



Technè

La science au service de l'histoire de l'art et de la préservation des biens culturels

43 | 2016

Une Europe de la recherche en sciences du patrimoine

AGLAE au cœur du programme européen Eu-ARTECH

AGLAE at the heart of the European project Eu-ARTECH

Jean-Claude Dran et Thomas Calligaro



Édition électronique

URL : <http://journals.openedition.org/techne/644>

DOI : [10.4000/techne.644](https://doi.org/10.4000/techne.644)

ISSN : 2534-5168

Éditeur

C2RMF

Édition imprimée

Date de publication : 1 août 2016

Pagination : 50-58

ISBN : 978-2-7118-6338-9

ISSN : 1254-7867

Référence électronique

Jean-Claude Dran et Thomas Calligaro, « AGLAE au cœur du programme européen Eu-ARTECH », *Technè* [En ligne], 43 | 2016, mis en ligne le 19 décembre 2019, consulté le 28 juillet 2020. URL : <http://journals.openedition.org/techne/644> ; DOI : <https://doi.org/10.4000/techne.644>



La revue *Technè. La science au service de l'histoire de l'art et de la préservation des biens culturels* est mise à disposition selon les termes de la Licence Creative Commons Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale - Pas de Modification 4.0 International.

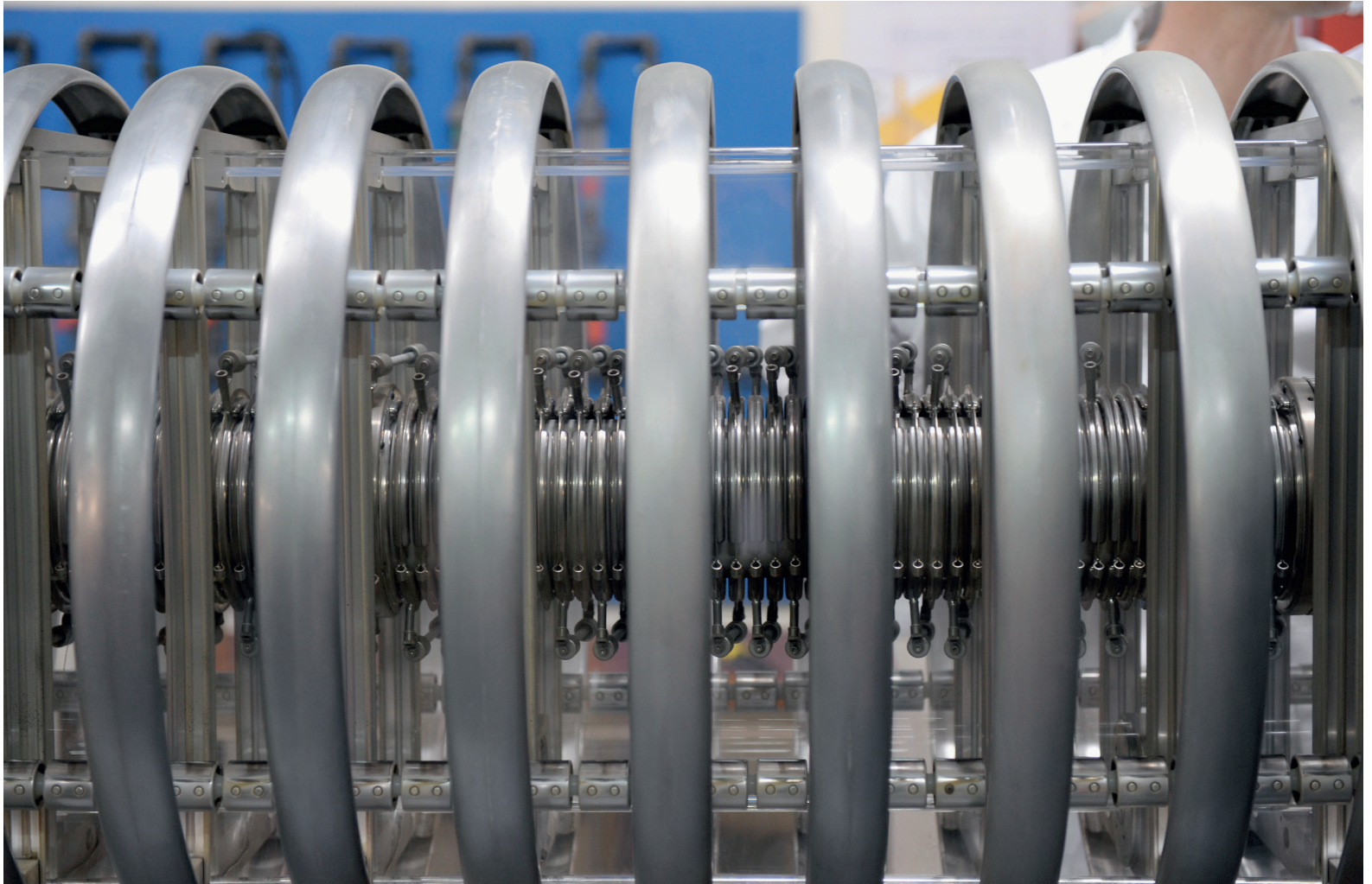


Fig. 1. Colonne d'accélération d'AGLAE. © C2RMF/V. Fournier.

Jean-Claude Dran
Thomas Calligaro

AGLAE au cœur du programme européen Eu-ARTECH

AGLAE at the heart of the European project Eu-ARTECH

Résumé. L'accélérateur de particules AGLAE du C2RMF a eu un rôle majeur dans l'émergence du projet européen Eu-ARTECH. Après un bref rappel des propriétés des méthodes d'analyse par faisceau d'ions, la spécificité d'AGLAE est soulignée. Les activités impliquant l'accès transnational (TNA) à cette installation sont alors présentées, révélant la grande diversité des thèmes scientifiques abordés. Des exemples d'études sont donnés, qui illustrent la contribution d'AGLAE à la connaissance des œuvres d'art et d'archéologie et tout particulièrement celles en céramique et en métal.

Mots-clés. Analyse par faisceau d'ions, céramique, éléments traces, lustre, monnaies d'or et d'argent PIGE, PIXE, RBS, verre.

Abstract. C2RMF's AGLAE ion beam accelerator has played a major role in the emergence of the European project Eu-ARTECH (Access, Research and Technology for the Conservation of the European Cultural Heritage). After a brief reminder of the properties of ion beam analysis, AGLAE's specific characteristics are highlighted. Activities open to transnational access (TA) in this laboratory are then presented, attesting to the broad diversity of scientific subjects available to researchers. Examples of studies are given, illustrating AGLAE's contribution to greater knowledge about works of art and archaeology, especially ceramics and metal artefacts.

