Analyse par fluorescence des rayons X portable : quantification, imagerie, où en est-on ?

Thomas Calligaro[1,2,3], Manon Castelle[4, 5], Matthieu Lebon[6], Guilhem Mauran[6]

[1]Centre de recherche et de restauration des musées de France, C2RMF, Palais du Louvre – Porte des Lions, 14 Quai François Mitterrand, 75001 Paris, France

[2]UMR8247, Chimie ParisTech-CNRS, Institut de Recherche de Chimie Paris, PSL Research University, 75005 Paris, France

[3]Fédération de recherche NewAGLAE, FR3506 CNRS / Ministère de la Culture / UPMC, Palais du Louvre, 75001 Paris, France

[4] Laboratoire DYPAC, UVSQ, 47 boulevard Vauban 78280 Guyancourt, France

[5] LAPA-IRAMAT, NIMBE, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, CEA Saclay, 91191 Gif sur Yvette, France

[6] Histoire Naturelle de l'Homme Préhistorique (HNHP), UMR 7194 – Museum National d'Histoire Naturelle CNRS – UPVD, Association Sorbonne Universités, Musée de l'Homme, 17 Place du Trocadéro, 75116 Paris, France

1 Etat de l'art en p-XRF

Le présent chapitre fait le point sur l'analyse par fluorescence de rayons X (XRF) à l'aide d'instruments portables (p-XRF). Du fait de ses nombreux avantages, notamment des performances analytiques attractives combinées à une apparente facilité de mise en œuvre, cette méthode s'est rapidement répandue dans le milieu de l'archéométrie. Cependant, la qualité très hétérogène des mesures obtenues fait aujourd'hui débat. En réponse, cette communauté a développé des solutions pour améliorer et mieux contrôler la qualité des résultats. D'un autre côté, les méthodes basées sur

l'imagerie de rayons X développées auprès des grands instruments ont été transposées dans les laboratoires et sont aujourd'hui implémentées dans les instruments portables. La cartographie élémentaire par XRF par exemple, obtenue par balayage du faisceau de rayons X sur une large surface des objets constitue une évolution importante de la technique ; cette nouvelle imagerie par rayons X permet d'appréhender l'hétérogénéité des objets et de restituer toute leur complexité et richesse informative.

L'intérêt de l'analyse par XRF en archéométrie n'est plus à démontrer : elle permet de déterminer sans contact et sans dommage la composition des matériaux pour une large gamme d'éléments chimiques avec une sensibilité appréciable, c'est-à-dire une capacité à mesurer des faibles teneurs et, en principe, une bonne précision, à savoir une faible erreur sur les concentrations relevées [1-3]. Sa mise en œuvre à l'aide d'instruments portables du commerce s'est considérablement répandue au cours de ces dernières années [4-6]. Le succès de la technique p-XRF s'explique du fait que ces équipements, combinant un générateur de rayons X miniature et un détecteur à refroidissement électrique dans une géométrie compacte avec un faible poids ($<$2 kg), permettent d'effectuer rapidement des analyses sur site avec une autonomie d'une journée, pour un investissement modéré (20 à 50 k€). Cette souplesse permet non seulement de caractériser un grand nombre d'échantillons, mais aussi de pratiquer des mesures *in situ*, lorsque le déplacement des objets au laboratoire n'est pas possible. La radiographie d'un instrument p-XRF (ELIO XGLab/Bruker), révèle les principaux éléments constitutifs : le tube, le détecteur et le système de pointage intégrés dans un espace très réduit (fig. 1). Les performances des instruments p-XRF restent toutefois en retrait par rapport aux instruments XRF de laboratoire. Leur faible résolution spatiale notamment (zone analysée mesurant de 3 à 6 mm) ne permet pas d'analyser des détails fins comme des décors d'objets. D'autre part, le flou sur leur mise en œuvre questionne la qualité des analyses effectuées, au point que la communauté archéométrique s'interroge sur la valeur des résultats, toujours plus nombreux, qui sont publiés [7-10]. Ces critiques ont d'ailleurs motivé l'inter-comparaison des performances de ces instruments [11]. Ce chapitre s'attache à expliquer pourquoi les concentrations relevées par l'appareil sont parfois erronées et propose des solutions alternatives et vérifiables pour calculer les concentrations à partir des spectres.

De nouveaux instruments p-XRF ont été spécifiquement conçus pour répondre aux contraintes de l'archéométrie et s'affranchir des limitations des équipements destinés à un usage industriel. Ils offrent notamment une taille de faisceau réduite à 1 millimètre ou moins, et surtout n'imposent pas un contact avec la cible, rédhibitoire sur les objets aux formes complexes ou fragiles, en maintenant une distance de travail de l'ordre du centimètre. Avec une telle géométrie, le positionnement précis de la zone analysée requiert un pointage à l'aide de lasers et d'une caméra.

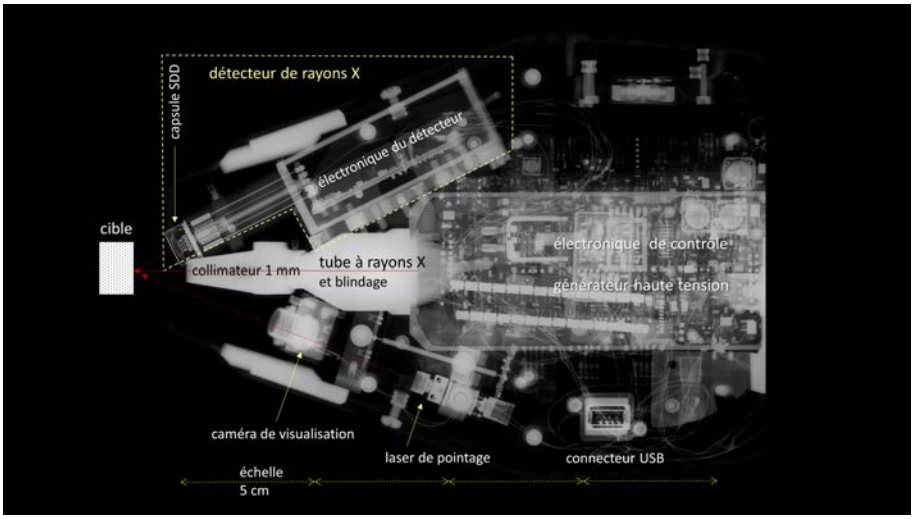


FIGURE 1 – Radiographie d'un appareil p-XRF (ELIO XGLab/Bruker). On distingue le détecteur de type SDD et le tube à rayons X en ligne miniature avec son collimateur de 1 mm, le pointeur laser et la caméra. La tête de mesure pèse 1.9 kg. © T. Calligaro, C2RMF

De même, le montage d'instrument p-XRF sur un une platine motorisée permet, en déplaçant la tête de mesure devant l'objet, d'acquérir des cartographies élémentaires sur une surface de plusieurs dizaines de cm de côté [12-14]. L'image est constituée de centaines de milliers de points de mesure XRF espacés de 0.1 à 1 millimètre, chacun acquis en une fraction de seconde. Cela a été rendu possible par les progrès des générateurs de rayons X, en particulier l'introduction d'optiques de focalisation de rayons X poly-capillaires, mais surtout par l'amélioration de l'efficacité et la rapidité des détecteurs de rayons X qui sont aujourd'hui capables d'acquérir dans un temps très bref un spectre XRF exploitable. Cette technique, baptisée MA-XRF pour « scanning macro-XRF » délivre des cartes de répartition d'éléments très informatives, qui permettent par exemple de séparer les contributions de la polychromie de son substrat ou, du fait que l'intégralité de la cible est analysée, de mettre en évidence des détails inattendus. Elle rencontre un vif succès dans l'étude des peintures de chevalet, car elle permet de révéler les compositions sous-jacentes et fournit, par la signature élémentaire des pigments, une sorte de radiographie en couleurs. Pour les objets archéologiques, la profondeur de pénétration des rayons X permet d'imager des matériaux recouverts par des couches d'altération ou de restauration, comme par exemple les yeux en or et argent du Jupiter de Bavay aujourd'hui enfouis sous une couche de corrosion (fig. 2 et 3). Les instruments p-XRF et MA-XRF sont aujourd'hui regroupés dans des pools d'instruments transportables partagés au niveau national, comme la plate-forme EquipEx PATRIMEX [15] ou encore au niveau international, le laboratoire mobile MOLAB du programme européen IPERION-CH [16]. Pour illustrer les progrès de la technique p-XRF et alerter les utilisateurs sur les limites de sa mise en œuvre et leurs conseiller des solutions pour une analyse p-XRF plus fiable, deux domaines d'applications seront pris en exemple : l'analyse des alliages à base de cuivre et la caractérisation *in situ* des pigments préhistoriques.



