

Colloque SMPC-2

20 et 21 novembre 2012

Institut national d'histoire de l'art – Auditorium Colbert, Paris 2^e



Programme national de recherche
sur la connaissance et la conservation des matériaux
du patrimoine culturel

Appels à projets 2008-2011

Sciences des Matériaux du Patrimoine Culturel

2^e édition

Programme et résumés des communications



Ministère de la Culture et de la Communication
SG / SCPCI / Département de la recherche,
de l'enseignement supérieur et de la technologie

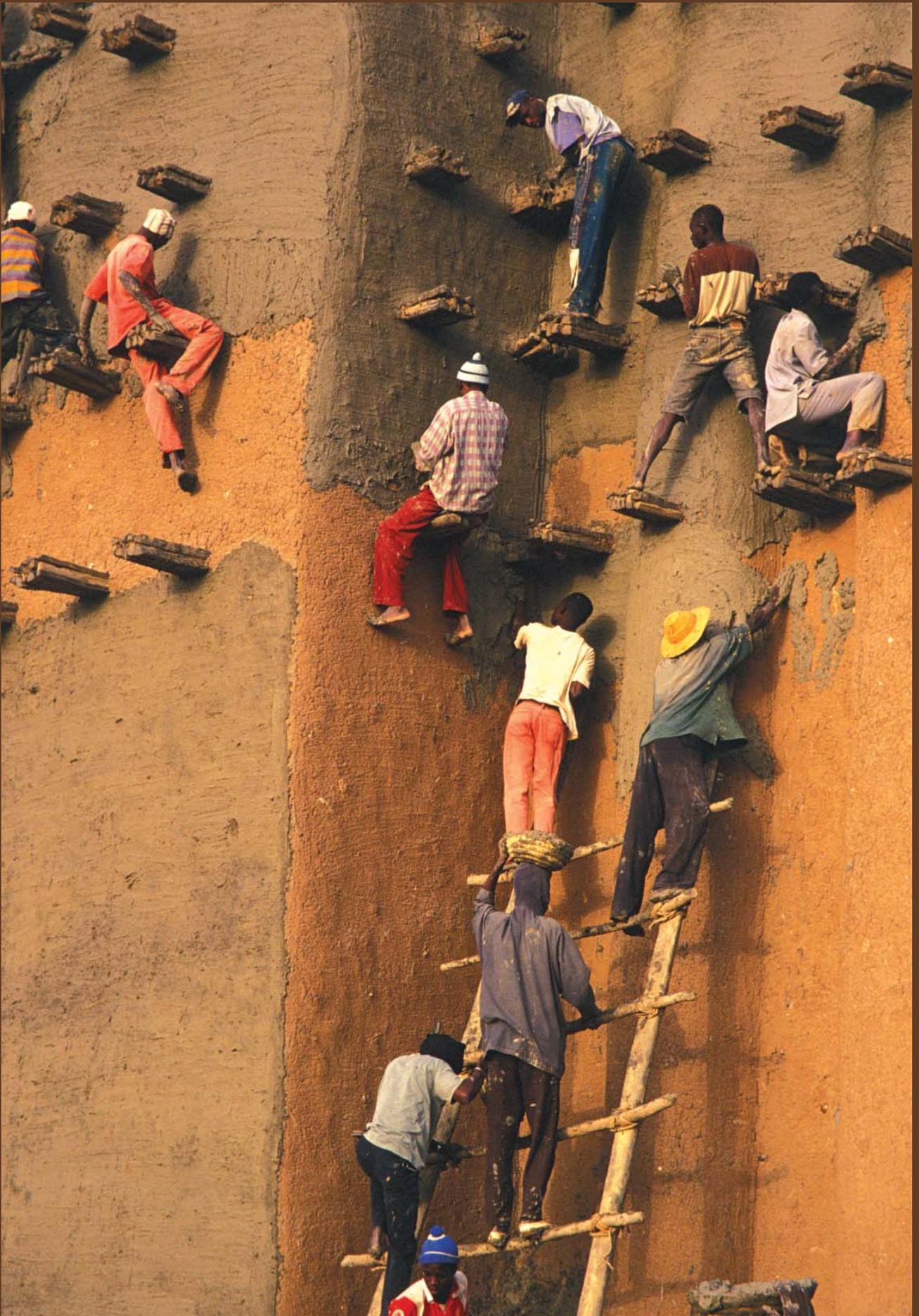
Sciences des **Matériaux** du **Patrimoine Culturel**

2^e édition

20-21 novembre 2012, INHA, Paris

Programme et **résumés**
des **communications**





Crépissage annuel de la mosquée de Djenné au Mali. © Maya Pic / CRAterre-ENSAG

De l'os de baleine à l'architecture en terre : comprendre, connaître, conserver, restaurer, innover

Sylvie Max-Colinart

Coordinatrice du Programme national sur la connaissance et la conservation des matériaux du patrimoine culturel (PNRCC)

Ministère de la Culture et de la Communication

Secrétariat général / Service de la coordination des politiques culturelles et de l'innovation /

Département de la recherche, de l'enseignement supérieur et de la technologie

Cette nouvelle édition du colloque *Sciences des matériaux du patrimoine culturel* (SMPC-2) clôturera le second cycle (2008-2011) du Programme national sur la connaissance et la conservation des matériaux du patrimoine culturel (PNRCC). Initié en 2003 par le ministère de la Culture et de la Communication, ce programme soutient des recherches innovantes en sciences « exactes » appliquées à la connaissance et à la conservation du patrimoine culturel matériel, dans le cadre d'un dispositif d'appels à projets de recherche annuels.

Comprendre, connaître, conserver, restaurer, innover sont les maîtres-mots du programme, dont le second cycle s'est articulé autour de cinq grands axes thématiques qui ont constitué les priorités de chaque appel à projets annuel :

Axe A : Transfert de technologie, mise au point de nouvelles techniques d'examen, d'analyse et de protocoles analytiques appliqués aux matériaux du patrimoine

Axe B : Connaissance des matériaux du patrimoine culturel

Axe C : Compréhension des processus d'altération des matériaux du patrimoine culturel

Axe D : Impact de l'environnement sur la dégradation et la conservation des matériaux du patrimoine culturel

Axe E : Mise au point ou amélioration de protocoles de conservation et de restauration

Depuis 2003, ce programme national encourage les partenariats entre les différents acteurs concernés par la conservation du patrimoine (équipes du ministère, institutions culturelles, organismes de la recherche nationale, professions libérales, PME...), tout en renforçant la visibilité des équipes et des travaux de recherche dans ce domaine. Il s'agit d'un dispositif vivant qui a su se développer depuis sa création au travers de deux cycles d'appels à projets : 2003-2006 puis 2008-2011.

En 2012, le programme national a poursuivi son évolution par une prolongation d'un an, afin de fusionner dès 2013 avec les appels à projets de recherche européens de l'initiative de programmation conjointe de la recherche consacrée au patrimoine culturel, le JPI « Cultural Heritage and global change : a new challenge for Europe¹ ». Six nouveaux projets ont ainsi été retenus. Initiés en 2012, ils ne seront pas exposés ici (voir la liste de ces projets p. 64)

Le colloque SMPC-2 a pour objectif de présenter, par des communications orales ou par affiches, les vingt-cinq recherches soutenues par le ministère de la Culture et de la Communication au cours du second cycle du programme national. D'une durée maximum de deux ans, ces recherches associent sciences humaines, sciences des matériaux, physique, chimie et sciences de l'environnement au service de la préservation du patrimoine culturel matériel.

On notera la diversité des sujets proposés comme des matériaux explorés par les équipes de recherche : de l'os de baleine aux murs en pierre sèche, en passant par le verre médiéval ou les films argentiques numérisés. Et on appréciera la qualité des résultats obtenus.

Ce colloque est ainsi l'occasion de dresser un bilan positif du dispositif incitatif mis en place par le ministère avec ce programme national, qui a permis des avancées précieuses tant au plan des connaissances que des protocoles de conservation, tout en renforçant le réseau des chercheurs qui œuvrent pour mieux préserver notre patrimoine culturel matériel.

1. www.jpi-culturalheritage.eu

Programme du colloque

matin

8h45-9h30 **Accueil des participants**

9h30-10h **Ouverture du colloque**

10h-10h30

Bilan et perspectives du Programme national de recherche sur la connaissance et la conservation des matériaux du patrimoine culturel (PNRCC).

Sylvie Max-Colinart, ministère de la Culture et de la Communication,
SG / SCPCI / DREST, coordinatrice du PNRCC

10h30-11h

Présentation de la séance de communications par affiches.

11h-11h30

AXE B – OsIRIs : potentiel informatif des ossements chauffés en contexte archéologique.

Responsable du projet : Ina Reiche (C2RMF / UMR 8220 - LAMS)

Partenaires : UMR 7075 - LADIR ; UMR 7209 ; UMR 5588 - LIPhy ; ESRF

11h30-12h

AXE B – Paléobiochimie : marqueurs alimentaires, sociaux et pathologiques.

Application aux individus modernes exhumés de la collégiale Saint-Amé, Douai, France.

Responsable du projet : Pierre Demolon (Direction de l'archéologie préventive de la communauté d'agglomération du Douaisis)

Partenaires : UMR 7269 - LAMPEA ; UMR 6130 - CEPAM ; UMR 8164 - HALMA / IPEL

12h-13h30 **Déjeuner libre**

après-midi

13h30-14h30 Séance de communications par affiches

14h30-15h

AXE E – La conservation des collections d'histoire naturelle en fluide.

Responsable du projet : Amandine Péquignot (UMR 208 - PALOC)

Partenaires : USR 3224 - CRCC ; UMR 5288 - AMIS ; INSERM U858 - I2MR ;

Muséum d'histoire naturelle de Toulouse

15h-15h30

AXE E – La conservation des squelettes gras dans les collections muséales d'histoire naturelle : mise au point d'un traitement de dégraissage des squelettes de baleines.

Responsable du projet : Élodie Guilminot (Arc'Antique)

Partenaires : ARCHIMEX ; équipe MMS du département Génie biologique de l'IUT de Laval ; Muséum d'histoire naturelle de Nantes

15h30-16h

AXE E – FLICKER, les films argentiques sujets à l'obsolescence technologique et numérisés : conservation problématique des effets visuels.

Responsable du projet : Cécile Dazord (C2RMF)

Partenaires : UMR 6306 - LE2I CNRS ; Université de Paris 8 ; Université de Udine (Italie) ; MNAM ; FNAC ; Micros Image ; Kodak ; ARCP ; Cinémathèque Robert-Lynen de la Ville de Paris

16h-16h30 Pause café

16h30-17h

AXE A – Mise au point d'une méthodologie pour l'identification et la quantification des mycotoxines sur les papiers moisissés. Évaluation de la contamination fongique dans les magasins d'archives.

Responsable du projet : Malalanirina Rakotonirainy (USR 3224 - CRCC)

Partenaires : UMR 956 - BIPAR ; UMR 6249 - Chrono-environnement ; UMR 8221 - SMPSPD ; MCC/DGP/SIAF/Bureau des traitements et de la conservation

17h-17h30

AXE A – DECAGRAPH : détection précoce des contaminants des collections graphiques.

Responsable du projet : Thi-Phuong Nguyen (Laboratoire du Centre technique de la BnF)

Partenaires : CSTB ; CNAM ; LRMH ; Archives nationales

17h30-18h

AXE A / AXE C / AXE D – Caractérisation et étude des mécanismes d'altération de laques asiatiques issues de contexte archéologique et muséal.

Responsable du projet : Anne-Solenn Le Hô (C2RMF)

Partenaires : UMR 7075 - LADIR ; UMR 7264 - CEPAM ; UMR 7651 - DCMR ; Restauratrice indépendante

matin

8h45-9h30 Accueil des participants

9h30-10h

AXE A – Datation radiocarbone des alliages ferreux anciens : méthodologie et problématiques historiques.

Responsable du projet : Philippe Dillmann (UMR 3299 - SIS2M / LAPA ; UMR 5060 - IRAMAT)

Partenaires : UMR 8190 - LATMOS ; USR 3224 - CRCC

10h-10h30

AXE A / AXE D – CIME : chambre d'interactions matériaux-environnement.

Responsable du projet : Anne Chabas (UMR 6583 - LISA)

Partenaires : UMR 7269 - LAMPEA ; UMR 6130 - CEPAM ; UMR 8164 - HALMA / IPEL

10h30-11h Pause café

11h-11h30

AXE C – Altération des objets en celluloïd dans les collections : étude des mécanismes de vieillissement et proposition de méthodes de conservation.

Responsable du projet : Jean-Luc Gardette (UMR 6296 - IFC)

Partenaires : Institut de chimie de Clermont-Ferrand (ICCF) ; UMR 6296 - IFC ; École nationale supérieure de chimie de Clermont-Ferrand ; USR 3224 - CRCC ; ARC-Nucléart ; C2RMF ; CICRP

11h30-12h

AXE C / AXE D – Analyse mécanistique de l'altération des verres de type médiéval.

Responsable du projet : Tiziana Lombardo (UMR 6583 - LISA)

Partenaires : LRMH ; UMR 3299 - SIS2M / LAPA

12h-14h Déjeuner libre

après-midi

14h-14h30

AXE E – Prévention de l'acidification des objets archéologiques humides issus de fouilles sous-marines par extraction des composés soufrés.

Responsable du projet : Khôi Tran (ARC-Nucléart)

Partenaires : LaSIE ; Arc'Antique

14h30-15h

AXE E – Prévention des risques associés au plomb en conservation-restauration : de l'atelier de restauration au musée.

Responsable du projet : Élodie Guilminot (Arc'Antique)

Partenaires : CNAM Pays de la Loire ; Musée des arts et métiers (CNAM) Paris ; MAN Saint-Germain-en-Laye

15h-15h30

AXE E – APACH : apport à la conservation de grottes des hydroxydes doubles lamellaires.

Responsable du projet : Stéphanie Touron (LRMH)

Partenaires : Cercle des partenaires du patrimoine ; BRGM ; Centre national de préhistoire

15h30-16h Pause café

16h-16h30

AXE E – Désacidification et renforcement des livres et documents très dégradés par les polysiloxanes.

Responsable du projet : Hervé Cheradame (UMR 8587 - LAMBE)

Partenaires : UMR 6270 - Polymères, biopolymères, surfaces ; UMR 5518 - LGP2 ; Centre de conservation du livre

16h30-17h

AXE E – Conservation de manuscrits altérés par les encres ferrogalliques : faisabilité d'un traitement antioxydant par contact en milieu humide.

Responsable du projet : Véronique Rouchon (USR 3224 - CRCC)

Partenaires : CSTB ; CNAM ; LRMH ; Archives nationales

17h-17h30 Clôture

Résumés des conférences

PNRCC 2010

OsIRIs : Potentiel informatif des ossements chauffés en contexte archéologique

Ina Reiche^{1,2}, Ludovic Bellot-Gurlet³, Aurélien Gourrier^{4,5}, Matthieu Lebon^{1,2}, Katharina Müller^{1,2}, Antoine Zazzo⁶

1. Laboratoire d'archéologie moléculaire et structurale (LAMS), UMR 8220 (3 rue Galilée, 94200 Ivry-sur-Seine / ina.reiche@upmc.fr)
2. Laboratoire du Centre de recherche et de restauration des musées de France (LC2RMF), UMR 171
3. Laboratoire de dynamique, interactions et réactivité (LADIR), UMR 7075
4. Laboratoire interdisciplinaire de physique, UMR 5588
5. European Synchrotron Radiation Facility (ESRF)
6. Archéozoologie, archéobotanique : sociétés, pratiques et environnements, UMR 7209

Les propriétés structurales, chimiques et isotopiques des ossements fossiles peuvent fournir d'importantes d'informations sur les paléo-alimentations, les migrations des espèces, les conditions climatiques/environnementales, ou encore des données chronologiques. Cependant, différents processus post-mortem peuvent modifier profondément les propriétés originales de l'os acquises *in vivo*, et ainsi limiter le potentiel informatif des ossements. En contexte archéologique, deux processus majeurs peuvent affecter la composition du matériel osseux : un traitement thermique et les altérations diagénétiques. Différents travaux ont été menés depuis les années 1980 sur ces processus. Cependant, ils ont été menés presque exclusivement sur des fractions globales d'échantillons réduits en poudre. Or, le tissu osseux est un matériau fortement hétérogène et structurellement hiérarchisé, notamment à l'échelle microscopique. Cette hétérogénéité est renforcée lors d'un traitement thermique ou par l'action de processus bio-géo-chimiques intervenant pendant l'enfouissement.

Le projet OsIRIs (2010-2012) a eu pour but d'améliorer notre compréhension de ces processus d'altération en utilisant une approche multiméthodes et multi-échelles, et de déterminer le potentiel informatif des ossements archéologiques chauffés. Des techniques d'analyse permettant l'obtention de données moléculaires, élémentaires et structurales résolues spatialement de la macro- à la micro-échelle ont été mises en œuvre. Les échantillons osseux ont été analysés par des méthodes d'analyses structurales telles que les microspectrométries infrarouge (microFTIR) et microRaman [1, 2], et la microdiffusion des rayons X aux petits angles en mode balayage par rayonnement synchrotron [3]. Leurs compositions élémentaires ont été déterminées par une combinaison d'analyses par faisceau d'ions (microPIXE/PIGE/RBS) à la ligne du microfaisceau extrait de l'accélérateur AGLAE du C2RMF. Ces microanalyses ont été complétées par l'obtention d'informations isotopiques (stables et radioactifs) sur des fractions globales.

Au-delà de l'approche analytique, une démarche expérimentale a été adoptée. Des échantillons osseux modernes ont ainsi été chauffés artificiellement dans différentes conditions avant d'être analysés. Les résultats obtenus pour ces échantillons expérimentaux ont été comparés à ceux obtenus pour des ossements chauffés et non chauffés provenant de différents sites néolithiques (Akriotiri) et paléolithiques (Abri Pataud, Bize Tournal, Song Terus). Ces travaux ont



Figure 1. Exemple d'ossements calcinés provenant de l'Abri Pataud et utilisés comme support de datation ^{14}C .

permis d'identifier les marqueurs d'une chauffe et/ou de processus d'altération diagénétique à micro-échelle. Au cours de nos recherches, nous nous sommes également intéressés aux effets de la chauffe sur la composition isotopique en carbone de la phase minérale de l'os. Ces travaux ont mis en évidence d'importants échanges entre les carbonates de l'os et le dioxyde de carbone de l'atmosphère de combustion au cours d'un traitement thermique. Cette étude a cependant permis d'établir des critères permettant une sélection des échantillons osseux calcinés les plus aptes à fournir des datations radiocarbone fiables [4]. La fiabilité de l'utilisation des carbonates de la phase minérale d'ossements calcinés comme support de datation radiocarbone de gisements paléolithiques a ainsi pu être établie pour des échantillons (fig. 1) provenant du site archéologique de l'Abri Pataud (Dordogne).

Il a également été possible d'établir des méthodes de caractérisation simples et rapides de la préservation des phases minérale et organique des échantillons osseux (chauffés ou non chauffés) par des méthodes telles que les spectrométries et microspectrométries FTIR et Raman. Ces marqueurs pourront être utilisés pour mieux sélectionner les échantillons ou les parties d'échantillons, susceptibles de fournir l'information, notamment isotopique, la plus fiable possible aussi bien dans le cadre d'études paléoenvironnementales/climatiques, paléo-alimentaires ou encore géochronologiques.

Bibliographie

1. Lebon M., Müller K., Bahain J.-J., Fröhlich F., Falguères C., Bertrand L., Sandt C., Reiche I., 2010, Imaging fossil bone alterations at the microscale by SR-FTIR microspectroscopy. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26(5) : 922-929.
2. Lebon M., Müller K., Bellot-Gurlet L., Paris C., Reiche, I., 2011, Application des microspectrométries Infrarouge et Raman à l'étude des processus diagénétiques affectant les ossements paléolithiques. *ArcheoSciences*, 35 : 179-190.
3. Gourrier A., Bunk O., Müller K., Reiche I., 2011, Artificial Heated Bone at Low Temperatures : A Quantitative Scanning Small-Angle X-ray Scattering Imaging Study of the Mineral Particle Size, *ArcheoSciences*, 35 : 191-199.
4. Zazzo A., Saliège J.-F., Lebon M., Lepetz S., Moreau C., sous presse, Radiocarbon dating of calcined bones : insights from combustion experiments under natural conditions. *Radiocarbon*.

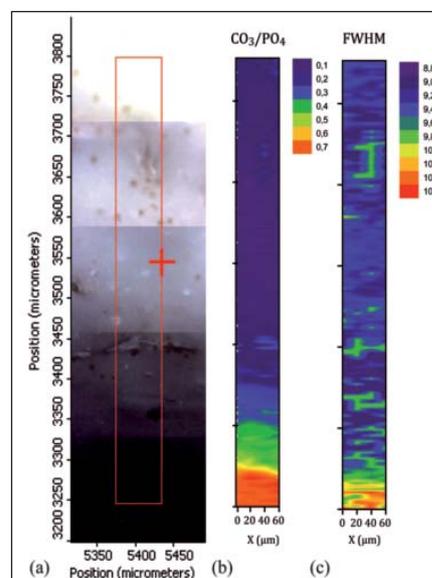


Figure 2. Analyse par microspectrométrie Raman (532 nm) de la coupe d'un ossement fossile partiellement calciné. Le gradient de composition induit par la chauffe est clairement identifiable par l'étude de la teneur en carbonate et de la cristallinité (FWHM).

PNRCC 2010

Paléobiochimie : marqueurs alimentaires, sociaux et pathologiques. Application aux individus modernes exhumés de la collégiale Saint-Amé, Douai, France

Pierre Demolon^{1,3}, Benoît Bertrand¹, William Devriendt¹, Estelle Herrscher², Étienne Louis¹, Tarek Oueslati³, Claude Rücker⁴, Sophie Vattéoni¹

1. Communauté d'agglomération du Douaisis, Direction de l'archéologie préventive (227 rue Jean-Perrin, ZI Dorignies, BP300, 59351 Douai Cedex / pdemolon@douaisis-agglo.com)
2. Laboratoire méditerranéen de Préhistoire Europe Afrique (LAMPEA), UMR 7269
3. Histoire, archéologie, littérature des mondes anciens – Institut de papyrologie et d'égyptologie de Lille (HALMA / IPEL), UMR 8164
4. Culture et environnement, Préhistoire et Moyen-Âge (CEPAM), UMR 6130

Fléau toujours d'actualité, les problèmes de santé liés à l'alimentation ont universellement frappé l'histoire des populations. Dans le domaine de l'archéologie, l'existence de liens entre nutrition, paléopathologie et statut social constitue une problématique originale émergente. Les 560 individus modernes exhumés lors de la fouille de la collégiale Saint-Amé (950-1797, Douai, France), distinctement repérés dans la stratigraphie et richement documentés par les archives, constituent un échantillon particulièrement adapté pour cette recherche. L'étude de cette collection laisse en effet entrevoir la nutrition comme un paramètre incontournable des disparités d'ordre social. Dans le cadre de ce projet, la mobilisation d'une équipe pluridisciplinaire (archéozoologie, anthropologie, paléopathologie et biochimie), était nécessaire pour appréhender les liens qui existent entre statut social, alimentation et état sanitaire.