Keywords. Ion beam analysis, ceramics, trace elements, lustre, PIGE (Particle Induced Gamma Ray Emission), PIXE (Particle Induced X-Ray Emission) and RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) analysis of gold and silver coins, glass.

La mise en service de l'accélérateur AGLAE (Accélérateur Grand Louvre d'Analyse Élémentaire) à la fin des années 1980 a largement contribué à la popularité des méthodes d'analyse par faisceau d'ions (communément désignées par le sigle IBA pour « Ion Beam Analysis ») pour l'étude des matériaux du patrimoine culturel (fig. 1). Ces méthodes possèdent en effet un ensemble de qualités qu'aucune autre méthode analytique prise séparément ne réunit et en particulier leur caractère non-destructif. Un développement technique majeur opéré sur AGLAE a conforté ce caractère, le faisceau extrait à l'air, qui permet l'analyse directe sans contact (donc totalement non-invasive) d'objets d'art ou d'archéologie de toute taille ou forme, sans prélèvement ni préparation. Fort de ce potentiel exceptionnel, le C2RMF a pris l'initiative de créer un réseau européen d'institutions de recherche pour promouvoir l'utilisation des méthodes IBA dans ce domaine de recherche et dans le cadre de l'action COST G1, lancée en 1995.

Généralités sur les techniques IBA et leur place dans l'étude des œuvres du patrimoine

Il nous paraît utile de décrire brièvement le principe et les qualités des techniques IBA pour le lecteur habituel de cette revue, souvent peu familier des concepts physiques à la base de ces techniques¹.

Compte tenu du caractère précieux et souvent unique des œuvres d'art ou d'archéologie, les méthodes d'analyse ne nécessitant pas de prélèvement ou exigeant seulement des micro-prélèvements sont tout naturellement privilégiées. Les méthodes IBA utilisant des faisceaux d'ions produits par des accélérateurs de particules répondent parfaitement à ce critère. Ces méthodes, dérivées de la physique nucléaire, ont d'abord été appliquées à la science des matériaux, puis à de nombreuses autres disciplines. Elles sont basées sur l'interaction de nature atomique ou nucléaire entre les ions incidents et les atomes constitutifs des matériaux, et la détection des produits de l'interaction (photons ou ions secondaires). Trois techniques principales sont utilisées : l'émission X induite par particules chargées qui sont le plus souvent des protons (PIXE), la spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford (RBS) et l'analyse par réactions nucléaires (NRA), dont une variante

Jean-Claude Dran, directeur de recherche honoraire au CNRS, affecté au C2RMF de 1995 à 2003 (jean-claude.dran@orange.fr).
Thomas Calligaro, ingénieur de recherche, C2RMF (thomas.calligaro@culture.gouv.fr)

est dénommée PIGE (émission gamma induite par particules chargées). Dans les trois cas, l'énergie de la particule détectée (photon X ou gamma, particule chargée rétrodiffusée proton ou ion hélium) est caractéristique de l'atome-cible. Ces méthodes sont complémentaires, car le PIXE qui permet l'analyse de tous les éléments du sodium à l'uranium, est surtout sensible aux éléments lourds ou de masse intermédiaire, tandis qu'au contraire, le PIGE permet de doser les éléments légers tels que carbone, azote, oxygène, fluor. La méthode RBS quant à elle est bien adaptée au dosage des éléments lourds, mais avec une sensibilité bien moindre que le PIXE. Elle offre cependant par rapport à ce dernier un précieux avantage, celui de fournir une information sur la distribution de l'atome-cible en profondeur, car l'énergie de rétrodiffusion dépend de la localisation de cet atome, du fait de la perte d'énergie dans le matériau que l'on sait calculer avec une bonne précision. La situation idéale serait évidemment d'enregistrer simultanément les trois signaux produits par l'interaction du faisceau avec la cible, ce qui est rarement le cas. En effet, si le PIXE et le PIGE sont souvent associés en utilisant un tir unique de protons, la méthode RBS avec ce type de faisceau est peu performante, car elle est peu discriminante pour les éléments lourds ou de masse intermédiaire et a une faible résolution en profondeur. Pour y remédier, on procède à deux étapes d'analyse, une première avec des protons pour le PIXE-PIGE et une seconde avec des ions hélium pour le RBS.

Outre ces trois méthodes principales, deux méthodes annexes sont quelquefois employées.

La méthode IBIL (Ion Beam Induced Luminescence) consiste à analyser avec un spectromètre optique la lumière émise sous l'impact du faisceau de protons. Associée à l'analyse élémentaire obtenue par PIXE, la méthode IBIL procure un critère supplémentaire de différenciation des matériaux, quelquefois utile. La méthode ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis), souvent associée au RBS utilisant un faisceau d'ions hélium, consiste à recueillir et classer en énergie des atomes de la cible plus légers (hydrogène ou deutérium), arrachés par le faisceau incident. Cette méthode peut fournir par exemple le profil de concentration de l'hydrogène dans la couche superficielle d'un verre hydraté.

Les principales caractéristiques des méthodes IBA sont d'être :

- non-destructives pour la plupart des matériaux, à l'exception de certains composés organiques (parchemin, papier) qui peuvent être sensibles à un échauffement ou aux dégâts d'irradiation.
- quantitatives avec une précision généralement meilleure que 5 %.
- multi-élémentaires jusqu'aux éléments légers.
- très sensibles pour au moins l'une d'entre elles, la technique PIXE, et par conséquent bien adaptée pour la détermination des éléments traces jusqu'à la partie par million (ppm).
- complémentaires et pouvant être mises en œuvre simultanément.

- mises en œuvre avec un faisceau fortement focalisé jusqu'à une taille sub-micrométrique à l'aide de lentilles électromagnétiques.

- susceptibles de fournir des informations sur la distribution spatiale des éléments en trois dimensions (profil en profondeur et répartition latérale avec une résolution pouvant atteindre le micromètre).

Il faut cependant signaler les limitations suivantes :

- l'analyse concerne la zone superficielle du matériau (jusqu'à quelques dizaines de micromètres) et peut donc être biaisée par une altération de surface (métaux corrodés, verres hydratés, par exemple).

- aucune information n'est fournie sur l'état chimique des éléments ; il s'agit d'une analyse élémentaire et non d'une analyse moléculaire. Cette limitation est la contrepartie de l'insensibilité à l'environnement des atomes, ce qui confère leur caractère hautement quantitatif à ces méthodes.

