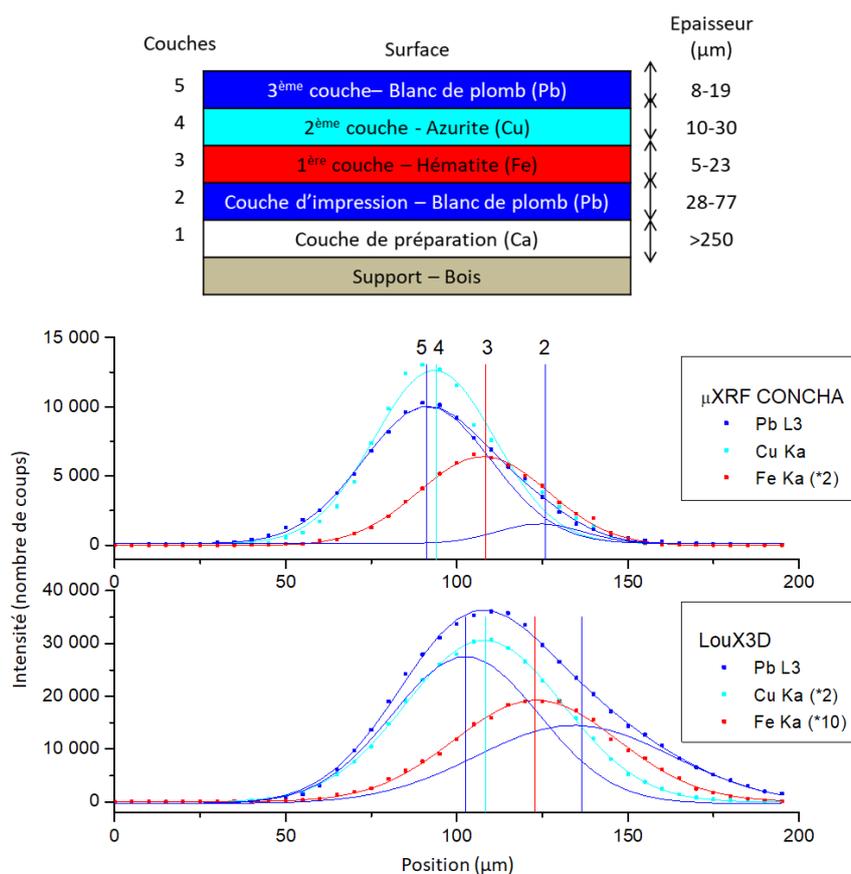


Figure 7 : Profils en profondeur de l'échantillon 04B-5 avec les dispositifs μ XRF-CONCHA et LouX^{3D}

D'autre part, dans cinq mesures, le μ XRF-CONCHA a pu détecter la couche de Ca contrairement au LouX^{3D} (Tableau 7 et Figure 8). La Figure 8 montre que le spectre global pour l'ensemble du profil en profondeur obtenu par chacun des dispositifs dans les mêmes conditions expérimentales s'avère assez différent. L'intensité des raies X de basse énergie est plus importante pour le μ XRF-CONCHA (facteur sept pour l'aire de la raie Ca-K α) alors qu'elle est plus faible pour les rayons X de haute énergie (raies Pb-L par exemple). En effet, dans le cas du μ XRF-CONCHA, l'anode de tungstène excite plus efficacement les éléments chimiques avec des émissions de rayons X à basse énergie (comme les 'éléments légers' ou les raies M du Pb par exemple) que l'anode de rhodium qui équipe le LouX^{3D}.

Tableau 7 : Valeurs de ΔX_c des profils en profondeur des échantillons mesurés avec les équipements μ XRF-CONCHA et LouX^{3D}

Nom du support	Couches	Dispositif CXRF	μ XRF-CONCHA	LouX ^{3D}
		Eléments chimiques	ΔX_c (μ m)	
08R-3	2-1	Fe K α - Ca K α	7 ± 1	ND
10R-4	2-1	Fe K α - Ca K α	$8,9 \pm 0,4$	ND
01B-4	2-1	Pb L α - Ca K α	$3,5 \pm 0,8$	ND
01B-5	2-1	Pb L α - Ca K α	$3,7 \pm 0,5$	ND
02B-2	2-1	Pb L α - Ca K α	$4,9 \pm 0,8$	ND

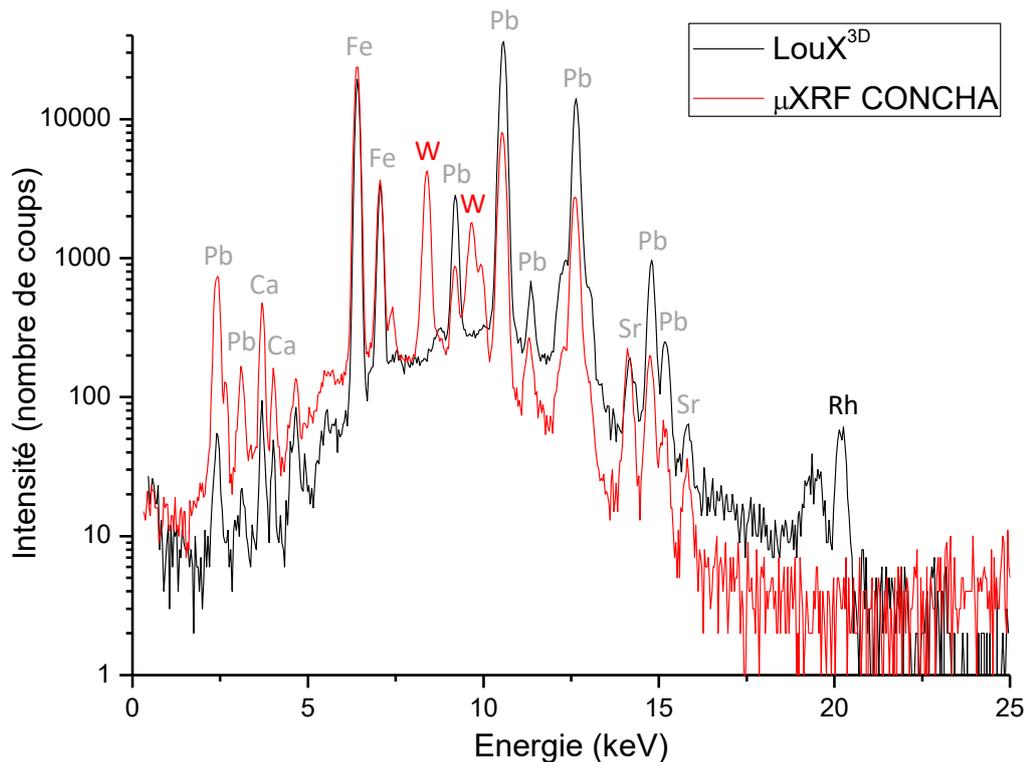


Figure 8 : Somme de tous les spectres du profil en profondeur de l'échantillon 08R-3 obtenu d'une part avec le LouX^{3D} (avec une anode de tungstène pour le tube de rayons X) et d'autre part avec le μXRF-CONCHA (avec une anode de rhodium pour le tube de rayons X) en utilisant les mêmes conditions expérimentales