Les données sociales ont été obtenues à partir des analyses archéologiques, anthropologiques et archivistiques (dépouillement des registres paroissiaux, 1696-1792). Ces paramètres ont permis de préciser, entre autres, les zones d'inhumation privilégiées du site et de distinguer différents groupes en fonction de variables démographiques : à une population plutôt favorisée à l'intérieur de l'église (proportion élevée de décès dans les classes âgées), semble s'opposer une population désavantagée dans le cimetière comme si la mortalité avait touché plus durement et plus tôt les individus.

L'état sanitaire de la population a été évalué à partir d'une étude paléopathologique ciblée sur les maladies métaboliques potentiellement liées à l'alimentation. Dans ce cadre, trois groupes d'individus ont été distingués : les sujets « surnutris » (sujets atteints de DISH [*Diffuse Idiopathic Skeletal Hyperostosis*], de goutte et d'artériosclérose) ; les sujets « carencés » (sujets affectés par le scorbut [avitaminose C], le rachitisme et l'ostéomalacie [avitaminose D] et l'anémie ferriprive) et les sujets considérés comme « sains », c'est-à-dire ceux pour lesquels aucune maladie métabolique potentiellement liée à l'alimentation n'a été décelée. Les principaux résultats de cette étude montrent une importance considérable des phénomènes porotiques anormaux chez les plus jeunes sujets (l'ensemble des 58 enfants âgés de 0 à 4 ans est atteint d'au moins

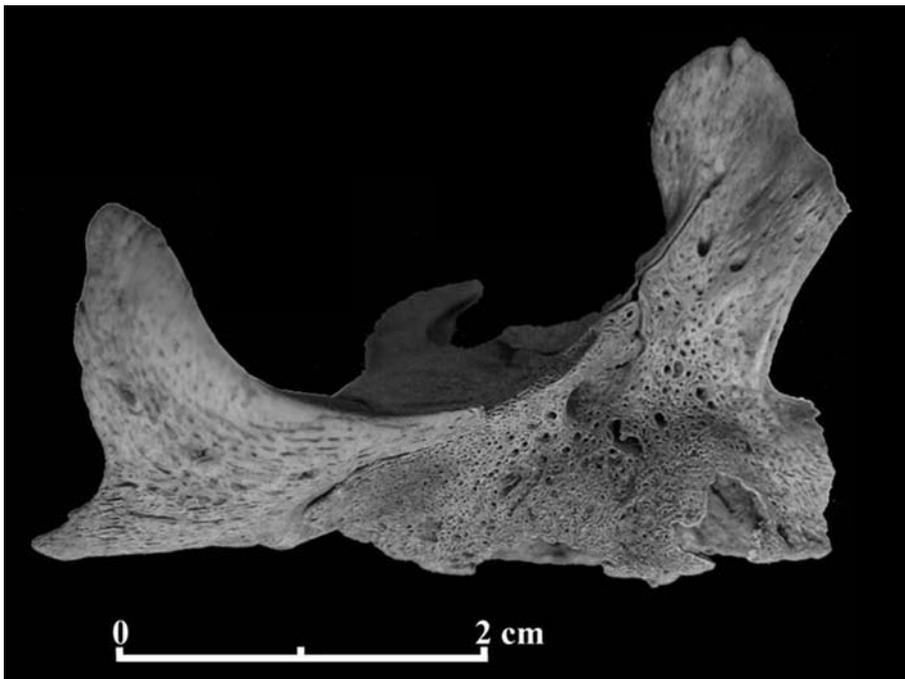


Figure 1. Manifestation typique d'une hypovitaminose C (scurbut) caractérisée par une porosité maxillo-alvéolaire anormale.

une lésion) dont certains sont assimilables au scorbut et/ou au rachitisme (fig. 1), maladies liées à une malnutrition chronique pendant toute l'époque moderne, affectant particulièrement les jeunes enfants et probablement, dans certains cas, leurs mères.

L'alimentation a été abordée à travers les études archéozoologiques (analyse de restes de faune exhumés de latrines géographiquement et chronologiquement proches du site de Saint-Amé), les sources archivistiques (dépouillement des comptes issus des hôpitaux), les études dentaires (stries de l'émail dentaire) et les analyses biochimiques (dosage des isotopes stables du carbone et de l'azote), réalisées sur un échantillon de plus de 120 sujets. S'il est difficile de cerner le régime quotidien des Douaisiens de cette époque, la quantité et la diversité de l'alimentation carnée peuvent cependant être appréciées, de même que quelques tendances en matière de consommation alimentaire urbaine et des variations interindividuelles en matière d'habitude alimentaire. En outre, les analyses isotopiques ont permis de suivre l'évolution de l'alimentation au cours de la vie de chaque individu grâce à une stratégie de double échantillonnage (fémur et dent).

Le croisement des données permet de constater que la très grande majorité des sujets atteints de maladies potentiellement liées à une surnutrition se situe au sein de l'édifice religieux et non dans le cimetière paroissial jouxtant le monument. Cependant, l'analyse de la fraction minérale ne semble pas dessiner de liens entre certaines maladies (notamment le DISH) et la nutrition. De nouvelles pistes de recherche émergent et permettent d'envisager ces pathologies comme potentiellement responsables des valeurs isotopiques élevées à défaut d'être liées à une alimentation particulière.

PNRCC 2008

La conservation des collections d'histoire naturelle en fluide

Amandine Péquignot^{1,2}, Marie-Françoise Carillo-Baraglioli³, François Duranthon^{3,4},
Emeline Sarot^{4,5}

1. Muséum national d'histoire naturelle, Patrimoines locaux (PALOC), UMR 208

(36 rue Geoffroy-Saint-Hilaire 75005 Paris / apeq@mnhn.fr)

2. Centre de recherche sur la conservation des collections (CRCC), USR 3224

3. Muséum d'histoire naturelle, Toulouse

4. Laboratoire d'anthropologie moléculaire et imagerie de synthèse (AMIS), UMR 5288

5. Institut de médecine moléculaire de Rangueil (I2MR), Département cancer, INSERM U858, Toulouse

Les muséums d'histoire naturelle exercent une fonction scientifique et patrimoniale, celle d'acquérir, de conserver et d'exposer des spécimens. À l'heure où les préoccupations grandissent sur la préservation de la biodiversité et l'extinction de certaines espèces, les collections constituent un conservatoire d'une valeur inestimable. Leur conservation est un enjeu depuis peu pour les communautés scientifique et muséale dans le monde. Parmi les nombreuses techniques de préparation des spécimens, la conservation en fluide est l'une des plus anciennes et demeure de nos jours la plus utilisée pour préserver tous les embranchements du règne vivant, qu'il soit animal ou végétal. La facilité du procédé de préparation et son « universalité » expliquent que ce type de collection soit un matériel privilégié pour les études scientifiques et qu'il soit également très présent dans les muséums ainsi que dans les établissements éducatifs, par exemple les universités [1]. Cela donne un intérêt très large à la problématique de leur conservation.

La « conservation en fluide » est une méthode qui fut et demeure utilisée pour préserver tous les embranchements du règne vivant. Depuis le ^{xvi}^e siècle, le *modus operandi* n'a cessé d'évoluer où la nature et la recette de ces fluides étaient sous le sceau du secret. Depuis quelques années, la préparation « classique » est une fixation au formol, et une conservation à long terme en éthanol et/ou formol [2]. La prise en compte de ce contexte typiquement naturaliste est primordiale dans la compréhension du patrimoine scientifique et de sa conservation. La préparation des collections en fluide fut, et est toujours, très aléatoire et ne peut, de ce fait, être généralisée d'une collection à une autre, voir d'un spécimen à un autre.

Aujourd'hui, il est mis en évidence que les spécimens en fluide subissent des altérations clairement visibles comme leur décoloration et leur torsion, la présence de résidus de dégradation flottant ou sédimentant au fond de la fiole, et la coloration jaunâtre voire brunâtre du fluide, accompagnée d'une odeur particulière. Les interactions physicochimiques entre les biomatériaux et le(s) fluide(s) ne sont pas totalement élucidées. La compréhension des phénomènes de dégradation de ce processus complexe reste à compléter au regard de certaines recherches réalisées [3]. L'analyse de ces phénomènes d'altération, survenant au cours du *modus operandi* est capitale pour la compréhension des dégradations des spécimens pouvant survenir au cours du temps.

En addition aux aspects de conservation exposés, le formol pose, depuis quelques années, des problèmes de santé publique, les autorités françaises ayant décidé de soumettre toute acti-



Figure 1. Exemple de collection en fluide au Muséum d'histoire naturelle de Toulouse. © A. Péquignot

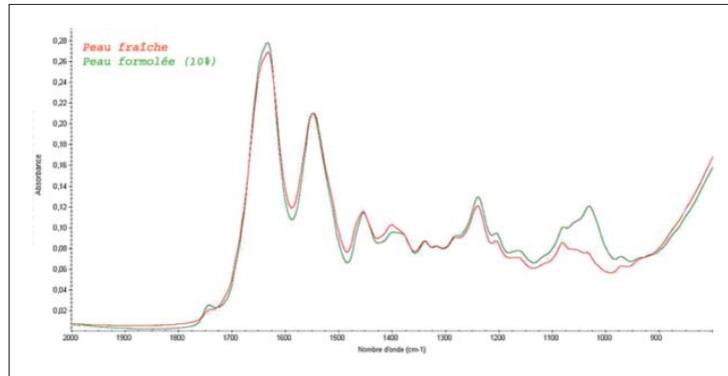


Figure 2. Superposition des spectres obtenus par spectrométrie infrarouge (FTIR-ATR) [Fingerprint region (1800-900 cm^{-1})] d'une peau fraîche de rat (en rouge), puis fixée 24 h au formol (10 %) (en vert), présentant les bandes caractéristiques d'amides I (~1650) et II (~1550) du collagène. © A. Péquignot

vité exposant au formaldéhyde aux règles particulières de prévention des risques d'exposition aux agents cancérogènes, mutagènes et toxiques pour la reproduction (CMR) de catégorie 1 ou 2 à compter du 1^{er} janvier 2007.

En 2008, le Programme national de recherche sur la connaissance et la conservation des matériaux du patrimoine culturel a permis de financer un premier projet sur la conservation des collections d'histoire naturelle afin d'analyser et d'évaluer les altérations des spécimens, de mieux comprendre le binôme Fluide-Spécimen, et de tester des substituts au formol. Différents aspects ont été pris en compte : les éventuels changements morpho-anatomiques des spécimens, la résistance du collagène à la dégradation selon les traitements (DSC), ainsi que la modification de la structure secondaire (FTIR-ATR) de la protéine. Du point de vue moléculaire, le rendement d'extraction des acides nucléiques, la pureté des extraits, l'intégrité de l'ADN et la capacité à amplifier des séquences d'intérêt (au moyen de la PCRq) ont été également analysés [4, 5, 6].

Bibliographie

1. Mille, A., Péquignot, A., Aragón, S., à paraître. Les spécimens en fluide de la collection Fri à l'université Pierre-et-Marie-Curie de Paris. *La Lettre de l'OCIM*.
2. Simmons J.E., 1991. Conservation problems of fluid-preserved collections, in : Cato, Paisley S., Clyde Jones, eds., *Natural History Museums: Directions for Growth*, Texas Tech University Press, Lubbock, USA : 69-89.
3. Péquignot, A., Tumosa, Ch., Von Endt, D., 2006. The Effects of tanning and fixing processes on the properties of taxidermy skins, *Collection Forum*, 21(1-2) : 133-142.
4. Péquignot, A., 2009. *Conservación de las colecciones preservadas en fluido: Análisis y evaluación de las alteraciones de los especímenes*. III Congreso Argentino de Arqueometría / II Jornadas Nacionales para el estudio de Bienes Culturales, 22-25 de septiembre, 2009, Córdoba, Argentina.
5. Péquignot, A., Carillo-Baraglioli, M.-F., 2010. *Study of fixatives on natural history specimens using FT-IR attenuated total reflectance spectroscopy*. IRUG9, March 3rd-6th, 2010, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (UBA), Buenos Aires, Argentina.
6. Péquignot, A., Sarot, E., Duranthon, F., Pensel, A., Carillo-Baraglioli, M.-F., 2011. Fixation specimen without formalin in natural history collections: Utopia or Reality ?, *ICOM-CC, 16th Triennial Conference*, September 19-23, Lisbon.

PNRCC 2009

La conservation des squelettes gras dans les collections muséales d'histoire naturelle : mise au point d'un traitement de dégraissage des squelettes de baleines

Élodie Guilminot¹, Fabien Danet², Françoise Ergan³, Marie Laure Guerin⁴, Gwenaël Lemoine¹, Charlène Pelé¹, Laurent Poisson³, Luc Rémy⁴, Michel Surbled², Pierre Watelet⁴

1. Laboratoire Arc'Antique (26 rue de la Haute-Forêt, 44300 Nantes / Elodie.guilminot@arcantique.org)

2. Archimex, Vannes

3. Équipe MMS du département Génie biologique de l'IUT de Laval

4. Muséum d'histoire naturelle de Nantes

L'ensemble de ce programme a permis de définir précisément la problématique du squelette de rorqual exposé au muséum de Nantes, problématique que l'on retrouve dans de nombreux muséums possédant des squelettes gras. Les os insuffisamment dégraissés lors de la préparation du squelette peuvent paraître en bon état pendant plusieurs années. Mais les graisses stockées au cœur de l'os vont évoluer, se dégrader et migrer vers la surface. Les graisses en surface vont former un film « polymérisé ». Les analyses des graisses prélevées sur le rorqual du muséum de Nantes montrent en effet que ces graisses sont dégradées. Pour la préservation et la conservation des os, il est indispensable d'extraire ces graisses résiduelles (fig. 1).

Dans le cadre de ce programme, nous avons exploré plusieurs voies de traitements de dégraissage. Certaines voies se sont rapidement avérées inadaptées à notre problématique à cause de la nature des graisses ou des contraintes liées à la conservation de l'os. Parmi ces voies, nous pouvons citer le CO₂ supercritique, les solvants « verts » ou l'utilisation de micro-ondes. La voie enzymatique s'est aussi heurtée au problème de la nature des graisses : les graisses déjà dégradées ne pouvaient pas être altérées davantage par les lipases. Les lipases ont alors été utilisées différemment : elles ont permis d'augmenter la solubilité des graisses dégradées (acides gras libres) dans l'éthanol en les transformant en ester éthylique. L'efficacité de ce dégraissage reste limitée et l'utilisation excessive de l'éthanol peut provoquer un dessèchement de l'os. Le seul dégraissage réellement satisfaisant a été obtenu dans des solvants organiques. Différents produits se sont révélés efficaces, nous avons alors opté pour le composé le moins toxique : l'heptane. Ce procédé est très efficace en l'absence de graisses « polymérisées » à la surface de l'os. Si un film de graisses « polymérisées » est présent à la surface de l'os, il est nécessaire de prévoir un prénettoyage afin d'éliminer ce film. Pour cela, le nettoyage mis au point par Gordon Turner-Walker et appliqué aux squelettes de rorqual du muséum de Bergen (Danemark) semble le plus adapté. Ce procédé a été exposé lors de la table ronde organisée dans le cadre de ce projet ; le film de graisses « polymérisées » est éliminé grâce à l'application d'une solution aqueuse ammoniacale. Cette procédure semble suffisante pour une partie des os du squelette du rorqual du muséum de Nantes. Par contre, certains os, comme les omoplates, nécessitent un dégraissage à cœur. Ces os devront en plus être immergés dans un bain d'heptane.



(a)



(b)



(c)

Figure 1. Os gras du rorqual du muséum de Nantes : nageoire pectorale non traitée et très dégradée (a), omoplate (b) et vertèbres (c). © Arc'Antique, 2007



Figure 2. Photographie de groupe lors de la table ronde « La conservation des squelettes gras : méthodes de dégraissage », 7 et 8 février 2012, au muséum d'histoire naturelle de Nantes. © Arc'Antique

Le projet a ainsi permis de rechercher et de proposer une solution de traitement. Cette solution n'est pas idéale (utilisation de solvants organiques) mais la nature même des matériaux (« os gras fragilisés » avec des graisses dégradées) ne nous a pas laissé d'autres choix.

La difficulté scientifique de ce projet (car très éloigné de nos problématiques habituelles) nous a permis de rencontrer des spécialistes d'horizons divers : des scientifiques (spécialistes de chimie organique, des enzymes...), des taxidermistes, des conservateurs de muséum, des naturalistes... Cette diversité et cette richesse ont été un point fort du programme, que nous avons pu partager lors de la table ronde sur « La conservation des squelettes gras », tenue les 7 et 8 février 2012 au muséum de Nantes (fig. 2). Cette communauté de spécialistes de squelettes gras, ravie de se rencontrer et d'échanger ses idées, espère poursuivre cette initiative en se retrouvant d'ici 2 ans. L'aventure de la baleine continuera certainement au-delà de ce programme.

PNRCC 2009

FLICKER, les films argentiques sujets à l'obsolescence technologique et numérisés : conservation problématique des effets visuels

Cécile Dazord¹, Clotilde Boust¹, Matthieu Dubail¹, Fleur Chevalier¹, Maria de Fillipis¹,
Jean-Baptiste Thomas¹

1. Centre de recherche et de restauration des musées de France (C2RMF)
(Département recherche, palais du Louvre, porte des Lions, 14 quai François-Mitterrand, 75001 Paris /
cecile.dazord@culture.gouv.fr)

Le projet FLICKER s'inscrit dans un programme d'étude consacré à l'impact de l'évolution des techniques – autrement dit des phénomènes d'obsolescence technologique – sur la conservation des œuvres d'art contemporain, développé depuis mai 2006 par le Groupe art contemporain du Département recherche du C2RMF. Le propos est d'étudier l'impact des transferts technologiques – en l'occurrence des numérisations – sur la conservation des films argentiques patrimoniaux.

Depuis la fin des années 1960, un nombre important et sans cesse croissant d'œuvres conservées dans des collections d'art contemporain est constitué d'images fixes ou en mouvement. Un certain nombre de ces images est aujourd'hui sur des supports et dans des formats obsolètes, ce qui a essentiellement pour conséquences qu'il devient difficile de produire de nouvelles copies lorsque les copies d'exploitation sont endommagées ; difficile, lorsque l'état de conservation des originaux est mauvais, d'y remédier (autrement dit de les traiter ou de les remplacer par des supports identiques) ; difficile de trouver les appareils nécessaires à la lecture (ou à la diffusion) de ces images. Il devient donc tout simplement impossible de présenter un certain nombre d'œuvres des collections : leur accessibilité est menacée ainsi que leur conservation ou préservation.

Face à cette obsolescence conjuguée des supports, des formats et des machines de lecture, les responsables de collections procèdent fréquemment à la numérisation des fonds concernés.

L'objet du projet développé n'est pas la conservation du support filmique (cf. normes ISO). Il ne s'agit pas non plus d'envisager la question du stockage et de la pérennité des données numériques une fois les films numérisés (la normalisation est en cours sur ce point). L'orientation de la recherche menée au C2RMF se concentre sur la préservation des effets couleurs et des effets temporels (notamment le papillotement, ou *flicker* en anglais) à l'issue du passage de l'argentique au numérique.

L'idée, plus concrètement et en d'autres termes, est de se focaliser sur les modifications nécessairement induites par le changement de technologie (le passage de l'argentique au numérique) et de parvenir, notamment, à une évaluation des différences de rendu temporel et couleur (fig. 1)

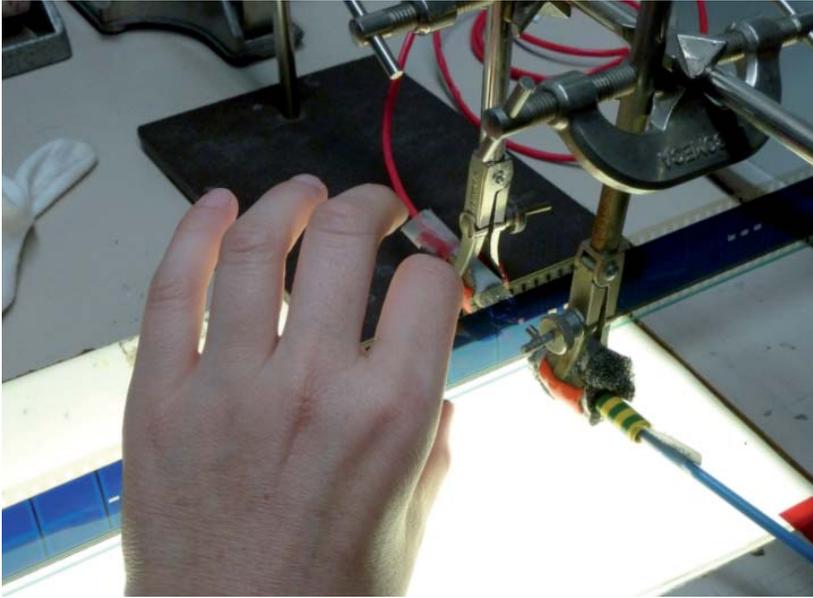


Figure 1. *Mesure de la couleur sur un film argentique.*
© C2RMF, Cécile Dazor

entre un film argentique et sa version numérisée en fonction des technologies mobilisées à tous les niveaux de la chaîne : numérisation à proprement parler, projection, restitution sur écrans.

Cette problématique se pose pour tous les films argentiques, mais plus particulièrement pour les films « d'avant-garde » ou « expérimentaux » qui jouent volontiers des effets de la technique et constituent, de ce fait, un cas d'école. Cette cinématographie, indépendante et en marge des circuits commerciaux de production et de distribution, fait de la technique un usage volontiers déviant ou détourné, posant de ce fait des problèmes accrus pour la numérisation.

Plus largement, ce projet a pour but d'alimenter une recherche sur la numérisation des fonds audiovisuels (confrontés à l'obsolescence technologique) située du point de vue de la réception et du spectateur, focalisée sur la conservation difficile et problématique des effets esthétiques. L'idée est d'évaluer et de quantifier dans la mesure du possible les modifications ainsi que leur degré d'acceptabilité ou de nuisance.

La difficulté et la richesse des recherches menées résident dans le fait qu'elles se situent au carrefour de plusieurs disciplines : histoire de l'art et du cinéma, déontologie de la conservation-restauration, sciences de la vision, colorimétrie et techniques du cinéma argentique.

