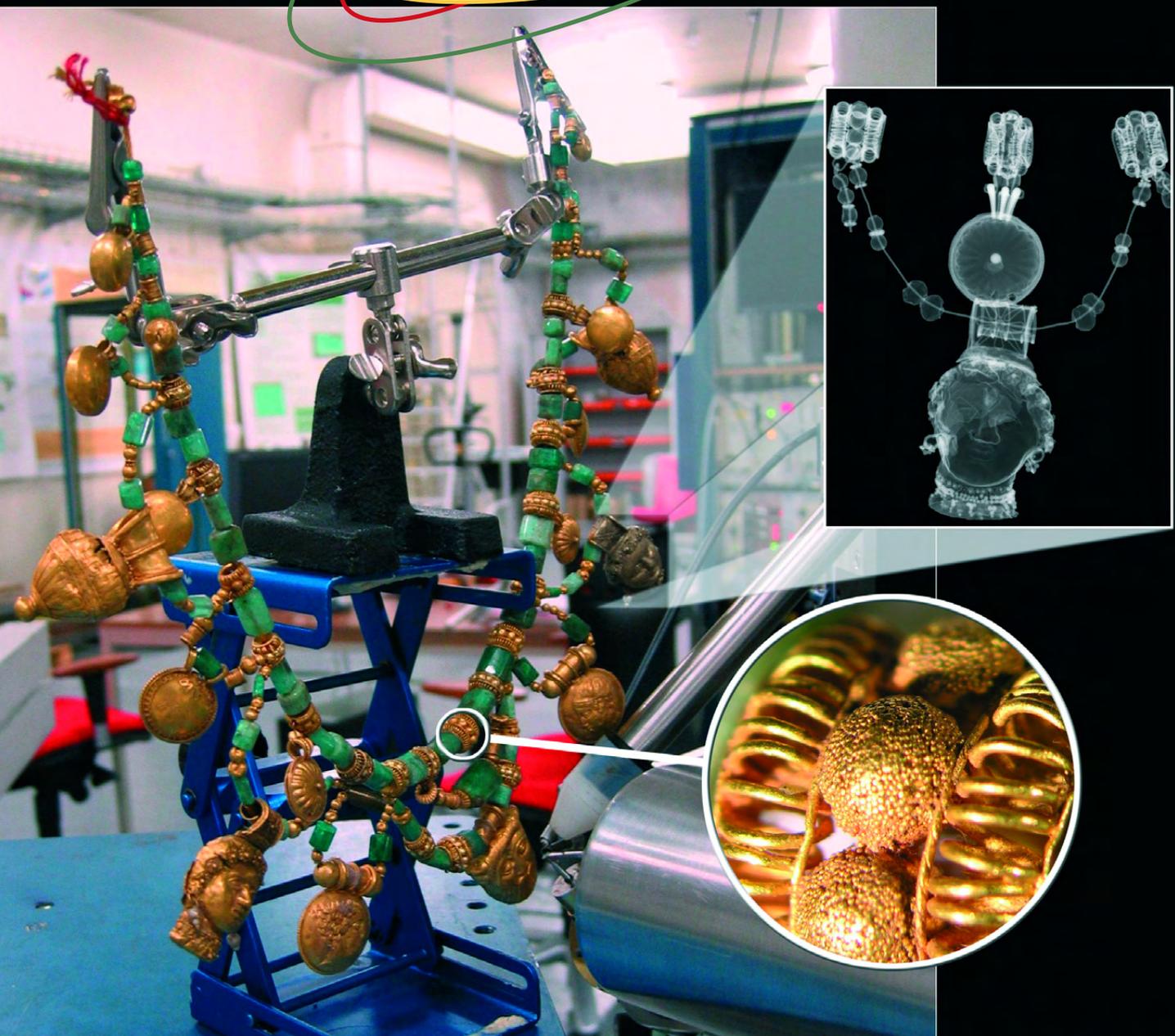


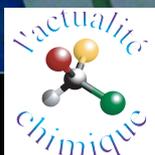
l'actualité chimique

Mensuel - Octobre-Novembre 2007 - N° 312-313



CHIMIE ET PATRIMOINE CULTUREL

Caractérisation, vieillissement et conservation des matériaux



Agilent Technologies
7890A GC System

Mode: BACK INLET (S/S/L)
Temperature 350.0 Split 350.0
Pressure 16.039 16.039

Actual Setpoint

Oven Ramp

Pre Run Initial Temp Rate Final Temp Post Run

Not Ready Run

Remote

Clock Table Run Log

Gas Saver Service Tool

Prep Run Start

Stop

Oven

Front Inlet

Col 1

Front Det

Analog Out 1

Front Injector

Analog

Back Injector

Tous les éléments pour une chimie parfaite

Le NOUVEAU système CPG 7890A Agilent



Présentation du nouveau CPG 7890A Agilent

- Technologie de flux capillaire permettant des capacités chromatographiques puissantes et des cycles plus rapides
- Nouveau logiciel de contrôle et de diagnostic pour laboratoire optimisant le temps d'utilisation
- Méthodes compatibles avec la plate-forme Agilent 6890

Demandez votre kit d'information GRATUIT sur www.agilent.com/chem/new7890

Inscrivez-vous à la tournée mondiale Agilent 2007 sur www.agilent.com/chem/worldtour

Performance. Fiabilité. Productivité. Facilité d'emploi.

Le nouveau système 7890A d'Agilent vous fournit tout ce dont vous avez besoin pour que vos analyses CPG et CPG/SM soient plus performantes que jamais: de nouvelles capacités chromatographiques, une précision et une répétabilité du temps de rétention inégalées, ainsi que la fiabilité légendaire d'Agilent. La technologie de flux capillaire innovante et la plus grande rapidité de refroidissement du four réduisent considérablement les durées de cycles de CPG. Le nouveau porte-septum pivotant vous permet de changer les inserts en quelques secondes et le nouveau logiciel de contrôle et de diagnostic permet de devancer les problèmes avant qu'ils ne se produisent. Vous êtes en quête d'un système parfait d'analyse CPG et CPG/SM ? Découvrez-le sur www.agilent.com/chem/new7890

Our measure is your success.



RÉDACTION

Rédacteur en chef : Paul Rigny

Rédactrice en chef adjointe :

Séverine Bléneau-Serdel

Secrétaire de rédaction : Roselyne Messal

Webmestre : Jérémie Meyer de Ville

<http://www.etage-13.com>

Comité des rubriques :

Recherche et développement : Paul Rigny, Industrie : Gilbert Schorsch, Enseignement et formation : Michel Boyer et Katia Fajerweg, TP : Xavier Bataille et Nicolas Cheymol, Histoire de la chimie : Marika Blondel-Mégrelis, Comment ça marche ? : Véronique Nardello-Rataj, A propos de : Bernard Sillion, En bref : Séverine Bléneau-Serdel, Actualités de la SFC et Agenda : Roselyne Messal, Livres et médias : Yves Dubosc

Comité de rédaction :

P. Arpino, X. Bataille, H. Belhadj-Tahar, J. Belloni, M. Blanchard-Desce, E. Bordes-Richard, D. Bouveresse, J. Buendia, N. Capron-Joubert, C. Cartier dit Moulin, H. Chalopin-Méjean, J.-C. Daniel, R.-E. Eastes, E. Florentin, J.-P. Foulon, J. Fournier, J.-F. Lambert, N. Moreau, A. Ouali, P. Pichat, A. Picot, M. Poite, E. Soulié, H. This, H. Toulhoat, M. Verdaguier, P. Vermeulin, C. Viel, D. Vivien, D. von Euw

Partenariat : CNRS, Fondation Internationale de la Maison de la Chimie, Institut National de la Santé et de la Recherche Médicale (Inserm)

L'Actualité Chimique bénéficie du soutien du Ministère de la Culture et de la Communication (Délégation générale à la langue française et aux langues de France)

Publication analysée ou indexée par : Chemical Abstracts, base de données PASCAL

ÉDITION

Société Française de Chimie

250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris

Tél. : 01 40 46 71 64 - Fax : 01 40 46 71 61

Courriel : redaction@lactualitechimique.org

<http://www.lactualitechimique.org>

Directeur de la publication : Armand Lattes,

président de la Société Française de Chimie

Imprimerie : SPEI, BP 26, 54425 Pulnoy

Maquette articles : e-Press, Casablanca Technopark, Route de Nouaceur, Casablanca (Maroc)

Maquette hors articles : Mag Design

<http://www.magdesign.info>

ISSN 0151 9093

PUBLICITÉ

EDIF, Le Clemenceau, 102 avenue Georges

Clemenceau, 94700 Maisons-Alfort

Tél. : 01 43 53 64 00 - Fax : 01 43 53 48 00

edition@edif.fr, <http://www.edif.fr>

Index des annonceurs : p. 2

© SFC 2007 - Tous droits réservés

Dépôt légal : octobre 2007

Toute représentation ou reproduction, intégrale ou partielle, fait sans le consentement de l'auteur, ou des ayants droits, ou ayant cause, est illicite (loi du 11 mars 1957, alinéa 1er de l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du Code pénal. La loi du 11 mars 1957 n'autorise, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, que les copies et les reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective d'une part, et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration.

TARIFS 2007 - L'ACTUALITÉ CHIMIQUE

(11 numéros par an)

Particuliers : France 95 € - Étranger 100 €

Institutions : France 195 € - Étranger 205 €

Lycées : France 110 € - Étranger 130 €

Membres de la SFC (hors membres associés) :

abonnement inclus dans la cotisation

Abonnement : SFC, Nadine Colliot

250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris

Tél. : 01 40 46 71 66 - Fax : 01 40 46 71 61

adhesion@sfc.fr

Prix de vente au numéro : 32 € (port inclus)

L'Actualité Chimique : une priorité de la SFC

Nous sommes heureux d'offrir à nos lecteurs ce très beau numéro thématique, « Chimie et patrimoine culturel », dont nous remercions tous les auteurs. Construit grâce à la profonde implication des laboratoires du Ministère de la Culture – le Laboratoire du Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF) et le Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques (LRMH) –, chargés de missions officielles sur les monuments et œuvres d'art, et avec la participation des laboratoires du monde de la recherche, ce numéro doit beaucoup à l'efficace coordination de Jean-Claude Mialocq. Il illustre à merveille les objectifs des scientifiques en la matière et les magnifiques résultats qu'ils obtiennent. Il illustre aussi la puissance de la chimie, comme science et comme technique, dans un domaine où les contestataires de notre discipline ne portent pas leurs critiques : les pro et les anti-chimie enfin d'accord ?

En ce mois de novembre, la Société Française de Chimie élit son nouveau président, et nous choisissons ce moment stratégique pour demander au professeur Armand Lattes, qui la présidait depuis 2003, son point de vue expérimenté sur notre revue. Nous lui passons maintenant la plume :

Le dossier détachable de *L'Actualité Chimique* de juillet 2007 (écrit par Marika Blondel-Mégrelis) rappelle l'histoire déjà complexe des 150 années d'existence de la Société Française de Chimie (sous ce nom ou sous ses noms précédents). Depuis les origines, la publication est l'une des tâches majeures de la Société : publication de résultats scientifiques d'un côté, publication de la vie de la Société d'un autre. Les changements si considérables intervenus sur l'information écrite ont eu leurs reflets dans la Société. À une période récente (dans les années 1990), la SFC a cédé ses revues primaires – les célèbres *Bulletins de la Société Chimique* et le *Journal de Chimie Physique* – à des entreprises éditoriales européennes. Certes, elle a des participations importantes dans ces entreprises, mais n'intervient plus directement dans la politique éditoriale correspondante.

Le besoin d'informer les membres sur les nouvelles internes (activités et réunions des membres), au moyen d'un bulletin de liaison, s'est lui aussi transformé – à la SFC comme dans les autres sociétés savantes. Il est maintenant rempli par un

site Internet actif et le bulletin électronique *SFC Info en ligne*, efficacement animés par Marie-Claude Vitorge.

L'Actualité Chimique est donc devenue la seule publication directe de la SFC. Nécessairement plurivalente, elle publie des nouvelles de la vie de la Société, ainsi que des informations scientifiques qui font l'actualité, en conformité avec sa dénomination (rubriques « Actualités de la SFC », « À propos de », « En bref »).

Mais, revue qui veut rester scientifique, sa mission principale est de diffuser auprès de ses lecteurs les résultats scientifiques de la communauté des chimistes – surtout des chimistes français –, présentés de façon accessible. Très différenciée dans ses multiples aspects, en interface étroite avec des domaines scientifiques très divers eux-mêmes et en très forte évolution, notre discipline, comme d'autres aujourd'hui, est devenue difficilement maîtrisable par tous ses adeptes. Pourtant, il nous faut en préserver la cohérence scientifique, qui s'enrichit des interactions entre ces sous-disciplines : c'est cette mission que *L'Actualité Chimique* a en charge. Mission difficile car, émanation directe de nos chercheurs, elle ne veut – ni d'ailleurs ne pourrait, compte tenu des contraintes financières – se transformer en une revue de journalistes scientifiques.

Devenue très attrayante avec la maquette que Bernard Sillion a mise en œuvre en 2000 puis améliorée en 2002, notre revue doit continuer sans relâche à demander à ses auteurs des efforts de simplicité de rédaction et de sélection d'illustrations esthétiques, même s'ils craignent parfois – scrupules excessifs – que ces dernières ne les éloignent de la rigueur scientifique. C'est – c'est ma conviction – cette orientation qu'il faut encourager pour *L'Actualité Chimique* dans les années qui viennent : lui permettre d'intéresser le plus grand nombre de lecteurs à la chimie ou à ses disciplines connexes, à la fois dans les rubriques générales sur la vie de la chimie française et dans les rubriques scientifiques. Pour cela, il faut lui donner les moyens d'aider toujours plus ses « chercheurs-auteurs », qui ont la tâche difficile de communiquer sur les sciences chimiques en étant à la fois scientifique-ment à la pointe et accessibles.

La réussite et l'épanouissement de *L'Actualité Chimique* apparaissent aujourd'hui comme le devoir prioritaire de la SFC.



Armand Lattes
Président de la SFC



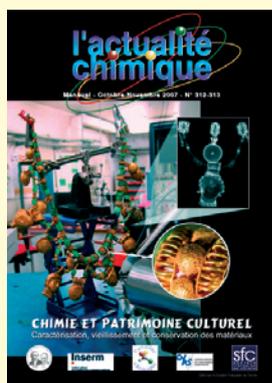
Paul Rigny
Rédacteur en chef

Éditorial

1

L'Actualité Chimique : une priorité de la SFC, par **A. Lattes** et **P. Rigny**

1



Chimie et patrimoine culturel I. Caractérisation, vieillissement et conservation des matériaux

Coordinateur : Jean-Claude Mialocq

Couverture : **Collier or et émeraude de la Collection Campana du musée du Louvre** analysé au Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF).
Le collier devant AGLAE (Accélérateur Grand Louvre d'Analyse Élémentaire) et une radiographie.
© C2RMF/Maria Filomena Guerra et Thierry Borel pour la radiographie.