FIGURE 2 – Imagerie XRF d'un bronze romain à l'aide d'un instrument MA-XRF portable développé au C2RMF. Bronze représentant Jupiter, site archéologique de Bavay, Nord-Pas-de-Calais. © T. Calligaro, C2RMF

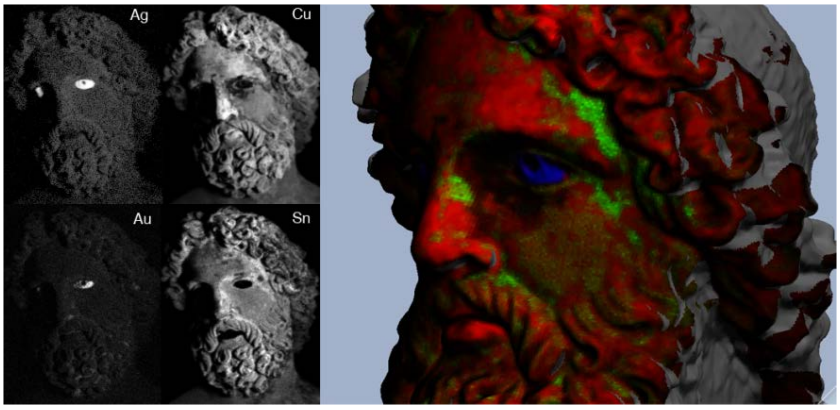


FIGURE 3 – A gauche, carte de répartition des composants du bronze et des incrustations : Cu, Sn, Ag, Au. La taille du faisceau est de 200μm. A droite, la cartographie 2D XRF a été reportée sur le scan 3D optique (Cu=rouge, Sn=vert, Ag=bleu). © C2RMF

2 Le défi de l'analyse quantitative

2.1 Principes de base

Pourquoi est-il si difficile d'obtenir une analyse fiable avec un instrument de conception aussi simple ? La réponse se trouve autant dans les caractéristiques de la cible que dans l'instrument p-XRF lui-même, qui combine une physique complexe avec un traitement des spectres rudimentaire et non contrôlable.

Les caractéristiques de la cible influent en premier lieu sur la qualité des résultats obtenus. L'analyse quantitative par XRF présuppose une cible homogène et amorphe, d'épaisseur infinie et présentant une surface plane, lisse et généralement placée perpendiculairement à l'axe de l'instrument, ce qui n'est pas toujours le cas. En effet, la rugosité, la présence de couche de surface, l'épaisseur limitée, la cristallinité, l'hétérogénéité dans le volume (structure en grains) impactent la mesure de la composition. La profondeur sondée par XRF varie selon les éléments mesurés : de quelques microns pour les éléments de faible numéro atomique à plus d'un centimètre pour les éléments lourds dans une matrice légère. Si la cible n'est pas suffisamment épaisse pour absorber tous les rayons X incidents (fines lames d'obsidienne par exemple), les concentrations en éléments lourds sont sous-évaluées. De même, la présence d'une couche en surface (dépôt de sédiments, couche d'altération) peut modifier par absorption le spectre du matériau sous-jacent. Un effet souvent négligé est celui de la diffraction dans les matériaux très cristallisés. Il se manifeste notamment dans l'analyse XRF des gemmes ou des métaux, où la diffraction des rayons X par des zones monocristallines induit dans les spectres XRF des pics plus ou moins étroits qui apparaissent et se déplacent selon l'orientation de la cible. Ils ne correspondent à aucun élément chimique, peuvent gêner le traitement des spectres et fausser les résultats. Enfin, la cible n'est pas toujours homogène dans le volume : certains éléments sont concentrés à certains endroits et absents ailleurs, comme dans les phases minérales des céramiques ou dans les alliages. L'effet de ces hétérogénéités dans le volume est difficile à anticiper et encore plus à quantifier. Il dépend de la taille des grains, de leur composition et de leur répartition spatiale. Les outils de traitement qui pourraient les prendre en compte restent encore à développer.

Même si la cible répond aux critères énoncés ci-dessus, le fait que sa composition soit *a priori* inconnue induit une incertitude sur les concentrations calculées. La raison se trouve dans la loi d'atténuation des rayons X qui relie la transmission T des rayons X en fonction de l'épaisseur x du matériau [cm], de son coefficient d'atténuation massique [cm^2/g] et de sa densité ρ [g/cm^3][2] :

$$T = e^{-\mu\rho x} \tag{1}$$

Cette loi intervient à tous les niveaux : lors de la pénétration des rayons X du tube dans la cible et au retour des rayons X caractéristiques à travers le matériau en direction du détecteur. La difficulté est que le coefficient μ varie sur plusieurs ordres de grandeur en fonction de la composition de la cible (fig. 4), et comme le logiciel XCOM permet de le calculer approximativement [2] en fonction du cube du numéro atomique Z et de l'énergie des rayons X incidents E_0 :

$$\mu \sim Z^3/E_0 \tag{2}$$

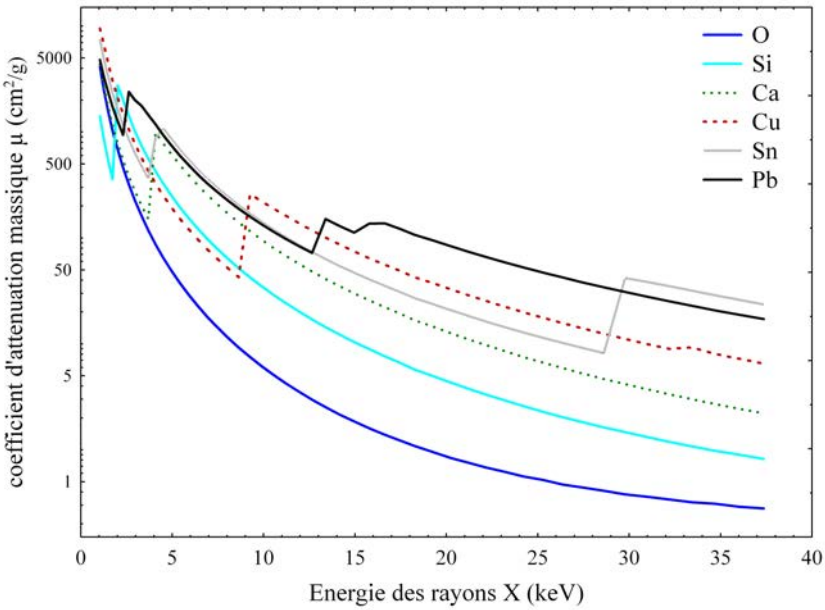


FIGURE 4 – Variation du coefficient d'atténuation massique μ en fonction de l'énergie de rayons X et pour six éléments de numéro atomique croissant. On note que le coefficient μ varie sur plusieurs ordres de grandeur.

2.2 Profondeur sondée et couche équivalente en surface

La profondeur sondée est différente pour chaque élément. Elle dépend de l'atténuation des rayons X caractéristiques dans le matériau de la cible sur le chemin vers le détecteur. L'intégration de la formule (1) pour une cible épaisse montre que 99% des rayons X recueillis proviennent d'une profondeur égale à $4.61/(\mu.\rho)$[cm]. Par exemple, dans un verre sodo-calcique, la profondeur sondée est 16 μm pour le silicium et 16 mm pour le baryum.

De même, une concentration homogène C_Z d'un élément Z répartie dans le volume est équivalente à une couche de surface de C_Z/μ [g/cm2], c'est-à-dire une épaisseur $C_Z/(\mu.\rho)$[cm].

Prenons le cas d'une roche calcaire ($CaCO_3$) contenant une petite quantité de fer (1% Fe_2O_3) qui n'affecte pas sa couleur blanchâtre. Sachant que le μ de la raie K_μ du Fe dans la calcite $\mu(E_{Fe})$ est 137 cm^2/g, le pic du fer provenant de la paroi est équivalent à celui produit par une couche de fer en surface de 0.050 mg/cm^2. Cela correspond à une couche d'ocre d'une épaisseur de l'ordre du micron dont la couleur est bien saturée. Le substrat peut donc avoir une contribution non négligeable par rapport une couche de surface, ce qui peut poser problème lors de l'analyse par p-XRF des piments préhistoriques des parois ornées (voir paragraphe 3 ci-dessous).

2.3 Calcul des concentrations

Pour une cible épaisse (qui absorbe entièrement les rayons X du tube), situation la plus courante en archéométrie, la concentration C_Z d'un élément Z est obtenue à partir du nombre de coups A_Z de son pic caractéristique dans le spectre XRF selon la formule suivante [4] :

$$C_z \sim \frac{K_Z.A_Z}{\mu(E_0) + sin\theta.\mu(E_z)} \tag{3}$$

μ (E_0) et μ (E_Z) coefficients d'atténuation massique des rayons X du tube et de l'élément Z dans l'échantillon, θ angle entre la normale à la cible et le détecteur et kz le rendement du spectromètre pour l'élément Z.

Les concentrations dépendent donc d'une manière critique des coefficients μ, *a priori* inconnus, dont les valeurs sont fixées par une hypothèse sur la composition élémentaire de la cible. Comme μ dépend de Z au cube, une erreur sur le Z moyen de la cible induit une modification trois fois plus forte sur μ, qui se répercute proportionnellement sur les concentrations calculées. C'est une sorte d'effet papillon : de petites modifications de composition initiale induisent un changement important des concentrations calculées. D'où ce paradoxe : pour déterminer la composition élémentaire d'une cible inconnue par XRF, il faut d'abord connaître précisément ses constituants majeurs.

