

Résumés des conférences

PNRC 2003

Les matières colorantes au début du Paléolithique supérieur : caractérisation, état de transformation et valeur symbolique

Sandrine Pagès-Camagna¹, Hélène Salomon¹

1. Centre de recherche et de restauration des musées de France (C2RMF), Palais du Louvre, 14 quai François-Mitterrand, 75001 Paris, sandrine.pages@culture.gouv.fr

En Europe occidentale, un ensemble de phénomènes difficiles à définir et à structurer, ayant débuté il y a 40 000 ans et s'étalant sur six millénaires, a marqué la transition entre l'homme de Neandertal et l'homme « moderne » avec la culture Aurignacienne. Certaines cultures, dont celle du Châtelperronien, semblent appartenir à une phase transitoire.

Les théories proposent soit une évolution locale des techniques moustériennes vers une culture mixte, soit une migration humaine, venant de l'Est, d'une culture propre aurignacienne entraînant un déplacement vers l'ouest des hommes de Neandertal.

Ce peuplement entre 43000 et 35000 BP aurait généré une cohabitation prolongée de ces deux groupes humains, ayant conduit, selon certains chercheurs, à l'apparition de complexes de transition tels que le Châtelperronien à Arcy-sur-Cure. Jusqu'à aujourd'hui, ces hypothèses reposaient sur l'étude des vestiges les mieux conservés, c'est-à-dire les productions lithiques et les ossements. Les restes de matières colorantes, pourtant abondants, n'ont été que récemment considérés comme des indices non négligeables de la vie quotidienne.

Afin de mieux comprendre les réseaux de gestion et d'échange des matières premières, un corpus de matières colorantes retrouvées dans la grotte du Renne à Arcy-sur-Cure a été étudié.

Le corpus choisi repose sur une stratigraphie parfaitement détaillée et un remarquable état de conservation de certaines strates d'occupation châtelperronienne ; les matières colorantes mêlent rouge, jaune et noir, et un dixième de l'ensemble présentait des traces d'utilisation.

Le protocole ci-dessous a été suivi :

- constitution d'une base visant à collecter l'ensemble des données issues de la fouille ;
- définition des paramètres qualitatifs servant à sélectionner les groupes devant être analysés : couleur, taille, texture, dureté... À l'issue de cet inventaire, un classement en groupes de taille est effectué ;
- analyse qualitative des échantillons des différentes classes : colorimétrie, granulométrie, analyse élémentaire et morphologique au microscope électronique couplé à un système d'analyse par dispersion de rayons X, analyse structurale en diffraction de rayons X sur poudre ;
- mise en parallèle avec des données géologiques en vue de localiser les gisements.

Les principaux résultats sont les suivants :

- La répartition des matières colorantes en fonction de la couleur : les pigments rouges sont concentrés à l'intérieur des foyers, tandis qu'à l'extérieur des cabanes, rouge et noir sont mêlés, quels que soient la forme ou l'état des blocs. Il y a donc spécialisation des activités dans les différentes zones d'habitation. Les blocs rouges prédominent et sont associés au matériel utilisé pour le travail des peaux.
- Les matériaux noirs sont systématiquement des oxydes de manganèse en cristaux en bâtonnets de 1 à 3 μm de long. Les matières colorantes rouges sont constituées d'hématite en plaquettes de 2 μm . Les jaunes peu abondants sont constitués d'argiles.
- La composition des matières noires laisse supposer un même gisement, tandis que la variabilité des matières rouges suppose plusieurs origines géologiques, parfois distantes de plusieurs dizaines de kilomètres.

Ces résultats permettent d'avoir une meilleure vision quant à l'emploi des matières colorantes, tant du point de vue technique que symbolique. Il semble qu'il existait chez les Châtelperroniens une notion de tradition dans l'approvisionnement des matières avec une parfaite maîtrise de l'environnement.

Ce constat constitue une étape dans l'étude des comportements chez l'homme moderne et chez l'homme de Neandertal.

PNRC 2003

Mise en place de nouvelles stratégies analytiques pour la sauvegarde des informations chimiques conservées dans des céramiques archéologiques

Martine Regert¹, Sigrid Mirabaud^{1,2}, Pierre Pétrequin³, Anne-Marie Pétrequin⁴, Christian Rolando²

1. Centre de recherche et de restauration des musées de France (C2RMF), Palais du Louvre, 14 quai François-Mitterrand, 75001 Paris, martine.regert@culture.gouv.fr

2. Équipe Physico-chimie pour l'analyse et la biologie, chimie organique et macromoléculaire, université des Sciences et Technologies de Lille, 59655 Villeneuve-d'Ascq Cedex

3. Laboratoire de Chrono-écologie, université de Franche-Comté, UFR Sciences et Techniques, 16, route de Gray, 25030 Besançon Cedex

4. Centre de recherche archéologique sur la vallée de l'Ain (CRAVA), 69 Grande-Rue, 70100 Gray

Dès la fin du XIX^e et le début du XX^e siècle, des résidus de substances non identifiées à l'œil nu ont été observés dans des récipients en céramique issus de divers contextes archéologiques. Ce n'est cependant qu'à partir des années 1960, de façon ponctuelle, puis à partir des années 1990, qu'il a été possible, grâce aux progrès de la chimie analytique, d'identifier la nature de tels vestiges.

Lorsqu'ils sont organiques, ces matériaux amorphes peuvent être classés en cinq catégories en fonction de leur caractère visible ou non et de leur aspect. On distingue ainsi (Regert, 2007a) :

- des substances absorbées dans la paroi poreuse des céramiques, non repérables à l'observation, qui ne peuvent être détectées qu'à partir d'une analyse chimique ;
- des encroûtements carbonisés noirs, friables et peu adhérents, témoignant généralement de préparations culinaires ;
- des résidus bruns à noirs, homogènes, très adhérents, liés à des adhésifs fabriqués ou stockés dans les céramiques ;
- des couches noires très fines réparties de façon homogène sur toute la surface de la céramique, correspondant à des traitements de surface ;
- des résidus répartis le long d'anciennes fractures des céramiques attestant de la réparation des récipients avec une matière adhésive.

La caractérisation physico-chimique de ce type de vestiges, généralement fondée sur la mise en œuvre de techniques relevant de la chromatographie et de la spectrométrie de masse, ouvre la voie à des problématiques variées, tant en archéologie que dans le domaine de la physico-chimie analytique. Les questions relatives au contenu et à la fonction des céramiques anciennes, aux préparations alimentaires, aux systèmes socio-économiques de certains matériaux (adhésifs par exemple), à la phase finale de fabrication ou aux phases de réparation des céramiques, ou encore à la gestion des substances naturelles peuvent alors être abordées. D'un point de vue analytique, l'identification de substances naturelles composées de mélanges moléculaires complexes, répartis sur une large gamme de poids moléculaires, plus ou moins

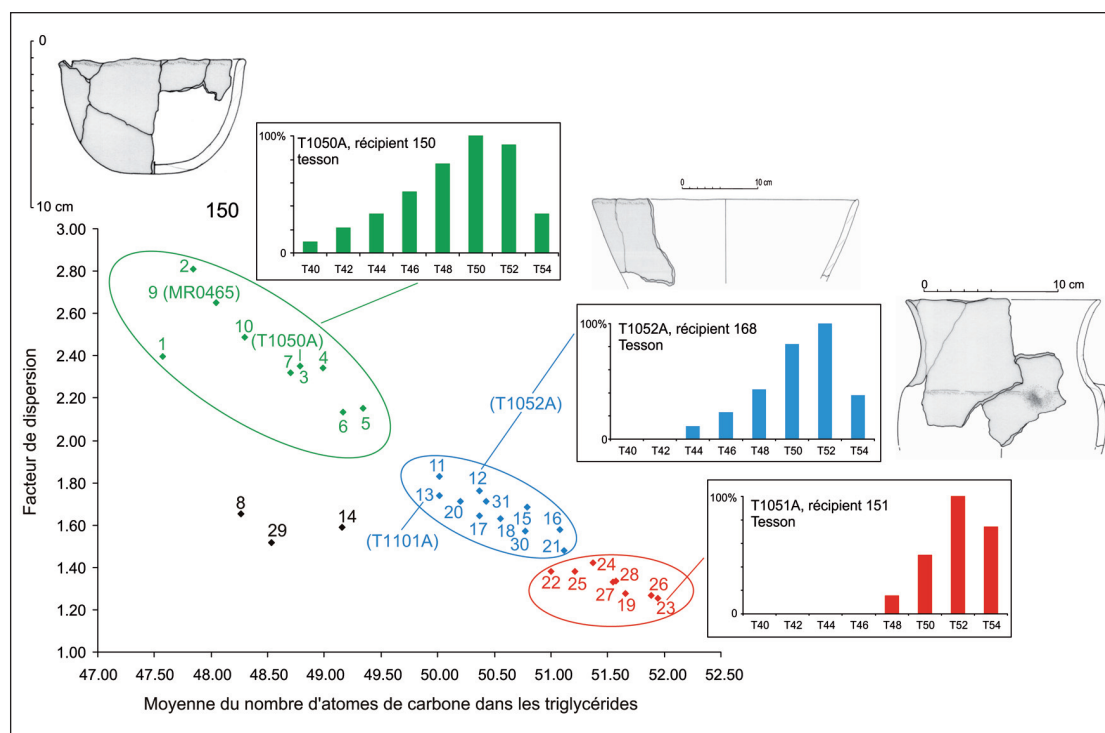


Figure 1 – Distribution en triglycérides dans des récipients du site néolithique de Clairvaux XIV (fouilles P. Pétrequin) mettant en évidence trois groupes : une large distribution caractéristique de produits laitiers dégradés (en vert), une distribution étroite liée à la présence de graisses animales sous-cutanées (en rouge) et une distribution intermédiaire (dessin des vases A.-M. Pétrequin). D'après Mirabaud et al., 2007 et Mirabaud, 2007.

altérés et souvent conservés en faible quantité, impose le développement constant de méthodologies analytiques adaptées (Mirabaud, 2007).

Dans le cadre de cette communication, nous présenterons le bilan des recherches développées sur des céramiques issues d'un ensemble de sites néolithiques et protohistoriques grâce au développement de stratégies analytiques novatrices.

Après une phase d'observation et de classification visuelle des résidus organiques repérés dans des céramiques, nous avons considéré deux gammes de vestiges : les adhésifs et les résidus culinaires. Préparation des échantillons (extraction, concentration, dérivation) puis analyses en CPG-SM (Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse), avec différentes conditions analytiques en fonction de la nature des biomarqueurs moléculaires recherchés (acides gras, alcanes, esters à longue chaîne hydrogène-carbonée, triglycérides, terpènes), ont alors été mis en œuvre. Grâce aux associations de constituants moléculaires détectés, nous avons pu identifier un ensemble de substances naturelles variées tels que du brai de bouleau dans les adhésifs, de la cire d'abeille, des huiles végétales et des matières grasses animales (Regert *et al.*, 2003 ; Regert, 2004 ; Regert, 2007). Ces derniers matériaux ont par ailleurs fait l'objet de développements spécifiques en spectrométrie de masse sur les triglycérides afin de distinguer les produits laitiers des graisses sous-cutanées (cf. figure) et de déterminer de nouveaux critères de discrimination des espèces (vache, mouton ou chèvre) dont ces substances provenaient (Mirabaud, 2007 ; Mirabaud *et al.*, 2007).

La confrontation des données ainsi obtenues aux informations archéologiques nous permet non seulement de mieux comprendre les modes d'utilisation de certains récipients mais également d'appréhender l'évolution de la gestion de substances naturelles au cours du temps (Regert, 2007b).

Bibliographie

Mirabaud, S., Rolando, C., Regert, M., 2007, Molecular criteria for discriminating adipose fat and milk from different species by nanoESI MS and MS/MS of their triacylglycerols: application to archaeological remains. *Analytical Chemistry* 79: 6182-6192.

Mirabaud, S., 2007, *Développements méthodologiques en spectrométrie de masse pour l'analyse des composés organiques archéologiques*. Étude du site néolithique de Clairvaux XIV. Thèse de doctorat, soutenance prévue fin 2007, Université des Sciences et Technologiques de Lille.

Regert, M., 2007a, Elucidating Pottery Function Using a Multi-Step Analytical Methodology Combining Infrared Spectroscopy, Mass Spectrometry and Chromatographic Procedures. *British Archaeological Reports* S1650 : 61-76.

Regert, M., 2007b, Produits de la ruche, produits laitiers et matières végétales : quels vestiges pour appréhender les substances naturelles exploitées par l'homme pendant la préhistoire ? In : *Les cahiers de l'OCHA* (Observation Cidil des Habitudes Alimentaires) n° 12, p. 30-44.

Regert, M., 2004, Investigating the history of prehistoric glues through gas chromatography – mass spectrometry. *Journal of Separation Science* 27 : 244-254.

Regert, M., Garnier, N., Decavallas, O., Cren-Olivé, C., Rolando, C., 2003, Structural characterization of lipid constituents from natural substances preserved in archaeological environments. *Measurement Science and Technology* 14: 1620-1630.

PNRC 2004

Un atelier de « bronziers » parisien au XIV^e siècle : fabrication de masse d'objets du quotidien

Nicolas Thomas¹, David Bourgarit², Michel Pernot³

1. Institut national de recherches archéologiques préventives (INRAP) / LAMOP, Équipe d'Histoire des techniques, 13 boulevard Félix-Faure, 93200 Saint-Denis, nicolasthomas@noos.fr

2. Centre de recherche et de restauration des musées de France (C2RMF), Palais du Louvre, 14 quai François-Mitterrand, 75001 Paris

3. Institut de recherche sur les archéomatériaux (IRAMAT) - Centre de recherche en physique appliquée à l'archéologie (CRP2A), Maison de l'Archéologie, 33607 Pessac

La métallurgie des alliages à base de cuivre est encore relativement méconnue pour le Moyen Âge. Les sources écrites, principalement les textes réglementaires et les traités techniques, fournissent certes des renseignements précieux sur le travail du cuivre et ses alliages. Cependant, ces données demeurent lacunaires et ne permettent que difficilement d'appréhender l'organisation des ateliers et leurs capacités de production. La fouille récente d'un de ces ateliers à Paris, daté de la première moitié du XIV^e siècle, a constitué une opportunité de confronter ces sources écrites aux témoins de fabrication d'objets du quotidien tels que les objets de parure ou encore à des objets plus gros comme de la vaisselle. Les vestiges conservés de l'atelier ont livré une quantité importante d'artefacts, des déchets de fabrication jusqu'aux objets finis. L'étude technologique et typologique, pétrographique et chimique de fragments de moules de fonderie sélectionnés parmi des milliers d'artefacts, de fragments de creusets, conjuguée à l'étude métallographique et à l'analyse de composition de près de 200 artefacts métalliques comme des chutes de fonderie ou des chutes de découpes sur des tôles sont autant d'éléments pour la reconstitution des chaînes opératoires.

L'utilisation d'alliages composés de cuivre, de zinc, de plomb et d'étain a été mise en évidence. L'élaboration des alliages se fait principalement par dilution de laiton au sein de l'atelier. En particulier, pour les plus petits objets obtenus par fonderie, comme les boucles de ceinture ou les appliques décoratives, l'addition d'alliages étain/plomb à un laiton élaboré par ailleurs apparaît comme vraisemblable. Une certaine spécificité des compositions en fonction des techniques de mise en forme, par fonderie ou par déformation plastique, peut être clairement mise en évidence. Ainsi, la fonderie est réalisée avec du cuivre plus allié, grâce à des additions plus ou moins importantes en fonction notamment de la taille des objets fabriqués, mais surtout avec un cuivre plus chargé en impuretés comme le soufre et/ou le fer. Alors que la plupart des artefacts en métal conservés sont très petits, ce qui démontre un recyclage minutieux et systématique, la fonte au sein de l'atelier de plus gros modules, du type vaisselle culinaire ou de table, peut être démontrée au moyen de l'étude des fragments de moules et des chutes de fonderie. Concernant les techniques de mise en forme, plusieurs aspects ont pu être précisés. D'une part, l'étude des moules conduit à formuler des propositions sur les techniques de moulage : l'utilisation de matrices visant à une production de masse et en série de boucles, dans le cadre d'un travail hiérarchisé, semble la meilleure hypothèse. D'autre part, l'atelier se caractérise aussi par une production de masse de petites paillettes destinées à être cousues ou rivetées sur du tissu ou du cuir, pour le costume, ou même du bois. La confrontation des sources

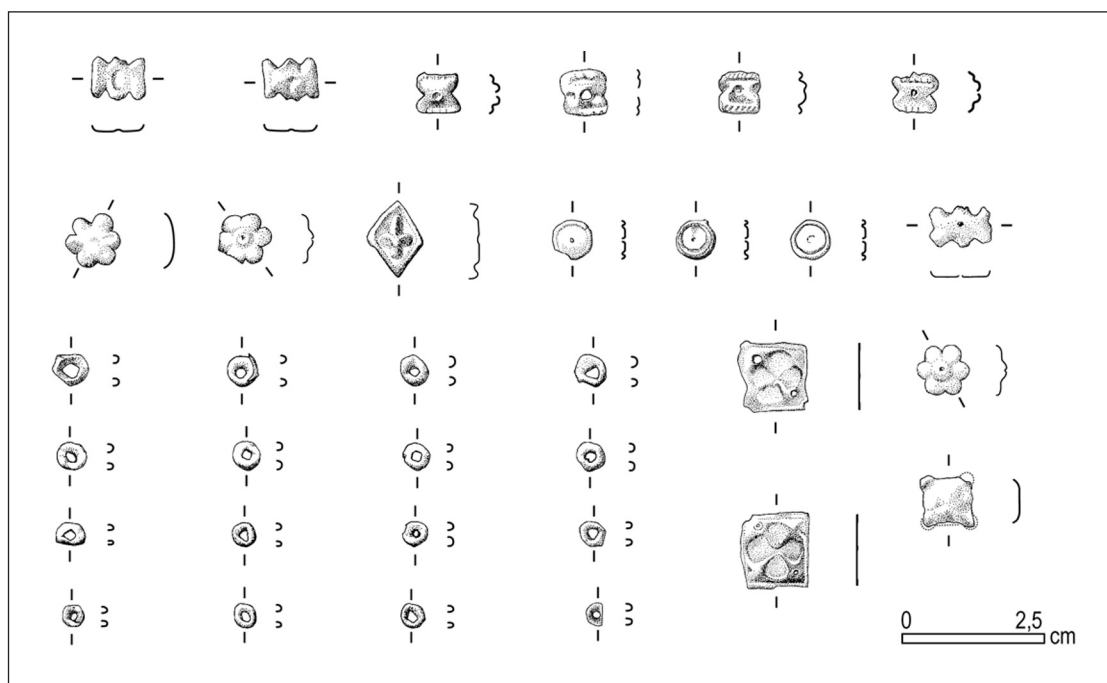


Figure 1 – Quelques petits objets de parure fabriqués sur tôle par découpe et emboutissage.