PNRCC 2008

Mise au point d'une méthodologie pour l'identification et la quantification des mycotoxines sur les papiers moisissés. Évaluation de la contamination fongique dans les magasins d'archives

Malalanirina S. Rakotonirainy¹, Stéphane Bretagne², Sarah Boudih², Marcel Delaforge³, Marie-Dominique Parchas⁴, Gabriel Reboux⁵, Sandrine Roussel⁵

1. Centre de recherche sur la conservation des collections (CRCC), USR 3224 (BP 21, 36 rue Saint-Hilaire, 75005 Paris / malalanirina.rakotonirainy@mnhn.fr)
2. Biologie moléculaire et Immunologie parasitaire et fongique (BIPAR), UMR-MA 956
3. Service de bioénergétique, biologie structurale et mécanismes (SB²SM), UMR 8221
4. MCC, Direction générale des patrimoines, Service interministériel des Archives de France, Bureau des traitements et de la conservation, Paris
5. Laboratoire de chrono-environnement, UMR 6249

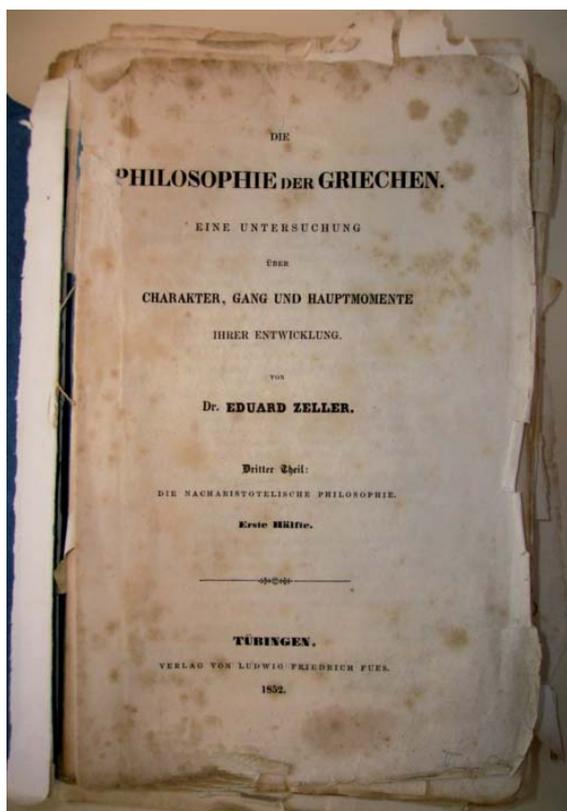
La présence de moisissures dans les magasins d'archives est un problème majeur pour la conservation des collections car ces micro-organismes peuvent entraîner des dommages importants et irréversibles sur les matériaux. Mais si on se préoccupe souvent de l'état sanitaire des collections, les éventuelles actions des microorganismes sur le personnel qui manipule des objets contaminés sont rarement prises en compte, alors que l'on sait que l'inhalation continue de certaines molécules émises par les moisissures est un facteur de risque de pathologies. Il est donc aussi indispensable d'évaluer ce type de risques afin de définir les stratégies et les mesures pour les diminuer et mettre en place les conditions de travail satisfaisantes, si nécessaire. Parmi les molécules susceptibles d'être néfastes pour la santé, il y a les mycotoxines, métabolites secondaires produites par certaines espèces de moisissures dans des conditions particulières.

Ce projet est constitué de deux parties :

1. Identifier et quantifier par HPLC-UV et HPLC-sMSn, la présence de mycotoxines dans le milieu complexe qu'est le papier, plus particulièrement les papiers endommagés par des taches brunes que l'on nomme « foxing », dans lesquelles on observe des éléments fongiques. Leur implication dans la formation du foxing n'a pas encore été démontrée de manière formelle, car il est difficile d'identifier les espèces par les techniques culturales classiques. L'objectif est de rechercher les mycotoxines dans les taches de foxing soit pour préciser l'association d'une mycotoxine avec une espèce présente, soit pour identifier une mycotoxine témoignant du passage d'espèces qui ne sont plus présentes.

Aucune mycotoxine n'a été détectée sur notre livre d'étude, daté du XIX^e siècle, fortement endommagé par le foxing (fig. 1). Ce résultat négatif n'est pas dû à l'incapacité des moisissures à sécréter ces métabolites sur ce type de support, car des mycotoxines sont détectées sur notre papier d'étude ensemencé avec *Aspergillus fumigatus* et *Emericella nidulans*. Il n'est pas non plus dû à la méthode d'extraction car la quantité de fumitrimorgine C extraite sur ce papier

Figure 1. Livre du XIX^e siècle endommagé par des taches de foxing. © CRCC



est proportionnelle à la quantité déposée. Ce résultat est probablement dû à la sensibilité des appareils dont la limite de détection est de l'ordre de 10^{-7} M. Ces résultats démontrent que la manipulation des documents endommagés par le foxing ne présenterait aucun risque toxicologique étant donné la faible quantité de mycotoxines qui pourrait être présente, s'il y en a.

2. Évaluation de l'état sanitaire des collections et des magasins d'archives, dans le souci de l'amélioration sanitaire de l'environnement des collections et du personnel. Dix responsables de services d'archives se sont ainsi proposés pour une analyse microbiologique de leurs locaux. L'objectif est d'identifier et de quantifier les moisissures présentes dans les archives et d'établir si possible un lien avec les symptômes ressentis par le personnel. Des prélèvements d'air par impaction (148 prélèvements) et des prélèvements de poussière à l'aide de capteurs (47 prélèvements) et d'écouvillons (55 prélèvements) ont été réalisés dans ces dix centres d'archives. Les symptômes de type allergique ressentis par les personnes travaillant dans ces centres ont été recueillis par un auto-questionnaire de santé (144 questionnaires analysés sur 268 distribués).

Penicillium chrysogenum, *Cladosporium sphaerospermum* et *Aspergillus versicolor* étaient les trois principales moisissures isolées des prélèvements. La médiane des concentrations dans l'air des magasins de stockage était de 30 à 465 UFC/m³. L'UFC, Unité Formant Colonie, est l'unité de dénombrement des microorganismes sur les milieux de culture. Ainsi, les archives ne sont pas des environnements plus contaminés que des logements « standards », sauf pour environ 3 % des magasins de stockage qui doivent alors être gérés individuellement (> 1 000 UFC/m³).

Pour évaluer la contamination des centres d'archives, nous recommandons les prélèvements d'air par impaction (concentrations à un moment donné) et la pose de capteurs de poussière pendant dix semaines (concentration sur une période longue). Nous proposons une interprétation des prélèvements d'air en 4 niveaux (concentration faible : < 170 UFC/m³, modérée : 170-560 UFC/m³, élevée : 560-1 000 UFC/m³ et très élevée : > 1 000 UFC/m³). Nous proposons d'utiliser les écouvillons uniquement pour prélever les documents et surfaces visiblement moisies. Les écouvillons permettent alors d'identifier l'espèce présente.

Les personnes travaillant dans les archives les plus contaminées n'ont pas rapporté plus de symptômes que les autres. Indépendamment du centre d'archives, les personnes travaillant directement au contact des documents moisies ont montré un risque accru d'irritation oculaire (Odd Ratio ajusté : 5,7 ; intervalle de confiance à 95 % : 1,8-18,5). Cependant d'autres facteurs, comme la quantité de poussière et les substances chimiques, pourraient être à l'origine de ces symptômes. Un suivi personnalisé de l'exposition et des problèmes de santé pourrait préciser le rôle des moisissures dans ces symptômes.

PNRCC 2009

DECAGRAPH : détection précoce des contaminants des collections graphiques

Thi-Phuong Nguyen¹, Tony Basset², Romain Berardo³, Faisl Bousta⁴, Caroline Laffont¹, Anne Lama⁵, Stéphane Moularat³, Geneviève Oriol⁴, Patricia Ramond⁵, Enric Robine³

1. Laboratoire scientifique et technique (LST) - Bibliothèque nationale de France (parc G.-Eiffel, 14 avenue Gutenberg, 77600 Bussy-Saint-Georges / thi-phuong.nguyen@bnf.fr)
2. Musée du Centre national des arts et métiers (CNAM)
3. Centre scientifique et technique du bâtiment (CSTB)
4. Laboratoire de recherche des monuments historiques (LRMH)
5. Archives nationales

Introduction

Dans les archives et les bibliothèques, la contamination des collections par les moisissures constitue l'un des fléaux les plus fréquents et les plus difficiles à éradiquer. Tout appareil qui pourrait rendre possible leur détection dès les premiers stades de leur développement, et permettre une surveillance continue de l'état sanitaire des collections s'avèrerait doublement salubre : protection des collections d'une part et économies substantielles d'autre part. Ce fut l'un des principaux objectifs de cette étude : contribuer au développement d'un tel appareil.

Il s'agissait pour le projet DECAGRAPH d'appliquer aux bâtiments conservant des collections sur supports papier, une recherche récemment menée par le CSTB et le LRMH sur la détection précoce des contaminants biologiques dans les monuments historiques.

La méthode développée est basée sur l'identification des Composés Organiques Volatils d'origine microbienne (COVm) spécifiques d'un développement de moisissures sur les papiers, et ce, dès leur phase de germination. Ces COVm marqueurs ont permis de paramétrer un capteur chimique autonome, aujourd'hui en cours de développement, capable de surveiller en continu la qualité biologique de l'air des bibliothèques et des archives et d'alerter en cas de dépassement des seuils nuisibles pour les collections patrimoniales sur support papier.

Un projet en trois phases

Étude prospective

La première phase du projet avait essentiellement un but prospectif. Deux campagnes d'analyse de l'air ont été réalisées sur deux sites récemment contaminés, afin d'affiner les protocoles de prélèvements biologiques, d'étudier la diffusion spatiale des COVm et de préciser la nature des contaminants biologiques et chimiques.

Étude en laboratoire

À l'issue des campagnes de prélèvements prospectives, trois souches de moisissures cellulolytiques ont été retenues pour l'étude en laboratoire : *A. restrictus*, *P. chrysogenum* et *A. versicolor*. Celles-ci ont été cultivées *in vitro* (fig. 1) sur quatre papiers représentatifs des collections de bibliothèques et d'archives : papier chiffon, papiers acides, papier alcalin.

Les COVm spécifiques d'une croissance fongique ont été identifiés et ceux communs aux douze couples moisissures/papiers ont été retenus pour le calcul de l'indice de contamination fongique spécifique des collections sur support papier.

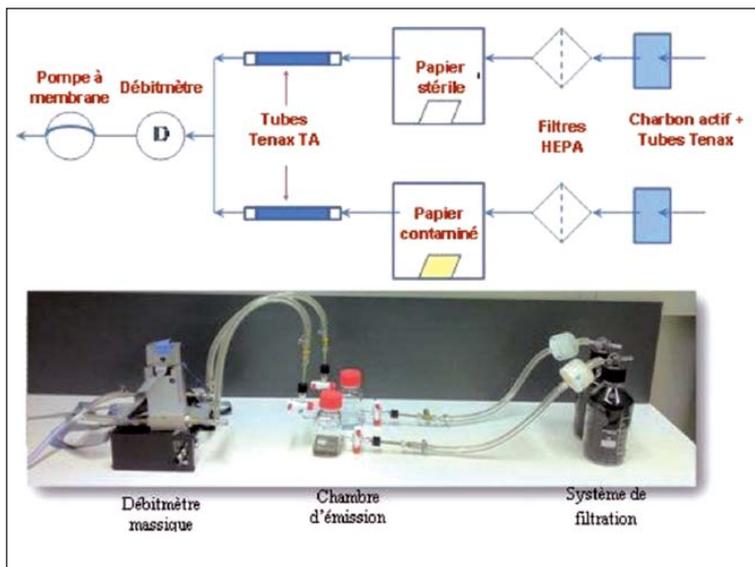


Figure 1. Montage permettant l'analyse des COV_m émis par les moisissures en développement sur des papiers.

Validation *in situ* de l'indice de contamination

Sur la base des protocoles définis lors de la première phase du projet, des campagnes *in situ* de prélèvements de COV et de prélèvement microbiologiques plus classiques sur milieux de culture ont été réalisées dans trois catégories de magasins de conservation : contaminés, non contaminés et anciennement contaminés. Par le croisement des données obtenues par les deux méthodes, l'indice de contamination fongique calculé en laboratoire a pu être validé et affiné.

Conclusions

Le programme de recherche DECAGRAPH, qui avait pour but de déterminer une liste de COV_m cibles spécifiques d'une contamination fongique des collections papier, a permis de montrer que :

- sur les COV_m cibles d'une contamination fongique des collections papier, certains sont caractéristiques du type de papier contaminé et peuvent permettre une localisation précise d'une contamination lorsqu'elle est isolée ;
- dans un magasin de conservation, la diffusion des COV est homogène d'un point de vue qualitatif ; un unique point de prélèvement suffit donc pour détecter une contamination fongique ;
- parmi les COV_m émis par les moisissures cellulolytiques retenues, certains sont communs à ceux rencontrés dans les lieux d'habitation, les hôpitaux et les monuments historiques. Outre celui déterminé spécifiquement pour les collections de bibliothèques et d'archives, un indice de contamination plus général peut donc être défini, qui pourra s'appliquer à tous les types de bâtiment et réserve. Il ne permettra pas de discriminer les infestations d'ordre commun de celles spécifiquement dangereuses pour les collections papier, mais le capteur chimique autonome développé à partir de cet indice de contamination général pourra être utilisé partout. Les avantages : un moindre coût et une grande souplesse d'utilisation.

Bibliographie

1. Joblin, Y., Moularat, S., Anton, R., Bousta, F., Oriol, G., Robine, E., Picon, O., Bourouina, S., 2010, Detection of moulds by volatile organic compounds: Application to heritage conservation. *International Biodeterioration & Biodegradation* 64 (3) : 210-217.
2. Moularat, S., Robine, E., Ramalho, O., Oturan, M., 2008, Detection of fungal development in closed spaces through the determination of specific chemical targets. *Chemosphere* 72 (2) : 224-232.
3. Moularat S., 2005, Étude de la contamination fongique des environnements intérieurs par la détermination et la mesure de traceurs chimiques spécifiques : application à l'hygiène de l'habitat. Thèse de l'université de Marne-la-Vallée, Champs-sur-Marne, 158 p.

PNRCC 2008

Caractérisation et étude des mécanismes d'altération de laques asiatiques issues de contextes archéologique et muséal

Anne-Solenn Le Hô¹, Chloé Duhamel¹, Juliette Langlois¹, Ludovic Bellot-Gurlet², Céline Paris², Céline Daher², Anne Jacquin³, Martine Regert⁴, Michel Sablier⁵

1. Centre de recherche et de restauration des musées de France (C2RMF) (palais du Louvre, porte des Lions, 14 quai François-Mitterrand, 75001 Paris / anne-solenn.leho@culture.gouv.fr)
2. Laboratoire de dynamique, interactions et réactivité (LADIR), UMR 7075
3. Restauratrice de laque et mobilier, Paris
4. Culture et environnements. Préhistoire, Antiquité, Moyen-Âge (CEPAM), UMR 7264
5. Laboratoire des mécanismes réactionnels (DCMR), UMR 7651

Matériau d'exception, la laque asiatique est un biomatériau naturel étonnant et unique. Ainsi, la laque ne connaît aucun équivalent, que ce soit dans le règne végétal ou parmi les matériaux synthétiques, de par son utilisation continue depuis le Néolithique, ses propriétés optiques, chimiques et physiques incomparables, mais également pour la diversité de ses utilisations qui n'ont cessé d'évoluer en fonction des époques et des aires géographiques.

La laque asiatique est une émulsion végétale [1]. En polymérisant, cette sève extraite d'arbres forme un revêtement aux caractéristiques spécifiques de brillance, durabilité, dureté ou encore d'imperméabilisation.

Les vestiges ou œuvres d'art en laque qui nous sont parvenus constituent autant de témoignages de la variété de son emploi à travers les siècles que ce soit pour des objets utilitaires (vaisselle, poterie, armes, mobilier, emmanchement de flèches...), décoratifs (peintures, sculptures, bijoux) ou architecturaux (temples, monastères...) (fig. 1). Ainsi, même si le support en bois reste le matériau le plus couramment laqué, la laque a pu aussi être employée sur d'autres supports tels que les métaux, la céramique, le cuir, le bambou, la porcelaine, les textiles. Encore aujourd'hui, la laque est très couramment utilisée comme ornement sur des objets du quotidien au Japon et dans d'autres pays d'Extrême Orient.

Les musées français regorgent d'objets laqués (peinture, sculpture, mobilier...), à la suite de nombreuses importations dues à l'ouverture de routes maritimes entre l'Europe et l'Asie à partir de la fin du xv^e siècle. Ces objets devinrent soudain accessibles aux Occidentaux que cette matière fascina au point de connaître une vogue extraordinaire auprès des cours royales et princières. Cet engouement aboutit même à la réalisation de laques d'imitation, consistant en des vernis oléorésineux [2].

Malgré l'occurrence de la laque asiatique dans les collections muséales françaises, très peu d'études ont été menées jusqu'à présent. Les spécificités de la laque, sa dimension patrimoniale et sa conservation, passant par la compréhension des phénomènes de dégradation, restent très peu investiguées et méconnues [3].

Ce projet de recherche sur la connaissance et la conservation de la laque asiatique a permis de développer une stratégie multi-analytique visant à caractériser la composition moléculaire de laques polymérisées, à identifier des marqueurs biomoléculaires de l'espèce végétale productrice de la laque et à corrélérer celle-ci à leur provenance [4]. En effet, plusieurs espèces



Figure 1. Sabre japonais tachi à fourreau laqué (musée national des Arts asiatiques Guimet, inv.MG 5383). © C2RMF, D. Vigears

végétales de laque sont exploitées, chacune étant localisée dans une aire géographique asiatique précise. En déterminant l'espèce végétale de la laque d'un objet, il est donc possible de déterminer sa provenance géographique et de retracer une partie de son histoire.

Mais au-delà de l'identification de biomarqueurs de l'origine des laques, l'objectif final du projet a été d'étudier leur interaction avec leur environnement afin de déterminer leurs mécanismes de transformation et les facteurs contre lesquels elles doivent être protégées. En effet, même si la résistance de la laque a été démontrée, comme en témoigne l'excellent état de conservation de certains vestiges archéologiques, les objets laqués se dégradent sous l'effet de conditions inadaptées. Ils présentent alors des altérations (changements de couleur, craquelures, clivage, etc.). Ces problèmes de conservation des laques se posent d'autant plus en Occident, où les conditions climatiques sont différentes – généralement plus sèches – de celles existant en Asie. La conservation des objets laqués en Occident passe donc par une connaissance fine de leur composition, mais aussi par la compréhension des mécanismes de leur dégradation en fonction des conditions environnementales [5].

À l'issue de ce projet de recherche, des critères de reconnaissance visuelle et chimique de l'altération de laques asiatiques, dès les premiers stades, peuvent être maintenant proposés (fig. 2).

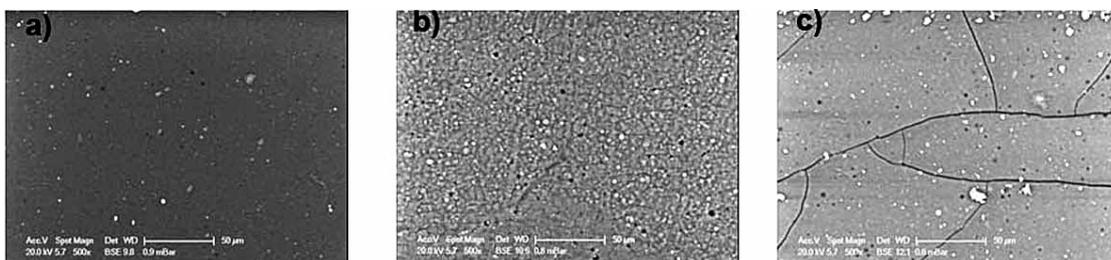


Figure 2. Observation au microscope électronique à balayage des faciès d'altération à la lumière en enceinte climatique d'une laque asiatique. a) laque protégée (témoin) ; b) laque non protégée ; c) laque protégée par un filtre UV.

© C2RMF, C. Duhamel

Bibliographie

1. Kumanotani, J., 1995, Urushi (oriental lacquer) - a natural aesthetic durable and future-promising coating. *Progress in Organic Coatings*, 26, 521: 163-195.
2. Le Hô, A.-S., Ravaud, E., Langlois, J., Mathieu-Daudé, A., Laval, E., Jacqui, A., Chochod, I., Bégué, M., Mertens, J., Deschamps, M.-L., Forray-Carliet, A., 2011, 18th century lacquer art in Paris: green Japanned panels from a Chinese cabinet in the Duke of Richelieu's townhouse, *Preprints of ICOM-CC, 16th Triennial Conference*, Lisbon, 19-23 September 2011.
3. Rivers, S., Pretzel, B., Faulkner, R., 2011, *East Asian Lacquer: conservation, science and material culture*, Archetype Books, 240 p.
4. Le Hô, A.-S., Regert, M., Marescot, O., Duhamel, O., Langlois, J., Miyakoshi, T., Genty, C., Sablier, M., 2012, Molecular criteria for discriminating museum Asian lacquerware from different vegetal origins by pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 710: 9-16.
5. Le Hô, A.-S., Regert, M., Duhamel, C., Marescot, O., Langlois, J., Sablier, M., 2012, Museal and archaeological lacquerware: technical and material studies, French-Japanese Workshop on Science for Conservation of Cultural Heritage, 4-5 November 2010, sous presse.

PNRCC 2010

Datation radiocarbone des alliages ferreux anciens : méthodologie et problématiques historiques

Philippe Dillmann^{1,2}, Emmanuelle Delque-Kolic³, Jean-Pascal Dumoulin³, Stéphanie Leroy², Christophe Moreau³

1. Institut de recherche sur les archéomatériaux, Laboratoire métallurgies et culture (IRAMAT / LMC), UMR 5060

2 Laboratoire archéomatériaux et prévision de l'altération (LAPA), SIS2M, UMR 3299
(SIS2M / LAPA, CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex France / stephanie.leroy@cea.fr)

3. Laboratoire de mesure de carbone 14 (LMC14), UMS 2572

L'étude des alliages et des objets ferreux, notamment de leur production, de leur circulation et de leur usage, revêt une importance fondamentale dans de nombreuses problématiques historiques et archéologiques. En conséquence, leur datation est une donnée de première importance. Cependant, dans un nombre de cas non négligeable, les objets métalliques sont trouvés sans lien évident avec un quelconque élément datant, ou dans des contextes pour lesquels la chronologie est sujette à caution. Il est alors d'un intérêt crucial de trouver des méthodes physico-chimiques permettant de préciser cette chronologie le plus précisément possible.