- l'analyse de matériaux isolants peut poser problème à cause de l'accumulation de charges électriques.

Les principales applications potentielles de ces méthodes dans le domaine du patrimoine sont :

- l'identification des matériaux par la simple mesure par PIXE-PIGE de leurs constituants majeurs.

- la provenance des matériaux par leur teneur en éléments traces, déterminée par PIXE, qui constitue une sorte d'empreinte digitale.

- des informations sur la technologie de fabrication par la mise en évidence d'une éventuelle structure en couche révélée par RBS.

- des indices d'altération qui peuvent se manifester par une composition différente en surface facilement visible par RBS.

Par rapport à des méthodes plus conventionnelles utilisées pour l'analyse non-destructive des œuvres d'art ou d'archéologie comme la fluorescence X, les méthodes IBA offrent donc deux avantages qui les rendent véritablement irremplaçables, la possibilité d'analyser les éléments légers au moyen du PIGE et l'information sur le profil de concentration élémentaire en surface grâce au RBS.

Spécificité d'AGLAE

Au moment du démarrage du programme Eu-ARTECH, l'accélérateur AGLAE avait déjà une quinzaine d'années d'existence au cours desquelles différents développements avaient permis d'améliorer ses performances et de mieux l'adapter à l'analyse des œuvres du patrimoine culturel².

Comme mentionné plus haut, un progrès décisif a consisté à développer un dispositif expérimental permettant l'analyse directe des objets sans prélèvement. Ceci est effectué à l'aide d'un faisceau extrait à l'air à travers une fenêtre de sortie ultra-mince. Cette fenêtre est suffisamment résistante pour supporter la pression atmosphérique et les dommages créés par le faisceau, mais assez mince pour ne pas dégrader le faisceau incident. L'œuvre est alors librement placée à quelques

millimètres en aval de cette fenêtre, dans une atmosphère d'air ou mieux d'hélium, pour minimiser l'absorption des ions.

Plusieurs dispositifs ont été développés selon le type de faisceau (macro- ou micro-) ou le type de technique utilisée (PIXE, RBS ou NRA). En outre, le choix du matériau constitutif de la fenêtre dépend de la technique analytique privilégiée, car l'interaction du faisceau et de la fenêtre peut induire un bruit de fond indésirable.

En dehors de l'évidente facilité d'opération à l'air, les principaux avantages offerts par un faisceau extrait sont :

- la possibilité de manipuler des objets de toute taille et forme.
- l'analyse d'objets fragiles pouvant souffrir d'une mise sous vide.
- une réduction notable des effets thermiques du faisceau.

L'adjonction à la ligne de faisceau extrait d'un dispositif de focalisation magnétique a permis un progrès décisif. On a pu ainsi obtenir un microfaisceau extrait permettant l'analyse directe d'objets de musée à pression atmosphérique avec une résolution spatiale considérablement accrue. En utilisant une fenêtre de sortie en nitrure de silicium (Si_3N_4), de 0,1 μm d'épaisseur, on parvient à un diamètre de faisceau d'environ 20-30 μm en plaçant l'objet à 3 mm de la fenêtre sous une atmosphère d'hélium. Une telle taille de faisceau rend désormais possible l'analyse de petits détails tels que des inclusions dans les gemmes ou des enluminures. Les capacités d'imagerie d'une véritable microsonde, c'est-à-dire l'obtention de cartographies de répartition d'éléments, ont été atteintes en balayant le faisceau avec un dispositif électromagnétique ou en déplaçant l'échantillon sous le faisceau à l'aide de moteurs pas à pas.

Activité TNA avec AGLAE : faits marquants et expériences représentatives

Le temps total de faisceau alloué à l'accès transnational a été de 232 journées de 8 heures. Le nombre total de sessions de mesures avec AGLAE s'élève à 69, la durée d'une session pouvant varier de 1 à 6 jours. Ces sessions ont été attribuées à 43 thèmes de recherche distincts. Parmi ces thèmes, 16 ont bénéficié de plusieurs sessions (jusqu'à 6 pour l'un d'entre eux) et les 27 autres d'une session unique. Le nombre d'équipes d'utilisateurs s'est élevé à 35, certaines d'entre elles étant engagées sur plusieurs thèmes.

La fraction du temps de faisceau consacré à la méthode PIXE est d'environ 75 %, la deuxième technique la plus utilisée étant le RBS. Le rôle prépondérant du PIXE découle à la fois de sa grande sensibilité qui permet l'analyse des éléments traces (d'un grand intérêt dans les études de provenance) et sa mise en œuvre facile avec la ligne de faisceau extrait d'AGLAE.

La liste des expériences réalisées révèle une extrême variété de thématiques qui impliquent l'analyse d'objets entiers (certains de grandes dimensions) ou de fragments d'objets d'art ou d'archéologie, l'étude de matériaux de laboratoire

permettant de prédire le comportement des œuvres sur le long terme et des développements méthodologiques mettant à profit le faisceau extrait d'AGLAE.

Nous décrivons ci-dessous les études qui nous paraissent les plus emblématiques de la contribution d'AGLAE à la connaissance des œuvres. Ces travaux ont généralement bénéficié de plusieurs sessions de mesures tout au long du programme Eu-ARTECH, comme celles sur les céramiques ou les métaux. Nous mentionnerons brièvement des expériences plus ponctuelles sur des matériaux rarement étudiés avec les méthodes IBA, ainsi que plusieurs travaux de nature méthodologique.

Travaux sur les céramiques

Plusieurs thèmes de recherche concernent les céramiques sous diverses formes et, tout particulièrement, les céramiques émaillées présentant des motifs peints et lustrées, c'est-à-dire recouvertes d'un film leur conférant un éclat métallique. L'équipe de G. Padeletti³, du laboratoire CNR-ISNM de Rome, a entrepris un vaste programme de recherche sur ce type de céramique, originaire du Moyen-Orient et largement répandu dans le monde méditerranéen. L'objectif de ces travaux est de mieux connaître l'évolution technique qui a conduit à la céramique lustrée de la Renaissance italienne, la majolique. Ce programme s'est étendu sur toute la durée de Eu-ARTECH (6 sessions d'une durée totale de 25 jours). La contribution d'AGLAE à cette étude a consisté en l'analyse d'un grand nombre d'objets de musées tels que des plats peints et des vases, en combinant des mesures par PIXE avec un faisceau de protons de 3 MeV et par RBS avec des ions hélium de 3 MeV. Sur chaque objet, un minimum de 20 analyses PIXE et 20 analyses RBS ont été effectuées. Le PIXE fournit la composition élémentaire du cœur de la céramique et de l'émail, permettant d'identifier les pigments utilisés pour la décoration de l'objet, tandis que le RBS révèle que les lustres présentent une succession complexe de couches et des différences de composition chimique d'un objet à l'autre.