En bref

118

Livres et médias

122

Agenda

125

Actualités de la SFC

126

**Le second volume,
Matières picturales, pigments et colorants,
paraîtra en avril 2008
(voir sommaire p. 52)**

Index des annonceurs

Agilent	2° de cov.	Essilor	3° de cov.
BASF	4° de cov.	IdealP-Pharma	p. 111
Cognis	p. 119	IFP	p. 28
EDIF	p. 70	Springer	p. 121
EDP Sciences	p. 104	TCI	p. 33

Régie publicitaire : EDIF, Le Clemenceau, 102 avenue Georges Clemenceau, 94700 Maisons-Alfort
Tél. : 01 43 53 64 00 – Fax : 01 43 53 48 00 – edition@edif.fr – <http://www.edif.fr>

Chimie et patrimoine culturel

I. Caractérisation, vieillissement et conservation des matériaux 5-117

Avant-propos 5

L'apport de la chimie aux problématiques de la science des matériaux du patrimoine, par **J.-C. Mialocq** 5

Introduction 6

Sciences et conservation du patrimoine culturel ou les leçons de Pasteur, par **I. Pallot-Frossard** 6Le GdR ChimArt, un réseau interdisciplinaire à l'interface de la chimie, de l'archéologie et du patrimoine culturel, par **M. Regert** 10

Pierres, mortiers et bétons 11

Introduction, par **I. Pallot-Frossard** 11Prévention de l'altération de monument historiques en pierre due à la corrosion d'armatures métalliques : étude du comportement et de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion, par **M. Bach, E. Marie-Victoire, F. Fritz-Feugeas, F. Farcas, A. Texier et A. Cornet** 12Du Palais des Papes en Avignon au château d'eau Perret à Saclay : les monuments historiques pour la compréhension du comportement à long terme de l'interface métal/béton, par **V. L'Hostis, P. Dillmann, W.-J. Chitty, A. Millard et R. Faquin** 17La réalcalinisation, une nouvelle technique de conservation des monuments historiques en béton armé. Évaluation de l'efficacité, de la durabilité et de l'innocuité des traitements, par **E. Cailleux et E. Marie-Victoire** 22

Verres et vitraux 29

Introduction, par **I. Pallot-Frossard** 29Archaeological glasses: a closer look, par **H. Roemich** 30Incidence bactérienne dans les phénomènes de brunissement des vitraux anciens, par **G. Oriol, T. Warscheid, F. Bousta et C. Loisel** 34Des glaçures Renaissance au cristal moderne : comportement du plomb dans les verres altérés, par **A. Bouquillon, S. Turrell, L. Robinet et C. Charbonneau** 40La tête égyptienne en verre bleu du musée du Louvre : la découverte d'un faux, par **I. Biron et G. Pierrat-Bonnefois** 47

Métaux, métallurgie et traitements de surface 53

Introduction, par **M. Aucouturier** 53Les premiers objets métalliques ont-ils été fabriqués par des métallurgistes ?, par **D. Bourgarit et B. Mille** 54Sur les traces de l'or antique : analyse élémentaire de bijoux et monnaies, par **M.F. Guerra** 61Des savons métalliques pour la protection du patrimoine, par **E. Rocca et F. Mirambet** 65Les alliages ferreux archéologiques : de l'élaboration à l'altération. Quelques stratégies analytiques pour les études physico-chimiques, par **P. Dillmann, F. Mirambet, S. Reguer et M. L'Héritier** 71L'analyse et les traitements de surface des cuivreux archéologiques : application à la détection et à la compréhension des patines antiques, par **F. Mathis et M. Aucouturier** 78

Matériaux osseux et bois 86

Les matériaux osseux archéologiques : des biomatériaux nanocomposites complexes, par **I. Reiche, C. Chadeaux, C. Vignaud et M. Menu** 86Durabilité de polymères hydrosolubles utilisés pour la consolidation des objets archéologiques en bois humide, par **S. Morlat-Thérias, J.-L. Gardette, G. Chaumat, Q.K. Tran, S. Dumarcay, P. Gérardin et E. Maurin** 93

Les techniques 98

La spectroscopie d'émission optique sur plasma induit par laser (LIBS) : un nouvel outil analytique pour l'étude *in situ* de la peinture murale et des polychromies, par **V. Detalle, Q. Glorieux, R. Bruder, D. L'Hermite et A. Semerok** 98Le synchrotron : un outil polyvalent pour l'étude chimique des matériaux du patrimoine, par **L. Bertrand, S. Reguer et J. Doucet** 105

Un point d'histoire 112

Deux interventions peu connues de Chevreul dans les Beaux-Arts, par **J. Fournier** 112

L'apport de la chimie aux problématiques de la science des matériaux du patrimoine

Les aspirations des sociétés à des formes multiples de la culture ont été bien réelles à toutes les époques. Ces sociétés nous ont laissé un riche patrimoine culturel – vestiges archéologiques, monuments historiques, objets et œuvres d'art – qui témoigne d'un savoir faire ancien. L'apport de la chimie à l'archéométrie* et à la science de la conservation et de la restauration des objets et œuvres d'art est manifeste [1-2]. Ce numéro spécial de *L'Actualité Chimique* qui constitue le volume I de « Chimie et patrimoine culturel » est consacré à la caractérisation, au vieillissement et à la conservation des matériaux. Il sera suivi en avril 2008 d'un second volume dédié aux matières picturales, pigments et colorants. Sans prétention à l'exhaustivité, y sont illustrées quelques avancées majeures de la chimie pour l'authentification, la conservation et la restauration des monuments historiques et des œuvres d'art, missions confiées à des institutions de recherche publique : Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques (LRMH), Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF), Centre de Recherches sur la Conservation des Documents Graphiques (CRCDG)... La demande provient de la direction de l'Architecture et du Patrimoine et de la direction des Musées de France. Un rapport récent et très détaillé de l'Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, qui fait suite à une mission parlementaire, porte sur les techniques de restauration des œuvres d'art et la protection du patrimoine [1].

Des avancées importantes sont aussi le fruit de travaux d'équipes universitaires ou d'établissements publics, en recherche fondamentale et même en recherche appliquée dans le domaine de la corrosion des métaux, des verres, des matériaux cimentaires. En effet, le patrimoine culturel n'a pas seulement un intérêt pour l'histoire de l'art et l'archéologie marine ou terrestre. L'étude d'analogues archéologiques corrodés comme les vitraux des cathédrales [3], les monuments historiques en pierre ou en béton armé, les alliages métalliques archéologiques et les biomatériaux, vestiges osseux ou fibres textiles minéralisées, permet de proposer de nouveaux matériaux mimétiques, d'augmenter la stabilité des confinements de déchets toxiques, qu'ils soient urbains ou nucléaires, sur des centaines d'années en profondeur, et de mettre au point des confinements plus sûrs pour les générations futures. L'identification de la nature et de la provenance des matières premières, et la compréhension des techniques de transformation et de fabrication du passé où les sources écrites sont souvent inexistantes, rendent possible la mise au point de nouveaux procédés pour l'avenir.

Les avancées dans la compréhension des processus physico-chimiques d'altération des matériaux des objets et œuvres d'art, liées à celle des mécanismes réactionnels et aux progrès des techniques analytiques non destructives, des microanalyses élémentaires, isotopiques, moléculaires ou structurales et des techniques spectroscopiques (rayons UV, IR, X), sont la source des nombreuses applications depuis une vingtaine d'années. Les mécanismes de lente dégradation naturelle peuvent être confortés par des tests de vieillissement accéléré de matériaux de composition similaire.

En partenariat avec les conservateurs, les restaurateurs, les historiens d'art ou les archéologues, le rôle du chimiste est d'identifier les processus d'altération et de proposer des moyens de préserver les œuvres d'art. Les méthodes évoluent au gré des connaissances acquises. La restauration idéale devrait être réversible et les modifications de l'aspect doivent être minimales. Selon la possibilité d'effectuer ou non un prélèvement, qui est nécessairement intrusif, c'est une véritable négociation qu'engage le chimiste avec le conservateur ou l'archéologue du fait de la nécessité de préserver l'intégrité de l'œuvre ou de l'objet qui ont parfois un caractère unique et précieux. Le chimiste peut disposer de prélèvements infimes ou mieux utiliser des techniques de microanalyse non ou quasiment non destructives aux seuils de détection toujours plus bas : microscopie optique dans l'UV-visible ou l'infrarouge, microscopie électronique à balayage, microscopie électronique à transmission, absorption – diffraction – diffraction des rayons X, fluorescence X, émission X induite par des microfaisceaux de particules chargées ou PIXE, spectroscopie sur plasma induit par laser

(LIBS). Parallèlement aux outils de laboratoire indispensables en termes de précision, une instrumentation de terrain a été développée avec des appareils portables et peu encombrants qui fournit des réponses immédiates pour mettre en place une stratégie sur site, dans les musées ou sur les sites archéologiques. Une méthode unique ne pouvant fournir des réponses complètes, plusieurs méthodes sont souvent associées, dont le choix dépend du contexte de l'étude, du type d'objet et du caractère composite et hétérogène des matériaux.

Nous avons voulu que soit présenté un vaste panorama des stratégies de recherches effectuées en France pour répondre aux besoins en matière de conservation et de restauration des objets archéologiques les plus anciens ou des œuvres d'art. Les articles invités portent sur les aspects physico-chimiques des recherches, expertises *in situ*, stratégies analytiques, méthodes de détection, techniques de microanalyse, diagnostics des altérations, méthodologies de caractérisation des matériaux du patrimoine culturel, sur les retombées des résultats dans le champ de l'archéologie et sur les solutions de conservation-restauration pour des traitements dits de stabilisation. Les articles sont regroupés par domaines représentatifs des matériaux du patrimoine : pierres, mortiers et bétons, verres et vitraux, métaux, matériaux osseux et bois, matières picturales, pigments et colorants. Dans ce volume, deux articles illustrent des techniques récentes : la spectroscopie LIBS évoquée plus haut et avec laquelle le cratère de 50 µm de diamètre n'est pas visible à l'œil nu, et le rayonnement synchrotron qui est un outil polyvalent pour l'étude des matériaux. Ce rayonnement continuellement accordable offre de nouvelles perspectives avec les synchrotrons de 3^e génération comme SOLEIL car les lignes de lumière microfaisceau à polarisation linéaire ont une forte brillance et un flux 10¹⁰ fois plus intense qu'un générateur de rayons X à anode tournante, qui permettent de collecter avec une plus fine résolution en imagerie 2D ou 3D des informations sur la composition élémentaire, la structure, la texture et la topographie des matériaux. Dans le volume II, la méthodologie protéomique à l'interface chimie/biologie, qui fait appel à des techniques analytiques de pointe comme la spectrométrie de masse avec désorption-ionisation assistée par laser en matrice (MALDI-TOF), est utile pour l'identification des liants (blanc et jaune d'œuf) employés dans les peintures.

La présentation de ChimArt, GdR du CNRS, à l'interface des sciences physico-chimiques et des sciences humaines, confirme que fédérer les différentes équipes de recherche et constituer un lieu d'échanges des connaissances entre des communautés qui d'ordinaire ont peu de contacts, ont été utiles pour que les progrès de la chimie soient mieux appliqués aux véritables problèmes concrets posés par la conservation et la restauration des œuvres d'art.

Jean-Claude Mialocq, coordinateur du numéro

* *Archéométrie* : discipline concernant la datation, les prospections géophysiques et la caractérisation des matériaux.

- [1] Kert C., *Rapport sur « Les techniques de restauration des œuvres d'art et la protection du patrimoine face aux attaques du vieillissement et des pollutions »*, Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, 2006.
- [2] Regert M., Guerra M.F., Reiche I., Physico-chimie des matériaux du patrimoine culturel. Parties 1 et 2, *Techniques de l'ingénieur*, P3 780 et P3 781, juin 2006.
- [3] Farges F., Le vitrail, un senseur de l'environnement, *La Recherche*, 2006, 398, p. 50.



Jean-Claude Mialocq

est chercheur à la Direction des sciences de la matière du Commissariat à l'Énergie Atomique*.

* CEA Saclay, Service de Chimie Moléculaire, Bât. 546, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex. Courriel : jean-claude.mialocq@cea.fr

Sciences et conservation du patrimoine culturel

Ou les leçons de Pasteur

Isabelle Pallot-Frossard

Résumé L'histoire de l'alliance des sciences exactes et des œuvres d'art ou du patrimoine bâti remonte au XIX^e siècle, et les idées de Louis Pasteur exprimées dans sa chaire de géologie, physique et chimie appliquées aux Beaux-Arts forment le fondement des travaux qui seront développés dans de nombreux laboratoires en Europe, en liaison avec des institutions patrimoniales. Ainsi avait-il bien perçu le rôle et l'utilité des sciences exactes, non seulement pour la bonne connaissance des techniques anciennes et des matériaux utilisés, mais aussi pour assurer la conservation des œuvres et la durabilité des interventions de restauration. C'est ce point qui sera particulièrement développé en mettant en perspective les travaux de recherche réalisés aujourd'hui dans la même optique.

Mots-clés Conservation, restauration, sciences, patrimoine, Pasteur.

Abstract **Sciences and conservation of cultural heritage, or the lessons of Pasteur**

The history of the union between cultural heritage and natural science dates back to the 19th century, and Louis Pasteur's ideas expressed during his courses given on geology, physics and chemistry applied to Fine Arts constitute the real basement of the future scientific work that will be carried out in several laboratories in Europe linked to museums or restoration workshops. He understood clearly the role and usefulness of natural science, not only to get a good knowledge of ancient techniques and materials, but also to ensure the conservation of cultural heritage and the durability of restoration works. This peculiar topic will be evoked establishing a link with the current undertaken research projects.

Keywords Conservation, restoration, science, cultural heritage, Pasteur.

« Il y a des circonstances où je vois clairement l'alliance possible et désirable de la science et de l'art et où le chimiste et le physicien peuvent prendre place auprès de vous et vous éclairer. »

Louis Pasteur, *Notes pour des leçons de physique et de chimie appliquées aux Beaux-Arts*, leçon du 6 mars 1865.

L'association des notions de sciences exactes – chimie, physique ou mécanique – et de patrimoine culturel n'étonne plus personne aujourd'hui. De nombreuses expositions, parmi lesquelles « La science au service de l'art » en 1980 faisait figure de pionnière [1], des émissions de télévision, des articles dans la presse spécialisée mais aussi dans les grands médias, des ouvrages de large diffusion [2] ont contribué à démontrer au grand public tout ce que les sciences pouvaient apporter à la connaissance fine des biens culturels. Tous les types d'œuvres, tous les matériaux semblent être passés sous les faisceaux les plus divers que la physique met à la disposition des chercheurs

pour analyser la matière et « la messe semble dite. » Cependant, il ne paraît pas inutile dans un tel numéro et pour des lecteurs peu familiers des questions patrimoniales de faire un

petit retour aux sources de ce mariage qui peut paraître insolite au premier abord.