3.3. Conclusions sur l'intercomparaison des trois instruments CXRF

Cette étude a permis de comparer les résultats obtenus à l'aide de trois équipements CXRF sur des échantillons expérimentaux multicouches de peinture. À l'exception d'une différence dans la détection des couches contenant du Ca (qui est déterminant pour l'étude des couches de préparation), les résultats montrent que, malgré une conception différente, les trois dispositifs CXRF délivrent des profils en profondeur mesurés comparables et adaptées à l'étude des peintures. Ainsi, les instruments CXRF ont obtenu les mêmes informations chimiques et la même séquence de couches. Cependant, des variations ont pu être observées en raison principalement du fait de l'hétérogénéité des échantillons. On pourrait surmonter ce problème en enregistrant une cartographie 3D des échantillons au lieu d'un profil en profondeur. Cela permettrait d'observer et de mesurer l'hétérogénéité des échantillons à l'échelle microscopique. Finalement, les différences de résolution en profondeur entre les dispositifs CXRF n'affectent pas les résultats analytiques alors que le choix de la nature de l'anode du tube de rayons X conditionne la gamme d'éléments chimiques dont on peut mesurer le profil, notamment ceux dont les raies X émettent à basse énergie comme le calcium. D'autre part, plus l'intensité du tube de rayons X est élevée, meilleure est la sensibilité ce qui permet de diminuer le temps d'acquisition du sondage et collecter des spectres avec un meilleur rapport signal/bruit.

4. Analyses *in situ* d'une peinture espagnole par CXRF

Le dispositif portable μXRF-CONCHA a été développé de manière à permettre l'étude *in situ* des peintures anciennes, afin d'obtenir des profils en profondeur des couches picturales. Il mesure 40 x 30 x 50 cm et pèse moins de 10 kg. Il s'agit du premier dispositif CXRF portable à avoir effectué des mesures *in situ* [135]. Actuellement, il n'existe que deux équipements CXRF dans le monde capables d'effectuer des sondages sans avoir la nécessité de déplacer l'objet étudié [25, 132]. Dans le cadre d'une étude sur les peintures de l'artiste sévillan Alonso Vázquez (†1607) [138], sept profils en profondeur ont été effectués sur trois peintures sur toile au Musée des Beaux-arts de Séville (Figure 9).



Figure 9 : Vue générale du dispositif μ XRF-CONCHA durant l'analyse *in situ* du tableau intitulé "San Pedro Nolasco despidiéndose de Jaime I El Conquistador" (© Universidad de Sevilla, K. Laclavetine)

4.1. Méthodologie

Cette étude a pour finalité de définir les techniques picturales et la palette d'Alonso Vázquez. Pour cela, une méthodologie non-invasive a été appliquée *in situ* pour l'analyse des tableaux comprenant:

- les techniques d'imagerie scientifique classiques sous lumière visible, ultraviolet et infrarouge,
- les analyses ponctuelles par XRF,
- les profils en profondeur par CXRF.

La technique CXRF s'intègre ici dans un processus d'analyse incluant d'autres techniques de manière à obtenir des résultats complémentaires. Les profils en profondeur CXRF ont été réalisés au Musée des Beaux-arts de Séville avec un temps d'acquisition de 60 secondes, une tension de 50 kV pour une intensité de 600 μ A. Les résultats obtenus en imagerie scientifique et par XRF ont été utilisés afin de sélectionner les zones de sondage par CXRF.

Un des objectifs était de tester la capacité du dispositif μ XRF-CONCHA pour obtenir des profils en profondeur *in situ* [135]. D'autre part les profils en profondeur ont été effectués sur les œuvres suivant deux objectifs:

- caractériser la couche d'impression et, éventuellement, la couche de préparation de chaque peinture,
- étudier des problèmes spécifiques révélés par l'interprétation des résultats obtenus en imagerie et en XRF [139]. On fait référence ici à deux cas d'étude pour lesquels les résultats CXRF ont permis de comprendre et d'interpréter correctement les résultats obtenus avec d'autres techniques. Dans le premier cas, la réflectographie infrarouge d'une peinture révèle deux grands aplats distincts. Les profils CXRF dans ces deux zones révèlent que ce contraste est dû à deux couches d'impression différentes, une à base de fer et l'autre à base de plomb. Dans le deuxième cas, l'analyse XRF d'une palissade marron révèle la présence très importante mais inexpliquée de cuivre en plus du fer. Le profil en profondeur met en évidence que le fer appartient bien à la couche marron tandis que le cuivre provient d'une couche sous-jacente, vraisemblablement constituée d'azurite. Dans un premier temps, l'artiste a représenté la mer puis il a peint par-dessus une palissade.

4.2. Résultats de la «Inmaculada»

Comme exemple, les résultats CXRF obtenus sur le tableau intitulé «Inmaculada» sont présentés (Figure 10). Le profil CXRF mesuré dans une zone bleu foncé du vêtement de la Vierge montre une première couche d'azurite (Cu) mélangée à un oxyde de fer. La deuxième couche à base de Pb pourrait être une couche d'impression tandis qu'une troisième couche à base de Fe pourrait faire office de couche de préparation (Figure 11 et Tableau 8). Dans cet exemple, le profil en profondeur du Fe est décomposé en deux pics car le

fer est clairement présent dans deux couches distinctes. Une étude indépendante par SEM-EDX de microéchantillons effectuée par l'entreprise Arte-Lab S.L. sur ce tableau à la demande du Musée des Beaux-arts de Séville corrobore les résultats obtenus par CXRF. Elle conclut, en effet, à la présence d'une couche d'impression grise à base de plomb et d'une couche de préparation rouge à base de terre rouge (Fe).



Figure 10 : «*Inmaculada*» ou «*Virgen Inmaculada*», huile sur toile (283×206 cm), Musée des Beaux-arts de Séville (© LDOA, IIE-UNAM, E. Hernández)

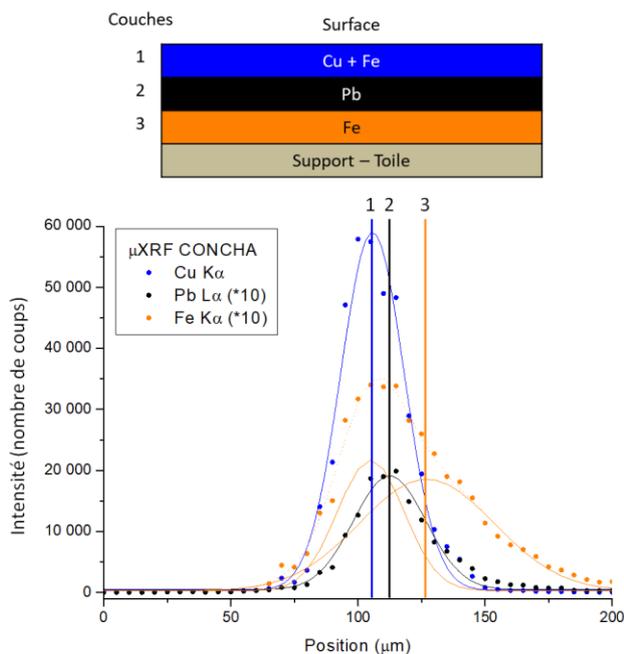


Figure 11 : Profil en profondeur de «*Inmaculada*» obtenu *in situ* avec le dispositif $\mu\text{XRF-CONCHA}$

