

Techniques analytiques : microscopie électronique à balayage et microanalyse élémentaire

1. INTRODUCTION

L'idée d'utiliser en microscopie d'autres types de « lumière » (ici, des électrons) que la lumière visible a doté la Science des Matériaux d'une série d'outils de caractérisation dont il serait difficile de se passer.

Les talents de ces appareils sont en effet multiples et complémentaires puisqu'ils imagent les surfaces, déterminent les structures cristallines et la composition chimique élémentaire près des surfaces. Ces méthodes sont, de plus, non destructives.

Nous n'envisagerons ici que la microscopie électronique à balayage et les deux variantes de la microanalyse élémentaire que constituent la microsonde électronique et la microanalyse en dispersion d'énergie.

Généralités

Les microscopies électroniques reposent en grande partie sur l'observation de la désexcitation du matériau que l'on étudie.

Il faut donc d'abord exciter le matériau, puis observer sa désexcitation.

L'objet à étudier est monté sur un porte-échantillon muni des mouvements mécaniques précis nécessaires à son déplacement dans les trois directions de l'espace, à sa rotation, et à son inclinaison.

Son excitation se fait par un bombardement d'électrons. La source (ou canon) est un filament métallique porté à haute température. Le nuage d'électrons qu'il émet est attiré violemment vers la surface étudiée par une haute tension positive (10 à 50 kV ou kilovolts). Pendant que ces électrons acquièrent l'énergie déjà importante de 10 à 50 keV (kilo-électronvolts), leur faisceau est modelé, affiné, focalisé de façon à ce que sa trace sur la surface observée soit la plus fine possible ($\sim \varnothing 0,5 \mu\text{m}$). De cette finesse dépendra la qualité des images que l'on pourra réaliser.

Des pompes à vide maintiennent le tout à basse pression (vide dit « secondaire » de l'ordre de 10^{-6} mm de mercure, soit le milliardième de la pression atmosphérique) de façon à ce que les électrons ne soient pas absorbés en chemin par l'atmosphère.

Parmi les nombreux phénomènes qui peuvent se produire lors de l'action électrons-matière, trois d'entre eux sont particulièrement intéressants :

1. la diffraction des électrons, c'est-à-dire leur déviation spécifique qui révèle l'ordre (ou le désordre) intime de la matière. De cette technique, qui repose sur la même approche théorique que la diffractométrie des rayons X, nous ne parlerons pas ici ;
2. l'émission d'une multitude d'électrons de très basse énergie qui résulte de collisions en cascade des électrons incidents avec les atomes de la cible étudiée. Très peu énergétiques, ces électrons ne peuvent effectuer qu'un très court trajet dans la matière. Seuls, ceux émis par l'extrême surface vers l'extérieur pourront être recueillis. Ils permettront d'imager la surface. Mais, parce qu'ils ont perdu tout souvenir et de l'électron qui leur a donné naissance et de l'atome qui les a émis, ils ne peuvent pas être utilisés aux fins d'analyse ; ils permettent la microscopie électronique à balayage ;
3. l'émission de photons (ou rayons) X provoquée par la désexcitation des atomes. Ils caractérisent les atomes émetteurs et sont utilisés pour pratiquer l'analyse élémentaire du matériau-cible.

2. LA MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE

2.1. Principe

La microscopie électronique à balayage (MEB en français ; SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique qui n'a que 30 ans et qui est, actuellement, extrêmement répandue (Maurice, 1979).

La cible est balayée par un pinceau très fin d'électrons. Chaque point excité réémet ces électrons secondaires dont nous avons parlé. Un détecteur les capte, et fournit un signal électrique qui est traduit en brillance d'un point homologue sur un écran de télévision. L'image perçue sur cet écran est la reconstitution point par point de la surface de la cible balayée (fig. 1).

Du fait de leurs trajectoires courbes, les électrons recueillis proviennent en partie de surfaces qui sont cachées pour le détecteur. Il en résulte une impression de modelé très particulière à ce type d'images. Ce modelé est accentué par le fait que l'émission électronique de la surface est d'autant plus forte que les rayons de courbure sont faibles. Les pointes et les arêtes apparaissent donc plus claires.

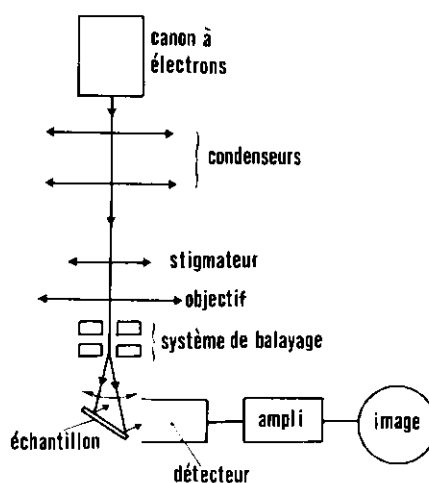


Fig. 1. Schéma de principe d'une microscopie électronique à balayage.

Le procédé se caractérise également par une très grande profondeur de champ, et par une possibilité de grossissement continu « zoom » compris entre 20 et 200000.

Un certain nombre d'inconvénients contrebalancent cependant ces avantages :

- la cible doit être conductrice, pour pouvoir écouler les électrons qu'elle reçoit. Sinon, il faut la recouvrir d'une fine couche (5 μm) d'or. L'aspect noirâtre obtenu gêne alors l'identification des diverses parties de l'objet (par exemple, un raccord entre diverses couches picturales) ;
- le matériau de la cible peut évoluer sous faisceau. Il peut fondre ou bien subir une réduction chimique (les hydroxydes se transforment en oxydes) ;
- la taille de l'objet est très limitée (environ 100 μm) ;
- le coût de l'appareil est élevé (de 300 à 700 kFF, + 6 % d'entretien annuel).

2.2. Application à la caractérisation des couches picturales

L'examen au MEB d'une surface de couche picturale, ou d'une coupe, doit venir après l'examen à l'œil et à la loupe binoculaire.

L'expérience prouve que ne sont vraiment fructueux que les examens de pigments dégagés de leur matrice par un réactif approprié, par exemple un acide. On peut alors soit observer la morphologie des grains constituant le pigment, soit effectuer des dénombrements statistiques. Nous allons montrer l'intérêt de chacune de ces démarches pour l'étude d'une couche picturale.

L'observation de la morphologie d'un pigment peut permettre d'identi-

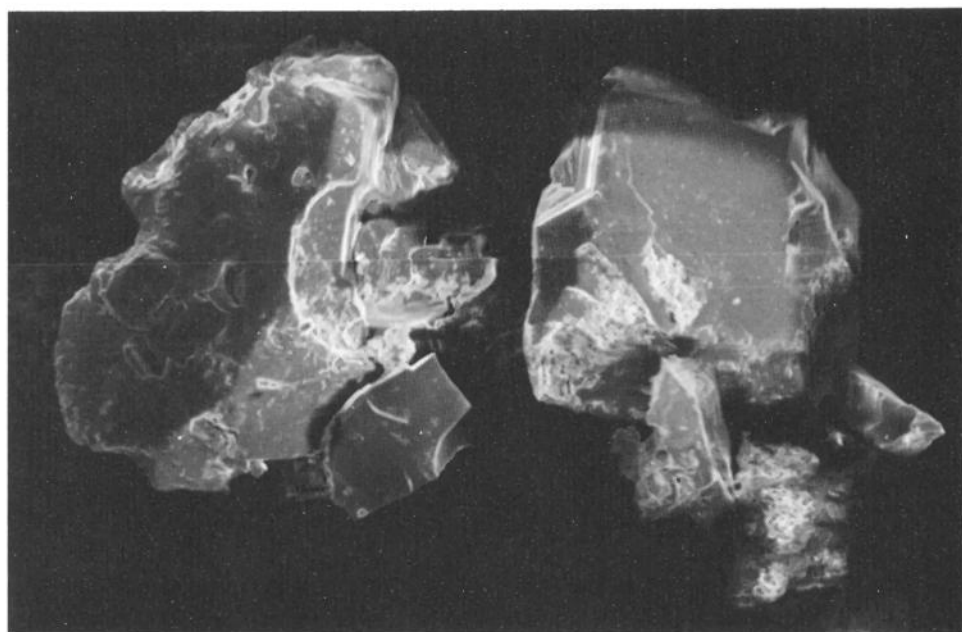


Fig. 2. Microscopie électronique à balayage. Grains de bleu égyptien extraits d'une couche picturale verte de Léro. Les grains ont été broyés. (La barre a une longueur de 10 μm . La haute tension est de 10 kV).

fier un minéral. C'est le cas par exemple des céladonites et des glauconies (cfr chapitre « Les terres vertes ») dont les nanostructures en lattes planes ou en lamelles courbes sphérolithiques sont caractéristiques. Mais elle peut aussi suggérer un procédé de fabrication du pigment. Ainsi, l'observation des formes polyédriques des cristaux constituant un pigment violet d'une peinture murale romaine de Léro (cfr article « Les pigments à base d'oxydes de fer ») traduit un processus de croissance cristalline (c'est-à-dire de grossissement des grains) non-altéré par une usure et donc, une fabrication du pigment par traitement thermique identique à celle que l'on a pratiquée jusqu'au XIX^e siècle.