Selon une méthode éprouvée, revenons aux définitions. Pour le mot « chimie », le *Dictionnaire de l'Académie* (édition de 1932) propose une définition très claire et simple : « Science qui a pour objet l'étude des éléments constitutifs des corps », mais qui a le défaut de faire la part belle à l'analyse et d'oublier la synthèse. Si l'on fait en revanche un petit retour en arrière



Étude de la stabilité des colorants pour textiles utilisés en restauration de tapisseries (© LRMH).

dans le même dictionnaire (éditions de 1762, 1798 et 1835) [3], on trouve une approche plus complète qui conviendra mieux à notre propos : « *Art de décomposer ou d'analyser les corps, et de les recomposer de nouveau.* » Cette formulation, que d'aucuns trouveront un peu archaïque, est intéressante puisqu'elle choisit le mot « art » et non « science », ce qui implique le savoir-faire en plus de la connaissance. En outre, même si l'on travestit un peu la signification des mots, on appréciera de voir précocement associés art et chimie (« art » est en effet défini dans les mêmes éditions par : « *Méthode de bien faire un ouvrage selon certaines règles* ») ! Mais c'est bien cette double notion d'analyse et de synthèse au service des arts et du patrimoine en général que nous envisagerons dans ces quelques lignes introductives.

Une alliance ancienne entre art et sciences

Sans avoir la prétention de refaire encore une fois l'histoire condensée d'un domaine déjà bien exploré, on rappellera seulement que l'on peut faire remonter l'utilisation des sciences exactes au service de la connaissance approfondie de la matière de l'œuvre d'art au siècle des lumières [4], si l'on prend en compte les travaux de Martin-Heinrich Klaproth sur les monnaies en bronze, ou du moins au début du XIX^e siècle, avec l'ouvrage de Jean-Antoine Chaptal, qui publie *La chimie appliquée aux arts* en 1806. Ces précurseurs seront suivis par Eugène Chevreul, qui fut directeur des teintureries de la manufacture des Gobelins et dont la théorie de la couleur inspira Seurat, puis par Louis Pasteur à qui Napoléon III confia en 1863 à l'École des Beaux-Arts, une chaire de géologie, physique et chimie appliquées aux Beaux-Arts, ou encore Konrad Roentgen, qui mit sa découverte des rayons X en application sur des tableaux et des objets archéologiques. À côté de ces grands noms, on n'oubliera pas les fondateurs des laboratoires dont se dotèrent un peu plus tard de grandes institutions muséales telles que Friedrich Rathgen aux musées de Berlin en 1888, ou Alexander Scott puis Harold Plenderleith au British museum à partir de 1918. En France, c'est le musée du Louvre qui, le premier, en 1931, sous l'impulsion de deux médecins argentins, les Docteurs Perez et Mainini, ouvre un laboratoire, devenu département « recherche » du Centre de recherche et de restauration des musées de France. Il sera suivi, en 1964, par la création du Centre de recherche sur la conservation des documents graphiques, à l'initiative de Françoise Flieder, et en 1970, par l'installation du Laboratoire de recherche des monuments historiques sous les auspices de Jean Taralon et Marcel Stefanaggi. Les premiers outils développés ont été ceux de l'observation : radiographies, qui révèlent les couches sous-jacentes ou les repentirs pour les peintures et les modes d'assemblages pour les sculptures, observations microscopiques ou macroscopiques sous divers éclairages (lumière rasante, fluorescence ultraviolette), qui révèlent des altérations de la couche picturale ou des repeints. Ces outils ont été suivis des techniques de réflectographie infrarouge, qui mettent en évidence les dessins sous-jacents. À ces méthodes d'observation se sont ajoutées toutes les techniques analytiques, depuis les tests microchimiques jusqu'à l'accélérateur de particules surnommé AGLAÉ (« Accélérateur Grand Louvre d'Analyse Élémentaire ») dont le Laboratoire de recherche des musées de France s'est doté en 1989, en passant par le microscope électronique à balayage ou encore les méthodes chromatographiques :

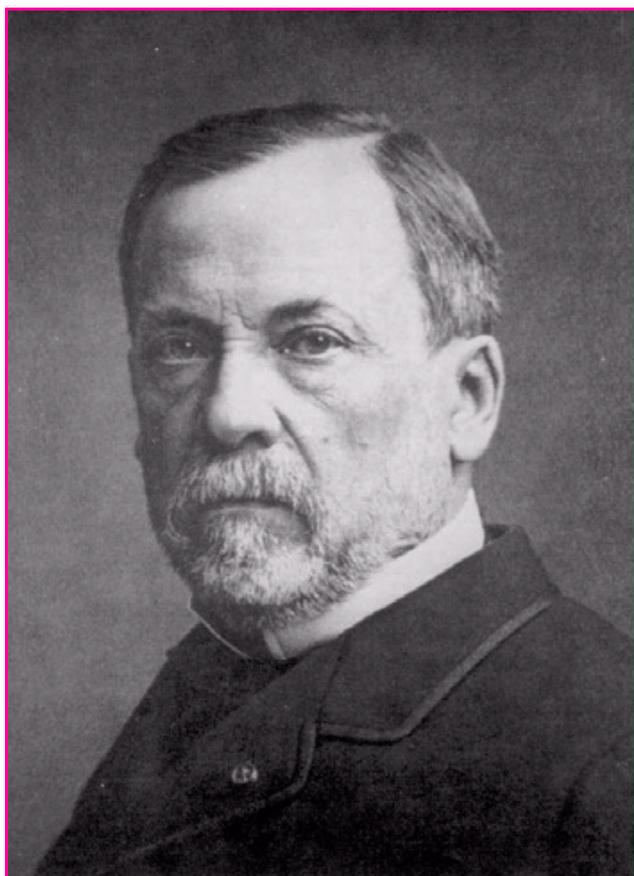
toutes les techniques qui permettent l'analyse fine de la plupart des matériaux minéraux ou organiques entrant dans la composition des œuvres étudiées – identification de pigments et de liants de couches picturales, composition des émaux médiévaux ou des verres des vitraux, des glaçures des céramiques antiques, et bien d'autres encore. Aujourd'hui, le synchrotron vient ouvrir de nouvelles perspectives de recherches pointues sur la matière des œuvres d'art (voir l'article de L. Bertrand *et al.*, p. 105).

Les méthodes de datation absolue sont venues par ailleurs renforcer l'arsenal de la connaissance : thermoluminescence pour la datation des céramiques, carbone 14 pour les matériaux organiques et ceux contenant cet élément, dendrochronologie pour les bois, etc. Des laboratoires de l'Université ou du CNRS ont développé parallèlement des recherches sophistiquées sur l'analyse des objets produits par l'homme et de son environnement (anthracologie, sédimentologie, tracéologie, étude des macrorestes), en liaison avec l'archéologie, donnant ainsi naissance à une discipline nouvelle : l'archéométrie. Les sciences de la matière, avec un arsenal de plus en plus sophistiqué, venaient ainsi appuyer les sciences de l'homme, l'archéologie, l'histoire et l'histoire de l'art.

En revanche, l'idée que la conservation et la restauration des œuvres patrimoniales doivent se fonder à la fois sur les mêmes principes de rigueur scientifique et sur les mêmes investigations semble plus jeune [5]. En effet, les termes de restauration « scientifique » ou de recherche en conservation-restauration ne sont employés que depuis quelques décennies, s'appuyant sur les travaux de fortes personnalités comme Giorgio Torraca, chimiste en charge des questions scientifiques à l'ICCROM⁽¹⁾ pendant plus de vingt ans et qui a si bien exposé le rôle que devait avoir « la science » et « le scientifique » dans ce domaine avec sa lourde responsabilité devant l'histoire [6], ou Ségolène Bergeon-Langle, conservateur général du patrimoine qui fut directrice du Service de restauration des musées nationaux puis de l'Institut de formation des restaurateurs d'œuvres d'art et dont l'un des chevaux de bataille est la recherche au service de la conservation [7]. Mais si l'on fait un petit retour en arrière, on s'aperçoit que ce souci d'utiliser à bon escient les connaissances apportées par les sciences exactes – chimie, physique, géologie et biologie – pour assurer la pérennité des œuvres du passé puise aussi ses fondements dans ce siècle foisonnant d'idées et de découvertes fondamentales qu'a été le XIX^e.

Un grand scientifique au service des arts

La lecture des notes de Louis Pasteur pour ses leçons de physique et de chimie appliquées aux Beaux-Arts [8] montre que ses préoccupations sont déjà celles qui sont les nôtres aujourd'hui. Il démontre à ses élèves – peintres, sculpteurs, mais aussi architectes – tout ce que les sciences qu'il enseigne peuvent apporter à leur métier au quotidien : la connaissance des techniques des grands maîtres, sur laquelle doivent s'appuyer les techniques d'aujourd'hui, l'amélioration des méthodes de conservation et de restauration des tableaux, mais aussi une meilleure maîtrise de la construction par des architectes. On y lit de longs développements sur la technique de la peinture à l'huile, où il fait la critique point par point de l'ouvrage de Jean-François-Leonor Mérimée [9], secrétaire perpétuel de l'Académie de peinture et père de l'écrivain, en s'appuyant sur une lecture



Louis Pasteur (1822-1895).

attentive des traités de Théophile [10], Cennini [11] et Vasari [12] et sur ses propres travaux sur la siccativité⁽²⁾ des huiles, mettant ses compétences scientifiques au service d'une analyse historique pertinente qui s'affranchit des lieux communs de l'époque. Il réfute ainsi à juste titre la théorie qui, depuis Vasari, attribuait l'invention de la peinture à l'huile à Van Eyck. Cependant, la lecture des traités ne lui suffit pas et il conclut une de ses leçons sur cette formule : « À quoi bon discuter indéfiniment pour savoir si ces maîtres employaient des vernis dans leurs peintures, pour connaître la composition de leurs enduits. Que l'on étudie chimiquement leurs peintures. Voilà la seule méthode scientifique puisque l'érudition est impuissante. » Et cette recherche, il en rappelle à plusieurs reprises le but ultime, qui est non pas la simple connaissance, mais l'application des résultats à l'amélioration des techniques des peintres – ses élèves –, utilisant la compréhension des techniques du passé comme enseignement pour l'avenir, dans une démarche novatrice pour l'époque. Cette approche sert encore de guide aux travaux de nombreux laboratoires actuels qui, dans leurs recherches sur la durabilité des matériaux contemporains, prennent comme objet de comparaison les matériaux historiques ayant subi l'épreuve du temps. L'étude des techniques anciennes et des phénomènes de dégradation des matériaux, en particulier les huiles et les vernis, permet aussi à Pasteur d'apporter son appui scientifique aux restaurateurs de tableaux, comme Briotet, restaurateur au musée du Louvre. Il fait un long exposé sur le séchage des huiles et le rôle des siccatifs à base de plomb, comme la litharge, dans les phénomènes d'obscurcissement des peintures à l'huile, appuyé sur une expérimentation simple et méthodique, menée avec les élèves.

Il procède également à la caractérisation d'un siccatif du commerce appelé siccatif de Courtrai, dont il démontre à l'aide de différentes réactions qu'il est à base d'oxyde de plomb, et se désole que sa composition en soit tenue secrète par le fabricant : « Règle générale, il faudrait dans les arts proscrire tous les secrets. » Cette idée, aujourd'hui admise par tous, a mis plus de cent ans à être appliquée et à faire un sort à tous les petits secrets d'atelier, que l'on opposait trop souvent à la légitime curiosité des conservateurs d'œuvres patrimoniales. C'est ce secret, maintenu dans le monde industriel, qui invite encore aujourd'hui, dans le domaine de la restauration, à la méfiance envers des produits commerciaux dont on ne maîtrise pas la composition et donc les effets à long terme sur les matériaux anciens.

Aux architectes, il enseigne des notions de géologie, de physique et de mécanique des fluides, pour qu'ils construisent des édifices durables, sains, bien ventilés, dans une préoccupation hygiéniste qui n'étonnera pas. Il insiste aussi sur la nécessité d'une bonne maîtrise des matériaux de construction appuyée sur des bases élémentaires de physique et de chimie : « Les questions de chauffage, d'éclairage, de ventilation, de résistance des métaux, de résistance des matériaux en général devraient leur être familières », dans une formule qui pourrait être mise au frontispice des écoles d'architecture du XXI^e siècle.

Un excès de confiance dans les sciences

Mais Pasteur n'est pas le seul scientifique en son temps à se préoccuper à la fois de durabilité et de conservation des œuvres d'art et des monuments : on connaît les travaux de Frédéric Kuhlmann sur la consolidation des pierres par l'application de silicates alcalins [13], qui aboutit au traitement massif de nombreuses cathédrales françaises touchées par la « maladie de la pierre ». Cependant, cette recherche, appuyée sur l'expérimentation, ne prenait en compte que les effets immédiats et le durcissement superficiel et non les migrations ultérieures d'eau et de sels qui en cristallisant allaient pousser la pellicule indurée, arrachant la surface. Sa démarche de conservation était nouvelle en un temps où l'on remplaçait trop aisément les œuvres sculptées altérées, mais il ne se fondait pas sur une étude approfondie de la compatibilité avec le matériau support.

Le XIX^e siècle est bien celui du progrès des sciences, mais aussi celui de la confiance parfois aveugle dans ce progrès. La fin du siècle et la première moitié du XX^e verront de nombreuses applications hasardeuses de produits chimiques nouveaux sur les monuments et les œuvres d'art, et l'on ne compte plus les désordres graves qu'elles ont provoqués, faute de recherches préalables à la fois sur les mécanismes d'altération des matériaux supports et sur la dégradation des produits eux-mêmes dans le temps : fluatation des pierres⁽³⁾, collages sur toute leur surface des pièces de verre brisées des vitraux sur un support de verre neuf, nettoyages chimiques drastiques des peintures de chevalet..., les exemples sont innombrables de ces « erreurs » dues à un excès de confiance dans les progrès de la science.

