



**HAL**  
open science

## La spectrométrie de fluorescence X appliquée à la connaissance des monuments historiques

P. Hugon, D. Reyer, A. Texier, J.-J. Burck

► **To cite this version:**

P. Hugon, D. Reyer, A. Texier, J.-J. Burck. La spectrométrie de fluorescence X appliquée à la connaissance des monuments historiques. *Journal de Physique IV Proceedings*, 1996, 06 (C4), pp.C4-809-C4-822. 10.1051/jp4:1996478 . jpa-00254361

**HAL Id: jpa-00254361**

**<https://hal.science/jpa-00254361>**

Submitted on 4 Feb 2008

**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.

## La spectrométrie de fluorescence X appliquée à la connaissance des monuments historiques

P. Hugon, D.D. Reyer, A. Texier et J.-J. Burck

*Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques, 29 rue de Paris, 77420 Champs-sur-Marne, France*

**Résumé :** La conservation des Monuments Historiques nécessite la réalisation d'études et d'analyses assez complexes, qui doivent permettre une meilleure compréhension de l'oeuvre : son histoire, son environnement, les techniques et les matériaux utilisés, les altérations, ceci afin de définir les meilleures conditions de conservation et restauration. Les difficultés rencontrées pour réaliser ces études sont dues : à la diversité des matériaux analysés, à la petite taille des échantillons, aux techniques d'analyses nécessitant souvent leur destruction. La spectrométrie de fluorescence X à dispersion d'énergie est une technique qui permet de répondre rapidement à un certain nombre de ces problèmes. Quelques exemples d'analyses sont présentés : écaille de peinture, fibre textile, trace de dorure, produit d'altération d'un vitrail.

**Abstract :** The preservation of Historic Buildings has to be supported by a scientific approach. The application of analytical studies leads to more informed choices on conservation treatments. Difficulties result from the wide field of application and the particular characteristic of the sampling. Energy Dispersive X Ray Fluorescence analysis is an ideal analytical tool ; non destructive and providing rapid results. Different application cases are presented : pigments, textile fiber, gilding, stained-glass.

### 1. INTRODUCTION

Le Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques (L.R.M.H.) est un service du Ministère de la Culture, direction du patrimoine, consacré à l'étude des problèmes de conservation des Monuments Historiques.

La conservation des Monuments Historiques nécessite la mise en oeuvre d'études et d'analyses assez diverses et parfois complexes, dont le but est de permettre une plus grande compréhension de l'oeuvre et de définir les meilleures conditions de conservation et de restauration.

L'étude d'un monument implique une recherche historique par consultation de documents et d'archives, qui apporte des informations dont certaines sont vérifiées par des analyses scientifiques. Il est également nécessaire d'effectuer une étude de l'environnement afin de déterminer les causes des phénomènes d'altérations. Celle-ci comporte des études climatologiques, hydrologiques, géologiques et microbiologiques.

La caractérisation des phénomènes d'altération et des produits de traitement est une partie importante du travail, car ils sont étroitement liés aux conditions de conservation. Une bonne connaissance des matériaux rencontrés est indispensable. Différentes approches sont mises en oeuvre pour essayer de comprendre ces phénomènes : analyses de produits, tests de matériaux, essais de vieillissement, etc.

La restauration d'une oeuvre, outre l'aspect esthétique, doit satisfaire à des règles de conservation. La connaissance des différentes techniques qui ont été employées est donc importante (détermination des parties originales et des zones restaurées) afin de pouvoir apporter des réponses efficaces aux problèmes posées par les restaurateurs. Le laboratoire s'intéresse aux techniques de restauration en particulier aux techniques de nettoyage, avec la mise au point tout dernièrement d'une méthode de nettoyage à l'aide d'un faisceau laser.

Les différents programmes de recherches émis par le laboratoire doivent répondre de façon pratique à un certain nombre de ces problèmes, et l'utilisation de plusieurs techniques d'analyses est indispensable. Leur mise en oeuvre se heurte à plusieurs paramètres :

- diversité des matériaux rencontrés : pierre, verre, peinture, métal et textile.
- taille des échantillons, allant du morceau de pierre à l'écaille de peinture de 1/10 de mm. En effet une analyse nécessite toujours de prélever un peu de matière, mais chaque prélèvement doit être fait de façon à détériorer le moins possible les oeuvres étudiées. Aussi dans la grande majorité des cas il s'agit d'échantillons très petits.
- difficulté de préparation des échantillons qui doit être autant que possible non destructive (un seul échantillon doit servir pour plusieurs analyses).