Tableau 8 : Valeurs de ΔX_c du profil en profondeur de «*Inmaculada*»

Couches	Éléments chimiques	ΔX_c (μm)
---------	--------------------	--------------------------------

1	Fe K α – Cu K α	1 \pm 1
1-2	Cu K α - Pb L α	6,7 \pm 0,7
2-3	Pb L α – Fe K α	15 \pm 3

4.3. Conclusions sur l'étude de cas en utilisant la CXRF transportable

Bien que certaines limitations existent lorsque les œuvres picturales étudiées contiennent des éléments chimiques très absorbants (comme le Pb ou le Hg), l'étude des peintures anciennes par CXRF apporte des résultats complémentaires aux techniques nécessitant un micro-échantillonnage telle que la SEM-EDX. D'autre part, l'application de la CXRF combinée avec les techniques d'imagerie scientifique et les autres techniques spectroscopiques transportables permettent à l'étude archéométrique *in situ* de comprendre les techniques picturales des artistes

L'instrument CXRF transportable μ XRF-CONCHA permet l'analyse directement dans le lieu d'exposition ou dans le lieu d'entrepôt d'œuvres qui normalement ne peuvent être déplacées du fait de leur dimension, leur fragilité ou leur valeur. De plus, le fait de déplacer le dispositif CXRF plutôt que la peinture sur toile permet d'éviter les vibrations de la toile induites par le déplacement du support motorisé et améliore la fiabilité des résultats. Il est nécessaire de préciser que dans le cas des peintures sur toile de très grandes dimensions, les vibrations de la toile peuvent se produire bien qu'avec une plus faible amplitude à cause du système de ventilation dans le lieu d'exposition ou d'entrepôt. Durant la mesure du profil en profondeur, ces faibles vibrations peuvent fausser les résultats des profilages par CXRF. Il est donc capital de surveiller ces vibrations durant l'acquisition ou d'empêcher qu'elles se produisent dans la mesure du possible.

5. Conclusions générales et perspectives

La CXRF a été développée afin de permettre une analyse chimique résolue en profondeur basée sur la fluorescence de rayons X. Elle peut être réalisée grâce à l'utilisation de deux polycapillaires permettant de produire un micro-volume analytique qui est utilisé pour faire des sondages chimiques de manière non-invasive. Cette technique est particulièrement intéressante pour étudier les échantillons multicouches. Ses limites sont essentiellement liées à l'effet d'absorption des rayons X par la matière. Cela pose problème lorsque les échantillons analysés contiennent des 'éléments lourds' (Pb ou Hg par exemple). Ses applications dans le domaine du patrimoine historique sont actuellement peu développées et essentiellement centrées sur l'étude des peintures anciennes. Dans l'étude des œuvres peintes, la CXRF fournit des résultats complémentaires à l'étude classique de microéchantillons par SEM-EDX. En amont, elle peut permettre de limiter et de mieux cibler la prise d'échantillon et, en aval, elle permet d'approfondir l'interprétation issue de l'étude des micro-prélèvements. Son intérêt réside dans la définition de la composition chimique de chaque couche et de la séquence de ces couches qui caractérisent les techniques utilisées par l'artiste. Cependant, du fait de l'absorption au sein des différentes couches profilées, l'interprétation des données peut s'avérer complexe. Néanmoins, les données CXRF peuvent aider à spécifier ou à comparer les techniques picturales d'un artiste, les choix effectués durant la création des œuvres ou encore pour détecter la présence de couches de peinture originale sous des restaurations.

Les résultats obtenus sur des échantillons expérimentaux multicouches de peinture par trois équipements CXRF ont été comparés. L'étude montre l'interopérabilité des différents systèmes CXRF pour l'étude des peintures. En dépit de leurs différences de conception et de l'emploi de tubes de rayons X et de lentilles polycapillaires différents, les résultats analytiques obtenus avec les trois instruments CXRF sont relativement similaires. Cependant, le choix de la nature de l'anode du tube de rayons X s'avère critique pour la détection des éléments chimiques avec des émissions de rayons X à basse énergie. D'autre part, plus l'intensité atteignable par le tube de rayons X est élevée, plus le temps d'acquisition du profil est réduit avec un bruit de fond moindre. Ces résultats ouvrent ainsi la voie à des collaborations internationales notamment dans l'étude des peintures et plus largement dans le domaine du patrimoine historique.

Finalement, le dispositif transportable μ XRF-CONCHA illustre les avantages de l'étude *in situ* des peintures anciennes, afin d'obtenir des profils en profondeur des couches picturales de manière non-invasive.

Particulièrement, le déplacement du dispositif CXRF plutôt que de l'objet analysé pour obtenir le profil en profondeur facilite l'accès à un plus grand nombre d'œuvres patrimoniales et évite les vibrations de l'œuvre durant le sondage augmentant ainsi la fiabilité des résultats. La technique de micro-fluorescence de rayons X en mode confocale reste relativement récente et peu connue. Les applications dans le domaine du patrimoine

n'en sont qu'à leurs débuts et il est fort probable que le nombre d'études CXRF se multiplie à l'avenir avec le développement de nouveaux équipements CXRF transportables et l'application de cette technique à de nouveaux types de matériaux patrimoniaux multicouches encore non sondés avec la CXRF. Le potentiel informatif résidant dans le développement de traitements quantitatifs des données CXRF reste à explorer.

Remerciements

Les auteurs souhaitent remercier J.L. Benjumea Acevedo de l'atelier de mécanique de la Faculté de Physique de l'Université de Séville pour sa participation et sa collaboration précieuses dans la conception du μ XRF-CONCHA. Un remerciement à M^o Angeles Fernández Laó, Luna Méndez Robles, Rocío Martínez Vázquez et Carmen Hermoso Humanes, étudiantes de l'atelier de restauration de la Faculté des Beaux-arts de l'Université de Séville pour l'élaboration des multicouches de peinture expérimentales. Nous remercions également E. Arroyo, E. Hernández et M. V. Santos du LDOA, IIE-UNAM pour leurs suggestions et leur aide précieuse. Merci à L. Pichon du C2RMF pour son aide dans la conversion des données CXRF du LouX^{3D}. Travaux partiellement financés par le projet de la *Junta de Andalucía* P09-HUM4544.