La recherche sur la conservation du patrimoine aujourd'hui

La conservation et la restauration ne prendront véritablement leurs titres de noblesse et leurs fondements



Exposition en partie haute de la cathédrale de Saint-Denis d'éprouvettes de pierre traitées et non traitées avec des produits hydrofuges, en vieillissement naturel (© LRMH).

scientifiques que dans la deuxième moitié du XX^e siècle avec les théoriciens de la restauration comme Cesare Brandi (*Teoria del restauro*, 1963) [14] et Paul Philippot. Ils ont formalisé les exigences fondamentales de la restauration « moderne » : stabilité, lisibilité et réversibilité, que la charte de Venise développera en 1964. À la même période, on verra ouvrir des laboratoires associés non plus seulement à de grands musées, mais à des ateliers de restauration, comme à l'Istituto centrale per il restauro à Rome, créé dès 1941, à l'Institut royal du patrimoine artistique de Bruxelles, fondé en 1962, à l'Institut canadien de conservation à partir de 1972, ou encore, en 1979, au Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege à Munich. Le rôle de ces nouveaux laboratoires au service de l'acte de restaurer est d'apporter au conservateur et au restaurateur, non plus seulement la meilleure connaissance historique et technique de l'œuvre, depuis sa conception originelle jusqu'à son état actuel, mais aussi une aide efficace au diagnostic des altérations et à la prescription. Ce soutien scientifique suppose à la fois la connaissance la plus fine possible des mécanismes d'altération et la meilleure maîtrise des méthodes, outils et produits utilisés. Il implique par conséquent de nombreuses recherches sur l'efficacité, la stabilité et la réversibilité des différents matériaux qui pourront être utilisés : tests d'efficacité et contrôle sur éprouvettes, essais de vieillissement simulé en enceinte et de vieillissement naturel sur site, accompagnés d'observations macroscopiques et microscopiques, de façon à proposer le produit le moins dommageable pour l'œuvre, celui qui en modifie le moins possible les propriétés et l'aspect, celui dont le vieillissement ne compromettra pas la stabilité de l'objet sur lequel il aura été appliqué. Cette recherche doit s'appuyer sur une déontologie forte où le respect de l'œuvre originale, aussi unique que l'être humain pour un chercheur en biologie, interdit l'expérimentation hasardeuse de techniques nouvelles insuffisamment éprouvées. Seule cette démarche peut prémunir les conservateurs de collections ou de monuments du cycle infernal des interventions successives, si dangereuses pour l'intégrité de l'œuvre.

On trouvera donc dans ce numéro, outre des travaux pointus sur la caractérisation des matériaux et des

techniques anciennes, d'autres recherches sur les mécanismes d'altération des œuvres et les moyens d'en ralentir les effets, appuyés sur une démarche que Pasteur avait déjà initiée en son temps. Mais qu'elles soient dédiées à la connaissance des œuvres du passé ou à leur bonne conservation, toutes les sciences invoquées sont appliquées, orientées dans le but de la transmission des œuvres du passé aux générations de demain, et l'on pourra conclure en prenant pour devise cette formule lapidaire de notre grand chimiste et biologiste amateur d'art : « *L'application pour but, mais une science exacte pour point d'appui.* »

Notes et références

- (1) ICCROM : Centre international d'études pour la conservation et la restauration des biens culturels, www.iccrom.org
- (2) Siccativité : aptitude d'une peinture à sécher rapidement.
- (3) Fluatation : traitement des parements de pierres calcaires ou de béton, consistant à obturer les pores par cristallisation de fluosilicates dans le but d'améliorer la résistance aux agents atmosphériques (www.editions-eyrolles.com/Dico).
- [1] *La vie mystérieuse des chefs-d'œuvre : la science au service de l'art*, galeries nationales du Grand Palais, 10 octobre 1980-5 janvier 1981, Paris, commissaire général : Madeleine Hours, assistée de Suzy Delbourgo, Sophie Descamps-Lequime, Christian Lahanay, Ministère de la culture et de la communication-Réunion des musées nationaux.
- [2] Mohen J.-P., *L'art et la science : l'esprit des chefs-d'œuvre*, Paris, Gallimard-Réunion des musées nationaux, 1998.
- [3] *Dictionnaire de l'Académie française*, 4^e, 5^e, 6^e et 8^e éditions, Paris, 1762, 1798, 1835, 1932.
- [4] Mohen J.-P., *Les sciences du patrimoine : identifier, conserver, restaurer*, Paris, Éditions Odile Jacob, 1999.
- [5] Pallot-Frossard I., La conservation du patrimoine bâti, *La science au présent 2003 : une année d'actualité scientifique et technique*, Paris, Encyclopædia Universalis, 2003, p. 242-256.
- [6] Torraca G., The scientist's role in historic preservation with particular reference to stone conservation, *Historical and philosophical issues in the conservation of cultural heritage*, N.S. Price, M.K. Talley Jr., A.M. Vaccaro (eds), Los Angeles, Getty Conservation Institute, 1996.
- [7] Bergeon S., Berducou M., Nyeberg P.M., La recherche en conservation-restauration : pour l'émergence d'une discipline, *Techné*, 1997, 6, p. 104.
- [8] Pasteur L., Notes pour des leçons de physique et de chimie appliquées aux Beaux-Arts, *Œuvres de Pasteur*, t. VII, *Mélanges scientifiques et littéraires*, Masson et Cie, Paris, 1939.
- [9] Mérimée J.F.L., *De la peinture à l'huile ou Des procédés matériels employés dans ce genre de peinture, depuis Hubert et Jean Van-Eyck jusqu'à nos jours*, Paris, Huzard, 1830, Fac-similé, Puteaux, EREC, 1981.
- [10] *Theophilii presbyterii et monachi, libri III seu Diversarum artium shedula : Théophile prêtre et moine ; essais sur divers arts*, publié par C. de l'Escalopier, Jacques Laget, Librairie des Arts et Métiers, Nogent-le-Roi, 1977.
- [11] Cennini C., *Il libro dell'arte : Le livre de l'art*, traduction critique, commentaires et notes par Déroche C., Berger-Levrault, Paris, 1991.
- [12] Vasari G., *Les vies des meilleurs peintres, sculpteurs et architectes*, traduction critique et édition commentée sous la direction de A. Chastel, Berger-Levrault, Paris, 1981.
- [13] Kuhlmann C.F., Silicatisation ou application des silicates alcalins solubles au durcissement des pierres poreuses, des ciments et des plâtrages, à la peinture, à l'impression, aux apprêts etc., extrait du *Deuxième mémoire*, p. 14-29, suivi du Rapport de la 10^e classe du jury international de l'exposition universelle des produits de l'industrie de 1855, p. 131-151, Librairie des Sociétés savantes, Paris, 1958.
- [14] Brandi C., *Théorie de la restauration*, traduit par Déroche C., Éditions du patrimoine, Paris, 2001.



Isabelle Pallot-Frossard

est conservateur général du patrimoine et directrice du Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques*.

* 29 rue de Paris, 77420 Champs-sur-Marne.
Courriel : isabelle.pallot-frossard@culture.gouv.fr

Le GdR ChimArt

Un réseau interdisciplinaire à l'interface de la chimie, de l'archéologie et du patrimoine culturel

Martine Regert

Le GdR ChimArt est un groupement de recherche co-financé par le CNRS et le Ministère de la Culture qui développe, structure et fédère des recherches à l'interface de la chimie, de l'archéologie et de la conservation-restauration.

Objets de musées et vestiges archéologiques représentent une mine d'informations exceptionnelle sur les modes de vie des populations du passé. Leur observation à différentes échelles suffit parfois à en percer les secrets. Mais lorsque l'on cherche à reconstituer des réseaux d'acquisition de matières premières, les étapes de fabrication de certains objets, leurs modes d'utilisation, leurs mécanismes d'altération ou encore les différents épisodes de restauration, il est primordial de pénétrer au cœur des matériaux pour aller chercher ces informations au niveau élémentaire, isotopique, moléculaire ou structural.

Au début des années 2000, les groupes de recherche gravitant autour de ces thématiques étaient dispersés sur tout le territoire national. Ils relevaient de disciplines diversifiées (chimie, sciences de la terre, archéologie, histoire de l'art) et d'institutions différentes (CNRS, Ministère de la Culture, Universités, CEA), sans toujours entretenir de liens scientifiques forts. Afin de structurer et dynamiser cette communauté scientifique, une trentaine de laboratoires ont décidé de s'associer au sein d'un groupement de recherche (GdR), cette structure étant particulièrement adaptée à des échanges interdisciplinaires. Uniquement financé par le Département Chimie du CNRS au moment de sa création, ce GdR a rapidement reçu le soutien du Ministère de la Culture. L'ampleur et l'intérêt des recherches menées ont débouché sur le renouvellement de ce réseau scientifique en 2004 pour une période de quatre ans.

À l'heure actuelle, c'est une trentaine de laboratoires rassemblant environ 80 personnes qui collaborent autour de thématiques bien définies concernant des matériaux particulièrement répandus sur les sites archéologiques et dans les musées, à savoir les métaux, les verres et les substances organiques. Physico-chimistes, archéologues, conservateurs et restaurateurs travaillent de conserve afin de comprendre la nature, la structure et le degré d'altération de certains matériaux, ouvrant la voie à une conservation optimale.

Si les premières années de fonctionnement du GdR ont permis de fédérer les recherches, il est maintenant tangible que ce GdR a fait émerger des pôles d'excellence dans le champ de la **chimie du patrimoine culturel**, en particulier grâce à une organisation unique et heuristique en Europe fondée sur une forte synergie entre les départements Chimie et Sciences humaines et sociales du CNRS et le Ministère de la Culture. Plusieurs équipes du GdR sont ainsi partie prenante ou coordonnent des programmes de recherche au niveau national ou européen, organisent des congrès



internationaux et diffusent les résultats de leurs recherches à l'échelle internationale en chimie analytique, en archéologie et dans le champ de la conservation-restauration. Un certain nombre d'articles de ce numéro spécial et du deuxième volume à suivre illustrent les résultats obtenus par différentes équipes ces dernières années, qu'il s'agisse des premières métallurgies, de l'altération et de la conservation des objets en fer ou en verre, de la caractérisation des matériaux organiques par des méthodologies originales en spectrométrie de masse et en protéomique, ou encore de l'utilisation de nouveaux polymères pour la conservation des bois gorgés d'eau. Toute l'originalité de ces recherches repose sur des développements et des stratégies analytiques spécifiques adaptés à la complexité des matériaux du patrimoine culturel, permettant d'appréhender les vestiges depuis leur aspect macroscopique jusqu'à l'échelle nanoscopique.

Terrain d'échanges entre les chercheurs mais aussi de formation de doctorants et post-doctorants, qui bénéficient à la fois de l'accès à un panel de techniques analytiques diversifiées et complémentaires et de compétences relevant de différents champs disciplinaires, le GdR ChimArt constitue un terreau fertile pour l'émergence et le développement de thématiques novatrices et performantes. C'est maintenant une plate-forme structurée qui devrait représenter un tremplin efficace pour que la communauté française devienne un partenaire recherché à l'échelle européenne.



• Contact : **Martine Regert**,
directrice du GdR ChimArt.

Courriel : martine.regert@culture.fr

Site Internet :

www.c2rmf.fr/pages/page_id18509_u112.htm

Pierres, mortiers et bétons

Introduction

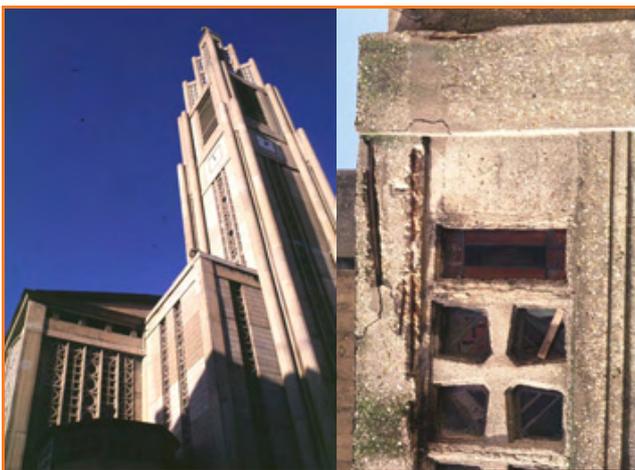
Isabelle Pallot-Frossard

Le matériau de construction le plus répandu en France est sans conteste la pierre (les pierres devrait-on dire), et essentiellement le calcaire. Nos plus grandes et belles cathédrales ont été édifiées avec ces matériaux divers, liés à la géologie du site lui-même, les carrières d'approvisionnement étant généralement très proches du monument. Ce beau et noble matériau a permis aux tailleurs de pierre, sculpteurs et maçons d'exprimer leurs talents avec une grande espérance de durabilité.

Cependant, la pierre n'est pas inaltérable, et les phénomènes de dégradation qu'elle subit lorsqu'elle est exposée aux agressions de l'environnement ont été largement étudiés par de nombreux laboratoires en France et en Europe depuis une trentaine d'années. Si les croûtes noires qui déparent son bel aspect en milieu urbain et les sels solubles qui compromettent sa cohésion et sa résistance mécanique ont été abondamment caractérisés, d'autres aspects ont été en revanche plus négligés, comme le comportement à long terme d'une association moins connue de matériaux que l'on appelle la « pierre armée », très utilisée depuis la construction médiévale jusqu'à l'époque moderne. Or ce mariage, un peu contre nature, aboutit à de graves désordres mécaniques et structurels lorsque les armatures

métalliques se corrodent et font éclater la pierre qui les entoure. C'est cet aspect particulier qui est traité dans l'article de Murielle Bach, Élisabeth Marie-Victoire *et al.*, complété par une étude de l'efficacité et de la durabilité des produits inhibiteurs de corrosion, qui pourraient apporter une solution de conservation intéressante.

Par ailleurs, il ne faudrait pas oublier que nos monuments historiques ne sont pas tous en pierre, et que depuis plus d'un siècle, c'est le béton qui peu à peu est devenu le matériau de construction le plus répandu, en raison de sa capacité à s'adapter à toutes les formes que l'imagination des architectes a voulu lui donner et de son faible coût. Or on protège de plus en plus, au titre des monuments historiques, des édifices du XX^e siècle construits en béton à des périodes où son caractère innovant n'avait pas encore été encadré par la normalisation. Les bétons employés par Eugène Freyssinet (les Halles du Boulingrin à Reims), Auguste Perret (l'église du Raincy), ou plus près de nous Le Corbusier (les cités radieuses de Marseille, Firminy, Briey), s'altèrent sous l'effet de la carbonatation, suivie de la corrosion des armatures métalliques qui les renforcent. Pour conserver au mieux la matière d'origine, sans purges, trop drastiques dans un monument patrimonial, de nouvelles techniques et de nouveaux produits sont apparus sur le marché, comme la réalcalinisation ou l'application d'inhibiteurs de corrosion. Peu étudiées, ces techniques devaient être validées par des laboratoires publics avant d'être appliquées sur le patrimoine ; les articles de Valérie L'Hostis *et al.* et d'Emmanuel Cailleux en collaboration avec Élisabeth Marie-Victoire, font le point sur l'avancée des recherches dans ce domaine.