Par ailleurs le L.R.M.H. est un service public qui doit répondre à un certain nombre de demandes. Bien souvent des analyses sont requises au cours d'un chantier de restauration, et les résultats doivent être fournis dans un délai très court. Les méthodes d'analyses rapides sont donc très appréciées.

C'est pourquoi la spectrométrie de fluorescence X à dispersion d'énergie nous est apparue comme une méthode adaptée à nos impératifs, et pouvant répondre à ces divers problèmes.

## 2. SPECTROMETRIE DE FLUORESCENCE X

Cette méthode est non destructive et ne nécessite pas de préparation d'échantillons, (pour les échantillons de petites dimensions seule une adaptation du porte échantillon est nécessaire). La configuration de certains appareils permettant de travailler très près de l'échantillon est un avantage important, particulièrement lorsque celui-ci est de petite taille.

L'analyse qualitative par spectrométrie de fluorescence X à dispersion d'énergie permet d'obtenir de façon rapide et globale la totalité des éléments chimiques contenus dans l'échantillon. L'analyse ne dure que quelques minutes et avec un seul spectre on peut avoir l'ensemble des éléments détectés. L'interprétation des résultats est donc très rapide. Toutefois dans certains cas on peut noter une légère difficulté dans la lecture du spectre due à la superposition de certains pics : par exemple la raie  $K\alpha$  du soufre avec la raie  $M\alpha$  du plomb.

Les conditions opératoires sont définies de façon à avoir un aperçu global de tous les éléments chimiques contenus dans l'échantillon. En général on travaille à 20 kV et sous vide. En cas de doute sur la présence d'un élément, une autre analyse est faite avec une tension d'excitation plus adaptée à l'élément recherché.

Dans la plupart des cas, un collimateur de 3 mm est placé sur le détecteur et aucun filtre n'est utilisé. Pour une analyse qualitative globale, l'utilisation d'un filtre risque de cacher un élément, de diminuer l'énergie d'excitation et le niveau de réponse (comptage), ce qui a pour conséquence d'augmenter le temps d'acquisition.

L'analyse quantitative, compte tenu de la spécificité de nos échantillons, est peu utilisée pour l'instant, et nécessite bien souvent une quantité de matière plus importante.

Toutefois la mise au point d'une procédure adaptée est actuellement en étude au laboratoire. Par ailleurs un des problèmes rencontrés est que nous ne sommes que des utilisateurs de cette technique. Le soutien scientifique de spécialistes extérieurs au laboratoire nous est donc très précieux.

La fluorescence X est utilisée pour l'analyse qualitative de tous les matériaux rencontrés : Pierre - Peinture - Verre (vitrail) - Textile - Métal - Peintures préhistoriques.

Quelques exemples d'analyses sont présentés, permettant d'illustrer l'utilisation de cette méthode.

### 3. EXEMPLES D'APPLICATIONS

Les exemples suivants ont été réalisés avec un spectromètre de fluorescence X Baird 3500 à dispersion d'énergie, avec un tube au rhodium et un détecteur d'éléments légers.

#### 3.1 Poitiers. Cathédrale Notre Dame La Grande. Restauration de la façade occidentale. Etude de la polychromie des sculptures (*Photo 1*)

En peintures murales, une grande partie de l'étude est consacrée à la caractérisation des différentes couches observées et à l'identification des pigments qui les composent. Ces résultats permettent de donner des informations sur la technique de peinture utilisée et parfois de définir une époque.

Dans l'exemple choisi, l'analyse concerne une écaille de peinture noire prélevée dans la barbe d'un personnage (*Jessé*) (*Photo 2*).

Une coupe stratigraphique de cette écaille montre une couche de préparation blanche, recouverte d'une couche noire (charbon de bois) avec quelques cristaux rouges. Ces grains rouges sont du cinabre : sulfure de mercure (HgS) ou vermillon, qui est un pigment minéral naturel assez rare, mais assez souvent employé dans des peintures murales anciennes (*Photo 3*).

La mise en évidence du mercure constitue donc une indication importante pour connaître la nature du pigment. Les méthodes classiques d'identification du mercure sont plutôt délicates et compte tenu de la taille de nos échantillons il est pratiquement toujours impossible de l'identifier. Dans ce cas précis, la difficulté rencontrée était qu'il ne s'agissait pas d'identifier une couche, même très fine, mais seulement de quelques cristaux, répartis au milieu d'une couche noire. Il était donc nécessaire de disposer d'une méthode très sensible.