Les travaux les plus récents ont été consacrés à un ensemble de plats peints (fig. 2) conservés dans plusieurs musées parisiens (Louvre, Petit-Palais). Ces plats ont été lustrés dans l'atelier de Giorgio Andreoli (Mastro Giorgio), un céramiste renommé de Gubbio en Ombrie, mais ont été peints par différents artistes actifs à Urbino.

Les principales conclusions de cette étude sont les suivantes :

- la nature des pigments révélée par PIXE indique que plusieurs peintres ont collaboré avec le céramiste et qu'ils utilisaient différentes palettes (fig. 3).
- RBS est la seule technique non-invasive capable de révéler la structure et la composition des couches externes de ces céramiques (fig. 4a et 4b).
- la couche lustrée d'une épaisseur de l'ordre de 100 nm contient du cuivre (Cu) et de l'argent (Ag) dans des proportions variables et sous la forme de nanoparticules métalliques

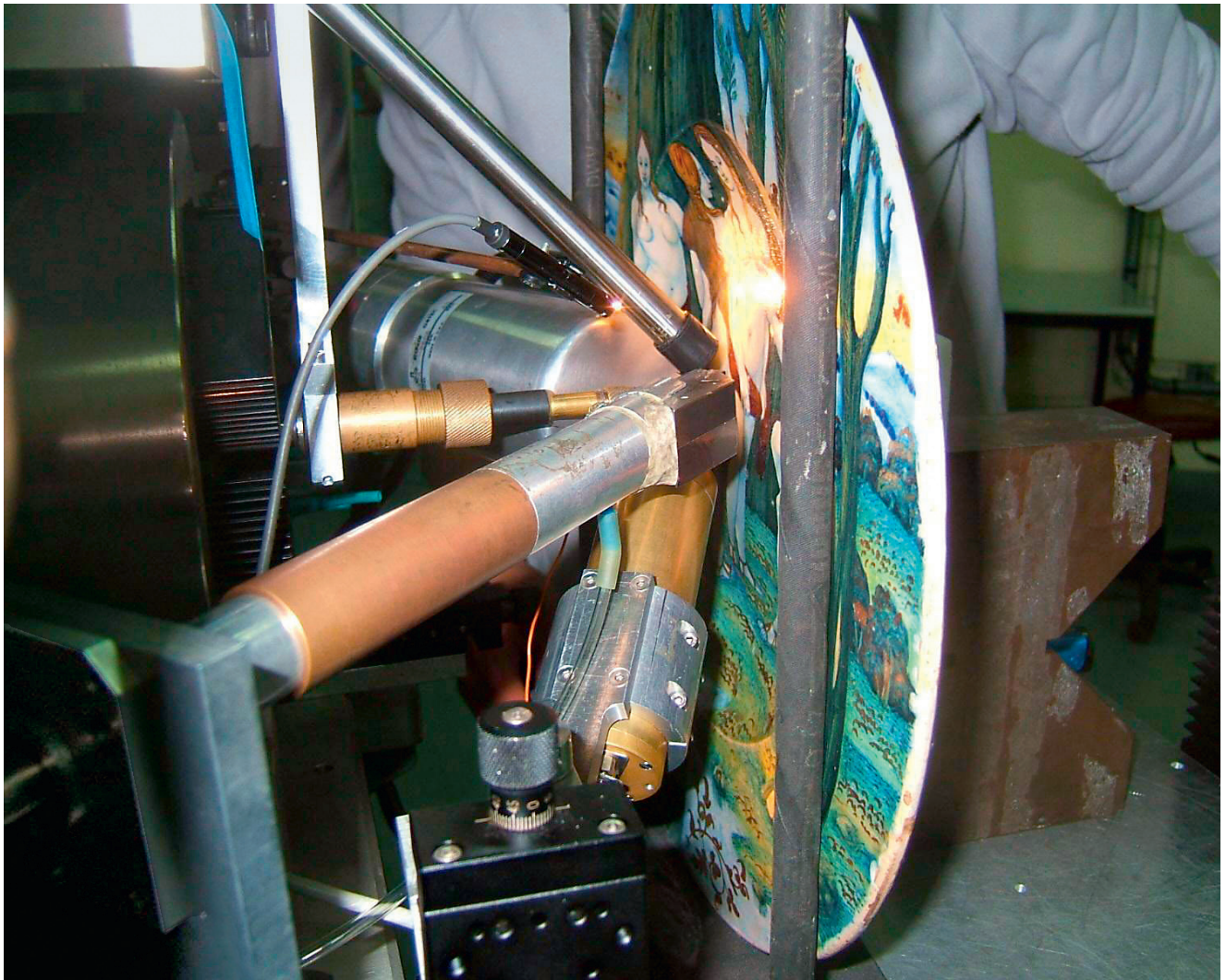


Fig. 2. Plat lustré *Le Jugement de Pâris* (musée du Petit Palais, Paris), provenant de l'atelier de Mastro Giorgio à Gubbio, en cours d'analyse sur la ligne de faisceau extrait d'AGLAE. © J.-C. Dran.

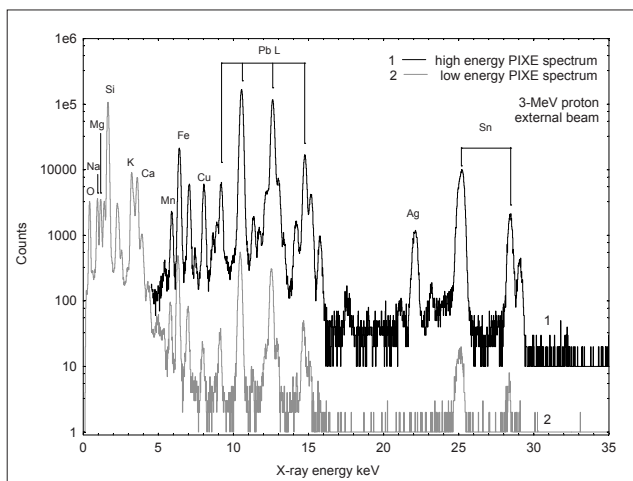


Fig. 3. Spectres PIXE obtenus avec l'objet de la figure 2 sous l'impact d'un faisceau de protons de 3 MeV et enregistrés par les détecteurs de rayons X de basse et haute énergies. Le spectre de haute énergie révèle la présence de plomb (constituant de la glaçure), d'étain (opacifiant) et d'argent (constituant du lustre).

comme le montrent des observations en microscopie électronique à transmission effectuées sur des micro-prélèvements. La couleur rouge ou or est associée à la présence majoritaire de Cu ou de Ag.