Bibliographie

- [1] A. Rindby, Applications of fiber technique in the X-ray region. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. 249, 536-540, 1986.
- [2] D.A. Carpenter, Improved laboratory X-ray source for microfluorescence analysis. X-Ray Spectrometry. 18, 253-257, 1989.
- [3] A. Rindby, P. Engström, S. Larsson, B. Stocklassa, Microbeam technique for energy-dispersive x-ray fluorescence. X-Ray Spectrometry. 18, 109-112, 1989.
- [4] M.A. Kumakhov, Channeling of photons and new X-ray optics. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 48, 283-286, 1990.
- [5] M.A. Kumakhov, F.F. Komarov, Multiple reflection from surface X-ray optics. Physics Reports. 191, 289-350, 1990.
- [6] W.M. Gibson, M.A. Kumakhov, Applications of X-ray and neutron capillary optics. Proceedings of SPIE. 1736, 172-189, 1993.
- [7] X. Ding, N. Gao, G.J. Havrilla, Monolithic polycapillary x-ray optics engineered to meet a wide range of applications. Proceedings of SPIE. 4144, 174-182, 2000.
- [8] D. Coster, Y. Nishina, S. Werner, Röntgenspektroskopie. Über die Absorptionsspektren in der L-Serie der Elemente La(57) bis Hf(72). Zeitschrift für Physik. 18, 207-211, 1923.
- [9] R. Glocker, H. Schreiber, Quantitative Röntgenspektroskopie mit Kalterregung des Spektrums. Annalen der Physik. 390, 1089-1102, 1928.
- [10] Y. Nishina, LVIII. On the L-absorption spectra of the elements from Sn (50) to W (74) and their relation to the atomic constitution. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science. 49, 521-537, 1925.
- [11] C. Bisulca, A. Woll, J. Mass, N. Ocon, C. Griggs, T. Wazny, M. Cushman, « Confocal X-ray fluorescence microscopy for the analysis of paintings: case study of The Armorer's Shop », Art 2008, 9th International Conference on Nondestructive Testing of Art, Jerusalem, Israel, p. 1-8, 2008.
- [12] M. Minsky, Memoir on Inventing the Confocal Scanning Microscope. Scanning. 10, 128-138, 1988.
- [13] M. Minsky, Microscopy apparatus. Brevet US3013467, 1961.
- [14] J. Pawley, Handbook of Biological Confocal Microscopy, Springer US, 899 pages, 2010.
- [15] B. Kanngießner, W. Malzer, I. Reiche, A new 3D micro X-ray fluorescence analysis set-up – First archaeometric applications. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 211, 259-264, 2003.
- [16] K. Nakano, K. Tsuji, Nondestructive elemental depth profiling of Japanese lacquerware 'Tamamushi-nuri' by confocal 3D-XRF analysis in comparison with micro GE-XRF. X-Ray Spectrometry. 38, 446-450, 2009.
- [17] V. Mazel, I. Reiche, V. Busignies, P. Walter, P. Tchoreloff, Confocal micro-X-ray fluorescence analysis as a new tool for the non-destructive study of the elemental distributions in pharmaceutical tablets. Talanta. 85, 556-561, 2011.

- [18] T. Nakazawa, K. Tsuji, Depth-selective elemental imaging of microSD card by confocal micro XRF analysis. *X-Ray Spectrometry*. 42, 123-127, 2013.
- [19] K. Nakano, K. Tsuji, Development of laboratory confocal 3D-XRF spectrometer and nondestructive depth profiling. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 25, 562-569, 2010.
- [20] B. Kanngießer, W. Malzer, I. Mantouvalou, D. Sokaras, A.G. Karydas, A deep view in cultural heritage—confocal micro X-ray spectroscopy for depth resolved elemental analysis. *Applied Physics A*. 106, 325-338, 2012.
- [21] K. Tsuji, K. Nakano, Development of a new confocal 3D-XRF instrument with an X-ray tube. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 26, 305-309, 2011.
- [22] K. Nakano, C. Nishi, K. Otsuki, Y. Nishiwaki, K. Tsuji, Depth Elemental Imaging of Forensic Samples by Confocal micro-XRF Method. *Analytical Chemistry*. 83, 3477-3483, 2011.
- [23] I. Mantouvalou, W. Malzer, I. Schaumann, L. Lühl, R. Dargel, C. Vogt, B. Kanngiesser, Reconstruction of Thickness and Composition of Stratified Materials by Means of 3D Micro X-ray Fluorescence Spectroscopy. *Analytical Chemistry*. 80, 819-826, 2008.
- [24] L. Vincze, B. Vekemans, F.E. Brenker, G. Falkenberg, K. Rickers, A. Somogyi, M. Kersten, F. Adams, Three-Dimensional Trace Element Analysis by Confocal X-ray Microfluorescence Imaging. *Analytical Chemistry*. 76, 6786-6791, 2004.
- [25] K. Laclavetine, F.J. Ager, J. Arquillo, M.Á. Respaldiza, S. Scrivano, Characterization of the new mobile confocal micro X-ray fluorescence (CXRF) system for in situ non-destructive cultural heritage analysis at the CNA: μ XRF-CONCHA. *Microchemical Journal*. 125, 62-68, 2016.
- [26] M. West, A.T. Ellis, P.J. Potts, C. Strelis, C. Vanhoof, P. Wobrauschek, 2016 Atomic Spectrometry Update – a review of advances in X-ray fluorescence spectrometry and its applications. *J. Anal. At. Spectrom.* 31, 1706-1755, 2016.
- [27] A. Bjeoumikhov, S. Bjeoumikhova, R. Wedell, R. Gubzhokov, Z. Margushev, A new method of depth sensitive micro-X-ray fluorescence analysis. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 248, 142-149, 2006.
- [28] M. Czyzycki, P. Wrobel, M. Lankosz, Confocal X-ray fluorescence micro-spectroscopy experiment in tilted geometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 97, 99-104, 2014.
- [29] W. Malzer, B. Kanngießer, A model for the confocal volume of 3D micro X-ray fluorescence spectrometer. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 60, 1334-1341, 2005.
- [30] X. Lin, Z. Wang, T. Sun, Q. Pan, X. Ding, Characterization and applications of a new tabletop confocal micro X-ray fluorescence setup. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 266, 2638-2642, 2008.
- [31] K. Janssens, J. Dik, M. Cotte, J. Susini, Photon-Based Techniques for Nondestructive Subsurface Analysis of Painted Cultural Heritage Artifacts. *Accounts of Chemical Research*. 43, 814-825, 2010.
- [32] I. Reiche, K. Müller, M. Eveno, E. Itié, M. Menu, Depth profiling reveals multiple paint layers of Louvre Renaissance paintings using non-invasive compact confocal micro-X-ray fluorescence. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 27, 1715-1724, 2012.
- [33] N. Gao, I.Y. Ponomarev, Polycapillary x-ray optics: manufacturing status, characterization and the future of the technology. *X-Ray Spectrometry*. 32, 186-194, 2003.
- [34] D. Gibson, W. Gibson, Polycapillary optics: an enabling technology for new applications. *Advances in X-ray Analysis*. 45, 286-297, 2002.
- [35] P. Wrobel, « Development of Integrated Measurement Control/Data Processing Algorithms and Interfering Effects Reduction Methods for X-Ray Fluorescence Confocal Microscopy », thèse de PhD de l'AGH University of Science and Technology, Cracow, 90 pages, 2013.
- [36] I. Mantouvalou, W. Malzer, B. Kanngießer, Quantification for 3D micro X-ray fluorescence. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 77, 9-18, 2012.
- [37] K. Janssens, « X-ray based methods of analysis », dans *Comprehensive Analytical Chemistry XLII*, eds. K. Janssens, R. Van Grieken, p. 129-226, 2004.
- [38] S. Leroy, R. Simon, L. Bertrand, A. Williams, E. Foy, P. Dillmann, First examination of slag inclusions in medieval armours by confocal SR-[small micro]-XRF and LA-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 26, 1078-1087, 2011.