Pour illustrer cet effet, prenons l'exemple de deux marbres, le premier de type calcitique ($CaCO_3$) et le deuxième de type dolomitique ($MgCO_3.CaCO_3$) contenant une concentration identique de strontium, élément trace usuel dans ces minéraux. Les deux marbres présentent un aspect et une densité similaire et l'analyse p-XRF, qui mesure mal le magnésium et y détecte principalement du calcium, ne permet pas de les distinguer. Or le simple remplacement d'un atome sur deux de calcium par un atome de magnésium induit un changement du μ des raies K du strontium : μ = 15.2 cm^2/g pour le premier marbre, μ = 9.8 cm^2/g pour le deuxième. A concentration égale, le pic du strontium du marbre dolomitique sera donc 60% plus intense que celui du marbre calcitique. Sans information sur la présence de Mg, les résultats sont erronés. Autre exemple, celui du plomb dans les bronzes. Le plomb n'est pas réparti d'une manière homogène dans la matrice cuivreuse, mais concentré en nodules submillimétriques. Les rayons X du plomb sont par conséquent émis par des zones très riches en plomb, qui les atténue beaucoup moins que la matrice cuivreuse. Comme $\mu(E_{PbL})$ des raies du plomb est de 114 cm^2/g dans le plomb et de 189 cm^2/g dans le cuivre, la concentration en plomb apparente sera à 66% plus élevée que la valeur réelle.

Comme μ varie en fonction de E_0 au cube (formule (2)), l'énergie des rayons X incidents doit être connue précisément. C'est le cas au synchrotron ou dans les instruments XRF de laboratoire où l'excitation est mono-énergétique, mais pas en p-XRF, où le spectre d'excitation comporte en plus des raies caractéristiques de l'anode, un fond continu dû au rayonnement de freinage des électrons. Cela présente un avantage : cette excitation poly-énergique permet de mesurer une plus large gamme d'éléments qu'une raie d'excitation étroite, mais les inconvénients sont nombreux. Il faut avoir

accès au spectre d'excitation, et connaitre les caractéristiques d'éventuels filtres mis en place par le constructeur pour optimiser la sensibilité des équipements p-XRF pour différentes matrices (minéraux, métaux précieux, base cuivre, etc.). Enfin, le traitement quantitatif nécessite un logiciel de traitement des spectres capable de prendre en compte cette excitation complexe.

L'appareil p-XRF intègre souvent un logiciel qui calcule les concentrations élémentaires dès la fin de la mesure, et l'utilisateur peut alors avoir l'impression que ses résultats sont fiables. La concentration élémentaire est calculée avec une approche basée sur la formule (3). Les coefficients k_Z ont généralement été déterminés par le constructeur sur une série de cibles pures ; cette calibration peut être affinée par l'utilisateur. Si une telle approche peut sembler satisfaisante, elle présente plusieurs inconvénients et recèle des pièges. Tout d'abord, l'algorithme de calcul est une 'boite noire' rarement documentée par le constructeur, ce qui constitue une brèche importante dans la traçabilité des résultats. Il est impossible de traiter à nouveau les spectres acquis avec d'autres paramètres ou de vérifier les étapes du calcul. De plus, l'aire des pics correspond à une simple région d'intérêt car la faible puissance de calcul de l'instrument ne permet pas de déconvoluer les spectres pour prendre en compte le recouvrement des raies, ou de mesurer efficacement les pics des éléments traces qui sont proches du bruit de fond, situation courante dans les cibles archéologiques. Pour le calcul des concentrations, certaines 'boites noires' exploitent le pic Compton, qui correspond à la diffusion inélastique des rayons X d'excitation par les électrons faiblement liés dans la cible. Ce pic assez large apparait à une énergie inférieure à celle de l'anode possède une intensité proportionnelle à $1/\mu$ qui permet d'estimer la valeur du μ moyen de la cible. Mais si, comme souvent en archéologie, une fine couche hydratée recouvre la surface de la cible, sans incidence sur le spectre des éléments caractéristiques, le pic Compton est augmenté et le rendement de tous les éléments faussé. On aboutit à des résultats qui varient en fonction de la présence ou l'absence d'une couche d'altération à la surface.

Une solution alternative au traitement par le logiciel du constructeur a été développée pour l'analyse des alliages à base de cuivre [17]. Il s'agit d'un protocole basé sur la méthode des paramètres fondamentaux implémenté dans le programme de traitement PyMca développé à l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) [18]. Le programme PyMca, bien connu de la communauté, est gratuit et tenu à jour par son auteur. Il a un code source ouvert et permet une traçabilité de toutes les étapes du calcul. A partir de la version 5, le logiciel PyMca optimise la matrice par un calcul itératif : à chaque étape, la matrice est recalculée à partir du spectre expérimental avec une matrice déterminée à l'itération précédente. Le logiciel converge en une dizaine d'itérations vers une composition de matrice correcte. Pour faciliter la tâche des utilisateurs de différents équipements p-XRF, des fichiers de paramètres ont été préparés pour plusieurs instruments (Bruker modèles : Tracer, Artax, ELIO XGLab ; Delta de Olympus ; et Niton Xlt) [19]. Grâce à un ensemble de douze étalons d'alliage cuivreux dénommé CHARM, les petites dérives de l'instrument sont compensées et les résultats obtenus sont comparables avec ceux produits dans d'autres laboratoires appliquant ce protocole. Mais cette méthode ne fonctionne que lorsque tous les éléments de la cible apparaissent dans les spectres XRF, comme dans le cas des alliages.

Pour les minéraux et les verres dont la moitié des éléments n'apparaissent pas dans le spectre, comme le sodium ou les phases carbonate ou hydrate, la situation est plus compliquée. Un protocole similaire a été développé pour le verre des tesselles de mosaïque [20], basé sur PyMca et un jeu de verres étalons Corning Glass Brill [21], puis appliqué au MNHN pour les minéraux et pigments. Dans cette approche, le spectre de rayons X émis par l'instrument p-XRF est caractérisé expérimentalement. Des hypothèses supplémentaires sont nécessaires pour prendre en compte l'effet des éléments non-mesurés, et malgré ces limitations, les résultats obtenus constituent un réel progrès par rapport aux programmes intégrés par les constructeurs.

3 Analyse p-XRF de pigments préhistoriques

Les matières colorantes préhistoriques, généralement regroupées sous les termes de pigments ou d'ocres, sont fréquemment mises au jour dans les niveaux archéologiques. Elles constituent des témoignages bien souvent attribués à l'expression de comportements symboliques, dont le plus marquant est leur utilisation pour la réalisation d'œuvres pariétales ou rupestres. Cependant, des travaux menés au cours des dix dernières années tendent à montrer que ces matériaux, notamment ceux à base d'oxydes et hydroxydes de fer, respectivement rouge et jaune, semblent au centre de chaines opératoires pour lesquelles les minces indices dont nous disposons suggèrent des comportements techniques tels que la réalisation d'adhésifs d'emmanchement, le tannage des peaux et cuirs, ou encore d'application sur la peau pour la protection face aux UV ou aux insectes [22,23].

La caractérisation de ces matériaux bruts, transformés, ou appliqués sur un support, et la connaissance de leurs pratiques d'utilisation, nécessitent de les appréhender dans le cadre d'études globales des chaines opératoires, depuis leur collecte, jusqu'à leurs potentielles utilisations. Ces études requièrent l'utilisation d'approches, telles que la pétrographie, la minéralogie, et l'analyse élémentaire, intégrant les données archéologiques [24,25].

De par la nature patrimoniale de ces artéfacts, les méthodes d'analyses non-invasives telles que le PIXE ou la XRF ont dû être privilégiées [26,27]. La p-XRF offre aujourd'hui des caractéristiques intéressantes pour l'étude de tels matériaux, à la fois en ce qui concerne l'étude des matériaux bruts, mais aussi pour l'analyse de pigments à la surface d'objets archéologiques ou de parois de sites d'art rupestre ou pariétal.

3.1 Nature et origine des matières colorantes

Les pigments rouges ou jaunes retrouvés en contexte préhistorique constituent en réalité un vaste ensemble très diversifié, puisque les oxy-hydroxydes de fer peuvent être associés à une large variété de minéraux en concentrations très variables [28]. Plusieurs travaux ont montré que des gîtes potentiels de contextes géologiques distincts, pouvaient être discriminés sur la base de leurs compositions élémentaires, par des méthodes telles que l'analyse par spectrométrie de masse, activation neutronique ou faisceau d'ions [29-33].

Si l'analyse XRF, notamment en configuration portable, présente une moins bonne sensibilité que les méthodes précédemment citées, certaines de ces caractéristiques justifient sa mise en œuvre et son intérêt dans le cadre de la recherche de sources de matières premières. La p-XRF nécessite en effet peu ou pas de préparation de l'échantillon, en dehors de la localisation ou l'aménagement si nécessaire d'une surface plane. Elle est facile à mettre en œuvre et relativement rapide puisque les temps de mesure sont généralement compris entre 2 et 5 min. Cette rapidité d'exécution est un bénéfice important devant la taille des corpus archéologiques composés parfois de plusieurs milliers de spécimens.

En mode portable, elle peut être appliquée directement sur le terrain ou au sein d'espaces dédiés au stockage des collections. La localisation géographique de ces collections, parfois éloignées des laboratoires d'analyse, permet d'exécuter sur site un premier examen des échantillons. Ceci est d'autant plus important dans le cadre d'études à l'étranger, pour lesquelles les problématiques de conservation du patrimoine limitent les possibilités d'exportation du matériel et dont les contraintes budgétaires contraignent souvent la durée des missions d'étude. La p-XRF constitue ainsi une étape indispensable à l'établissement d'un protocole d'étude et d'échantillonnage le mieux adapté au contexte archéologique et/ou géologique.