Autre exemple : observons la morphologie des grains de bleu égyptien ajoutés à la terre verte utilisée pour réaliser un fond vert céladon à Léro (cfr article « Les terres vertes »). Les figures 2 et 3 permettent de comparer un grain qui a été broyé et un grain encore intact. La surface de ce dernier est révélatrice de son histoire thermique. On y remarque en particulier l'arrondissement des arêtes (fig. 3) et la formation de figures rectangulaires (fig. 4) qui sont des figures d'évaporation. Elles traduisent le maintien de ce matériau à haute température suffisamment longtemps pour que l'évaporation des atomes crée ces figures qui révèlent l'organisation cristalline interne du grain.

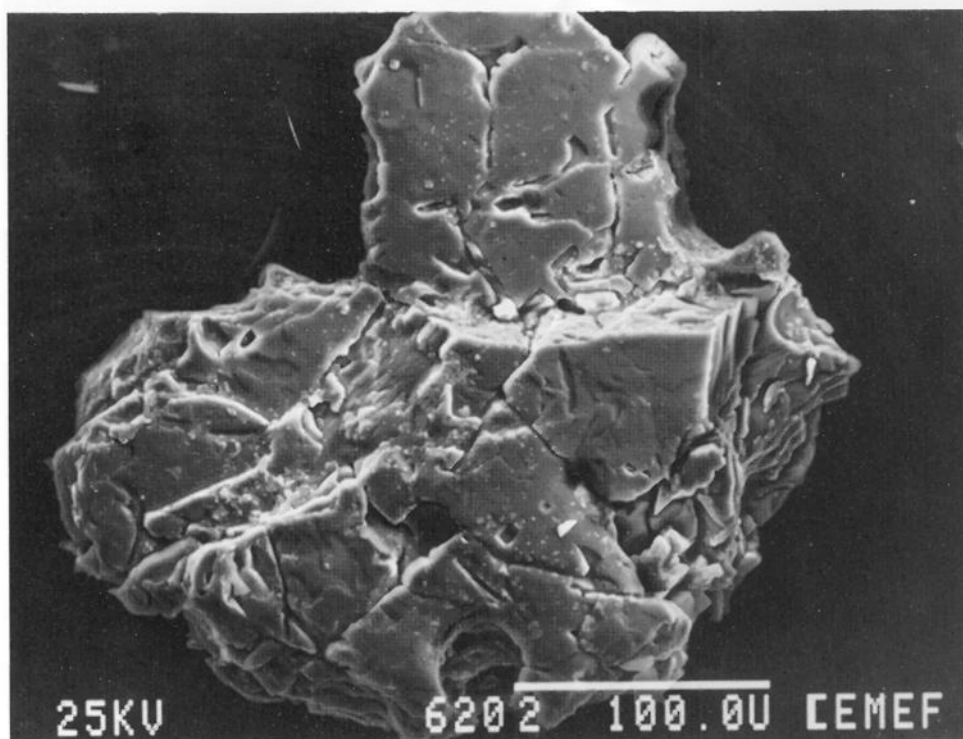


Fig. 3. Microscopie électronique à balayage. Grain de bleu égyptien extrait de la même couche picturale que ceux de la figure 2. Ce grain n'a pas été broyé. C'est un cristal unique. (La barre a une longueur de 100 μm).

Là aussi, la microscopie électronique à balayage donne donc directement confirmation du caractère artificiel d'un pigment.

Nous l'avons dit, on peut également effectuer des dénombrements statistiques sur des populations de grains. Typiquement, on s'intéressera à la distribution des diamètres des grains, car elle apporte trois types de renseignements :

- la valeur moyenne du diamètre des grains du pigment. Celle-ci est responsable, dans bien des cas (hématite, bleu égyptien...) de la couleur observée. Si c'est le cas, point n'est besoin alors de chercher la présence d'un autre pigment ou d'un colorant ;
- l'allure uni- ou bimodale (c'est-à-dire le fait que la distribution soit à une ou deux bosses) indique que le pigment a été utilisé tel quel — c'est le cas des exemples présentés aux figures 5, 6 et 7 — ou bien mélangé avec un autre ;
- la chute brutale de la distribution du côté des forts diamètres indique qu'il y a eu tamisage du pigment.

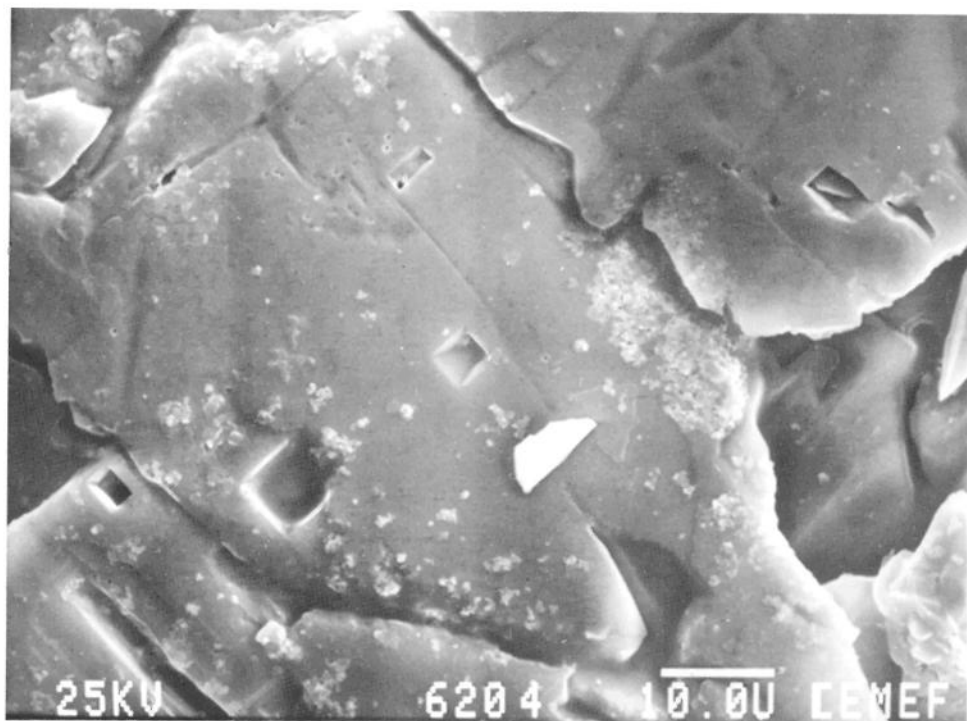


Fig. 4. Microscopie électronique à balayage. Détail de l'image précédente montrant les figures d'évaporation (creux rectangulaires) formées lors de la synthèse, et les dépôts siliceux résultant de l'action des eaux.

La figure 5 permet de comparer des distributions de granulométrie de bleus égyptiens. Le premier, extrait d'un fond vert-céladon de Léro, a un diamètre moyen de 27 μm . Sa distribution est assez resserrée, vraisemblablement pour que le pigment ne soit pas visible à l'œil nu. La chute brutale de la courbe du côté des forts diamètres indique qu'il y a eu tamisage.

Comparons-lui un bleu égyptien provenant d'un fond uni bleu (Soissons, France, non daté), pour savoir si la différence d'emploi se répercute sur la distribution granulométrique.

À Soissons, la distribution est centrée sur un diamètre de 38 μm , un peu plus élevé qu'à Léro. Mais du côté des forts diamètres, sa décroissance est très lente. Il n'y a pas eu tamisage : le pigment est employé brut de broyage. Peu importe que l'on voie les grains. Le bleu obtenu est plus saturé, plus intense. La différence d'emploi de ces deux pigments se répercute donc sur leur granulométrie.

On peut remarquer que, du fait du fort diamètre des grains, de simples techniques de microscopie optique, voire même l'emploi d'une loupe binoculaire puissante, et de moyens de photographie adaptés fourniraient les mêmes

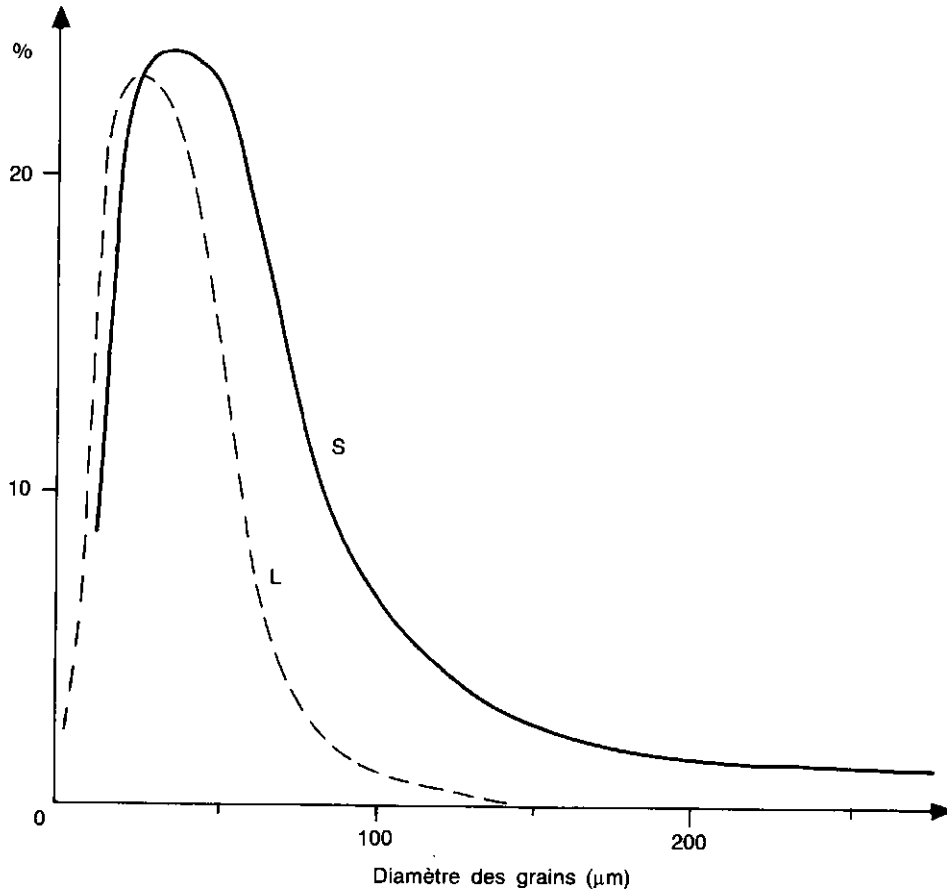


Fig. 5. Comparaison de la granulométrie de deux bleus égyptiens broyés d'emploi différent : S : fond bleu provenant de Soissons (France) ; L : bleu dispersé dans les terres vertes d'une couche picturale vert céladon provenant de Léro (France).

résultats. C'est exact, mais il n'en va plus de même lorsque le pigment est de granulométrie plus fine, ce qui est le cas le plus général. Le recours à la microscopie électronique à balayage est alors indispensable.