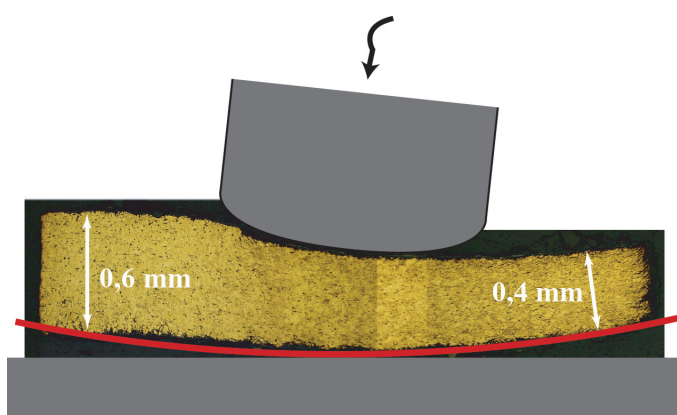


Figure 2 – Découpe de régularisation de l'extrémité d'une tôle en cours de martelage, observation en microscopie optique de la section, polie et attaquée, de la tranche ; schématisation de la panne du marteau qui a frappé la pièce et de l'enclume sur laquelle elle reposait (en gris) ; le trait rouge souligne la courbure qui résulte de ce travail de déformation.

archéologiques et des sources écrites, notamment du *De diversis artibus* du moine Théophile et du *De orificeria* de Benvenuto Cellini, mais aussi des analyses métallographiques conduit à proposer une chaîne opératoire complète pour la production de ces objets de parure : ils sont fabriqués en série sur des tôles d'épaisseur située entre 0,2 et 0,5 mm, par découpe et emboutissage, en une seule opération et au moyen d'un unique outil, là aussi une matrice (figure 1). La reconstitution expérimentale de l'outil, du battage des tôles au marteau et finalement de la fabrication des paillettes a donné des résultats très satisfaisants en cohérence avec les vestiges archéologiques (figure 2).

La combinaison de l'analyse pluri- et interdisciplinaire des artefacts céramiques et métalliques archéologiques et des diverses expérimentations menées dans le cadre de ce programme de recherches, permet pour la première fois de proposer des hypothèses sur l'organisation et le rendement d'un atelier destiné à satisfaire la demande de la plus grande ville de l'Occident médiéval au début du XIV^e siècle.

PNRC 2005

Étude de la corrosion des matériaux du patrimoine en aluminium. Diagnostics pour la mise en place de protocoles de conservation

Emmanuel Rocca¹, François Mirambet², Ludovic Bellot-Gurlet³, Michel Dubus⁴, Christian Tilatti⁵

1. Université Henri-Poincaré, Laboratoire de Chimie du solide minéral (LCSM), BP 239, 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy, emmanuel.rocca@lcsm.uhp-nancy.fr

2. Laboratoire de recherche des monuments historiques (LRMH), 29 rue de Paris, 77420 Champs-sur-Marne

3. Laboratoire de Dynamique, interactions et réactivité (LADIR), 2 rue Dunant, 94320 Thiais

4. Centre de recherche et de restauration des musées de France (C2RMF), Palais du Louvre, 14 quai François-Mitterrand, 75001 Paris

5. Musée de l'Air et de l'Espace, Aéroport du Bourget, BP 173, 93352 Le Bourget Cedex

L'utilisation massive de l'aluminium dans de nombreux domaines au cours du xx^e siècle a entraîné le fait que depuis une vingtaine d'années un nombre croissant d'éléments à base d'aluminium sont protégés au titre des monuments historiques ou dans le cadre d'inscription sur des inventaires de musées.

Or, les professionnels de la conservation-restauration sont aujourd'hui relativement démunis lorsque se pose le problème de la conservation d'éléments à base d'aluminium.

En collaboration avec le musée de l'Air et de l'Espace du Bourget, l'objet de notre travail est d'identifier et d'étudier les processus de corrosion des alliages d'aluminium présents dans les collections d'avions. La première phase du travail a permis de collecter un corpus d'échantillons sur une large période, des années 1940 jusqu'à nos jours. Pour cela, ont été retenus des échantillons prélevés sur 5 avions (Vautour, Mirage IV, Breguet 19, Canadair, Constellation) auxquels il faut ajouter quelques prélèvements réalisés sur les restes de l'avion de Saint-Exupéry (Lightning P38).

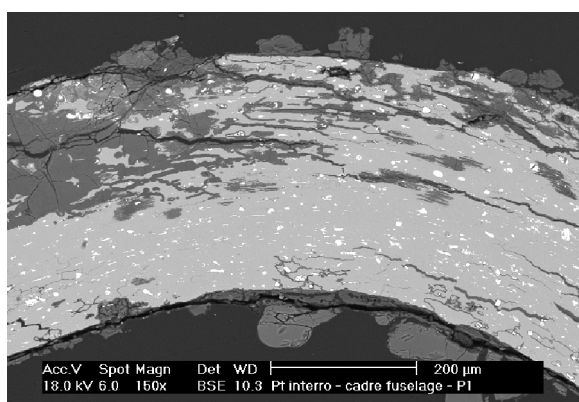


Figure 1 – Métallographie MEB d'un échantillon du Breguet 19 (Cadre fuselage – Lisse d'aile)

Des analyses métallographiques au microscope électronique à balayage, à la microsonde de Castaing et par diffraction des rayons X ont permis d'identifier les types d'alliages utilisés, et ont montré que les couches de corrosion sont principalement formées d'hydroxyde d'aluminium amorphe. Le caractère amorphe de ces couches a nécessité l'emploi de la spectroscopie Raman et de la spectroscopie d'absorption X (Synchrotron SLS – Lucia) pour identifier l'environnement chimique local de l'aluminium.

La sensibilité à la corrosion de ces matériaux complexes « alliage d'aluminium/couche de corrosion » a été évaluée par des mesures électrochimiques. Ainsi les couches de corrosion épaisses ont généralement un caractère légèrement protecteur pour ces alliages d'aluminium anciens. Cependant la présence de cuivre dans beaucoup d'alliages est très néfaste et constitue le risque majeur pour la conservation de ces objets. En effet, les mesures climatiques réalisées au musée de l'Air et de l'Espace montrent que les conditions de stockage de ces aéronefs peuvent être très variables avec des taux d'humidité allant de 80 % à 20 % (HR) et des températures de 30 °C à 5 °C, ce qui engendre des cycles de condensation/séchage très importants sur les pièces. Sachant que les hydroxydes d'aluminium sont très hygroscopiques, la rétention d'humidité constante dans ces couches favorise la corrosion galvanique entre les phases riches en cuivre et l'aluminium, ce qui conduit parfois à la destruction complète des pièces par corrosion dite « feuilletante ».

Les résultats de ce travail permettront d'évaluer les traitements alternatifs de conservation de ce type de pièce à base d'alliages Al-Cu, afin d'éviter les procédés de décapage avec remise en peinture, destructifs pour les informations historiques de surface.

PNRC 2004

Évaluation de l'impact de l'environnement sur la conservation des objets métalliques du patrimoine

Virginia Costa

Conservare-IRRAP, 21 rue des Cordeliers, 60200 Compiègne, virginia.costa@gmail.com

Afin de minimiser la détérioration des objets culturels il est nécessaire de mieux connaître les matériaux qui les constituent ainsi que l'environnement qui les entoure. Pour atteindre cet objectif, un programme de recherche visant l'identification de sources potentielles de conditions agressives, telles que les dégagements des matériaux utilisés dans les vitrines et les dépôts de particules de l'air, est actuellement en cours. Des coupons métalliques (Ag, Pb et Cu) ont été exposés sous différentes conditions dans plusieurs institutions culturelles (figure 1). Ils sont censés agir comme des capteurs, qui réagissent rapidement et sélectivement avec certains polluants de l'air pour former une couche superficielle de ternissure. L'analyse de cette couche à des intervalles réguliers par réduction électrochimique renseigne sur la nature chimique des produits formés ainsi que sur la vitesse de croissance pour un environnement donné. De cette façon, non seulement les éléments nocifs peuvent être identifiés, mais aussi leur effet synergétique en présence d'autres polluants et de l'humidité peut être évalué. Les résultats seront présentés et discutés en considérant des standards existants.



Figure 1 – Coupons métalliques tests.

PNRC 2003

Comportement à long terme de polymères de consolidation hydrosolubles

Sandrine Morlat-Thérias¹, Jean-Luc Gardette¹, Quoc Khoi Tran², Gilles Chaumat², Philippe Gérardin³, Stéphane Dumarçay³, Emmanuel Maurin⁴

1. Laboratoire de Photochimie moléculaire et macromoléculaire, université Blaise-Pascal, Campus universitaire des Cézeaux, 63177 Aubière Cedex, Luc.Gardette@univ-bpclermont.fr

2. Arc-Nucléart, 17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble Cedex 09

3. Laboratoire d'études et de recherche sur le matériau bois (LERMAB), Faculté des Sciences et Techniques, BP 239, 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex

4. Laboratoire de recherche des monuments historiques (LRMH), 29 rue de Paris, 77420 Champs-sur-Marne

La conservation des matériaux du patrimoine, en particulier les bois archéologiques humides, nécessite un effort de recherche soutenu en vue d'améliorer les traitements. En effet, les polyéthylèneglycols (PEG), qui sont actuellement utilisés comme produits d'imprégnation, présentent une sensibilité au vieillissement qui constitue une limite sévère à la durabilité des objets consolidés.

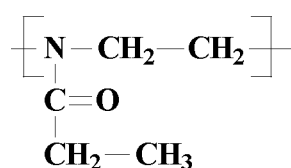
Les travaux de recherche entrepris avaient pour objectif d'augmenter la durée de vie des matériaux utilisés pour les traitements. Cette démarche nécessite la mise au point de nouveaux polymères plus résistants au vieillissement, et qui garantissent la réversibilité des traitements et l'innocuité vis-à-vis des matériaux constitutifs de l'œuvre.

Afin d'améliorer les traitements de consolidation des bois humides, deux solutions ont été envisagées :

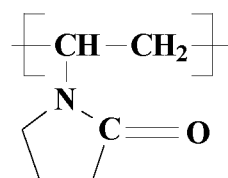
- soit l'utilisation d'autres polymères hydrosolubles qui présenteraient une bonne résistance à l'oxydation photochimique et bien entendu apporteraient des propriétés de consolidation satisfaisantes ;
- soit la stabilisation par des additifs appropriés des PEG actuellement utilisés.

Ainsi nous nous sommes intéressés à de « nouveaux » polymères hydrosolubles et la première partie de l'étude a concerné la dégradation des polymères suivants :

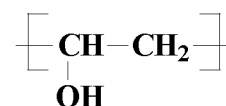
- le poly(2-éthyl-2-oxazoline) désigné par Aquazol®
- la poly(N-vinylpyrrolidone) (PVP)
- le poly(vinyl alcool) (PVOH)



Aquazol®



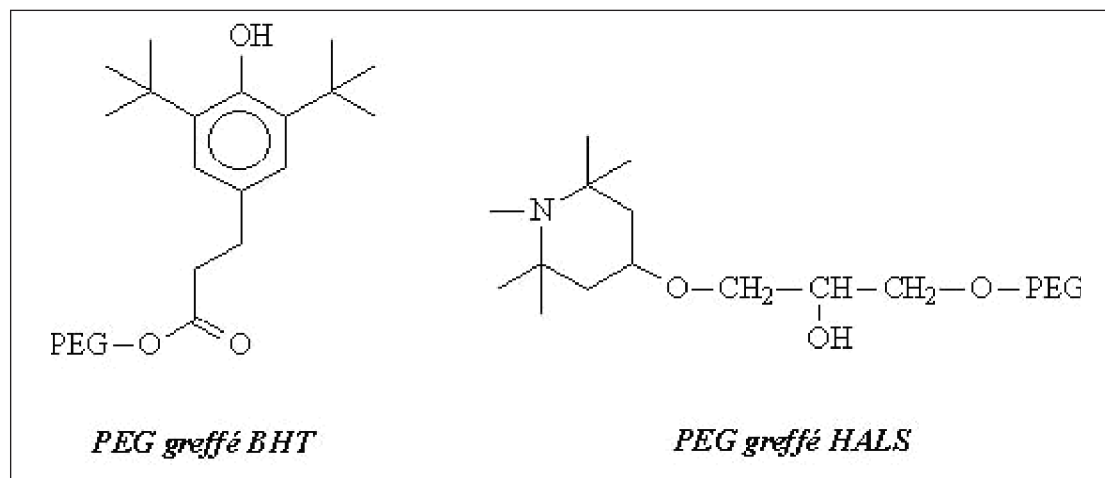
PVP



PVOH

La deuxième option envisagée pour améliorer la durabilité des traitements est d'utiliser le PEG greffé avec un stabilisant. Deux types de stabilisants ont été sélectionnés et greffés par le LERMAB : un antioxydant phénolique (de type BHT) et un antioxydant redox de type HALS (Hindered Amine Light Stabilizer). Deux types d'antioxydants ont été greffés sur le PEG (par le LERMAB) : un motif phénolique (le BHT) et un motif pipéridine (de type HALS).

Nous avons alors étudié l'influence de ces stabilisants sur la stabilité photochimique et thermique du PEG. Nous avons pour ceci comparé les cinétiques de dégradation du PEG pur, du mélange de PEG avec le stabilisant, et du polymère avec le stabilisant greffé sur le PEG.



Conclusions sur la dégradation des polymères hydrosolubles

La première option envisagée avec l'utilisation de différents polymères hydrosolubles tels que l'Aquazol®, la PVP, et le PVA, a montré qu'ils sont tous sensibles photochimiquement et donc ils n'apportent pas d'amélioration notable pour la durabilité. De plus, l'imprégnation de bois archéologiques a révélé des problèmes lors du séchage et le résultat en terme de consolidation n'était pas satisfaisant.

Conclusions sur l'efficacité du BHT

Les résultats ont montré que le greffage d'un antioxydant phénolique tel que le BHT apportait un effet notable en terme d'amélioration de la stabilité du PEG en conditions de thermo-oxydation. Une amélioration importante est observée par rapport au BHT non greffé. En revanche, cet antioxydant phénolique, sous forme greffée ou libre, ne retarde pas l'oxydation photochimique. Ceci peut être interprété par l'effet photoinducteur du BHT. Pour éviter cet effet, il faudra le protéger par un anti-UV.

Conclusions sur l'efficacité du HALS

Les tests en photooxydation montrent que le motif HALS tel qu'il a été greffé sur le PEG n'est pas efficace pour stabiliser le polymère. Nos travaux montrent que ce résultat peut s'expliquer par la présence de fonctions éther dans le polymère greffé. Un greffage par fonction ester, peu sensible au photovieillissement, doit être envisagé mais il pose des problèmes en terme de synthèse.