Le Raincy (93), église Notre-Dame, par Auguste Perret, 1922-1923, vue générale de la façade ouest et détail du béton altéré, avec des épaufrures laissant apparaître les armatures (© LRMH).



Isabelle Pallot-Frossard

est conservateur général du patrimoine et directrice du Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques*.

* 29 rue de Paris, 77420 Champs-sur-Marne.
Courriel : isabelle.pallot-frossard@culture.gouv.fr

Prévention de l'altération de monuments historiques en pierre due à la corrosion d'armatures métalliques

Étude du comportement et de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion

Murielle Bach, Élisabeth Marie-Victoire, Françoise Fritz-Feugeas, Fabienne Farcas, Annick Texier et Alain Cornet

Résumé La corrosion des armatures métalliques utilisées pour le renforcement mécanique d'édifices ou sculptures en pierre peut induire d'importants éclats de pierre. Or dans le contexte des monuments historiques, il est important de préserver au mieux le matériau d'origine. Aussi est-il apparu intéressant de tester une nouvelle famille d'inhibiteurs de corrosion, initialement développés pour le traitement de la corrosion des aciers dans le béton. Dans un premier temps, l'efficacité de trois produits a été testée dans des solutions modèles. Puis leur impact a été évalué sur deux types de pierres calcaires. Il en ressort que l'efficacité de ces inhibiteurs de corrosion est limitée, et que certains produits induisent des modifications notables de porosité des pierres étudiées.

Mots-clés Fer, corrosion, monuments historiques, inhibiteurs de corrosion, pierre.

Abstract **Prevention of stone historical buildings decay due to the corrosion of metallic reinforcements: a study of the efficiency and secondary effects of migrating corrosion inhibitors**

The corrosion of metallic reinforcements used to strengthen buildings or sculptures made of stone can induce cracks and spalling in the surrounding stone. Within the context of historical buildings conservation, it is important to preserve a maximum of the original material. Therefore, it appeared interesting to test a new family of migrating corrosion inhibitors initially developed for reinforced concrete. In a first step, the efficiency of three products was evaluated in solutions simulating a reinforced stone. Then the potential impact of these products was evaluated on two types of calcareous stone. It emerges from this study that the efficiency of the tested products is limited and that some of them can induce changes in the porosity of the stones examined.

Keywords Iron, corrosion, historical buildings, migrating corrosion inhibitors, stone.

Depuis l'Antiquité, le métal, notamment sous forme d'agrafes, est utilisé pour le renforcement mécanique de maçonneries traditionnelles. Des goujons métalliques sont également souvent employés en restauration de sculpture. Lorsque ces armatures sont en métal ferreux et que les conditions sont favorables à la corrosion, des contraintes intenses sont générées dans la pierre du fait de l'augmentation de volume liée à la transformation du métal en oxydes. Ces contraintes finissent généralement par entraîner un éclatement de la pierre (*figure 1*). Les pertes de matière pouvant être significatives, il est apparu important, notamment dans le domaine des monuments historiques, de rechercher des solutions permettant de limiter ou de ralentir les processus de corrosion.

Dans ce contexte, une nouvelle gamme d'inhibiteurs de corrosion, initialement développée pour le traitement de la corrosion d'armatures en acier dans du béton [1-2], semblait intéressante à tester. L'application de ces produits à la pierre armée a été étudiée sous deux aspects : leur efficacité sur du fer pur (représentatif des métaux utilisés dans les maçonneries anciennes) et leur impact sur plusieurs pierres calcaires. La première étape de cette recherche a donc consisté à définir plus précisément le milieu environnant une

armature insérée dans une pierre calcaire et scellée soit au plâtre soit à la chaux, ce qui est la configuration la plus couramment rencontrée dans les monuments historiques. Deux solutions modèles ont ainsi été mises au point (M1 et



Figure 1 - Parc du château d'Haroué (Meurthe et Moselle) : exemple d'éléments métalliques oxydés rendus apparents par l'éclatement de la pierre.

M2), simulant le passage d'une eau de pluie au travers non seulement de la pierre, mais aussi du mortier de scellement. L'efficacité de trois inhibiteurs de corrosion (P1, P2 et P3) a alors été testée dans ces solutions. Un important développement bactérien ayant été observé lors d'essais réalisés en solution après trente jours, des analyses microbiologiques complémentaires ont été réalisées. Enfin, l'interaction inhibiteur/pierre a été étudiée sur deux types de pierre calcaire (Courville et Jaumont).

Produits testés et milieux d'étude

Au démarrage de l'étude, essentiellement trois inhibiteurs de corrosion (voir encadré) étaient distribués en France pour cette application spécifique au traitement de la corrosion dans les bétons armés (P1, P2 et P3). Les informations des fabricants sur la composition des produits étant parcellaires, une première série d'analyses a été réalisée par le Laboratoire Central des Ponts et Chaussées (LCPC) afin de déterminer plus précisément leur nature :

- P1 est un inhibiteur minéral, constitué de monofluorophosphate de sodium (MFP) à diluer dans l'eau ;
- P2 est un inhibiteur organique, constitué d'eau à 67 % et de solvants organiques (amines) ;
- P3 est un inhibiteur organo-minéral contenant 78 % de solvant, 20 % de phase organique (principalement des fonctions amines) et 2 % de phase minérale (constituée d'une fonction phosphate).

L'efficacité de ces produits a ensuite été évaluée par des tests électrochimiques en solution. Le parti des essais en solution a été choisi afin de limiter les paramètres pouvant perturber l'efficacité des produits (migration des inhibiteurs, quantité ayant migré...), mais aussi afin de quantifier cette efficacité. C'est pourquoi dans un premier temps, des solutions simulant l'environnement d'une armature scellée soit au plâtre soit à la chaux dans une pierre calcaire [3] ont été développées. Une eau de pluie a été reconstituée artificiellement, à partir d'analyses environnementales dans la région de Strasbourg, avant d'être mise en contact

Les inhibiteurs de corrosion

Un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui, ajouté en faible concentration au milieu corrosif, doit ralentir ou stopper le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu [12]. D'une manière générale ses fonctions essentielles doivent être :

- d'abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique ;
- d'être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants ;
- d'être stable aux températures d'utilisation ;
- d'être efficace à faible concentration ;
- d'être compatible avec les normes de non-toxicité.

Les inhibiteurs de corrosion peuvent agir suivant différents mécanismes, soit par adsorption à la surface du métal, soit par renforcement de la couche d'oxyde. Si l'on considère la composition chimique de ces produits, il existe deux grandes classes : les inhibiteurs de nature organique et les inhibiteurs minéraux. L'efficacité d'un inhibiteur s'exprime le plus souvent par le coefficient ou taux d'inhibition τ :

$$\tau = \frac{V_{\text{sans}} - V_{\text{avec}}}{V_{\text{sans}}}$$

où V_{sans} est la vitesse de corrosion sans inhibiteur et V_{avec} , la vitesse de corrosion avec inhibiteur.

prolongé avec une pierre calcaire, puis avec des mortiers de chaux et de plâtre. Deux milieux d'essais ont ainsi été mis au point :

- le milieu M1, enrichi en calcium, correspondant à un scellement dans un mortier de chaux carbonaté ;
- et le milieu M2, enrichi en calcium et en sulfate, correspondant à un scellement au plâtre.

Les inhibiteurs ont alors été ajoutés à ces deux milieux et les solutions ont été de nouveau analysées. Ainsi, il a été constaté qu'après ajout de P1, le calcium de la solution M2 précipitait sous forme de calcite (carbonate de calcium) [4]. Le MFP, constituant principal de P1, n'a pas réagi avec les ions présents en solution, mais il s'est hydrolysé dans le temps (20 % d'hydrolyse après quatre mois).

Après ajout de P2, les concentrations des différents ions présents initialement en solution n'ont pas été modifiées [5].

Après ajout de P3, les phosphates contenus dans la phase minérale de P3 réagissent avec le calcium des solutions pour former des apatites (phosphate de calcium) [6]. Dans le milieu M1, le calcium est entièrement consommé par cette réaction. Dans le milieu M2, plus riche en calcium, les phosphates ont tous précipité et ne peuvent plus participer à l'inhibition.

Résultats des essais en solution

L'efficacité des inhibiteurs a été évaluée par des mesures électrochimiques dans les solutions d'étude précédemment décrites. Les taux d'inhibition ont été déterminés grâce à l'évaluation des vitesses de corrosion (voir encadré).

Des observations en microscopie électronique à balayage (MEB) et des analyses par rayons X (diffraction des rayons X, fluorescence X, microanalyse en dispersion d'énergie couplée à la microscopie) ont ensuite permis de caractériser la nature des dépôts formés et d'appréhender les mécanismes d'inhibition des trois produits.

Enfin, l'action de l'inhibiteur sur la surface du métal a été visualisée par des observations au MEB et des mesures de profilométrie optique en trois dimensions (3D) sur les échantillons décapés.

Résultats des essais électrochimiques dans les solutions M1 et M2

Les premiers essais dans les deux solutions modèles, sans inhibiteur, montrent que le fer se corrode de manière généralisée à une vitesse de 0,1 mm/an dans le milieu M1 et de 0,25 mm/an dans le milieu M2.

Résultats des essais électrochimiques 24 h après ajout des inhibiteurs

Après 24 heures d'immersion en présence d'oxygène dans les milieux sans sulfates (M1), à partir d'une concentration en inhibiteur de 1,2 L/m³, le degré d'inhibition est supérieur à 90 % pour les trois produits. Pour le milieu enrichi en sulfate (M2), lorsque la concentration atteint 4 L/m³ dans la solution, le degré d'inhibition est de 96 % pour P1, 77 % pour P2 et 65 % pour P3 [4].

Après 24 heures d'immersion en milieu désaéré, P2 n'inhibe la corrosion dans aucun des deux milieux (M1, M2) [4]. Par contre, dans le milieu M1 sans sulfate contenant P1 ou P3, à partir d'une concentration de 1,2 L/m³, les deux inhibiteurs conduisent à un degré d'inhibition supérieur à 90 %. Enfin, dans le milieu contenant des sulfates (M2),

lorsque la concentration atteint 4 L/m^3 dans la solution, le degré d'inhibition n'est que de 37 % pour P1 et P3.

Résultats des essais électrochimiques 30 jours après ajout des inhibiteurs

Après 30 jours d'immersion, seul le produit P1 présente un degré d'inhibition supérieur à 90 %, quels que soient le milieu et les conditions d'aération. Les vitesses de corrosion sont inférieures à $0,01 \text{ mm/an}$ et la corrosion du fer peut être considérée comme négligeable [7-8]. P1 agit en créant une couche de conversion par formation d'un composé insoluble entre les oxydes de fer, les phosphates et/ou les fluorophosphates [9]. Les ions calcium renforcent cette couche de passivation (figure 2). Il est cependant à noter que l'ajout de l'inhibiteur dans le milieu contenant des sulfates a induit la formation d'un biofilm sur les échantillons (figure 3). Pour les inhibiteurs P2 et P3, après 30 jours, les vitesses de corrosion restent supérieures à $0,05 \text{ mm/an}$ dans tous les cas. Les taux d'inhibition obtenus ne sont pas suffisants. Bien que sur 24 heures en présence d'oxygène, P2 réduise significativement la corrosion par adsorption de la phase organique à la surface du métal, son efficacité à 30 jours et en milieu désaéré n'a pas été démontrée, les échantillons étant recouverts d'oxydes.

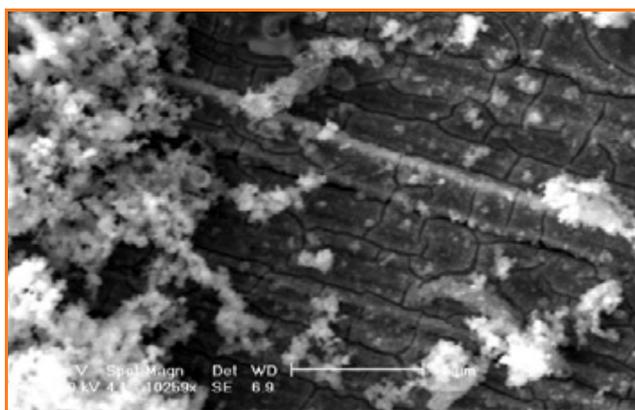


Figure 2 - Détails de la couche inhibitrice formée sur le fer entre les oxydes de fer et les constituants de l'inhibiteur après 30 jours d'immersion dans le milieu M2 contenant l'inhibiteur P1.



Figure 3 - Détails du biofilm formé sur la surface du fer après 30 jours d'immersion dans le milieu M2 contenant l'inhibiteur P1.

Dans le milieu M1 contenant P3, les phosphates forment une couche de conversion, un composé insoluble étant généré par une réaction entre les oxydes de fer et les phosphates. Les ions calcium qui précipitent avec les phosphates renforcent cette couche de passivation.

En milieu aéré, le film passif est protecteur : les différents oxydes de fer à la surface du métal forment une matrice de structure cubique dans laquelle s'incorporent des phosphates de fer (figure 4). La teneur en oxygène dissous dans la solution a une incidence sur la structure du film passif. Ainsi, l'absence d'oxygène modifie la structure de la première couche d'oxydes en contact avec le métal et favorise la formation de vivianite (phosphate de calcium) (figure 5).

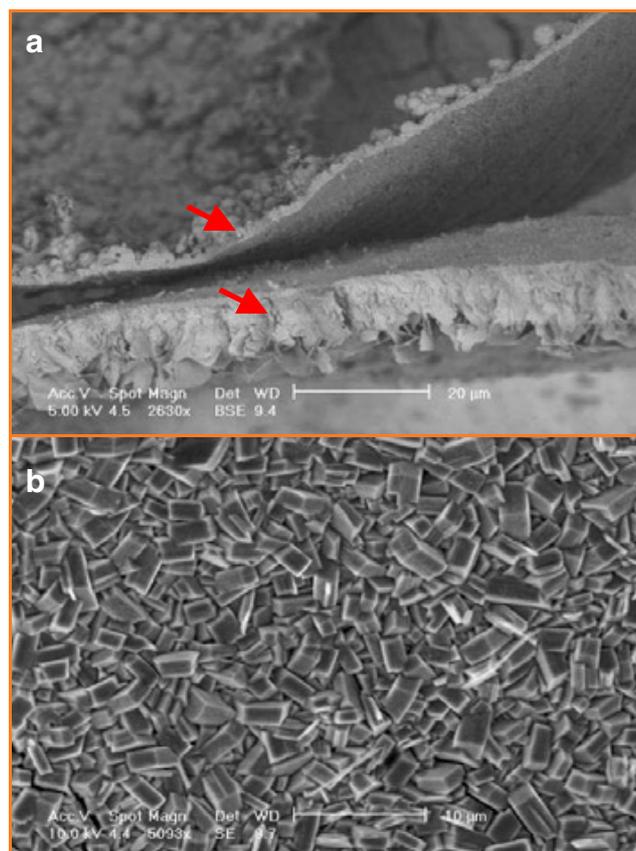


Figure 4 - Détails de la couche inhibitrice formée à la surface du fer après 30 jours d'immersion dans le milieu M1 aéré contenant l'inhibiteur P3.

a) Vue de la couche inhibitrice sur la tranche (deux épaisseurs) ; b) Vue de la couche inhibitrice côté métal, structure cubique.