- [39] X. Wei, Y. Lei, T. Sun, X. Lin, Q. Xu, D. Chen, Y. Zou, Z. Jiang, Y. Huang, X. Yu, X. Ding, H. Xu, Elemental depth profile of faux bamboo paint in Forbidden City studied by synchrotron radiation confocal μ -XRF. *X-Ray Spectrometry*. 37, 595-598, 2008.
- [40] S. Choudhury, J. Hormes, D.N. Agyeman-Budu, A.R. Woll, G.N. George, I. Coulthard, I.J. Pickering, Application of a spoked channel array to confocal X-ray fluorescence imaging and X-ray absorption spectroscopy of medieval stained glass. *J. Anal. At. Spectrom.* 30, 759-766, 2015.
- [41] A.R. Woll, J. Mass, C. Bisulca, R. Huang, D.H. Bilderback, S. Gruner, N. Gao, Development of confocal X-ray fluorescence (XRF) microscopy at the Cornell high energy synchrotron source. *Applied Physics A*. 83, 235-238, 2006.
- [42] L. Lühl, B. Hesse, I. Mantouvalou, M. Wilke, S. Mahlkow, E. Aloupi-Siotis, B. Kanngiesser, Confocal XANES and the Attic Black Glaze: The Three-Stage Firing Process through Modern Reproduction. *Analytical Chemistry*. 86, 6924-6930, 2014.
- [43] W. Faubel, R. Simon, S. Heissler, F. Friedrich, P.G. Weidler, H. Becker, W. Schmidt, Protrusions in a painting by Max Beckmann examined with confocal μ -XRF. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 26, 942, 2011.
- [44] A.R. Woll, J.L. Mass, N. Ocon, C. Bisulca, T. Wazny, C.B. Griggs, M. Cushman, Collaboration or Appropriation? Examining a 17th c. Panel by David Teniers the Younger and Jan Brueghel the Younger Using Confocal X-Ray Fluorescence Microscopy. *MRS Proceedings*. 1047, 1-15, 2008.
- [45] S. Choudhury, D.N. Agyeman-Budu, A.R. Woll, T. Swanston, T.L. Varney, D.M.L. Cooper, E. Hallin, G.N. George, I.J. Pickering, I. Coulthard, Superior spatial resolution in confocal X-ray techniques using collimating channel array optics: elemental mapping and speciation in archaeological human bone. *J. Anal. At. Spectrom.* 32, 527-537, 2017.
- [46] G. Chen, S. Chu, T. Sun, X. Sun, L. Zheng, P. An, J. Zhu, S. Wu, Y. Du, J. Zhang, Confocal depth-resolved fluorescence micro-X-ray absorption spectroscopy for the study of cultural heritage materials: a new mobile endstation at the Beijing Synchrotron Radiation Facility. *Journal of Synchrotron Radiation*. 24, 1-6, 2017.
- [47] B. Kanngießner, W. Malzer, A.F. Rodriguez, I. Reiche, Three-dimensional micro-XRF investigations of paint layers with a tabletop setup. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 60, 41-47, 2005.
- [48] I. Mantouvalou, K. Lange, T. Wolff, D. Grotzsch, L. Lühl, M. Haschke, O. Hahn, Kanngie, A compact 3D micro X-ray fluorescence spectrometer with X-ray tube excitation for archaeometric applications. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 25, 554-561, 2010.
- [49] M. Mantler, M. Schreiner, X-ray fluorescence spectrometry in art and archaeology. *X-Ray Spectrometry*. 29, 3-17, 2000.
- [50] A.L. Camacho, F.J.J. Mederos, « Alcances de la técnica de Fluorescencia de Rayos X (FRX) aplicada al estudio de la distribución estratigráfica de pigmentos en la pintura de caballete novohispana. Caso de estudio: la pintura "San Fernando y San Luis entre papas, obispos y doctores seráficos" del templo de San Fernando de la Ciudad de México. », thèse de Licence de l'Escuela de Conservación y Restauración de Occidente, México., Guadalajara, 197 pages, 2011.
- [51] L. de Viguierie, V.A. Sole, P. Walter, Multilayers quantitative X-ray fluorescence analysis applied to easel paintings. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 395, 2015-2020, 2009.
- [52] C. Neelmeijer, I. Brissaud, T. Calligaro, G. Demortier, A. Hautojärvi, M. Mäder, L. Martinot, M. Schreiner, T. Tuurnala, G. Weber, Paintings— a challenge for XRF and PIXE analysis. *X-Ray Spectrometry*. 29, 101-110, 2000.
- [53] L. Campanella, M. Ferretti, C. Polese, C.R. García, I. Sabatini, Non-destructive Approach to Multilayer Objects: XRF Analysis of Gilt and Enamelled Metals of the Medieval Cross of Rosciolo. *Procedia Chemistry*. 8, 284-291, 2013.
- [54] C. Polese, S.B. Dabagov, A. Esposito, D. Hampai, A. Gorghinian, A. Liedl, M. Ferretti, Experimental study for the feasibility of using hard x-rays for micro-XRF analysis of multilayered metals. *AIP Advances*. 4, 077128, 2014.
- [55] D. Hampai, A. Liedl, G. Cappuccio, E. Capitolo, M. Iannarelli, M. Massucci, S. Tucci, R. Sardella, A. Sciancalepore, C. Polese, S.B. Dabagov, 2D-3D μ XRF elemental mapping of archeological samples. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 402, 274-277, 2017.