Projet 2005

La conservation des manuscrits. Étude du vieillissement naturel de papiers imprégnés d'encre ferrogallique

Véronique Rouchon¹⁻², C. Burgaud¹⁻², P. Refait², Jean Bleton³, Alain Tchapla³,
André Wattiaux⁴, K. Janssens⁵

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

2. Laboratoire d'étude des matériaux en milieux agressifs (LEMMA), Université de La Rochelle, avenue Michel-Crépeau, 17042 La Rochelle Cedex 1

3. Laboratoire d'études des techniques et instruments d'analyse moléculaire (LETIAM), IUT d'Orsay, Plateau de Moulon, 91400 Orsay

4. Institut de chimie de la matière condensée de Bordeaux (ICMCB), 87 avenue du Docteur-Schweitzer, 33608 Pessac Cedex

5. Département de chimie, Universiteitsplein 1, B-2610 Antwerp, Belgique

Les encres ferrogalliques ont été largement utilisées jusqu'à la fin du XIX^e siècle pour l'écriture et, dans une moindre mesure pour le dessin. Ces encres, de compositions variées, sont généralement préparées à partir du mélange d'un sel métallique (contenant du sulfate de fer), d'un tannin (extrait de la noix de Galle), et d'une gomme. Dans certaines conditions, elles sont susceptibles de provoquer une dégradation importante du support papier, qui brunit et perd ses propriétés mécaniques¹. Cette corrosion est le fait de deux mécanismes ayant lieu de manière plus ou moins simultanée, à savoir, l'hydrolyse acide de la cellulose (le pH des encres ferrogalliques est inférieur à 4), et l'oxydation de la cellulose catalysée par des ions Fe²⁺ non complexés².

Les méthodes de vieillissement artificiel ont été largement employées pour étudier la dégradation des encres ferrogalliques. Cependant l'extrapolation à température ambiante de comportements observés au-delà de 60 °C reste délicate. Ayant constaté que la dégradation de papiers imprégnés d'encre ferrogallique est suffisamment rapide pour entraîner une dégradation de la cellulose mesurable à l'échelle de quelques mois, nous avons entrepris l'étude de cette dégradation avec deux objectifs principaux :

- Une meilleure connaissance fondamentale des mécanismes en jeu. Nous cherchons en particulier à savoir lequel, de l'hydrolyse ou de l'oxydation, est le mécanisme dominant d'altération, si ces mécanismes ont lieu de manière indépendante, ou s'ils sont corrélés.
- Une évaluation pratique des méthodes de conservation pour identifier les plus adaptées. En particulier, est-il préférable de conserver un manuscrit dans une zone aérée ou au contraire dans un micro-environnement ? Peut-on limiter la dégradation du papier par un conditionnement en anoxie, ou encore en le maintenant au contact d'un matériau particulier ?

Pour initier ce projet, nous avons dans un premier temps cherché à optimiser la composition des éprouvettes de laboratoires en tenant compte des contraintes suivantes :

- les concentrations en chaque ingrédient doivent être représentatives de recettes originales ;
- les encres doivent être assez corrosives pour dégrader le papier à l'échelle de quelques mois ;

– les concentrations déposées en gomme, fer, et acide gallique doivent être suffisantes pour être mesurées par chacune des techniques envisagées.

Un compromis entre ces différentes considérations a semblé réalisé avec les proportions suivantes : Acide Gallique : 9 g/l ; Sulfate de fer : 40 g/l ; Gomme Arabique : 40 g/l.

Nous avons fabriqué environ tous les deux à trois mois des jeux d'éprouvettes constituées de feuilles de papier Whatman n° 1 imprégnées de cette encre.

Différents conditionnements ont été réalisés spécifiquement pour les besoins de l'étude :

- Conditionnement de référence dans une salle climatisée à 23 °C et 55 % HR.
- Conditionnement dans une chambre sous vide (absence d'oxygène et d'eau).
- Conditionnement sous azote, à 23 °C, avec une humidité relative de 55 %.
- Conditionnement sous air sec à 23 °C.
- Conditionnement au contact de papiers de conservation sous une pression contrôlée.

Les éprouvettes de papier ont été placées dans ces différents conditionnements au fur et à mesure de leur mise en place, si bien qu'il devient possible de collecter à un instant donné des éprouvettes similaires ayant été stockées sur des durées différentes. Le travail actuel consiste à rassembler ces éprouvettes et à les analyser. Pour suivre la dégradation du papier, nous réalisons des mesures de pH, d'indice de cuivre, et de degré de polymérisation. Pour l'étude de l'évolution de l'encre, nous avons choisi, parmi toutes les techniques abordées, de porter notre effort sur la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS), et la spectrométrie d'absorption des rayons X (XANES), car elles nous ont semblé être les plus riches en information. Le résultat de ces analyses sera présenté au cours de l'exposé.

Bibliographie

- 1. Kolar, J., Štolfa, A., Pompe, M., Pihlar, B., Budnar, M., Simcic, J., Reissland, B.,** Historical iron gall ink containing documents - properties affecting their condition / *Anal. chim. Acta* /2006, vol. 555, 167-174.
- 2. Banik, G., Weber, H.,** *Tintenfrassschäden und ihre Behandlung*, 1999, Kohlhammer, Stuttgart.

PNRC 2005

Évolution des propriétés mécaniques du bois mis en vibration en environnement thermodynamique variable. Conservation préventive des instruments de musique à cordes maintenus en état de jeu

Stéphane Vaiedelich¹, Sandie Le Conte¹, Marc François²

1. Cité de la musique, Musée de la musique, Laboratoire de recherche et de restauration, 221 avenue Jean-Jaurès, 75019 Paris, svaiedelich@cite-musique.fr

2. Laboratoire de Mécanique et technologie (LMT/ENS Cachan), 61 avenue du Président-Wilson, 94235 Cachan Cedex

Une des difficultés de la conservation des instruments à cordes résulte de la méconnaissance de leur comportement sur une longue période. Ils sont principalement constitués de bois, pour les parties structurelles, soumis à de fortes contraintes dues à la tension des cordes. Les manipulations et les contacts lors du jeu peuvent induire une forte sensibilité aux variations d'hygrométrie.

Parmi les différentes propriétés du bois, ses caractéristiques viscoélastiques (communément appelé amortissement) sont impliquées dans la « qualité » acoustique et la stabilité de l'instrument. Dans la perspective de la conservation préventive de ces œuvres, il est donc important de chercher à mesurer l'influence du jeu sur ces propriétés. On se propose d'en mesurer l'évolution en fonction de variations hygrométriques et/ou des vibrations sur des temps longs. Les expériences porteront sur l'épicéa (*Picea excelsa*, *Abies*), essence presque toujours employée en facture instrumentale pour réaliser les tables d'harmonies.

Sur une palette d'échantillons représentatifs du matériau employé par les facteurs, l'expérience consiste à mesurer la dépendance fréquentielle de la viscoélasticité, dans toute la gamme de l'audio (20 Hz - 20 kHz), en régime quasi statique. Pour ce faire, le dispositif expérimental, reposant sur une mesure directe de l'amortissement, consiste en un bâti rigide – dont la réponse susceptible de perturber la mesure n'apparaît qu'au-delà de 25 kHz – et en deux transducteurs piézoélectriques maintenant en compression l'échantillon à mesurer. La mesure de l'angle de perte est alors directement le déphasage entre le déplacement imposé par le premier transducteur, et la contrainte transmise à l'échantillon et mesurée par le second. Il s'agit ensuite de faire varier les paramètres extérieurs tels que l'hygrométrie, la durée de vibration ou la température de l'échantillon.

Dans un premier temps, cette méthode de mesure innovante a dû être validée. Une série de mesures couplées avec des mesures plus classiques a été réalisée. Les résultats obtenus sur les échantillons de bois sélectionnés montrent une modification sensible des propriétés viscoélastique du matériau lorsqu'il est mis sous contrainte dynamique. Cette modification semble réversible. En l'état actuel des travaux l'hypothèse avancée par Sobué semble confirmée par les résultats.

Dans cette perspective, concernant le matériau bois en lui-même, il semble établi que, dans la mesure où les conditions de conservation, et particulièrement les conditions hygrométriques, ne viennent pas modifier les propriétés du matériau, l'absence d'utilisation prolongée d'un instrument de musique à cordes ne soit en rien préjudiciable à la conservation des potentialités fonctionnelles de l'instrument.

En conséquence, le maintien en état de jeu d'un instrument, comme par exemple le violon, ne semble pas un mode de conservation indispensable pour maintenir présente et lisible la fonctionnalité de l'œuvre et de fait, sa valeur d'usage. Ces résultats permettent ainsi d'envisager lorsque cela est possible, la modification régulière des conditions de conservation de ce type d'œuvres.

PNRC 2004

Marquage sécuritaire des biens culturels

Michel Dubus¹, Geneviève Aitken¹, Nathalie Balcar¹, Jean-Louis Boutaine², Thomas Calligaro¹, Jean-Jacques Ezraty¹, Elsa Lambert¹, Nicolas Mélard¹, Christophe Moulherat¹, François Perego¹, Laurent Pichon¹, Elisabeth Ravaud¹

1. Centre de recherche et de restauration des musées de France (C2RMF), Palais du Louvre, 14 quai François-Mitterrand, 75001 Paris, michel.dubus@culture.gouv.fr

2. Eu-Artech, <http://www.eu-artech.org/>

Basé sur l'analyse de marques anciennes du département des peintures du musée du Louvre, ce programme explore les possibilités offertes par certains matériaux pour le marquage sécuritaire des biens culturels.

Les caractéristiques sécuritaires des pigments ont été déterminées en fonction de leur détectabilité en diffraction des rayons X et à l'analyse PIXE, de leur opacité en radiographie X (figure 1) et de leur comportement sous radiations IR et UV.

Ces pigments ont été combinés pour fabriquer des encres répondant au cahier des charges rédigé par la Commission de récolement des œuvres d'art (CRDOA) pour les produits de marquage d'identification.

Les produits utilisés pour confectionner ces encres ont été évalués en prenant en compte la facilité d'application, le temps de séchage, la vitesse de durcissement après séchage, la concentration volumique pigmentaire possible, les interactions liant/support, la déformation du support, l'imprégnation du support, la réversibilité du liant, sa compatibilité avec un rentoilage, sa stabilité mécanique et sa résistance aux micro-organismes, la faculté des pigments à incruster le support, leur stabilité chimique, leur pouvoir colorant ou éclaircissant, leur pouvoir couvrant.

Les éprouvettes ont été évaluées selon leurs comportements sous différents rayonnements : fluorescence sous rayonnement ultraviolet, réflectivité dans l'infrarouge, opacité aux rayons X. Les mêmes propriétés ont été évaluées après vieillissement artificiel et les écarts colorimétriques ont été pris en compte.



Figure 1 – Radiographie d'un panneau de bois révélant une marque d'inventaire.

PNRC 2003

Les composés organiques volatils des biens culturels dans les musées, les archives et en contexte archéologique

Agnès Lattuati-Derieux¹, Martine Regert²

1. Centre de recherche sur la conservation des collections (CRCC), 36 rue Geoffroy-Saint-Hilaire, 75005 Paris, lattuati@mnhn.fr

2. Centre de recherche et de restauration des musées de France (C2RMF), Palais du Louvre, 14 quai François-Mitterrand, 75001 Paris

À l'heure actuelle, l'extraction des composés organiques volatils (COV) d'un échantillon emploie des méthodes performantes qui présentent toutefois divers inconvénients tels que des coûts élevés et des durées longues de préparation. La micro-extraction sur phase solide (SPME), méthode d'extraction et de préconcentration des composés volatils qui s'est largement développée ces dernières années, élimine la plupart des problèmes d'extraction des composés organiques et présente l'intérêt majeur de pouvoir être utilisée comme une méthode d'extraction non destructive. Elle permet de concentrer une vaste gamme de composés organiques volatils issus d'une grande variété de matrices pour ensuite autoriser leur identification par des méthodes analytiques dont la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse CPG/SM¹.

Bien que peu de travaux aient encore porté sur la caractérisation des produits volatils émanant des biens culturels²⁻⁵, l'exploitation de la SPME dans le domaine du patrimoine culturel nous est apparue prometteuse. Nous avons donc entrepris, au cours de ce projet de recherche et des recherches qui en ont découlé, d'adapter cette technique et de mettre en place, pour la première fois, une méthodologie de SPME-CPG/SM permettant de piéger et d'identifier les COV issus de certains matériaux organiques retrouvés dans les musées, les archives et/ou en contexte archéologique⁶.

Les matériaux étudiés ont été des boîtes de conservation utilisées, par exemple, pour l'exposition et le stockage des objets archéologiques ou plus largement retrouvées dans les bibliothèques et les archives, des substances naturelles (brai de bouleau et cires) trouvées dans des contextes archéologique ou muséal et enfin, des livres anciens.

Les émissions de ces matériaux sont intéressantes à double titre. Elles pourraient permettre de :

- caractériser des matériaux de manière non destructive en raison de l'émission potentielle de biomarqueurs diagnostiques d'une origine naturelle ;
- préciser les éventuels effets polluants ou dégradants de composés volatils émis par certains matériaux sur les objets culturels présents dans leur proximité immédiate.

Pour les matériaux de conservation, la méthode de SPME-CG/SM définie a autorisé, en simulant au mieux des conditions réelles d'archivage d'objets, de préciser la composition spécifique des composés volatils présents dans leur environnement proche.

En ce qui concerne les substances naturelles, les résultats les plus probants ont été obtenus sur du brai de bouleau (adhésif utilisé pendant la préhistoire) et de la cire d'abeille. Différents constituants phénoliques et sesquiterpéniques pouvant être considérés comme des biomarqueurs du brai ont été caractérisés⁷. De même, à partir de la cire d'abeille, des dérivés cinnamiques et benzéniques ainsi qu'une série d'hydrocarbures (n -C₁₀ à n -C₂₁) et d'acides carboxyliques (n -C₆ à n -C₁₂) pouvant être considérés comme des biomarqueurs ont été identifiés. Ces résultats ont ouvert la voie à l'identification non invasive de substances naturelles retrouvées dans des contextes archéologique ou muséal variés. Ainsi, les données analytiques obtenues, *in situ*, à partir de l'analyse des COV concentrés dans une vitrine du musée d'Orsay contenant une sculpture en cire et dont l'atmosphère possède une odeur extrêmement forte a permis de vérifier leurs rôles de marqueurs de la cire et de mieux appréhender la nature des COV présents dans cette zone d'exposition.

Enfin, pour les livres anciens, nous avons pu, tout d'abord, offrir une caractérisation qualitative précise des COV émis par des livres anciens puis valider le rôle de trois composés – le furfural, le 5-méthyl furfural et la vanilline – comme marqueurs de dégradation des pâtes à papier constitutives des livres. Ces composés ont été ensuite systématiquement recherchés sur une large gamme de livres présentant des natures de pâte à papier différentes ainsi que des états de dégradation divers^{8,9}.

Bibliographie

1. Arthur, C.L., Pawliszyn, J., 1990, Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers. *Analytical chemistry*, 62: 2145.
2. Hamm, S., Lesellier, E., Bleton, J., Tchaplal, A., 2003, Optimization of headspace solid phase microextraction for gas chromatography/mass spectrometry analysis of widely different volatility and polarity terpenoids in olibanum. *Journal of Chromatography A*, 1018: 73-83.
3. Hamm, S., Bleton, J., Tchaplal, A., 2004, Headspace solid phase microextraction for screening for the presence of resins in Egyptian archaeological samples. *Journal of separation science*. 27: 235-243.
4. Godoi, A.F.L., van Vaeck, L., van Grieken, R., 2005, Use of solid-phase microextraction for the detection of acetic acid by ion-trap gas chromatography-mass spectrometry and application to indoor levels in museums. *Journal of Chromatography A*, 1067: 331-336.
5. Thiébaud, B., Lattuati-Derieux, A., Vilmont, L.-B., 2007, Application of headspace SPME-GC-MS in characterisation of odorous volatile organic compounds emitted from magnetic tape coatings based on poly(urethane-ester) after natural and artificial ageing. *Polymer Testing*, 26 : 243-256.
6. Lattuati-Derieux, A., Regert, M., sous presse, Les composés organiques volatils émis par des matériaux du patrimoine culturel. *L'actualité chimique*.
7. Regert, M., Alexandre, V., Thomas, N., Lattuati-Derieux, A., 2006, Molecular characterisation of birch bark tar by headspace solid-phase microextraction gas chromatography-mass spectrometry: A new way for identifying archaeological glues. *Journal of Chromatography A*, 1101: 245-253.
8. Lattuati-Derieux, A., Bonnassies-Termes S., Lavédrine, B., 2004, Identification of volatile organic compounds emitted by a naturally aged book using solid-phase microextraction/gas chromatography/mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1026: 9-18.
9. Lattuati-Derieux, A., Bonnassies-Termes, S., Lavédrine, B., 2006, Characterisation of compounds emitted during natural and artificial ageing of a book. Use of headspace-solid-phase microextraction/gas chromatography/mass spectrometry. *Journal of cultural heritage*, 7: 123-133.