Le charbon de bois était utilisé, au moins jusqu'au XIX^e siècle, comme comburant pour transformer le minerai de fer en métal. Lors du procédé de réduction, une partie du carbone qu'il contient diffuse dans le métal et s'y retrouve piégé, notamment sous la forme de carbures de fer. Les alliages ferreux dont la réduction du minerai a été réalisée au charbon de bois contiennent ainsi une quantité variable de carbone (< 0,05 % C – 2 % C). Si ce carbone est extrait en quantité suffisante, il est alors possible de déduire l'âge des fragments de bois employés pour réaliser la réduction et, en conséquence, de préciser l'âge du métal si ces fragments correspondent à des bois relativement jeunes, ce qui est souvent le cas en métallurgie, notamment en Europe du Nord. Grâce à la spectrométrie de masse par accélérateur (AMS), qui permet techniquement de travailler sur des échantillons de quelques milligrammes, les objets peuvent potentiellement être datés. Néanmoins, il existe de nombreuses limites à la méthode pour une datation fiable. Tout d'abord, excepté les fontes, les alliages ferreux anciens sont des matériaux fortement hétérogènes. Ainsi, malgré de fortes valeurs locales, les teneurs en carbone sont souvent faibles sur une grande partie de l'objet. Ensuite, il peut y avoir des sources de pollution en carbone exogène susceptibles d'introduire un biais dans les datations. Enfin, très peu d'études de datation radiocarbone du fer ont été réalisées dans un contexte historique et archéologique bien balisé, avec des connaissances précises de la chaîne opératoire potentielle.

La première partie de ce projet a donc été consacrée au développement méthodologique afin de lever certaines interrogations qui persistaient encore sur la potentialité de la méthode. D'une part, nous avons développé une approche spécifique de prélèvement sur l'alliage ferreux sur coupe métallographique permettant de localiser les zones à forte teneur en carbone. D'autre part, les outils utilisés et les paramètres que nous avons choisi d'appliquer, à la fois pour les

techniques d'extraction et de combustion, ont été testés afin de valider l'ensemble du protocole opératoire. La datation radiocarbone d'objets de référence, bien situés chronologiquement (de la Protohistoire au Moyen-Âge) a permis de vérifier la fiabilité des résultats. De manière complémentaire, ces données ont pu être complétées par des résultats obtenus sur des fers issus de l'expérimentation archéologique réalisée avec des charbons de bois contemporains mais avec des minerais carbonatés, permettant ainsi de lever le doute sur une éventuelle contamination apportée par le carbone géologique présent dans les minerais et notamment dans la sidérite (FeCO_3).

La seconde partie du projet a visé une application raisonnée de la méthode dans le cadre de problématiques historiques et archéologiques bien ciblées et de grande importance aujourd'hui : les renforts en fer dans les monuments gothiques médiévaux européens et les grands temples d'Angkor (Cambodge) à l'époque angkoriennne ; les lingots bipyramidaux de la période protohistorique sur le territoire européen. Dans le cadre de ces problématiques, nous avons pu ainsi dater :

- des fers des cathédrales de Beauvais, Bourges et Amiens, ce qui a permis d'affiner de manière significative notre vision de l'utilisation du fer dans ces monuments ;
- des lingots bipyramidés du dépôt de Durrenentzen (Haut-Rhin), ce qui a permis d'attribuer ce dépôt à une période précise (premier âge du Fer) ;
- des fers caractéristiques de la construction des temples du Baphuon, du Preah Khan et du Royal Palace, ce qui a permis de contribuer à la description de l'évolution de l'architecture khmère jusqu'ici écrite à travers les études philologiques et morphologiques.

Ce programme de recherche a ainsi produit des avancées méthodologiques importantes pour la datation des matériaux ferreux archéologiques et a conduit à valider la méthode radiocarbone dans ce domaine. Il dote ainsi la communauté française d'une compétence nouvelle et unique en Europe voire dans le monde. L'application de cette méthode et le croisement de ses résultats avec les données de l'archéologie ouvrent, par conséquent, la voie à des perspectives inédites pour les études archéologiques et historiques.

Bibliographie

- 1. Cresswell, R.G.**, 1992, Radiocarbon dating of iron artefacts. *Radiocarbon* 34(3) : 898-905.
- 2. Merwe, N.J.v.d., Stuiver, M.**, 1968, Dating Iron by the Carbon-14 Method. *Current Anthropology* 9(1) : 48-53.
- 3. Cottreau, E., Arnold, M., Moreau, C., Baqué, D., Bavay, D., Caffy, I., Comby, C., Dumoulin, J.-P., Hain, S., Perron, M., Salomon, J., Setti, V.**, 2007, Artemis, the New ^{14}C AMS at LMC14 in Saclay, France. *Radiocarbon* 49 (2) : 291-299.

PNRCC 2010

CIME : chambre d'interactions matériaux-environnement

Anne Chabas¹, Romain Berardo¹, Jean-Jacques Correia², Anne-Laurence Dupont³, Régine Durand-Jolibois¹, Maroussia Duranton¹, Noel Grand¹, Agnès Lattuat-Derieux³, Cécile Gaimoz¹, Pascal Zapf¹

1. Laboratoire interuniversitaire des systèmes atmosphériques (LISA), UMR 7583 (61 avenue du Général-de-Gaulle 94010 Créteil / anne.chabas@lisa.u-pec.fr)
2. Laboratoire atmosphères, milieux, observations spatiales (LATMOS), UMR 8190
3. Centre de recherche sur la conservation des collections (CRCC), USR 3224

La compréhension des mécanismes d'altération des matériaux du patrimoine repose sur l'acquisition de connaissances complémentaires issues d'expérimentations sur le terrain et en laboratoire. Pour appréhender l'influence de facteurs d'altération impliqués dans le vieillissement prématuré de certains matériaux, les chambres d'altération sont des outils adaptés. Elles apportent la possibilité de faire varier un facteur ou plusieurs en synergie, permettant d'identifier les différents mécanismes d'altération, leur succession dans le temps, et d'alimenter des modèles physicochimiques capables d'intégrer les transformations multiphasiques touchant la surface et la subsurface des matériaux.

Les laboratoires travaillant sur la durabilité des matériaux disposent habituellement de ce moyen instrumental. Cependant, ces chambres d'altération couvrent généralement un nombre restreint de facteurs d'altération : chambre climatique, chambre à photovieillissement, chambre à polluants primaires... Ces systèmes sont réducteurs pour deux raisons principales : d'une part, la simulation de conditions multifactorielles n'est pas accessible ; d'autre part, aucune de ces chambres n'est capable de reproduire les dépôts particuliers. Or, la participation active des particules aux processus de dégradation par encrassement, microcorrosion ou encroûtement des matériaux organiques ou minéraux est désormais bien reconnue, que l'altération survienne en environnement intérieur ou extérieur. Dans les recherches atmosphériques, des chambres « à particules » ont certes été construites. Cependant, elles utilisent des proxys de particules (billes de latex, particules d'encre...), éloignés des particules réelles, et la finalité vise à paramétrer des modèles physiques de dépôts atmosphériques et non à comprendre l'altération des matériaux du patrimoine. La construction d'un tel outil devient justifiée et constitue le but du projet instrumental CIME (fig. 1).

L'objectif du présent projet est donc de développer une chambre expérimentale à vocation nationale capable de reproduire le plus fidèlement possible les interactions entre l'environnement et les matériaux du patrimoine. La véritable originalité du projet repose sur l'identification, la maîtrise et le contrôle de l'injection des polluants gazeux (primaire ou volatil) et particulaires en enceinte climatique.

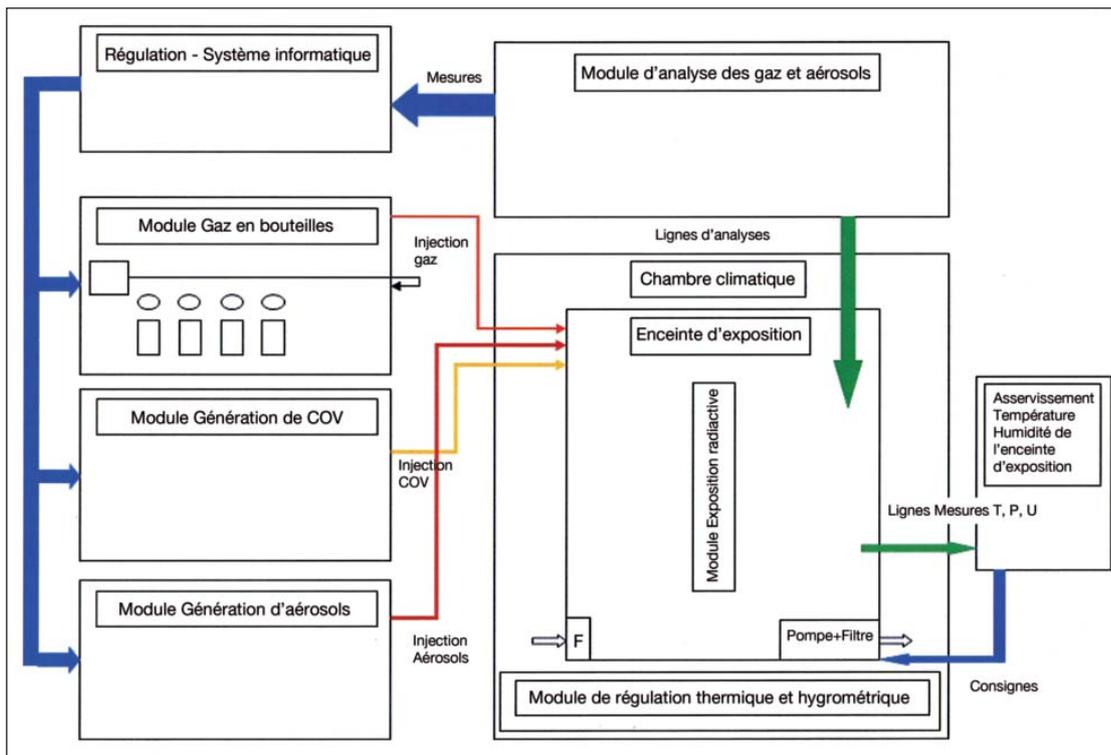


Figure 1. Schéma synoptique de CIME.

CIME se compose d'une chambre climatique, d'une enceinte à corrosion en inox, d'unités distinctes de génération de gaz et d'aérosols, de plusieurs analyseurs de gaz et d'aérosols, l'ensemble étant piloté par un système informatique dédié à l'asservissement et à l'enregistrement des données environnementales. Conçue par le département technique du LISA, l'enceinte à corrosion est cylindrique afin d'assurer une bonne circulation des fluides et dispose à sa base et son sommet d'entrées et de sorties nécessaires à l'introduction des fluides (air pur pour le conditionnement en température-humidité, nettoyage après vidange, buses d'injection individuelles dédiées à chaque polluant gazeux et bouches d'injection élargies pour les aérosols). Elle comporte un dispositif de rayonnement accueillant deux lampes à 360 °C d'insolation exposées dans un tube et refroidies par un flux continu d'air afin de limiter l'augmentation de température dans l'enceinte lors du rayonnement.

À ce jour, le contrôle climatique est fonctionnel. Les tests d'injection du SO_2 et du CO_2 sont probants. L'injection d'aérosols salins et de suies est opérationnelle et procède par séquences. Un rayonnement global, sans UV, jusqu'à 200 000 lux est assuré (source à halogénure métallique). Les prochains essais concerneront l'injection d'acide formique, de NO_2 et d' O_3 . Enfin, de nombreux tests seront encore nécessaires à la qualification de la chambre de façon à assurer un contrôle et une validation longue durée puisque CIME doit garantir des cycles d'altération environnementale de matériaux d'une semaine à plusieurs mois.

PNRCC 2009

Altération des objets en celluloïd dans les collections : étude des mécanismes de vieillissement et proposition de méthodes de conservation

Jean-Luc Gardette^{1,2}, Pierre-Olivier Bussiere^{1,3}, Agnès Lattuati-Derieux⁴, Bertrand Lavedrine⁴, Sandrine Therias^{1,2}

1. Clermont Université, Université Blaise-Pascal, Institut de chimie de Clermont-Ferrand (ICCF), équipe photochimie (BP 10448, 63000 Clermont-Ferrand / luc.gardette@univ-bpclermont.fr)

2. Clermont Université, École nationale supérieure de chimie, ICCF, équipe photochimie

3. Institut de chimie de Clermont-Ferrand (ICCF), UMR 6296

4. Centre de recherche sur la conservation des collections (CRCC), USR 3224

Depuis le XIX^e siècle, des polymères, artificiels puis synthétiques, ont été utilisés pour créer des pièces aujourd'hui culturellement importantes, mais dont certaines se dégradent très vite dans les musées. La conservation de ces objets à moyen, voire à long terme est un véritable défi pour ceux qui en ont la charge. Le projet ALTOCECOL vise un matériau largement utilisé par le passé, le celluloïd, mais dont l'usage est tombé en désuétude en raison des risques associés à son utilisation et de son instabilité. Le celluloïd tend en effet à se dégrader après quelques décennies, en libérant des polluants particulièrement agressifs et dangereux pour l'environnement même de l'objet. Un rapport de recherche documentaire établi en 2006 pour le Centre de recherche et de restauration des musées de France (C2RMF) révélait l'abondance d'objets en celluloïd dans les collections et l'état d'altération avancé des pièces, alors que certaines ne dataient que des années 1960-1970. Ce constat montre combien il est impératif et urgent de définir des stratégies de conservation, stratégies qui ne peuvent être élaborées que sur des bases scientifiques visant à la maîtrise des réactions mises en jeu dans les mécanismes d'altération du celluloïd.

L'étude que nous avons développée dans ce contexte comportait plusieurs objectifs, visant tout d'abord à comprendre les mécanismes réactionnels de vieillissement du nitrate de cellulose dans différentes conditions, vieillissement photochimique, vieillissement thermique, vieillissement climatique. Les études ont alors été menées en conditions de photovieillissement artificiel accéléré et en étuve à différentes températures. Dans un second temps, nous nous sommes intéressés au vieillissement du celluloïd dans les mêmes conditions expérimentales.

L'étude du rôle joué par des revêtements de faible épaisseur à propriétés barrières, constitués de fines couches de SiO₂, a permis d'évaluer l'efficacité de ce type de protection contre le thermo- et le photovieillissement de ces matériaux polymères.

PNRCC 2008

Analyse mécanistique de l'altération des verres de type médiéval

Tiziana Lombardo¹, Anne Chabas¹, Lucile Gentaz¹, Claudine Loisel², Delphine Neff³, Aurélie Verney-Carron¹

1. Laboratoire interuniversitaire des systèmes atmosphériques (LISA), UMR 7583 (61 avenue du Général-de-Gaulle, 94010 Créteil Cedex / tiziana.lombardo@lisa.u-pec.fr)
2. Laboratoire de recherche des monuments historiques (LRMH)
3. Laboratoire archéomatériaux et prévision de l'altération (LAPA), SIS2M, UMR 3299

Les verres peu durables silico-calco-potassiques ont été utilisés de façon prédominante dans les vitraux du Moyen-Âge, essentiellement dans les édifices du Nord de l'Europe. Ils présentent souvent un mauvais état de conservation dû au contact prolongé avec un environnement atmosphérique variable et multiphasique. Afin de préserver ces verres, il est fondamental de considérer l'ensemble des causes physicochimiques responsables de leur dégradation. Une stratégie de recherche prenant en compte l'environnement multiphasique (eau de pluie et de condensation, polluants gazeux et particulaires...), le matériau (composition et propriétés de surface) et le facteur temps a été spécifiquement mise en place dans ce projet. Une étude comparative de verres de vitraux (XIII^e et XIV^e siècles), présentant des couches d'altérations pluri-séculaires, et de verres modèles, exposés en site réel et altérés artificiellement en laboratoire, a été menée en adoptant une approche multi-instrumentale et multi-échelle.

Parmi les nouveautés apportées par ce travail de recherche, il a été démontré que l'eau de pluie, bien que jouant un rôle déterminant dans l'altération, n'est pas l'unique facteur à prendre en compte. En effet, les polluants gazeux et particulaires contribuent pour environ 10 % aux différents mécanismes d'altération et l'eau de condensation participe à hauteur de 7 % [1].

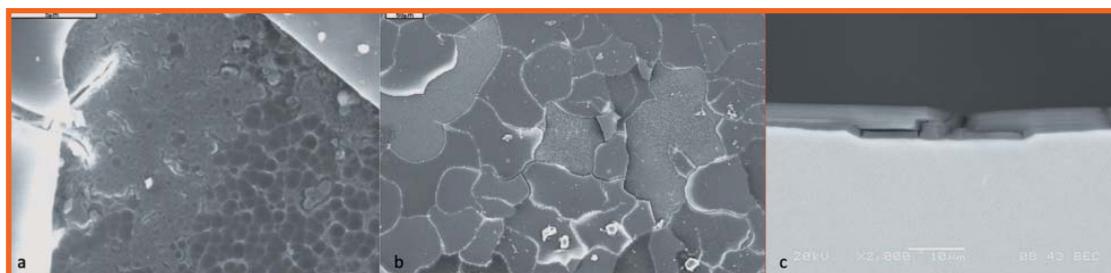


Figure 1. Images MEB (en électrons secondaires) de verres modèles exposés aux précipitations : a) et b) surface de l'échantillon sur laquelle on note la présence de piqûres sous les écailles ; c) coupe transversale montrant la présence d'un réseau de fissures (d'après Gentaz et al., 2011).

Suite à l'interaction avec ces facteurs environnementaux, les verres présentent des couches d'altération à leur subsurface (fig. 1c). Celles-ci montrent un fort degré d'hétérogénéité, puisque leurs compositions chimiques et épaisseurs varient fortement entre différents verres, mais aussi au sein d'un même verre. Ces couches sont également très fracturées et écaillées [2, 3] (fig. 1a, b). Alors qu'il n'a pas été possible d'établir un lien direct entre cette hétérogénéité et les varia-

tions de structure et de composition du verre, du moins par les méthodes utilisées au cours de cette étude, il a été démontré que la rugosité de surface joue un rôle déterminant dans le déclenchement et la progression de l'altération. Celle-ci commence et progresse plus rapidement dans des zones à forte rugosité [4].

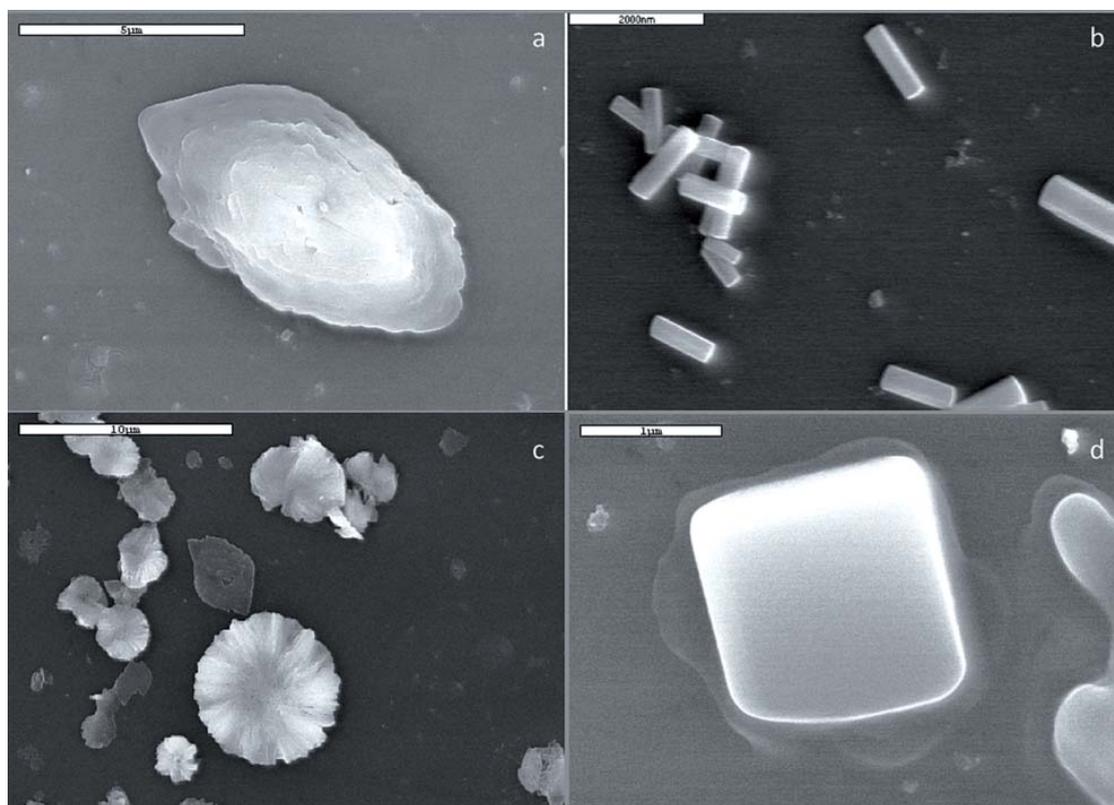


Figure. 2. Image MEB (en électrons secondaires) de quatre types de sels trouvés à la surface des verres modèles exposés 6 mois en atmosphère réelle : a) syngénite ($K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$) ; b) gypse ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) ; c) arcanite (K_2SO_4) ; d) carbonate de potassium (K_2CO_3). (D'après Gentaz et al., 2012).

Au sein de cette couche d'altération, il a été mis en évidence pour la première fois, à nano-échelle, la formation de lamines concentriques d'environ 10 nm d'épaisseur qui témoignent d'étapes successives dans l'avancée du front d'altération [3]. Leur formation progressive se fait via un processus d'interdiffusion des cations alcalins et alcalino-terreux du verre avec les ions H^+ provenant des solutions altérantes et acheminées à l'intérieur du verre via un réseau de fractures. À leur tour, les cations extraits du réseau réagissent avec des éléments exogènes (apportés par l'atmosphère sous forme de gaz ou de particules) et forment des phases cristallines secondaires, qui peuvent précipiter soit à la surface des verres, soit au sein du réseau de fissures. Une caractérisation morpho-chimico-minéralogique de ces phases a été réalisée (fig. 2) démontrant clairement qu'il existe un lien direct entre la présence de phases néoformées et le degré d'altération d'un verre [5]. En effet, sur les verres exposés aux pluies ruisselantes, certaines phases cristallines comme la calcite ($CaCO_3$) entraînent après cristallisation un détachement d'écaillés alors que sur les verres protégés des pluies, la présence de K_2CO_3 induit la formation de piqûres via la dissolution du réseau vitreux (fig. 1b).

Enfin, cette étude démontre que l'évolution de la couche d'altération est dépendante d'une double cinétique : de diffusion (\sqrt{t}) et de dissolution (t) [3] opérant de façon synchrone mais spatialement distincte tant en XY qu'en Z.