- [56] M. Bertucci, L. Bonizzoni, N. Ludwig, M. Milazzo, A new model for x-ray fluorescence autoabsorption analysis of pigment layers. *X-Ray Spectrometry*. 39, 135-141, 2010.
- [57] A. Carapelle, J.-M. Defise, D. Strivay, H.-P. Garnir, Handheld modern computer brings new features to portable X-ray fluorescence coating thickness measurement device. *Computer Physics Communications*. 182, 1304-1306, 2011.
- [58] P.M. Wróbel, P. Frączek, M. Lankosz, New Approaches for Correction of Interlayer Absorption Effects in X-ray Fluorescence Imaging of Paintings. *Analytical Chemistry*. 88, 1661-1666, 2016.
- [59] L. Bonizzoni, A. Galli, G. Poldi, M. Milazzo, In situ non-invasive EDXRF analysis to reconstruct stratigraphy and thickness of Renaissance pictorial multilayers. *X-Ray Spectrometry*. 36, 55-61, 2007.
- [60] V. Kantarelou, A.G. Karydas, D. Sokaras, L. Mahfouz, A. Qurdab, M. Al-Saadi, M. Giannoulaki, V. Argyropoulos, In situ scanning micro-XRF analyses of gilded bronze figurines at the National Museum of Damascus. *J. Anal. At. Spectrom.* 30, 1787-1798, 2015.
- [61] A.-G. Karydas, D. Sokaras, C. Zarkadas, N. Grlj, P. Pelicon, M. Zitnik, R. Schutz, W. Malzer, Kanngie, 3D Micro PIXE—a new technique for depth-resolved elemental analysis. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 22, 1260-1265, 2007.
- [62] D. Sokaras, A.-G. Karydas, W. Malzer, R. Schütz, B. Kanngießer, N. Grlj, P. Pelicon, M. Žitnik, Quantitative analysis in confocal micro-PIXE—general concept and layered materials. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 24, 611, 2009.
- [63] L. de Viguerie, L. Beck, J. Salomon, L. Pichon, P. Walter, Composition of Renaissance paint layers: simultaneous particle induced X-ray emission and backscattering spectrometry. *Anal Chem*. 81, 7960-7966, 2009.
- [64] N. Grassi, Differential and scanning-mode external PIXE for the analysis of the painting “Ritratto Trivulzio” by Antonello da Messina. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 267, 825-831, 2009.
- [65] N. Grassi, A. Migliori, P.A. Mandò, H. Calvo del Castillo, Differential PIXE measurements for the stratigraphic analysis of the painting Madonna dei fusi by Leonardo da Vinci. *X-Ray Spectrometry*. 34, 306-309, 2005.
- [66] C. Neelmeijer, M. Mäder, The merits of particle induced X-ray emission in revealing painting techniques. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 189, 293-302, 2002.
- [67] C. Neelmeijer, W. Wagner, H.P. Schramm, Depth resolved ion beam analysis of objects of art. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 118, 338-345, 1996.
- [68] I. Rajta, M.Á. Ontalba, E. Koltay, Á.Z. Kiss, Study of white lead paint layers by the Debrecen nuclear microprobe. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 130, 315-319, 1997.
- [69] L. Beck, C. Jeynes, N.P. Barradas, Characterization of paint layers by simultaneous self-consistent fitting of RBS/PIXE spectra using simulated annealing. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 266, 1871-1874, 2008.
- [70] E. Ioannidou, D. Bourgarit, T. Calligaro, J.C. Dran, M. Dubus, J. Salomon, P. Walter, RBS and NRA with external beams for archaeometric applications. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 161, 730-736, 2000.
- [71] J.O. Lill, M. Ström, M. Brenner, A. Lindroos, Ion beam characterisation of paint layers made according to late 18th century techniques. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 189, 303-307, 2002.
- [72] B. Kanngießer, A.-G. Karydas, R. Schütz, D. Sokaras, I. Reiche, S. Röhrs, L. Pichon, J. Salomon, 3D Micro-PIXE at atmospheric pressure: A new tool for the investigation of art and archaeological objects. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 264, 383-388, 2007.
- [73] A.P. del Rio, J. Castaing, M. Aucouturier, Metallic nano-particles in lustre glazed ceramics from the 15th century in Seville studied by PIXE and RBS. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 249, 596-600, 2006.

- [74] M. Žitnik, N. Grlj, P. Vaupetič, P. Pelicon, K. Bučar, D. Sokaras, A.G. Karydas, B. Kanngießer, 3D-reconstruction of an object by means of a confocal micro-PIXE. *J. Anal. At. Spectrom.* 25, 28-33, 2010.
- [75] Ž. Šmit, M. Uršič, P. Pelicon, T. Trček-Pečak, B. Šeme, A. Smrekar, I. Langus, I. Nemec, K. Kavkler, Concentration profiles in paint layers studied by differential PIXE. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms.* 266, 2047-2059, 2008.
- [76] W. Wagner, C. Neelmeijer, External proton beam analysis of layered objects. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry.* 353, 297-302, 1995.
- [77] T. Calligaro, J.C. Dran, J. Salomon, P. Walter, Review of accelerator gadgets for art and archaeology. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms.* 226, 29-37, 2004.
- [78] I. Brissaud, A. Guilló, G. Lagarde, P. Midy, T. Calligaro, J. Salomon, Determination of the sequence and thicknesses of multilayers in an easel painting. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms.* 155, 447-451, 1999.
- [79] A. Denker, J. Opitz-Coutureau, Paintings – high-energy protons detect pigments and paint-layers. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms.* 213, 677-682, 2004.
- [80] Ž. Šmit, K. Janssens, K. Proost, I. Langus, Confocal μ -XRF depth analysis of paint layers. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms.* 219-220, 35-40, 2004.
- [81] I. Reiche, M. Eveno, K. Müller, T. Calligaro, L. Pichon, E. Laval, E. Mysak, B. Mottin, New insights into the painting stratigraphy of L'Homme blessé by Gustave Courbet combining scanning macro-XRF and confocal micro-XRF. *Applied Physics A.* 122, 947, 2016.
- [82] K. Nakano, A. Tabe, S. Shimoyama, K. Tsuji, Visualizing a black cat drawing hidden inside the painting by confocal micro-XRF analysis. *Microchemical Journal.* 126, 496-500, 2016.
- [83] M. Eveno, E. Mysak, K. Müller, G. Bastian, N. Pincas, I. Reiche, Confocal XRF depth profiling non-destructively reveals the original blue pigments in a Renaissance painting by Caroto. *Studies in Conservation.* 61, 102-112, 2016.
- [84] I. Reiche, K. Müller, E. Mysak, M. Eveno, B. Mottin, Toward a three-dimensional vision of the different compositions and the stratigraphy of the painting L'Homme blessé by G. Courbet: coupling SEM–EDX and confocal micro-XRF. *Applied Physics A.* 121, 903-913, 2015.
- [85] B. Kanngießer, I. Mantouvalou, W. Malzer, T. Wolff, O. Hahn, Non-destructive, depth resolved investigation of corrosion layers of historical glass objects by 3D Micro X-ray fluorescence analysis. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry.* 23, 814, 2008.
- [86] K. Laclavetine, M. Kaminska, M. Walczak, M.A. Respaldiza, « Non-destructive characterization of multi-layered window glass using the μ XRF-CONCHA, confocal micro X-ray fluorescence (CXRF) system », *Archéométrie2017, 21th Symposium of GMPCA, Rennes, France, 2017.*
- [87] L. Yi, Z. Liu, K. Wang, X. Lin, M. Chen, S. Peng, K. Yang, J. Wang, Combining depth analysis with surface morphology analysis to analyse the prehistoric painted pottery from Majiayao Culture by confocal 3D-XRF. *Applied Physics A.* 122, 329, 2016.
- [88] A. Guilherme, J. Coroado, J.M.F. dos Santos, L. Lühl, T. Wolff, B. Kanngießer, M.L. Carvalho, X-ray fluorescence (conventional and 3D) and scanning electron microscopy for the investigation of Portuguese polychrome glazed ceramics: Advances in the knowledge of the manufacturing techniques. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy.* 66, 297-307, 2011.
- [89] I. Reiche, S. Röhrs, J. Salomon, B. Kanngießer, Y. Höhn, W. Malzer, F. Voigt, Development of a nondestructive method for underglaze painted tiles--demonstrated by the analysis of Persian objects from the nineteenth century. *Anal Bioanal Chem.* 393, 1025-1041, 2009.
- [90] T. Lachmann, G. van der Snickt, M. Haschke, I. Mantouvalou, Combined 1D, 2D and 3D micro-XRF techniques for the analysis of illuminated manuscripts. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry.* 31, 1989-1997, 2016.
- [91] I. Mantouvalou, T. Wolff, O. Hahn, I. Rabin, L. Lühl, M. Pagels, W. Malzer, B. Kanngiesser, 3D Micro-XRF for Cultural Heritage Objects: New Analysis Strategies for the Investigation of the Dead Sea Scrolls. *Analytical Chemistry.* 83, 6308-6315, 2011.