Les figures 6 et 7 représentent les distributions granulométriques du pigment hématite dans deux couches picturales peintes *a fresco* et provenant de Léro (cfr article « Les pigments à base d'oxydes et de fer »).

À la teinte rouge correspond une distribution centrée sur la valeur 0,12 µm, unimodale, à décroissance douce du côté des gros diamètres. La couleur correspond au diamètre moyen : il n'y a donc pas de colorant à rechercher. Ce diamètre moyen n'est pas le fruit du mélange de deux hématites de granulométries différentes puisque la distribution est unimodale. Le pigment a donc été employé tel quel.

Il en va de même pour le violet. Seule différence, sa distribution granulométrique est centrée sur 0,50 µm.

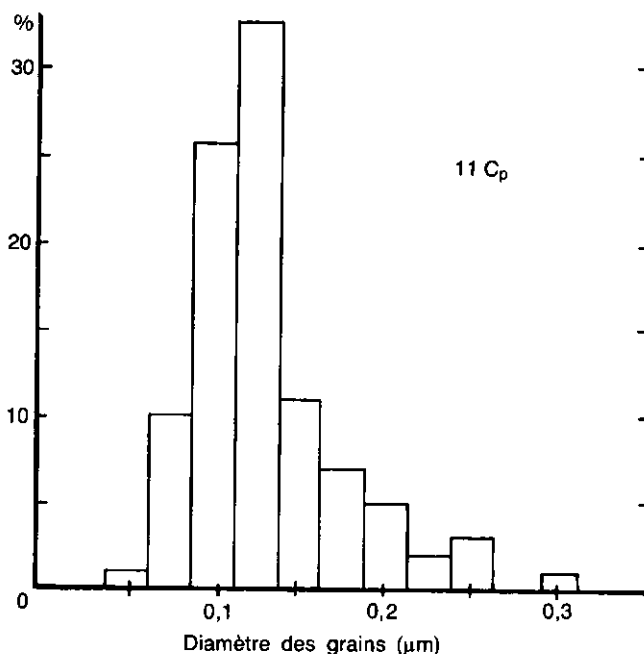


Fig. 6. Distribution granulométrique de l'hématite constituant le pigment d'une couche picturale rouge de Léro. Elle est unimodale, le pigment n'est donc pas un mélange de deux hématites de couleurs différentes. La couleur rouge résulte de la valeur moyenne de la taille des grains ($0,12 \mu\text{m}$).

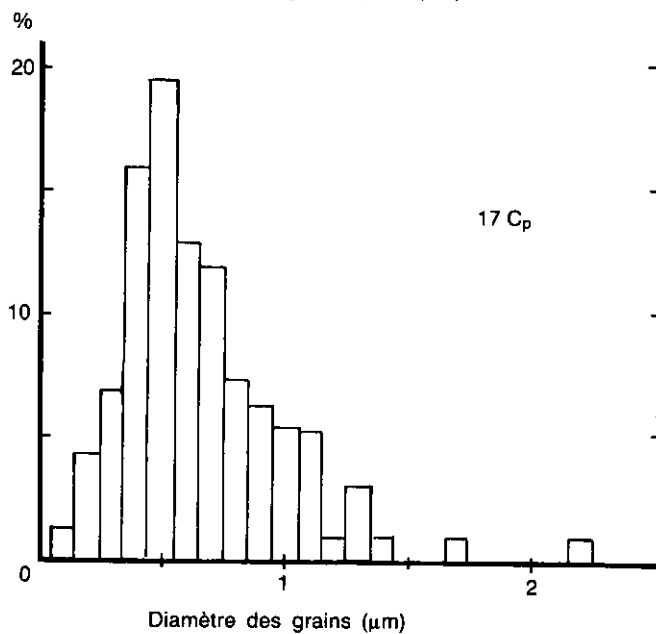


Fig. 7. Distribution granulométrique de l'hématite constituant le pigment d'une couche picturale violette de Léro. Elle est unimodale comme les précédentes ; la couleur violette résulte d'une valeur moyenne de la taille des grains ($0,50 \mu\text{m}$) beaucoup plus élevée que dans la figure précédente.

3. LA MICROANALYSE ÉLÉMENTAIRE

Qu'est-ce qu'une microanalyse ? C'est une analyse pratiquée dans un volume de matière qui est de l'ordre du micromètre cube. Pourquoi élémentaire ? Parce qu'elle met en évidence les éléments chimiques (fer, oxygène ...), sans donner de renseignements sur le type de liaisons chimiques dans lesquelles ils sont engagés.

La microanalyse élémentaire d'un matériau se pratique, nous l'avons vu, en recueillant les photons (ou rayons) X émis par le matériau excité, lors de son retour à l'état stable. On identifie les éléments présents en mesurant l'énergie des photons (ou leur longueur d'onde). On calcule leur concentration en comptant les photons.

La figure 8 représente schématiquement les niveaux d'énergie que peuvent prendre les électrons dans un atome. C'est parce qu'ils sont en nombre fini, et qu'ils dépendent de la nature de l'élément qu'on peut les utiliser pour identifier les éléments présents.

Le noyau est représenté par le centre. À l'état stable, les électrons ont des niveaux d'énergies faibles (cercles de faibles diamètres). L'excitation de l'atome fait passer certains électrons à des niveaux supérieurs d'énergie, représentés par des cercles de plus fort diamètre. Cet état instable ne peut durer. Les électrons retombent sur leurs niveaux de départ (dits K, L, etc.) en émettant des photons X d'énergie (ou longueur d'onde) caractéristiques. Chacune de ces transitions ayant des probabilités différentes, l'excitation d'un élément chimique donné se traduira par un spectre représentant un certain nombre de pics émergeant d'un fond continu (fig. 9). Les pics sont nommés du nom de la transition qui leur donne naissance ($K_{\alpha 1}$, etc.).

Deux techniques sont utilisées actuellement pour trier et identifier les photons. Elles ont chacune donné naissance à une série d'appareils très proches dans leur conception, mais qui portent des noms différents.

3.1. La microsonde électronique

Mise au point par Castaing vers 1960 — d'où le nom de microsonde de Castaing — cette « microsonde électronique » (Electron Probe Micro Analysis — EPMA — en anglais) a provoqué une véritable révolution dans les méthodes d'analyse des matériaux solides. Elle utilise des réseaux pour séparer les différentes longueurs d'ondes contenues dans la lumière X émise par le matériau. Chaque lumière (ou photon X) de longueur d'onde donnée est envoyée dans une direction où l'on placera la fente d'entrée d'un spectromètre pour la recueillir et la compter (Maurice, 1979).

Cette technique d'analyse a de nombreux avantages.

Tout d'abord, elle est non destructive. Ensuite, du fait de l'optimisation de l'appareil pour le comptage des photons X, le dosage des éléments chimiques présents est assez précis (0,2 à 1 % selon les éléments). Les méthodes de calcul des concentrations tiennent compte de l'absorption par le matériau de certains photons X qui, de ce fait, ne sont pas recueillis par le spectromètre. Elles tiennent également compte des excitations secondaires ou en cascade (fluorescence X) qui peuvent perturber le comptage. L'analyse peut être ponctuelle, c'est-à-dire se faire dans un volume de 1 à 2 μm^3 . On peut ainsi analyser ponctuellement une inclusion, un précipité ou un grain de pigment dans une matrice. Mais elle peut également se pratiquer sur des aires plus vastes, contenues dans l'image du microscope électronique à balayage qui est toujours associée. Ainsi, si on règle le spectromètre sur une longueur