##### 3.1.1 Analyses

L'analyse a été faite sur une écaille de peinture d'environ 1 mm<sup>2</sup>. L'échantillon est maintenu entre deux feuilles de mylar et positionné au centre du porte-échantillon (*Photo 4*).

Les conditions opératoires restent les mêmes que celles définies plus haut.

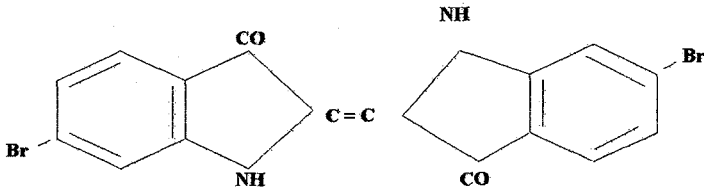
Le *Spectre n° 1* a été fait avec une tension d'excitation de 20 kV, le *Spectre n° 2* à une tension de 30 kV, et on peut voir très nettement sur les deux spectres les pics correspondants aux raies L du mercure.

#### 3.2 Musée Océanographique de Monaco.

##### Identification d'un colorant ( pourpre ) contenu dans une fibre rouge

La pourpre de Tyr, pourpre des Anciens et pourpre royale sont des synonymes désignant un colorant extrait des "coquillages à pourpre", et permettant de teindre les étoffes en violet rouge. Sa production est connue depuis l'antiquité, et est impliquée dans l'histoire des civilisations des rivages méditerranéens.

La production de la pourpre se fait à partir de diverses espèces de mollusques du genre *Murex*. La composition chimique du colorant est la 6-6' dibromo indigotine :



L'identification du colorant par les méthodes classiques de chromatographie n'est pas aisée à réaliser à cause de l'insolubilité du colorant. Elle demande la mise en oeuvre de méthodes d'extractions complexes à partir de la pyridine, et sont longues à réaliser.

Par contre, la mise en évidence du brome est un indice intéressant pour une première approche de l'analyse.

### 3.2.1. Analyses

Dans cet exemple, le but de l'étude était de vérifier si, sur un échantillon connu coloré avec de la pourpre, l'identification du brome était significative.

La préparation d'échantillons reste identique à celle utilisée pour les écailles de peinture, la fibre est maintenue entre deux feuilles de mylar, avec les mêmes conditions opératoires, seules les tensions d'excitation changent.

L'analyse a été faite sur un petit morceau de fil de coton rouge coloré avec de la pourpre de murex, composé d'une trentaine de fibres torsadées, de 5 mm de longueur et 0,5 mm d'épaisseur totale. Sur le spectre obtenu, les pics du brome sont très nettement visibles. (*Spectre n° 3*).

Pour avoir une référence, une analyse a été effectuée sur le colorant seul : pourpre de murex. Sur le spectre obtenu, en plus du brome, on note la présence de certains éléments chimiques (chlore, calcium) qui sont dus à des impuretés contenues dans le colorant (*Spectre n° 4*).

Dans la plupart des cas les échantillons qui nous sont confiés sont plus petits que celui de cet exemple. Aussi nous avons fait une autre analyse en ne prélevant que 2 fibres du fil rouge.

Bien que beaucoup plus faibles les pics du brome sont toujours visibles (*Spectre n° 5*).

### 3.3 Reliure brodée d'un manuscrit conservé à la Bibliothèque Nationale.

#### Etude de filé métallique (*Photo 5*)

Le manuscrit étudié faisait partie de la librairie royale de Louis XII. La reliure du manuscrit est originale, elle date du début du 16<sup>e</sup> siècle. Elle est en satin azur, brodé de fleurs de lis d'or.

Les fils d'or sont utilisés dans les tissus et la broderie depuis les plus hautes époques. Ils sont constitués par une lame métallique venant s'enrouler autour d'un fil textile (lin ou soie).

Les textes anciens fournissent peu d'informations sur les modes de fabrication des fils métalliques au cours de l'histoire.

L'analyse scientifique est donc précieuse, apportant des indications qui vont permettre de distinguer les différents procédés de fabrication et qui peuvent aider à dater ou situer l'échantillon dans une époque.

Le fil métallique utilisé pour la broderie est un filé d'or constitué par une lame de métal venant s'enrouler en spires régulières et jointives sur un fil textile de soie orange (*Photo 6*).

### 3.3.1 Analyses

L'analyse en fluorescence X d'un échantillon de ce filé permet d'obtenir une analyse globale qualitative de la composition élémentaire de la lame de métal.