Cependant, les instruments p-XRF présentent des limites nécessitant de prendre des précautions, notamment en ce qui concerne l'aspect quantitatif des mesures. Comme indiqué plus haut, la plupart des équipements commerciaux intègre une quantification sur la base d'une calibration effectuée par le constructeur pour des matériaux relativement usuels. Un étalonnage de ces instruments par la mesure de standards adaptés est cependant nécessaire afin de s'assurer des valeurs fournies et les corriger si besoin. D'autres systèmes, notamment ceux réalisés au sein de laboratoires, n'intègrent pas de solutions clef en main pour l'analyse quantitative et requièrent l'utilisation de logiciels tiers. Comme indiqué précédemment, le logiciel PyMca permet ainsi le calcul des concentrations sur la base des paramètres fondamentaux (nature de la matrice, caractéristiques de la source d'émission de rayons X et du détecteur, géométrie de l'instrument) [18]. La difficulté réside alors dans la définition précise des paramètres du programme, notamment les caractéristiques du générateur de rayons X, des filtres, du détecteur et la géométrie de l'instrument. L'ajustement des paramètres fondamentaux et l'étalonnage du système est alors possible par l'analyse de standards internationaux ou d'échantillons dont la composition est quantifiée par une autre technique (par exemple, LA-ICP-MS).

C'est ce travail que nous avons pu réaliser sur un spectromètre XRF portable ELIO (XGlab /Bruker) dans le cadre de l'analyse de grenats [34] et de matières colorantes préhistoriques. L'analyse d'étalons géochimiques du Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques de Nancy [35] par ce système et le traitement quantitatif des spectres par le logiciel PyMca a permis de mettre en évidence l'efficacité du modèle de calcul par paramètres fondamentaux à la fois pour des éléments majeurs, mineurs ainsi que certaines traces (fig. 5). Cependant, la quantification de certains éléments reste difficile : bien évidemment pour les éléments traces en trop faible concentration, mais également pour certains majeurs et mineurs. C'est notamment le cas du silicium

dont la présence sous forme de grains de quartz induit des matrices non-homogènes et limite la précision de la quantification. Pour l'ensemble de ces instruments, des variations temporelles des résultats de quantification peuvent être observées mais leur origine reste inconnue [36]. L'analyse régulière de standards est donc nécessaire afin de pouvoir comparer les données entre les sessions d'analyses.

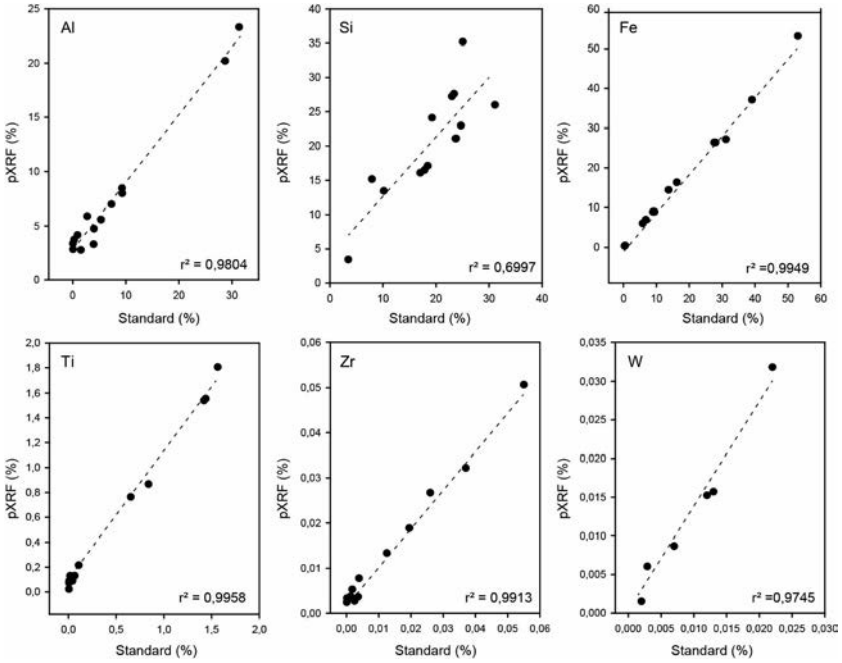


Figure 5 – Droites d'étalonnages pour plusieurs éléments établies grâce au logiciel PyMca à partir des paramètres fondamentaux. Acquisitions réalisées par un instrument ELIO (XGlab), dans l'air, à une tension de 40 kV et un courant de 100 μA pendant 5 min.

3.2 Étude des pigments dans l'art rupestre et pariétal

Dans les années 1990-2010, la prise de conscience de la fragilité des sites d'art rupestre et pariétal, parallèlement au développement des instrumentations portables non-invasives ont rendu obligatoire la mise en œuvre d'une étude sur site avant d'envisager tout prélèvement. Parmi ces techniques, la p-XRF a montré son intérêt pour discriminer des pigments de natures différentes sur la base de leur composition chimique [36-38].

Cependant, l'utilisation de cette technique soulève d'importantes questions liées à la nature des supports et des dépôts pigmentaires, ainsi qu'aux processus taphonomiques pouvant affecter les parois [39]. En effet, les couches pigmentaires sont souvent très fines (parfois seulement quelques micromètres), d'épaisseur variable à l'échelle d'une figure, et la répartition spatiale des pigments est généralement discontinue (fig. 6), même à l'échelle du spot d'analyse (1.2 mm de diamètre). Par ailleurs, si certaines roches peuvent présenter une relative homogénéité à une échelle très locale (cm-dm), la plupart d'entre elles ont une composition très hétérogène. De plus, les parois font

également l'objet de processus d'altération entrainant les dépôts de minéraux à leur surface, avant et après la réalisation des figures. Ces processus taphonomiques peuvent ainsi renforcer l'hétérogénéité des substrats, accentuer la discontinuité des couches pigmentaires, voire dans certains cas les masquer partiellement. De tels systèmes multicouches et hétérogènes sont peu favorables à l'analyse XRF et ces contraintes sont à prendre en compte lors de l'analyse et l'interprétation des résultats [40]. L'analyse p-XRF nécessite donc l'utilisation d'instruments adaptés présentant des caractéristiques non-disponibles sur la majeure partie des instruments commerciaux : une distance de travail suffisante pour éviter tout contact avec les parois et l'analyse de figures sur des panneaux non parfaitement plans, une caméra avec un champ de vision suffisamment large pour la localisation des zones d'intérêt, un système de positionnement permettant de s'assurer de la focalisation du faisceau de rayons X sur la paroi, une taille de spot d'analyse de l'ordre du millimètre au maximum pour la sélection de zones les plus propices à l'analyse.

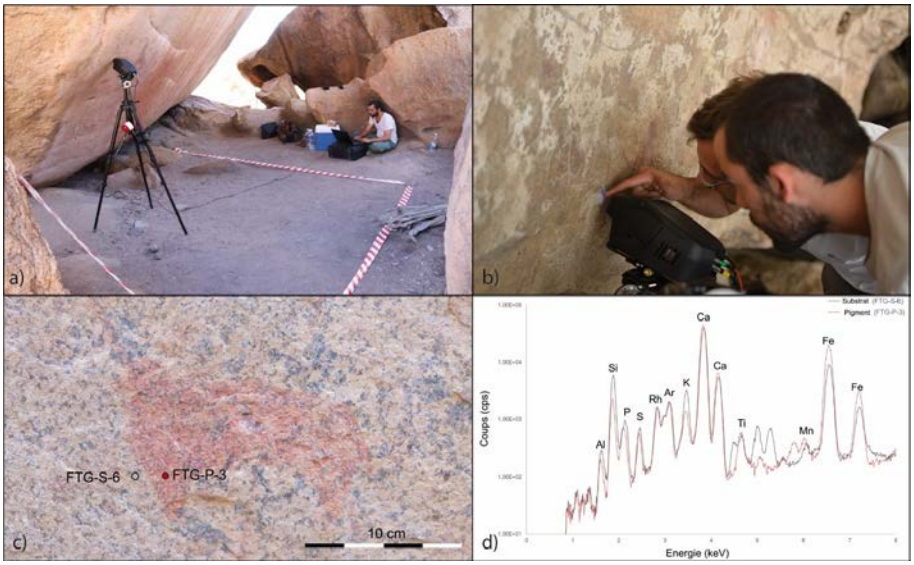


Figure 6 – Analyse sur site d'art rupestre par spectrométrie de fluorescence X portable (a et b), visualisation de l'état d'altération (effacement partiel) de peintures sur support granitique (c). Les épaisseurs de pigment sont faibles, et les compositions élémentaires des supports et des couches pigmentaires peuvent être proches (d).

Dans de telles conditions, une approche qualitative ou semi-quantitative peut être menée afin de tenter de discriminer des pigments de natures différentes, comme cela a été le cas pour des matières colorantes à base d'oxyde de manganèse (noirs) ou d'oxyde de fer (rouges). Cependant, dans certains cas, la composition élémentaire des pigments utilisés est proche de celle du support, et l'épaisseur des dépôts de pigment est trop faible pour permettre une identification claire des constituants de la couche pigmentaire (fig. 6d). Des méthodologies de traitement des données faisant appel à des simulations Monte Carlo pour la caractérisation de systèmes multicouches (notam-

ment paroi-pigment) ont été développées pour tenter d'améliorer la caractérisation de la composition du pigment dans de tels contextes [38].