Le rôle inhibiteur de la phase organique de P3 n'a pas été mis en évidence et aucun composé organique n'a pu être identifié à la surface du métal.

Dans le milieu M2, les phosphates ayant tous précipité avec le calcium de la solution, ils ne peuvent plus participer à l'inhibition. Après 30 jours d'immersion, les échantillons sont recouverts d'oxydes de fer, et l'inhibiteur n'a plus aucune efficacité.

Par ailleurs, une acidification des solutions a été constatée. Elle est certainement liée à un développement bactérien qui pourrait être à l'origine de la dégradation dans le temps de l'effet protecteur de la couche observée.

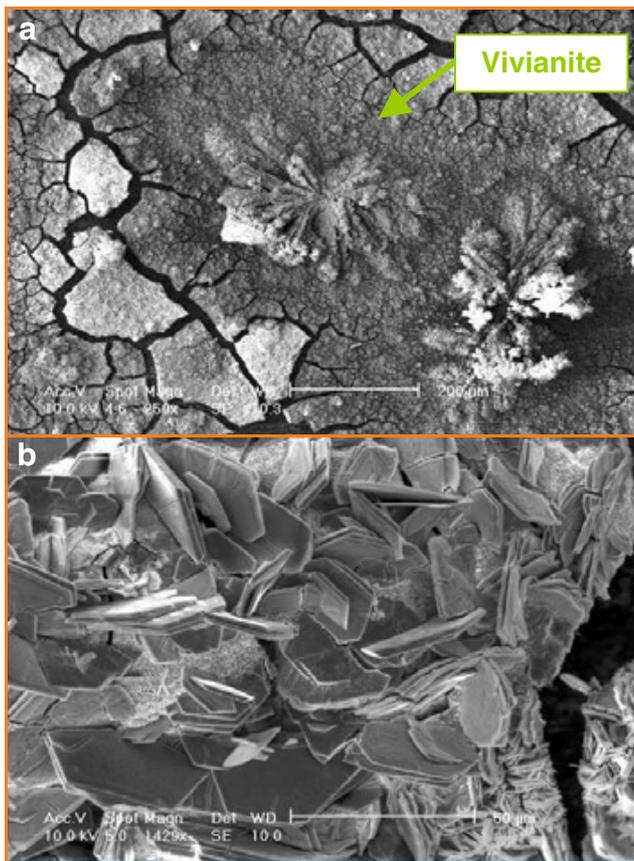


Figure 5 - Analyse des dépôts inhibiteurs sur le fer après 30 jours d'immersion dans le milieu M1 contenant l'inhibiteur P3 à 2 L/m³ en milieu désaéré. Mise en évidence de la modification de la structure du film inhibiteur en milieu désaéré.

Vue d'ensemble a) de la couche inhibitrice et des cristaux de vivianite ; b) de la couche inhibitrice côté métal.

Étude du développement bactérien

La présence de P3 dans les milieux d'études a clairement favorisé le développement d'un biofilm à la surface du métal. Suite à ces observations, une recherche de bactéries sulfato-réductrices (BSR) et thiosulfato-réductrices (BTR) a été réalisée. Ces analyses microbiologiques ont permis de constater que si les solutions sans inhibiteur ne contiennent pas ou très peu de bactéries, l'addition des trois inhibiteurs favorise le développement bactérien.

Ainsi, dans les solutions contenant P1, des bactéries BTR se sont développées, alors que dans les solutions contenant P2 et P3, c'est une importante quantité de bactéries à la fois BSR et BTR qui a été constatée. Les inhibiteurs testés contiennent des phosphates et/ou des composés organiques utilisables dans le métabolisme bactérien. Ces importants développements bactériens pourraient être à l'origine de la dégradation dans le temps des fonctions inhibitrices de P2 et P3 et pourraient conditionner le fonctionnement de P1 à plus long terme [10]. Il faut cependant noter que le développement bactérien, constaté notamment dans les

solutions contenant P2 et P3, a été certainement plus important qu'il ne le serait *in situ*, où les conditions d'aération et les concentrations utilisées seraient différentes.

Étude de l'interaction inhibiteurs/pierre

Les inhibiteurs testés dans cette étude sont prévus pour être pulvérisés sur la surface de béton à traiter. Dans le cadre d'une application à de la pierre armée, deux solutions avaient été envisagées :

- une pulvérisation à la surface de la pierre dans le cas de faibles enrobages,
- et une injection par les joints pour de plus fortes épaisseurs de pierre.

Or dans le cas d'une application directe sur la pierre et dans le contexte particulier de la conservation des monuments historiques, le traitement ne devait pas dégrader la pierre, aussi bien fonctionnellement qu'esthétiquement. Par ailleurs, l'efficacité de l'inhibiteur est conditionnée par la concentration en produit atteignant l'armature. C'est pourquoi les mécanismes de pénétration des inhibiteurs ainsi que leur compatibilité avec deux pierres calcaire (Calcaire de Courville et de Jaumont) ont été étudiés. Des modifications de structure ont été mises en évidence pour les deux types de pierre, qu'elles soient imbibées ou simplement imprégnées avec les inhibiteurs.

Dans le cas des échantillons imbibés, les observations au microscope électronique à balayage ont montré la formation d'une croûte fine écaillée pour l'inhibiteur P1, d'un film fin pour P2, et de nombreux cristaux de phosphate de calcium pour P3, modifiant ainsi la taille des pores et leur connectivité (figure 6).

Ces néoformations n'ont pas été observées pour les échantillons imprégnés, mais des mesures de porosités à l'eau et au mercure ont mis en évidence une diminution de la porosité et une modification du réseau capillaire [11].

Conclusion

De nombreuses pierres armées se dégradent du fait de la corrosion de leurs renforcements métalliques. Certaines

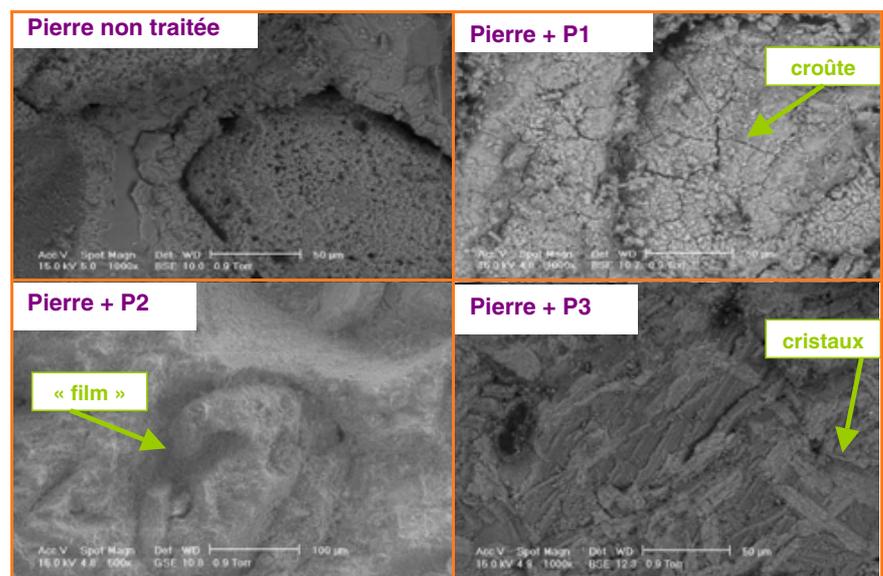


Figure 6 - Micrographies électroniques des surfaces de la pierre de Jaumont avant et après imbibition par les inhibiteurs. Mise en évidence des modifications de surface.

pertes de matière, notamment dans le cas de sculptures armées, peuvent nuire gravement à l'intégrité de l'œuvre. Il était donc nécessaire de rechercher des solutions permettant de stopper ou au moins de limiter ces processus de corrosion.

Dans ce cadre, trois inhibiteurs de corrosion initialement développés pour traiter la corrosion d'armatures en acier dans des bétons anciens ont été étudiés pour une application à l'inhibition de la corrosion d'inserts métalliques en fer pur scellés soit au plâtre soit à la chaux, dans une maçonnerie de pierre calcaire.

Les essais électrochimiques, réalisés dans des solutions modèles spécifiquement développées, ont montré les limites d'efficacité de ces inhibiteurs. La caractérisation des couches inhibitrices formées sur le métal dans chacun des milieux a également permis de comprendre les processus d'inhibition.

Ainsi, le taux d'oxygène dissous comme le pH des solutions conditionnent fortement la fonction inhibitrice des trois produits. À long terme et dans l'ensemble des milieux d'étude, seul le produit P1 conduit à un taux d'inhibition suffisant, par formation d'une couche de conversion. Une attention particulière doit cependant être portée à la préparation de ce produit, une hydrolyse importante de son composant principal (MFP) pouvant modifier aussi bien son comportement inhibiteur que sa capacité à migrer dans une pierre calcaire.

Il est également important de noter que dans le milieu M2, simulant un scellement au plâtre dans une pierre calcaire, des quantités importantes de produits ont été nécessaires pour obtenir une inhibition (4 L/m^3). Or le principe même des inhibiteurs de corrosion est de ralentir significativement la corrosion, en étant appliqués en faible concentration dans un milieu donné. Ce type de solution ne semble donc pas adapté au milieu M2.

Par ailleurs, il a été constaté que la présence des trois produits favorisait le développement bactérien qui pourrait avoir un impact sur l'action inhibitrice à long terme.

Enfin, l'étude de l'impact des inhibiteurs sur deux types de pierres calcaires a mis en évidence des modifications du réseau poreux des deux pierres et la formation de phosphates de calcium pour deux des trois produits.

S'il semble donc difficile de traiter la corrosion d'un élément métallique scellé dans du plâtre, vu l'agressivité de ce milieu, les inhibiteurs de corrosion restent une piste intéressante pour le traitement d'armatures enrobées dans des mortiers de chaux. Cependant, des produits plus stables dans le temps devront être recherchés, et une technique d'application permettant de limiter le contact avec la pierre environnante devra être mise au point.

Références

- [1] Raharinaivo A., Bouzanne M., Malric B., Influence of concrete ageing on the effectiveness of monofluorophosphate for mitigating the corrosion on embedded steel, *Proceedings Conference Eurocorr'97*, Trondheim, Norvège, 1997, p. 585.
- [2] Joiret S., Hugot-Le Goff A., Guilbaud J.P., Raharinaivo A., Passivation mechanism of steel under cathodic protection in medium simulating concrete, *Corrosion of Reinforcement in Concrete Construction*, C.L. Page, P. Bamforth, J.W. Figg (eds), SCI Publications, 1996, p. 415-421.
- [3] Bach M., Texier A., Broll N., Cornet A., How to prevent the degradation of stone monuments: corrosion inhibition of steel reinforcement, International workshop urban heritage and building maintenance IV, Zürich, Suisse, 31 août 2000, Maintenance and restrengthening of materials and structures, *Stone & Stonework*, 2000, p. 43-53.
- [4] Bach M., Inhibition de la corrosion des armatures métalliques dans les maçonneries anciennes, Thèse de l'Université Louis Pasteur, 2002.
- [5] Bach M., Feugeas F., Farcas F., Marie-Victoire E., Cornet A., Electrochemical evaluation of an organic corrosion inhibitor to prevent decay in stone monument, *Int. Journal for Restoration*, 2004, 10(4), p. 367.
- [6] Bach M., Feugeas F., Farcas F., Dupont I., Marie-Victoire E., Cornet A., Influence bactérienne sur le comportement et l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion organo-minéral pour des structures métalliques en fer pur, *Matériaux et Techniques*, 2005, 93 (Hors série), p. 99.
- [7] Andrade C., Alonso C., *Constructions and Building Materials*, 2001, n° 15, p. 141.
- [8] Andrade C., Progress Report 1994-1997, *Materials and Structure*, 1998, n° 31, p. 153.
- [9] Bach M., Feugeas F., Texier A., Geraud Y., Dupont I., Cornet A., Prevention against stone monuments decay due to corrosion of metal reinforcement, 6th International symposium on the Conservation of monuments in the Mediterranean Basin, 7-10 avril 2004, Lisbonne, Portugal.
- [10] Bach M., Feugeas F., Marie-Victoire E., Broll N., Cornet A., Étude de l'action d'un inhibiteur de corrosion à la surface du fer. Influence du milieu bactérien, *Matériaux et Techniques*, 2002, n° 7-8, vol. 90, p. 19.
- [11] RILEM-UNESCO, Altération et protection des monuments en pierre, Essai-Test n° I.1 et II.6, 1978.
- [12] Fiaud C., Inhibiteurs de corrosion, *Techniques de l'Ingénieur, Traité de métallurgie*, 1990, M160.



M. Bach



F. Fritz-Feugeas



A. Cornet

Murielle Bach et **Françoise Fritz-Feugeas** sont maîtres de conférences, et **Alain Cornet** est professeur des universités, responsable du Laboratoire d'ingénierie des surfaces (LISS), au Laboratoire de génie de la conception (LEGCO) de l'INSA de Strasbourg¹.

Élisabeth Marie-Victoire et **Annick Texier** sont ingénieurs de recherche du Ministère de la Culture et de la Communication au Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques, respectivement au Pôle Béton et au Pôle Métal².

Fabienne Farcas est chargée de recherche au Laboratoire Central des Ponts et Chaussées³.

¹ Institut National des Sciences Appliquées, LGECO, 24 boulevard de la Victoire, 67000 Strasbourg.