Dans ce cas, sur le spectre obtenu on détecte la présence :

- d'or, d'argent et de cuivre relatifs à la composition de la lame
- de calcium relatif à la fibre textile.

L'analyse globale ne permet pas de définir la technique de fabrication, puisque ce n'est que par l'analyse en microsonde que l'on pourra savoir si une seule ou les deux faces de la lame sont dorées, et si l'on a à faire à un alliage argent/cuivre doré. Néanmoins cette approche globale est indispensable car elle permet dans des cas où le filé est très altéré, de détecter la présence d'or (*Spectre n° 6*).

La feuille d'or est si fine que cet élément n'est détecté avec la microsonde que par cartographie.

### 3.4 Château de Réveillon (Marne). Fenêtre de la bibliothèque (*Photo 7*)

Au cours du chantier de restauration, le décapage des nombreuses couches de peintures est entrepris. Une couche jaune d'aspect métallique apparaît à l'interface peinture/fer des crémones. S'agit-il d'une dorure ?

Les travaux sont stoppés et l'intervention du laboratoire demandée de toute urgence.

#### 3.4.1 Analyses

L'analyse des prélèvements n'a mis en évidence aucune présence d'or. Mais, outre les composés des pigments et produits de charge des peintures, on note la présence de cuivre et de zinc, significative dans ce cas, de l'utilisation d'une "fausse dorure", la bronzine (paillette de laiton dans un vernis) (*Spectre n° 7*).

Un premier résultat peut être donné très rapidement, des coupes stratigraphiques et des analyses par microsonde réalisées par la suite confirmeront ce résultat.

### 3.5 Azay le Rideau (Indre et Loire). Manoir de la Chatonnière. Vase en plomb exposé dans un parc (*Photo 8*)

Une couche grise, épaisse et pulvérulente recouvre la totalité du vase. Deux ans auparavant un traitement biocide avait été appliqué afin d'éliminer des mousses.

Saisi du problème, nous envisageons des analyses pour connaître la nature exacte du métal et l'origine des altérations (micro-organismes ou produit de traitement) et une étude microbiologique pouvait s'avérer nécessaire.

L'analyse par fluorescence X va révéler, en plus des produits d'altérations du plomb, la présence d'or. Des analyses complémentaires (coupes stratigraphiques, microsonde) montreront qu'il s'agit bien d'une feuille d'or.

Cette dorure n'apparaissait dans aucun des documents concernant cette oeuvre.

Dans ce cas l'analyse par fluorescence X a permis de recentrer le type d'investigations à effectuer sur cet objet (*Spectres n° 8 et 9*).

### 3.6 Agnières, commune d'Hescamps (Somme). Eglise St Vaast. Vitraux du XIII<sup>e</sup> siècle. Verres altérés et colonisés par des algues. Analyse des produits d'altération (*Photo 9*).

L'opacité très importante de ces vitraux se caractérise par deux types de corrosion du verre : de manière uniforme ou par cratères de 2 à 3 mm de diamètre, dans lesquels se trouvent également des produits d'altération.

Le climat local étant très humide, des algues se sont développées par endroits, tant sur la face externe qu'interne de ces vitraux.

#### 3.6.1 Analyses

Les produits d'altération sont prélevés à la surface des verres, plus difficilement dans les cratères, puis analysés par fluorescence X.

L'image globale des spectres nous renseigne sur la présence possible de sels qui seront ensuite identifiés par spectrométrie infrarouge (IRTF), ou éventuellement par diffraction X.

Sur ce prélèvement, la présence importante de calcium est-elle attribuable au gypse,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (produit d'altération commun), au blanc de Meudon,  $\text{CaCO}_3$  (mastic de jointoiment), ou à l'oxalate de calcium (pouvant résulter d'une activité biologique) ?

Dans ce cas, nous n'avons pu mettre en évidence la présence de gypse, (ainsi que sur tous les autres prélèvements) ce qui demeure tout à fait exceptionnel. Le calcium provient à la fois du mastic, et de l'oxalate de calcium en grande proportion.

La présence de plomb est due à la litharge ( $\text{PbO}$ ), employée comme siccatif de l'huile de lin, contenue dans le mastic (*Spectre n° 10*).

L'origine et le processus d'altération relatif à l'oxalate de calcium resteront à préciser par des investigations microbiologiques et chimiques plus poussées.

Dans un autre produit d'altération, la présence importante de silicium indique qu'il s'agit, soit d'une destruction conséquente du réseau siliceux, soit de restes d'une patine à base de silicate.