Dans tous les cas, bien qu'elle soit nécessaire pour des raisons de conservation, cette analyse non invasive s'avère généralement insuffisante pour répondre aux questionnements archéologiques, et la réalisation de prélèvement doit bien souvent être envisagée. Cependant, l'analyse non invasive constitue une méthode de choix pour l'établissement d'une stratégie d'échantillonnage adaptée. Ce type d'utilisation est illustré au chapitre 11 du présent ouvrage pour l'étude des métaux sur le site d'Angkor.

4 Caractérisation p-XRF quantitative de corpus étendus : les matrices de sceaux du Moyen-Âge

Les applications de la technique p-XRF à l'étude des alliages cuivreux se sont multipliées au cours des dernières années, avec l'objectif de caractériser les alliages en présence [41–48]. S'agit-il de cuivre non allié (Cu), de bronze (Cu et Sn), de laiton (Cu et Zn) ou encore de laiton rouge (Cu, Sn et Zn) ? À ces alliages a-t-on ajouté du plomb, non miscible mais formant des nodules dans la matrice métallique ? La technique p-XRF peut répondre à ces questions, à condition cependant de disposer d'une bonne connaissance des matériaux impliqués, d'une bonne maitrise du processus d'acquisition des données XRF et d'une calibration rigoureuse.

Avant de pouvoir répondre aux questions posées lors de l'étude d'objets en alliages cuivreux, il est donc nécessaire, suivant une démarche similaire à celles décrites plus haut dans ce chapitre, d'effectuer un travail préliminaire adapté d'une part au type d'objets à analyser et à la gamme de compositions attendues, et, d'autre part, au dispositif expérimental employé. C'est la démarche qui a été entreprise pour l'étude récemment menée d'un ensemble de matrices de sceaux médiévales. Cette étude de cas met en lumière les possibilités offertes par un instrument p-XRF pour traiter la question des « recettes » dans les ateliers de travail des alliages à base de cuivre.

4.1 Les matrices de sceaux des Archives Nationales et du Musées des Beaux-Arts de Lyon

Les matrices de sceaux du Moyen-âge représentent un large corpus peu étudié [49], au même titre que, de manière plus générale, les productions métallurgiques à base de cuivre de cette époque [50–56]. Le contexte technique de production des matrices de sceaux restait à documenter jusqu'à ce que, très récemment, nous nous intéressions à la question des matériaux et des techniques utilisées. Des matrices de sceaux provenant des collections des Archives Nationales et du musée des Beaux-Arts de Lyon ont ainsi été sélectionnées pour une étude couvrant une période du XIII^{e} au XVII^{e} siècle. Ces objets, et les alliages dont ils sont faits, renferment des informations cruciales pour la documentation d'une pratique tant technique que sociale, révélant des éléments relatifs à l'organisation des ateliers et des productions.

Près de cinq cents objets ont pu être analysés dans le cadre de ce projet, principalement d'origine française mais aussi italienne, ou encore du nord de l'Europe. Leur analyse a été conduite en grande partie sur leurs lieux respectifs de conservation, en

raison de la grande valeur patrimoniale de ces collections, et parce que certains de ces objets étaient en cours d'exposition, au musée des Beaux-Arts de Lyon notamment.



Figure 7 – Sceau (à droite) et contre-sceau (à gauche) inv. AN.Mat. 22 et AN.Mat. 840, commune de Beaumont-sur-Oise (France), après 1222, Archives Nationales. © M. Castelle

4.2 Conditions expérimentales et méthodologie

Les analyses ont été effectuées avec un instrument p-XRF Niton XL3t équipé d'un tube de 50kV et d'un détecteur SDD (modèle GOLDD). L'acquisition des spectres a été réalisée en couvrant l'ensemble de la gamme spectrale permise par l'appareil (50 keV). L'appareil Niton XL3t offre la possibilité de choisir deux tailles de spot (3 et 6 mm), toutes deux adaptées à l'analyse de ces alliages à base de cuivre qui présentent une hétérogénéité de composition élémentaire à l'échelle du micromètre. En effet, ceux-ci sont soumis à des phénomènes de ségrégation chimique lorsqu'ils sont moulés et ne subissent pas par la suite de traitement thermique ni mécanique. Le spot de 6 mm a été retenu pour maximiser la représentativité de chaque analyse et trois mesures ont été effectuées sur chaque objet afin de s'affranchir des problèmes liés à cette possible hétérogénéité additionnelle de l'alliage à l'échelle du millimètre (effets de ségrégation chimique), et plus généralement, de l'objet. Chaque session d'analyses a été accompagnée de mesures réalisées sur quatre standards de référence à base de cuivre afin de suivre des performances de l'appareil entre sessions d'une part et la validation du processus d'étalonnage d'autre part.

Comme pour les travaux évoqués plus haut, le processus d'étalonnage s'appuie sur le traitement des spectres XRF *via* le logiciel libre PyMca. Ici, il est réalisé en suivant le protocole « CHARMed-PyMca » à partir d'un ensemble de douze matériaux de référence permettant le calcul des coefficients d'étalonnage pour quinze éléments [17]. Les courbes d'étalonnage obtenues dans le cadre de cette étude, pour les éléments Sn, Cu, Zn, Pb, Fe et Sb sont présentées par la fig. 8. Ce protocole « CHARMed-PyMca », développé pour l'analyse quantitative des alliages cuivreux par p-XRF, fournit des résultats non seulement reproductibles, indépendamment des caractéristiques géométriques de l'appareillage utilisé qui influent sur la trajectoire du faisceau de rayons X et donc sur ces caractéristiques (énergie, spectre d'émission, flux.), mais aussi contrôlés, puisque l'opérateur garde la main sur chaque étape du processus. Notons que, comme pour tous les types de matériaux, de la qualité de l'ajustement, c'est-à-dire son degré

de conformité avec le spectre expérimental réalisé grâce au logiciel PyMca découle la qualité des données quantitatives obtenues. Cette étape doit donc être menée avec rigueur. De même, le choix des standards de référence employés pour l'étalonnage doit respecter au moins les deux critères suivants : le nombre de standards doit être suffisant pour une bonne représentation statistique des coefficients d'étalonnage des résultats expérimentaux et les compositions des standards doivent être choisies pour être au plus proche des compositions des matériaux analysés.

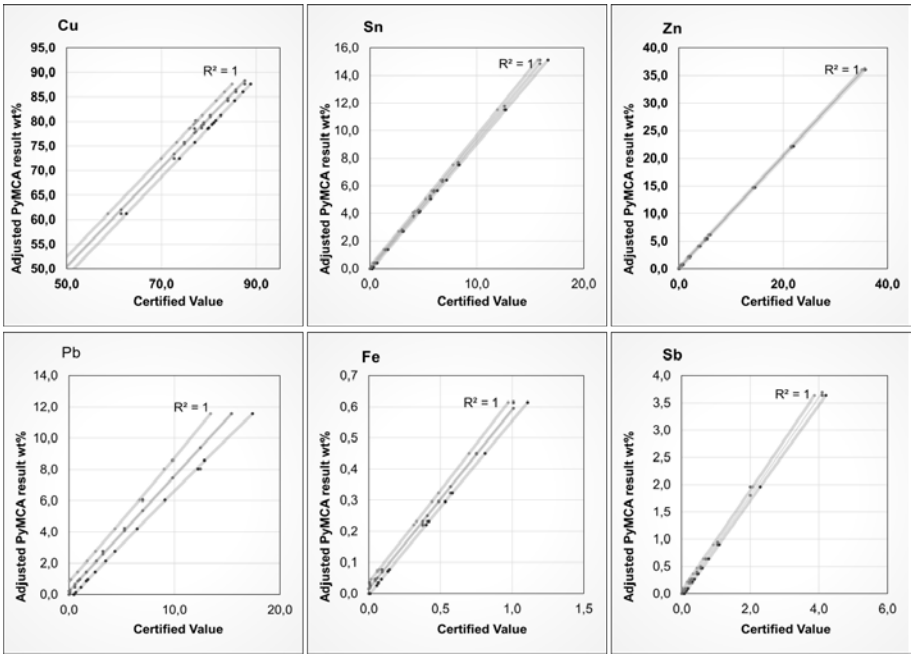


Figure 8 – Courbes d'étalonnage des éléments Cu, Sn, Zn, Pb, Fe and Sb obtenues grâce au protocole CHARMed-PyMca appliqués aux spectres de douze matériaux de référence analysés avec un instrument p-XRF NITON GOLDD.

Outre la qualité du résultat quantitatif obtenu, il est de plus primordial de bien identifier les zones analysées, et de s'assurer de leur représentativité par rapport à l'objet étudié. Le choix d'une taille de spot offre à l'opérateur la possibilité de précisément contrôler la zone d'interaction du faisceau X avec le matériau. La profondeur de la zone sondée reste en revanche inconnue, à moins de la calculer au cas par cas, selon le matériau analysé. En effet, la profondeur sondée varie grandement en fonction de la nature du matériau avec lequel le rayonnement X interagit, nous l'avons vu plus haut. Plutôt que de parler de la profondeur sondée, il est en fait plus juste de parler de profondeurs spécifiques d'origine du signal détecté (90% et 95% du signal) pour chacun des éléments du matériau. Celles-ci peuvent être calculées à partir du coefficient d'atténuation linéaire du rayonnement X dans le matériau. La fig. 9 présente le résultat de ces calculs pour quatre alliages à base de cuivre. On perçoit ainsi, par exemple, l'influence importante de la présence de plomb dans un bronze (ici CuSn10) sur la

profondeur d'origine du signal détecté pour les raies K de l'étain, qui s'en retrouve diminuée.

