L'EquipEx PATRIMEX.

Un laboratoire mobile dédié à l'étude de tous les patrimoines

Vincent Detalle

C2RMF, 14 quai F. Mitterrand,
Palais du Louvre, Porte des Lions,
75001 Paris, France
vincent.detalle@culture.gouv.fr

1 Introduction

Aujourd'hui, dans le domaine des sciences analytiques appliquées au patrimoine, deux voies d'évolution peuvent être observées à l'échelle internationale : l'une est le besoin constant de développement de techniques non destructives, l'autre est le besoin d'appareils mobiles pouvant aller jusqu'à l'objet de l'étude.

La possibilité de déplacer des instruments, là où se trouvent les objets et les artefacts, et de mener des campagnes d'analyses dans des musées, des sites de fouilles et des monuments historiques, à l'intérieur ou même à l'extérieur, offre d'énormes avantages pour l'étude du patrimoine culturel. La compacité des instruments, leur mobilité et leur fonctionnement simple (souvent dans un environnement mal contrôlé, à des températures basses ou élevées, dans des conditions d'humidité importante, de poussière ou dans des conditions d'éclairage variées, etc.) sont les exigences des études du patrimoine culturel. Elles doivent être prises en compte, ainsi que la vaste diversité des objets et des matériaux à examiner, et elles constituent des facteurs critiques pour l'analyse mobile et *in situ*. Il convient également de noter qu'une combinaison de techniques est généralement nécessaire pour obtenir un ensemble de données utiles à l'interprétation des objets, peintures, monuments. Les avancées technologiques en cours permettent d'utiliser des équipements qui gagnent en ergonomie, en performances et facilité de mise en œuvre (par exemple des lasers puissants, des spectromètres à haute résolution ou des détecteurs sensibles) adaptés à de nouveaux concepts d'instrumen-

tation perfectionnés. De tels développements ouvrent des perspectives intéressantes pour faire progresser l'état de l'art en combinant des techniques complémentaires dans des instruments hybrides transportables/portables conçus sur mesure, permettant aux scientifiques de mener efficacement des campagnes multi-analytiques avec un seul instrument.

Les derniers développements instrumentaux ont conduit les musées, accompagnés d'équipes de recherche académique à l'échelon européen, à développer ce type d'instrumentation. Cette démarche est celle présente aujourd'hui dans le projet européen IPERION CH et le projet national PATRIMEX où nous retrouvons une offre analytique comprenant une majorité d'instrumentations portables basée sur des techniques non destructives.

2 Le MOLAB européen, un développement constant

Quatrième d'une série de projets structurants et innovants, IPERION CH (Integrated Platform for the European Research Infrastructure ON Cultural Heritage) peut revendiquer une expérience de long terme et les connaissances précieuses accumulées par le consortium de partenaires au cours des quinze dernières années par le biais des programmes-cadres 5, 6 et 7 du réseau LABSTECH (Laboratories on Science and Technology for the conservation of the European Cultural Heritage) et des projets européens I3 (Initiative Intégrée d'Infrastructures de recherches) EU-ARTECH (Access Research and Technology for the conservation of Cultural Heritage) et CHARISMA (Cultural Heritage Advanced Research Infrastructures : Synergy for a Multidisciplinary Approach to Conservation/Restoration). Il est représenté par une communauté de chercheurs multidisciplinaire avancée. L'organisation et la mise en place de ces services et de ces activités nécessite un coordination fine qui est assurée par des porteurs de plate-forme à la fois aux niveaux européen et des pays impliqués afin de fournir un soutien à la communauté scientifique du patrimoine. IPERION CH est un projet international qui est composé de 23 partenaires européens de 12 états membres et auxquels vient s'ajouter le Getty Institute (USA), ainsi que d'un vaste réseau d'affiliations et de collaborations.

C'est dans le cadre de LABSTECH qu'est apparu un nouvel accès transnational appelé MOLAB pour « Mobile Laboratory ».

La plate-forme MOLAB est mise en œuvre par des chercheurs en science de la conservation mais elle est dédiée à tous les acteurs menant des recherches sur les collections patrimoniales (conservateurs, historiens, restaurateurs, scientifique en conservation). Les bénéficiaires de cet accès sont donc des chercheurs ou des équipes de recherches travaillant en Europe ou dans les pays associés et réunit un ensemble d'instruments portables capables de performances uniques pour les mesures *in situ* sur des objets inamovibles ou à mobilité réduite sans échantillonnage ni contact avec leur surface. Le MOLAB fournit une collection unique d'instruments portables et innovants, ainsi que le savoir-faire associé des équipes qui les mettent en œuvre.

Cette initiative a été portée tout d'abord par l'université de Pérouse (UNIPG), Centro SMAArt Perugia IT, permettant l'accès à la spectroscopie de fluorescence X

(XRF), l'IRTF en mode réflectance dans le proche ou moyen infra-rouge, la spectroscopie de réflectance à fibre optique visible/IR (FORS), l'absorption UV-VIS (Ultraviolet/visible), la spectroscopie à émission de fluorescence, la spectrométrie de temps de désintégration de la fluorescence de photons (échelle de temps en picosecondes), la spectroscopie Raman à différentes longueurs d'ondes (micro et macro)...

Elle fut rejointe, dans le cadre du projet CHARISMA, par l'unité de recherche CNRS (UMR 171) associée au C2RMF, après le développement d'un outil portable intégrant la spectroscopie de fluorescence X et la diffraction des rayons X, permettant une analyse couplée et localisée.

Pour ce même programme, le CNR-INO, Consiglio Nazionale delle Ricerche, Istituto Nazionale di Ottica, Firenze, Italie a donné accès à un scanner d'imagerie multi spectrale à 16 ou 32 bandes haute résolution dans la gamme visible (400 nm à 800 nm) et à un scanner d'imagerie multi spectrale à 14 bandes haute résolution dans la gamme proche infrarouge, de 800 à 2265 nm.

Aujourd'hui, le MOLAB européen est un réseau d'installations d'Italie, de France, de Pologne, de Grèce et d'Allemagne offrant un accès cohérent, sous une structure de gestion unifiée, à un ensemble d'équipements portables et de compétences associées, permettant des mesures non destructives *in situ*.

Il est distribué de la façon suivante :

MOLAB Italie : XRF, Raman, micro-Raman, réflectance visible et proche infrarouge (Vis-NIR), fluorescence UV-Vis, fluorescence UV-Vis résolue en temps, fibre optique proche infrarouge, infrarouge à transformée de Fourrier (IRTF) en mode réflexion, scanner macro-XRF, scanner micro-XRF, balayage réflectographie multispectrale Vis-NIR, imagerie hyperspectrale Vis, microscopie à force atomique, microscopie confocale.

MOLAB France : XRF/XRD intégrée, thermographie infrarouge stimulé (SIRT), imagerie hyperspectrale NIR, imagerie Térahertz.

MOLAB Pologne : tomographie par cohérence optique.

MOLAB Grèce : interférométrie holographique numérique de speckle.

MOLAB Allemagne : relaxométrie RMN (résonnance magnétique nucléaire), profilage en profondeur RMN.

Comme nous l'avons signalé, la motivation de MOLAB découle du fait qu'un grand nombre de patrimoines historiques européens sont des monuments, des sculptures, des bâtiments et qu'ils ne peuvent pas être déplacés, ce qui implique que des études matérielles non invasives sur ces objets doivent nécessairement être effectuées *in situ*, à travers une instrumentation portable. En outre, même dans le cas de patrimoine mobilier (peintures, céramiques, pierres précieuses, manuscrits, etc.), il peut être souvent très difficile, voire impossible, de transférer de telles œuvres dans un laboratoire, en raison des risques et des coûts élevés qui en résultent, ce à quoi il faut ajouter le risque du transport associé à un état de conservation fragile.