Bibliographie

- 1. Gentaz, L., Lombardo, T., Loisel, C., Chabas, A., Vallotto, M.,** 2011, Early stage of weathering of medieval-like potash–lime model glass: evaluation of key factors, *Environmental Science and Pollution Research*, 18 (2) : 291-300.
- 2. Lombardo, T., Loisel, C., Gentaz, L., Chabas, A., Verità, M., Pallot-Frossard, I.,** 2010, Long term assessment atmospheric decay of stained glass windows, *Corrosion Engineering Sciences and Technology*, 45 (5) : 420-424.
- 3. Gentaz, L.,** 2011, Simulation et modélisation de l'altération des verres de composition médiévale dans l'atmosphère urbaine, Thèse de doctorat de l'université Paris-Est Créteil, 236 p.
- 4. Gentaz, L., Lombardo, T., Chabas, A., Loisel, C.,** 2010, Étude à nano-échelle de l'altération de verres modèles et d'échantillons de vitraux médiévaux, *Actes du colloque «Matériaux 2010»*, Nantes, 18-22 octobre 2010.
- 5. Gentaz L., Lombardo T., Chabas A., Loisel C., Verney-Carron A.,** 2012, Impact of neocrystallisations on the SiO₂-K₂O-CaO glass degradation in dry atmospheric conditions, *Atmospheric Environment*, 55 : 459-466.

PNRCC 2008

Prévention de l'acidification des objets archéologiques humides issus de fouilles sous-marines par extraction des composés soufrés

Khôi Tran¹, Élodie Guilminot², Céline Remazeilles³

1. ARC-Nucléart, CEA Grenoble (17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble Cedex 9 / quoc-khoi.tran@cea.fr)

2. Arc'Antique

3. Laboratoire des sciences de l'ingénieur pour l'environnement (LaSIE), FRE 3474

Bien que connue de longue date, la problématique de l'acidification du bois archéologique provenant des fouilles sous-marines devient un sujet d'étude à l'échelle internationale à partir des années 2000 avec l'épave du *Vasa* à Stockholm (Suède) [1] et le *Mary Rose* [2] à Portsmouth (Grande-Bretagne). En France, les laboratoires ARC-Nucléart et Arc'Antique sont confrontés à ce problème avec les collections d'objets de l'épave de la *Natière* (navire corsaire du XVIII^e siècle, Saint-Malo), de l'épave gallo-romaine à Tardinghen (Pas-de-Calais) ou de l'épave génoise du XVI^e siècle *La Lomellina* de Villefranche-sur-Mer. Ces objets renferment soit des sulfures de fer (pyrite, mackinawite) s'ils sont issus de fouilles, soit des sulfates et de l'acide sulfurique après séchage. Autrement dit, tant que les sulfures de fer sont dans l'eau, le phénomène reste stable mais dès que l'objet est séché, les sulfures de fer sont oxydés en présence d'air et donnent des efflorescences de sulfates et de l'acide sulfurique qui dégradent le bois (fig. 1). Il est donc souhaitable, comme mesure de conservation préventive, d'extraire ces composés dangereux pour le bois avant son séchage. C'est le principal objectif de la coopération entre les deux ateliers de conservation et le LaSIE, spécialisé dans la corrosion marine et dans l'étude des sulfures de fer.

La première phase du projet de recherche consiste à caractériser les composés soufrés au sein des objets archéologiques humides. Le LaSIE a ainsi réalisé un important travail d'analyses sur la dizaine d'échantillons de bois provenant des fouilles françaises et d'une fouille américaine (épave USS Monitor datant de la guerre de sécession, Mariners' Museum, Virginia). Grâce à la performance de ses moyens de caractérisation (spectroscopie Raman, diffraction des RX et microscopie électronique à balayage « environnemental »), le LaSIE a pu mettre en évidence dans les échantillons des sulfures de fer métastables tels que la mackinawite (FeS) et la greigite (Fe₃S₄) [3]. Jusqu'à présent, ce sont surtout le soufre minéral (α -S₈) et la pyrite (FeS₂) qui étaient cités dans les investigations de ces dix dernières années.

La deuxième phase du projet consiste à étudier les méthodes physicochimiques afin d'oxyder en solution ou d'extraire les sulfures de fer du matériau archéologique humide. Pour cela, trois procédés ont été mis en œuvre : l'oxydation chimique (ARC-Nucléart), l'oxydation microbologique (LaSIE), et le procédé électrochimique par électrophorèse (Arc'Antique). L'oxydation de la pyrite par le persulfate de sodium en sulfates de fer, produits stables, a pu être démontrée dans ce projet (fig. 2). La fabrication des échantillons modèles est une étape importante pour les essais d'extraction ; elle est réalisée par le LaSIE et Arc'Antique à partir des bois archéologiques et modernes.



Figure 1. Efflorescence de sels sur fragment de roue (épave de Villefranche-sur-Mer). © ARC-Nucléart



Figure 2. Élimination de l'efflorescence par oxydation avec du persulfate de sodium (épave de Villefranche-sur-Mer). © ARC-Nucléart

Le travail d'Arc'Antique s'articulait autour de différentes expériences faisant varier à tour de rôle divers paramètres (distance_{échantillon/électrodes}, rapport $V_{\text{électrolyte}}/V_{\text{échantillon}}$, taille des électrodes, tension et épaisseur du bois). Les échantillons modèles ont permis de valider ou de réfuter un certain nombre d'hypothèses concernant l'impact de ceux-ci sur l'expérience d'électrophorèse. La tension appliquée était un paramètre extrêmement important qui joue sur l'efficacité de l'extraction du fer.

À l'issue de ces deux années de recherche, il s'avère que l'extraction des composés sulfurés instables hors du bois archéologique est un phénomène beaucoup plus complexe que prévu. Nos travaux ont pu dégrossir la problématique en se penchant sur les principaux aspects que sont la caractérisation des sulfures de fer et l'étude des procédés pour les extraire ou les transformer en composés stables. L'oxydation chimique du sulfure de fer par le persulfate de sodium avait donné des résultats intéressants au niveau des bois archéologiques [4]. Quant à la voie microbiologique, la méthodologie a été mise en place et des essais systématiques sont à mettre en œuvre pour tirer des conclusions sur ce procédé. Une importante étude de faisabilité a été réalisée par Arc'Antique concernant le procédé d'électrophorèse. Appliquée à une structure poreuse anisotrope telle que le bois archéologique, cette technique s'est révélée très complexe dans la mise en œuvre afin d'obtenir de bons rendements d'extraction tout en maîtrisant les variations de l'acidité à différents niveaux dans le système. De nombreuses solutions pour améliorer le procédé sont disponibles après cette étude, avant de véritablement comprendre le mécanisme électrophorétique appliqué au bois archéologique.

Bibliographie

1. Sandstrom, M., *et al.*, 2002, Deterioration of the 17th century warship *Vasa* by internal formation of sulphuric acid. *Nature* 415 : 893-897.
2. Sandstrom, M., *et al.*, 2005, Sulfur accumulation in the timbers of King Henry VIII's warship *Mary Rose* : A pathway in the sulfur cycle of conservation concern. *PNAS*, October 4, 102 (40) : 14165-14170.
3. Remazeilles, C., M. Saheb, M., Neff, D., Guilminot, E., Tran, K., Bourdoiseau, J.A., Sabot, R., Jeannin, M., Matthiesen, H., Dillmann, Ph., Refait, Ph., 2010, *Journal of Raman Spectroscopy* 41 : 1135.
4. Tran, K., Bauchau, F., Werner, C., 2010, Extraction of sulfur compounds from archaeological wood by chemical oxidation by sodium persulfate. *Proceedings of the 11th ICOM-CC; Group on Wet organic Archaeological materials conference, Greenville 2010, USA*, published by ICOM-CC-WOAM working group.

PNRCC 2009

Prévention des risques associés au plomb en conservation-restauration : de l'atelier de restauration au musée

Élodie Guilminot¹, Anne-Laure Carre², Hélène Chew³, Nathalie Faisant⁴, Sylvie Maillard², Josselin Pichon⁴, Loretta Rossetti¹, Delphine Teigné⁴

1. Laboratoire Arc'Antique (26 rue de la Haute-Forêt, 44300 Nantes / Elodie.guilminot@arcantique.org)

2. Musée des Arts et Métiers (CNAM), Paris

3. Musée d'Archéologie nationale (MAN), Saint-Germain-en-Laye

4. CNAM Pays de la Loire

L'originalité de ce projet est de traiter deux aspects caractéristiques du plomb et de ses dangers : son degré élevé de toxicité pour l'homme (prévention, hygiène et sécurité) et son altération en présence de vapeurs organiques (conservation préventive).

Actuellement tous les corps de métiers cherchent à faire disparaître l'utilisation du plomb afin de diminuer les risques sanitaires au travail. Le plomb est en effet un composant toxique, classé CMR (cancérogène, mutagène, reprotoxique). Dans le domaine de la conservation du patrimoine culturel, l'essence même de notre métier est de préserver tous les matériaux possibles dont le plomb. Un des objectifs de ce programme de recherche était d'identifier et d'évaluer les situations à risques vis-à-vis du plomb, du musée à l'atelier de restauration. À partir des descriptions des activités de travail du personnel des musées et à Arc'Antique, les situations les plus à risques ont été identifiées.

Pour les musées, les expositions aux poussières de plomb restent faibles et très occasionnelles. Seule une mesure est préoccupante, celle du cas de la machine Verdiol exposée sans vitrine au musée du CNAM. Ce cas est d'autant plus préoccupant que les surfaces polluées par les poussières de plomb sont accessibles aux enfants. Le musée du CNAM a donc pris les mesures adaptées (nettoyage et accessibilité de l'objet) pour éviter toute nouvelle accumulation de poussières de plomb.

Pour Arc'Antique, les situations à risques sont plus nombreuses et les expositions aux poussières de plomb nécessitent la mise en place de protections particulières. Des mesures d'air, des analyses de surfaces et des prélèvements sur le personnel (mains, gants ou vêtements de travail) ont été réalisés (fig. 2). Plusieurs situations à risques ont été identifiées lors des activités de nettoyage mécanique par microsablage, pour le restaurateur travaillant sur l'objet mais aussi pour le personnel à proximité de la cabine de sablage ; notamment une forte contamination des mains malgré l'utilisation de gants. Ces risques ont été pris en compte par la structure, en modifiant les conditions de travail des restaurateurs.

Pour ce qui concerne la conservation préventive, les principales altérations des objets sont dues à la présence de vapeurs d'acide acétique provenant du bois environnant. La dangerosité de ces vapeurs est accentuée en présence d'une forte humidité. Quelques lieux potentiellement à risques pour les objets en plomb ont été sélectionnés au CNAM (salles d'exposition et réserves), ainsi qu'au MAN, afin de mesurer la température, le taux d'humidité relative et la quantité de vapeurs d'acide acétique. Au CNAM, la présence d'acide acétique est faible mais peut être confinée. Les forts taux d'humidité relative observés lors de notre étude (66 % HR),



Figure 1. Appareil pour le dosage de l'acide nitrique commercial de Shloesing stocké dans une vitrine en métal fermé dans les réserves du musée des Arts et Métiers à Saint-Denis. © Arc'Antique

associés aux traces de vapeurs d'acides acétiques, peuvent générer l'altération des parties en plomb comme celle que nous avons observée sur l'appareil pour doser l'acide nitrique (fig. 1). Dans le cas du MAN, les objets stockés dans les armoires en bois peuvent être en présence de quantités de vapeurs d'acide acétique plus importantes, mais l'environnement est moins humide (35-40 % HR). L'étude de la protection des objets en plomb est toujours d'actualité car les protections actuelles ne donnent pas satisfaction.

Certains articles [1] préconisaient l'utilisation d'inhibiteurs verts, les carboxylates, comme nouvelle protection des plombs. Notre projet de recherche a poursuivi ces études en réalisant des mesures d'impédance, de résistance de polarisation, et des tests de corrosion accélérée sur du plomb poli et sur des objets historiques (plomb de métiers à tisser du CNAM). Ces caractérisations ont montré le faible apport des carboxylates. La couche formée résiste mal aux conditions agressives : forte humidité, présence d'acide acétique. Les résultats obtenus avec les carboxylates sont moins bons que ceux obtenus avec le Paraloid B72.



(a)



(b)

Figure 2. Présentation du montage « pompe + cassette » (a) et du positionnement de l'échantillonneur au niveau des voies respiratoires d'un restaurateur (b). © Arc'Antique

Bibliographie

1. Rocca, E., Mirambet, F., Rapin, C., 2004, Inhibition treatment of the corrosion of lead artefacts in atmospheric conditions and by acetic acid vapour: use of sodium decanoate. *Corrosion Science* 46 : 653-665.

PNRCC 2008

APACH : Apport à la conservation de grottes des hydroxydes doubles lamellaires

Stéphanie Touron¹, Faisal Boust¹, Alexandre Francois¹, Frédéric Gal², Stéphane Konik³, Charlotte Leclaire⁴, Geneviève Oriol¹, Alain Seron²

1. Laboratoire de recherche des monuments historiques (LRMH)
(29 rue de Paris, 77420 Champs-sur-Marne / stephanie.touron@culture.gouv.fr)
2. Bureau des recherches géologiques et minières (BRGM)
3. Centre national de préhistoire (CNP)
4. Cercle des partenaires du patrimoine (CPP)

Les hydroxydes doubles lamellaires (HDLs) sont des matériaux analogues de matériaux naturels qui présentent des propriétés intéressantes pour le domaine de la conservation des grottes. Deux applications ont été étudiées : la décontamination de surface recouverte de développements fongiques et la régulation du CO₂.

Dans le cadre de la décontamination, des supports calcaires ou argileux, caractéristiques de ceux rencontrés dans les grottes, sont utilisés. Les HDLs sont mis en œuvre sous forme de pâtes à teneur en eau contrôlée (de 0 à 0,96 g H₂O/g pulpe). Des essais ont permis de sélectionner les textures de HDLs les plus adaptées à notre problématique (0,95 g et 0,80 g H₂O/g pulpe). Différents modes d'application ont été testés. Les résultats obtenus montrent que l'application la plus performante est celle réalisée à l'aide de la texture la moins hydratée en couche épaisse, car son retrait est facile et l'élimination des résidus organiques est importante (fig. 1). Les résultats obtenus dépendent toutefois des conditions de séchage. En plus de l'élimination physique des cellules fongiques sur support contaminé, les HDLs, du fait de leur contenu en équivalent d'oxyde de magnésium, présentent un potentiel biocide intéressant [1].

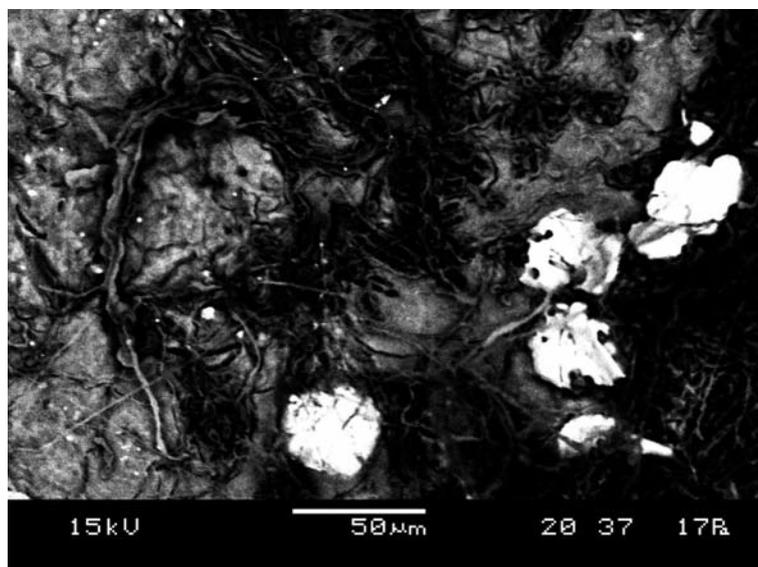


Figure 1. Mycélium de *Fusarium* sp. sur une application de HDL.

Cet aspect a été évalué sur des éprouvettes contaminées, puis mises directement en contact avec une suspension fongique en milieu liquide. Les essais sur substrats calcaires et argileux présentés sont peu concluants : la forte diminution de l'activité métabolique mesurée lors du premier essai n'a pas pu être confirmée lors des essais suivants, ce qui peut s'expliquer par des conditions expérimentales et environnementales très différentes entre les deux essais (taux de recouvrement, T de séchage, etc.).

Les essais en milieu liquide n'ont pas pu mettre en évidence l'efficacité des HDLs. Le contrôle de l'efficacité a présenté des résultats divergents (ATPmétrie, remise en culture et épifluorescence), démontrant la nécessité de recourir à différentes techniques d'analyse.

En ce qui concerne la régulation du CO₂, des OMA (oxydes mixtes amorphes) ont été testés. Ce sont des produits issus de la décomposition thermique des HDLs. Mis en suspension dans une solution aqueuse, ils ont la capacité de régénérer la structure HDL par capture des anions bicarbonates lorsqu'ils y barbotent. Cette

réaction permet la diminution durable de la teneur en CO₂ d'un mélange de gaz à basse température (12 °C). Ce phénomène est observé pour des teneurs en CO₂ élevées de 5 et 10 % (fig. 2) qui illustrent les zones d'apport massif de CO₂ existant en contexte de grotte. Cet abattement de la teneur en CO₂ est encore plus marqué et durable lorsque la concentration initiale du mélange gazeux à traiter est de 0,3 %, c'est-à-dire représentative de l'atmosphère régnant dans les grottes ornées. La capacité de capture de ces matériaux est alors rapidement saturée. Dans ces conditions l'abattement peut perdurer pendant plusieurs dizaines d'heures. Afin de faciliter la mise en œuvre des OMA dans les grottes ornées,

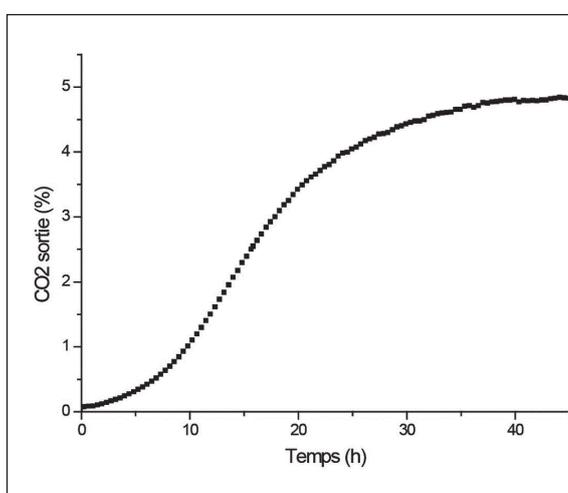


Figure 2. Évolution de la teneur en CO₂ dans le flux de gaz en sortie de réacteur, T = 12 °C, mélange à 5 % de CO₂.

des essais de capture du CO₂ ont été réalisés sur poudre sèche. L'idée était de bénéficier de l'humidité relative régnant dans les grottes comme phase liquide support de la dissolution du CO₂ et de la réhydroxylation des solides de type HDL. Ces expérimentations ont clairement démontré la faisabilité d'un tel procédé, même si la durée d'abattement total est très largement inférieure à celle observée dans les mêmes conditions à l'aide d'une suspension, du fait très probablement de la formation « d'une couche de passivation » en surface du matériau. La régulation du taux de CO₂ présent dans l'atmosphère des grottes ornées peut donc être envisagée en mettant en œuvre le procédé mis au point par le BRGM [2] dans le cadre de la problématique du captage du CO₂. Il apparaît clairement que l'application d'un tel procédé à une atmosphère identique à celle de certaines grottes permet d'en réduire durablement la teneur en CO₂, localement ou à l'échelle d'une grotte entière.

Bibliographie

1. Yamamoto, O., Sawai, J., Sasamoto, T., 2000, Change in antibacterial characteristics with doping amount of ZnO in MgO-ZnO solid solution. *International Journal of Inorganic Material* 2 : 451-454.
2. Seron, A., Delorme, F., 2008, Synthesis of layered double hydroxides (LDHs) with varying pH: a valuable contribution to the study of Mg/Al LDH formation mechanism. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 69 : 1088-1090.

PNRCC 2009

Désacidification et renforcement des livres et documents très dégradés par les polysiloxanes

Hervé Cheradame¹, Anne-Laurence Dupont², Stéphane Ipert³, Gérard Mortha⁴, Zied Souguir⁵

1. Laboratoire analyse et modélisation pour la biologie et l'environnement (LAMBE), UMR 8587

2. Centre de recherche sur la conservation des collections (CRCC), USR 3224

(36 rue Geoffroy-Saint-Hilaire 75005 Paris / aldupont@mnhn.fr)

3. Centre de conservation du livre (CCL), Arles

4. Laboratoire de génie des procédés papetiers (LGP2), UMR 5518

5. Laboratoire polymères, biopolymères, surfaces (BPS), UMR 6270

Introduction

L'acidité du papier est un problème majeur pour la préservation des collections graphiques. Une de ses manifestations physiques les plus pernicieuses est la fragilisation mécanique du papier. Elle devient particulièrement problématique quand la manipulation des documents ne peut se faire sans risque d'endommagement matériel. Les procédés de stabilisation par désacidification, dits « de masse », à l'échelle de collections entières (tonnes) permettent d'éliminer l'acidité et de déposer dans le papier une « réserve alcaline » constituée de particules minérales. Cette réserve alcaline a pour fonction d'inhiber une reprise de l'acidification pendant les processus de vieillissement du papier. Ces traitements sont principalement utilisés en mode préventif ou semi-préventif, pour les collections relativement peu acides, mais à risque de le devenir à moyen terme (d'une vingtaine à une cinquantaine d'années). Pour les documents les plus endommagés, les institutions patrimoniales hésitent à recourir à ces procédés car ils ne procurent pas de renforcement mécanique au papier et ont un coût financier lourd à supporter. C'est le cas des pâtes de bois du début de l'industrialisation papetière jusqu'au milieu du XIX^e siècle, qui posent de graves problèmes de conservation, alors que les pâtes modernes répondent en général aux critères actuels de permanence.

Dans ce contexte, la conservation des papiers très acides et fragiles nécessite de trouver une solution complète et durable. C'est à cela que le CRCC et l'Université d'Évry, en collaboration avec divers laboratoires et institutions, travaillent depuis quelques années. Leurs recherches ont permis de développer un nouveau procédé multifonctionnel de traitement des documents sur papier basé sur l'utilisation de polysiloxanes à fonctionnalité amine (aminoalkylalcoxysilanes, AAAS). L'aspect innovant du procédé réside dans le fait qu'en plus de la désacidification et de la réserve alcaline, assurées par la fonctionnalité amine, les AAAS fournissent un renforcement des fibres cellulosiques car ce sont des composés organiques polymérisables à l'air ambiant et à basse température. Cette polymérisation conduit à une augmentation significative de la résistance mécanique à l'état sec du papier, comme l'ont montré de nombreux essais menés avec plusieurs types d'AAAS. Le solvant aprotique utilisé comme véhicule des AAAS dans le papier, l'hexaméthylidisiloxane, est compatible avec une grande majorité des matériaux associés au papier dans les bibliothèques et archives (encres, sceaux, médias graphiques, photographies). Impliquant peu de présélection des documents, ce procédé est directement utilisable en masse. Cependant, en ce qui concerne les papiers très fragilisés, le procédé n'amène pas l'amélioration de la résistance mécanique qui a été observée sur les papiers peu et moyennement dégradés.