PNRC 2005

Impact du milieu d'enfouissement sur la dégradation de cuirs archéologiques gorgés d'eau et mise au point d'un protocole de consolidation

Laurent Cortella¹, Frédérique Juchauld², Sophie Lecomte³, Sylvie Thao², Karim Dif², Gilles Chaumat¹

1. Arc-Nucléart, CEA-Grenoble, 17, rue des Martyrs, 38054 Grenoble Cedex 9, laurent.cortella@cea.fr

2. Centre de recherche sur la conservation des collections (CRCC), 36 rue Geoffroy-Saint-Hilaire 75005 Paris

3. Laboratoire de Dynamique, interactions et réactivité (LADIR), 2 rue Henri-Dunant, 94320 Thiais

Les pièces de cuir archéologique trouvées en milieu humide doivent être traitées préalablement à leur séchage pour éviter que le matériau ne se rétracte, se rigidifie ou ne devienne friable. Les traitements existants consistent en une phase d'imprégnation par des résines et une phase de séchage par lyophilisation. On utilise le plus souvent le polyéthylène glycol 400 (PEG 400) qui permet au matériau de conserver sa souplesse. Cependant, une trop forte concentration en résine peut produire un dégorgement après séchage. De plus le PEG 400 n'a aucun effet consolidant sur les cuirs pulvérulents ou délamérés.

Pour résoudre ces problèmes posés par leur traitement, il nous a paru primordial d'accroître notre connaissance physico-chimique des cuirs archéologiques avant d'expérimenter de nouveaux produits de consolidation. On retrouvera dans cette étude les deux parties correspondant à ces deux axes de recherche.

Partie I – Approche physico-chimique des cuirs archéologiques

Trois séries d'échantillons de cuirs provenant de sites d'extraction distincts (Charavines Colletière – lacustre, Saint-Malo La Natière – maritime, Lyon Parc Saint-George – fluvial) ont été analysés à leurs différents niveaux de structure par plusieurs techniques (figure 1).

L'observation visuelle et sous microscope des échantillons a permis de qualifier plus précisément les échantillons. Les résultats obtenus par DSC et par physisorption montrent que ce cuir est un matériau relativement poreux où l'eau occupe une place importante tant en volume qu'en tant qu'intermédiaire pour les forces stabilisant les fragments collagénique.

Les méthodes analytiques (FT-RAMAN, électrophorèse Gel 2D) développées pour l'étude des structures secondaires des protéines ont rencontré de nombreuses difficultés : du fait de problèmes de solubilité pour l'électrophorèse 2D, de la mauvaise qualité du signal pour la spectrométrie Raman.

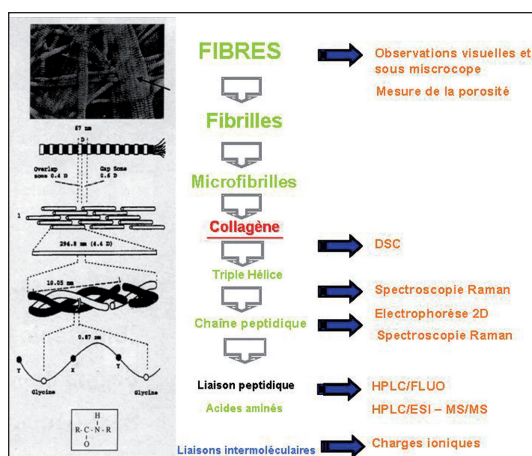


Figure 1 – Méthodes analytiques utilisées pour l'étude des échantillons.

Finalement, l'étude des distributions relatives molaires des acides aminés par différentes techniques chromatographiques nous a permis de conclure que du point de vue de cette forme d'évaluation, les échantillons sont homogènes par pièce et ne présentent pas de différences intrasites significatives. Au contraire, des différences intersites ont été observées indiquant ainsi que le lieu d'enfouissement influence la distribution relative molaire des acides aminés. Les échantillons de Saint-Malo semblent être les plus dégradés en comparaison des échantillons des deux autres sites.

Il est aussi intéressant de noter les résultats obtenus par le test d'évaluation des charges ioniques et surtout le caractère cationique dominant présenté par la quasi-totalité des échantillons.

Partie II – Expérimentation en consolidation

Pour cette partie du projet, nous avons recherché des formulations qui associeraient des résines au pouvoir consolidant avec des lubrifiants comme le PEG 400. Nous avons retenu des résines synthétiques et des résines naturelles. Dans notre démarche expérimentale, nous avons comparé les propriétés du cuir : la couleur, la pulvérulence et la souplesse, avant et après imprégnation. Nous avons aussi proposé de modifier les protocoles en procédant d'abord à la lyophilisation du cuir puis à son imprégnation après séchage.

Les résultats les plus intéressants ont été obtenus avec la résine de type poly-carbamate souple avec 20 % de lubrifiant PEG400. Elle conserve sa souplesse au cuir et réduit considérablement la pulvérulence. Elle lui confère cependant un aspect foncé, mais ce « brunissement » est commun à toutes les autres résines testées. Ce procédé au carbamate nous semble suffisamment prometteur pour pouvoir être utilisé par un restaurateur spécialisé.

Le collagène porcin et le chitosan, tout comme l'alcool polyvinylique ne semblent pas pénétrer dans le cuir, sans doute à cause de la taille de ces macromolécules de même que pour le PVA. L'agar agar a donné des résultats encourageants qui nécessitent encore d'être développés.

Bibliographie

- Bonnot, C.**, 1996, Étude de cas : le traitement de masse des cuirs gorgés d'eau. / ICOM-Committee for conservation 11th triennial meeting, 1-6 September 1996, Edinburgh. Preprints, London ; Paris : James & James pour l'ICOM : 653-656.
- Ceccarelli, R.**, 2006, Détérioration des parchemins liée aux facteurs environnementaux. Étude physico-chimique. / Thèse de doctorat du Muséum national d'histoire naturelle, Sciences chimiques, et de l'Università degli studi di Torino, Scienze chimiche.
- Chahine, C., Vilmont, L.-B., et Rottier, C.**, 1988, Traitement du cuir archéologique gorgé d'eau / Les documents graphiques et photographiques : analyse et conservation, Paris : Archives nationales ; la Documentation française : 13-51.
- Cohen, S.A., De Antonis, K.M.**, 1994, Applications of amino acid derivatization with 6-aminoquinolyl-N-hydroxysuccinimidyl carbamate : Analysis of feed grains, intravenous solutions and glycoproteins / J. Chromatogr. A / 661 : 25-34.
- Heidemann, E.**, 1993, Fundamentals of leather manufacturing. Darmstadt : Eduard Roether.
- Poré, J.**, 1974, La nourriture du cuir, méthodes et principes, Paris, Société des publications Le cuir.
- Wouters, J.**, 1986, A comparative investigation of methods for the consolidation of wet archaeological leather : application of freeze-drying to PEG impregnated leather, Leather conservation news : 2: 5-8.
- Zang, X., Brown, J. C., Van Heemst, J. D. H., Palumbo A., Hatcher P. G.**, 2001, Characterization of amino acids and proteinaceous materials using online tetramethylammonium hydroxide (TMAH) thermochemolysis and gas chromatography-mass spectrometry technique, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* : 61: 181-193.

PNRC 2003

Analyse mécanique et outils de suivi structurel des ouvrages en bois du patrimoine : méthodologie et application

Philippe Galimard¹, Emmanuel Maurin²

1. Unité des sciences du bois et des biopolymères (US2B), 69 route d'Archon, 33612 Cesta-Gazinet Cedex, galimard@us2b.pierroton.inra.fr

2. Laboratoire de recherche des monuments historiques (LRMH), 29 rue de Paris, 77420 Champs-sur-Marne

Ce projet s'inscrit dans la continuité du programme national « Estimation non destructive - Stratégie d'analyse mécanique des structures anciennes en bois » (2000-2001) associant déjà les ACMH, le LRBB et le LRMH. Le programme a en évidence :

- le besoin des ACMH d'instrumenter les ouvrages avant renforcement comme partie intégrante du diagnostic ;
- la spécificité de l'analyse mécanique des ouvrages en bois du patrimoine et la nécessité de construire un modèle mécanique particulier à l'aide d'outils numériques performants et de techniques d'identification inverse et d'optimisation des mesures *in situ* ;
- la pertinence d'outils d'analyse vibratoire pour caractériser mécaniquement les poutres anciennes en bois.

Cette méthode est ici appliquée à un ouvrage complexe. La construction d'un modèle mécanique permet de déterminer le comportement de la structure, de poser un diagnostic et de proposer un suivi de l'ouvrage. Selon les paramètres mécaniques recherchés, le modèle optimise la métrologie du suivi (nature, précision, localisation). De nouvelles techniques sont utilisées, telles la mesure de déformation par caméra numérique, le scanner laser 3D ou les sondes hygrométriques spécifiques.

Parallèlement, l'analyse vibratoire est adaptée en vue d'obtenir une signature du bâtiment et de ses éléments structuraux.

PNRC 2003

Approche multitechnique, non destructive et portable de l'altération des verres du patrimoine

Anne Bouquillon¹, Cécile Charbonneau¹, Idiko Katona¹, Lauriane Robinet¹, Sandrine Pagès¹, Thomas Calligaro¹, Isabelle Pallot-Frossard², Marie-Pierre Etcheverry², Mady Elias³, Nathalie Huet⁴, Laurence Galois⁵

1. Centre de recherche et de restauration des musées de France (C2RMF), Palais du Louvre, 14 quai François-Mitterrand, 75001 Paris, anne.bouquillon@culture.gouv.fr

2. Laboratoire de recherche des monuments historiques (LRMH), 29 rue de Paris, 77420 Champs-sur-Marne

3. Institut des nanosciences de Paris (INSP), 140 rue de Lourmel, 75015 Paris

4. Arc'Antique, 26 rue de la Haute-Forêt, 44300 Nantes

5. Institut de minéralogie et de physique de la matière condensée (IMPMC), 140 rue de Lourmel, 75015 Paris

Pour mettre au point une méthodologie portable non destructive destinée à caractériser *in situ* l'état d'altération de verres du patrimoine, quatre techniques complémentaires ont été testées : fluorescence X, microspectrométrie Raman, goniospectrophotométrie et spectrométrie proche infrarouge.

Le protocole analytique se divise en deux étapes successives : d'abord validation et optimisation des conditions expérimentales à partir de verres standards sains et de verres altérés en laboratoire, dûment étudiés par des méthodes traditionnelles, puis étude de verres du patrimoine choisis en fonction de la diversité de leurs compositions et de leur état d'altération.

Les verres tests, sains et altérés, couvrent la gamme des compositions trouvées dans les matériaux du patrimoine : verres alcalins et calco-alcalins d'une part et verres plombifères d'autre part.

Principaux résultats

- La composition chimique du verre sain : un verre plombifère ou plombo-alcalin est bien caractérisé par l'utilisation conjointe de la fluorescence X pour sa composition et du Raman pour sa composition et sa structure moléculaire (Robinet *et al.*, accepté) ; en revanche, si ces deux méthodes en configuration portable permettent d'identifier un verre alcalin ou calco-alcalin, elles ne peuvent pas y quantifier le sodium, élément majeur.
- Ces deux techniques sont efficaces pour déterminer le phénomène d'altération et les modifications de compositions chimiques d'une couche altérée suffisamment épaisse d'un verre quel qu'il soit.
- Quand l'échantillon est plan, suffisamment clair et transparent, l'hydratation de surface sera détectée, mais non quantifiée, par la spectrométrie dans le proche infrarouge. Les spectromètres Raman, eux, en configuration portable ne permettent pas encore d'atteindre les gammes spectrales spécifiques des vibrations OH.
- La goniospectrophotométrie quantifie avec précision, dès les premiers stades, l'épaisseur des couches altérées, la microrugosité de surface, et leur évolution, surtout sur les verres au plomb (Charbonneau *et al.*, 2007).

Ce protocole établi a été ensuite appliqué à des verres du patrimoine altérés en milieux variés :

- des verres au plomb enfouis : les glaçures de Bernard Palissy ;
- des verres calco-alcalins en milieu marin : les perles retrouvées dans une épave au large de Brunei ;
- des verres alcalins en milieu atmosphérique : les vitraux de Rouen, de Beauvais.

Les données obtenues *in situ* sur ces matériaux sont évidemment bien plus complexes et plus difficiles à interpréter que celles recueillies sur les verres tests ; mais le protocole mis en place s'est révélé apte à caractériser les différents niveaux d'altération dans la majorité des cas retenus, notamment pour les glaçures plombifères. Tous les résultats ont été validés par une série d'analyses par méthodes traditionnelles avec au besoin microprélèvements.

La troisième partie du programme doit affiner les observations concernant les perles calco-alcalines de Brunei et les bouteilles des épaves de la Natière altérées en milieu marin. Les premières observations faites par les méthodes traditionnelles microdestructives et les techniques portables montrent que les formes d'altération semblent très proches, que l'on soit en milieu fermé (jarre) ou en milieu ouvert (sédiments) : autour d'un noyau « sain », développement d'une zone feuilletée de morphologie complexe et en surface apparition d'une couche brun-rouge compacte, enrichie en fer et magnésium (figure 1). La composition fine des différentes couches altérées et les phénomènes mis en œuvre sont en cours d'étude.

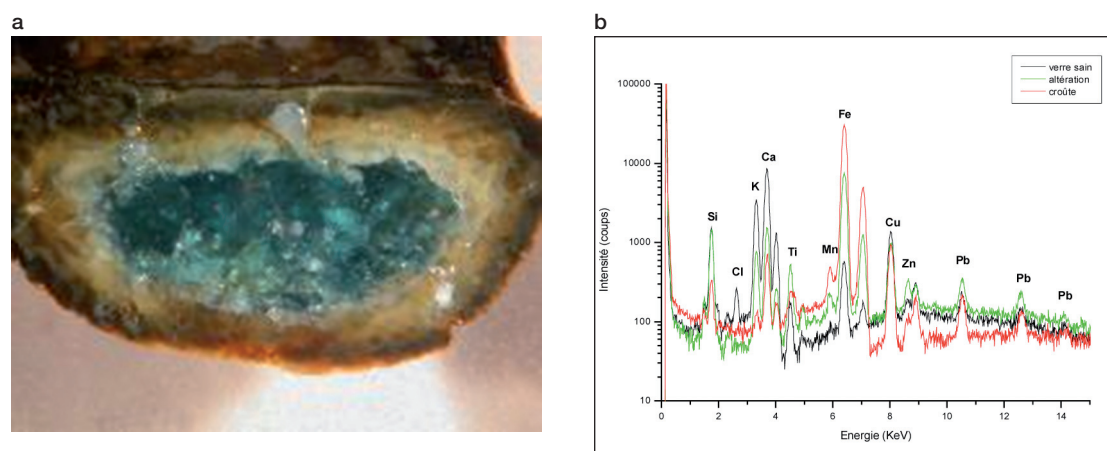


Figure 1 – Analyse par fluorescence X d'une perle en verre calco-alcalin, altérée en contexte marin.
a) coupe de la perle, b) spectre de fluorescence X portable.

Bibliographie

Charbonneau C., Elias M., Frigerio J.M., 2007, Non-destructive study of lead glasses' alteration by reflectance spectroscopy – Optics communications 270, p. 280-289.

Robinet L., Bouquillon A., Hartwig J., accepté, Correlations between Raman parameters and elemental composition in lead- and lead alkali silicate glasses – Journal of Raman Spectroscopy.

PNRC 2004

Néoformation de sulfates comme facteur de dégradation des monuments : traçage isotopique (S, O, B) des sources internes et externes de pollution

Wolfram Kloppmann¹, Véronique Vergès-Belmin², Olivier Rolland³, Philippe Bromblet⁴, Jean-Marc Vallet⁴, Christophe Gosselin⁵

1. Bureau de recherches géologiques et minières (BRGM), Service EAU, 3 avenue C.-Guillemin, BP 6009, 45060 Orléans Cedex 2, w.kloppmann@brgm.fr

2. Laboratoire de recherche des monuments historiques (LRMH), 29 rue de Paris, 77420 Champs-sur-Marne

3. Restaurateur de sculptures, 3, rue du Gué, 37270 Montlouis

4. Centre interrégional de conservation et de restauration du patrimoine (CICRP), 21 rue Guibal, 13003 Marseille

5. École polytechnique fédérale de Lausanne (STI / IMX / Laboratoire des matériaux de construction), MXG 241 (Bâtiment MXG), Station 12, CH-1015 Lausanne

L'objectif principal du projet BOS (Néoformation de sulfates comme facteur de dégradation des monuments : traçage isotopique (S, O, B) des sources internes et externes de pollution, 2005-2006) était de préciser l'origine des sulfates solubles responsables de la dégradation des pierres. Il s'agit notamment de distinguer et de quantifier les apports de différentes sources identifiées : naturelles internes (pyrite notamment), naturelles externes (aérosols marins), anthropiques involontaires (pollution atmosphérique urbaine), anthropiques volontaires¹ (plâtre, ciment romain), ceci sur un choix délibéré de monuments présentant des dégradations causées par une ou plusieurs des sources citées ci-dessus : les cathédrales de Bourges, de Chartres et de Marseille (Nouvelle Major), le château de Chenonceau, les statues des jardins du château de Versailles. La méthodologie développée repose sur la signature isotopique du soufre et de l'oxygène constituant les sulfates solides ainsi que celle du bore.

Cette combinaison de plusieurs isotopes permet de restreindre le nombre d'hypothèses quant à l'identification des sources. Même si les isotopes du soufre ont été appliqués avec succès dans le passé¹⁻⁵, les études impliquant plusieurs isotopes (comme les isotopes du S et de l'O des sulfates) sont rares⁴ et le développement d'un outil multi-isotopique (B, O, S) n'a jamais été tenté.