La concentration notable du manganèse est plus inquiétante; en effet, cet élément migre dans la partie désalcalinisée du verre (zone perturbée) et, en s'oxydant, conduit à une opacité très importante du verre (*Spectre n° 11*).

Des analyses par microsonde (EDS) sont également effectuées sur des coupes stratigraphiques de ces verres, afin de mettre en évidence la morphologie des altérations, de mieux appréhender les processus de corrosion, et également de contrôler les essais de réduction du manganèse, expérimentés à l'heure actuelle (*Photo 10*).

## 4. CONCLUSION

La spectrométrie de fluorescence X à dispersion d'énergie est une technique d'analyse qui nous permet, à partir d'un échantillon pratiquement inconnu, et avec notre expérience des Monuments Historiques, d'avoir une approche rapide des matériaux et des techniques en présence. Un choix et une hiérarchisation des observations et des analyses à effectuer en découlent.

La procédure d'analyse qualitative présente une grande facilité d'utilisation et permet de répondre de façon satisfaisante aux exigences demandées.

L'analyse semi-quantitative et quantitative est plus délicate à mettre en oeuvre, en raison de la nature même des échantillons, de leurs tailles et de leurs représentativités, et pour l'instant est très peu employée au laboratoire.

Une exploitation plus importante de cette technique est d'ores et déjà envisagée, avec l'aide de spécialistes : analyse quantitative des métaux et plus particulièrement des couches minces (filés métalliques).

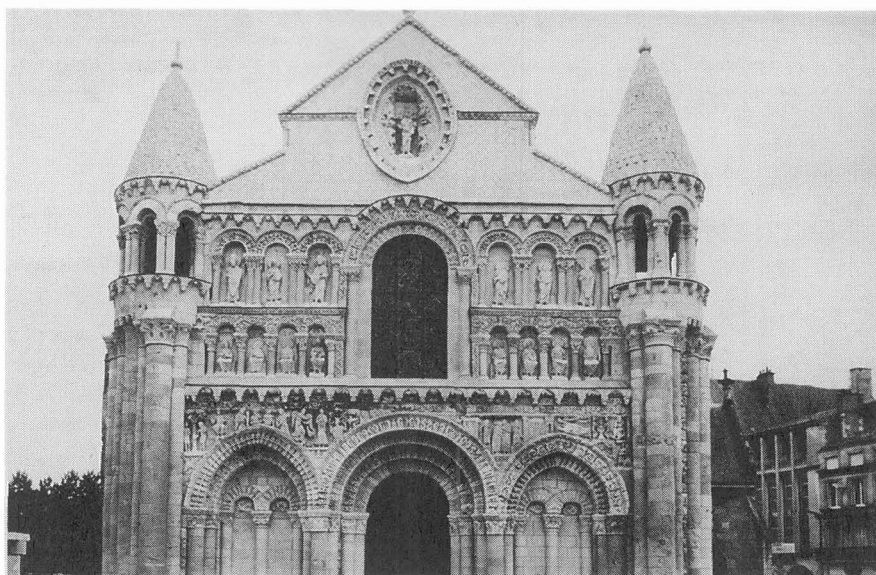


Photo 1 Poitiers. Notre Dame La Grande. Façade occidentale.  
The west side front of Notre Dame La Grande, Poitiers.



Photo 2 Poitiers. Détail d'une sculpture : arbre de Jessé.  
Detail showing "Jesse tree", Poitiers.