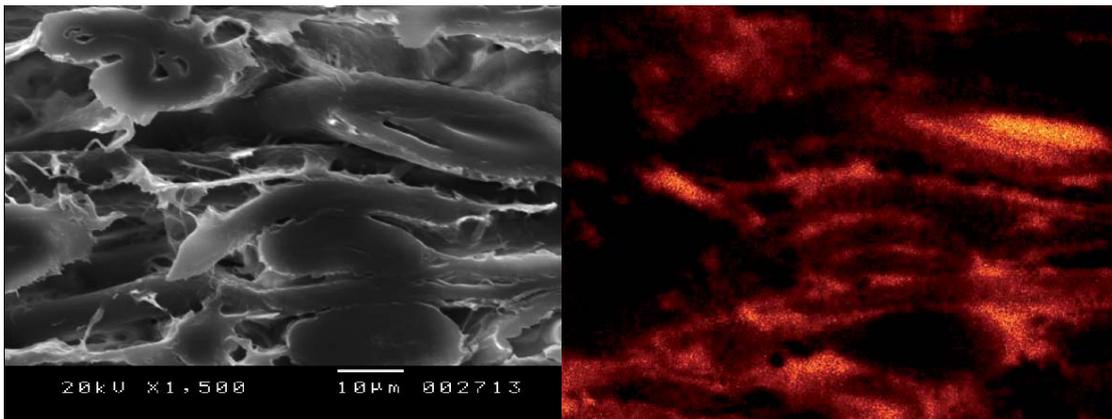


Figure 1. À gauche : micrographies MEB de coupes transversales de papier coton traité avec l'AMDES ; à droite : cartographie atomique EDS du silicium (rouge) dans la même zone de papier traité [1]. Cl. CRCC.

C'est ce problème qui a donc plus particulièrement été abordé lors du présent projet de recherche. Afin de mieux comprendre l'effet des AAAS en tant qu'agents de renforcement des matériaux cellulose, nous avons tenté d'élucider les événements chimiques et physico-chimiques se déroulant entre les macromolécules de cellulose et les AAAS, l'objectif étant de concevoir des molécules de traitement spécifiquement adaptées pour des papiers dans des états de conservation variés, de moyennement à très dégradés.

Résultats

Deux AAAS ont été utilisés : l'AMDES (3-aminopropylméthyl-diéthoxysilane) et l'AEAPMDMS (3 N-(2-aminoéthyl)-3-aminopropylméthyl-diméthoxysilane). Agents difonctionnels (dialcoxy-silanes), ils polymérisent de façon linéaire, ce qui, a priori, doit apporter de la flexibilité au réseau rigidifié de fibres endommagées. Différents types de papiers ont été utilisés pour l'expérimentation, provenant de pâtes modèles dégradées et affaiblies par oxydation chimique et de livres anciens très fragiles.

Les résultats ont montré que l'absorption de l'agent de renforcement était favorisée par la formation de liaisons hydrogène et/ou ioniques entre les fonctions amine de l'AAAS et les hydroxyles de la cellulose. La pénétration à travers les parois végétales de la fibre et la polymérisation *in situ* ont été observées par MEB/EDX (fig. 1), RMN du proton et RMN du solide par polarisation croisée (CP MAS). L'acidité et la perte de résistance mécanique étant dues à des

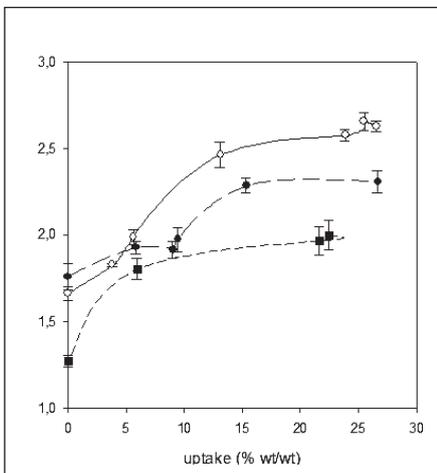


Figure 2. Résistance au pliage (FE, log du nombre de doubles plis) en fonction de l'absorption de papiers en AEAPMDMS.

○ Papier coton, pH 6,3.

● Papier mélange de pâte mécanique (75 %) et de pâte chimique de résineux (25 %) contenant 20 % de kaolin et encollé à l'alun colophoné, pH 5,4.

■ Livre daté de 1923, mélange de pâte mécanique et de pâte chimique de résineux contenant du kaolin, pH = 5,3 (n).

modifications de la structure supramoléculaire engendrées au cours du vieillissement, c'est-à-dire à l'intérieur même des microfibrilles, cette pénétration de l'agent de renforcement au cœur des fibres est un gage d'efficacité du traitement.

Le rôle de l'eau contenue naturellement dans le papier a été exploré car sa présence conditionne l'hydrolyse des monomères d'AAAS et donc leur polycondensation. Nous avons montré que, permettant le gonflement des fibres, elle facilite l'inclusion des AAAS. Là encore il s'agit d'un point important pour un procédé à vocation industrielle puisque les étapes de préséchage et de post-reconditionnement des documents, actuellement nécessaires dans tous les procédés existants, sont ainsi évitées.

Les essais de résistance mécanique (traction coaxiale, traction à mâchoires jointives et pliage) ont montré une amélioration de la résistance des fibres et du matériau après traitement, avec une meilleure déformabilité, indiquant le caractère plastifiant des AAAS. Le traitement s'est également montré efficace, bien que moins satisfaisant, pour les papiers très oxydés. Ceci peut vraisemblablement être attribué à l'insuffisance de la prise en charge par les oligomères des contraintes mécaniques imposées (fig. 2). L'ensemble des résultats a fait l'objet de plusieurs publications [1, 4].

Bibliographie

1. Souguir, Z., Dupont, A.-L., d'Espinose de Lacaillerie, J.-B., Lavédrine, B., Cheradame, H., 2011, Chemical and physicochemical investigation of an aminoalkylalkoxysilane as strengthening agent for cellulosic materials. *Biomacromolecules* 12 : 2082-2091. doi:10.1021/bm200371u
2. Dupont, A.-L., Souguir, Z., Lavédrine, B., Cheradame, H., 2011, Aminoalkylalkoxysilanes for the deacidification and the reinforcement of papers and books. The example of aminopropylmethyldiethoxysilane. *Proceedings Adhesives and Consolidants for Conservation: Research and Applications*, CCI symposium 2011, Ottawa, Canada : 1-16.
3. Dupont, A.-L., Souguir, Z., Ipert, S., Lavédrine, B., Cheradame, H., 2011, Désacidification et renforcement des papiers très dégradés par les aminosilanes : l'exemple de l'AMDES. *Actualités de la conservation* 31: 1-5. ISSN 1778-4034
4. Souguir, Z., Dupont, A.-L., Fatyeyeva K., Mortha, G., Cheradame, H., Ipert, S., Lavédrine, B., 2012, Strengthening of degraded cellulosic material using a diamine alkylalkoxysilane. *RCS Advances*. doi:10.1039/C2RA20957H

PNRCC 2009

Conservation de manuscrits altérés par les encres ferrogalliques : faisabilité d'un traitement antioxydant par contact en milieu humide

Véronique Rouchon¹, Oulfa Belhadji¹, Nelly Cauliez², Maroussia Duranton¹, Olivier Joly³, Koen Janssens⁴, Marlène Marguez³, Birgit Vinther Hansen⁵, Frederik Vanmeert⁴, Charlotte Walbert¹

1. Centre de recherche sur la conservation des collections (CRCC), USR 3224 (BP 21, 36 rue Saint-Hilaire, 75005 Paris / rouchon@mnhn.fr)

2. En 2009 : Archives nationales (en 2012 : Département de la conservation, Bibliothèque de Genève)

3. Bibliothèque nationale de France

4. Département de chimie, Université d'Anvers

5. Bibliothèque royale du Danemark

Les traitements aqueux désacidifiants et antioxydants qui sont réalisés par bain pour limiter la dégradation des manuscrits altérés par les encres ferrogalliques s'accompagnent de nombreux effets indésirables : modification d'aspect visuel liée aux phénomènes de dissolution, manipulation risquée, etc. Il en résulte que ces traitements restent peu employés en dépit du fait qu'ils limitent de manière efficace le vieillissement du papier [1, 2]. Le principe de non-intervention constitue alors une alternative sage à court terme, mais atteint vite ses limites lorsque les documents sont dans un état d'altération avancé.

Ce projet vise à proposer une alternative aux traitements par immersion qui soit douce, peu invasive, efficace, et qui ne s'accompagne pas d'effet secondaire majeur. Cette alternative, représentée figure 1, consiste à placer à une forte humidité relative et pendant plusieurs jours les documents au contact d'un papier intercalaire imprégné d'une réserve alcaline et d'un sel halogéné ayant la fonction d'antioxydant. La pression exercée et l'humidité relative élevée provoquent la migration des sels des intercalaires au papier d'œuvre, ce qui permet de traiter le manuscrit en évitant les effets indésirables d'une immersion. Cette méthode, expérimentée à la Bibliothèque royale du Danemark, a montré une certaine efficacité sur des éprouvettes constituées de papier imprégné d'encres ferrogalliques [3]. Nous avons donc cherché à optimiser l'efficacité du traitement en fonction des paramètres de mise en œuvre dans un contexte de laboratoire.

Dans un premier temps, les intercalaires de papier chargés en bromure de sodium, bromure de calcium, chlorure de sodium et chlorure de calcium ont été caractérisés de manière précise. Puis nous avons cherché les conditions d'humidité relative qui pouvaient être appliquées sans engendrer une migration visible de l'encre sur des manuscrits originaux. Ces tests nous ont conduits à considérer des humidités inférieures à 85 % HR.

Nous avons ensuite reproduit les traitements sur des éprouvettes de laboratoire avec une meilleure maîtrise des paramètres de mise en œuvre. L'humidité relative, maintenue et contrôlée à 80 % pendant tout le temps du traitement, s'est avérée dans un premier temps avoir un impact limité sur les éprouvettes de laboratoire. En revanche, des tests similaires conduits à

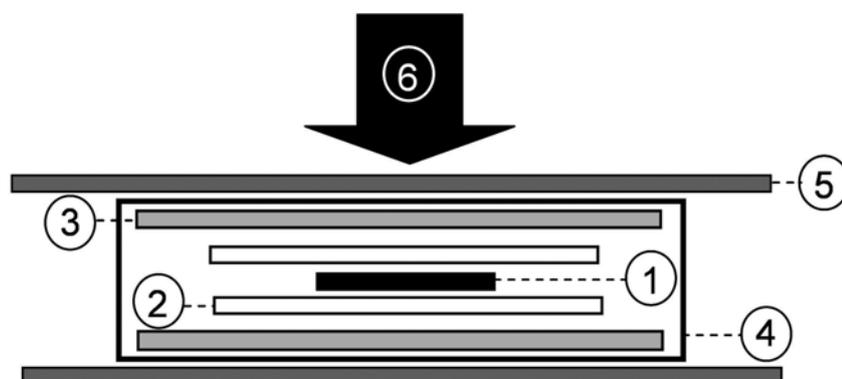


Figure 1. Schéma de principe du traitement. L'ensemble formé par le manuscrit (1), les intercalaires chargés (2), et le papier buvard (3) est préconditionné à l'humidité relative souhaitée, puis placé dans une pochette plastique polyester (4) et pressé entre deux plaques de verre (5) par un poids (6).

95 % HR étaient efficaces, mais inenvisageables en pratique du fait d'un risque substantiel de migration des encres. La pression appliquée pendant le traitement a alors été augmentée, ainsi que la concentration en sel des intercalaires. Cela nous a conduits à des résultats très concluants pour la plupart des sels considérés, y compris à 80 % HR.

Le travail réalisé sur les éprouvettes de laboratoire constitue une étape nécessaire, mais ne saurait être considéré comme une fin en soi, car la diversité des manuscrits originaux peut réserver bien des surprises. Nous avons donc expérimenté les traitements par contact sur une sélection de cinq manuscrits originaux, qui ont été par la suite soumis à des procédures de vieillissement artificiel. De manière générale, l'utilisation d'intercalaires imprégnés de chlorure de sodium est à proscrire, car cela provoque, après vieillissement artificiel, de larges halos bruns autour des inscriptions. En revanche, des résultats encourageants ont été obtenus avec les autres sels : leur utilisation permet de limiter substantiellement la dégradation de deux manuscrits, sans toutefois avoir une action particulière sur les trois autres. Les recherches se poursuivent pour essayer de comprendre pourquoi certains manuscrits sont sensibles au traitement alors que d'autres ne le sont pas.

Bibliographie

1. Rouchon, V., Pellizzi, E., Duranton, M., Vanmeert, F., Janssens K., 2011, Combining XANES, ICP-AES, and SEM/EDS for the study of phytate chelating treatments used on iron gall ink damaged manuscripts. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 26 : 2434-2441.
2. Rouchon, V., Letouzey, M., Desroches, M., Duplat, V., Duranton, M., Pellizzi, E., Stordiau-Pallot, J., 2011, Traitement de restauration des manuscrits endommagés par les encres ferrogalliques : atouts et limites du traitement au phytate de calcium. *Support Tracé* 11 : 106-115
3. Vinther Hansen, B., 2005, Improving Ageing Properties of Paper with Iron Gall Ink by Interleaving with Papers Impregnated with Alkaline Buffer and Antioxidant. *Restaurator* 26 : 190-202.

**Résumés
des communications
par affiches**

PNRCC 2011

Développement de méthodologies analytiques des matériaux du patrimoine par LIBS (MAPALIBS)

Vincent Detalle¹, Myriam Bouichou¹, Stéphanie Duchêne¹, David Giovannacci², Jean-Louis Heitz³, Claudine Loisel¹, Élisabeth Marie-Victoire¹, Fabrice Surma³, Delphine Syvilay¹, Annick Texier¹

1. Laboratoire de recherche des monuments historiques (LRMH)
(29 rue de Paris 77420 Champs-sur-Marne / vincent.detalle@culture.gouv.fr)
2. Cercle des partenaires du patrimoine (CPP)
3. CRITT Matériaux Alsace

Les pratiques analytiques dans le domaine du diagnostic des matériaux du patrimoine tendent à se développer *in situ*, grâce à l'apparition de nouveaux outils. En effet, les maîtres d'œuvre, les maîtres d'ouvrage, les restaurateurs et les architectes ont un besoin croissant d'expertises scientifiques sur site afin d'être assistés dans la définition de stratégies de restauration et de conservation.

La technique LIBS (*Laser Induced Breakdown Spectroscopy*) appliquée à la caractérisation des pigments de peintures murales [1] a apporté une approche analytique nouvelle et performante. Son développement vers les autres matériaux du patrimoine fait l'objet d'enjeux importants nécessitant la mise en œuvre de recherches spécifiques. Ce projet a pour but le développement de méthodologies analytiques LIBS pour la caractérisation des matériaux du patrimoine (verre, métal, mortiers et bétons), ainsi que de leurs altérations éventuelles (sels, produits de corrosion...) [2, 4].

Il doit, dans une première phase, minimiser les effets de matrice, optimiser et contrôler l'interaction laser/matière en évaluant différentes longueurs d'onde laser, différents modes de focalisation et systèmes de détection en fonction des matériaux considérés. La validation des différentes méthodologies est réalisée par comparaison avec des techniques analytiques de référence.

La première partie de ce travail s'est focalisée sur l'étude des plombs anciens. Différentes recherches et études menées sur les tables de couverture, les plombs de vitraux, ou les scellements dans la pierre, nécessitent d'obtenir des analyses quantitatives du plomb et de ses alliages. Les travaux du LRMH sur les plombs de vitraux montrent qu'il s'agit d'alliages de plomb contenant 97 à 99 % de plomb avec des éléments d'alliage présents en très faibles quantités, comme le bismuth, l'étain, l'antimoine, le cuivre, l'argent, le calcium, le nickel, le cobalt, l'arsenic et le strontium... Différents systèmes LIBS ont été calibrés à partir d'étalons de plomb afin de pouvoir valider les performances analytiques du système suivant différentes configurations (fig. 1).

Les problématiques majeures concernant les vitraux portent sur l'identification de la composition des verres et des grisailles, des produits d'altération et des différents dépôts présents sur les deux faces des panneaux, dans le but d'améliorer la connaissance et d'optimiser les trai-

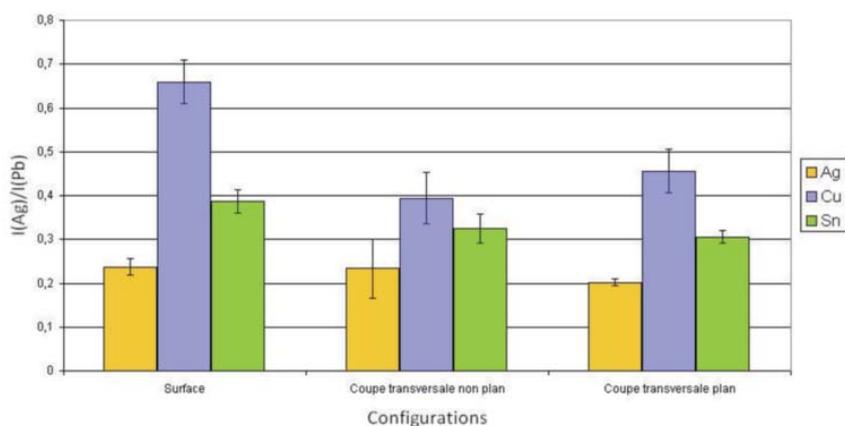


Figure 1. Comparaison des rapports $I(\text{élément}) / I(\text{Pb } 247 \text{ nm})$ pour Ag, Cu et Sn en fonction de la configuration.

tements de conservation-restauration. Les objectifs de ce projet rentrent dans une problématique plus large consistant à établir la composition des verres constitutifs des vitraux, de différencier les verres d'origine des verres de restaurations anciennes, mais aussi d'établir la composition des grisailles sur les verres anciens et de différencier les grisailles originales d'éventuels repeints. Les capacités de la technique d'effectuer une analyse résolue en profondeur, tirs après tirs, permettent d'envisager d'accéder à la composition à cœur de la matrice vitreuse, à condition de maîtriser l'interaction laser/verre.

Dans le cadre du diagnostic de l'état de conservation des bétons, il est souvent nécessaire de déterminer la présence et la concentration en sulfates et en chlorures qui peuvent être particulièrement délétères pour les bétons armés. Ces dosages normalement effectués chimiquement présenteraient un avantage certain à être réalisés in situ. L'objectif de cette partie est d'évaluer la faisabilité de l'utilisation de cette technique pour cette application.

Enfin, le développement de la microanalyse LIBS laisse envisager la possibilité de cartographies élémentaires complètes, en identifiant les éléments légers. Cette possibilité est évaluée sur des coupes de peintures murales, afin de valider l'utilisation de la technique dans ce cadre et d'en déterminer les limites.

Plus largement, il s'agit de disposer d'une nouvelle méthodologie analytique de terrain et de laboratoire, qui complétera les pratiques actuelles.

Bibliographie

1. Duchêne, S., Detalle, V., Bruder, R., Sirven, J.-B., 2010, Chemometrics and Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) Analysis for Identification of Wall Paintings Pigments. *Current Analytical Chemistry* 6 (1).
2. Acquaviva, S., De Giorgi, M.-L., Poso, R., 2004, Elemental analyses by laser induced breakdown spectroscopy as restoration test on a piece of ordnance. *Journal of Cultural Heritage*, 5 : 365-369.
3. Taffe, A., Schaurich, D., Wilsch, G., Weritz, F., 2008, Development of a portable LIBS-device for quality insurance in concrete repair. In : *Concrete Repair, Rehabilitation and Retrofitting II*, proceedings of the 2nd International ICCRRR Conference, Cap Town, South Africa, November 2008, 24-26 : 547-549.
4. Lazic, V., Colao, F., Fantoni, R., Palucci, A., Spizzichino, V., Borgia, I., Brunetti, B., Sgamellotti, A., 2003, Characterisation of lustre and pigment composition in ancient pottery by laser induced fluorescence and breakdown spectroscopy, *Journal of Cultural Heritage*, 4 (Suppl. 1) : 303-308.

PNRCC 2011

Précontraintes de fabrication dans les instruments de musique en bois

Sandie Leconte¹, Christopher Clarke², Julien Colmars¹, Stéphane Vaiedelich¹

1. Laboratoire de recherche et de restauration du musée de la Musique

(Cité de la Musique, 221 avenue Jean-Jaurès, 75019 Paris / sleconte@cite-musique.fr)

2. Facteur d'instruments de musique anciens à claviers - Maître d'Art (L'Épinet, 71250 Donzy-le-National)

Les instruments de musique sont des structures complexes pour lesquelles la production efficace des sons relève d'un choix optimisé des matériaux : les « meilleurs » bois sont sélectionnés sur la base d'un compromis mécanique entre rigidité et légèreté, privilégiant respectivement la bonne tenue de la structure ou l'amplitude des vibrations. Les problèmes de conservation associés aux tables d'harmonie en bois (fissurations, affaissement sous l'action des cordes) sont ainsi liés aux propriétés mécaniques différées du matériau ligneux : retrait-gonflement, fluage, couplages hydromécaniques, etc. C'est pourquoi il est nécessaire de compléter l'approche mécanique classique de l'instrument de musique en vibration (approche dynamique) par des études quasi statiques alliant les aspects de structure (assemblage, géométrie) et une formulation adaptée pour le comportement du matériau.

Le travail en cours au laboratoire du musée de la Musique vise à décrire l'état mécanique initial des instruments (lors de leur fabrication), afin de mieux comprendre les enjeux d'une conservation intégrant la fonction mécanique de l'instrument de musique en situation de jeu, dont les propriétés vibratoires et le son résultant sont susceptibles de varier dans le temps suivant les modes de fabrication et les choix de conservation-restauration.

De nombreux instruments de musique à cordes en bois sont construits en appliquant une précontrainte mécanique sur leur table d'harmonie, notamment au moyen de l'étape du barrage. En mécanique, la « précontrainte » désigne la contrainte (ou effort) initialement appliquée au matériau (bois) ou à la structure (table d'harmonie) pour le préparer à sa fonction future. La contrainte mécanique n'est pas visible ; les déformations résultantes le sont, mais leur apparition sur les instruments témoigne souvent trop tard de dégâts irréversibles (fissurations). Quel que soit le rôle de ces précontraintes, elles ont été imposées intentionnellement et sont le résultat d'un savoir-faire, d'un geste, qu'on se doit de conserver ou préserver.