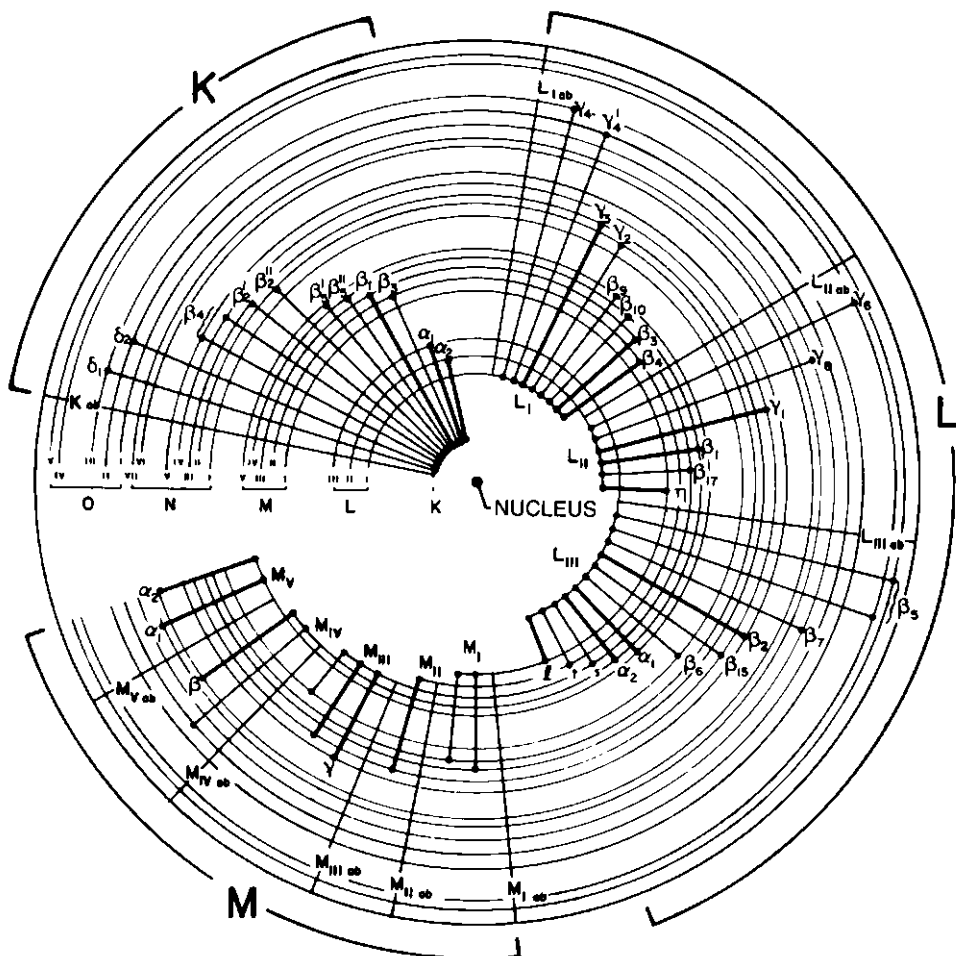


Fig. 8. Schéma des différentes possibilités de transitions électroniques dans un atome lourd.

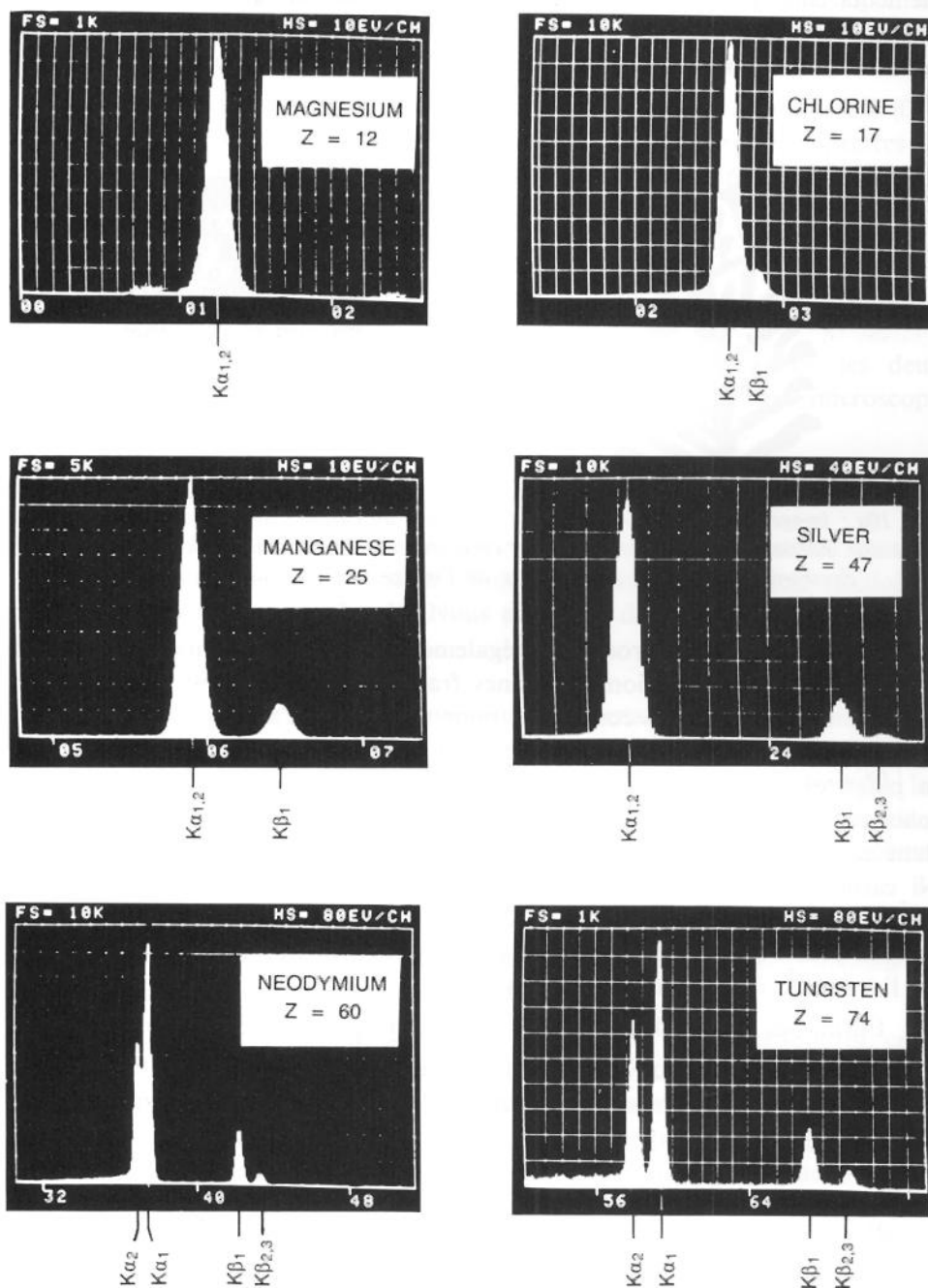


Fig. 9. Spectres d'éléments chimiques purs obtenus par spectrométrie de rayons X à sélection d'énergie. En ordonnée, le nombre de photons X comptés ; en abscisse, l'énergie des photons X. Les pics (ou raies) sont identifiés avec les notations employées sur la figure 8.

d'onde, au balayage de l'échantillon correspond une cartographie des éléments émettant cette longueur d'onde. De telles cartes de répartition des éléments (fig. 10) sont de précieux outils d'identification des phases présentes dans un matériau complexe.

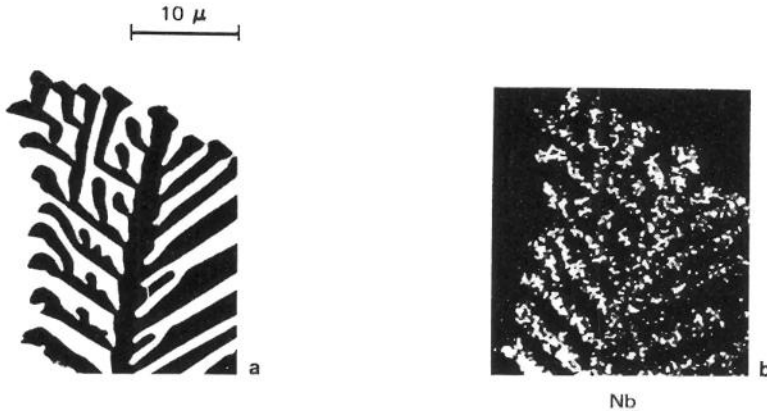


Fig. 10a : image obtenue par microscopie optique d'un carbure de niobium (Nb) enchâssé dans une matrice ; b : image obtenue par cartographie X de l'élément Nb à la microsonde électronique. Seule la phase noire de l'image « a » contient le niobium.

La microsonde électronique a également des inconvénients. Le principal est son prix : 2 à 3 millions de francs français. Le second est la lenteur des opérations d'analyse qui consistent, pour un matériau inconnu, à explorer et à compter tous les pics rencontrés pour se faire une idée du spectre entier de la plage observée. Cette lenteur est actuellement aidée par l'informatique, mais au prix d'une augmentation de coût. Autre inconvénient : la méthode, dans sa version ordinaire ne voit pas les éléments plus légers que le sodium. Ni carbone, ni oxygène, ni azote ne sont détectés. Un polymère ne donne aucun signal, et une calcite (CaCO_3) ne compte que pour du calcium. La version plus élaborée qui permet de détecter ces éléments demande un surcoût de l'ordre de 0,3 million de francs.

Enfin, les échantillons doivent supporter le vide et être de petite taille.

Ces appareils, parce qu'ils sont spécialement conçus pour la spectrométrie des photons X, constituent souvent des microscopes à balayage médiocres.

3.2. La microanalyse élémentaire par spectrométrie de rayons X à sélection d'énergie

C'est une technique plus récente. Contrairement à la précédente, elle se présente sous la forme d'un accessoire que l'on monte sur un microscope électronique. Relativement facile d'emploi, elle est connue sous le nom d'Energy Dispersive X-ray Spectrometry (EDXS).

La détection et la discrimination des photons X se font suivant leur énergie, car on leur fait déclencher dans une diode en silicium dopée au lithium, des avalanches d'électrons. Le nombre des avalanches permet de compter les photons. Leur importance traduit leur énergie (Woldseth, 1973).