- au-dessus de la couche de lustre se trouve dans tous les cas une couche de 100 nm environ sans métal colorant.
- toutes les couches de lustre et les couches supérieures sans métal sont plus ou moins appauvries en plomb par rapport aux glaçures sous-jacentes.
- après 1527, la technique de l'atelier semble avoir évolué vers l'utilisation de pâtes de lustrage contenant uniquement un composé de métal (argent ou cuivre), éventuellement appliquées successivement.

La combinaison PIXE-RBS a également été utilisée par A. Polvorinos del Rio⁴, un archéologue de l'Université de Séville en Espagne, pour son étude de tessons de céramiques lustrées conservés dans plusieurs musées espagnols et couvrant des périodes allant du XIII^e au XVIII^e siècle. L'objectif est de différencier les lieux de production et d'illustrer l'évolution de la technologie de fabrication du lustre. L'analyse par PIXE indique une composition assez uniforme du cœur de la

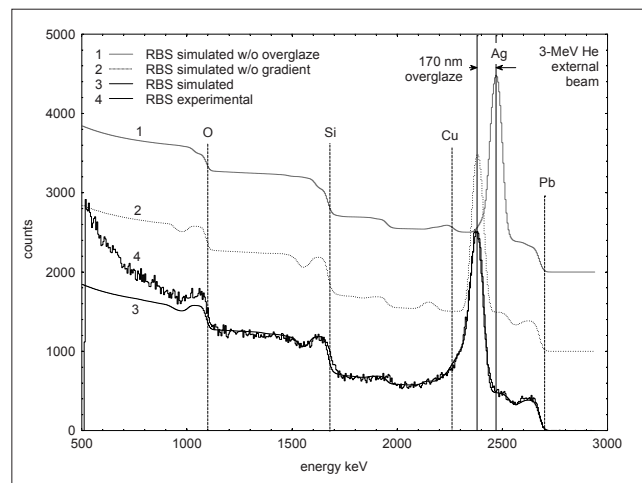


Fig. 4a. Spectre RBS obtenu sur la même zone que celle de la figure 2 avec un faisceau d'ions hélium de 3 MeV, et spectres simulés successifs à partir desquels la structure multi-couches de la glaçure représentée sur la figure 3b a pu être déduite.

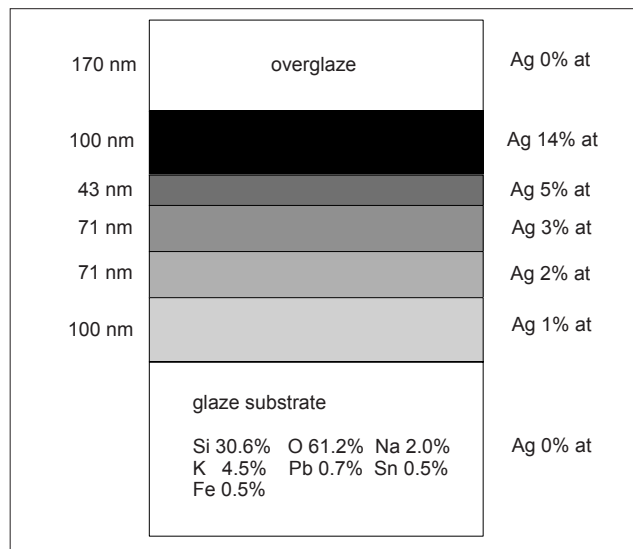


Fig. 4b. Structure multi-couches déduite de la simulation.

céramique des différents tessons. L'émail blanc contient principalement du potassium (K), du plomb (Pb) et de l'étain (Sn), tandis que l'émail bleu contient deux pigments distincts à base de cobalt (Co), contenant en outre du zinc (Zn) pour les objets les plus anciens, et du zinc et du nickel (Ni) pour les plus récents. Les mesures de RBS permettent de déterminer comme précédemment la structure du lustre et d'évaluer le degré d'altération de l'émail. Elles révèlent en outre l'absence de la couche externe sans métal colorant mise en évidence sur les majoliques italiennes.

Parmi les autres études sur les céramiques, citons celle de F. Voigt de l'Université Humboldt de Berlin sur des carreaux persans de la seconde moitié du XIX^e siècle. Une session a été consacrée à l'étude de carreaux de collections françaises (musée des Beaux-Arts de Lyon et musée du Louvre)⁵. La nature des matériaux constitutifs et en particulier celle des pigments a été déterminée par PIXE/PIGE, et indique une grande homogénéité de composition propre à l'un des principaux ateliers actifs à cette époque, à Téhéran.

Travaux sur les métaux

L'équipe de B. Constantinescu de l'Institut de Physique Nucléaire de Bucarest a effectué une campagne de mesures PIXE sur un ensemble d'objets archéologiques en or conservés au Musée national d'Histoire de la Roumanie et à l'Institut d'archéologie de Bucarest (objets de l'Âge du Bronze et pièces de monnaie grecques et daces (dénommées Kosons)⁶. Les analyses ont été effectuées sur de petits fragments extraits de ces objets ainsi que sur des fragments de pépites de plusieurs mines de Transylvanie pour vérifier si les objets étaient en or local.

Les principales observations ont été les suivantes :

- de l'étain (Sn) a été détecté comme élément trace dans tous les Kosons sans monogramme ; dans un échantillon, une concentration locale très élevée de Sn a été trouvée, ce qui suggère la présence d'un grain de cassitérite (SnO₂) probablement lié à l'or alluvial.

- aucun élément trace significatif n'a été détecté dans les Kosons avec monogramme et les pièces émises par les colonies grecques sur la côte de la mer Noire, ce qui suggère que de l'or très raffiné a été utilisé pour les fabriquer.

- les résultats précédents suggèrent que les deux types de Kosons (avec et sans monogramme) diffèrent non seulement dans leur apparence, mais ont été fabriqués à partir de sources d'or différentes et/ou selon des technologies différentes.

- Sn a également été détecté dans un fragment extrait d'un bracelet de Transylvanie datant de l'Âge du Bronze et dans un fragment d'un disque datant du début de l'Âge du Fer trouvé en Olténie, ce qui suggère que de l'or alluvionnaire a été très probablement utilisé.

- le tellure (Te) a été trouvé dans plusieurs échantillons géologiques, ce qui fait de cet élément une caractéristique de l'or de Transylvanie.