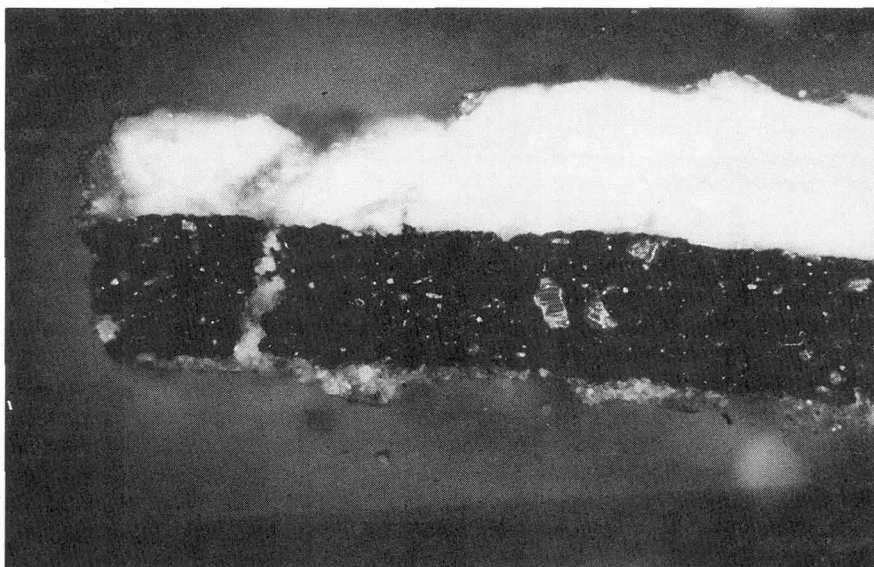


Photo 3 Poitiers. Coupe stratigraphique d'une écaille de peinture.  
Photomicrograph of paint cross-section, Poitiers.

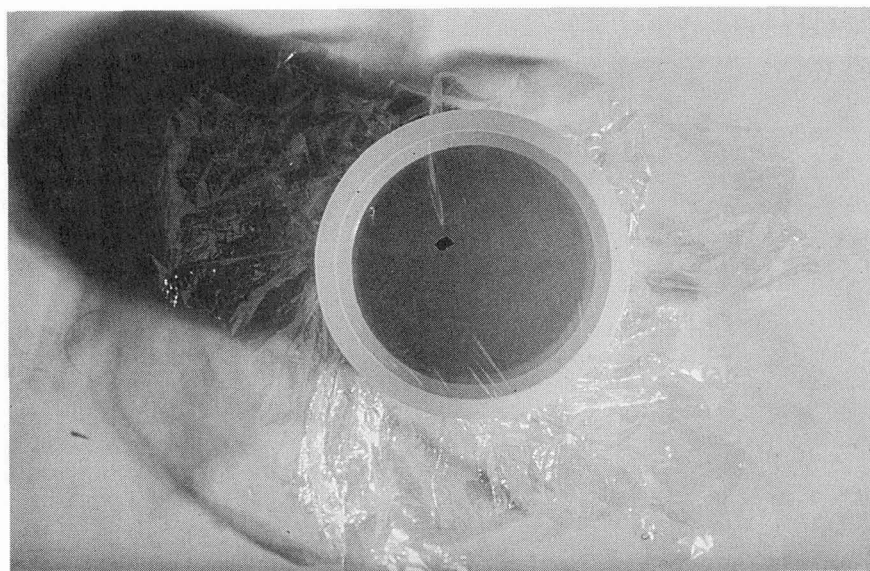


Photo 4 Porte échantillon : positionnement de l'écaille de peinture.  
Scale of painting in the sample holder.

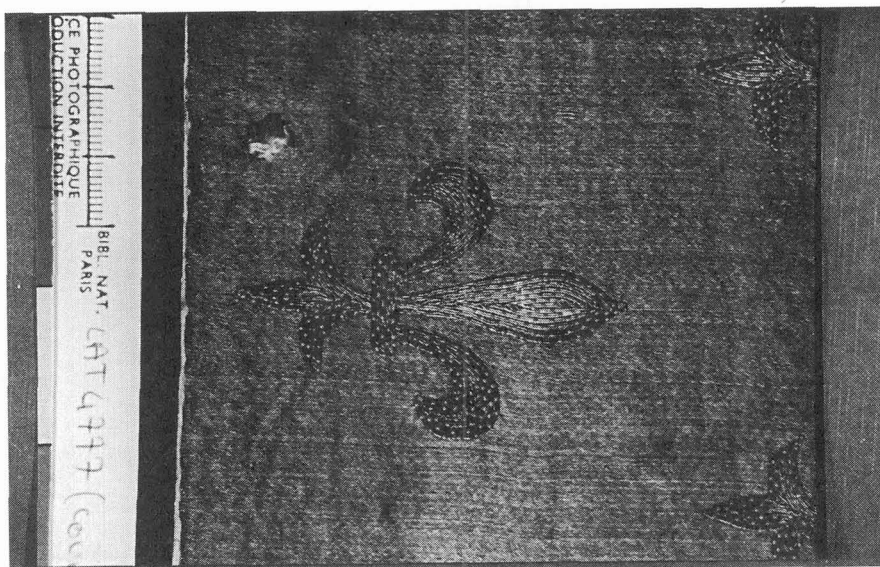


Photo 5 Bibliothèque Nationale. Tissu. Reliure brodée d'un manuscrit.  
Gold Embroidery in bookbinding of manuscript, National Library.