Les utilisateurs typiques du MOLAB sont les chercheurs du patrimoine (individus ou équipes d'institutions publiques et/ou privées) qui développent des études pour :

- clarifier les questions d'archéométrie, d'histoire de l'art ou d'histoire des matériaux et/ou d'archéologie (techniques d'exécution, datation, recherche de dessin sous-jacent dans les peintures, etc.) ;
- évaluer l'état de conservation des objets ;
- déterminer ou tester la stratégie de conservation optimale pour ralentir les processus d'altération ;
- surveiller les traitements de conservation ;
- évaluer et informer des risques.

La plupart des outils présents dans ce laboratoire mobile a été développée dans le cadre de JRA (Joint Research Activities) des programmes précédents.

Dans le cadre du programme IPERION CH, ce même principe est appliqué et l'une de ces innovations concerne le développement de l'instrumentation mobile LIBS-LIF-Raman (Figure 1). Les travaux doivent garantir la conception et le développement d'un instrument prototype multi-analytique capable de combiner trois techniques spectroscopiques basées sur le laser : la spectroscopie de plasma induite par laser (LIBS), la fluorescence induite par le laser (LIF) et la spectroscopie Raman en mode pulsé. L'idée est de fournir à partir d'un seul instrument, des informations chimiques élémentaires et moléculaires complémentaires. Les sources laser, les modules optiques et de détection appropriés doivent être intégrés sur une plate-forme mobile capable d'accompagner les campagnes de conservation des monuments historiques et archéologiques, nécessitant des mesures rapides et une prise de décision sur site. [1-11]

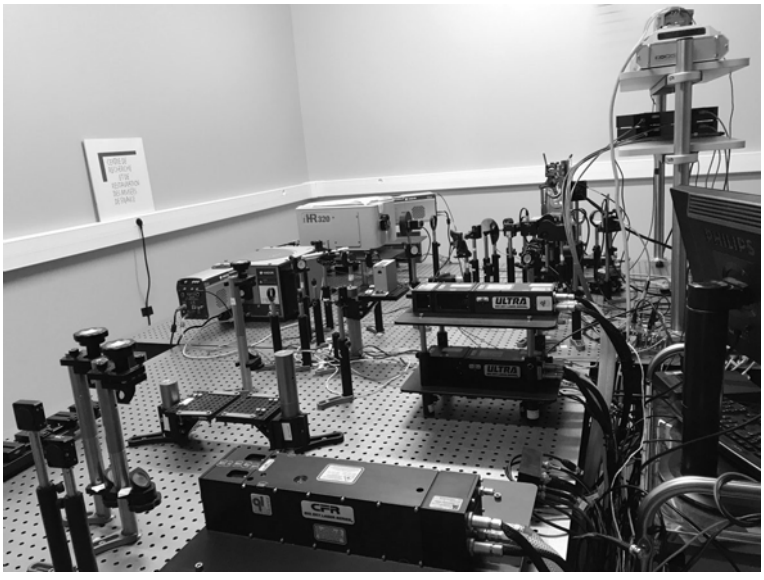


Figure 1 – Montage expérimental LIBS-LIF-RAMAN

Ce développement est également soutenu depuis septembre 2012 par le programme EquipEx (Investissement d'Avenir Équipements d'Excellence – http ://www.agence-nationale-recherche.fr/ProjetIA-11-EQPX-0034) PATRIMEX.

La figure 2 présente la succession des programmes européens et le positionnement stratégique du programme PATRIMEX, dont l'ensemble, en cours de construction, doit conduire à la création d'une très grande infrastructure de recherche E-RIHS (European Research Infrastructure for Heritage Science) à l'horizon 2022, offrant l'accès entre autres au laboratoire mobile européen et national pour l'ensemble de la communauté des sciences du patrimoine. Ce projet s'appuie sur l'expérience de ces programmes successifs.

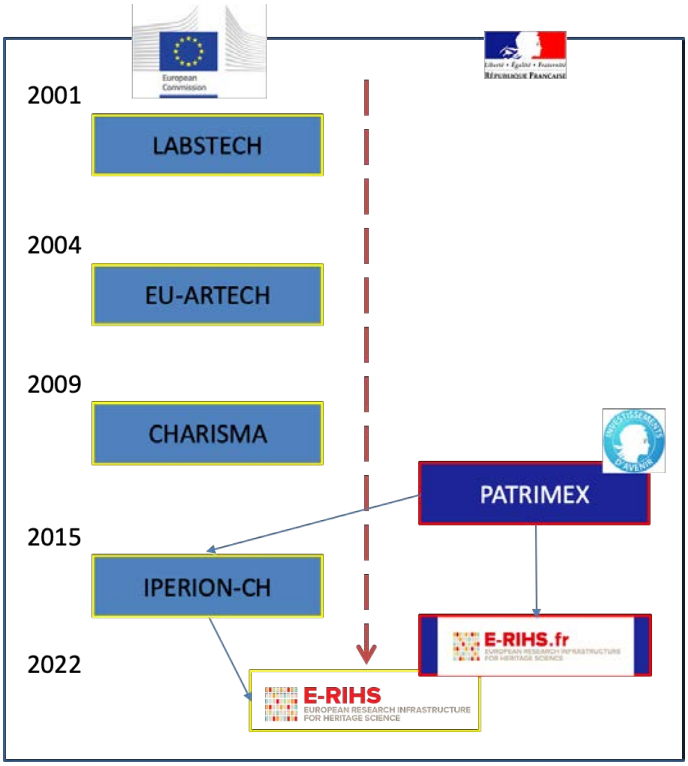


Figure 2 – Diagramme temporel présentant la succession des programmes européens et nationaux offrant des appels à projet de type « MOLAB » à la communauté des sciences du patrimoine

3 PATRIMEX un développement à l'échelon national

PATRIMEX (PATrimoines matériels : Réseau d'Instrumentation Multisites Expérimental) est un réseau instrumental dédié principalement à l'étude des matériaux anciens et historiques. Il est étroitement lié au laboratoire d'excellence PATRIMA (PATRIMoines MAtériels : savoirs, patrimonialisation, transmission – Patrimoine matériel : compétences, patrimonialisation, héritage) et donc à la Fondation des Sciences du

Patrimoine (www.patrima.org). Son objectif est de développer et de tirer le meilleur parti des synergies offertes par un réseau de plateformes instrumentales, ainsi que d'outils et de méthodologies communs pour l'étude, la préservation, la restauration et la mise en valeur publique du patrimoine culturel matériel (artefacts, bâtiments, livres, manuscrits, archives...). PATRIMEX est soutenu conjointement par les universités de Cergy-Pontoise et de Versailles / Saint-Quentin. Il réunit toutes les équipes participant au LabEx PATRIMA, en particulier les laboratoires du Ministère de la Culture : Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF) et Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques (LRMH), le Centre de Recherche sur la Conservation (CRC), l'Université de Cergy-Pontoise (UCP), IPANEMA (au synchrotron SOLEIL), ainsi que des structures à vocation patrimoniale telles que le musée du Louvre, le château de Versailles, la Bibliothèque nationale de France ou les Archives nationales...

La mise en place d'une communauté scientifique interdisciplinaire dans le cadre du LabEx PATRIMA a déclenché un mécanisme d'accomplissement dynamique collectif vers une instrumentation dans le domaine des disciplines axées sur le patrimoine et finalement le développement et la mise en place de cette instrumentation. Une évaluation des outils existants aux niveaux national et international a permis de prendre conscience du fait qu'une nouvelle étape était nécessaire. PATRIMEX, issu du succès du réseau CHARISMA (FP7 de la Commission européenne), permet ainsi d'élargir les ambitions européennes et internationales de PATRIMA en termes de capacité opérationnelle, et de contribuer à la banque de données de référence à la disposition de la communauté scientifique orientée vers le patrimoine. Cet EquipEx doit favoriser l'intégration interdisciplinaire, l'étude épistémologique de la pratique scientifique, et la diminution du nombre d'opérations invasives dans les examens d'experts d'artefacts culturels.