- parmi les échantillons minéralogiques contenant de l'or, des alliages naturels d'or et d'argent ont été trouvés, avec un rapport Au/Ag différent d'une mine à l'autre et parfois une petite quantité de Cu. Ces résultats peuvent être utilisés pour l'attribution/authentification des objets très anciens fabriqués à partir de l'or brut de Transylvanie.

Dans le cadre d'une étude sur les meubles de style Boule de différentes époques, l'équipe de R. Schwarz du Musée national de Bavière, a effectué des analyses par PIXE-PIGE sur une vingtaine de composants métalliques d'objets ou de fragments, allant de matériaux historiques utilisés au XVII^e siècle jusqu'à des matériaux de restauration. L'objectif

était de différencier les fournisseurs d'alliages métalliques à base de cuivre et d'étain et de pouvoir attribuer les objets à divers ateliers d'ébénisterie. Le meuble étudié avec AGLAE est ainsi attribué à l'atelier de Johann Puch Wieser, actif à Munich au cours du XVII^e siècle.

Deux sessions de mesures ont été allouées au projet d'étude de M. Schreiner de l'Académie des Beaux-Arts de Vienne en Autriche sur une grande collection de pièces de monnaie d'argent ottomanes provenant de l'une des plus importantes collections de pièces jamais trouvées le Trésor de Beçin⁷. Environ 200 fragments de pièces, préalablement étudiés par SEM-EDX et XRF, ont été soumis à l'analyse PIXE-PIGE pour évaluer leur teneur en éléments traces et déterminer la provenance du minerai utilisé pour la fabrication des pièces.

Aucune variation significative n'a été observée sur la teneur en argent des pièces frappées durant les différents règnes des sultans, comme dans l'ordre chronologique : Murad III 92,2 %, Mehmed III 92,5 % et Ahmed I 91,4 %.

Les éléments suivants mineurs et traces ont également été détectés : or (Au), plomb (Pb), bismuth (Bi), fer (Fe), nickel (Ni), zinc (Zn), arsenic (As), mercure (Hg), étain (Sn) et antimoine (Sb), dont certains avaient échappé aux techniques antérieures. Des différences ont été trouvées pour les concentrations de Pb, Zn et Fe (impuretés bien connues de l'argent), ainsi que pour Au et Bi. Le traitement statistique des teneurs en Bi, Pb et Au indique d'une part un approvisionnement local en minerai d'argent et d'autre part l'intervention de cinq ateliers de monnayage distincts.

Travaux sur les verres et les émaux

Le groupe dirigé par A. Pires de Matos du département de Conservation de l'Université de Lisbonne a effectué une campagne de mesures par PIXE/PIGE sur un grand nombre d'échantillons de verres archéologiques provenant du monastère de Coimbra au Portugal et comprenant des tessons et des tiges de verre⁸. Les tessons sont tous en verre filigrané consistant en un verre transparent décoré avec des fils de verre blanc opaque pour former différents motifs, tandis que les tiges de verre constituent le matériau de décoration. Cette technique de filigrane, originaire de Venise, s'est répandue dans plusieurs sites de production, sous l'appellation « verre façon de Venise » de telle sorte que l'examen stylistique ne permet pas de reconnaître la provenance des objets. L'objectif de cette étude était d'abord de comparer la composition du verre des tiges à celle du filigrane des tessons, puis de comparer celui-ci au filigrane « façon de Venise » d'Anvers et d'autres centres verriers, ainsi qu'avec le véritable verre de Venise.

Les principales conclusions sont les suivantes :

- les échantillons de verre analysés (transparent et blanc) sont tous constitués de silicate de sodium.
- la composition chimique du verre transparent est similaire dans les tessons et les tiges.

- le verre blanc contient du plomb et de l'étain, ce dernier élément faisant office d'opacifiant.

- la composition du verre blanc est différente dans les tessons et dans les tiges.

- ces verres filigranés n'ont pas été fabriqués à Venise, mais sont des verres « façon de Venise ».

Un ciboire médiéval a fait l'objet d'analyses PIXE-PIGE par une équipe du British Museum afin d'apporter un nouvel éclairage sur son âge, sa fabrication et son histoire. D'un point de vue stylistique, ce ciboire ressemble aux émaux de Limoges des XI^e et XII^e siècles. Les principaux éléments de décoration sont des émaux, des perles de couleur turquoise et des cabochons de verre. Les émaux, sauf ceux de couleur rouge, sont constitués de verre de silicate sodo-calcique avec très peu de magnésium et de potassium (<1 % en poids d'oxydes à eux deux). La présence d'antimoine indique l'utilisation de l'antimoniate de calcium comme agent opacifiant. Les émaux rouges contiennent plus d'oxydes de magnésium et de potassium (2,2 % en poids et 1,1 % en poids, respectivement) et des traces d'oxydes d'étain et d'antimoine. Cinq d'entre eux contiennent environ 5 % en poids d'oxyde de fer (Fe₂O₃) et 1,5 % en poids d'oxyde de cuivre CuO. Par conséquent, des cristaux d'oxyde de fer peuvent constituer la phase responsable de la couleur. Les perles de couleur turquoise fixées sur le ciboire sont composées d'un verre au plomb avec un opacifiant à base d'étain et contenant environ 2,5 % en poids des deux oxydes de magnésium et de potassium, ainsi qu'une quantité importante d'oxyde de sodium. Ces observations indiquent l'utilisation d'une cendre végétale halophile⁹ comme source des éléments alcalins du verre. Les cabochons de verre sont constitués de verre translucide de silicate sodo-calcique. On a pu noter de légères variations dans leur composition, avec la constitution de deux groupes distincts résultant de leur fabrication à partir de différentes matières premières comme des cendres végétales ou de la soude minérale. On observe des similitudes de composition avec les ciboires conservés au Louvre, sans pour autant affirmer une origine commune. Il est plus probable qu'elles résultent d'une technologie commune à de nombreux ateliers médiévaux.

Travaux sur les pierres et gemmes

L'étude d'un grand ensemble de bijoux médiévaux (fibules, plaques, boucles d'oreilles, etc.) a été entreprise par R. Gebhard et ses collègues de la collection archéologique d'État de Bavière, en collaboration avec l'un des auteurs (T. Calligaro) (voir figure 1 de l'article de J.-L. Boutaine dans ce volume). Sa principale finalité était la détermination de la provenance des grenats incrustés dans les bijoux. Deux sessions ont été allouées à ce projet qui a impliqué un corpus de près de cent objets, contenant plus de 1 300 grenats, provenant d'Allemagne du Sud et datant du V^e au VII^e siècle.