Les principaux avantages de cette technique sont son coût modéré (0,4-0,6 million de francs français) et la rapidité d'acquisition des spectres (1 minute de comptage pour l'ensemble du spectre ; une minute de calcul sur l'ordinateur associé pour obtenir des résultats quantitatifs).

Le principal inconvénient de la technique est lié à l'absence de stabilisation du faisceau électronique excitateur, et à la qualité de la détection, qui est moins bonne que dans la microsonde électronique.

Les modes d'utilisation sont exactement les mêmes dans les deux techniques mais bien sûr, quand le système est monté sur un microscope électronique à balayage, l'image MEB est de haute qualité.

3.3. Application à l'étude des couches picturales

La microanalyse élémentaire est souvent utilisée qualitativement. Mais les avantages de cette technique ne deviennent évidents qu'avec son emploi en analyse quantitative et/ou locale. Nous allons en donner quelques exemples.

3.3.1. La microanalyse qualitative

Elle indique simplement la présence de certains éléments chimiques. Compte tenu de ceux qui ne peuvent être détectés (carbone, oxygène...), ce sont des renseignements certes précieux, mais insuffisants pour identifier les composés présents. Ils devront donc être complétés à l'aide de méthodes différentes (diffractométrie des rayons X, spectroscopie infrarouge, ou même, tracé de profils simultanés de concentrations en microanalyse).

La figure 11 montre un spectre obtenu en dispersion d'énergie sur une céladonite de Brentonico utilisée comme pigment vert à Léro, et contenant un peu de calcite (cfr article « Les terres vertes »).

Il serait trompeur de croire que ce spectre est caractéristique de cette terre verte. En effet, il serait exactement le même si un colorant (c'est-à-dire un produit organique composé de carbone, azote et hydrogène) avait été ajouté pour modifier la teinte car aucun de ces éléments n'est couramment détecté. Et le carbone et l'oxygène le seraient-ils qu'on les confondrait avec le carbone et l'oxygène provenant de ce carbonate qu'est la calcite. Un spectre presque identique pourrait être obtenu avec une argile contenant du potassium (Al, Si, Mg, K), teintée en vert par un colorant et additionnée d'un peu d'hématite (Fe).

Cette méthode analytique, pour utile qu'elle soit, ne constitue donc qu'une première approche à l'identification des matières colorées.

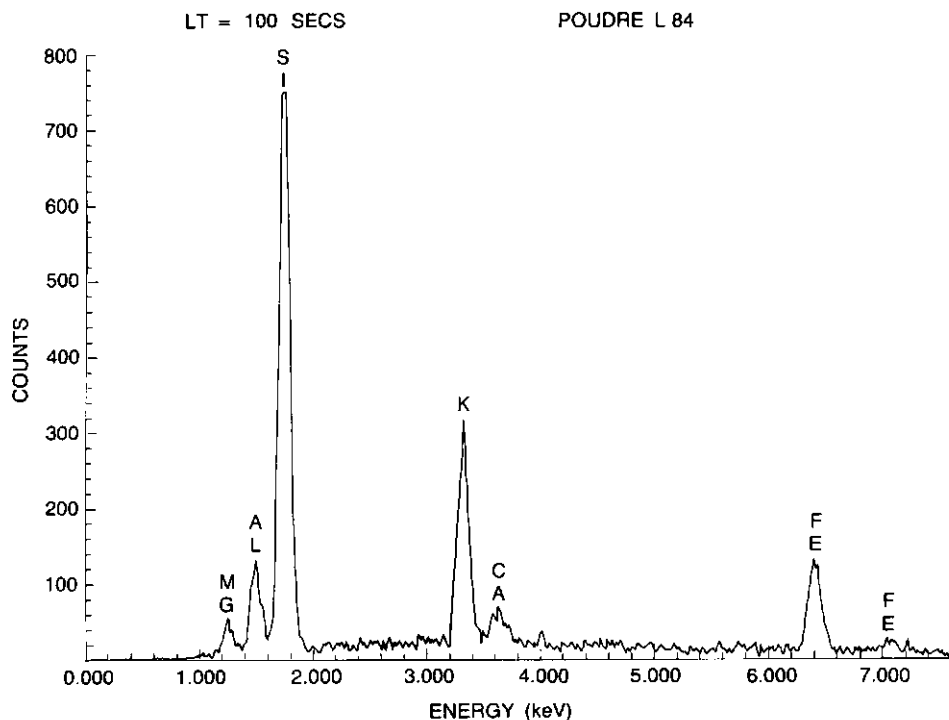


Fig. 11. Spectrométrie de rayons X à sélection d'énergie. Spectre obtenu sur un mélange de terres vertes et de calcite extrait d'une couche picturale verte provenant de Léro.

Identifier les composés colorés des couches picturales par simple rapprochement de leur couleur et de la présence d'un élément chimique caractéristique est un procédé très courant ; c'est aussi un procédé détestable. Il est en effet responsable à la fois de la stagnation de l'état de la science en ce domaine (il identifie l'inconnu à ce que l'on connaît déjà, et ôte toute chance de découverte) et du peu de confiance qu'il faut accorder à la majeure partie de la littérature écrite sur ce sujet. Parmi les erreurs d'identification ainsi commises, l'identification du lapis-lazuli n'est pas la moins pernicieuse. Le bleu de lapis, dû au minéral *lazurite* $(\text{Na, Ca})_8 (\text{SO}_4, \text{S, Cl})_2 (\text{Al SiO}_4)_6$ ne contient aucun élément caractéristique classique des minéraux bleus (cuivre, cobalt ou fer). Il contient au contraire les éléments que l'on rencontre le plus couramment dans les argiles (Si, Al, O) qui souillent les couches picturales murales, ou qui sont presque toujours présents à l'état de traces (Cl, S, Na). Avec une telle méthode d'identification, un ciel de tableautin de Léro, daté de ± 10 , aurait été coloré par le lapis, alors qu'il l'est par un colorant d'origine végétale de la famille des anthocyanes¹. Répétons que si lapis il y a, il sera détectable par exemple par diffractométrie des rayons X et spectrométries infrarouge ou Raman (Delhaye, 1984) (cfr article « Spectrométrie Raman »).

1. GUINEAU, B. et DELAMARE, F., travail non publié.

3.3.2. Apport de l'analyse quantitative

Elle permet d'aborder soit les problèmes de composition, soit ceux de variations de composition dans le temps et dans l'espace. Nous en donnerons un bref exemple à propos du pigment dit « bleu égyptien » utilisé en Gaule à l'époque romaine.

On sait (cfr article « Les terres vertes ») que ces pigments artificiels, qui ne demandent qu'un four de verrier pour être fabriqués, ne sont guère utilisés que dans les couches bleues ou, en mélange avec les terres vertes dans les couches picturales vertes. Leur composition est-elle partout et tout le temps la même ?

À défaut de l'enquête générale nécessaire pour répondre à cette question, nous donnerons ici quelques résultats préliminaires.

Une dizaine de grains de chaque provenance est placée sur un porte-échantillon en graphite. Chacun est dosé en plusieurs endroits, en évitant les effets de bords. Les résultats sont donnés en pour cent/poids, sans tenir compte de l'oxygène. Ils sont comparés à la composition théorique (tableau 1) :

TABLEAU 1

Couche picturale	Provenance	Date	Ca	Cu	Si	Divers
Fond vert	Léro	± 10	23	18	59	/
Fond vert	Lyon (Farges)	± 10	17	26	57	/
Fond bleu	Soissons	non daté	23	17	57	Fe1,1/K1,7
CaCuSi ₄ /O ₁₀)	composition théorique	/	18,6	29,5	52	/

Deux faits sont frappants. D'abord, la présence de fer et de potassium dans le pigment provenant de Soissons. Faut-il y voir une particularité des ingrédients de la synthèse, ou une possible (quoique surprenante) pollution par un glauconie dont on a retrouvé quelques grains dans la couche picturale ?

L'autre fait remarquable est que ces échantillons présentent tous un défaut de cuivre par rapport à la composition théorique. Bouchez² a signalé la nécessité absolue de ne pas avoir de cuivre en excès, celui-ci se traduisant par la formation d'oxyde de cuivre noir qui masque complètement la teinte bleue espérée.

2. BOUCHEZ, R., 1982, communication personnelle.

3.3.3. Étude de l'homogénéité d'une couche picturale

Nous donnerons ici un exemple d'analyse locale — de microanalyse — effectuée selon une perpendiculaire à la surface de la couche picturale.

Les couches picturales romaines peintes *a fresco*, fonds rouges, violets ou jaunes, paraissent souvent, observées à la loupe binoculaire ($\times 40$), constituées d'une pâte très homogène. Qu'en est-il à l'échelle du micromètre ?

On explore donc la coupe de la couche picturale (ici, un fond rouge de Léro) de la surface vers l'*intonaco*, suivant une perpendiculaire à la surface.