Courriels : murielle.bach@insa-strasbourg.fr,
francoise.feugeas@insa-strasbourg.fr,
alain.cornet@insa-strasbourg.fr

² LRMH, 29 rue de Paris, 77420 Champs-sur-Marne.
Courriels : elisabeth.marie-victoire@culture.gouv.fr,
annick.texier@culture.gouv.fr

³ LCPC, 58 boulevard Lefebvre, 75732 Paris Cedex 15.
Courriel : fabienne.farcas@lcpcc.fr

Du Palais des Papes en Avignon au château d'eau Perret à Saclay

Les monuments historiques pour la compréhension du comportement à long terme de l'interface métal/béton

Valérie L'Hostis, Philippe Dillmann, Walter-John Chitty, Alain Millard et Régis Faquin

Résumé

La corrosion des armatures est l'une des principales causes de fissuration du béton et de dégradation des structures en béton armé placées en condition atmosphérique. La durée de vie de nombreux bâtiments en béton armé (génie civil, infrastructures du nucléaire, ponts, monuments historiques...) dépend de l'interaction entre les matériaux métalliques et cimentaires. En particulier, les monuments historiques contiennent depuis l'époque romaine de grandes quantités de fer (30 tonnes dans le donjon du château de Vincennes, 100 tonnes dans le Palais des Papes en Avignon) qui jouent un rôle dans la tenue mécanique des édifices. Il est donc nécessaire de déterminer l'état de dégradation des objets métalliques subissant la corrosion et de prédire le comportement dans le temps de ces objets. Le présent article montre comment l'analyse fine des interfaces métal/matériaux cimentaires relevées dans un corpus de monuments historiques permet d'appréhender les mécanismes de corrosion et de les modéliser. De plus, les données de vitesses et de produits de corrosion peuvent être utilisées comme données d'entrée d'un modèle d'endommagement mécanique macroscopique du béton subissant la corrosion des aciers, et le faciès de fissuration d'une zone du bâtiment peut ainsi être prédit.

Mots-clés

Corrosion, béton, liant, fissuration, performances à long terme.

Abstract

From the Palais des Papes in Avignon to the "Château d'eau Perret" at Saclay: study of historical monuments to understand the long term behaviour on metal/concrete interface

Corrosion of reinforcement is one of the major causes of concrete cracking and degradation of reinforced concrete structures in atmospheric environments. The life time of several reinforced concrete buildings (civil engineering, nuclear infrastructures, bridges, historical monuments...) depends on the interaction between metallic and cementitious materials. For instance, historical monuments contain an important quantity of iron since the roman period (30 tons for the dungeon of the "Château de Vincennes", 100 tons for the Palais des Papes in Avignon), and play a role in the mechanical behaviour of the building. It is then necessary to determine the degradation state of metallic objects submitted to corrosion and to predict their behaviour with time. In this context, this paper shows how analysis of the metal/cementitious materials interface from a corpus of historical monuments allows to understand the corrosion mechanisms and to model them. Moreover, corrosion rates and products that are characterized can be used as input data for a macroscopic mechanical damage model of reinforced concrete submitted to corrosion of steels. This model is able to predict the cracking pattern of the monument.

Keywords

Corrosion, concrete, binder, cracking, long-term performance.

Le béton est l'un des matériaux de structure le plus utilisé dans l'industrie et le génie civil en particulier. Son utilisation est couplée la plupart du temps à celle d'armatures en acier doux pour former des structures composites en béton armé. Dans ces structures, le béton assure la résistance à la compression et la protection des aciers qui, eux, reprennent les efforts de traction et limitent la fissuration, tout en donnant de la ductilité à l'élément composite.

La durée de vie de nombreux bâtiments en béton armé (génie civil, infrastructures du nucléaire, ponts, monuments historiques...) dépend de l'interaction entre les matériaux métalliques et cimentaires. Ceci est également vrai pour des bâtiments plus anciens où ce n'est plus le béton qui entoure le métal mais d'autres liants hydrauliques ou aériens tels le

mortier de chaux ou le plâtre. Or depuis l'Antiquité, les monuments historiques contiennent de grandes quantités de fer. Plus particulièrement, des recherches récentes ont montré que pendant le bas Moyen-Âge, ce métal avait été massivement employé pour la construction de certains bâtiments (*figure 1A*) (30 tonnes dans le donjon du château de Vincennes (*figure 1A*), 100 tonnes dans le Palais des Papes en Avignon) et jouait un rôle dans la tenue mécanique du bâtiment [1-3]. À l'époque moderne, avec l'apparition du procédé indirect, cette utilisation ne fera que s'accroître (*figure 1B*). Un exemple emblématique est le Panthéon de Soufflot, entièrement soutenu par une armature en fer.

Pour les structures les plus récentes, l'acier faiblement allié est utilisé comme matériau pour les armatures du béton car celui-ci se corrode très lentement lorsque l'enrobage de

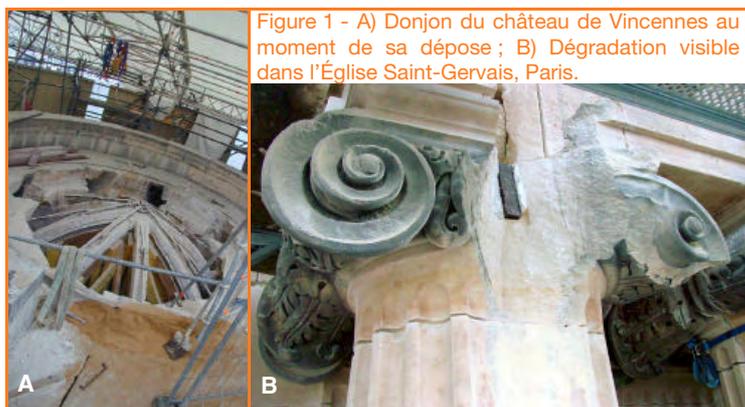


Figure 1 - A) Donjon du château de Vincennes au moment de sa dépose ; B) Dégradation visible dans l'Église Saint-Gervais, Paris.

béton n'est pas dégradé. Dans ces conditions de pH élevé, l'acier est à l'état passif [4-5]. Malheureusement, le béton est un matériau poreux, susceptible d'interagir avec le milieu extérieur. En particulier, le dioxyde de carbone de l'atmosphère entraîne une altération du béton, appelée carbonatation, qui modifie ses propriétés physique et chimique, entraînant notamment la baisse du pH de la solution interstitielle jusqu'à des valeurs voisines de 8.

Une autre modification survenant fréquemment dans les bétons est la diffusion de chlorures provenant d'un environnement marin par exemple. Dans ce milieu poreux altéré, les armatures en acier peuvent subir l'étape de dépassivation, conduisant à une corrosion dont la cinétique peut être très élevée. C'est alors la période dite de « corrosion à l'état actif ». À l'échelle locale, la formation d'une couche d'oxydes plus volumineux que l'acier initial sera alors susceptible de provoquer la fissuration, voire un éclatement du béton d'enrobage. À l'échelle de la structure, la perte de section importante de l'armature pourra entraîner une perte de la capacité portante de l'ouvrage. L'évolution de la dégradation d'une structure en béton armé peut être schématisée selon la figure 2 [6]. Dans le cas de monuments historiques datant de plus de cent ans, le matériau cimentaire (mortier de chaux, plâtre, pierre...) peut parfois présenter des propriétés physico-chimiques entraînant un état actif de corrosion dès l'introduction de l'acier dans le matériau.

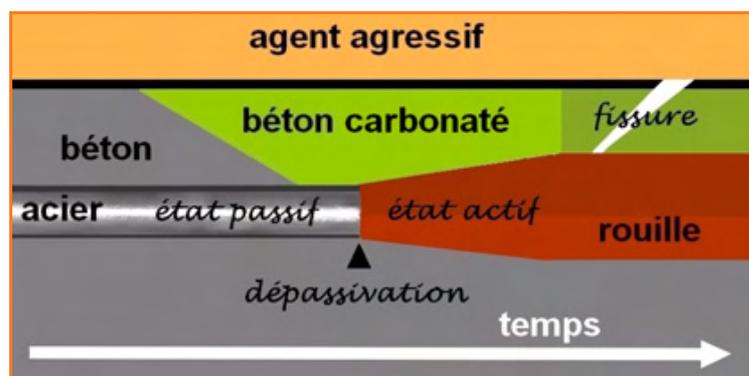


Figure 2 - Représentation schématique de l'évolution de l'interface métal/béton durant le processus de corrosion des armatures [6].

De façon générale, la dégradation mécanique d'un ouvrage de génie civil en béton armé ou d'un monument historique renforcé subissant la corrosion de ses aciers ou de ses fers influence à la fois son aptitude au service (dans le cas de la fissuration) et sa sécurité structurale (en

influençant sa capacité portante). À titre d'exemple, dans le cas d'un monument historique, la corrosion des armatures peut altérer son esthétique (figure 1B), mais également conditionner la sécurité des visiteurs. Un autre exemple peut être cité dans le contexte des applications spécifiques au nucléaire, pour lesquelles le béton est très largement utilisé aussi bien sur les centres de production électronucléaire (tour d'aéroréfrigérant, enceintes de confinement) que dans l'aval du cycle du combustible pour le stockage ou l'entreposage des déchets nucléaires. Pour toutes ces applications, il est nécessaire de connaître et de prévoir les évolutions physiques et chimiques dans le temps de ces systèmes afin de prévenir tout risque délétère lié à la dégradation des ouvrages. Dans ce contexte, le programme de recherche CIMETAL a été développé par le Commissariat à l'Énergie Atomique dans le but d'étudier les interactions entre les matériaux CIMentaires et METALLiques et de les modéliser sur le long terme (séculaire) en milieu insaturé, en prenant en compte *in fine* le couplage chimie-transport-mécanique.

Cet article présente la démarche qui a été adoptée dans le cadre du programme CIMETAL. Nous montrerons en particulier comment l'analyse fine des interfaces métal/matériaux cimentaires relevées dans un corpus de monuments historiques permet d'appréhender les mécanismes de corrosion et de les modéliser. De plus, les données de vitesses et de produits de corrosion peuvent être utilisées comme données d'entrée d'un modèle d'endommagement mécanique macroscopique du béton subissant la corrosion des aciers, et le faciès de fissuration d'une zone du bâtiment peut ainsi être prédit.

Caractérisation du faciès de corrosion à long terme de fers anciens noyés dans des liants issus de monuments historiques

Afin de prendre connaissance des faciès de corrosion à long terme d'objets en béton armé, les échantillons étudiés sont des fers anciens noyés dans des liants issus de monuments historiques âgés de 50 à 600 ans (figure 3).

Une caractérisation fine de l'interface métal/matériau cimentaire est menée à l'aide de nombreuses techniques analytiques telles que la microscopie optique, la spectrométrie à dispersion d'énergie couplée à la microscopie électronique à balayage, la porosimétrie par

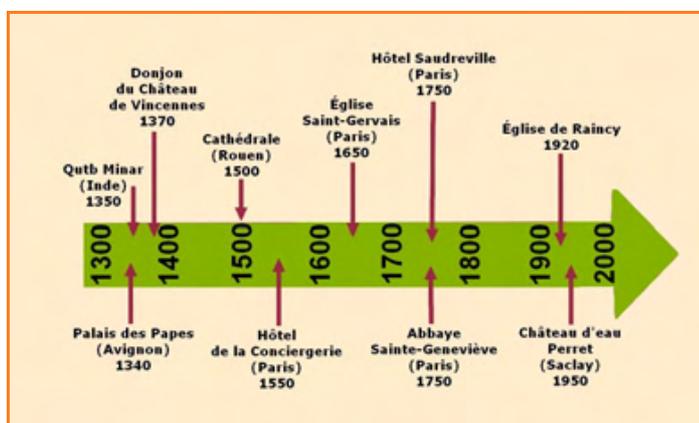


Figure 3 - Liste et caractéristiques des échantillons du corpus.

intrusion de mercure, la microspectroscopie Raman, la diffraction et la microdiffraction de rayons X [7].

Quels que soient l'âge et la provenance des échantillons, la nature des fers (microstructure, inclusions) et des liants (morphologie, porosité, composition chimique), le faciès de corrosion à long terme est toujours semblable : substrat métallique, couche de produits « denses », « milieu transformé » et liant (figure 4) :

- Le métal est de structure hétérogène, contenant des inclusions ;
- La couche de produits denses est principalement constituée d'oxydes et d'oxyhydroxydes de fer ;
- Le milieu transformé est la zone dans laquelle le fer a diffusé dans le liant ancien ;
- Le liant est la zone dans laquelle la diffusion du fer n'est pas décelable.

Une variation importante de l'épaisseur de la couche de produits denses est notable (de 0,8 à 3 mm) sur le pourtour de l'échantillon considéré. Dans tous les échantillons étudiés, les mêmes phases sont présentes : une matrice de goethite (oxyhydroxyde de fer, α -FeOOH) contenant des marbrures de magnétite et/ou de maghémite. La matrice peut éventuellement contenir d'autres oxyhydroxydes comme la lépidocrocite γ -FeOOH ou bien l'akaganéite β -FeOOH pouvant renfermer quelques pourcents de chlore.

Par ailleurs, les analyses quantitatives fines permettent d'établir des profils de concentration en fer dans l'ensemble du système. Les mesures d'épaisseur couplées à une correction de densité locale permettent d'estimer la vitesse moyenne de corrosion [7], qui correspond à la vitesse de perte d'épaisseur de fer par unité de temps. Les vitesses calculées sont toutes inférieures à $8 \mu\text{m}/\text{an}$ (figure 5).

Cette première partie de l'article illustre la démarche qui a été adoptée afin d'appréhender les mécanismes de corrosion à long terme. La caractérisation de ces faciès de corrosion est la base d'un modèle opérationnel développé au CEA [8-9], basé sur le comportement de l'oxygène (diffusion,

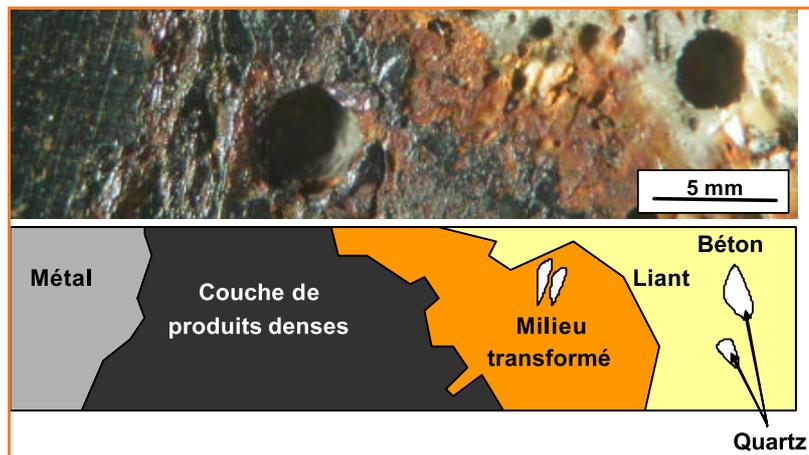


Figure 4 - Macrographie d'un échantillon de fer ancien noyé dans un matériau cimentaire (Palais des Papes, Avignon, 660 ans) et représentation schématique de l'interface métal/matériau cimentaire.

réduction) dans le système en fonction du degré de saturation de l'enrobage cimentaire. Le modèle ainsi proposé permet d'estimer l'épaisseur de produits de corrosion formés en fonction de l'âge de l'objet. De plus, les objets anciens permettent d'accéder à des systèmes de couches épaisses (couches de produits de corrosion millimétriques) qui autorisent des essais de caractérisation de ces couches (propriétés de diffusion, essais de localisation de la réduction électrochimique de l'oxygène) [10].