Le PIXE a été la principale technique analytique employée pour caractériser les grenats qui sont composés d'éléments

légers (aluminosilicate de magnésium) contenant des traces d'yttrium, de cuivre et de zinc. Les grenats ont une composition similaire à celle des grenats trouvés dans les bijoux médiévaux de collections françaises précédemment étudiés¹⁰. Cinq groupes de grenats peuvent être distingués, trois ayant une origine asiatique (Inde ou Sri Lanka), le quatrième venant de Bohême et le dernier d'une source non encore déterminée. D'autres incrustations ont été identifiées : perles de corail, mica muscovite et verres de différentes couleurs.

L'analyse d'inclusions radioactives dans les grenats a également été effectuée en mode microsonde (micro-cartographie élémentaire) et permet de les dater au précambrien (comme les grenats du trésor de Saint-Denis), un critère supplémentaire de leur provenance.

Travaux divers

Parmi les autres travaux, deux catégories doivent être mentionnées, celle de matériaux rarement étudiés avec les techniques IBA et celle correspondant à des développements de méthodes analytiques.

Dans la première catégorie, on trouve une étude concernant l'analyse élémentaire par micro-PIXE des constituants inorganiques du vernis de violons historiques, longtemps considéré comme responsable de leur sonorité exceptionnelle¹¹. Une autre étude a été consacrée à l'analyse des matériaux d'emballage de collections botaniques ayant subi un traitement insecticide avec des produits potentiellement toxiques à base d'arsenic ou de mercure¹².

Dans la catégorie des travaux liés à des développements méthodologiques, on relève trois thèmes de recherche : l'analyse PIXE en 3D, l'étude de la corrosion de métaux suivie en temps réel et la constitution d'une base de données sur la luminescence de pigments de peinture. Deux équipes ont ainsi entrepris d'élargir les performances analytiques de la méthode PIXE, en tentant d'extraire une information sur la distribution des éléments en profondeur, information difficilement accessible par le PIXE classique. Pour atteindre ce but, ils ont utilisé un dispositif de rayons X par polycapillaires déjà employés pour des analyses par fluorescence X sur les lignes de rayonnement synchrotron¹³. Cette optique permet de sélectionner à différentes profondeurs dans le matériau la zone émettrice du signal PIXE. Ces essais ont certes démontré qu'il était possible d'obtenir un profil de concentration par PIXE, mais au prix d'un temps de mesure extrêmement long et avec une résolution en profondeur médiocre, de sorte que cette approche ne saurait remplacer l'usage du RBS.

L'étude sur la corrosion concerne le projet de recherche de A. Adriaens (Université de Gand, Belgique) et M. Dowsett (Université de Warwick, UK). Ces chercheurs ont mis au point une méthode de suivi *in situ* de la corrosion, basée sur une cellule électrochimique déjà testée sur des lignes de rayonnement synchrotron¹⁴. La cellule a été adaptée aux contraintes de l'analyse par faisceau d'ions (épaisseur minimale de la fenêtre d'entrée) à l'aide d'une membrane ultra-mince en

nitride de silicium (Si_3N_4) (de 0,1 μm d'épaisseur) qui permet les mesures par PIXE avec des protons et même RBS avec des ions d'hélium. Ce dispositif donne la possibilité de suivre en continu la corrosion d'éprouvettes de divers alliages à base de cuivre dans un environnement soit gazeux (vapeurs d'acides), soit aqueux (carboxylate de sodium comme électrolyte). Ces expériences ont livré des informations complémentaires à celles précédemment obtenues par les techniques disponibles sur les lignes de rayonnement synchrotron (diffraction et absorption des rayons X). Ceci constitue une application remarquable du faisceau extrait d'AGLAE qui permet ainsi l'étude en temps réel de la cinétique de l'altération des matériaux.

A. Quaranta de l'Université de Trente en Italie a entrepris de constituer une base de données sur la luminescence (IBIL) de pigments induite par le faisceau de protons¹⁵. Il a enregistré pour chaque pigment le spectre IBIL du matériau pur, du pigment mélangé avec un liant ou recouvert d'un vernis pour se rapprocher des conditions prévalant sur un tableau. L'objectif est d'utiliser le signal IBIL comme la signature du pigment, permettant son identification beaucoup plus rapide que par l'analyse élémentaire par PIXE, car pour la majorité des pigments le signal IBIL est beaucoup plus intense que le signal PIXE. La présence de liant affecte la forme du spectre et, dans certains cas, produit un léger décalage des bandes principales. Cependant, le spectre caractéristique de chaque pigment reste facilement reconnaissable. Cette étude a révélé l'intérêt d'associer la méthode IBIL au PIXE et a conduit à sa mise en œuvre systématique sur la ligne de faisceau extrait d'AGLAE.

Conclusion

L'accès transnational à AGLAE qui constituait l'une des deux opérations les plus novatrices du programme Eu-ARTECH a donc été une pleine réussite, comme le montrent la variété des thèmes de recherche, la diversité des utilisateurs et le grand nombre de publications qui en sont issues. Ce succès est dû à la richesse d'informations fournies par l'analyse élémentaire des matériaux, obtenues par les techniques totalement non-invasives disponibles sur AGLAE et en particulier par la combinaison PIXE et RBS, seule approche analytique permettant de décrypter la structure complexe des couches externes de matériaux comme les céramiques lustrées. En retour, certaines demandes des utilisateurs ont suscité des développements spécifiques susceptibles d'augmenter les performances d'AGLAE. Cette activité a ouvert la voie à des opérations similaires sur des installations encore plus imposantes qu'AGLAE, comme les sources de rayonnement synchrotron, dans le cadre des programmes européens qui ont succédé à Eu-ARTECH. Le succès de l'opération doit être mis surtout au crédit de l'équipe AGLAE, qui l'a rendu possible par sa compétence professionnelle et son total dévouement. Le rôle crucial de Joseph Salomon à la tête de l'équipe doit être particulièrement souligné. Sa disparition soudaine et prématurée en février 2009 est profondément déplorée.

Notes

1. Pour plus d'information sur les techniques d'analyse par faisceau d'ions, se référer à l'ouvrage collectif « Ion Beam Analysis Fundamentals and Applications », Ed. M. Nastasi, J.W. Mayer et Y. Wang. CRC Press 2015, dans lequel le chapitre 13 « Art and archaeology applications » p. 267-307, a comme auteurs T. Calligaro et J.-C. Dran.