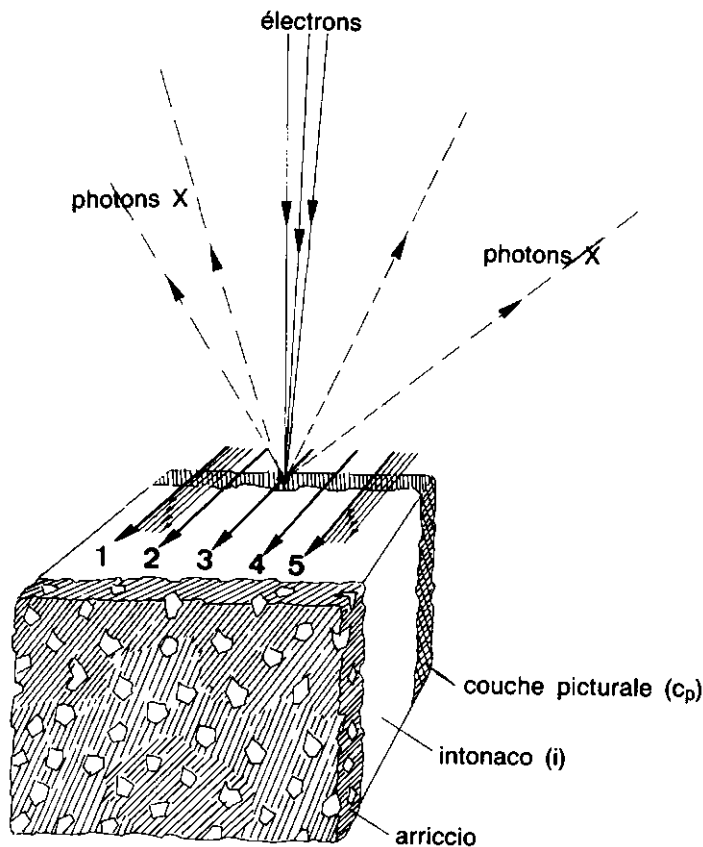


Fig. 12. Exploration et analyse élémentaire à la microsonde électronique de la tranche d'un échantillon d'enduit peint. Quasi ponctuelle, l'exploration se fait en continu en suivant une ligne perpendiculaire à la couche picturale. En allant de l'extérieur vers l'intérieur, on rencontre d'abord la surface, puis la couche picturale proprement dite, et l'intonaco. Sur chacun des trajets (1, 2, 3, 4 et 5, ou leurs homologues plus rapprochés : (1 a, b, c, d, e, f, etc.) les concentrations en divers éléments chimiques (fer, calcium, magnésium, aluminium, silicium, titane et zinc) sont enregistrées. Conditions 25 KeV ; courant exciteur 25 nA ; raies Ka.

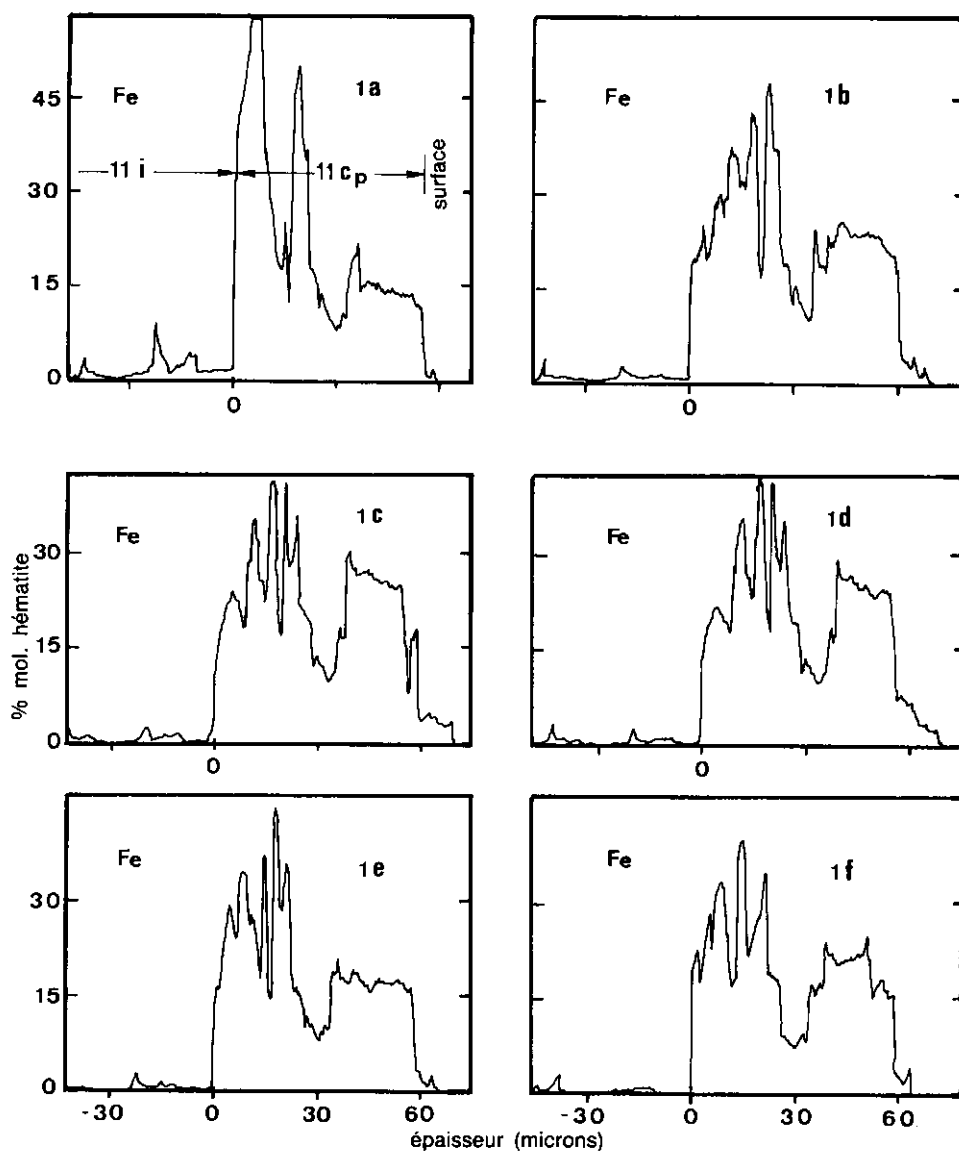


Fig. 13. Étude de l'homogénéité de la couche picturale d'un fond rouge peint a fresco (Léro). Comparaison des profils de concentration en fer obtenus à la microsonde électronique sur des lignes distantes de 5 μm les unes des autres à partir du profil 1. On distingue au milieu la couche picturale, riche en fer et, à gauche l'intonaco. On tendrait à interpréter la similitude des profils comme traduisant l'existence de deux couches picturales séparées par 15 μm d'une couche riche en calcite.

L'expérience est répétée sur des trajets parallèles équidistants (fig. 12). La figure 13 représente des profils écartés les uns des autres de 5 μm . La concentration en fer traduit la présence d'hématite (Fe_2O_3) qui sert de pigment rouge dans la couche picturale, mais qui existe aussi en faible quantité dans l'intonaco rose pâle. Ces profils se ressemblent et paraissent traduire l'existence de deux couches picturales rouges d'environ 30 μm d'épaisseur, séparées par une couche riche en calcite. Ces tracés sont-ils révélateurs de la technique picturale, ou est-ce là un accident local sans signification particulière ? La réponse est fournie par la comparaison des profils distants de 700 μm les uns des autres. On constate (fig. 14) qu'à cette échelle, les tracés n'ont plus que des parentés lointaines entre eux. L'interprétation suggérée par la figure précédente est donc erronée. S'il est indéniable qu'on puisse tirer de précieux enseignements de l'établissement d'un profil de concentration, il est indispensable de s'assurer de sa représentativité, dans un matériau à l'homogénéité mal définie.

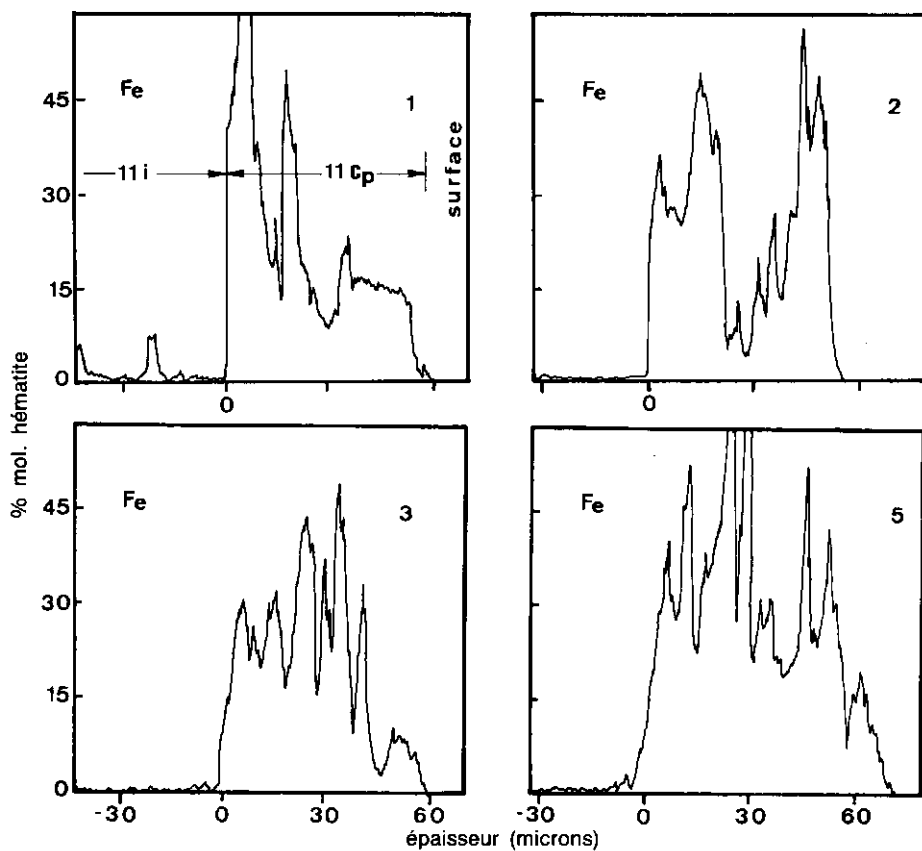


Fig. 14. Étude de l'homogénéité de la couche picturale d'un fond rouge peint a fresco (Lérou). Comparaison des profils de concentration en fer obtenus à la microsonde électronique sur des lignes distantes de 0,7 mm les unes des autres. Cette fois, les profils sont très variés.