La Fondation des Sciences du Patrimoine (FSP) assure la coordination scientifique et administrative du Laboratoire d'Excellence (LabEx PATRIMA) ainsi que le pilotage scientifique de l'Équipement d'Excellence (EquipEx) PATRIMEX, projet financé dans le cadre des investissements d'avenir, qui constitue un réseau socio-technique pour la caractérisation, la conservation et la restauration du patrimoine matériel sous toutes ses formes (monuments, statues, tableaux, manuscrits, archives, instruments anciens). Il rassemble des outils d'étude utilisant les interactions ondes-matière, répartis autour de quatre plateformes : la plateforme d'outils lasers LasersFix sur le site de Neuville de l'université de Cergy-Pontoise, la plateforme mobile MOLAB distribuée sur les laboratoires affiliés au ministère de la culture, la plateforme IPANEMA donnant accès à la ligne de lumière PUMA du synchrotron SOLEIL et la plateforme numérique Data H.

La phase de construction et d'installation des équipements PATRIMEX est finalisée ou en voie de finalisation pour les derniers d'entre eux.

Le premier développement effectué dans le cadre de ce projet fut la réalisation d'un véhicule mobile (figure 3).



Figure 3 – Véhicule du laboratoire mobile et vue de l'aménagement intérieur du véhicule

Cette idée de véhicule n'est pas récente et deux équivalents avaient été réalisés en 1970 au LRMF et en 1974 au LRMH. Ce véhicule a été aménagé de façon à pouvoir transporter du matériel portable de terrain mais également afin de pouvoir réaliser des analyses en son sein.

On y retrouve ainsi un plan de travail, permettant de préparer des échantillons et de les observer à la loupe binoculaire, mais aussi un système microLIBS et Raman permettant des analyses chimiques élémentaires à une centaine de micromètres de résolution ou de stocker des échantillons biologiques par exemple. Il s'agit donc d'une plateforme mobile complète, permettant un premier travail sur prélèvement qui pourra être complété en laboratoire.

4 Patrimoine : des instrumentations dédiées

La plate-forme PATRIMEX comprend :

4.1 Un système d'imagerie hyperspectrale dans le proche infrarouge

L'imagerie hyperspectrale est une technique d'imagerie chimique basée sur la spectroscopie de réflectance. Ce dispositif effectue la collecte des spectres de réflectance en chaque point du champ de vision pour la plage du proche infrarouge (il est complémentaire à un autre dispositif pour la gamme du visible). Le cube de données obtenu peut être considéré à la fois comme un empilement d'images résolues en longueur d'onde et comme une série de spectres.

Les spectres dans le proche infrarouge comprennent des harmoniques de vibration et des fonctions d'absorption combinées dans lesquelles les signatures spectrales peuvent permettre d'identifier et de cartographier divers matériaux.

Cette technique est bien adaptée à la caractérisation de composés organiques (liants, matières plastiques…) et de certains minéraux. [12-14]

Les analyses fournies sont spatialement résolues et informent sur la nature des espèces chimiques pouvant être intéressantes pour localiser les dommages (humidité, transformations chimiques…), les restaurations, les repentirs ou les dessins sous-jacents

d'une œuvre d'art. Elle est particulièrement bien adaptée aux œuvres présentant une bonne planéité ou légèrement en relief (manuscrit, dessin, peinture...) sans préparation particulière.



Figure 4 – Mise en œuvre de la caméra hyperspectrale sur « Le cri » de Munch par Aurélie Tournié et Christine Andraud dans le cadre d'IPERION CH

Le système qui dépend du CRC comprend un spectrographe imageur ImSpector N25E (Specimcorp, Finlande) et un détecteur MCT refroidi et stabilisé en température (détecteur de 9,6 mm avec 320 pixels (spatial) x 256 (spectral)). La caméra fonctionne de 970 à 2500 nm avec une résolution spectrale de 10 nm. Il fonctionne comme une caméra à balayage linéaire fournissant des données spectrales complètes et contiguës pour chaque pixel. Le système de refroidissement (solution à double effet Peltier, refroidisseurs à convection forcée) est conçu pour minimiser les courants d'obscurité et assurer une grande stabilité dans les opérations du détecteur dans une large plage de températures ambiantes.

Deux objectifs sont disponibles, un objectif télécentrique avec une distance focale de 15 mm (correspondant à un champ de vision minimal de 20 cm et une résolution maximale de 600 µm), une lentille macroscopique avec un grossissement de 1 :1 (correspondant à un champ de vision de 9,6 mm et une résolution spatiale de 30 µm).

La caméra se déplace le long d'une barre motorisée d'environ 1,6 m reposant sur une structure à portique. La hauteur de la structure est d'environ 2 m. L'œuvre est éclairée par 6 lampes halogènes (trois de chaque côté) placées à 45 degrés de la verticale. La structure actuelle est conçue pour analyser des artefacts posés à plat sur une table, mais la configuration peut éventuellement être modifiée pour analyser des artefacts en position verticale.

4.2 Un instrument de spectroscopie de fluorescence de rayon X couplé à la diffraction des rayons X

Cet appareil XRF/XRD un système multi techniques intégré qui permet d'effectuer simultanément les analyses de fluorescence X et de diffraction des rayons X de la même zone, compte tenu que la même source d'excitation est utilisée pour les deux types de détection. L'acquisition des motifs de XRD se fait en mode réflexion à une distance de quelques millimètres assurés par une caméra et des diodes de pointage, pour éviter tout contact avec les œuvres d'art. Le prototype permet la caractérisation des principales caractéristiques des matériaux : détermination des différentes phases (composition chimique, structure cristalline) et description de la microstructure (granulométrie, texture, imperfections du réseau, etc.). Des mesures de validation et des tests d'applications ont été effectuées sur différents matériaux de références et différents types d'objets déjà caractérisés préalablement, tels que des peintures, des céramiques et des métaux. Les diffractogrammes obtenus avec l'instrument portable XRF/XRD sont d'une qualité comparable à ceux obtenus avec des équipements de laboratoire conventionnels. [15-17]



Figure 5 – Mise en œuvre de ll'l'l'l'instrument XRF/XRD sur le plafond peint par Rubens de la « Banqueting House » de Londres dans le cadre d'IPERION CH

Ce système a été développé par le C2RMF en association avec le LRMH en prenant en compte les besoins d'analyse liés aux différents matériaux du patrimoine. Il dispose d'une source unique de rayons X pour l'XRF et l'XRD. Il s'agit d'un tube avec anode en cuivre d'une puissance maximale de 40 W : 40 kV, 1 mA. Un système polycapillaire

collimaté induit un faisceau sortant quasi parallèle avec une très faible divergence. Le diamètre du faisceau est d'environ 4 mm. Le signal XRF est analysé en énergie par un détecteur de fluorescence SDD avec une résolution inférieure à 140 eV à 5,9 keV (Mn Kα). L'enregistrement des motifs de diffraction des rayons X est effectué avec un détecteur à pixels hybrides de type CdTe (XPAD S70) de dimension de 75 x 15 mm^2 avec 67 200 pixels ; l'efficacité quantique est de 99% à 9 keV et 70% à 15 keV. Le système répond aux exigences de la norme NF sur l'utilisation des rayons X.

Le traitement des données s'appuie sur une base de données (Crystallography Open Database- http ://www.crystallography.net/cod/) utilisée dans le patrimoine culturel (phases minérale et organique) et permet au moins une identification semi-quantitative de la phase cristalline.



FIGURE 6 – Mise en œuvre de la SIRT en couplage avec l'holographie interférométrique dans le cadre du programme IPERION CH

4.3 Un système de thermographie infrarouge stimulée

Le système de thermographie à infrarouge stimulé (SIRT) a été développé par le LRMH et l'université de Reims Champagne Ardenne (GRESPI). Cette instrumentation a pour but de rechercher l'état de conservation de différentes œuvres, en particulier de la peinture murale. Il consiste en une brève excitation lumineuse de la surface afin de suivre la diffusion de chaleur afin de détecter les défauts du matériau.