Nous avons pu démontrer que la combinaison des isotopes du soufre avec ceux de l'oxygène permet de discriminer des sources externes (soufre d'origine atmosphérique) et internes (matériaux de construction et restauration) : pour tous les édifices étudiés, les contrastes isotopiques entre les sources de pollution potentielles sont significatifs, condition *sine qua non* pour une utilisation de cet outil^{6, 7, 8}.

Il semblerait également possible de faire des distinctions au sein des pôles de pollution : des croûtes noires des différents sites montrent des

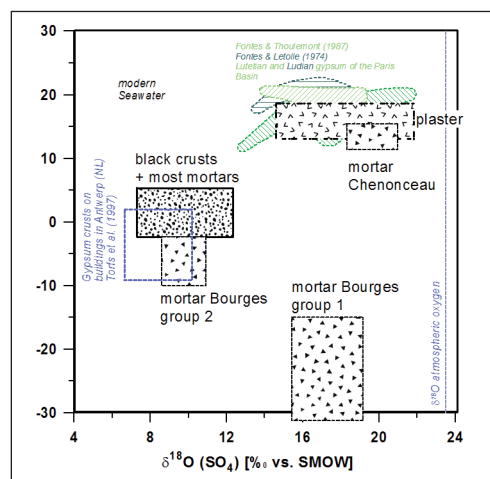


Figure 1 – Gammes de variation des valeurs ^{18}O et ^{34}S des sulfates solides dans les croûtes noires, mortiers et plâtres en provenance de Bourges, Chartres, Versailles, Chenonceau et Marseille. Comparaison avec les croûtes d'Anvers et les gypses Lutétiens et Ludéniens du bassin de Paris.

signatures proches mais on observe des différences significatives. Les croûtes noires de Marseille sont, à titre d'exemple, enrichies en ^{34}S par rapport aux autres sites, ce qui pourrait traduire une faible contribution marine.

La méthodologie développée peut se révéler utile pour identifier la provenance des matériaux de construction/restauration en comparant la signature isotopique des matériaux des carrières d'origine avec celles des matériaux rencontrés sur les édifices. Dans le cas du gypse ayant servi à la préparation des plâtres, le fait que les évaporites d'origine marine aient une composition isotopique bien distincte dépendant de leur époque géologique de formation⁹, rendrait possible la distinction des plâtres de différentes sources¹⁰. En l'occurrence, pour l'ensemble des plâtres analysés, il semble s'agir des gypses tertiaires similaires à ceux rencontrés au centre du bassin parisien¹¹⁻¹². Les signatures isotopiques des mortiers de restauration à base de ciment naturel utilisés au XIX^e siècle à Bourges permettent d'en distinguer deux types distincts, sans que l'on ait encore pu déterminer clairement l'origine de cette distinction (matières premières utilisées pour la fabrication des ciments...).

Même si la pollution atmosphérique via SO_3 et H_2SO_4 est un facteur de dégradation prépondérant (croûtes noires), les résultats suggèrent qu'une partie des sulfates impliqués dans la dégradation des pierres des monuments étudiés pourrait provenir de la dissolution partielle de plâtres et de mortiers à base de plâtre. Ceci est particulièrement flagrant pour le château de Chenonceau où l'on rencontre des parties dégradées du tuffeau qui sont, d'après les dosages isotopiques des sulfates, essentiellement polluées par les plâtres avoisinants et pour lesquelles l'impact de l'atmosphère est relativement peu important.

Les isotopes du bore confirment, dans le cas de Versailles, l'influence variable des sulfates géogéniques et atmosphériques alors que le plâtre analysé montre une signature distincte de ces deux pôles. La signature en bore des pierres dégradées de Marseille se superpose à celle des croûtes noires, elle-même similaire à celle du plâtre analysé et permet de conclure sur une prédominance de bore issu de combustion (suie) ainsi que sur une faible influence marine dans les pierres dégradées et les croûtes noires.

Bibliographie

1. **Rolland, O.**, 1998, Les châteaux de la Loire malades du plâtre ? *Coré*, 6.
2. **Longinelli, A. and Bartelloni, M.**, 1978, Atmospheric pollution in Venice, Italy, as indicated by isotope analyses. *Water, Air and Soil Pollution*, 10: 335-341.
3. **Buzek, F. and Šrámek, J.**, 1985, Sulfur isotopes in the study of stone monument conservation. *Studies in Conservation*, 30: 171-176.
4. **Torfs K. M., van Grieken R., Buzek F.**, 1997, Use of stable isotope measurements to evaluate the origin of sulfur in gypsum layers on limestone buildings. *Environ. Sci. Technol.* 31: 2650-2655.
5. **Klemm, W., and Siedel, H.**, 1999, Schwefelisotopenanalyse von bauschädlichen Sulfatsalzen an historischen Bauwerken. *Wiss. Mitt. Inst. Geol. TU Bergakademie Freiberg*, 8.
6. **Kloppmann W., Bromblet Ph., Rolland O., Vergès-Belmin V., Vallet J.-M.**, 2005, Tracing internal sulphate sources (plasters mortars) involved in stone degradation: Environmental isotopes (S,O) applied to French monuments. European Geosciences Union 2005, Vienna, May 24-29, 2005, Geophysical Research Abstracts, 7, 08409, 2005, SRef-ID: 1607-7962/gra/EGU05-A-08409.
7. **Kloppmann W., Vergès-Belmin V., Gosselin C., Rolland O., Bromblet Ph., Vallet J.-M., E. Dotsika**, 2006, Isotope (sulphur, oxygen, boron) tracing of internal or external origin of sulphates involved in the degradation of French stone monuments (BOS project). 7th European Commission Conference "SAUVEUR" Safeguarded Cultural Heritage, Prague Czech Republic, 31 st May – 3rd June 2006
8. **Vallet J.-M., Gosselin C., Bromblet P., Rolland O., Vergès-Belmin V., Kloppmann W.**, 2006, Origin of salts in stone monument degradation using sulphur and oxygen isotopes: First results of the Bourges cathedral (France). *Journal of Geochemical Exploration*, 88: 358-362.
9. **Claypool, G. E., Holser, W. T., Kaplan, I. R., Sakai, H., Zak, I.**, 1980, The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation. *Chem. Geol.*, 28: 199-260.
10. **Uzdowski, E.**, 2001, Stable sulphur isotopes as a possible tool for tracing the provenance of the raw material of gypsum mortar. *Chem. Erde*, 61: 140-147.
11. **Fontes J.-Ch. and Toulemont M.**, 1987, Facies, pétrologie et teneurs en isotopes lourds ^{18}O , ^{13}C , ^{34}S des niveaux évaporitiques lutétiens supérieurs du bassin de Paris : Interprétation paléohydrologique. *Bull. Centres Rech. Explor.-Prod. Elf-Aquitaine*, 11: 39-64.
12. **Fontes J.-Ch., Letolle R.**, 1976, ^{18}O and ^{34}S in the Upper Barthonian gypsum deposits of the Paris Basin. *Chem. Geol.*, 16 : 285-295.

PNRC 2004

Formation de calcite dans les grottes préhistoriques ornées : évaluation de l'impact sur les peintures rupestres et proposition d'une méthode douce de conservation

Ina Reiche¹, Michel Menu¹, Emilie Chalmin^{1,2,3}, Laurent Charlet², Geneviève Orial⁴, Faisl Boust⁴, Dominique Baffier⁵

1. Centre de recherche et de restauration des musées de France (C2RMF), Palais du Louvre, 14 quai François-Mitterrand, 75001 Paris, ina.reiche@culture.gouv.fr

2. Université Grenoble I, Laboratoire de Géophysique interne et tectonophysique, BP 53, 38041 Grenoble

3. ID21, ESRF, 38041 Grenoble Cedex 9

4. Laboratoire de recherche des monuments historiques (LRMH), 29 rue de Paris, 77420 Champs-sur-Marne

5. DRAC Rhône-Alpes, 6 quai Saint-Vincent, 69000 Lyon

Dans le cadre des recherches sur l'art pariétal, la détermination des phénomènes d'altération des parois des grottes ornées et plus particulièrement des mécanismes de formation de calcite recouvrant les peintures (cas particulier : la « Grande Grotte » d'Arcy-sur-Cure) est un des objectifs majeurs. Il s'agit de contribuer à la compréhension et à la conservation des parois des grottes et à la connaissance de leur évolution au cours du temps.

Dans le milieu naturel des grottes, les conditions de formation de carbonates de calcium (calcite) sont très complexes. En effet, la croissance de la calcite dépend de nombreux facteurs, comme les changements climatiques, l'évolution du couvert végétal de la grotte, les facteurs anthropiques. Elle peut aussi être induite par des micro-organismes. Il convient donc de comprendre les mécanismes biogéochimiques de formation des calcites ainsi que l'évaluation de leurs interactions avec les pigments (charbons de bois, oxydes de fer ou de manganèse). À plus long terme, la compréhension des phénomènes permettrait de proposer une meilleure stratégie de conservation des œuvres pariétales, aujourd'hui très menacées surtout pour les sites très visités.

Le projet a porté sur l'étude de la formation de la calcite à la « Grande Grotte » d'Arcy-sur-Cure, Yonne (figure 1). Différents types de calcite provenant de cette grotte ont été caractérisés d'un point de vue physico-chimique (XRD, PIXE, FX, Raman, MEB-EDX) et microbiologique afin de déterminer les facteurs les plus importants impliqués dans la formation de ces calcites et d'évaluer le rôle des micro-organismes.

Au-delà de l'analyse des calcites naturelles, différentes séries de calcites synthétiques (biotiques et abiotiques, variation du taux de saturation, insertion de cations, ajout d'acide organique) ont été réalisées afin de définir des caractéristiques qui peuvent être reliées à l'origine des calcites. La comparaison structurale, morphologique, chimique et microbiologique entre calcites naturelles et synthétiques a permis de mieux comprendre le rôle de chaque paramètre influençant la formation de la calcite. Grâce à cette approche couplant la microanalyse à la

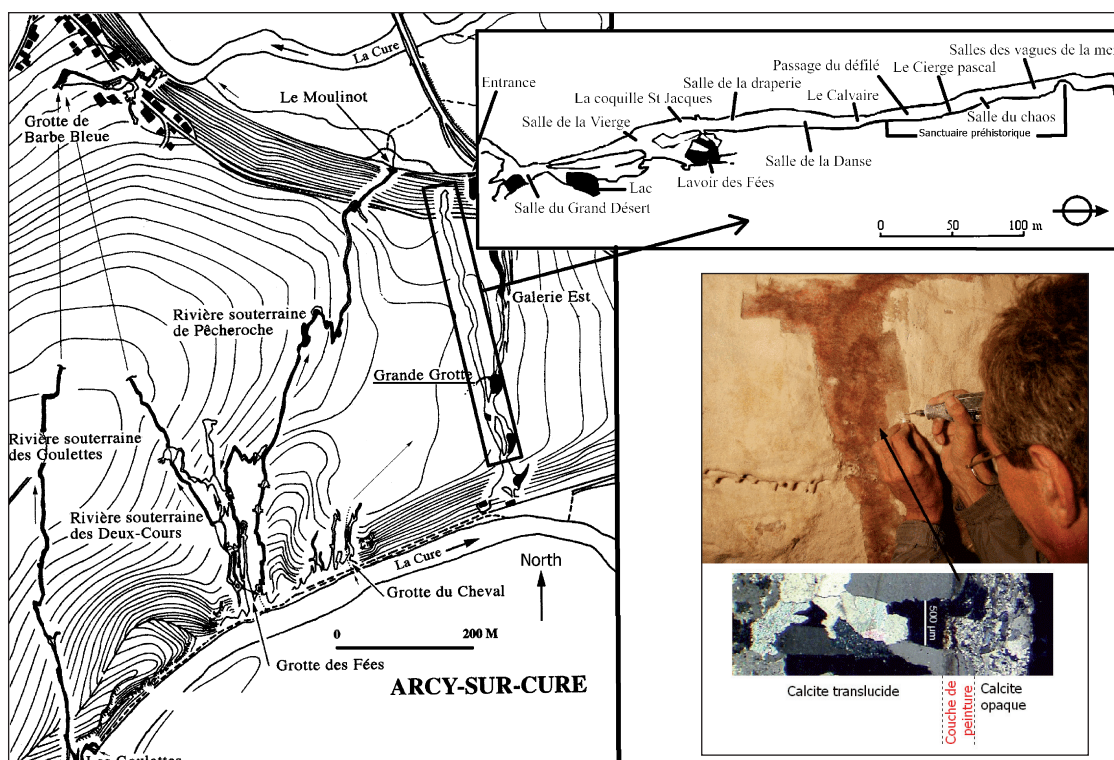


Figure 1 – Carte du réseau karstique d'Arcy-sur-Cure avec un plan de la « Grande grotte ».



Figure 2 – Restauration des peintures en amincissant la calcite blanche par E. Guillaumet. Image en microscopie optique à lumière polarisée des différentes couches de calcite des parois piégeant la couche picturale des peintures préhistoriques.

synthèse, il a été possible d'élucider les mécanismes de formation de chaque type de calcite naturel identifié sur les parois (opaque et translucide) de la « Grande Grotte » (figure 2). Cependant, l'implication directe de ces bactéries dans la formation de la calcite n'a pu être mise en évidence malgré les tests réalisés en laboratoire montrant les propriétés calcifiantes des bactéries isolées à partir de prélèvements de la grotte.

Par ailleurs, des tests en laboratoire ont été réalisés afin de trouver un inhibiteur de croissance de la calcite correspondant aux critères de conservation des peintures pour la mise au point d'une méthode « douce » de conservation de la « Grande Grotte ». Cependant, tous les inhibiteurs testés n'ont pas donné de résultats satisfaisants et s'avèrent difficiles d'utilisation et parfois non sans danger pour l'environnement de la grotte.

Enfin, les synthèses de calcite en laboratoire ont permis de montrer que le facteur le plus déterminant de la croissance de la calcite dans une grotte karstique est la variation de pCO_2 , celle-ci agissant sur la taille des cristaux.

À l'état actuel des connaissances, la solution la plus prometteuse pour la conservation des peintures sur les parois semble être le contrôle de la variation de pCO_2 à proximité des peintures pour favoriser la formation de la calcite translucide sur les parois, comme il est difficile de stopper complètement la croissance des calcites avec des traitements chimiques, même avec des méthodes dites « douces ». La calcite néoformée serait translucide et aurait de plus l'avantage de servir de vernis pour la protection des peintures. Cet effet protecteur de la calcite translucide a été mis en évidence lors de nos recherches sur l'interaction physico-chimique entre les couches de calcite et les pigments piégés dans ces couches.

PNRC 2005

Étude d'un mortier à base de chaux issue de coquilles d'œufs et critères de compatibilité avec le tuffeau blanc, pierre calcaire fortement poreuse

Muzahim Al-Mukhtar¹, Kévin Beck¹, Jean-Didier Mertz², Jean-Philippe Bigas³

1. Centre de recherche sur la matière divisée (CRMD), 1B rue de la Ferronnerie, 45067 Orléans Cedex 2, muzahim@cnrs-orleans.fr

2. Laboratoire de recherche des monuments historiques (LRMH), 29 rue de Paris, 77420 Champs-sur-Marne

3. Laboratoire Mécanique et matériaux de génie civil (L2MGC), Université de Cergy-Pontoise, 5 rue Gay-Lussac, 95031 Cergy-Pontoise Cedex

Le travail réalisé dans ce projet traite des critères de compatibilité entre un mortier fabriqué à base de chaux et une pierre de construction, le tuffeau, pierre calcaire fortement poreuse abondante dans le Val de Loire. Cette pierre dont la porosité peut atteindre 50 % est très sensible aux conditions environnementales (pollution, sels, mouvements d'eau...).

Afin d'assurer une compatibilité entre le mortier et les pierres de construction, autrement dit une évolution harmonieuse du comportement de l'ensemble à l'échelle de l'ouvrage vis-à-vis des conditions environnementales, il convient d'étudier les propriétés physico-chimiques et mécaniques de la pierre et du mortier. La compatibilité des mortiers avec les pierres demeure un facteur principal dans la restauration et la conservation des monuments, car un mortier incompatible avec les pierres de construction favoriserait la rapide dégradation de celles-ci tant au niveau esthétique qu'au niveau mécanique.

Dans ce projet, le patrimoine culturel bâti avec la pierre de tuffeau est concerné. Cette pierre très connue dans la région du Val du Loire est un élément essentiel dans les constructions de nombreux châteaux historiques et autres édifices (maisons individuelles, etc.). Les propriétés de cette pierre calcaire sont largement étudiées tant au niveau physico-chimique que mécanique. Les mortiers généralement utilisés dans les travaux de construction et les opérations de restauration sont des mortiers à base de chaux avec comme agrégats, du sable de rivière ou des fragments issus de la pierre elle-même.

L'originalité de notre projet réside dans :

- la valorisation de la poudre de sciage du tuffeau obtenue lors des opérations d'extraction ;
- la valorisation des coquilles d'œufs – déchet alimentaire.