- [92] K. Uhlir, R. Padilla-Alvarez, A. Migliori, A.G. Karydas, I. Božičević Mihalić, M. Jakšić, I. Zamboni, R. Lehmann, M. Stelter, M. Griesser, N. Schindel, M. Alram, The mystery of mercury-layers on ancient coins — A multianalytical study on the Sasanian coins under the Reign of Khusro II. *Microchemical Journal*. 125, 159-169, 2016.
- [93] K. Laclavetine, F.J. Ager, J. Arquillo, T. Calligaro, M. Eveno, K. Müller, I. Reiche, M.A. Respaldiza, M. Menu, « Non-destructive characterization of experimental paint layers using the LOUX3D and the μ XRF-CONCHA confocal micro X-ray fluorescence (CXRF) systems », *Archéométrie2013, 19th Symposium of GMPCA, Caen, France, 2013*.
- [94] K. Laclavetine, F. Ager, L. Ferrazza, M. Ferretti, D. Juanes, I. Ortega-Feliú, M.A. Respaldiza, C. Roldán, S. Scrivano, I. Traver, « Non-Destructive Characterization of Experimental Gold Electroplating on Silver Substrates with Confocal Micro X-Ray Fluorescence (CXRF) for Cultural Heritage Studies », *European Conference on X-Ray Spectrometry, Gothenburg, Sweden, 2016*.
- [95] T. Trojek, R. Prokeš, R. Šefců, H. Bilavčíková, T. Čechák, Confocal X-ray fluorescence spectrometer for in-situ analyses of paintings. *Radiation Physics and Chemistry*. 137, 238-242, 2017.
- [96] S. Smolek, B. Pemmer, M. Fölser, C. Strelí, P. Wobrauschek, Confocal micro-x-ray fluorescence spectrometer for light element analysis. *Review of Scientific Instruments*. 83, 1-6, 2012.
- [97] R. Yagi, K. Tsuji, Confocal micro-XRF analysis of light elements with Rh X-ray tube and its application for painted steel sheet. *X-Ray Spectrometry*. 44, 186-189, 2015.
- [98] K. Nakano, K. Akioka, T. Doi, M. Arai, H. Takabe, K. Tsuji, Elemental Depth Analysis of Corroded Paint-Coated Steel by Confocal Micro-XRF Method. *ISIJ International*. 53, 1953-1957, 2013.
- [99] T. Nakazawa, K. Tsuji, Development of a high-resolution confocal micro-XRF instrument equipped with a vacuum chamber. *X-Ray Spectrometry*. 42, 374-379, 2013.
- [100] K. Tsuji, K. Nakano, Development of confocal 3D micro-XRF spectrometer with dual Cr-Mo excitation. *X-Ray Spectrometry*. 36, 145-149, 2007.
- [101] K. Tsuji, K. Nakano, X. Ding, Development of confocal micro X-ray fluorescence instrument using two X-ray beams. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 62, 549-553, 2007.
- [102] K. Tsuji, T. Yonehara, K. Nakano, Application of Confocal 3D Micro-XRF for Solid/Liquid Interface Analysis. *Analytical Sciences*. 24, 99-103, 2008.
- [103] R.D. Pérez, H.J. Sánchez, C.A. Perez, M. Rubio, Latest developments and opportunities for 3D analysis of biological samples by confocal μ -XRF. *Radiation Physics and Chemistry*. 79, 195-200, 2010.
- [104] B. Kanngießner, W. Malzer, M. Pagels, L. Lühl, G. Weseloh, Three-dimensional micro-XRF under cryogenic conditions: a pilot experiment for spatially resolved trace analysis in biological specimens. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 389, 1171-1176, 2007.
- [105] F.-z. Li, Z.-g. Liu, T.-x. Sun, L.-t. Yi, W.-g. Zhao, J.-l. He, S. Peng, L.-l. Wang, G.-c. Zhao, X.-l. Ding, Application of Three Dimensional Confocal Micro X-Ray Fluorescence Technology Based on Polycapillary X-Ray Lens in Analysis of Rock and Mineral Samples. *SPECTROSCOPY AND SPECTRAL ANALYSIS*. 35, 2487-2491, 2015.
- [106] K.G. McIntosh, N.L. Cordes, B.M. Patterson, G.J. Havrilla, Laboratory-based characterization of plutonium in soil particles using micro-XRF and 3D confocal XRF. *J. Anal. At. Spectrom.* 30, 1511-1517, 2015.
- [107] I. Schaumann, W. Malzer, I. Mantouvalou, L. Lühl, B. Kanngießner, R. Dargel, U. Giese, C. Vogt, Preparation and characterization of polymer layer systems for validation of 3D Micro X-ray fluorescence spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 64, 334-340, 2009.
- [108] B.M. Patterson, K.A. DeFriend Obrey, C.E. Hamilton, G.J. Havrilla, Three-dimensional density measurements of ultra low density materials by X-ray scatter using confocal micro X-ray fluorescence spectroscopy. *X-Ray Spectrometry*. 41, 253-258, 2012.
- [109] L. Lühl, I. Mantouvalou, W. Malzer, I. Schaumann, C. Vogt, O. Hahn, B. Kanngießner, Reconstruction procedure for 3D micro X-ray absorption fine structure. *Analytical Chemistry*. 84, 1907-1914, 2012.
- [110] B.M. Patterson, J. Campbell, G.J. Havrilla, Integrating 3D images using laboratory-based micro X-ray computed tomography and confocal X-ray fluorescence techniques. *X-Ray Spectrometry*. 39, 184-190, 2010.