L'objet analysé est excité par un flux de photons qui provoque une légère augmentation de la température de la zone. La variation de température entraîne une variation du rayonnement infrarouge visualisé par une caméra de thermographie infrarouge. Le signal photo-thermique dépend des paramètres régissant ces phénomènes physiques : conductivité thermique, émissivité thermique, diffusivité thermique, température, chaleur spécifique et densité. Le signal récupéré peut être corrélé aux caractéristiques suivantes de l'objet : aspects de la surface, présence de soulèvements,

présence de fissures, structure interne du matériau, progression d'une transformation physique et chimique, séchage et sédimentation, etc.

La cartographie permet d'identifier des éléments liés à la présence d'une interface active entre des matériaux ou de couches de propriétés différentes, par exemple un vide sous la surface ou une interface entre deux mortiers. Le système peut également être utilisé de manière passive afin d'atteindre la variation de température sur une surface. [18-21]

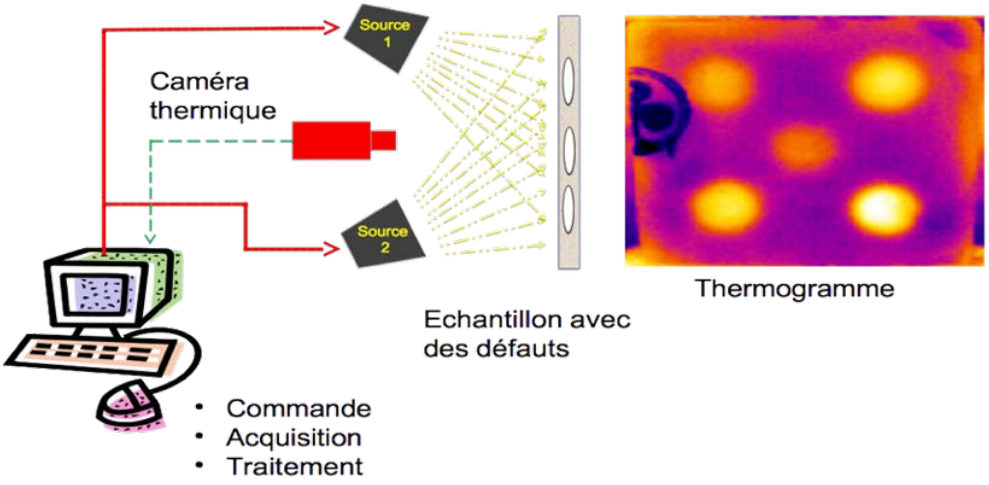


Figure 7 – Principe de de la thermographie Infra-Rouge Stimulée

Ce type de méthodes présente un fort intérêt pour les questions de diagnostic en cours de restauration pour identifier des défauts d'adhésion de couches picturales de peintures de chevalet par exemple et la présence et la localisation de repeints. Ici, les couches d'intérêt se situent dans les tout premiers millimètres. Les phénomènes physiques y sont très rapides et de faible amplitude.

L'instrumentation comprend un dispositif d'excitation, un dispositif de détection et un interfaçage informatique. Afin d'obtenir un dépôt d'énergie homogène, la source d'excitation est constituée de deux lampes halogènes ou céramiques (Halogen I.R. / Ceramic 500 W). Cette source d'excitation est modulée, de manière impulsionnelle. Le système de détection est constitué d'une caméra infrarouge de thermographie (FLIR) fonctionnant de manière synchrone avec le système d'excitation Le champs de vision est de 20° x 15° / 0,3 m, avec 1,1 mRad de résolution spatiale, et une sensibilité thermique de 50 mK à 30° C. La gamme spectrale est de 7,5 à 13 µm (LWIR-Longwave Infra-Red). Enfin, un module d'analyse complète le système. La mesure peut être effectuée dans la plage de température -40° C à 120° C, avec une précision de 2° C ou 2%.

La résolution temporelle et la résolution en température d'un détecteur infrarouge microbolomètre non refroidi est bien adaptés pour les phénomènes thermiques lent (typiquement la détection de défaut dans les peintures murales), mais insuffisantes

pour les phénomènes rapides et la résolution de défauts présent en subsurface (détection de décollement de couche picturale de peinture de chevalet). L'utilisation d'une caméra infrarouge refroidie rapide apparait alors primordiale pour circonvenir ces difficultés et est en cours d'acquisition. De récentes études ont permis d'optimiser le mode d'excitation au regard des besoins spécifiques de l'analyse des matériaux du patrimoine. Ce travail a permis de montrer l'intérêt de la méthode dite *méthode Flash*, très employée dans le domaine des matériaux composites pour contrôler d'éventuels délaminages des couches. Cette méthode consiste à exciter la surface à étudier en déposant une certaine quantité d'énergie dans un temps très court (typiquement un flash d'appareil photo). Il s'agit donc ici à la fois de consolider cette approche et de permettre de généraliser les applications à l'ensemble des problématiques de constats d'états à la fois pour les éléments d'œuvres du bâti mais aussi des objets de musées.

4.4 Un outil de tomographie en cohérence optique

L'échantillonnage est parfois l'unique solution pour accéder à la connaissance complète de l'information technologique d'une œuvre d'art. L'étude d'une section polie sur coupe permet d'obtenir des données en 3 dimensions d'un matériau multicouche incluant la connaissance des espèces minérales et organiques. Des techniques émergentes portables permettent aujourd'hui de visualiser et de mesurer les couches des matériaux des œuvres, notamment les épaisseurs de vernis, les couches de peintures ou de sous-couches. La tomographie par cohérence optique (OCT) est issue de techniques de diagnostic sans contact et non invasives dans le domaine médical qui peuvent fournir des informations sur la structure interne de divers objets et qui peuvent être appliquées avec succès à des œuvres d'art. L'OCT offre une résolution en profondeur de quelques micromètres et convient parfaitement à la recherche de détails fins de structures absorbant modérément la lumière infrarouge, telles que les vernis, les pigments, les émaux sur de la porcelaine et de la faïence, le jade...

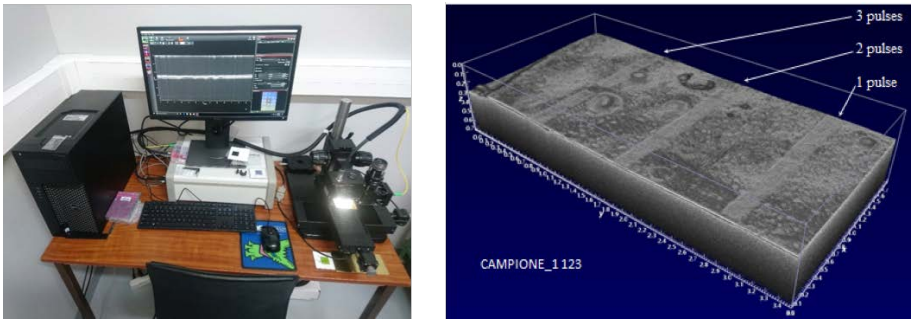


Figure 8 – Système OCT permettant de la réalisation de mesure de vernis ; exemple de contrôle d'un nettoyage laser

Les images obtenues par OCT sont généralement présentées sous forme de vues en coupe, semblables à des photographies microscopiques de coupes d'échantillons prélevés sur l'objet. Si nécessaire, les informations d'un volume entier (un cube) peuvent être collectées.