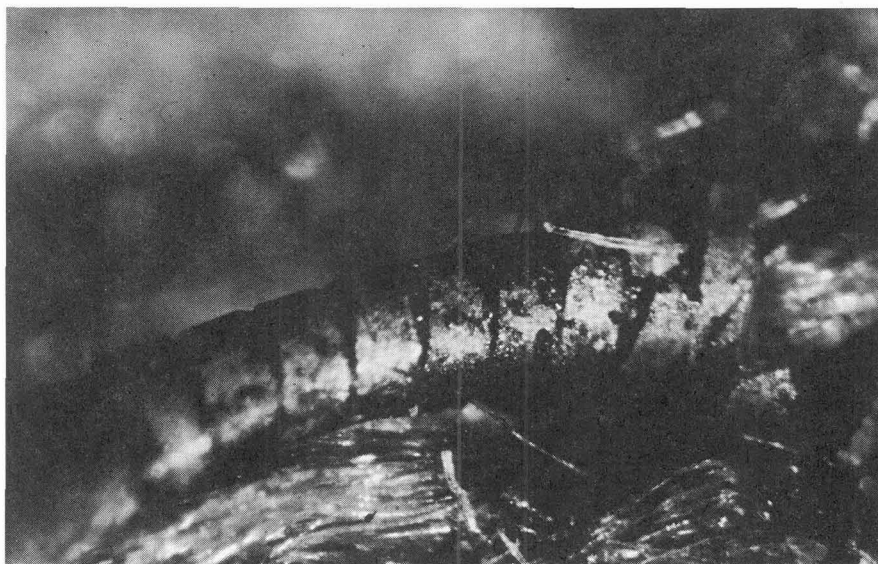


Photo 6 Bibliothèque Nationale. Filé métallique doré.  
Gold metal thread used for embroidery, National Library.

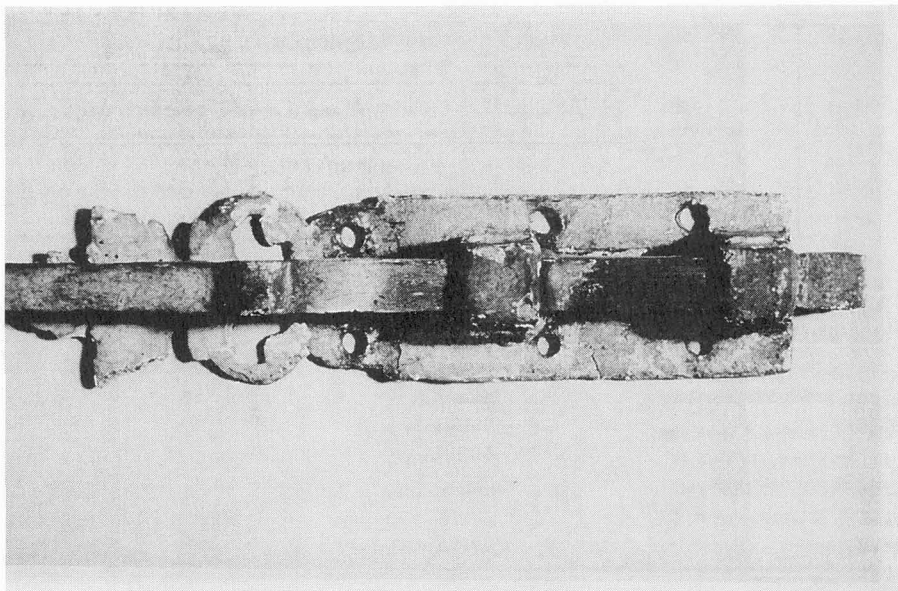
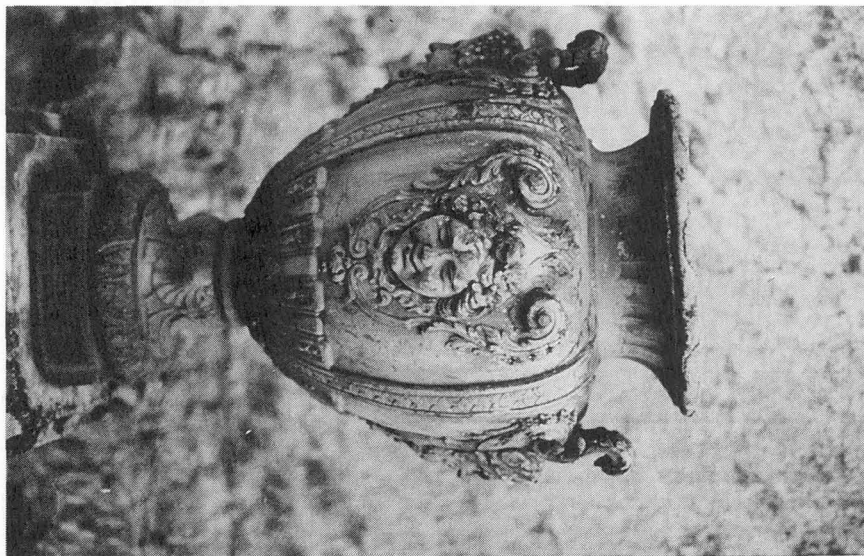