En effet, les mortiers examinés dans cette étude sont composés de poudre de sciage du tuffeau comme agrégats et d'une chaux aérienne originale issue des coquilles d'œufs calcinées (source de carbonate de calcium). Le mortier ainsi confectionné est un produit « environnemental » dont les propriétés chimiques sont très proches de celle du tuffeau ce qui favorise la compatibilité pierre-mortier. Les différents paramètres étudiés traitant de la compatibilité pierre-mortier sont les aspects esthétiques (couleur, texture...), la compatibilité chimique (teneur en sels solubles, pH...), les propriétés mécaniques (résistances à la compression, à la traction, force d'adhésion, dilatations thermique et hydrique...), et surtout les propriétés de transfert

d'eau (capacité de rétention d'eau, absorption capillaire, perméabilité à l'eau, perméabilité à la vapeur...).

La figure 1 synthétise les différentes étapes de fabrication de la chaux issue de coquilles d'œufs. Les coquilles sont chauffées à 1 000 °C (température supérieure à la température de calcination) puis sont ensuite hydratées pour l'étape d'extinction.

L'étude pratiquée sur la pâte de mortier a permis de déterminer les paramètres à ajuster pour la formulation des différents mortiers comme par exemple, la teneur en

eau optimale pour les travaux de mise en œuvre. Après durcissement, les propriétés mécaniques et hydriques des mortiers sont mesurées afin de les comparer à celles des tuffeaux. Différentes proportions en chaux sont testées afin de déterminer la teneur en chaux optimale pour obtenir un mortier dont les propriétés sont similaires et compatibles à celles de la pierre. En dernier lieu, des essais de vieillissement accéléré complètent cette étude afin d'apprécier la durabilité des différents mortiers et leur caractère plus ou moins compatible avec les pierres. Des observations et des investigations à l'échelle microscopique pour une caractérisation physico-chimique et une analyse du milieu poreux (diffraction des rayons X, microscopie électronique et porosimétrie au mercure) complètent l'étude macroscopique afin de valider la compatibilité mortier-pierre.

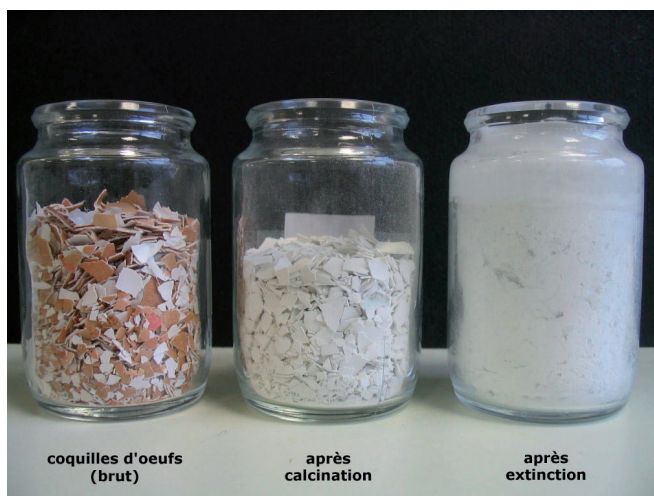


Figure 1 – Étapes de la préparation de la chaux à partir de coquilles d'œufs.

PNRC 2003

Vers un diagnostic de la corrosion atmosphérique des matériaux ferreux du patrimoine

Philippe Dillmann¹, François Mirambet², Judith Monnier¹, Ludovic Bellot-Gurlet³, Laurent Maréchal⁴, Delphine Neff¹, Stéphane Perrin⁴, Solenn Reguer⁶, Ludovic Legrand⁷, Alain Wattiau⁵, Annick Texier², Bernard Chevallier⁵

1. Laboratoire Pierre Süe, CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, dillmann@cea.fr
2. Laboratoire de recherche des monuments historiques (LRMH), 29 rue de Paris, 77420 Champs sur Marne
3. Laboratoire de Dynamique, interactions et réactivité (LADIR), 2 rue Dunant, 94320 Thiais
4. LECBA/SCCME/DEN, CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex
5. Institut de chimie de la matière condensée de Bordeaux (ICMCB), 87 avenue du Docteur-Schweitzer, 33608 Pessac
6. Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, Saint-Aubin, BP 48, 91192 Gif-sur-Yvette Cedex
7. Laboratoire Analyse et modélisation pour la biologie de l'environnement (LAMBE), Université d'Évry-Val-d'Essonne, boulevard François-Mitterrand, 91025 Évry Cedex

Les alliages ferreux sont constitutifs d'un grand nombre d'objets du patrimoine, ils font également partie de la structure de beaucoup de monuments historiques et ce dès l'époque antique et le Moyen Âge, où ils apparaissent bien souvent à l'air libre. À ce titre le diagnostic de l'état de corrosion de ces métaux s'avère crucial pour la mise en place de stratégies de restauration et de conservation. Le but du présent projet était d'une part de faire le point sur les mécanismes de corrosion atmosphérique sous abris et de proposer les bases d'une méthode de diagnostic basée sur la compréhension de ces mécanismes. Il a largement bénéficié de la synergie avec d'autres programmes de recherche sur la corrosion à très long terme tels que le programme COCON du Commissariat à l'énergie atomique et le programme ARCOR de l'Agence nationale de la recherche.

Pour cette étude, des bâtiments de référence ont été choisis. Le principal d'entre eux est la cathédrale d'Amiens, sur laquelle le chaînage du triforium offre la possibilité de nombreux prélèvements de produits de corrosion. L'instrumentation du site a permis de visualiser les conditions de température et d'humidité relative sur une période annuelle.

Des échantillons de métal corrodés ont été prélevés et ont permis une observation du système de corrosion sur coupe transversale. La combinaison de différentes techniques d'analyses chimiques et structurales à l'échelle du micromètre a permis de décrire précisément les phases constitutives des couches de produits de corrosion. Pour ce faire ont été couplées des techniques telles que la microspectrométrie Raman, la microdiffraction des RX et la spectrométrie d'absorption des RX, nécessitant parfois l'accès à des lignes de lumière synchrotron. De manière complémentaire, des poudres grattées sur les éléments métalliques étudiés ont été caractérisées de manière macroscopique notamment par spectroscopie Mössbauer et diffraction des RX. Elles ont également fait l'objet d'études électrochimiques et en particulier de leur réactivité dans les conditions de la corrosion atmosphérique sous abris. Enfin, des échantillons anciens, mais également des coupons de référence ont été placés en enceintes climatiques afin d'étudier les vitesses de corrosion des métaux ferreux avec et sans produits de corrosion.

Le couplage de l'ensemble de ces approches a permis de déterminer qu'en plus des cycles humidification/séchage qui influent directement sur les vitesses de corrosion, certaines phases réactives (lepidocrocites, ferrihydrite et ferroxihyde) contrôlaient une grande partie des mécanismes et donc des vitesses de corrosion. Ce constat est à la base d'un modèle numérique en cours de réalisation au CEA Saclay.

De plus, les fondements d'une méthode de diagnostic ont pu être posés. Elle est basée, d'une part sur l'étude des conditions du milieu (cycles humidification/séchage), d'autre part sur la détermination de la quantité de phases réactives disponibles dans la couche de produit de corrosion. Elle pourra à court terme être employée de manière routinière pour évaluer la capacité d'un métal ancien à s'altérer dans les conditions de la corrosion atmosphérique.

Bibliographie

1. **P. Dillmann, G. Béranger, P. Piccadro and H. Mathiessen**, 2007, *Corrosion of metallic heritage artefacts: Investigation, conservation and prediction of long term behaviour (efc 48)*, Woodhead publishing, Cambridge.
2. **D. Neff, L. Bellot-Gurlet, P. Dillmann, S. Reguer and L. Legrand**, 2006, *Raman imaging of ancient rust scales on archaeological iron artefacts for long term atmospheric corrosion mechanisms study*, Journal of Raman Spectroscopy 37, 1228-1237.
3. **D. Neff, S. Reguer, P. Dillmann, F. Mirambet, L. Bellot-Gurlet and L. Legrand**, 2005, *Long term atmospheric corrosion mechanisms : Characterization of ancient rust scales on archaeological iron artifacts.*, Eurocorr2005, EFC, CD ROM.
4. **L. Maréchal, S. Perrin, P. Dillmann and G. Santarini**, 2005, *Experimental atmospheric ageing of archaeological artefacts and contemporary low-alloy steel in climatic chamber*, Eurocorr2005, CD ROM.
5. **P. Dillmann**, 2005, *Corrosion des objets archéologiques ferreux*, Techniques de l'Ingénieur COR 675, 1-20.
6. **H. Antony, L. Legrand, L. Maréchal, S. Perrin, P. Dillmann and A. Chaussé**, 2005, *Study of lepidocrocite electrochemical reduction in neutral and slightly alkaline solutions at 25 °C*, Electrochimica Acta 51, no. 4, 745-753.

Résumés des communications par affiches

PNRC 2006

Vitrail et environnement atmosphérique : simulation et modélisation de l'altération de verres médiévaux

Tiziana Lombardo¹, Claudine Loisel², Anne Chabas¹, Patrick Ausset¹, Isabelle Pallot-Frossard², Anda Ionescu³

1. Laboratoire interuniversitaire des systèmes atmosphériques (LISA), Université Paris 12 Val-de-Marne, 61 avenue du Général-de-Gaulle, 94010 Créteil Cedex, lombardo@lisa.univ-paris12.fr

2. Laboratoire de recherche des monuments historiques (LRMH), 29 rue de Paris, 77420 Champs-sur-Marne

3. Centre d'études et de recherche en thermique, environnement et systèmes (CERTES), IUT de Créteil, 61 avenue du Général-de-Gaulle, 94010 Créteil Cedex

Dans le but de comprendre les processus physico-chimiques responsables de la dégradation atmosphérique des vitraux du moyen âge, une expérience d'exposition de verres modèles reproduisant la composition de ces derniers a été mise en œuvre au cœur de Paris (terrasse nord de l'église Saint-Eustache).

Des verres modèles de différentes compositions (K-Ca et Na-Sr) ainsi qu'un verre de référence peu altérable (verre à vitre de composition Ca-Na) sont exposés depuis février 2007, pour une durée totale de 15 mois. Après prélèvement, les échantillons sont analysés à l'aide de différentes techniques (Microscopie Optique, MEB-EDS, FTIR, EMPA, Chromatographie ionique) afin de déceler les formes d'altération (lixiviation, corrosion, encroûtement, salissure), de quantifier leur degré d'altération et de suivre l'évolution dans le temps (cinétique d'altération). Afin d'appréhender le rôle de différents paramètres environnementaux (précipitations, polluants particuliers et gazeux, humidité relative...) les échantillons sont exposés selon deux situations contrastées : à la pluie et à l'abri. Des retraits réguliers d'échantillons sont effectués tous les mois. Un suivi continu des paramètres météorologiques (hauteur et pH des précipitations, humidité relative, température) est assuré sur le site d'exposition. Les données concernant les polluants gazeux et particuliers sont collectées régulièrement auprès de AirParif (station des Halles).

Le suivi de l'environnement ainsi que de l'altération observée sur les échantillons permettra d'identifier la contribution du matériau et de l'atmosphère dans les différents processus d'altération. La modélisation de l'évolution temporelle des altérations développées permettra d'appréhender les cinétiques de dégradation. Des échantillons de verre anciens ont aussi été sélectionnés. Leur étude permettra d'une part de comparer leur altération avec les formes observées sur les verres modèles et d'autre part sera utile pour contraindre le modèle pour les longues durées d'exposition.

Enfin, l'établissement de fonctions dose-réponse, reliant l'altération observée sur les verres modèles (réponse) aux paramètres environnementaux responsables de celles-ci (doses), sera utile pour cerner le rôle de l'atmosphère dans la dégradation des verres de vitraux et pourra donner des indications utiles pour optimiser les méthodes de conservation.

PNRC 2006

Copal ou encens ? Vers une meilleure compréhension des routes commerciales des résines au Yémen pendant la période médiévale

Martine Regert¹, Thibaut Devière^{1,2}, Anne-Solenn Le Hô¹, Axelle Rougeulle³

1. Centre de recherche et de restauration des musées de France (C2RMF), Palais du Louvre, 14 quai François-Mitterrand, 75001 Paris, martine.regert@culture.gouv.fr

2. Dipartimento di chimica e chimica industriale. Università di Pisa. Via Risorgimento, 56126- Pisa, Italy

3. Orient et Méditerranée, Laboratoire Islam médiéval. 27, rue Paul Bert, 94200 Ivry-sur-Seine.

Parmi les substances naturelles susceptibles d'être retrouvées en contexte archéologique, les résines peuvent se conserver particulièrement bien. Cependant, même lorsque l'on arrive à en identifier la nature à partir de leur composition moléculaire (résine de pin, de pistachier, etc.), il est souvent impossible de remonter aux sources géographiques des matières premières et donc aux réseaux d'échange. En zone tempérée, en effet, la répartition naturelle des arbres à résine est si large qu'elle ne permet pas d'obtenir ce type d'information.

Or, la découverte récente de résines sur le site portuaire médiéval de Sharma au Yémen (fouilles A. Rougeulle ; Rougeulle, 2003 et 2004) a permis d'appréhender les circuits commerciaux à partir de ces matériaux car dans la zone géographique considérée, les répartitions des arbres à résine sont circonscrites à certaines aires bien définies.

À l'heure actuelle, une cinquantaine d'échantillons (figure 1) ont été pris en considération. Après une classification visuelle, nous avons tout d'abord procédé à des analyses préliminaires globales en IRTF (spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier) et spectrométrie de masse après introduction directe (Regert et Rolando, 2002). L'avantage de ces méthodes est qu'elles peuvent être mises en œuvre sans aucune préparation des échantillons, sur de très faibles quantités de matières et qu'elles permettent de traiter rapidement un grand nombre d'échantillons. Il a ainsi été possible de distinguer deux gammes de matériaux : des résines diterpéniques polymérisées de type copal dans la grande majorité des cas et des résines triterpéniques pouvant correspondre à de l'encens pour quelques échantillons.

En raison du caractère fortement polymérisé du copal (Stacey *et al.*, 2006), des analyses en Py CPG-SM (pyrolyse chromatographie en phase gazeuse – spectrométrie de masse) après dérivation ont été mises en œuvre (figure 2) tandis que les résines triterpéniques ont été analysées plus classiquement en CPG-SM après extraction et triméthylsilylation.



Figure 1 – Photographie de fragments de résines découverts sur le site médiéval de Sharma, Yémen. © P.-A. Gillioz.

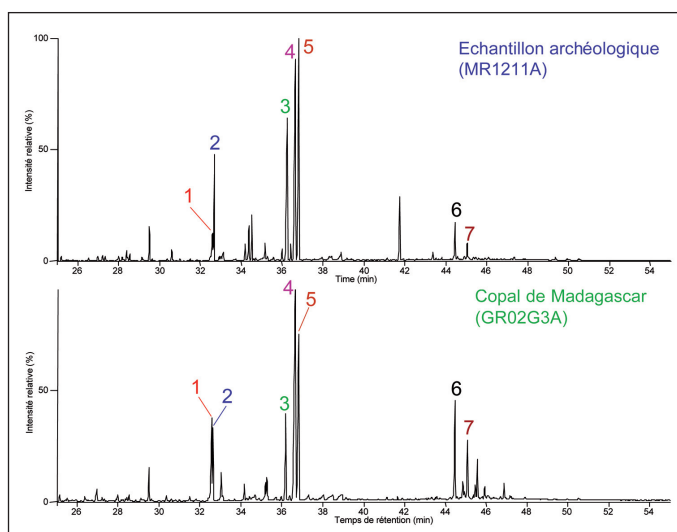


Figure 2 – Pyrogrammes montrant la bonne corrélation entre un échantillon archéologique et un copal de référence. D'après Regert et al., accepté.

La confrontation des résultats obtenus par cette stratégie multi-analytique à la répartition naturelle des résines au Yémen et en Afrique nous a permis de reconstituer les réseaux d'acquisition de ces substances. Contrairement à ce qui était attendu, il semblerait que l'encens ait été très peu exploité sur place, ou alors se soit très mal conservé, alors qu'un réseau d'approvisionnement en copal venant d'Afrique de l'Est ou de Madagascar a pu être mis en évidence, montrant que le Yémen développait des relations intenses avec la côte est-africaine aux environs du XI^e siècle de notre ère (Regert *et al.*, accepté).

Bibliographie

- Regert M., Devière T., Le Hô A.-S., Rougeulle A.**, accepté, Reconstructing ancient Yemeni commercial routes during the Middle-Ages using structural characterisation of terpenoid resins. *Archaeometry*.
- Regert, M., and Rolando, C.**, 2002, Identification of Archaeological Adhesives Using Direct Inlet Electron Ionization Mass Spectrometry, *Analytical Chemistry* 74 : 965-75.
- Rougeulle, A.**, 2004, Le Yémen entre Orient et Afrique : Sharma, un entrepôt du commerce médiéval sur la côte sud de l'Arabie, *Annales islamologiques* 38 : 201-53.
- Rougeulle, A.**, 2003, Excavations at Sharmah, Hadramawt : the 2001 and 2002 seasons, *Proceeding of the Seminar for Arabian Studies* 33 : 287-307.
- Stacey, R.J., Cartwright, C.R., and McEwan, C.**, 2006, Chemical characterization of ancient mesoamerican "copal" resins : preliminary results. *Archaeometry* 48 (2) : 323-40.