- [111] M. Czyzycki, M. Bielewski, M. Lankosz, Quantitative elemental analysis of individual particles with the use of micro-beam X-ray fluorescence method and Monte Carlo simulation. *X-Ray Spectrometry*. 38, 487-491, 2009.
- [112] M. Czyzycki, P. Wrobel, M. Szczerbowska-Boruchowska, B. Ostachowicz, D. Wegrzynek, M. Lankosz, The perspective of new multi-layer reference materials for confocal 3D micro X-ray fluorescence spectroscopy. *X-Ray Spectrometry*. 41, 273-278, 2012.
- [113] R.D. Pérez, H.J. Sánchez, C.A. Pérez, M. Rubio, Quantification of Multilayer Samples by Confocal μ XRF. *AIP Conference Proceedings*. 1092, 107-111, 2009.
- [114] R.D. Pérez, H.J. Sánchez, M. Rubio, C.A. Perez, Analysis of thin intermediate layers by confocal μ -XRF. *X-Ray Spectrometry*. 40, 19-23, 2011.
- [115] D. Wegrzynek, R. Mroczka, A. Markowicz, E. Chinea-Cano, S. Bamford, Experimental evaluation of X-ray optics applied for microanalysis. *X-Ray Spectrometry*. 37, 635-641, 2008.
- [116] T. Wolff, W. Malzer, I. Mantouvalou, O. Hahn, B. Kanngießer, A new fundamental parameter based calibration procedure for micro X-ray fluorescence spectrometers. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 66, 170-178, 2011.
- [117] I. Mantouvalou, T. Wolff, C. Seim, V. Stoytschew, W. Malzer, B. Kanngießer, Reconstruction of Confocal Micro-X-ray Fluorescence Spectroscopy Depth Scans Obtained with a Laboratory Setup. *Analytical Chemistry*. 86, 9774-9780, 2014.
- [118] M. Czyzycki, D. Wegrzynek, P. Wrobel, M. Lankosz, Monte Carlo simulation code for confocal 3D micro-beam X-ray fluorescence analysis of stratified materials. *X-Ray Spectrometry*. 40, 88-95, 2011.
- [119] M.R. Gherase, D.E.B. Fleming, Calculation of depth-dependent elemental concentration with X-ray fluorescence using a layered calibration method. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 269, 1150-1156, 2011.
- [120] T. Wolff, I. Mantouvalou, W. Malzer, J. Nissen, D. Berger, I. Zizak, D. Sokaras, A. Karydas, N. Grlj, P. Pelicon, R. Schütz, M. Žitnik, B. Kanngießer, Performance of a polycapillary half lens as focussing and collecting optic—a comparison. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 24, 669, 2009.
- [121] B. Vekemans, L. Vincze, F.E. Brenker, F. Adams, Processing of three-dimensional microscopic X-ray fluorescence data. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 19, 1302-1308, 2004.
- [122] C. Sosa, V. Stoytschew, J. Leani, H.J. Sánchez, C.A. Pérez, R.D. Perez, Calibration Method for Confocal X-Ray Microanalysis with Polychromatic Excitation. *Journal of Spectroscopy*. 2015, 1-7, 2015.
- [123] V. Kantarelou, A.G. Karydas, A simple calibration procedure of polycapillary based portable micro-XRF spectrometers for reliable quantitative analysis of cultural heritage materials. *X-Ray Spectrometry*. 45, 85-91, 2016.
- [124] T. Schoonjans, G. Silversmit, B. Vekemans, S. Schmitz, M. Burghammer, C. Riekkel, F.E. Brenker, L. Vincze, Fundamental parameter based quantification algorithm for confocal nano-X-ray fluorescence analysis. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 67, 32-42, 2012.
- [125] I. Szalóki, A. Gérényi, G. Radócz, A. Lovas, B. De Samber, L. Vincze, FPM model calculation for micro X-ray fluorescence confocal imaging using synchrotron radiation, pages, 2016.
- [126] M. Derrick, L. Souza, T. Kieslich, H. Florsheim, D. Stulik, Embedding paint cross-section samples in polyester resins: problems and solutions. *Journal of the American Institute for Conservation*. 33, 227 to 245, 1994.
- [127] S. Smolek, T. Nakazawa, A. Tabe, K. Nakano, K. Tsuji, C. Strelj, P. Wobrauschek, Comparison of two confocal micro-XRF spectrometers with different design aspects. *X-Ray Spectrometry*. 43, 93-101, 2014.
- [128] A. Markowicz, D. Wegrzynek, S. Bamford, E. Chinea-Cano, Activities in the IAEA X-ray fluorescence laboratory at Seibersdorf. *X-Ray Spectrometry*. 35, 207-214, 2006.
- [129] B. Patterson, G. Havrilla, Confocal Micro X-ray Fluorescence A New Paradigm in 3D Elemental Imaging for Materials Characterization. *Microscopy and Microanalysis*. 14, 1088-1089, 2008.
- [130] B.M. Patterson, G.J. Havrilla, Three-Dimensional Elemental Imaging Using a Confocal XRay Fluorescence Microscope. *American Laboratory*. 38, 15-22, 2006.
- [131] K. Müller, B. Hartweg, S. Stelzig, I. Reiche, « An in situ non-invasive study of paint layers on Early Netherlandish paintings: New insights into the paintings' history by portable CXRF », ICOM-CC 18th Triennial Conference Preprints, Copenhagen, Denmark, p. 7, 2017.

- [132] F.P. Romano, C. Caliri, P. Nicotra, S. Di Martino, H. Santos, L. Pappalardo, F. Rizzo, « A novel mobile X-ray scanner integrating MA-XRF, micro-XRF and confocal-XRF for a real-time elemental imaging of painted artworks », Technart, Bilbao, Spain, 2017.
- [133] P. Wrobel, M. Czyzycki, L. Furman, K. Kolasinski, M. Lankosz, A. Mrenca, L. Samek, D. Wegrzynek, LabVIEW control software for scanning micro-beam X-ray fluorescence spectrometer. *Talanta*. 93, 186-192, 2012.
- [134] P. Wrobel, D. Wegrzynek, M. Czyzycki, M. Lankosz, Depth Profiling of Element Concentrations in Stratified Materials by Confocal Microbeam X-ray Fluorescence Spectrometry with Polychromatic Excitation. *Analytical Chemistry*. 86, 11275-11280, 2014.
- [135] K. Laclavetine, « Non-destructive techniques for *in situ* studies of easel paintings: development and application of a confocal X-ray micro-fluorescence system », thèse de PhD de l'University of Seville, Sevilla, 213 pages, 2015.
- [136] E. Arroyo, S. Zetina, E. Hernández, T. Falcón, J. Ruvalcaba, L. Mancilla, A. Nieto, « XVI Century Colonial Panel Paintings from New Spain: Material Reference Standards and Non-Destructive Analysis for Mexican Retablos », Art 2008, 9th International Conference on Nondestructive Testing of Art, Jerusalem, Israel, p. 1-10, 2008.
- [137] V.A. Solé, E. Papillon, M. Cotte, P. Walter, J. Susini, A multiplatform code for the analysis of energy-dispersive X-ray fluorescence spectra. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 62, 63-68, 2007.
- [138] K. Laclavetine, F.J. Ager, A. Kriznar, M.V. Muñoz, M. Vega, M.A. Respaldiza, « In situ Confocal micro X-Ray Fluorescence (CXRF) analysis of paintings attributed to Alonso Vazquez », *La pintura del siglo XVI en el ámbito hispano*, Madrid (Spain), 2015.
- [139] K. Laclavetine, « Técnicas espectroscópicas y multiespectrales aplicadas al estudio no destructivo in situ de un conjunto de obras atribuidas al pintor Alonso Vázquez », dans *Innovación y nuevas tecnologías conservación y restauración*, eds., Bilbao, p. 17-56, 2018.