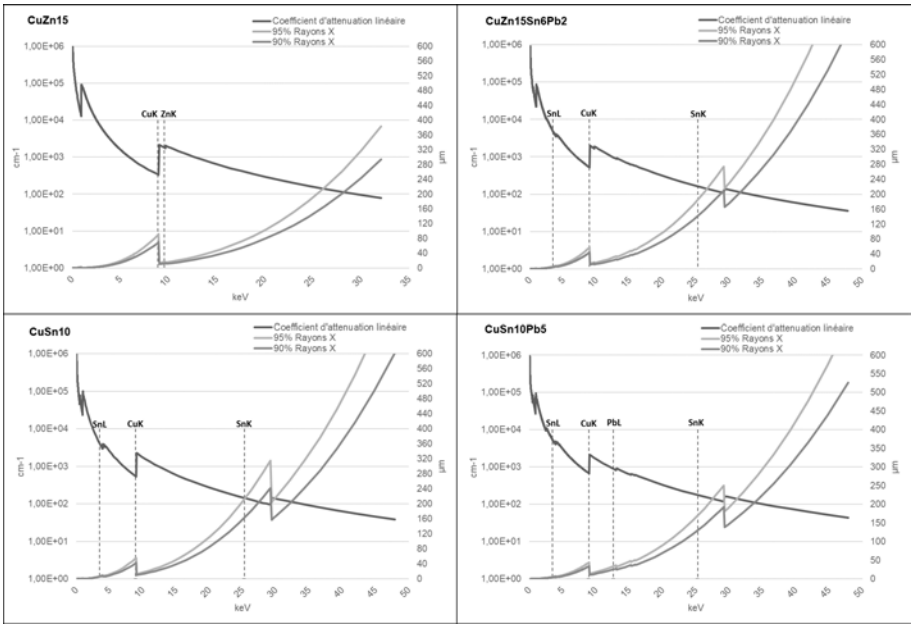


Figure 9 – Coefficients d'atténuation linéaire de quatre alliages à base de cuivre (CuZn15, CuZn15Sn6Pb2, CuSn10, CuSn10Pb5) et profondeurs spécifiques d'origine du signal détecté en fonction de l'énergie. Les barres verticales indiquent les énergies des transitions K ou L des éléments de l'alliage.

Enfin, s'agissant d'objets du patrimoine, les analyses doivent être effectuées autant que possible sans en altérer la surface. Les objets historiques, et *a fortiori* préhistoriques ou trouvés en contexte archéologique, en alliage à base de cuivre, sont la plupart du temps couverts d'une patine d'altération. L'erreur induite par la présence d'une patine formée naturellement à la surface du métal a donc été évaluée. Des mesures préliminaires sur des zones patinées et dépatinées mécaniquement de vingt et une matrices du corpus ont été conduites. Pour les éléments d'alliages (Sn, Zn et/ou Pb), la différence entre les résultats obtenus sur une zone patinée d'un côté et dépatinée de l'autre, reste inférieure à $\pm 3\%$ dans une grande majorité des cas. Ce qui ne perturbe donc pas la détermination du type d'alliage en présence mais qui confère au résultat un caractère semi quantitatif, alors qu'en l'absence de patine, les résultats sont très satisfaisants. Pour les quelques cas pour lesquels cette erreur est supérieure à ± 3, il est facile de prédire dans quel sens elle se produit. Pour les alliages à base de cuivre, les patines d'altération se forment par décuprification de la surface. Il en résulte une surface appauvrie en cuivre par rapport au cœur du métal. Par conséquence, dans le cas d'un bronze, cette couche de surface est enrichie en étain (et en plomb s'il est présent dans l'alliage). Pour les alliages de cuivre et de zinc, le phénomène de décuprification s'accompagne également d'un phénomène de dézincification. Par conséquent, la couche de surface est à la fois appauvrie en cuivre et en zinc, et enrichie en étain et

en plomb s'ils sont présents dans l'alliage. L'analyse de surface d'un objet en alliage à base de cuivre naturellement patinée tend donc à surévaluer les teneurs en étain et en plomb, et à sous évaluer les teneurs en zinc et cuivre. Pour les alliages cuivreux conservés à l'intérieur et/ou peu altérés comme c'est le cas pour les matrices de sceaux de notre étude, ce phénomène n'a que peu d'impact puisque la couche de patine est relativement fine. Des observations de coupes métallographiques de matrices au microscope électronique à balayage ont permis d'évaluer l'épaisseur de patine recouvrant les matrices de sceaux étudiées à 10 μm en moyenne. En revanche, pour les objets conservés à l'extérieur et/ou très altérés, les analyses p-XRF ne permettent pas de déterminer la nature de l'alliage car le signal détecté ne provient que de la couche d'altération qui peut excéder plusieurs dizaines de micromètres.

Une fois les paramètres expérimentaux optimisés et les limites induites à la fois par le dispositif expérimental et par les caractéristiques du matériau appréhendées, les contours d'un paysage technique propre à la production des matrices de sceaux entre les XIII^{e} et XVII^{e} siècles ont pu être esquissés.

4.3 Résultats et interprétation

Les résultats du traitement des données p-XRF sur le corpus des matrices de sceaux a permis d'écarter l'hypothèse d'une spécificité technique des alliages employés pour la fabrication des matrices de sceaux durant la période médiévale et au début de l'époque moderne. Quelle que soit la provenance des matrices étudiées, ainsi que leur datation, un large spectre d'alliages cuivreux se dessine. Les objets sont constitués de laiton (Cu-Zn, 40 %), de laiton rouge (Cu-Zn-Sn, 35 %), de bronze (Cu-Sn, 21 %) ou encore de cuivre non allié (Cu, 3 %). Cette répartition continue est mise en évidence par la figure 10-A qui représente le taux de zinc en fonction du taux d'étain exprimés tous deux en pourcentages massiques (%m). Les quantités de plomb présentes dans les alliages dessinent quant à elles une toute autre tendance. Deux groupes se forment alors. D'abord les objets dont les alliages contiennent peu ou pas de plomb, c'est-à-dire en fait qu'ils en contiennent moins de 6 %m, regroupent les laitons et une partie des laitons rouges. Ensuite, les objets dont les alliages contiennent du plomb, c'est-à-dire plus de 6 %m, regroupe les bronzes et une partie des laitons rouges. La figure 10-B synthétise sous la forme d'un histogramme la répartition des différents alliages, qu'ils contiennent du plomb ou non, au sein du corpus.

Ces résultats interrogent la variation des alliages au sein d'un groupe typologique homogène. Ils questionnent les choix techniques opérés en amont de la fabrication des objets, soit par l'artisan, soit par le commanditaire, qui peuvent être soumis à des contraintes techniques, esthétiques ou bien encore économiques. La p-XRF donne accès aux proportions des éléments constituants les alliages cuivreux historiques (Cu, Sn, Zn, Pb). En d'autres termes, cette méthode fournit des informations relatives aux recettes mises en œuvre au sein des ateliers de mise en forme des alliages à base de cuivre, pour la production d'objets qui peuvent être fondus – comme c'est le cas pour les matrices de sceaux – ou bien encore martelés, laminés, etc. Dans les cas les plus favorables, et en particulier ceux des alliages dépourvus de toute altération (patines), l'analyse p-XRF permet également d'obtenir des données quantitatives sur les éléments mineurs (Fe, As, Bi, Ag, Ni ou encore Sb). En outre l'exploration de cor-