Les principaux avantages de l'OCT réside dans le caractère totalement non invasif de la technique (l'intensité de la lumière utilisée pour l'examen est de l'ordre du milliwatt seul), sa rapidité et visualisation « en direct ». [22-25]

L'instrument qui dépend du C2RMF (Spectral Optical Coherence Tomography (S-OCT)/ Model OCT scanner : OCTP-900, Thorlab Model OCT base unit : GAN220, Thorlab) comprend une source de lumière à large bande centrée à 912 nm composée de LED super luminescentes. L'intensité du rayonnement sur l'objet ne dépasse jamais 800 +W et, en raison d'un balayage rapide, est focalisée sur un point donné de l'objet pendant 40 ms. La résolution axiale d'imagerie est de 3 µm dans l'air, 2,2 µm dans l'eau (2/nR µm dans un milieu ou indice de réfraction nR), avec une plage d'imagerie axiale de 2 mm, un champ de vision de 5 x 5 mm^2 et d'une distance par rapport à l'objet de 7,5 mm. La durée d'acquisition typique d'une information de volume composée de 100 sections est d'environ 12 s.

4.5 Un développement innovant et intégré LIBS-LIF-Raman portable

Le laser a été inventé le 16 mai 1960 par Ted Maiman (dont la date anniversaire est aujourd'hui celle de la journée internationale de la lumière), la petite histoire raconte qu'il avait pour cela emprunté le rubis de la bague de son épouse pour réaliser sa première expérience avant de synthétiser des rubis aux propriétés maitrisées, ce laser émettait à 694,3 nm. Dès 1963 des expérimentations ont été mises en œuvres visant à explorer ce que pourrait produire l'interaction d'un laser avec de la matière solide et le premier spectre LIBS fut obtenu. Aujourd'hui (2019) trois des prix Nobel vivants français le sont grâce à leur travaux sur la lumière, le laser. Ils se nomment Claude Cohen Tanudji, Serge Haroche et Gerard Mouroux. Un faisceau laser peut interagir avec un milieu matériel, gazeux, solide ou liquide et de cette interaction résulte une modification du faisceau incident ou une modification de la matière qui peut se traduire par une émission de rayonnement optique secondaire. L'analyse du rayonnement incident modifié, ou du rayonnement émis, permet de remonter aux propriétés de la matière et potentiellement à son identification. Il est de ce fait possible d'effectuer des analyses multi-élémentaires simultanées. Ces méthodes répondent aux besoins en analyse qui soient fiables et robustes, à distance, sans contact. Selon le type de mesures, une configuration expérimentale est plus ou moins polyvalente puisque les mesures d'absorption nécessitent une source laser accordable ; elles sont donc limitées à une certaine bande spectrale, donc à un certain type de molécules, pour une configuration d'appareil donné. Les mesures de fluorescence sont de même limitées à un certain type de molécules, pour une configuration d'appareil donnée. Les mesures d'émission lumineuse d'un plasma, ou de diffusion, sont quant à elles plus polyvalentes, car le milieu répond à toute excitation. La longueur d'onde du laser excitateur, en particulier, n'a pas besoin d'être fixée précisément. Le domaine et la sensibilité de la détection et de l'identification dépendent toutefois de la configuration expérimentale et des paramètres utilisés.

Le projet PATRIMEX a permis de se focaliser sur développement particulier : une instrumentation portable couplant 3 techniques laser : la spectrométrie optique sur plasma induit par laser (LIBS), la spectroscopie Raman et la fluorescence.

Ces techniques peuvent être mise en œuvre avec la même source laser à condition d'être en mesure d'en faire varier l'énergie de façon maitrisée. Un même système de détection peut également être utilisé et différents phénomènes induits par l'interaction laser matière seront collectés en faisant varier le moment et la durée de la détection.

La mise en œuvre de la technique LIBS nécessite l'utilisation d'un laser impulsionnel. Ce type de laser peut également permettre de réaliser la spectroscopie Raman, et avec une détection limité au temps d'impulsion laser (qq. ns), le rapport signal sur bruit sera amélioré et surtout la mesure ne sera perturbée par l'environnement lumineux, permettant l'analyse de vitraux en pleine lumière par exemple. Concernant la fluorescence, l'emploi d'un laser impulsionnel permet la mise en œuvre d'une résolution temporelle si on utilise un matériel de détection adapté (caméra ICCD).

Les évolutions technologiques récentes des lasers permettent aujourd'hui de disposer de systèmes compacts et donc de réaliser plus facilement des systèmes portables.

4.5.1 La technique LIBS

L'analyse par LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy), dont le principe est présenté sur la figure 9, repose sur l'interaction d'une impulsion laser (généralement d'une durée de quelques nanosecondes) avec le matériau à analyser. Le faisceau laser est focalisé à la surface de l'échantillon, ce qui induit un apport d'énergie important en peu de temps sur une surface réduite (de l'ordre de qq. dizaines de micromètres) : l'irradiance (puissance par unité de surface) atteinte en LIBS est de l'ordre du $GW.cm^{-2}$. L'échauffement brutal mais très localisé du matériau conduit alors à l'ablation et à la vaporisation de la matière. La vapeur absorbe une partie du rayonnement laser, elle s'échauffe et est ionisée. Un plasma contenant des électrons, des atomes et des ions dans un état excité, se forme alors. L'ensemble de ces mécanismes se produit pendant et après l'impulsion laser (quelques microsecondes). Lors de son expansion dans l'atmosphère environnante, les atomes et les ions émettent des photons à des longueurs d'onde caractéristiques des éléments émetteurs. Ainsi, en collectant le rayonnement issu du plasma et en analysant son spectre, il est possible d'identifier les éléments présents dans le plasma, avec une limite de détection de l'ordre du ppm, et donc dans l'échantillon analysé, à partir des bases de données de raies d'émission. Si la position des raies renseigne sur les éléments présents dans l'échantillon, leur intensité est reliée à la concentration de l'élément dans l'échantillon (spectre d'émission optique identique à celui obtenu en spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif ICP-AES). La technique LIBS permet de réaliser une mesure *in situ*, en temps réel, qui ne nécessite pas de préparation d'échantillon et une cartographie de la surface peut être effectuée si nécessaire. Certaines applications comme la détermination des pigments pour les peintures murales et les polychromies ont été largement traitées, et dans ce cas la position des raies d'émission et leurs intensités relatives sont suffisantes pour identifier le pigment, l'information recherchée restant qualitative. Le caractère micro-destructif offre la possibilité de réaliser des analyses stratigraphiques, en effectuant une ablation progressive de la surface en un point donné. Cette caractéristique est notamment appréciable dans le cas d'échantillons multicouches. La mise en œuvre de façon séquencée des spectroscopie LIBS/LIF/Raman permettra alors d'obtenir les

informations des différentes spectroscopies au fur et à mesure de la progression dans le matériau.

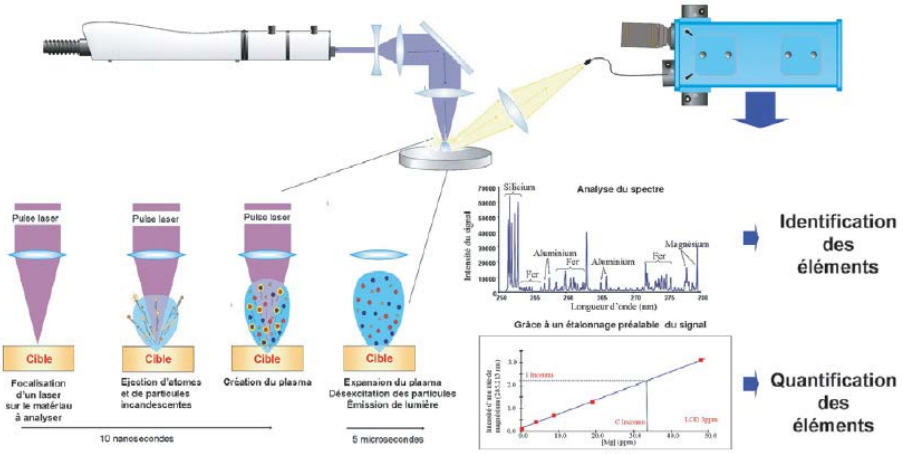


Figure 9 – Principe de la technique de spectroscopie optique sur plasma induit par laser (LIBS)

Encore en développement, le système LIBS-LIF-Raman portable rejoindra très rapidement le parc instrumental de PATRIMEX. Constitué d'une tête d'analyse contenant le laser d'excitation, d'un système de collection, des spectromètres « légers » et d'un système électronique, il permet une distance de travail estimée à environ 10-15 cm ; cette grande distance de travail rend possible ou autorise l'analyse dans des zones concaves ou dans les creux de sculptures par exemple, sans risquer le contact avec les œuvres.