3.3.4. Étude de la superposition des couches picturales

L'établissement de profils de concentrations sur les coupes de couches picturales constitue un puissant moyen d'investigation de la superposition des couches. Elle utilise les possibilités de l'analyse locale, auxquelles elle combine ici l'analyse quantitative. Nous en donnerons un exemple à propos d'un raccord entre deux couches picturales romaines peintes *a fresco*, l'une vert céladon et l'autre violette, raccordées par une ligne blanche large de 1 cm tracée au pinceau (fig. 15).

La figure 16 représente l'ensemble des profils de concentrations mesurés simultanément le long de la ligne ab de la figure 15, qui traverse successivement :
 — la couche blanche externe qui se révèle être de la calcite quasiment pure, pauvre en magnésium ;
 — la couche verte, qui contient les éléments caractéristiques des terres vertes et, en particulier, du fer en faible proportion et du potassium ;

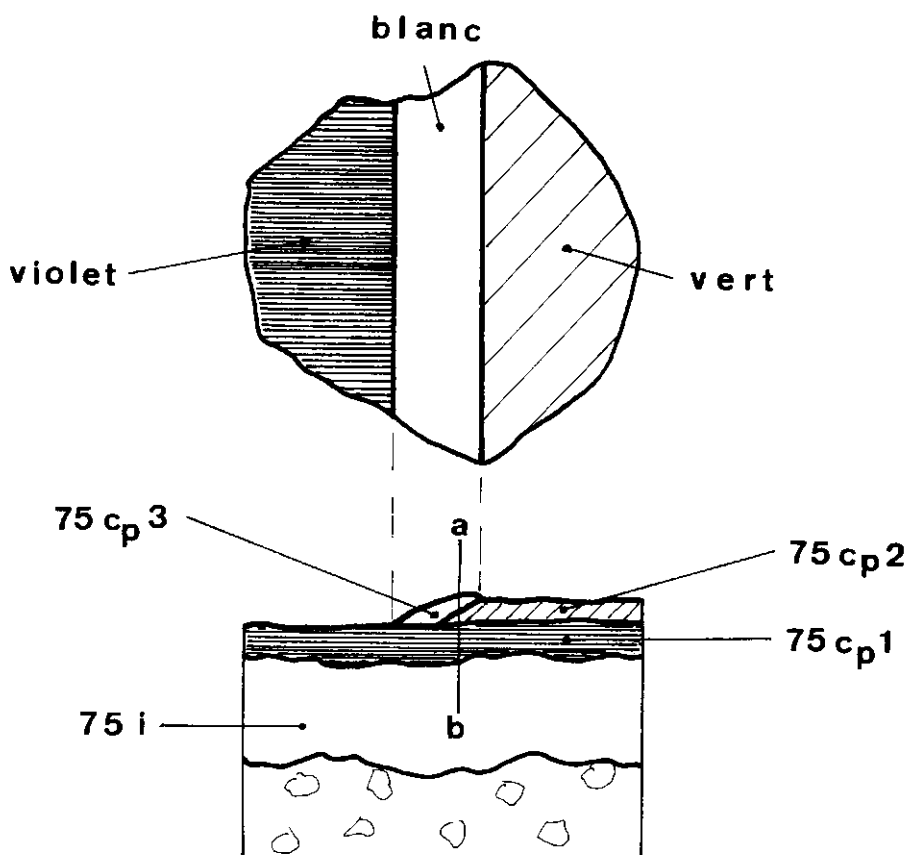


Fig. 15. Raccord d'un vert céladon et d'un violet provenant de Léro (France). Vue de dessus et coupe montrant l'intonaco (i) et les couches picturales (Cp). Les profils de concentration de la figure 16 sont réalisés selon la ligne a-b.

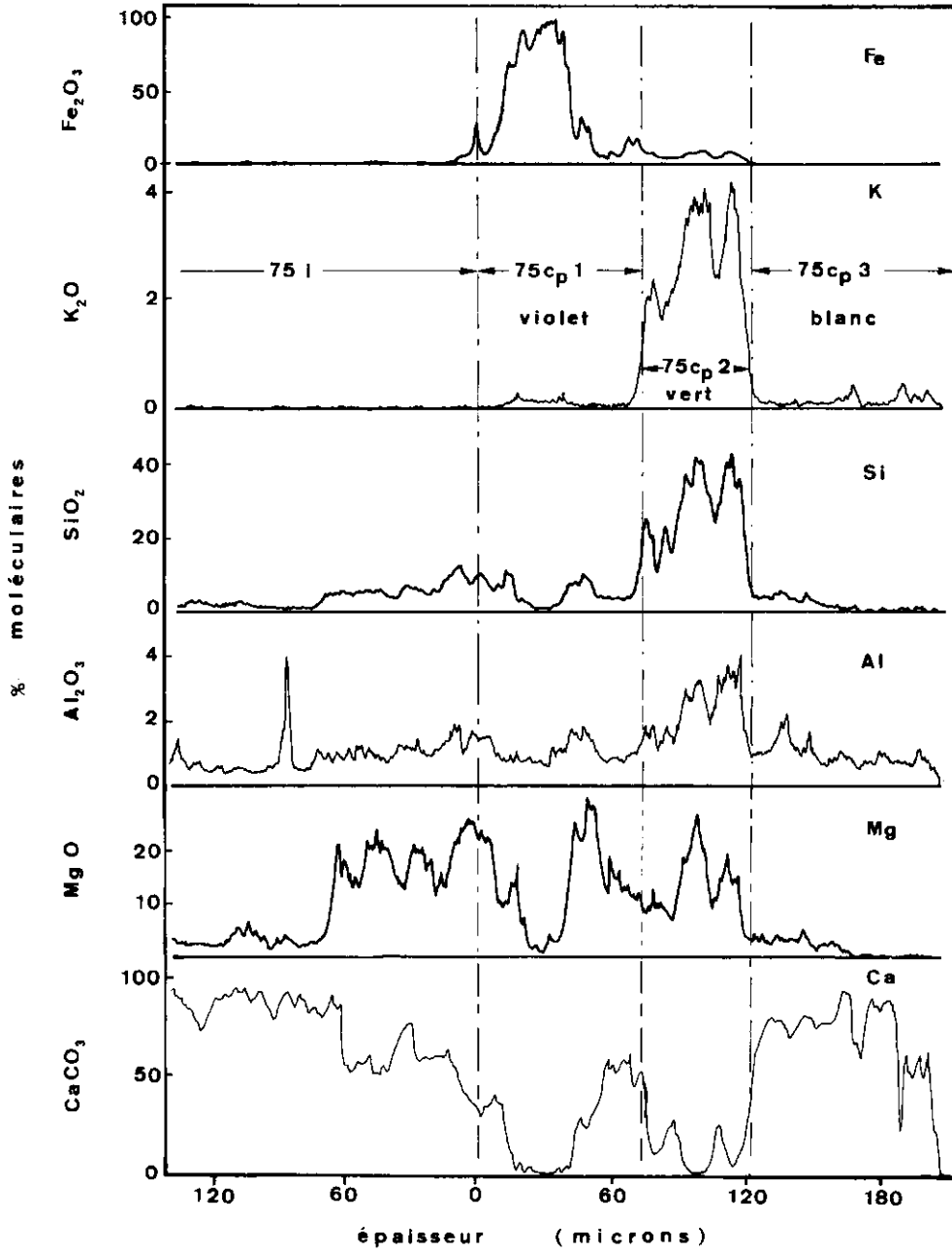


Fig. 16. Profils de concentrations relevés à la microsonde électronique suivant la ligne ab (cf. figure 15). De haut en bas, profils du fer, potassium, silicium, aluminium, magnésium et calcium.

- la couche violette, teintée par l'hématite, très riche en fer ;
- l'*intonaco*, formé d'un carbonate de calcium riche en magnésium, caractéristique des *intonaco* utilisés à Léro. Le minéral contenant le magnésium — qui n'est pas un carbonate — n'a pu être identifié.

Au deuxième abord, quelques anomalies de composition frappent le regard. En particulier, la présence de potassium dans la couche violette ou dans la couche blanche, association d'éléments encore jamais rencontrée, intrigue.

En fait, on a là un bel exemple de diffusion des ions potassium (K^+ est de petite taille, et très mobile) des zones riches en potassium vers les zones qui en sont dépourvues. Bien que cette mobilité soit faible à l'état solide à la température ambiante, la lixiviation par les eaux de pluie associée aux vingt siècles a suffi pour polluer les couches voisines sur au moins $80\ \mu\text{m}$, appauvrissant d'autant la terre verte en potassium. L'examen de la composition du blanc laisse à penser que les ions Si et Mg ont également diffusé à partir de l'intérieur.

Nous voyons donc ici le résultat du vieillissement d'une couche picturale murale. La preuve de cette altération serait très difficile à faire sans la présence providentielle des couches picturales adjacentes.