2. Calligaro T. *et al.*, 2001; Dran J.-C. *et al.*, 2004; Salomon J. *et al.*, 2008a.

3. Padeletti G., Fermo P., 2004 ; Padeletti G. *et al.*, 2006 ; Padeletti G. *et al.*, 2010.

4. Polvorinos del Rio A. *et al.*, 2006.

5. Reiche I. *et al.*, 2009.

6. Bugoi R. *et al.*, 2008 ; Constantinescu B. *et al.*, 2008.

7. Rodrigues M. *et al.*, 2011.

8. Lima A. *et al.*, 2012.

9. Cendres issues de plantes poussant sur des terrains imprégnés de sel et par conséquent riches en éléments minéraux.

10. Calligaro T., Perrin P., Vallet F., Poirot J.-P., « Contribution à l'étude des grenats mérovingiens (Basilique de Saint-Denis et autres collections du musée d'Archéologie nationale, diverses collections publiques et objets de fouilles récentes) : Nouvelles analyses gemmologiques et géochimiques effectuées au Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France », *Bulletin Musée des Antiquités Nationales* (St-Germain-en-Laye), 2006, vol. 38, p. 111-144.

11. Von Boehlen A. *et al.*, 2007.

12. Pureval V. *et al.*, 2008.

13. Kanngiesser B. *et al.*, 2007.

14. Dowsett M. *et al.*, 2009.

15. Quaranta A. *et al.*, 2007.

Bibliographie

Bugoi R., Cojocar V., Constantinescu B., Calligaro T., Pichon L., Röhrs S., Salomon J., 2008, "Compositional studies on Transylvanian gold nuggets: Advantages and limitations of PIXE-PIGE analysis", *Nucl. Instr. Meth. B 266*, p. 2316-2319.

Calligaro T., Dran J.-C., Dubus M., Moignard B., Pichon L., Salomon J., Walter P., 2001, « Les objets de musée sous le projecteur d'AGLAE », *Technè* n° 13-14, p. 41-48.

Constantinescu B., Bugoi R., Cojocar V., Radtke M., Calligaro T., Salomon J., Pichon L., Röhrs S., Ceccato D., Oberländer-Târnoaveanu E., 2008, "Micro-SR-XRF and micro-PIXE studies for archaeological gold identification – The case of Carpathian (Transylvanian) gold and of Dacian bracelets", *Nucl. Instr. Meth. B 266*, p. 2325-2328.

Dowsett M., Adriaens A., Schotte B., Jones G., Bouchenoire L., 2009, "In-situ spectroelectrochemical study of the growth process of a lead decanoate coating as corrosion inhibitor for lead surfaces", *Surface and Interface Analysis* 41, p. 565-572.

Dran J.-C., 1997, « Des accélérateurs en archéométrie : les homologues européens d'AGLAE », *Technè* n° 6, p. 117-122.

Dran J.-C., Salomon J., Calligaro T., Walter W., 2004, "Ion beam analysis of art works: 14 years of use in the Louvre", *Nucl. Instr. and Meth. B 219-220*, p. 7-15.

Kanngiesser B., Karydas A.G., Schutz R., Sokaras D., Reiche I., Roehrs S., Pichon L., Salomon J., 2007, "3D Micro-PIXE at atmospheric pressure: A new tool for the investigation of art and archaeological objects", *Nucl. Instr. and Meth. B 264*, p. 383-388.

Lima A., Medici T., Pires de Matos A., Verità M., 2012, "Chemical analysis of 17th century Millefiori glasses excavated in the Monastery of Sta. Clara-a-Velha, Portugal: comparison with Venetian and façon-de-Venise", *Production. J. Archaeo. Sci.* 39, p. 1238-1248.

Mathis F., Salomon J., Moignard B., Pichon L., Aucouturier M., Dran J.-C., 2004, "Real time RBS study of Cu-Sn alloy thermal oxidation by means of a $^4\text{He}^{2+}$ external micro-beam", *Nucl. Instr. and Meth. B 226*, p. 147-152.

Padeletti G., Fermo P., 2004, "Beauty and technology of lustre decorated majolicas", *Technè* n° 20, p. 36-44.

Padeletti G., Ingo G. M., Bouquillon A., Pages-Camagna S., Aucouturier M., Roehrs S., Fermo P., 2006, "First time observation of Mastro Giorgio's masterpieces by means of non-destructive techniques", *Appl. Phys. A 83*, p. 475-483.

Padeletti G., Fermo P., Bouquillon A., Aucouturier M., Barbe F., 2010, "A new light on a first example of lustre

majolica in Italy", *Appl Phys A 100*, p. 747-761.

Polvorinos del Rio A., Castaing J., Aucouturier M., 2006, "Metallic nanoparticles in lustre glazed ceramics from the 15th century in Seville studied by PIXE and RBS", *Nucl. Instr. and Meth. B 249*, p. 596-600.

Pureval V., Colston B., Röhrs S., 2008, "Developing a simple screening method for the identification of historic biocide residues on herbarium material in museum collections", *X-ray Spectroscopy* 37, p. 137-141.

Quaranta A., Salomon J., Dran J.-C., Tonezzer M., Della Mea G., 2007, "Ion Beam Induced Luminescence on painting pigments", *Nucl. Instr. Meth. B 254*, p. 289.

Reiche I., Röhrs S., Salomon J., Kanngiesser B., Höhn Y., Malzer W., Voigt F., 2009, "Development of a non-destructive method for underglaze painted tiles – demonstrated by the analysis of Persian objects from the nineteenth century", *Anal Bioanal Chem* 393, p. 1025-1041.

Rodrigues M., Schreiner M., Melcher M., Guerra M., Salomon J., Radtke M., Alram M., Schindel N., 2011, "Characterization of the silver coins of the Hoard of Beçin by X-ray based methods", *Nucl. Instr. and Meth. B 269*, p. 3041-3045.

Salomon J., Dran J.-C., Guillou T., Moignard B., Pichon L., Walter P., Mathis F., 2008a, "Present and future role of Ion Beam Analysis in the study of cultural heritage materials: the example of the AGLAE facility", *Nucl. Instr. Meth. B 266*, p. 2273-2278.

Salomon J., Dran J.-C., Guillou T., Moignard B., Pichon L., Walter P., Mathis F., 2008b, "Ion-beam analysis for cultural heritage on the AGLAE facility: impact of PIXE/RBS combination", *Appl. Phys. A 92*, p. 43-50.

Von Boehlen A., Roehrs S., Salomon J., 2007, "Spatial resolved element analysis of historical violin varnishes using μPIXE ", *Anal. and Bioanal. Chem.* 387, p. 781-790.