Les types de barrage et leurs méthodes d'assemblage diffèrent suivant les familles d'instruments, les modèles, les luthiers/facteurs en charge de leur réalisation, les matériaux qu'ils ont à leur disposition, etc. Bien que très différentes d'un point de vue artisanal, les méthodes de barrage peuvent être regroupées suivant des critères mécaniques communs. Nous distinguerons deux grandes familles de méthodes : celles introduisant les prédéformations par des efforts extérieurs (ex. : assemblage sur des contre-forme), et celles utilisant les déformations du bois induites par les variations d'humidité relative de l'air (ex. : retrait-gonflement).

La mécanique des solides, via l'expérimentation et la simulation numérique, permet d'associer des solutions techniques de fabrication (savoir-faire) à des états de contrainte dans le maté-



Figure 1. *Piano à queue, Erard Frères, Paris, 1802 (collection du musée de la Musique E.986.8.1). © Cité de la musique, cl. J.-M. Anglès*

riau ; nous montrons comment ces états de contrainte sont susceptibles d'influencer le comportement vibratoire de l'instrument et sont, dans le cadre de leur conservation, une information précieuse sur l'état initial de l'objet.

Le cas des tables d'harmonie des pianos du XIX^e siècle et de leur barrage est abordé par l'expérimentation sur des cas d'études (réalisation de fac-similé par le facteur d'instruments anciens) et des maquettes simplifiées réalisées en laboratoire ; les résultats de ces essais sont comparés à des modèles numériques par éléments finis permettant de remonter aux états de contrainte dans la table d'harmonie. On s'intéressera notamment à la courbure de la table d'harmonie du pianoforte apparaissant durant l'étape du barrage, aux précontraintes résultantes et à leurs conséquences sur la réponse vibratoire de l'ensemble. Le modèle élément fini est validé sur les maquettes simplifiées, constituées d'une table carrée de dimensions réduites (200 mm x 200 mm x 2,5 mm) et d'une unique barre, assemblées et mesurées dans l'atmosphère contrôlée du laboratoire.

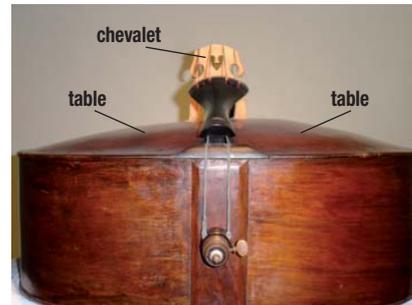


Figure 2. *Déformation de la table d'harmonie d'une contrebasse de part et d'autre du chevalet. © Cité de la musique*

Bibliographie

1. **Colmars, J.**, 2011, Hygromécanique du matériau bois appliquée à la conservation du patrimoine culturel : étude sur la courbure des panneaux peints, thèse de doctorat, université Montpellier 2.
2. **Le Conte, S., Diringer, B., Vaiedelich, S.**, 2009, Restauration harmonieuse ou dé-restauration harmonique des tables d'harmonie ? *Techné* 29 : 51-55.
3. **Mamou-Mani, A.**, 2007, Précontraintes et vibrations de tables d'harmonie. Vers une modélisation du savoir-faire des fabricants d'instruments de musique, thèse de doctorat, université Paris VI.
4. **Rodrigue, A.**, 2010, Étude vibratoire d'un violon, mémoire de master, université Paris VI.

PNRCC 2011

Étude du phénomène de brunissement de vitraux médiévaux : caractérisation des phases d'altération et synthèse des méthodes de traitement

Stéphanie Rossano¹, Fanny Bauchau², Faisl Bousta², Jessica Ferrand¹, Claudine Loisel², Geneviève Oriol², Isabelle Pallot-Frossard², Nicolas Tcera³, Éric Van Hullebusch¹, Élisabeth Venault de Bourleuf²

1. Laboratoire géomatériaux et environnement, EA4519 - Université Paris-Est Marne-la-Vallée (5 bd Descartes 77454 Marne-la-Vallée Cedex 2 / rossano@univ-mlv.fr)

2. Laboratoire de recherche des monuments historiques (LRMH)

3. Synchrotron SOLEIL

Au Moyen-Âge, la composition des vitraux est caractérisée par une teneur en silice faible et l'utilisation d'un fondant potassique issu des cendres de bois ou de fougères. Ces verres calco-potassiques sont relativement sensibles aux conditions environnementales, ce qui entraîne une altération de la matrice vitreuse avec la formation de produits d'altération tels que les sulfates de calcium et de potassium (gypse et syngénite). La coloration des pièces est réalisée par ajout de petites quantités d'oxydes d'éléments de transition. Les principales couleurs sont le bleu, le vert, le jaune, le rouge et le pourpre. Parmi les éléments chromophores, le manganèse joue un rôle particulier. Il est utilisé soit pour colorer le verre en pourpre (utilisé pour les carnations) soit en tant que purifiant pour compenser la coloration verdâtre due au fer. Sous l'effet de l'environnement (eau, temps, microorganismes...) les verres médiévaux de composition calco-potassique peuvent présenter un phénomène de brunissement, lié à l'oxydation du manganèse selon des études antérieures [1, 2, 3]. La perte totale de transparence du verre et l'impossibilité de lecture de l'œuvre qui en découlent font du diagnostic et du traitement de ce phénomène d'altération des enjeux fondamentaux pour la conservation-restauration des vitraux en France et dans le monde. La demande des conservateurs du patrimoine et des restaurateurs de vitraux est de plus en plus insistante. Cependant, malgré de nombreuses études consacrées à ce problème (Programme franco-allemand 1990-1996 par exemple), aucun traitement satisfaisant et durable n'a encore été trouvé.

Dans le cadre de ce projet, l'objectif principal est de caractériser la pathologie afin d'optimiser son identification. L'étude a porté sur un corpus de 25 échantillons de verres historiques datés principalement du XV^e et du XVI^e siècle et provenant de France et de Grande-Bretagne. L'analyse par microscopie optique et microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse élémentaire semi-quantitative a permis de montrer que le brunissement n'est pas toujours lié à la présence de manganèse. L'analyse des verres sains par microsonde électronique a mis en évidence que les verres atteints par la pathologie sont principalement des verres calco-potassiques. Pour que le processus prenne place, la matrice vitreuse doit être suffisamment interactive avec les conditions atmosphériques. Enfin, des études par spectroscopie d'absorption des rayons X ont permis d'obtenir des informations sur le degré d'oxydation du manganèse



Figure 1. Panneau 1 de la baie 7 du vitrail de l'église de Les Junies (Lot), en cours de restauration (Atelier Anne Pinto). La pathologie des zones brunes est liée au phénomène d'oxydation du manganèse. Panneau observé en lumière transmise. © LRMH

(Mn) dans les verres et les phases altérées ainsi que sur la nature de ces phases altérées. Principalement sous forme Mn^{2+} dans les verres sains, le manganèse est présent sous une forme plus oxydée dans les parties altérées. Cependant, contrairement à ce que montrent des études récentes [1, 2], le manganèse ne paraît pas être sous forme Mn^{4+} . Dans un souci de compréhension plus large, les verres historiques ont été comparés à des verres archéologiques.

En parallèle, une synthèse des traitements existants a été réalisée afin de valider les différents protocoles. En effet, de nombreux traitements chimiques ont été étudiés et appliqués dans de nombreux pays d'Europe (France, Belgique, Allemagne, Angleterre). Afin de progresser sur la compréhension des différents effets induits durant les traitements, d'optimiser les traitements ainsi que le monitoring in situ, plusieurs traitements ont été appliqués par le même opérateur sur des verres historiques identiques.

L'enjeu de ce projet de recherche et la complexité des phénomènes mis en jeu démontrent l'importance d'une équipe pluridisciplinaire et internationale pour comprendre, aussi bien au niveau de la chimie fondamentale qu'au niveau de la pratique en conservation-restauration des vitraux, le processus de brunissement des vitraux médiévaux.

Bibliographie

1. Oriol, G., Warsheid, T., Bousta, F., Loisel, C., 2007, Incidence bactérienne dans les phénomènes de brunissement des vitraux anciens. *L'actualité chimique*, 312-313 : 34-39.
2. Schalm, O., Proost, K., de Vis, K., Cagno, S., Janssens, K., Mees, F., Jacobs, P., Caen, J., 2010, Manganese staining of archaeological glass: the characterization of Mn-rich inclusions in leached layers and hypothesis of its formation. *Archaeometry* 53 : 103-122.
3. Cagno, S., Nuyts, G., Bugani, S., de Vis, K., Schalm, O., Caen, J., Helfen, L., Cotte, M., Reischig, P., Janssens, K., 2011, Evaluation of manganese bodies removal in historical stained glass windows via SR-micro-XANES/XRF and SR-micro-CT. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* doi: 10.1039/c1ja10204d

PNRCC 2011

Nouvelles stratégies de conservation du patrimoine métallique à l'aide de revêtements inhibiteurs de corrosion à base de dérivés d'huiles végétales : CARBOTAN

Emmanuel Rocca¹, Michel Folzan², Jean-Philippe Laronze³, François Mirambet⁴, Solenn Regue⁵

1. Institut Jean-Lamour (IJL), UMR 7198

(Bd des Aiguillettes, BP 70239, 54506 Vandœuvre-les-Nancy / emmanuel.rocca@ijl.nancy-universite.fr)

2. Laboratoire d'archéologie des métaux (LAM)

3. Laboratoires LABEMA

4. Centre de recherche et de restauration des musées de France (C2RMF)

5. Synchrotron SOLEIL

La préservation du patrimoine métallique en fer dans des environnements non contrôlés (cas de réserves de musées, des églises et châteaux, ou des sites industriels et techniques) impose de développer des stratégies de conservation basées sur le principe de maintenance en utilisant des traitements simples et peu coûteux. Ces traitements doivent ralentir les échanges entre le métal corrodé et le milieu corrosif en respectant un cahier des charges précis comprenant des critères esthétiques, environnementaux et de mise en œuvre.

L'objectif de notre projet est donc de développer de nouvelles solutions de traitement anticorrosion pour des objets ferreux corrodés présentant des états de surface variés (couches de corrosion variant de quelques microns à quelques centaines de microns). Sur la base des résultats obtenus lors de précédents programmes de recherche (notamment le projet européen PROMET) [1, 2], nous proposons de rechercher sur ces couches de rouille une potentielle activité anticorrosion synergique entre plusieurs composés chimiques :

- des inhibiteurs de types carboxylates, qui ont pour effet de bloquer les phénomènes de diffusion et la réactivité de certaines phases ;
- et des tannins condensés, qui ont un effet antioxydant en piégeant l'oxygène et ses dérivés intermédiaires [1, 2].

À partir des résultats obtenus, un produit commercialement disponible et un protocole de restauration validé par des professionnels de la restauration seront développés.

Au cours de la première année du programme, qui a débuté en octobre 2011, la recherche de formulations de diverses solutions contenant des carboxylates et des tannins a été entreprise. Ce travail, principalement réalisé par les laboratoires de l'IJL et LABEMA, a consisté à développer des formulations liquides aqueuses de carboxylates à longues chaînes carbonées, contenant jusqu'à 18 carbones, additionnées de molécules de flavanoïdes à différentes concentrations.

Parallèlement, un corpus d'objets ferreux représentatif des collections en fer rencontrées au sein des institutions muséales, sur lequel nos essais pourront être réalisés, a été sélectionné. Ces objets proviennent principalement de musées de la région lorraine qui travaillent en parte-



Figure 1. Agrafe archéologique en fer forgé découpée en fragments. Les éprouvettes sont placées en chambre climatique avec et sans application de l'inhibiteur.

nariat avec le C2RMF et le LAM. À l'issue de cette collecte, différents modes d'application (pinceau, immersion, tampon, pulvérisation...) de nos solutions inhibitrices ont été testé au sein de l'atelier de restauration du LAM. Ce travail doit permettre de définir le protocole le plus adapté en fonction de l'état de surface des objets à traiter : couches de corrosion très épaisses (cas des objets archéologiques), surfaces moyennement altérées (cas des objets de collections de type scientifique et technique, couches de corrosion plus fines (cas des objets d'art). L'efficacité des traitements est actuellement évaluée à l'aide de techniques de vieillissement accéléré (mesures électrochimiques, enceinte climatique) et par des expositions sur des sites de vieillissement naturel. Les premiers résultats obtenus montrent que l'action des solutions conduit à une augmentation significative de la résistance à la corrosion. Les couches de conversion formées à la surface des objets sont également caractérisées par différentes techniques (MEB-FEG, diffraction des rayons X,...). Des expérimentations d'absorption des rayons X seront également réalisées au synchrotron SOLEIL sur la ligne DiffAbs afin d'identifier les phases cristallisées et amorphes responsables des modifications du comportement électrochimique précédemment observées.

À l'issue de ces expérimentations, les données collectées permettront de proposer des solutions adaptées en fonction des états de surface des objets à traiter. C'est également à partir des différents résultats obtenus que sera lancée la production de solutions disponibles commercialement.



Figure 2. Fer à repasser en fonte après nettoyage par microsablage et avant application des produits à tester.

Bibliographie

1. Mirambet, F., Reguer, S., Rocca, E., Hollner, S., Testemale, D., 2010, A complementary set of electrochemical and X-ray synchrotron techniques to determine the passivation mechanism of iron treated in a new corrosion inhibitor solution specifically developed for the preservation of metallic artefacts. *Applied Physics A. Materials Science & Processing* 99 (2) : 341-349.
2. Hollner, S., Mirambet, F., Rocca, E., Reguer, S., 2010, Development of new environmentally safe protection systems for the conservation of iron artefacts. *METAL 2010. Proceedings of the Interim Meeting of the ICOM-CC Metal Working Group* : 160-166.

PNRCC 2011

Optimisation des stratégies de décodage des disques optiques numériques

Olivier Adam¹, François Bertholon¹, Pierre-Olivier Bussiere², Jean-Marc Fontaine¹, Jean-Luc Gardette², Jean-Dominique Polack¹, Sandrine Therias²

1. Laboratoire lutherie, acoustique, musique (LAM / IJLRA), UMR 7190

(4 place Jussieu, 75005 Paris / adam@lam.jussieu.fr)

2. Équipe photochimie, Institut de chimie de Clermont-Ferrand (ICCF), UMR 6296

L'utilisation des disques optiques numériques pour le stockage de données se heurte à la longévité de ces supports dont il est difficile d'avoir une idée précise sur la durée. S'ils sont vendus comme étant la solution d'archivage à vie, plusieurs études récentes ont pourtant montré que les disques optiques pouvaient au contraire avoir une durée limitée pour la lecture des données [1, 2, 3]. Plusieurs paramètres sont à prendre en compte si l'on veut proposer un modèle de vieillissement, allant des propriétés chimiques aux conditions dans lesquelles sont stockés ces disques. Il faut également tenir compte des performances des graveurs (fig.1).

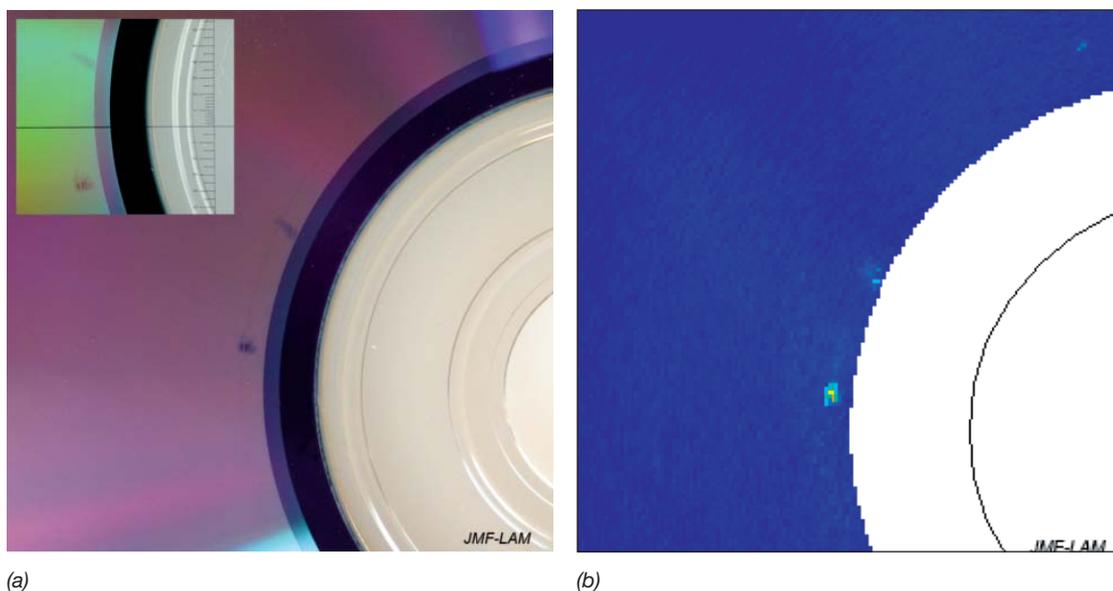


Figure 1. Disque optique numérique endommagé. a) Tâches ayant atteint des dimensions importantes (vieillessement naturel de 9 ans). b) Les moyens d'analyse généralement utilisés ne permettent pas de déceler les dégradations dès leur apparition, d'où les investigations menées directement sur le signal de lecture. © LAM, J.-M. Fontaine

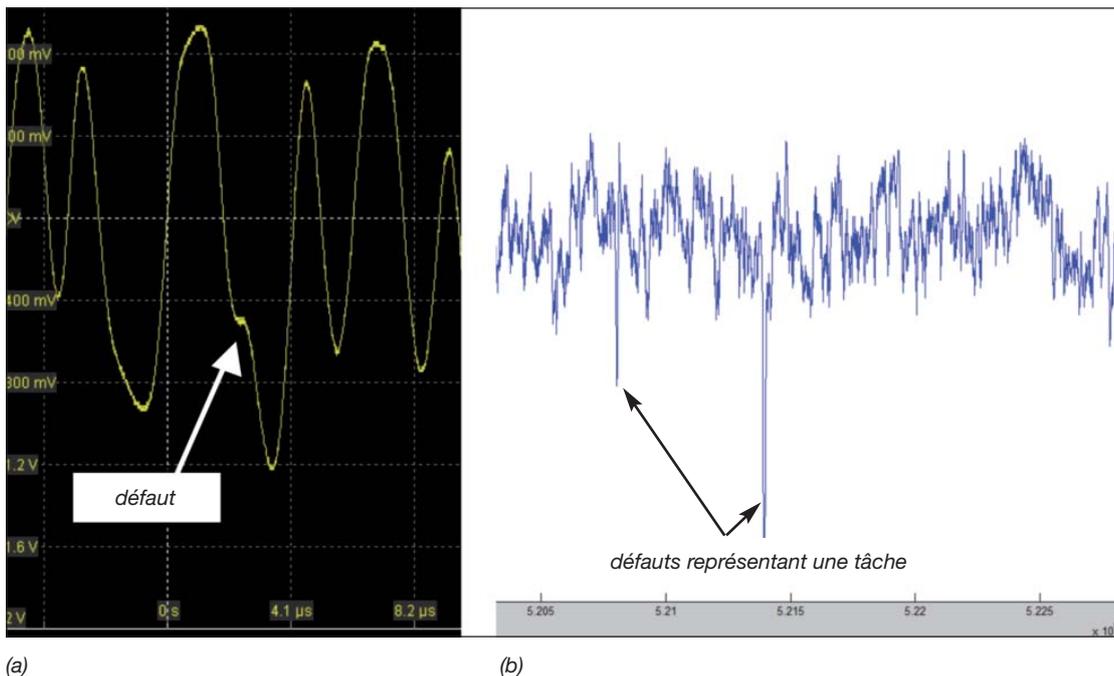


Figure 2. Signal sortie d'un laser lisant. (a) un disque pressé, (b) un disque vierge avec taches.

Le projet vise à mettre en évidence le processus d'apparition des erreurs, notamment par l'effet de la lumière sur les supports. Il s'agit également de mesurer le signal de sortie des lasers des différentes plateformes pour apprécier la déformation du signal engendré par la présence de taches sur des disques vieilliss. L'objectif est, à partir des signaux acquis en provenance des lasers, de reconstituer l'image d'un disque pour mettre en évidence d'éventuelles taches ou autres défauts, et cela aussi bien pour les disques vierges que pressés (fig. 2a). Ces défauts génèrent une chute de tension de durée proportionnelle à la grosseur de la tache (fig. 2b). Ces observations permettent ainsi de faire un suivi des défauts au cours du temps.

Enfin, il s'agira ensuite de proposer des méthodes modernes de correction d'erreurs. L'ensemble de ces objectifs a finalement pour but de contribuer à définir la qualité d'un disque optique pour l'archivage des données numériques, de détecter et d'interpréter les évolutions de manière précoce afin de prendre les dispositions prévenant toute perte d'information.

Bibliographie

1. Hourcade, J.-C., Laloë, F., Spitz, E., 2010, Longévité de l'information numérique, EDP Sciences.
2. Fontaine, J.-M., Poitevineau, J., 2005, Are there criteria to evaluate optical disc quality that are relevant for end-users?, *AES Convention Paper*.
3. Carou, A., Nguyen, T.P., 2005, Contribution à l'étude du vieillissement des CD. Recherche sur les collections de la Bibliothèque nationale de France, bibnum.bnf.fr/conservation/etudecdbnfjuin2005.pdf

PNRCC 2011

Modélisation de la rupture de murs de soutènement en pierre sèche par approche discrète

Éric Vincens¹, Jean-Claude Morel², James Oetomo¹

1. Laboratoire de tribologie et dynamique des systèmes (LTDS), UMR 5513, École centrale de Lyon (36 av. Guy de Collongue, 69134 Écully Cedex / eric.vincens@ec-lyon.fr)

2. Laboratoire de tribologie et dynamique des systèmes (LTDS), UMR 5513, École nationale des travaux publics de l'État

Les murs de soutènement en blocs secs ont façonné l'espace rural en terrasse permettant une culture plus aisée et une diminution de l'érosion des versants. C'est une solution technologique que l'on retrouve aussi en technique routière comme soutien des chaussées même ou des talus le long des routes. À partir du xx^e siècle, ce type d'ouvrage est abandonné, certainement jugé obsolète face à l'émergence du béton armé, censé répondre à toutes les questions de construction.

Depuis la fin de xx^e siècle, on observe un regain d'intérêt pour ces murs vernaculaires, intérêt porté par la volonté de préserver le patrimoine et par les préoccupations liées au développement durable. Il a été montré que ces murs peuvent constituer une solution technologique plus respectueuse de l'environnement et financièrement équivalente à d'autres solutions (béton armé, gabions). En effet, ici seuls les circuits courts (par exemple, matériaux approvisionnés par des carrières de proximité) sont mobilisés ; par ailleurs la forte porosité de l'ouvrage permet d'assurer qu'aucune poussée hydraulique ne viendra mettre en danger la stabilité de l'ouvrage.