3.3.5. Les ségrégations aux interfaces

Pour des raisons diverses, certains ions, au cours de leur diffusion, forment des surconcentrations en surface ou aux interfaces internes. La figure 17 montre l'existence d'une couche dite de « calcin », épaisse de $20\ \mu\text{m}$, et constituée de calcite riche en magnésium, silicium et aluminium. Ce dernier élément a d'ailleurs ségrégué en surface du calcin. Une autre ségrégation, de magnésium cette fois, se voit à l'interface *intonaco*-couche picturale.

Ces ségrégations peuvent s'être produites soit lors du séchage partiel de la plus ancienne des couches picturales, avant la pose de la suivante, soit lors du vieillissement de l'ensemble. Les ségrégations interfaciales sont donc en fait riches d'informations potentielles que nous ne savons pas encore décrypter.

4. CONCLUSIONS

Les moyens de microscopies électroniques et de microanalyses associés sont d'usage assez courant dans les laboratoires.

Il serait dommage de ne pas exploiter leurs possibilités.

La microscopie électronique à balayage, couplée à d'autres techniques analytiques peut permettre l'identification de pigments par simple examen de leur morphologie. Cet examen peut d'ailleurs apporter de précieux renseignements sur la fabrication du pigment ou sur sa technique d'emploi.

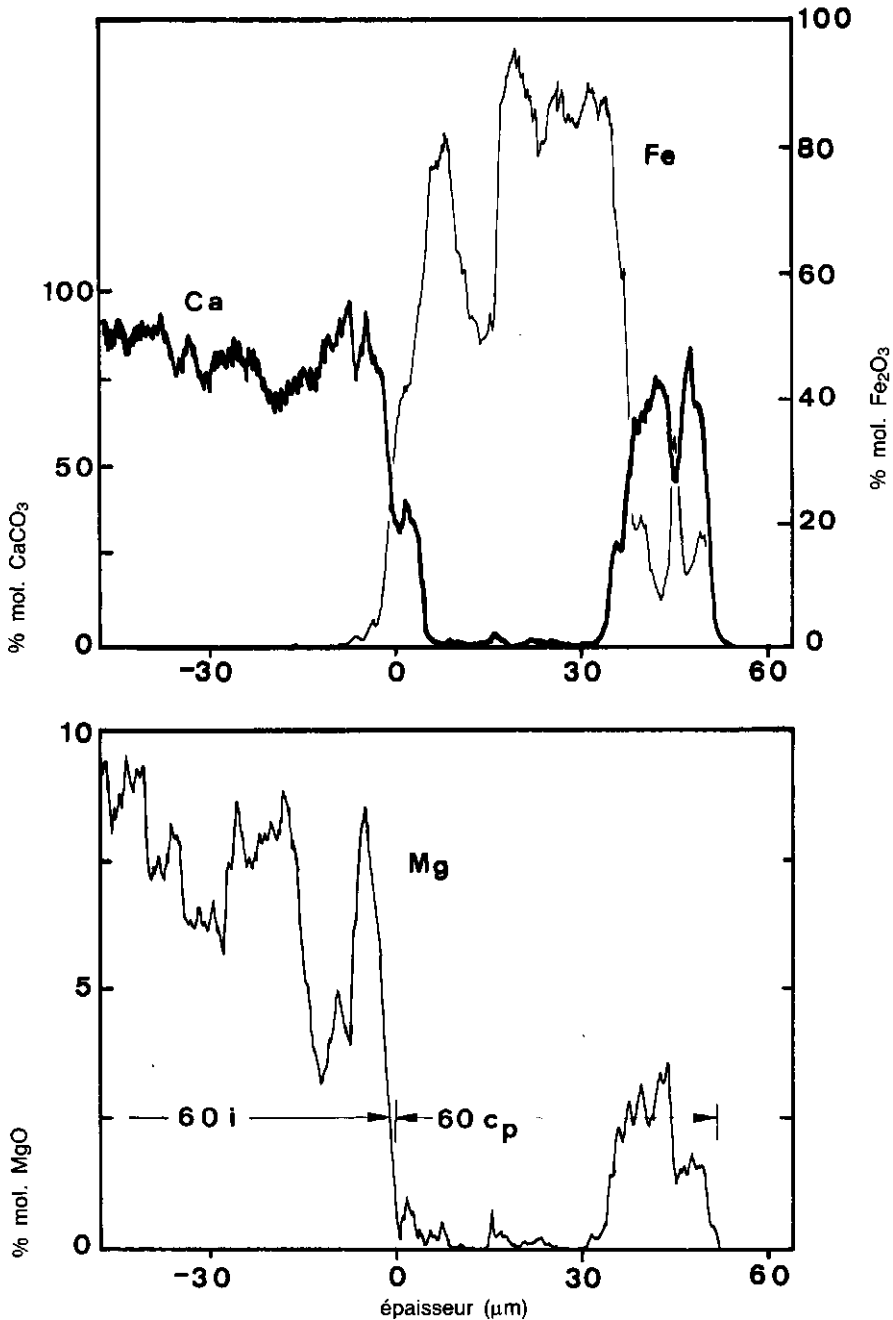


Fig. 17a. Profils de concentrations relevés à la microsonde électronique sur la coupe d'une couche picturale violette peinte a fresco. Léro (France). Une couche de « calcin » épaisse de 20 μm est présente en surface. Des ségrégations d'aluminium et de magnésium sont visibles respectivement en surface et à l'interface intonaco/couche picturale. Noter la forte concentration de cette couche picturale en hématite.

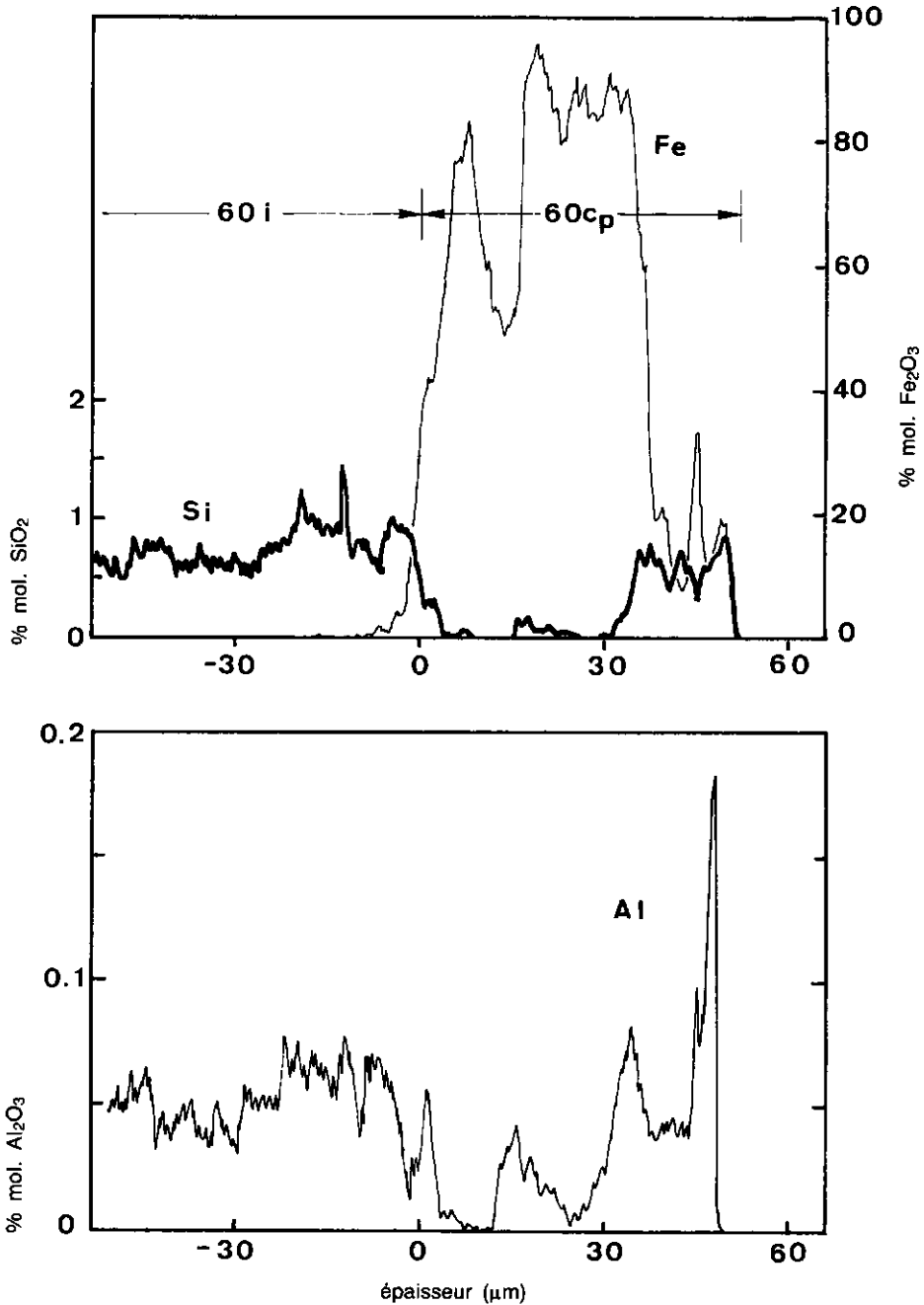


Fig. 17b. Profils de concentrations relevés à la microsonde électronique sur la coupe d'une couche picturale violette peinte a fresco. Léro (France). Une couche de « calcin » épaisse de 20 μm est présente en surface. Des ségrégations d'aluminium et de magnésium sont visibles respectivement en surface et à l'interface intonaco/couche picturale. Noter la forte concentration de cette couche picturale en hématite.