PNRC 2006

Vers un diagnostic non destructif de l'état de conservation des documents graphiques : une nouvelle approche analytique intégrée de caractérisation du papier

Anne-Laurence Dupont¹, Olivier Ramalho², Céline Egasse¹, Agnès Lattuari-Derieux¹

1. Centre de recherche sur la conservation des collections (CRCC), 36 rue Geoffroy-Saint-Hilaire, 75005 Paris, aldupont@mnhn.fr

2. Centre scientifique et technique du bâtiment (CSTB), 84 avenue Jean-Jaurès, BP 27, 77447 Marne-la-Vallée Cedex 2

Un objectif majeur pour la préservation du patrimoine écrit et graphique est de développer des approches non destructives pour répondre aux interrogations des responsables de collections sur l'état de leurs documents. Cependant, connaître l'état de conservation des documents papier de façon précise tout en préservant leur intégrité physique est à l'heure actuelle un défi non résolu.

Dans le but d'identifier des marqueurs moléculaires de dégradation et de mieux connaître les phénomènes d'altération, nous explorons la possibilité de caractériser l'état de conservation d'un document papier par l'abondance relative de certains composés organiques cibles de faible masse, résultant des réactions d'oxydation et d'hydrolyse de la cellulose et des autres polymères constitutifs du papier, comme les hémicelluloses et la lignine.

Ce travail a donc pour but de mieux comprendre les différents aspects de la dégradation des documents cellulotiques par une approche globale. L'utilisation de méthodes de caractérisation macromoléculaire dont les performances sont prouvées¹ et le développement de méthodologies non destructives nouvelles permettront d'appréhender de façon intégrale les phénomènes de dégradation des papiers dans leur environnement de stockage.

Nous explorons la relation entre la dégradation intrinsèque liée au polymère de cellulose (dépolymérisation par SEC/MALS) et l'émission dans l'environnement de composés organiques volatils (COV) issus de cette altération. Le premier objectif est donc de mettre au point de nouvelles méthodologies d'analyse des composés émis dans l'air comme moyen de caractérisation non destructif de la dégradation des documents. À terme il faudra étudier comment les données recueillies grâce à ces techniques peuvent être corrélées avec les caractéristiques macromoléculaires propres au polymère de cellulose pour fournir des informations pertinentes sur l'état d'altération. En effet, c'est l'état de la macromolécule de cellulose qui détermine les qualités physiques du papier, qui sont à relier aux critères de résistance mécanique et de fragilité du matériau. Pour ces analyses en SEC la dissolution d'un échantillon de papier est incontournable, même s'il s'agit d'un prélèvement microdestructif (1 mg). Le but est donc d'éviter ou de limiter les prises d'essai, incontournables à l'heure actuelle pour l'étude des polymères.

Le travail engagé consiste à étudier l'évolution de la production de certains acides organiques et aldéhydes par les papiers dans l'environnement suite à leur vieillissement accéléré en chaleur humide en tube scellé. À cette fin, nous mettons au point différentes techniques telles que la TD-GC/MS et la SPE-HPLC/UV (pour la caractérisation des acides et des aldéhydes respectivement). Le prélèvement des COV est totalement non destructif, il se fait grâce à une cellule d'émission FLEC qui se place directement à la surface d'une feuille de papier. L'analyse, en sortie de cellule, permet de déterminer le flux d'émission du papier par unité de surface².

En parallèle nous explorons la SPME-GC/MS (pour la caractérisation des acides et des aldéhydes) qui permet de réaliser un prélèvement *in situ* non destructif, directement au contact des documents d'archives³. Cependant, la SPME étant plus souvent utilisée en mode qualitatif que quantitatif, une méthodologie nouvelle est en cours d'élaboration pour autoriser le suivi de l'abondance des COV testés. Les résultats obtenus par ces techniques sont comparés avec la quantification des acides par la CZE, dont la méthode est éprouvée⁴.

Bibliographie

1. Dupont, A.-L., 2003, Cellulose in lithium chloride/N,N-dimethylacetamide, optimisation of a dissolution method using paper substrates and stability of the solutions. /Polymer/ 44: 4117-4126.
2. Maupetit, F., Ramalho, O., Mienne, M., O'Kelly, P., and Yrieix, C., 2002, Measurement of VOC emissions from wood remedial treatment: chamber tests and field experiments. /Indoor Air'2002, 9th International Conference on Indoor Air Quality and Climate, June 30 – July 5, Monterey (CA), USA, Proceedings/ Vol 2: 219-224.
3. Lattuati-Derieux, A., Bonnassies-Termes S., and Lavédrine, B., 2004, Identification of volatile organic compounds emitted by a naturally aged book using solid-phase microextraction/gas chromatography/mass spectrometry. /Journal of Chromatography A/ 1026: 9-18.
4. Dupont, A.-L., Egasse, C., Morin A., and Vasseur, F., 2007, Comprehensive characterisation of cellulose – and lignocellulose – degradation products in aged papers: Capillary zone electrophoresis of low-molar mass organic acids, carbohydrates, and aromatic lignin derivatives. /Carbohydrate Polymers/ 68: 1-16.

PNRC 2005

Caractérisation *in et ex situ*, mécanismes et modélisation pour la corrosion des armatures métalliques des bétons armés dans les monuments du patrimoine

Philippe Dillmann¹, Elisabeth Marie-Victoire², Annick Texier², Walter-John Chitty¹, Delphine Neff¹, Ludovic Bellot-Gurlet³, Valérie L'Hostis⁴

1. Laboratoire Pierre Süe, CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, dillmann@cea.fr

2. Laboratoire de recherche des monuments historiques (LRMH), 29 rue de Paris, 77420 Champs-sur-Marne

3. Laboratoire de Dynamique, interactions et réactivité (LADIR), 2 rue Dunant, 94320 Thiais

4. LECBA/SCCME/DEN, CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex

Dans les monuments historiques, une quantité importante d'alliages ferreux a été utilisée dès la construction pour en renforcer la structure. Ces éléments peuvent être noyés dans le mortier, le plâtre et, plus récemment, dans le béton pour donner naissance au béton armé. En cas de pénétration de l'eau jusqu'aux armatures métalliques et après une certaine période de carbonatation pour le béton, ces renforts passent d'un état passif dans lequel les produits de corrosion formés empêchent l'accès de l'oxygène et la poursuite des phénomènes d'altération, à un état actif dans lequel les phénomènes de corrosion vont s'accélérer et conduire dans certains cas à la ruine de la structure.

Le but du présent projet est de comparer les approches de diagnostic de la corrosion sur les monuments, utilisant une batterie de méthodes de mesure sur site et les caractérisations poussées en laboratoire des faciès de corrosion que l'on peut observer sur les échantillons prélevés. À l'issue de ce projet, seront précisés la fiabilité de ces mesures sur sites mais également les mécanismes de corrosion à long terme mis en jeu dans les monuments historiques.

Ainsi, sur un certain nombre de monuments de référence, notamment la grande soufflerie de l'Onera et la Bourse du travail à Bordeaux, des campagnes sur site ont été effectuées. Ces campagnes comprenaient la localisation des armatures par une technique électromagnétique, l'évaluation de la profondeur de carbonatation par pulvérisation de phénolphthaléine, l'estimation de la probabilité de corrosion par des mesures de potentiel, des mesures de résistivité, donnant une indication sur l'humidité du béton, des mesures de résistance de polarisation, permettant d'évaluer une vitesse de corrosion des armatures ainsi que des prélèvements de carottes pour la phase d'essais en laboratoire.

Les essais en laboratoire ont permis de combiner sur coupes transversales des techniques de caractérisation chimiques et structurales à l'échelle du micromètre (microspectrométrie Raman, μ XRD...). Elles ont permis de mettre en évidence d'une part l'importance de la fissuration et de la présence de phases de corrosion à chaud liée à la mise en forme du matériau sur les mécanismes de corrosion, d'autre part la présence d'une part importante de produits de corrosion sous la forme de milieu transformé dans les pores du liant.

Une intercomparaison entre les résultats de la mesure sur site et les essais en laboratoire est en cours de réalisation.

Bibliographie

D. Neff, L. Vincent, E. Marie Victoire, V. L'Hostis, A. Texier, E. Cailleux, L. Bellot-Gurlet, P. Dillmann, *Preservation of cultural heritage buildings: understanding of corrosion mechanisms of metallic rebars in concrete to set up on site diagnosis method, METAL07*, In press.

P. Dillmann, G. Béranger, P. Piccardo and H. Mathiessen, 2007, *Corrosion of metallic heritage artefacts: Investigation, conservation and prediction of long term behaviour (efc 48)*, Woodhead publishing, Cambridge.

W.-J. Chitty, B. Huet, P. Dillmann, V. L'Hostis, G. Béranger and H. Idrissi, 2007, "Long term behaviour of iron embedded in concrete: From the characterisation of archaeological analogues to the verification of the oxygen reduction as the limiting step for corrosion rate", P. Dillmann, G. Béranger, P. Piccardo and H. Mathiessen (Editors), Woodhead Publishing.

PNRC 2006

Une nanotechnologie de précurseur : le lustre sur céramique

Ann Bouquillon¹, D. Chabanne¹, Marc Aucouturier¹, E. Ceretti², S. Makariou³, D. Miroudot³, Marie-Laure de Rochebrune³, X. Dectot⁴, A. Hallé⁵, C. Shimizu⁵, T. Crépin-Leblond⁶, Odile Leconte⁶, G. Padeletti⁷

1. Centre de recherche et de restauration des musées de France (C2RMF), Palais du Louvre, 14 quai François-Mitterrand, 75001 Paris, anne.bouquillon@culture.gouv.fr
2. École des Mines de Paris, CEMEF, BP 207, 06904 Sophia-Antipolis Cedex
3. Musée du Louvre, Département des arts de l'Islam, 75001 Paris
4. Musée national du Moyen Âge, 6 place Paul-Painlevé, 75005 Paris
5. Musée national de la Céramique, place de la Manufacture, 92310 Sèvres
6. Musée national de la Renaissance d'Ecouen, 95440 Ecouen
7. ISMN-CNR, cp 10, 00016 Monterotondo Staz., Roma, Italy

Le lustre est un décor sur céramique qui apparaît au IX^e siècle au Proche-Orient. Il est constitué de nanoparticules métalliques de cuivre et/ou d'argent dispersées dans la matrice vitreuse d'une glaçure. Cette première nanotechnologie, d'abord exportée dans tout l'Orient, gagne l'Espagne au XIII^e siècle et enfin l'Italie à la Renaissance. Cette technique est maintenant bien connue ; notre objectif est d'établir l'historique de ses évolutions technologiques en cherchant des filiations à partir d'objets bien situés historiquement et géographiquement, depuis les premiers lustres abbassides jusqu'aux productions italiennes. Chaque objet retenu a été étudié dans sa globalité (pâte, glaçure, lustre).

Cette étude est le sujet de l'année de post-doctorat de D. Chabanne financée par le CNRS, au sein d'une équipe animée par M. Aucouturier et A. Bouquillon.

Un protocole non destructif a été appliqué à 150 objets de musées français et italiens (Louvre [départements des Arts de l'Islam et des Objets d'art], musée national de la Céramique de Sèvres, musée national du Moyen Âge, musée national de la Renaissance d'Ecouen, musée de Gubbio). L'accélérateur de particules AGLAE a permis une étude complète : composition chimique élémentaire des pâtes, des glaçures (par PIXE), répartition en profondeur des éléments du lustre par RBS. Les données ont été affinées et validées par des analyses en MET (P. Sciau, CEMES) et MEB sur quelques microprélèvements.

Principaux résultats

Dès la période abbasside, la technique du lustre, parfaitement maîtrisée, s'applique sur une pâte argileuse homogène et sur 2 types de glaçures, opaque ou transparente, alcaline ou alcalino-plombifère. Elle donne une riche gamme de décors de lustres polychromes. La couche lustrée contenant les nanoparticules métalliques d'argent (Ag) et de cuivre (Cu), relativement épaisse (entre 0,5 et 1 μm) est couverte par une couche de surface vitreuse mais sans nanoparticules. Les rapports Cu/Ag et les épaisseurs varient au gré des aspects et des couleurs.

À partir des périodes fatimides, les supports se diversifient : pâtes argileuses ou frites siliceuses, les glaçures, opaques ou transparentes, souvent colorées, se partagent entre plombi-

fères ou alcalines. Les lustres deviennent monochromes, plus fins, la couche de surface sans métaux disparaît. Les teneurs en Cu et Ag, toujours associés, varient beaucoup.

En Syrie, entre le XII^e et le XVI^e siècle, les pâtes sont siliceuses et les glaçures alcalines parfois colorées. La couche de lustre, toujours assez fine, couverte à nouveau d'une couche de surface sans métaux, contient ici plus de cuivre que d'argent.

En Iran entre le XI^e et le XIV^e siècle (prémongol et mongol), les supports sont d'abord homogènes avec pâte siliceuse, et glaçure plombifère opacifiée à l'étain, parfois colorée. Ils se diversifient sous les Timourides et les Safavides. La technique du lustre, au début proche de celle des Syriens, semble se normaliser ensuite sous les Mongols et les Timourides. La production safavide est différente : glaçure alcaline transparente, lustre très fin et très chargé en nanoparticules de cuivre sous une couche de surface sans métal.

En Espagne, à la période hispano-mauresque, le corps des céramiques est toujours argilo-marneux. Quant aux glaçures, les objets étudiés montrent un changement des compositions : plombifères opacifiées jusqu'au XVII^e siècle puis plombifères transparentes dans les périodes plus récentes. La technique du lustre présente deux étapes : aux XIV^e et XV^e siècles, pas de couche de surface non métallique sur le lustre ; après 1500, la couche de lustre concentrée en cuivre augmente, la couche de surface sans métal réapparaît. L'aspect est alors très cuivré.

En Italie, à la Renaissance, les artisans utilisent pour les supports une technique solidement établie : pâte marneuse et couverte alcalino-plombifère opacifiée à l'oxyde d'étain. La créativité s'exprime dans les décors peints et lustrés. Une technique de lustre très subtile : couche de surface sans métaux et couche de lustre très fines, nanoparticules de cuivre et d'argent en proportions variables suivant l'effet désiré.

Bibliographie

Aucouturier M., Bouquillon A., Roehrs S., Padeletti G., 2005, Luster analysis of Mastro Giorgio masterpieces, *Symposium "Mastro Giorgio da Gubbio. Art, Science and Technology of Lustred Majolicas"*, Gubbio (Italie), 9th-11th November.

Darque-Ceretti E., Hélyar D., Bouquillon A., Aucouturier M., 2005, Gold-like lustre: a nanometric surface treatment for the decoration of glazed ceramics in ancient Islam, Moorsque Spain, and Renaissance Italy, *Surface Engineering*, 21 (5-6), 352-358.

Chabanne D., Aucouturier M., Bouquillon A., Darque-Ceretti E., 2006, Les céramiques à décor de lustre métallique, un traitement de surface nanométrique traditionnel. Connaissance des productions islamiques depuis le IX^e siècle jusqu'à la Renaissance. *Internat. Conf. « Matériaux 2006 », Dijon novembre 2006*.

Chabanne D., Bouquillon A., Aucouturier M., Dectot X., Padeletti G., 2007, Physico-chemical analyses of Hispano-Moorsque lustred ceramic: a precursor for Italian majolica?, *E-MRS spring meeting, symposium S*, May 2007. *Applied Physics A*, to be published.

Chabanne D., Bouquillon A. et Aucouturier M., Les céramiques à décor de lustre métallique des ateliers du Levant espagnol ; Analyses et comparaisons. In : *Catalogue raisonné des œuvres de la collection du musée national du Moyen Âge provenant des ateliers du Levant espagnol*.

PNRC 2006

Le noircissement du minium dans les œuvres peintes : vers une technique de restauration par irradiation laser

Sébastien Aze¹, Philippe Delaporte², Jean-Marc Vallet¹, Vincent Detalle³, Olivier Grauby⁴

1. Centre interrégional de conservation et de restauration du patrimoine (CICRP), 21 rue Guibal, 13003 Marseille

2. Laboratoire Lasers, plasmas et procédés photoniques (LP3), Parc scientifique et technologique de Luminy, 163 avenue de Luminy - C. 917, 13288 Marseille Cedex 9, delaporte@lp3.univ-mrs.fr

3. Laboratoire de recherche des monuments historiques (LRMH), 29, rue de Paris, 77420 Champs-sur-Marne

4. Centre de recherche en matière condensée et nanosciences (CRMCN), Parc scientifique et technologique de Luminy, 163 avenue de Luminy - C. 913, 13288 Marseille Cedex 9

Le minium est un mélange d'oxydes de plomb (Pb_3O_4 , PbO) de couleur rouge, fréquemment utilisé comme pigment depuis l'Antiquité¹. Au cours du vieillissement des peintures, ce pigment peut subir un noircissement lié à l'apparition de plattnérite (b-PbO_2)². Ce phénomène, particulièrement prononcé en peinture murale, a été constaté sur de nombreuses œuvres.