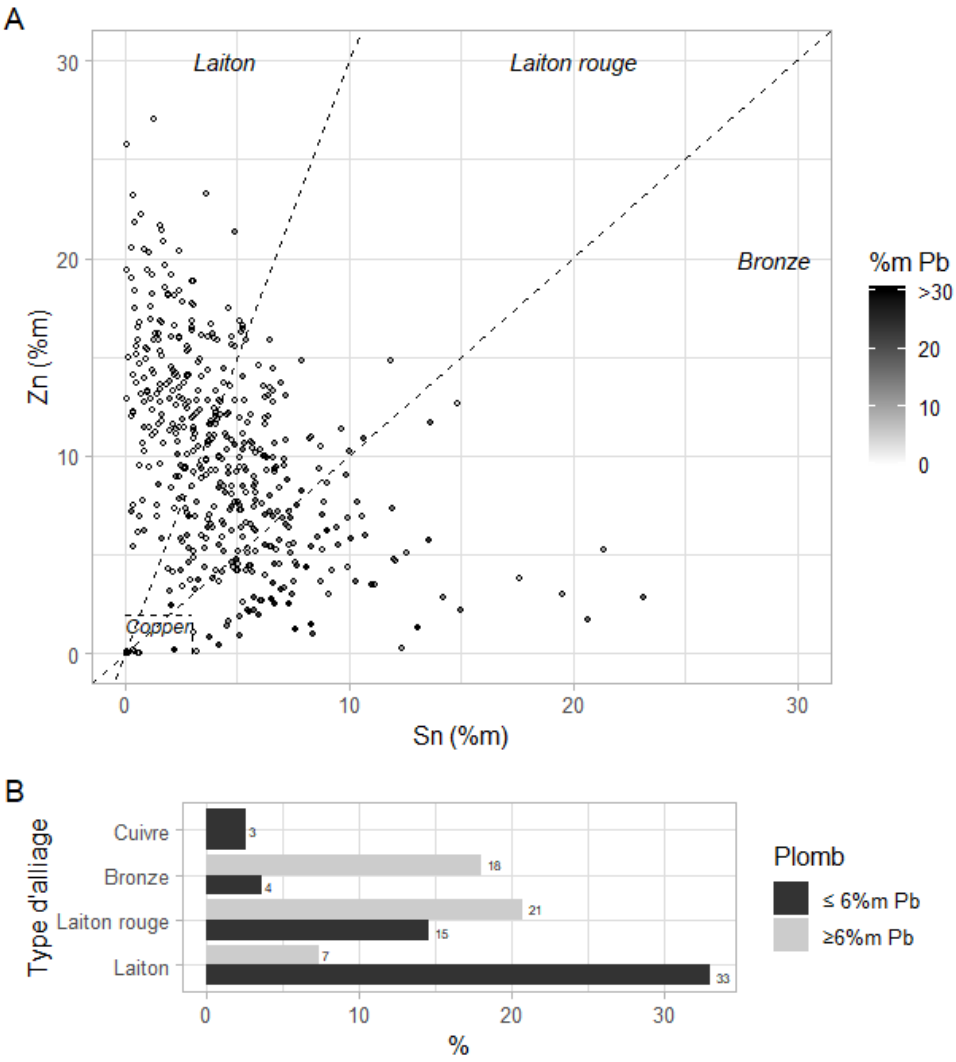


FIGURE 10 – **A**- Graphique représentant les taux de zinc (Zn) en fonction des taux d'étain (Sn) exprimés en % massique. Les zones correspondantes à chaque type d'alliage sont délimitées par des lignes en pointillés en fonction de la nomenclature proposée par [54] : Cuivre non allié < 3 %m Sn et < 2 %m Zn, Laiton Zn $\geq$ 3Sn %m, Bronze Zn $<$ Sn, Laiton rouge Sn $\leq$ Zn $\leq$ 3Sn %m. **B**- Histogramme de distribution des objets selon les types d'alliages qui les composent.

pus relativement étendus est rendue possible, en un temps limité (quelques minutes par analyse), sans avoir à déplacer les objets de leurs lieux de conservation. Ce qui lui confère un potentiel statistique pour l'exploration de corpus étendu, mettant en évidence des tendances techniques, et ce, de manière non invasive. Cette démarche s'oppose à l'étude de dossiers spécifiques, de comparaisons fines ou d'objets soulevant des questions de provenance, auxquelles seules les techniques d'analyses de laboratoire

de quantification des éléments mineurs et traces peuvent répondre. On citera en particulier les techniques de spectrométrie à plasma à couplage inductif, très employées pour les métaux historiques et archéologiques [54,57,58] et qui peuvent prendre le relais lorsque la technique p-XRF atteint ses limites.

5 Perspectives

L'analyse p-XRF constitue une réelle opportunité pour l'archéométrie. Elle permet de d'effectuer des analyses élémentaires sur le terrain, dans les réserves ou lieux de collection, avec une efficacité remarquable et fournit en général des analyses de qualité satisfaisante. Les problèmes de quantification, qui ont parfois jeté un doute sur les résultats publiés et provoqué des questionnements dans la communauté archéométrique, trouvent aujourd'hui, grâce aux efforts de la communauté, des solutions dans les cas les moins compliqués. Les cas plus difficiles, comme les cibles hétérogènes latéralement et en profondeur, restent malheureusement toujours en attente de réponse. Des instruments ont été spécifiquement conçus pour répondre aux contraintes des matériaux du patrimoine. Le durcissement progressif des règles de radioprotection pourrait rendre plus contraignants le transport et la mise en œuvre des équipements p-XRF et écarter l'utilisation des prototypes développés en laboratoire lorsqu'ils n'ont pas été agrées NFC74-100. Mais il ne fait aucun doute que cette instrumentation va encore progresser, avec des faisceaux plus focalisés. La place que la p-XRF occupe aujourd'hui en archéométrie, déjà importante, est appelée à augmenter. Elle est mise en œuvre seule, lorsque le contexte fait que c'est l'unique possibilité, mais est plus généralement intégrée dans une stratégie analytique globale. En amont dans les grands programmes d'études, elle permet, par une caractérisation rapide, une sélection des échantillons qui seront étudiés en laboratoire à l'aide de méthodes plus fines, avec éventuellement un prélèvement. Avec à l'imagerie p-XRF par balayage, ce *screening* est étendu à l'ensemble de l'objet en vue d'identifier des zones d'intérêt particulier. Lorsqu'elle trouve ses limites, par exemple lorsque sa sensibilité est insuffisante, lui interdisant de mesurer certains éléments traces notamment les terres rares, d'autres méthodes portables comme le LIBS peuvent être mises en œuvre, ou la spectroscopie Raman pour identifier certains composés quand l'analyse élémentaire reste ambigüe. Au-delà, la technique p-XRF constitue un préalable à l'application des techniques de laboratoire ou celles basées sur les faisceaux des grands instruments comme les synchrotrons ou les accélérateurs de particules.

6 Références

[1] Moens L., A. von Bohlen, and P. Vandenabeele, X-ray fluorescence, in Modern analytical methods in art and archaeology, E. Ciliberto and G. Spoto eds., Wiley, New York (USA), 2000

[2] Handbook of X-Ray spectrometry, R. E. Van Grieken and A. A. Markowicz eds., Practical spectroscopy ; v. 29. Marcel Dekker, New York (USA) 2002. https ://physics.nist.gov/PhysRefData/Xcom/html/xcom1.html

[3] Laboratory Micro-X-ray fluorescence spectroscopy : Instrumentation and applications / Michael Haschke ed., Springer Series in Surface Sciences 55, Springer, Berlin, Heidelberg (Germany) 2014

[4] Portable X-ray fluorescence spectrometry : Capabilities for in situ analysis, P. J. Potts and M. West eds., RSC Publ., Cambridge Editions (GB), 2008

[5] Handheld XRF for Art and Archaeology, A. N. Shugar and J. L. Mass eds., Leuven University Press, Leuven (Netherlands) 2012

[6] Charlton, M. F., Handheld XRF for Art and Archaeology, Journal of archaeological science, 40, 3058–3059, 2013

[7] Gianoncelli A., G. Kourousias, Limitations of portable XRF implementations in evaluating depth information : an archaeometric perspective, Applied Physics A 89, 857–863, 2007

[8] Frahm E. and R. C. P. Doonan, The technological *versus* methodological revolution of portable XRF in archaeology, Journal of Archaeological Science 40, 1425-1434, 2013

[9] Speakman R. J. and M.S. Shackley, Silo science and portable XRF in archaeology : a response to Frahm, Journal of Archaeological Science, 40, 1435-1443, 2013

[10] Tykot R. H., A Decade of Portable (Hand-Held) X-Ray Fluorescence Spectrometer Analysis of Obsidian in the Mediterranean : Many Advantages and Few Limitations, MRS Advances 2, 33-34 (Materials Issues in Art and Archaeology XI), 1769-1784, 2017

[11] Goodale, N., D. Bailey, G. Jones, C. Prescott, E. Scholz, N. Stagliano, C. Lewis, pXRF : a study of inter-instrument performance, Journal of Archaeological Science 39, 875-883, 2012

[12] Alfeld M., J. Vaz Pedroso, M. van Eikema Hommes, G. Van der Snickt, G. Tauber,J. Blaas, M. Haschke, K. Erler, J. Dik and K. Janssens, A mobile instrument for in situ scanning macro-XRF investigation of historical paintings, Journal of Analytical Atomic Spectrometry 28, 760-767, 2013

[13] Ravaud E., L. Pichon, E. Laval, V. Gonzalez, M. Eveno, T. Calligaro, Development of a versatile XRF scanner for the elemental imaging of paintworks, Applied Physics A 122, 17-24, 2016

[14] Mosca S., T. Frizzi, M. Pontone, R. Alberti, L. Bombelli, V. Capogrosso, A. Nevin, G. Valentini, D. Comelli, Identification of pigments in different layers of illuminated manuscripts by Xray Fluorescence mapping and Raman spectroscopy, Microchemical Journal 124, 775-784, 2016

[15] Detalle V., L'EquipEx PATRIMEX. Un laboratoire mobile dédié à l'étude de tous les patrimoines, *dans* « Instrumentation portable. Quels enjeux pour l'archéométrie ? », collection « Sciences Archéologiques », Éditions des Archives Contemporaines, Paris, 241-262, 2019

[16] Miliani C., F. Rosi, B. G. Brunetti and A. Sgamellotti, In situ non-invasive study of artworks : the MOLAB multitechnique approach, Accounts of Chemical Research 43/6, 728-738, 2010

[17] Heginbotham A. and V. A. Solé, Charmed PyMca, part I : a protocol for improved inter-laboratory reproducibility in the quantitative ed-xrf analysis of copper alloys, Archaeometry 59, 714-730, 2017

[18] Solé V. A., E. Papillon, M. Cotte, P. Walter, and J. Susini, A multiplatform code for the analysis of energy dispersive X-ray fluorescence spectra, Spectrochimica Acta B 62, 63-68, 2007

[19] http ://www.getty.edu/museum/conservation/papers/pymca.html, consulté en octobre 2018

[20] Licenziati F., T. Calligaro, Study of mosaic glass tesserae from Delos, Greece using a combination of portable µ-Raman and X-ray fluorescence spectrometry, Journal of Archaeological Science Reports 7, 640-648, 2016