4.5.2 Principe de la fluorescence résolue en temps

Le phénomène de luminescence a été découvert il y a plus 400 ans grâce à la création, par inadvertance, de la « pierre de Bologne » (calcination de la pierre de Baryte locale $BaSO_4$ qui conduit à la création de BaS) par Cascariolo (savetier, alchimiste de son état), dite « Lapis Solaris », certain y voyant même la pierre philosophale. Il avait observé que cette pierre émettait la nuit une lumière rouge qu'il interpréta comme une réémission de la lumière solaire emmagasinée durant la journée.

Depuis la luminescence, a connu de nombreuses études dans le domaine de la physique, révélant les phénomènes de phosphorescence et de fluorescence.

La fluorescence résolue en temps consiste à caractériser l'évolution temporelle de la lumière émise par un système moléculaire après une photo-excitation de courte durée.la figure 10 représente le diagramme de « Perrin-Jablonski » qui rend compte du principe de l'émission de fluorescence.

Il apparait que la molécule réémet toujours une longueur de moindre énergie que celle absorbée après une relaxation non radiative . On comprend alors que ce mécanisme est séquentiel et que le temps de vie sur le niveau S1 (voir figure 10) déterminera le temps

d'émission de la fluorescence. En accédant à ce temps de vie d'un côté et à la longueur d'onde émise (ou les longueurs d'onde dans le cas de la fluorescence moléculaire) de l'autre, on pourra alors être discriminant des espèces qui les ont émises.

D'autre part, on comprend également que pour pouvoir accéder à des fluorescences dans le domaine visible (typique des détecteur utilisé en LIBS) et accéder à des transitions possibles plus énergétiques, une excitation dans les courtes longueurs d'ondes sera favorisée, donc dans l'ultraviolet.

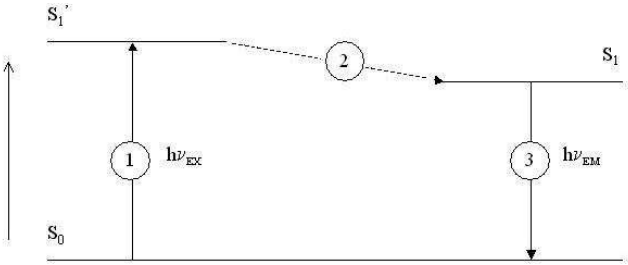


FIGURE 10 – Diagramme de Perrin-Jablonski, représentation du phénomène absorption/relaxation/fluorescence

4.5.3 Raman impulsionnel

La spectroscopie Raman est une technique de spectroscopie vibrationnelle induite par une diffusion inélastique de lumière contrairement à l'IRTF qui est basée sur un mécanisme d'absorption. Le gain ou la perte d'énergie des photons inélastiques émis par rapport aux photons incidents émis par un laser, compte tenu du faible rendement de la technique (1 photon réémis pour 10^7 déposés), est traduit sur les spectres Raman par un déplacement en fréquence. Les bandes Raman observées à un déplacement en fréquence donné ($\nu_0 - \nu_{\text{inelast}}$) correspond à l'écart en énergie entre les niveaux vibrationnels (état excité ou désexcité) de la molécule analysée. Celle-ci peut être générée à toutes longueurs d'ondes, mais utiliser l'UV est généralement défavorable car une forte auto-fluorescence peut être induite.

Cependant dans le cadre de nos développements, nous souhaitons pouvoir accéder au deux types d'informations. Mettre en œuvre le Raman en mode pulsé permet de limiter la part de luminescence et de travailler dans une ambiance lumineuse souvent défavorable lorsque que l'on veut acquérir le signal à distance, tout en gardant un signal de fluorescence exploitable.

4.5.4 Vers un système portable

Un long travail d'optimisation et de recherche des différents paramètres permettant de trouver les meilleurs compromis pour la mise en œuvre des trois spectroscopies a été réalisée.

La longueur d'onde choisie, de 355 nm, délivré par un laser pompé par diodes et refroidi par air, ultra compacte, permet la mise en œuvre des trois techniques (fi-

gure 11). Cette longueur d'onde permet d'obtenir un bon rendement de fluorescence sans sacrifier trop le signal Raman, dont le rapport signal sur bruit est amélioré par l'aspect pulsé, de travailler dans un environnement lumineux normal comme nous l'avons signalé. La collection est assurée par un système d'imagerie qui collecte la lumière ensuite envoyée à l'entrée d'une fibre optique. La sortie de cette fibre optique se sépare en 5 voies dont 4 fibres sont connectées avec 4 spectromètres « Ocean optics » et une avec un spectromètre de type Czerny Turner couplé à une caméra CCD intensifiée. Tous les éléments sont pilotés et synchronisés par un ordinateur situé sur la plateforme de travail. La résolution analytique atteinte est de l'ordre de 50 microns.

Il s'agit du premier instrument de ce type et les performances escomptées seront très proche de celle du laboratoire, les configurations optiques et matériel ayant été testées sur banc.

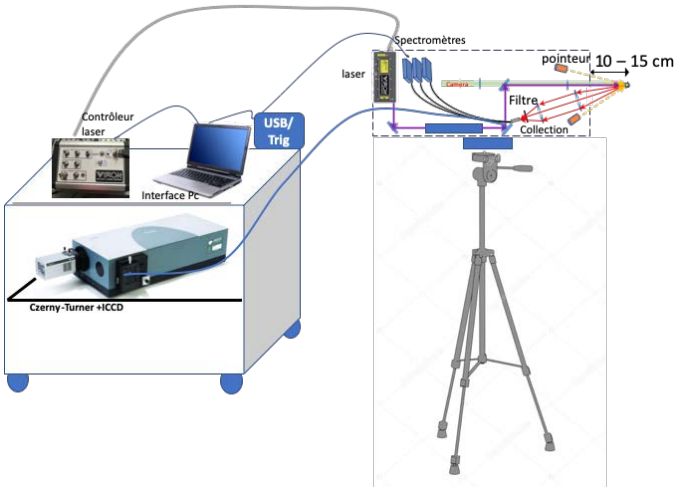


Figure 11 – Schéma du prototype LIBS-LIF-Raman portable

4.6 Un micro-LIBS/Raman transportable

Un système micro-LIBS a été développé dans le cadre de ce projet afin de pouvoir réaliser de petites cartographies de quelques centaines de micromètres carrés à l'intérieur du véhicule laboratoire avec une résolution de l'ordre de 15 microns. Il est constitué d'une source laser pulsée à 1064 nm qui permet la génération d'un micro plasma et peut s'interfacer avec plusieurs spectromètres. Une source laser continue à 532 nm additionnelle permet la mise en œuvre de la spectroscopie Raman. Ce système permet donc d'obtenir une information chimique élémentaire localisée, ainsi qu'un spectre Raman si l'échantillon le permet. Le système est présenté sur la figure 12.

L'ensemble de ces outils est aujourd'hui accessible à la communauté des sciences du patrimoine par l'intermédiaire d'un appel à projets. Celui-ci est appelé à durer à la fois dans le cadre de l'Ecole Universitaire de Recherche (UER) de l'université de Cergy-Pontoise puis dans le cadre du programme E-RIHS français et européen.