Des travaux expérimentaux à l'échelle 1 effectués par l'École nationale des travaux publics de l'État ont permis de mieux comprendre la rupture en déformation plane des murs de soutènement en pierre sèche (MSPS) due à la présence d'un remblai dont le mur fait soutènement [1, 2]. Ces travaux ont permis de construire des abaques de dimensionnement des MSPS à destination des artisans à travers un guide de bonnes pratiques [3].

Le projet RESTOR associé aux travaux présentés ici a pour but de réactualiser, d'affiner les travaux antérieurs et de proposer aux bureaux d'études des outils d'analyse des MSPS plus sophistiqués que de simples abaques.

Dans ce travail, nous avons simulé la rupture de huit MSPS de technologies et matériaux constitutifs différents [1, 2] en déformation plane. Le système global 2D mur + remblai est modélisé numériquement par une approche discrète : chaque grain du remblai est considéré individuellement tout comme chaque bloc du mur. Des lois mécaniques sont écrites au contact grain-grain, bloc-bloc et grain-bloc et les équations de la dynamique sont résolues à l'échelle du système global. Les paramètres des lois mécaniques sont identifiés grâce à certains résultats issus de la littérature mais aussi par simulations d'essais expérimentaux ayant permis l'identification des propriétés des matériaux réels : essai de cisaillement bloc-bloc ou essai biaxial pour simuler des essais triaxiaux effectués sur le matériau de remblai.

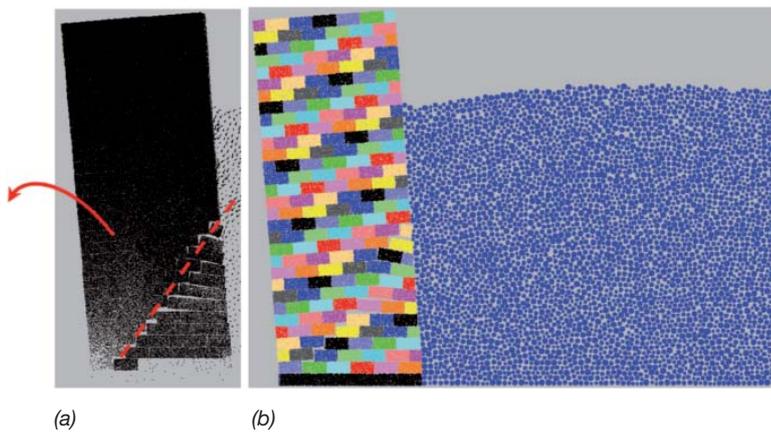


Figure 1. Mode de rupture par renversement, (a) cinématique de vitesse instantanée, (b) vue générale.

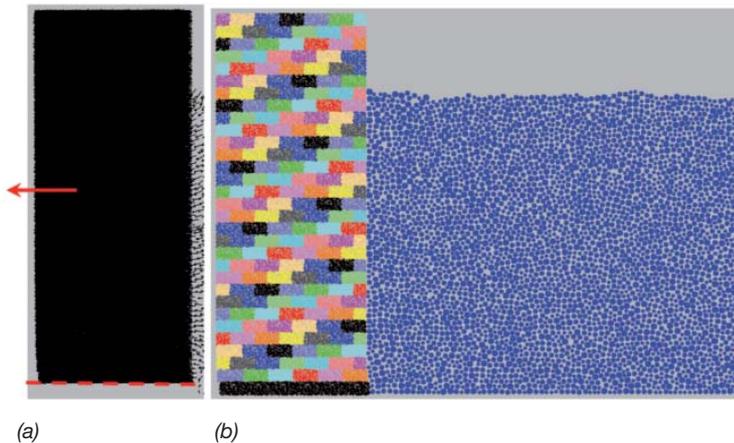


Figure 2. Mode de rupture par glissement, (a) cinématique de vitesse instantanée, (b) vue générale.

Une étude de faisabilité a montré que l'on pouvait retrouver par cette approche numérique les modes de rupture en déformation plane observés expérimentalement : un mode de glissement du mur sur son support (fig. 1) et un mode de renversement d'une partie supérieure du mur sur une partie inférieure (fig. 2). Pour le cas des huit MSPS présentés ici, la hauteur critique de remblai conduisant à la rupture a pu être retrouvée avec un écart en général de 5 % avec l'expérience, ce qui est remarquable. Les modes de rupture observés expérimentalement ont pu aussi être généralement retrouvés.

Cette étude permet d'envisager favorablement la simulation de la rupture plus complexe des MSPS due à une charge concentrée en tête de mur et qui correspond au cas des soutènements routiers. Dans ce cas-là, une analyse de la rupture par une approche 3D est nécessaire. Elle permet d'envisager aussi une analyse plus fine du comportement des MSPS, ce qui conduira à une réduction des coefficients de sécurité introduits pour leur dimensionnement. Il en résultera une diminution de l'épaisseur de ces murs, un gain de matériaux et de main-d'œuvre, abaissant par là même leur coût de construction.

Bibliographie

1. Villemus, B., Morel, J.-C., Boutin, C., 2007, Experimental assessment of dry stone retaining wall stability on a rigid foundation, *Engineering Structures* 29 : 2124-2132.
2. Colas, A.-S., Morel, J.-C., Garnier, D., 2010, Full-scale field trials to assess dry-stone retaining wall stability, *Engineering Structures* 32 : 1215-1222.
3. DCASPL, CAPEB, ABPS, Murailleurs de Provence, CBPS, CMA84, PN Cévennes, ENTPE, 2008, *Guide de bonnes pratiques de construction de murs de soutènement en pierre sèche*.
4. Oetomo, J., Vincens, E., Plassiard, J.-P., Nouguier-Lehon, C., 2012, Modélisation 2D de la stabilité d'un mur de soutènement composé de blocs secs par deux approches numériques différentes, XXX^{es} Rencontres universitaires de génie civil, 6-8 juin 2012, Chambéry, papier 1274.

PNRCC 2011

PaTerre+ : protection et conservation du patrimoine architectural en terre par des stabilisants naturels, d'origine animale ou végétale

Romain Anger¹, Ann Bourges², Estel Colas², Laetitia Fontaine¹, David Gandreau¹, Thierry Joffroy¹, Aurélie Vissac¹

1. Laboratoire CRAterre – ENSAG

(Maison Levrat, parc Fallavier, BP 53, 38092 Villefontaine Cedex / romainanger@yahoo.fr)

2. Laboratoire de recherche des monuments historiques (LRMH)

Sur tous les continents, un patrimoine architectural riche et varié témoigne de l'utilisation de la terre crue comme matériau de construction depuis plus de onze millénaires. Actuellement, une centaine des biens inscrits sur la liste du patrimoine mondial sont des constructions en terre. Les sites tels que Djenné au Mali ou Aït Ben Haddou au Maroc sont parmi les plus emblématiques de la liste. En Europe, la majorité du patrimoine bâti en terre est encore habité : de nombreux centres villes historiques, tels Strasbourg, Darmstadt et Lyon, mais aussi en milieu rural, par exemple dans le Dauphiné en France ou le Devon au Royaume-Uni. La préservation de ces sites est donc une préoccupation contemporaine.

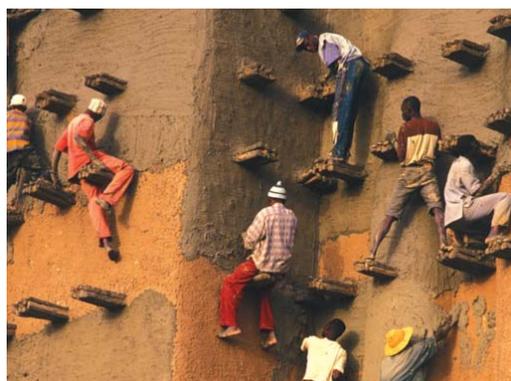


Figure 1. Crépissage annuel de la mosquée de Djenné au Mali. © Maya Pic / CRAterre-ENSAG

La terre crue, matériau local par excellence, a prouvé sa durabilité dans le temps, à l'exemple d'une partie de la muraille de Chine construite en terre il y a plusieurs siècles. Pourtant, elle est particulièrement vulnérable aux phénomènes d'érosion. Traditionnellement, un entretien régulier des constructions était suffisant. Aujourd'hui, la plupart des sites sont d'autant plus exposés aux intempéries que les changements climatiques créent de nouvelles conditions naturelles pour lesquelles ces architectures n'étaient pas forcément conçues. La préservation de ces sites se traduit généralement par le recouvrement d'enduits en terre (fig. 1).

Des adjuvants organiques, d'origine animale ou végétale, sont parfois ajoutés au matériau terre pour améliorer ses propriétés et la durabilité du bâti en terre. Par exemple, les femmes Kasséna (nord du Ghana et Burkina Faso) utilisent une décoction de cosses de néré (fig. 1). Écrites ou orales, les sources d'information sont très diverses. Les compositions et les propriétés exactes des matériaux finis sont souvent mal connues.

Résultats de siècles d'expérimentations dans un environnement précis, ces recettes traditionnelles ne sont pas transposables d'un endroit à l'autre sans une nouvelle étape de recherche et



Figure 2. Utilisation de la décoction des cosses de néré, Ghana. © Gisèle Taxil / CRAterre-ENSAG

de tests sur le terrain. Or, les essais classiques appliqués aux matériaux de construction sont souvent mal adaptés à la terre crue, rendant difficile l'évaluation des propriétés du matériau terre.

Le projet PaTerre+ a pour objectif de créer puis de diffuser des outils permettant de composer, de réaliser et de tester des enduits de protection à base de terre, compatibles avec leur support et résistants aux intempéries.

La première partie du projet consiste à compléter l'inventaire des pratiques traditionnelles et à les classer en s'appuyant sur les récentes recherches scientifiques menées sur les interactions argiles/biopolymères. Ce travail de bibliographie se base sur le fonds documentaire du laboratoire CRAterre, ainsi que sur les pratiques observées sur le terrain par des experts de CRAterre et des membres de la chaire Unesco : « Architectures de terre, cultures constructives et développement durable ».

La seconde partie vise à élaborer un protocole adapté à l'évaluation de l'ouvrabilité, de l'efficacité, de la compatibilité et de la durabilité d'enduits de protection en terre stabilisés. Les essais réalisés au LRMH portent sur la résistance mécanique et à l'abrasion, la capacité d'adhésion au support, tout en veillant à conserver la perméabilité à l'eau naturelle du matériau terre et à sa mise en valeur. Le vieillissement des enduits en conditions naturelles est également envisagé. Enfin, un rapport final, écrit conjointement par les deux laboratoires, permettra l'édition d'un manuel technique à l'usage des professionnels. Il sera composé d'un catalogue de solutions permettant de stabiliser, lorsque cela est nécessaire, le matériau terre. Il décrira, également, un protocole d'essai utilisé pour sélectionner les solutions techniques et les tester afin de vérifier leurs performances et/ou d'affiner la composition avant leur utilisation à plus grande échelle.

Bibliographie

1. Bourguès, A., Joffroy, T., Taxil, G., 2002, Les surfaces décorées de la cathédrale de Navrongo "Our Lady of seven sorrows" au nord du Ghana, *Coré* 12 : 43-50.
2. Collectif Leonardo, 2006, *Les enduits de terre. Projet Leonardo da Vinci, Catalogue*. Éd. CRAterre-ENSAG, 52 p.
3. Fontaine, L., Anger, R., 2009, *Bâtir en terre. Du grain de sable à l'architecture*. Éd. Belin, 224 p.
4. Houben, H., Guillaud, H., 1995, *Traité de construction en terre*. Éd. Parenthèses, 355 p.
5. Joffroy, T., Moriset, S., 2009, *Projets situés. 10 ans d'expérience sur le terrain*. CRAterre éditions, 160 p.

PNRCC 2010

Faut-il jeter les boîtes d'archives anciennes en bois ?

Michel Dubus¹, Thi-Phuong N'Guyen², Isabelle Colson¹, Anne-Laurence Dupont³,
Agnès Lattuati-Derieux³, Catherine Lavier⁴, Éric Masson⁵, Agnès Prévos⁶, Caroline Rogeume⁷

1. Centre de recherche et de restauration des musées de France (C2RMF)
(14 quai François-Mitterrand, 75001 Paris / michel.dubus@culture.gouv.fr)
2. Laboratoire du centre technique de la BNF
(Parc G. Eiffel, 14 av. Gutenberg, 77600 Bussy-Saint-Georges / thi-phuong.nguyen@bnf.fr)
3. Centre de recherche sur la conservation des collections (CRCC), USR 3224
4. Laboratoire d'archéologie moléculaire et structurale (LAMS), UMR 8220
5. CRIT Bois, Épinal
6. Archives nationales, atelier de conservation-restauration et moulage des sceaux
7. Laboratoire d'étude et de recherche sur le matériau bois (LERMAB), École nationale supérieure des technologies et industries du bois (ENSTID), Nancy

Problématique

Depuis plusieurs siècles, les trésors des chartes sont conservés dans des salles fortes construites et aménagées de meubles, de fichiers et de *boîtes*, *layettes* ou *cassettes* en bois, matériau tampon et isolant thermique, offrant une bonne protection contre la poussière et l'eau et apprécié pour ses qualités esthétiques (fig. 1).

Mais ces boîtes sont plus lourdes que les boîtes modernes en carton ou en plastique, leurs dimensions ne sont pas normalisées, on leur reproche d'attirer les insectes et d'émettre des composés organiques acides qui pourraient dégrader les documents qu'elles sont censées conserver ; on entend même dire que plus le bois vieillit, plus il est acide, mais aussi que plus le bois vieillit, moins il émet d'acides !

Tous ces inconvénients semblent l'emporter puisqu'aujourd'hui les boîtes sont en danger et, avec elles, le témoignage d'une tradition et d'une attention à l'esthétique mais aussi à la préservation. Certains services d'archives les ont purement et simplement jetées, d'autres les dissocient de leurs contenus et conservent un échantillon qui contribuera à garder la mémoire d'un savoir-faire, ou au mieux à servir de décor.

Cette étude a pour objectif de réhabiliter ces boîtes fabriquées spécialement pour abriter les trésors des chartes et de vérifier si, avec le temps, l'émission d'une partie des composés organiques volatils se stabilise à un niveau faible ou en dessous des niveaux recommandés pour les magasins d'archives.

Valeur historique : datation par dendrochronologie

Basée sur l'analyse des cernes des bois en fonction de l'essence et de l'origine géographique, la dendrochronologie permet de compléter les connaissances sur l'histoire et les techniques de fabrication des boîtes. Près de sept cents layettes ont ainsi été étudiées selon les méthodes appliquées aux œuvres d'art, que ce soit aux archives municipales de Charleville-Mézières, aux archives départementales de Loire-Atlantique, de la Meurthe, de Meurthe-et-Moselle, du Puy-de-Dôme, du Vaucluse ou aux Archives nationales de France. Une base de données de quatorze mille clichés est en cours de constitution avec autant de métadonnées associées

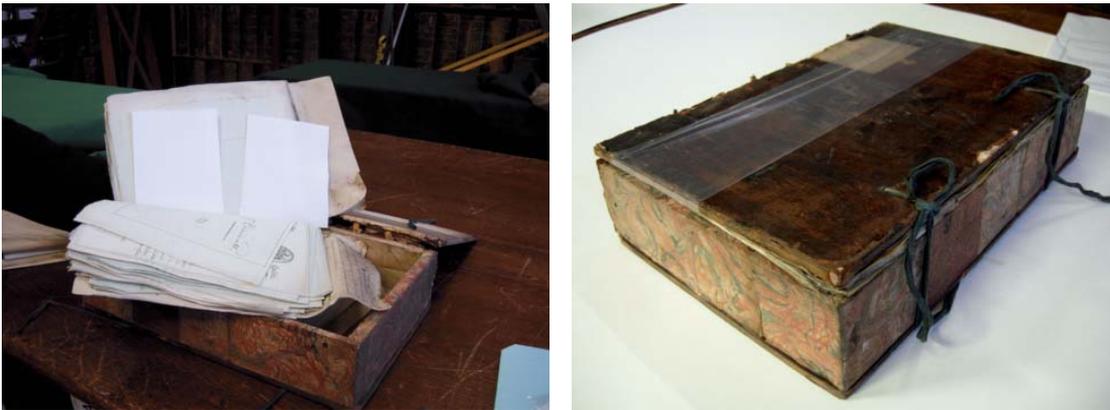


Figure 1. « Petite boîte » des Archives nationales (série A), fermée et ouverte, montrant la liasse de papiers contenue ainsi que deux papiers test du CRCC. Ces papiers tests ont été insérés dans la liasse pendant 14 mois pour évaluer la nocivité des composés organiques volatils (COV) présents dans la boîte vis-à-vis du papier.

(essence, débit, tracés d'outils, façonnage) que de séries de mesures aptes à restituer l'époque, l'âge, l'origine, le milieu forestier et la morphologie des arbres employés. Cette base permettra aussi de mettre en valeur ce travail méconnu des artisans.

Les composés émis par le bois : études au laboratoire

Quatre boîtes provenant des archives départementales des Hautes-Pyrénées et du Lot ont été conditionnées dans un volume de 1 m³ à une température de 23 °C et une humidité relative de 50 %. Les composés organiques volatils (COV) ont été extraits par micro-extraction sur phase solide puis désorbés et caractérisés par CPG/SM selon un protocole précédemment développé et appliqué à des problématiques patrimoniales.

Les concentrations en aldéhydes, benzène, xylène et toluène ont été quantifiées en exposant des tubes Radiello à l'intérieur de boîtes et dans l'ambiance, puis analysées par chromatographie et identifiées par spectrométrie de masse. L'étanchéité des boîtes a été caractérisée par la méthode du taux de fuite d'un gaz ; leur comportement vis-à-vis des transferts hygrométriques entre le milieu environnant et leur partie interne a été étudié, ainsi que l'évolution du taux global d'émission des COV en fonction du taux hygrométrique.

Cinq couvercles datés par dendrochronologie du XIV^e au XX^e siècle ont été testés selon la norme NF EN ISO 16000-9 : 2006 pour déterminer le facteur d'émission spécifique par unité de surface de COV dans les mêmes conditions climatiques que précédemment (23 °C et 50 % HR).

Les composés émis par le bois : études in situ

Les concentrations en aldéhydes, benzène, xylène et toluène ont été quantifiées en exposant trente-cinq jeux de tubes Radiello aux archives municipales de Montpellier et Toulouse, aux archives départementales des Ardennes, de Haute-Marne, des Hautes-Pyrénées, de Loire-Atlantique, du Lot, du Vaucluse et aux archives des Musées nationaux.

L'impact de l'environnement sur des papiers modèles exposés dans des boîtes vides et pleines des Archives nationales a été quantifié par la mesure en SEC-MALS/RI de la dépolymérisation subie par la cellulose.

L'effet de l'environnement sur le cuivre (sensible aux variations d'humidité, aux acides et à la plupart des molécules et radicaux organiques) et sur l'argent (sensible aux halogènes) a été étudié en exposant vingt-cinq coupons Purafil aux archives municipales de Charleville-Mézières, Montpellier et Toulouse, aux archives départementales des Ardennes, de Haute-Marne, des Hautes-Pyrénées, de Loire-Atlantique, du Lot, et aux archives des Musées nationaux.

Liste des projets retenus en 2012

AXE A / AXE B

- **Stratégie d'acquisition et traitement des datations Radiocarbone et Uranium/Thorium dans les grottes ornées du Paléolithique supérieur**

Responsable du projet : Hélène Valladas (UMR 8212 CNRS/CEA – LSCE)

Partenaires : UMS 2572 - LMC14 ; Centre national de la Préhistoire ; Immadras Sarl ; Facultad de Filosofía y Letras, Cordoue

AXE C

- **Rôle des contraintes hygro-mécaniques dans la dégradation des pierres calcaires, caractérisation expérimentale et modélisation numérique**

Responsable du projet : Philippe Bromblet (CICRP)

Partenaires : UMR 5508 - LMGC ; ENSA Marseille

AXE E

- **JAPILA : Jaunissement de la pierre par laser, mécanismes et remèdes**

Responsable du projet : Véronique Verges-Belmin (LRMH)

Partenaires : UPMC (INSP et IMPMC) ; CICRP ; restaurateur indépendant ; DRAC Centre (CRMH) ; STAP Eure-et-Loir

AXE A

- **Analyse *in situ* de vernis d'instruments de musique : développements analytiques pour l'histoire matérielle et la conservation-restauration des revêtements organiques**

Responsable du projet : Jean-Philippe Échard (Laboratoire de recherche du musée de la Musique)

Partenaires : UMR 7075 - LADIR ; USR 3224 - CRCC ; musée de la Musique ; musée de la Lutherie et de l'Archèterie françaises

AXE C / AXE D

- **CAVIAR : Calcaires et vitraux : applications des outils isotopiques (2H, 18O, 29Si) pour l'étude des mécanismes d'altération des matériaux du patrimoine**

Responsable du projet : Aurélie Verney-Carron (UMR 6240 - LISA / UPEC)

Partenaires : LRMH ; UMR 7327 - ISTO

AXE E

- **Argiles et TEOS ou la consolidation des tablettes en terre crue mésopotamiennes**

Responsable du projet : Anne Bouquillon (C2RMF)

Partenaires : LRMH ; UMR 8217 - Géosystèmes ; UMR 7635 ; Musée du Louvre / Département des antiquités orientales

Programme national de recherche sur la connaissance et la conservation des matériaux du patrimoine culturel (PNRCC)

Ce colloque clôture un 2^e cycle de quatre années de recherche (2008–2011) soutenues par le Programme national de recherche sur la connaissance et la conservation des matériaux du patrimoine culturel (PNRCC). Initié en 2003 par le ministère de la Culture et de la Communication, ce programme soutient des recherches innovantes en sciences des matériaux et de l'environnement appliquées à la conservation du patrimoine culturel.

Les actes du colloque seront publiés en 2013.



Réalisation : Marie-Christine Gaffory / Callipage

Comité d'organisation

Laurence Galois

Maître de conférences, Institut de minéralogie et de physique des milieux condensés (IMPMC), UMR CNRS 7590

Anne Chabas

Maître de conférences, Laboratoire interuniversitaire des systèmes atmosphériques (LISA), UMR CNRS 7583

Sylvie Max-Colinart

Ingénieure de recherche au ministère de la Culture et de la Communication, SG/SCPCI/DREST, coordinatrice du programme

Coordination

Ministère de la Culture et de la Communication
SG/SCPCI

Département de la recherche, de l'enseignement supérieur et de la technologie

Tél. : 01 40 15 80 45 ou 83 02

ou sylvie.max-colinart@culture.gouv.fr