[21] Wagner B., A. Nowak, E. Bulska, K. Hametner, D. Günther, Critical assessment of the elemental composition of Corning archeological reference glasses by LA-ICP-MS, Analytical Bioanalytical Chemistry 402, 1667–1677, 2012

[22] Wadley L., T. Hodgskiss and M. Grant, Implications for complex cognition from the hafting of tools with compound adhesives in the Middle Stone Age, South Africa, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 106(24), 9590–9594, 2009

[23] Rifkin R. F. Ethnographic and experimental perspectives on the efficacity of ochre as a mosquito repellent, South African Archaeological Bulletin 70 (201) 64-75, 2015

[24] Salomon H., E. Goemaere, C. Billard, R. Dreesen, D. Bosquet, C. Hamon and I. Jadin, Analyse critique du protocole de caractérisation des hématites oolithiques mis en place dans le cadre du projet collectif de recherche sur L'origine des hématites oolithiques exploitées durant la Préhistoire récente entre l'Eifel (DE) et la Normandie (FR), Anthropologica et Præhistorica 125/2014, 225-246, 2016

[25] Chalmin E. and J. Huntley, Characterizing Rock Art Pigments. The Oxford Handbook of the Archaeology and Anthropology of Rock Art David B. and I. J. McNiven. Online Publication, Oxford University Press, 1-38, 2017

[26] Beck L., M. Lebon, L. Pichon, M. Menu, L. Chiotti, R. Nespoulet and P. Paillet, PIXE characterisation of prehistoric pigments from Abri Pataud (Dordogne, France), X-Ray Spectrometry 40, 219-223, 2011

[27] Koenig C. W., A. M. Castañeda, C. E. Boyd, M. W. Rowe and K. L. Steelman, Portable X-ray fluorescence spectroscopy of pictographs : a case study from the lower Pecos canyonlands, Texas, Archaeometry 56, 168-186, 2014

[28] Lebon M., L. Beck, S. Gregoire, L. Chiotti, R. Nespoulet, M. Menu and P. Paillet, Prehistoric pigment characterization of the abri Pataud rock-shelter (Dordogne, France), Open journal of Archaeometry, 2 :5456 : 90-94, 2014

[29] Lagroix F., S. K. Banerjee and M. J. Jackson, Geological Occurrences and Relevance of Iron Oxides. Iron Oxides From Nature to Applications. D. F. Faivre ed., Wiley-VCH Weinheim, Germany, 9-30, 2016

[30] Popelka-Filcoff R. S., E. J. Miksa, J. D. Robertson, M. D. Glascock and H. Wallace, Elemental analysis and characterization of ochre sources from Southern Arizona, Journal of Archaeological Science 35, 752-762, 2008

[31] Beck L., H. Salomon, S. Lahlil, M. Lebon, G. P. Odin, Y. Coquinot and L. Pichon, Non-destructive provenance differentiation of prehistoric pigments by external PIXE, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B 273, 173-177, 2012

[32] Dayet L., F. X. Le Bourdonnec, F. Daniel, G. Porraz and P. J. Texier, Ochre Provenance and Procurement Strategies During The Middle Stone Age at Diepkloof Rock Shelter, South Africa, Archaeometry 58, 807-829, 2016

[33] Zipkin A. M., S. H. Ambrose, J. M. Hanchar, P. M. Piccoli, A. S. Brooks and E. Y. Anthony, Elemental fingerprinting of Kenya Rift Valley ochre deposits for provenance studies of rock art and archaeological pigments, Oldest Human Expansions in Eurasia : Favouring and Limiting Factors 430, Part A : 42-59, 2017

[34] Médino L., Mise au point de l'analyse in situ par fluorescence x mobile de matériaux archéominéralogiques : application à la détermination de la provenance de grenats d'objets mérovingiens conservés en musée, stage Master 2 recherche histoire de l'art et patrimoine – Université Bordeaux Montaigne, 104 pages, 2016

[35] http ://helium.crpg.cnrs-nancy.fr/SARM/pages/geostandards.html, consulté octobre 2018

[36] Roldán C., S. Murcia-Mascarós, J. Ferrero, V. Villaverde, E. López, I. Domingo, R. Martínez and M. Guillem Pere, Application of field portable EDXRF spectrometry to analysis of pigments of Levantine rock art, X-Ray Spectrometry 39, 243-250, 2010

[37] Beck L., H. Rousselière, J. Castaing, A. Duran, M. Lebon, B. Moignard and F. Plassard, First use of portable system coupling X-ray diffraction and X-ray fluorescence for in-situ analysis of prehistoric rock art, Talanta 129, 459-464, 2014

[38] Gay M., K. Müller, F. Plassard, J. J. Cleyet-Merle, P. Arias, R. Ontañón and I. Reiche, Efficient quantification procedures for data evaluation of portable X-ray fluorescence – Potential improvements for Palaeolithic cave art knowledge, Journal of Archaeological Science : Reports 10, 878-886, 2016

[39] Chalmin E., S. Hœrlé and I. Reiche, Taphonomy on the Surface of the Rock Wall : Rock-Paint-Atmosphere Interactions. The Oxford Handbook of the Archaeology and Anthropology of Rock Art. D. B. and I. J. McNiven. Online Publication, Oxford University Press, 1-35, 2017

[40] Mauran G., M. Lebon, A. Nankela, F. Détroit, D. Pleurdeau and J.J. Bahain, First in situ pXRF analyses of rock paitings in Erongo, Namibia : results, current limits, and prospects, Archaeological and Anthropological Sciences, 11, 4123-4145, 2019 https ://doi.org/10.1007/s12520-019-00787-7

[41] Ager F. J., B. Gómez-Tubío, A. Paúl, A. Gómez-Morón, S. Scrivano, I. Ortega-Feliu, M. A. Respaldiza, Combining XRF and GRT for the analysis of ancient silver coins. Microchemical Journal 126, 149–154, 2016

[42] Caridi F., L. Torrisi, M. Cutroneo, F. Barreca, C. Gentile, T. Serafino, D. Castrizio, XPS and XRF depth patina profiles of ancient silver coins. Applied Surface Science, 272, 82–87, 2013

[43] Charalambous A., V. Kassianidou, G. Papasavvas, A compositional study of Cypriot bronzes dating to the Early Iron Age using portable X-ray Fluorescence Spectrometry (pXRF), Journal of archaeological science 46, 205-216, 2014

[44] Colomban P., A. Tournié, M. Maucuer, P. Meynard, On-site Raman and XRF analysis of Japanese/Chinese bronze/brass patina – the search for specific Raman signatures, Journal of Raman Spectroscopy 43, 799–808, 2012

[45] Ferretti M. ; L. Miazzo, P. Moioli, The Application of a non-destructive XRF Method to identify different alloys in the bronze statue of the Capitoline Horse, Studies in Conservation 42, 241-246, 1997

[46] Ferretti M. ; G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, A. Salvetti, E. Tognoni, E. Console, P. Palaia, In situ study of the Porticello Bronzes by portable X-ray fluorescence and laser-induced breakdown spectroscopy, Spectrochimica Acta Part B 62, 1512-1518, 2007

[47] Nørgaard H. W., Portable XRF on Prehistoric Bronze Artefacts : Limitations and Use for the Detection of Bronze Age Metal Workshops, Open Archaeology 3, 101–122, 2017

[48] Smith D., Handheld X-ray fluorescence analysis of Renaissance bronzes, in Handheld XRF for Art and Archaeology, A. N. Shugar, J. L. Mass eds, Leuven University Press, Belgium, 37–74, 2012

[49] Vilain A., Matrices de sceaux du Moyen Âge, Éditions de la Bibliothèque nationale de France, Paris, France, 338 p, 2015

[50] Blades N.W., Copper alloys from English archaeological sites 400-1600 AD : an analytical study using ICP-AES. Ph. D. Thesis, Royal Holloway University of London, 1995

[51] Brinklow D.A., An examination of copper alloy metalworking in medieval York. Bradford, University of Bradford, 1975

[52] Heyworth M., Metallurgical analysis of the dress accessories. in Dress accessories c. 1150-c. 1450., G. Egan, E. Pritchard eds, Her Majesty's Stationery Office. London, 1991

[53] White R., Non-ferrous metalworking from Flaxengate, Lincoln from the 9th-11th centuries. London, Institute of Archaeology, 1982

[54] Bourgarit D., N. Thomas, Late medieval copper alloying pratices : a view from a Parisian workshop of the 14th century AD, Journal of Archaeological Science 39, 3052–3070, 2012

[55] Thomas N., Les ateliers urbains de travail du cuivre et de ses alliages au bas Moyen Âge : Archéologie et histoire d'un site parisien du XIVe siècle dans la Villeneuve du Temple (1325-1350). Thèse de doctorat, Université Panthéon-Sorbonne (Paris). Atelier national de Reproduction des Thèses, Lille, 2010.

[56] Thomas N., D. Bourgarit, Une industrie médiévale du Bronze. La recherche 403, 56–58, 2006

[57] Bourgarit D., B. Mille, The elemental analysis of ancient copper-based artefacts by Inductively-Coupled-Plasma Atomic-Emission-Spectrometry (ICP-AES) : an optimized methodology reveals some secrets of the Vix Crater, Measurement Science and Technology 14, 1538–1555, 2003

[58] Guillaume S., B. Gratuze, J.-N. Barrandon, Application of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) for the investigation of ancient silver coins, Journal of Analytical Atomic Spectrometry 22, 1163–1167, 2007