Photo 7 Réveillon. Ferrures de fixation des fenêtres.  
Windows, top and bottom bolts, Reveillon.



2

Photo 8 Azay Le Rideau. Vase en Plomb exposé dans un parc.  
Lead receptacle in an outdoor environment, Azay le Rideau.



Photo 9 Agnières. Vitrail. Têtes des Rois Mages.  
Heads of the three Kings. Stained-glass from Agnières.

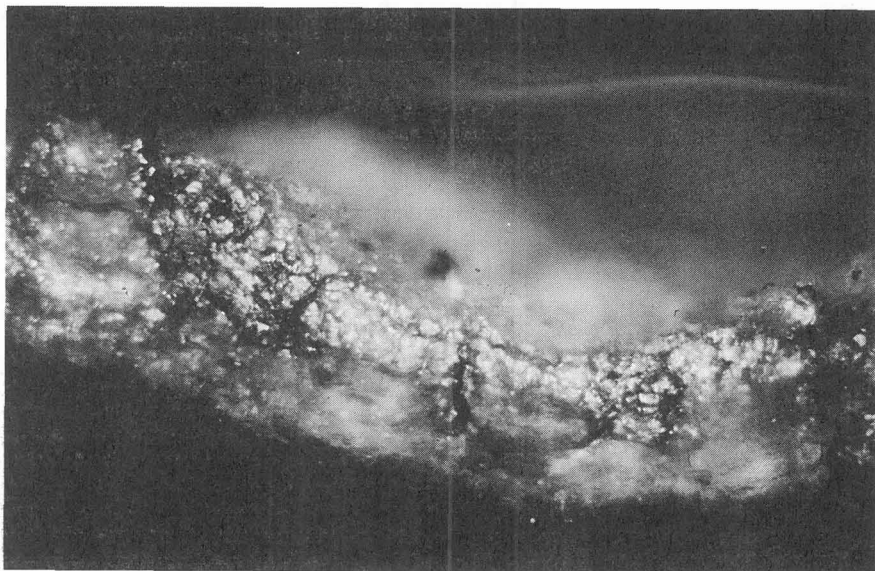


Photo 10 Agnières. Vitrail. Coupe stratigraphique d'un cratère.  
Photomicrograph of stained glass cross-section showing crater, Agnières.

**SPECTRES**

- N° 1 Analyse des grains rouges de cinabre (HgS). Excitation à 20 kV.  
Analysis of cinabar pigments (HgS). 20 kV voltage.
- N° 2 Analyse des grains rouges de cinabre (HgS). Excitation à 30 kV.  
Analysis of cinabar pigments (HgS). 30 kV voltage.
- N° 3 Fil rouge (plusieurs fibres). Identification du brome dans la Pourpre.  
Presence of brome in the purple dye of the red thread.
- N° 4 Colorant : Pourpre de murex, présence du brome.  
Presence of brominated compounds in the Mollusc purple (Murex).
- N° 5 Analyse sur 2 fibres rouges. Identification du brome.  
Analysis of two red threads : presence of brome.
- N° 6 Filé métallique. Présence d'or, d'argent et de cuivre.  
Composition of metal thread : gold, silver, copper.
- N° 7 Pièce métallique. Présence de cuivre et de zinc, absence d'or.  
Composition of metal bolts : copper, zinc and no gold.
- N° 8 Vase en plomb altéré. Présence d'or. Excitation à 20 kV.  
Analysis of lead receptacle : presence of gold. 20 kV voltage.
- N° 9 Vase en plomb altéré. Présence d'or. Excitation à 40 kV.  
Analysis of lead receptacle : presence of gold. 40 kV voltage.
- N° 10 Vitrail, produit d'altération. Présence de calcium et de plomb.  
Corrosion products on stained glass : presence of calcium and lead.
- N° 11 Vitrail, produit d'altération. Présence de silicium et de manganèse.  
Corrosion products on stained glass : presence of silicon and manganese.