5 Description de l'appel à projets PATRIMEX

Cet appel a pour objectif de favoriser, dans le cadre de travaux de recherche, l'accès aux plateformes incluses dans PATRIMEX, notamment la plateforme mobile, en encourageant la transversalité entre plusieurs disciplines par l'utilisation de techniques d'analyse et la mise au point de nouveaux outils dans un cadre innovant. Cet appel à projets est ouvert à l'ensemble de la communauté scientifique et des institutions partenaires de la FSP, ainsi que d'entités publiques œuvrant dans le secteur de la protection et de la sauvegarde du patrimoine. Les corpus des institutions patrimoniales partenaires de PATRIMA, seront également particulièrement bienvenus.

Les projets déposés pourront venir compléter des travaux déjà engagés dans des projets de la Fondation des Sciences du Patrimoine. Pour ce premier appel, les demandeurs devront présenter un calendrier de réalisation sur une durée maximale de 1 an à compter de la date de commencement décidée par l'ensemble des partenaires du projet.

Pour être éligibles, les projets devront mettre en avant soit des aspects interdisciplinaires et/ou interprofessionnels de la recherche, soit associer des compétences transverses permettant d'impliquer plusieurs partenaires de PATRIMEX.

Les demandes de financements peuvent couvrir : les frais de mission, bourse de stage de Master, prestations (transport d'œuvre/d'équipement, assurances, demande d'analyses complémentaires,...), petits équipements, formations.

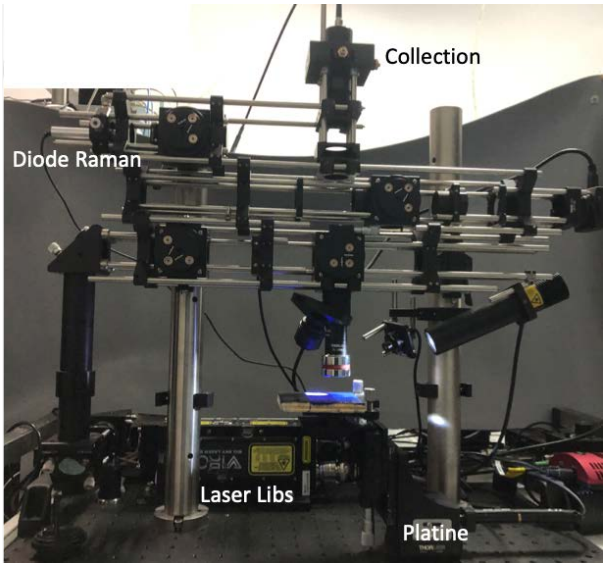


Figure 12 – Micro-LIBS transportable

6 Conclusion

Depuis les dix dernières années un élan particulier au niveau international a pu être observé vers le développement d'outils analytiques performants, déplaçables ou portables permettant d'amener le laboratoire directement au contact des œuvres. Ce changement de paradigme modifie complètement la façon d'aborder la stratégie analytique et permet finalement une connaissance accrue des œuvres du patrimoine, au travers de leurs constitutions physico-chimiques et leurs particularités physiques et donc de la matière qui les constituent allant jusqu'à entrevoir les étapes de leurs créations.

De nombreux verrous technologiques ont été franchis, il s'agit en premier lieu d'une évolution dans le domaine des sciences de l'ingénieur, de l'électronique et de la capacité de nos ordinateurs à traiter et stockés des masses de données importantes. En effet les techniques d'imageries prennent aujourd'hui le pas sur la plupart des autres approches, et cela n'est possible qu'avec des moyens informatiques associés légers et performants. De plus ces dernières années ont vu l'émergence de nouvelles sources d'excitations plus compactes et aux rendements améliorés. On citera par exemple des sources lasers pompés par diodes refroidis par air ou les nouvelles sources à impulsion ultra-courtes (ps, fs).

En parallèle, de nouveaux détecteurs sont apparu, notamment de nouvelles caméras, parmi lesquelles les caméras hyperspectrales avec une extension des domaines de longueurs d'ondes accessibles, avant réservés aux applications militaires (Infra rouge), et les coûts de ces instrumentations subissent des baisses substantielles ou des évolutions constantes de performances, amélioration de la sensibilité, de la résolution, de la vitesse d'acquisition ou de transfert de données. Tous les instruments gagnent peu à peu en miniaturisation entrainant une plus grande portabilité, et en robustesse, ce qui permet de les retrouver sur le terrain ou embarqués.

Dans le domaine des sciences du patrimoine cela se traduit par une limitation des prélèvements ou à un choix plus maitrisé de leur localisation, afin d'obtenir des informations plus représentatives et plus complètes de l'ensemble d'une œuvre. Les domaines concernés sont l'archéométrie (caméra hyperspectale), mais aussi l'aide à la restauration (OCT, laser), la conservation préventive (Holographie, Thermographie infra rouge), l'archéologie (LIBS/LIF/Raman portable).... Ces approches techniques et méthodologiques deviennent un préalable ou un complément aux méthodes plus fines de laboratoire et augmentent de façon drastique la compréhension physico-chimiques des objets étudiés. Elles permettent un travail sur site et souvent à grande distance.

Il restent évidemment des évolutions à venir, de nouveau « petit » accélérateur de particules sont envisageables grâce aux nouvelles sources des lasers de puissance. Les techniques de détection des matières organiques sont moins présentes et vont sans doute connaitre un fort développement (spectrométrie de masse). La plupart des instrumentations doivent encore gagner en stabilité, mais le couplage de celle-ci et la possibilité d'interopérabilité des données nous feront franchir rapidement un pas supplémentaire.

La conséquence en sera la possibilité d'adresser l'étude d'un plus grand nombre d'œuvre, de faciliter la formation des étudiants et des scientifiques et permettra un accès de ces matériels au pays défavorisés ou aux musées dépourvus de moyens ou excentrés.

Dans le cadre des investissements d'avenir du Ministère de la Recherche, la France s'est dotée d'un outil exceptionnel pour l'étude des matériaux du patrimoine. Composé d'instruments de haut niveau, le laboratoire mobile met aujourd'hui à disposition de la communauté l'ensemble des instrumentations développées afin de permettre d'accroitre la connaissance dans le domaine de la science de la conservation mais plus généralement dans le domaine des sciences des matériaux, tout en apportant des nouveauté dans le domaine des sciences de l'ingénieur. Basée sur le modèle du MOLAB européen, ces outils sont disponibles au travers de l'appel à projets PATRIMEX. Ils ont pour la plupart d'entre eux été développés par les laboratoires du Ministère de la Culture, associés à l'université de Cergy-Pontoise et aux partenaires de la Fondation des Sciences du Patrimoine. Cette nouvelle façon d'appréhender le travail permet d'assurer une interdisciplinarité et une interopérabilité qui doit bénéficier à toute une discipline. Elle constitue une première étape opérationnelle dans le cadre de la mise en place du programme E-RIHS France et contribuera au programme E-RIHS Européen.

Remerciements

Nous tenons à remercier toutes les personnes qui ont contribué et contribuent à ce projet et plus particulièrement : Emmanuel Poirault (FSP), Stéphane Serfaty (UCP), David Giovannacci (LRMH), Dominique Martos-Levif (C2RMF), Elsa Bourguignon (C2RMF), Delphine Syvilay (LRMH), Xueshi Bai (C2RMF/CRC), Barbara Trichereau (LRMH), Maxime Lopez (C2RMF/UCP), Corinna Koch-Dandolo (C2RMF), Olivier Malavergne (LRMH), Alexandre François (LRMH), Didier Brissaud (LRMH), Stéphanie Duchêne (LRMH), Aurélie Tournié (CRCC), Christine Andraud (CRCC), Anne Michelin (CRCC), Jean-Marc Vallet (CICRP), Nicolas Wilkie-Chancelier (UCP), François Mirambet (C2RMF), Kamel Mouhoubi (URCA), Jean-Luc Bodnar (URCA), Michel Menu (C2RMF), Isabelle Pallot-Frossard (C2RMF).