Il n'existe actuellement aucune méthode de restauration permettant la restitution de l'aspect original des peintures altérées en assurant de bonnes conditions de conservation pour les œuvres traitées. Les propriétés thermiques de la plattnérite, cependant, permettent d'envisager une méthode appropriée permettant la reconversion en minium des couches d'altération.

En effet, la plattnérite peut être réduite en minium par un traitement thermique³ à 375 °C. Cette réaction peut être induite par une irradiation laser, moyennant un paramétrage adéquat des conditions d'irradiation⁴. Un chauffage excessif peut notamment induire une réduction en monoxyde de plomb PbO .

Les premiers résultats d'essais d'irradiation sont présentés, permettant d'évaluer l'influence de la longueur d'onde de la source sur le comportement de la plattnérite. Trois lasers à émission continue ont été utilisés : une source à diode Ga:As émettant à 785 nm ; un laser à argon ionisé (Ar^+) à 514 nm ; un laser Nd:YAG à 1 064 nm.

Des premiers essais ont été menés sur de la plattnérite pure en poudre afin de déterminer les seuils en densité de puissance laser des transformations de PbO_2 en Pb_3O_4 et Pb_3O_4 en PbO . Ces seuils apparaissent très proches pour la source Ar^+ , mais notablement éloignés pour la source Nd:YAG. Cette dernière semble donc plus adaptée pour réaliser la reconversion plattnérite en minium sans risque que le minium formé soit lui-même réduit en monoxyde de plomb.

Après optimisation des paramètres d'irradiation par le laser Nd:YAG (densité de puissance et profil du faisceau), un essai a été mené à grande échelle sur un fragment de peinture murale vieilli naturellement, dans laquelle le minium avait partiellement été transformé en plattnérite.

L'essai a été mené en balayant la surface de l'échantillon avec les paramètres suivants : Densité de puissance 80 W/cm^2 ; surface du faisceau 4 mm^2 ; temps d'irradiation 5 s.

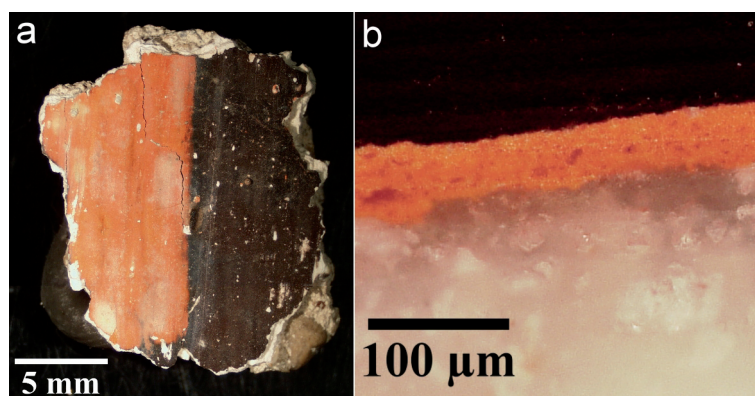


Figure 1 – Vue de la surface (a) et de la stratigraphie (b) du fragment de peinture murale après traitement par laser Nd:YAG.

Cet essai met en évidence l'efficacité de ce mode de transformation, tant en termes de chromaticité que de « profondeur utile » du traitement (figure 1), avec une vitesse de l'ordre de 1 cm² par minute.

L'évaluation de l'innocuité de ce mode de traitement sur la couche picturale et les couches support, en cours de réalisation, est basée sur des observations par microscopie optique et électronique.

Bibliographie

1. **Fitzhugh, E.W.**, 1985, Red lead and minium, in: *Artists' Pigments: A Handbook of their history and Characteristics*, Vol. 1, Ed. National Gallery of Arts, Oxford University Press, 109-139.
2. **Aze, S., Vallet, J.M., Pomey, M., Baronnet, A, Grauby, O.**, 2007, Towards the understanding of red lead darkening in wall paintings: confronting the natural ageing of experimental wall paintings with artificial ageing tests. /*European Journal of Mineralogy*/ à paraître.
3. **Faivre, R., and Weiss, R.**, 1963, Composés du Plomb et de l'Oxygène, in : *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, Tome VIII, 3^e fascicule, Ed. Masson et Cie, 469-803.
4. **Burgio, L., Clark, R. J. H., Firth, S.**, 2001, Raman spectroscopy as a means for the identification of plattnerite (PbO₂), of lead pigments and of their degradation products. /*Analyst*/ 126: 222-227.

PNRC 2006

Programme ODéFA : optimisation de la déchloruration des ferreux archéologiques

Nathalie Huet¹, E. Guilminot¹, D. Neff², S. Reguer³, C. Rémazeilles⁴, F. Mirambet⁵, P. Dillmann², L. Bertrand³, P. Refait⁴, F. Nicot⁶, F. Mielcarek⁶, J. Rebière⁶

1. Laboratoire Arc'Antique, 26 rue de la Haute-Forêt, 44300 Nantes, Nathalie@arcantique.org

2. Laboratoire Pierre Süe, CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex

3. Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, Saint-Aubin, BP 48, 91192 Gif-sur-Yvette

4. Laboratoire d'étude des matériaux en milieux agressifs (LEMMA), Université de La Rochelle, bâtiment Marie-Curie, avenue Michel-Crépeau, 17042 La Rochelle Cedex 01

5. Laboratoire de recherche des monuments historiques (LRMH), 29 rue de Paris, 77420 Champs-sur-Marne

6. Laboratoire de conservation restauration et recherches, Centre archéologique du Var, 19 rue Frédéric-Mineur, 83300 Draguignan

Si les traitements de stabilisation des objets archéologiques ferreux chlorurés sont généralement efficaces, les mécanismes d'extraction des chlorures restent mal connus. Sur le long terme, certains objets présentent des reprises de corrosion qui révèlent la présence résiduelle de chlorures. Une meilleure connaissance des mécanismes mis en jeu lors de ces traitements permettrait non seulement de s'assurer que l'arrêt du traitement correspond à la stabilisation à long terme des objets mais également d'optimiser les paramètres des conditions opératoires afin de diminuer le temps de traitement sans risque de reprise de corrosion.

Pour mieux appréhender cette problématique, plusieurs laboratoires se sont rassemblés pour réaliser le programme ODéFA soutenu par le PNRC. La force de ce projet est de pouvoir réunir des acteurs spécialisés dans la conservation-restauration des objets archéologiques (Arc'Antique, LCRR de Draguignan et LRMH) avec des chercheurs spécialisés dans la compréhension des mécanismes de corrosion du fer à travers la caractérisation des produits de corrosion (LEMMA, Laboratoire Pierre Süe [CEA Saclay] et SOLEIL). Le savoir-faire, lié à la déontologie de la conservation du patrimoine, est ainsi complété par les connaissances et les techniques d'analyses de pointe dont disposent les laboratoires de recherche.

Dans le cadre de ce projet, deux types d'échantillons sont mis à disposition :

- des objets archéologiques ferreux terrestres (clous provenant du site de Glinet [76]) ;
- des objets archéologiques ferreux marins (lingots provenant du site des Saintes-Maries-de-la-Mer [13], mis à disposition par Luc Long, DRASSM).

Ces objets subissent les traitements de stabilisation appliqués habituellement dans le LCRR de Draguignan (immersion dans la soude) et le laboratoire Arc'Antique (électrolyse dans la potasse). Puis ils sont caractérisés avant, pendant et après traitement par les laboratoires Arc'Antique, LEMMA, LPS (CEA Saclay) et SOLEIL, à l'aide de techniques microfaisceaux d'étude de la composition et de la structure (EDS couplé au MEB, microdiffraction des rayons X, microspectroscopie Raman).

Les premières études menées dans le projet se sont concentrées sur les objets issus du milieu marin. Les suivis du taux de chlorures dans les bains de traitement des lingots des Saintes-

Analyses montrent des quantités très élevées de chlorures. Les premiers résultats d'analyses ont permis d'identifier les différents produits de corrosion et de les localiser. Les chlorures sont initialement localisés dans toute la couche interne majoritairement sous forme de $(\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl})$ et en quantité moindre d'akaganéite ($\beta\text{-FeOOH}$) et en présence de magnétite (Fe_3O_4). La présence de chlore n'est en revanche pas détectée dans la gangue. Dès le début de traitement (15 jours pour l'électrolyse), le chlore n'est plus autant présent dans la couche de corrosion et n'est plus détecté que dans des zones localisées, à savoir dans des poches de quelques dizaines de micromètres dans la couche de produits de corrosion, à l'interface métallique ou dans les produits de corrosion formés le long des inclusions contenues dans la matrice métallique. Cependant les courbes de déchloruration continuent à montrer des teneurs de chlorures très élevées. Lors de ce traitement électrolytique, les produits de corrosion chlorurés ($\beta\text{-FeOOH}$ et $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) seraient transformés en goethite, en magnétite et en oxy-hydroxydes de fer faiblement cristallisés. Les analyses se poursuivent pour mieux comprendre l'évolution des produits de corrosion pendant l'extraction des chlorures par électrolyse et par immersion dans la soude à 50 °C.

PNRC 2006

Capacité de sorption de vapeur d'eau et d'acide acétique volatil de papiers enrichis en charges microporeuses ou alcalines

Julien Barthez¹, V. Rouchon¹, I. Desloges², E. Mauret², P. Foggia², G. Grévilot³, C. Vallières³, S. Pacault³, R. Maffeis³

1. Centre de recherche sur la conservation des collections (CRCC), 36 rue Geoffroy-Saint-Hilaire, 75005 Paris, barthez@mnhn.fr

2. Laboratoire de génie des procédés papetiers (LGP2), 461 rue de la Papeterie, BP 65, 38402 Saint-Martin-d'Hères Cedex

3. Laboratoire des sciences du génie chimique (LSGC), 1 rue Grandville, BP 20451, 54001 Nancy Cedex

Il est aujourd'hui mis en évidence que les documents graphiques peuvent être eux-mêmes la source d'émission de composés organiques volatils nocifs, issus de la dégradation de leurs matériaux constitutifs. Or ces documents sont souvent conditionnés dans des papiers de conservation, composés majoritairement de fibres de cellulose et de charges dont certaines ont des capacités de sorption intrinsèques importantes (zéolithe ou charbon actif). Il apparaît donc indispensable d'évaluer les capacités des papiers de conservation à neutraliser ou adsorber le flux de produits volatils issus des documents graphiques qu'ils protègent.

Ce projet qui a débuté en novembre 2006, se propose donc d'explorer un champ de recherche inédit qui consiste à considérer les papiers de conservation comme des matériaux sorbants à part entière et à déterminer leur capacité de sorption. L'un des objectifs du projet est de déterminer leur isotherme d'adsorption d'acide acétique volatil en association ou non avec de la vapeur d'eau¹.

Dans un premier temps, nous avons étudié la capacité de sorption en vapeur d'eau de différents solides microporeux ou alcalins sélectionnés pour entrer dans la composition de papiers fabriqués en laboratoire. Ces papiers ont ensuite été étudiés pour estimer leur capacité de sorption d'acide acétique volatil (AAv).

Les papiers ont été fabriqués selon un cahier des charges précis, en tenant compte des prescriptions pour la permanence des papiers de conservation². Les charges incorporées dans la structure fibreuse en teneur égale en masse (15 % m/m) ont été sélectionnées pour leur capacité de neutralisation (par sorption ou réaction chimique) des molécules de gaz acides : charbon actif en poudre CA, fibre de carbone activé FCA, zéolithe 13X, carbonate de calcium CaCO_3 et oxyde de magnésium MgO . Deux niveaux de perméabilité à l'air Bendtsen ont été obtenus, la fabrication des papiers ayant été réalisée à partir de pâtes plus ou moins raffinées (degré de raffinage 30 et 50°SR).

Les prescriptions pour le stockage des documents graphiques imposent une conservation dans un air régulé en hygrométrie proche de 50 % HR. L'influence de la vapeur d'eau dans les mécanismes réactionnels de sorption doit donc être considérée avec attention.

Le comportement des charges incorporées dans les papiers vis-à-vis de l'air humide a été analysé avec un appareil Varimass qui permet de suivre, par pesée automatique, la sorption et la désorption d'eau d'un matériau en fonction de l'humidité relative (HR) contrôlée de l'enceinte d'analyse. Les courbes obtenues montrent des comportements différents selon les matériaux

testés. Les FCA présentent un cycle d'hystérésis de sorption et désorption d'eau avec, par exemple à 50 % HR, une teneur absolue en eau de 30 % en sorption et de 40 % en désorption. Le CA en poudre présente lui aussi un cycle d'hystérésis avec des teneurs en eau néanmoins plus faibles que les FCA : à 50 % HR, teneur absolue en eau de 7,5 % en sorption et de 14 % m/m en désorption. Le MgO sorbe jusqu'à 8 % d'eau à 85 % HR mais ne désorbe pas cette eau quand l'HR de la chambre d'essai diminue. La zéolithe 13X et le CaCO_3 ne sorbe pas d'eau pour les consignes d'humidité imposées (20 %, 50 %, 85 % HR). Il est important de tenir compte de l'influence de la vapeur d'eau dans les mécanismes réactionnels de sorption de l'acide acétique volatil, puisque pour les solides microporeux, il y aura compétition sur les sites de sorption entre l'eau vapeur et le volatil acide.

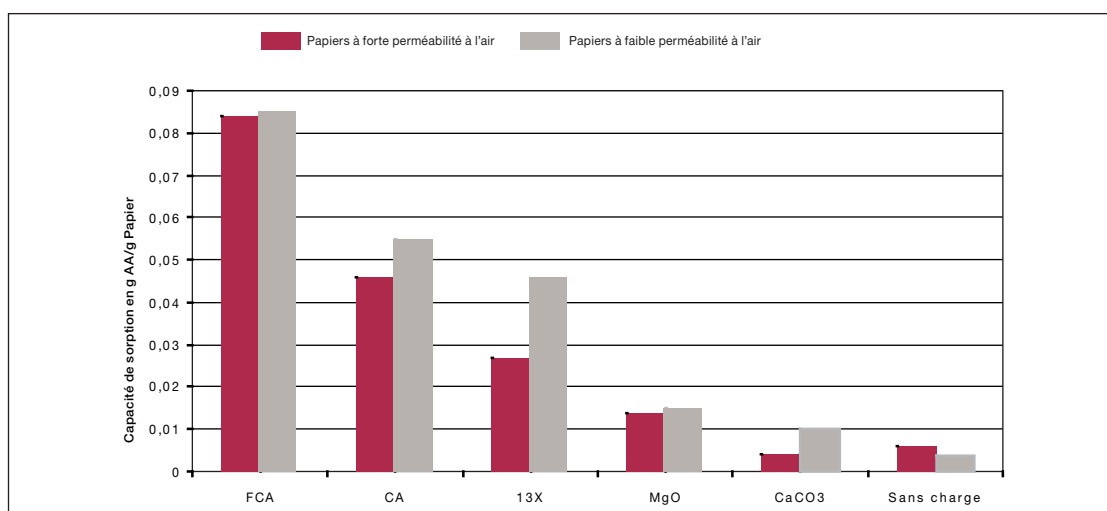


Figure 1 – Capacités de sorption d'acide acétique volatil de papiers incorporant différentes charges microporeuses ou alcalines et présentant deux perméabilités à l'air Bendsen différentes.

La capacité de sorption en AAv par les papiers modèles a été étudiée par une méthode d'adsorption en front de percée, qui consiste à saturer une colonne remplie par des fragments du papier étudié avec un flux d'azote chargé d'AAv en concentration connue. La concentration en sortie de colonne est mesurée en fonction du temps. Le front obtenu permet d'accéder à la quantité d'AAv fixée sur les fragments de papier. Les capacités de sorption ont été mesurées pour les papiers modèles à deux niveaux de perméabilité à l'air. Ces premiers résultats ont été obtenus en l'absence de vapeur d'eau dans le mélange azote/AAv et déterminés pour une concentration d'acide acétique dans la phase gazeuse de $1,4 \cdot 10^{-4}$ mol/L (STP) (figure 1). Ils montrent que les plus fortes capacités de sorption de l'AAv exprimées en masse d'AA par rapport à la masse de papier sont obtenues pour les papiers contenant du carbone activé en fibres puis en poudre. La perméabilité à l'air du papier n'a pas d'influence sur sa capacité de sorption dans le cas des papiers les plus efficaces mais le résultat est plus incertain dans le cas des papiers à faible capacité. Les essais vont se poursuivre avec des concentrations plus faibles d'AAv, toujours sans vapeur d'eau, afin de tracer un isotherme de sorption complet.

Ce projet devrait permettre de recueillir de nouvelles données qui pourront être utilisées afin de prédire la saturation des papiers de conservation, et donc leur durée d'utilisation en présence d'une source de polluants.

Notes

1. Appel à projet 2006 du PNRC, titre du projet : « Sorption des composés organiques volatils par les papiers de conservation : développement de protocoles adaptés, mesures, modélisation et prédiction à long terme ».
2. ISO 9706 – Information et documentation – Papier pour documents d'archives – Prescriptions pour la permanence.