Bibliographie

[1] Cultural Heritage Applications of LIBS, Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, D. Anglos, V. Detalle, Volume 182 of the series Springer Series in Optical Sciences (2014) 531-554.

[2] An example of the complementarity of laser- induced breakdown spectroscopy and raman microscopy for wall painting pigments analysis, R. Bruder, V. Detalle, and C. Coupry, J. Raman Spectrosc. 38 (2007) 909-915.

[3] Laser- induced breakdown spectroscopy for polymer identification. S. Gregoire, M. Boudinet, F. Pelascini, F. Surma, V. Detalle, and Y. Holl. Anal. Bioanal. Chem. (2011).

[4] Chemometrics and laser induced breakdown spectroscopy (libs) analyses for identification of wall paintings pigments, S. Duchêne, V. Detalle, R. Bruder, and J.B. Sirven, Current Anal. Chem. 6 (2010) 60-65.

[5] A study of UV fluorescence emission of painting materials, A.Pelagotti, L. Pezzati, N. Bevilacqua, V. Vascotto, V. Reillon, C. Daffara, Conference : 8th Int. Conf. on "Non-Destructive Testing and Microanalysis for the Diagnostics and Conservation of the Cultural and Environmental Heritage", January 2005

[6] Analysis of heritage stones and model wall paintings by pulsed laser excitation of Raman, laser-induced fluorescence and laser-induced breakdown spectroscopy signals with a hybrid system, A. Martínez-

Hernández, M. Oujja, M. Sanz, E. Carrasco, V. Detalle, M. Castillejo, Journal of Cultural Heritage, Volume 32, July–August 2018, Pages 1-8

[7] Laser-induced emission, fluorescence and Raman hybrid setup : A versatile instrument to analyze materials from cultural heritage, D Syvilay, XS Bai, N Wilkie-Chancellier, A Texier, L Martinez, S Serfaty, V Detalle Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy 140, 44-53 (2018)

[8] Elemental analysis of Chinese red seal inks on xuan paper by ArF laser-induced plume fluorescence, Bruno Yue Cai, Vincent Motto-Ros, Vincent Detalle, Judy T.S. Lum, Kelvin S.Y. Leung, Nai-Ho Cheung – Lasers in the Conservation of Artworks XI, Proceedings of LACONA XI, P. Targowski *et al.* (éds.),-NCU Press, Toruń 2017, DOI : 10.12775/3875-4.14

[9] LIBS-LIF-Raman : a new tool for the future E-RIHS, V. Detalle, X. Bai, E. Bourguignon, M. Menu, I. Pallot-Frossard, Proc. SPIE 10331, Optics for Arts, Architecture, and Archaeology VI, 103310N (11 July 2017) ; doi : 10.1117/12.2272027

[10] Influence of ns-laser wavelength in laser-induced breakdown spectroscopy for discrimination of painting techniques, X. Bai, D. Syvilay, N.Wilkie-Chancellier, A. Texier, L. Martinez, S. Serfaty, D. Martos-Levif, V. Detalle, Spectrochimica Acta Part B 134 (2017) 81–90

[11] Novel approach of signal normalization for depth profile of cultural heritage materials, D. Syvilay, V. Detalle, N.Wilkie-Chancellier, A. Texier, L. Martinez, S. Serfaty, Spectrochimica Acta Part B 127 (2017) 28–33

[12] Independent macroscopic chemical mappings of cultural heritage materials with reflectance imaging spectroscopy : case study of a 16th century Aztec manuscript, Pottier F., Kwimang S., Michelin A., Andraud Ch., Goubard F., Lavédrine B, Analytical methods 9 p. 5997-6008 (2018) ; doi : 10,1039/c7ay00749c

[13] Hyperspectral imaging combined with data classification techniques as an aid for artwork authentication, Polak A., Kelman T., Murray P., Marshall St., Stothard D.J.M., Eastaugh N., Eastaugh F., Journal of Cultural Heritage 26 p. 1-11 (2017)

[14] Near Infrared reflectance imaging spectroscopy to map paint binders in situ on illuminated manuscripts,Ricciardi P., Delaney J. K., Facini M., Zeibel J. G., Picollo M., Lomax S., Loew M., Angew. Chem. Int. Ed. 51 p. 5607-5610 (2012)

[15] A portable instrument for in situ determination of the chemical and phase compositions of cultural heritage objects, A. Gianoncelli, J. Castaing, L. Ortega, E. Doorhycée, J. Salomon, P. Walter, J.-L. Hodeau, P. Bordet, X ray spectrometry, vol. 37 (2008) 418-423M.

[16] A portable X-ray diffraction apparatus for in situ analyses of masters' paintings,M. Eveno, A. Duran, et J. Castaing, Applied Physics A, vol. 100, no 3,(2010), 577-584.

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

[18] Development of a NDT toolbox dedicated to the conservation of wall paintings : application to the frescoes chapel in the Charterhouse of Villeneuve-lez-Avignon (France), J-M. Vallet, V. Detalle, L. De Luca, J-L. Bodnar, O. Guillon, B. Trichereau, K. Mouhoubi, N. Martin- Beaumont, D. Syvilay, D. Giovannacci, C. Stefani, G. Walker, M. Feillou, D. Martos- Levif, P. Marron, F. de Banes Gardonne, Digital Heritage, 28 oct-1 nov, Marseille

[19] Nonintrusive tools to detect salts contamination in masonry : case study of Fontaine-Chaalis church", D. Giovannacci, D. Brissaud, J.-D. Mertz, K. Mouhoubi ; J.-L. Bodnar, Proc. SPIE 10331, Optics for Arts, Architecture, and Archaeology VI, 1033103 (11 July 2017) ; doi : 10.1117/12.2269727

[20] Stimulated infrared thermography applied to help restoring mural paintings, J.L. Bodnar, J.C. Candoré, J.L. Nicolas,,G. Szatanik, V. Detalle, J.M. Vallet,2012, NDT & E International 49, 40–46. https ://doi.org/10.1016/j.ndteint.2012.03.007

[21] Photothermal Thermography Applied to the Non-destructive Testing of Different Types of Works of Art, Bodnar, J. L., Mouhoubi, K., Szatanik-Perrier, G., Vallet, J.M., Detalle, V., International Journal of Thermophysics, 2012, 33, 1996–2000. https ://doi.org/10.1007/s10765-012-1301-2

[22] Optical Coherence Tomography aids in revealing the hidden history of "The Landsdowne Virgin of the Yarnwinder" by Leonardo da Vinci and studio, P. Targowski, M. Iwanicka, M. Sylwestrzak, C. Frosinini, J. Striova, R. Fontana, Angewandte Chemie 57(25), p. 7396-7400 (2018) doi : 10.1002/anie.201713356

[23] Complementary use of Optical Coherence Tomography (OCT) and Reflection FTIR spectroscopy for in-situ non-invasive monitoring of varnish removal from easel paintings, M. Iwanicka, P. Moretti, S. van Oudheusden, M. Sylwestrzak, L. Cartechini, K.J. van den Berg, P. Targowski, C. Miliani, Microchemical Journal 138, p. 7-18 (2018) ; doi : 10.1016/j.microc.2017.12.016

[24] On the application of Optical Coherence Tomography as a complimentary tool in an analysis of the 13th century Byzantine Bessarion Reliquary, M. Iwanicka, G. Lanterna, C.G. Lalli, F. Innocenti, M. Sylwestrzak, P. Targowski, Microchemical Journal, 125, p. 75-84 (2016) doi : 10.1016/j.microc.2015.11.014,

[25] Optical coherence tomography and non-linear microscopy for paintings – a study of the complementary capabilities and laser degradation effects, H. Liang, M. Mari, C.S. Cheung, S. Kogou, P. Johnson, G. Filippidis, Optics Express, vol. 25 (16), 19640 (2017) doi.org/10.1364/OE.25.019640