Les résultats issus de ces études apportent des informations directement utilisables pour la modélisation des conséquences mécaniques de la corrosion des aciers sur le béton d'enrobage. En particulier, les vitesses de corrosion moyennes estimées précédemment et la nature des produits de corrosion identifiés à l'interface métal/liant sont des données d'entrée d'un modèle d'endommagement mécanique macroscopique du béton armé subissant la corrosion des aciers.

Modélisation de l'endommagement mécanique du béton dû à la corrosion des aciers

Les déformations imposées par l'augmentation de volume des produits de corrosion à l'interface métal/béton entraînent la fissuration de l'enrobage. La modélisation de cet effet passe d'une part par la description de la cinétique de ces déformations, et d'autre part par leur influence sur le comportement mécanique du composite : acier, couche corrodée, béton. Dans ce cadre, le modèle d'endommagement mécanique CORDOBA (CORrosion et enDOmmagement du Béton Armé) est développé⁽¹⁾ [11]. Ce modèle d'endommagement – dit de Mazars – considère l'endommagement du béton en fonction de la croissance d'éléments de contact entre le béton et l'acier (de dimensions constantes), représentant la croissance de la couche de produits de corrosion durant la phase de corrosion à l'état actif. Les données d'entrée permettant de définir la croissance de ces éléments de contact sont la cinétique de corrosion en fonction du temps et la nature des produits de corrosion présents à l'interface. Cet outil permet de prédire les faciès de fissuration d'objets en béton armé ainsi que les cinétiques d'apparition de ces fissures [12-13]. Dans un premier temps, il a été

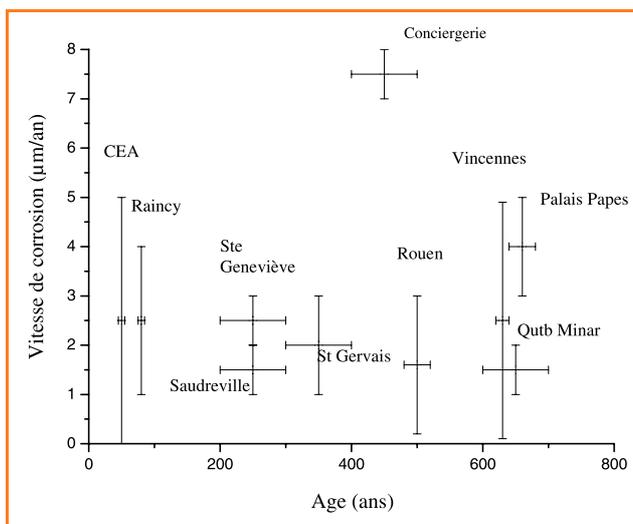


Figure 5 - Vitesses de corrosion moyennes estimées à partir des profils de concentration en fer dans les couches observées autour du métal corrodé, en fonction de l'âge des échantillons.

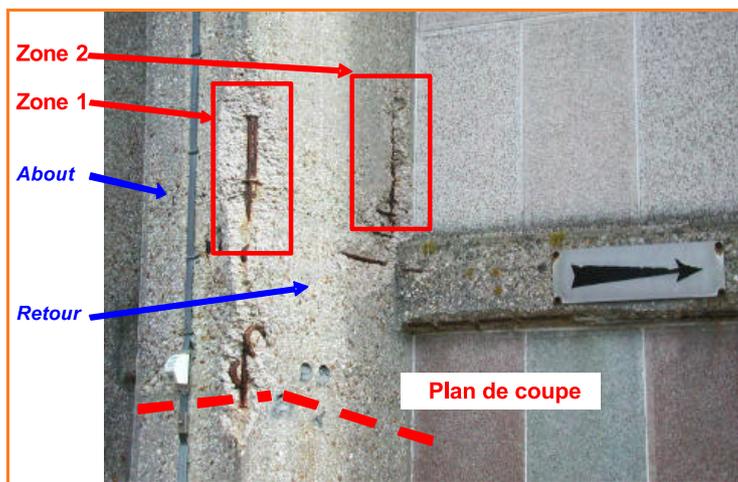


Figure 6 - Photographie de la zone du château d'eau Perret de Saclay choisie pour le calcul d'endommagement et présentation du plan de coupe utilisé pour le maillage.

validé sur des échantillons de laboratoire [14-15]. L'étape suivante est sa validation sur une structure réelle, comme le montre l'exemple qui suit.

Le château d'eau Perret de Saclay présentait des dommages dus à la corrosion des armatures de la structure, qui avaient entraîné des fissures dans le béton et des épaufrures⁽²⁾ (figure 6). Ces dommages remettant en question la sécurité des piétons, l'ouvrage a été rénové en 2004. Avant sa rénovation, il a été possible de prendre note des dégradations visibles et d'utiliser ces données pour un exercice de validation du modèle CORDOBA. Les zones d'études qui ont été choisies sont présentées figure 6 (pilier du château d'eau), où l'on peut voir en particulier une épaufrure notée « zone 1 » au coin constitué par le retour et l'about du pilier, et une épaufrure notée « zone 2 » au coin constitué par le retour et le fût du château d'eau. Les autres zones ne présentent pas de faciès de fissuration significatif. L'objectif du calcul est donc de reproduire ces deux épaufrures.

Pour cela, une « coupe » transversale du pilier a été réalisée afin de représenter au mieux des faciès de fissuration susceptibles d'apparaître (voir le plan de coupe présenté sur la figure 6). Cette coupe a servi de base à la constitution d'un maillage pour les calculs (figure 7). De plus, en considérant que le pilier est symétrique, seule la moitié de la section a été considérée afin de réduire les calculs.

Le maillage étant mis au point, il reste à fournir au modèle CORDOBA des données d'entrée en termes de vitesse de corrosion et de nature de produits de corrosion. Pour cela, lors de la rénovation du château d'eau Perret de Saclay, il a été possible de prélever des carottes contenant du béton et de l'acier. L'analyse de l'interface a été réalisée (voir précédemment) et a permis de connaître la nature des produits de corrosion la constituant (goéthite principalement, quatre fois plus volumineux que le fer initial [16]) et l'épaisseur de la couche de corrosion après cinquante ans (entre 20 et 100 μm).

Ces données sont utilisées afin de déterminer la croissance des éléments de contact placés dans la modélisation entre l'acier et le béton. Ainsi, la cartographie d'endommagement calculée est présentée sur la figure 8A. La figure 8B représente une schématisation des faciès de fissuration réellement rencontrés sur le pilier.

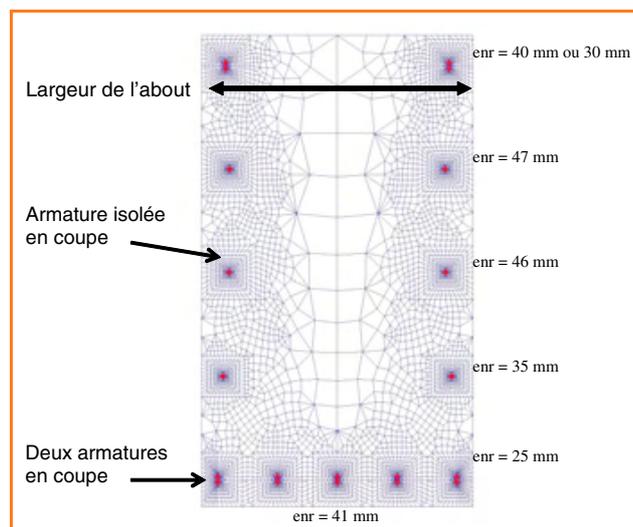


Figure 7 - Présentation du maillage mis au point pour les calculs compte tenu de la géométrie de la zone étudiée (enr : épaisseur d'enrobage).

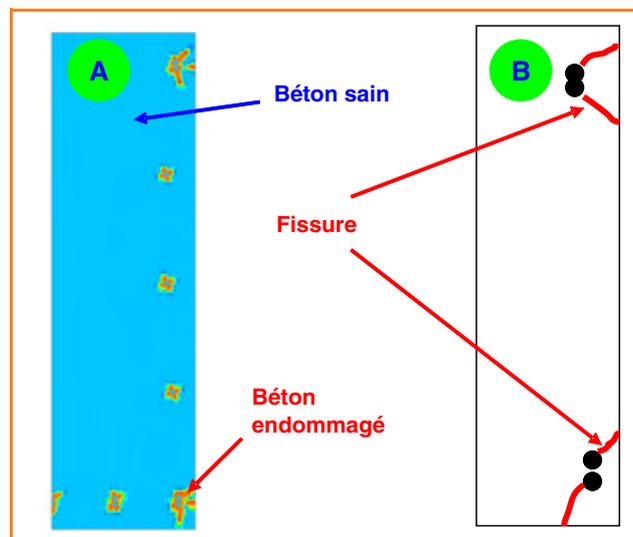


Figure 8 - A) Cartographie d'endommagement calculée à l'aide de CORDOBA (le béton « sain » est représenté en bleu, le béton endommagé en rouge) ; B) Schéma des faciès réels de fissuration.

Les faciès de fissuration calculés reproduisent les deux épaufrures observées sur l'ouvrage. Il faut toutefois signaler que de nombreux paramètres géométriques influencent le faciès de fissuration (épaisseur d'enrobage, quantité et diamètre des aciers...) et que certains d'entre eux ont été supputés pour les présents calculs. Il est nécessaire de connaître précisément ces paramètres ainsi que les caractéristiques mécaniques des éléments entrant dans la modélisation (béton, acier, produits de corrosion) afin de proposer une modélisation plus fiable du système. De plus, lors de la campagne de prélèvement des échantillons, il n'avait pas été possible de déterminer l'avancée du front de carbonatation dans le béton. Ainsi, la durée de la phase passive de corrosion (voir figure 1) n'a pas été déterminée. Il n'est donc pas possible de tenter de valider le modèle en termes de temps d'apparition des faciès de fissuration dans ce cas précis.

Conclusions

La caractérisation de l'interface métal/liant ancien d'objets issus de monuments historiques permet de prendre connaissance du système de corrosion à long terme de structures en béton armé et liants anciens. Les informations issues de cette caractérisation ont servi de données d'entrée pour modéliser l'endommagement mécanique du château d'eau Perret de Saclay. Les résultats de la modélisation sont en cohérence avec les faciès de fissuration réellement observés sur le site. La modélisation pourra être affinée en connaissant les caractéristiques géométriques exactes du bâtiment, et les caractéristiques mécaniques des matériaux entrant en jeu. Ces travaux donneront lieu à des développements importants, à la fois dans le domaine du génie civil et nucléaire et dans celui de la protection et conservation des monuments historiques. Ils illustrent parfaitement l'intérêt et la complémentarité que peuvent avoir les études en laboratoire, la modélisation numérique et l'observation des systèmes de corrosion anciens.

Remerciements

Ce travail est réalisé dans le cadre du programme CIMETAL du CEA et financé par le CEA, EDF et l'ANDRA. Les auteurs remercient Élisabeth Marie-Victoire et Annick Texier du Laboratoire de recherche des monuments historiques pour leur avoir permis de bénéficier d'échantillons issus de monuments historiques, ainsi que Ludovic Bellot-Gurlet pour les analyses μ -Raman.

Note et références

- (1) CORDOBA est implanté dans le code éléments finis CAST3M du CEA.
- (2) *Épaufrure* : éclat de pierre enlevé d'un bloc par accident.
- [1] Taupin J.-L., *Monumental*, **1996**, 13, p. 18.
- [2] Dillmann P., Bernardi P., Fluzin P., *Archaeometallurgy in Europe*, Milan, **2003**, p. 199.
- [3] Amoudruz F., Chapelot J., Clement S., *Les éléments métalliques (fer et plomb) dans l'architecture du donjon du château de Vincennes - Étude préliminaire*, Vincennes, Rapport scientifique 18, Équipe de recherche sur le château de Vincennes et la banlieue est, **1997**.
- [4] Huet B., L'Hostis V., Miserque F., Idrissi H., Electrochemical behaviour of mild steel in concrete: influence of pH and carbonate content of concrete pore solution, *Electrochimica Acta*, **2005**, 51(1), p. 172.
- [5] Mac Donald D.D., Roberts B., The cyclic voltammetry of carbon steel in concentrated sodium hydroxide solution, *Electrochimica Acta*, **1978**, 23, p. 781.
- [6] Tuutti K., *Corrosion of Steel in Concrete*, Swedish Cement and Concrete Research Institute, **1982**.
- [7] Chitty W.J., Dillmann P., L'Hostis V., Lombard C., Long term corrosion resistance of metallic reinforcements in concretes – A study of corrosion mechanisms based on archaeological artefacts, *Corrosion Science*, **2005**, 47(6), p. 1555.
- [8] Huet B., L'Hostis V., Santarini G., Feron D., Idrissi H., Steel corrosion in concrete: determinist modeling of cathodic reaction as a function of water saturation degree, *Corrosion Science*, **2007**, 49, p. 1918.
- [9] Chitty W.J., Étude d'analogues archéologiques pour la prévision de la corrosion pluriséculaire des armatures de béton armé : caractérisation, mécanismes et modélisation, thèse de l'Université de Technologie de Compiègne, **2006**.
- [10] Chitty W.J., Berger P., Dillmann P., L'Hostis V., Beranger G., Contribution of archaeological analogues to the comprehension of long term corrosion

- of concrete reinforcements, Proceedings of the NUCPERF 2006 workshop, Cadarache, France, 27-30 mars 2006, *Journal de Physique IV*, **2006**, 136, p. 295.
- [11] Verpeaux P., Millard A., Charras T., Combescure A., A modern approach of computer codes for structural analysis, *Proceedings SMIRT conference*, Los Angeles, **1989**.
 - [12] L'Hostis V., Millard A., Vincent L., Lachaize T., Modelling the cracking of a reinforced concrete structure submitted to corrosion of steels – Consequences on the global safety of the structure, *Proceedings of the international symposium Contribution of materials investigations to improve the safety and performance of LWRs*, Abbaye de Fontevraud, 18-22 sept. **2006**.
 - [13] L'Hostis V., Millard A., Chitty W.J., Dillmann P., Modeling the cracking of a reinforced concrete structure submitted to corrosion of steels – Use of archaeological analogues as field experience, *Proceedings of the EuroCorr 2005 conference*, Lisbonne, Portugal, 4-8 sept. **2005**.
 - [14] Nguyen Q.T., Millard A., Care S., L'Hostis V., Berthaud Y., Fracture of concrete due to corrosion, Proceedings of the NUCPERF 2006 Workshop, Cadarache, France, 27-30 mars 2006, *Journal de Physique IV*, **2006**, 136, p. 109.
 - [15] Millard A., L'Hostis V., Beddiar K., Berthaud Y., Care S., Modelling the cracking of a reinforced concrete structure submitted to corrosion of steels – First validation of a damage model based on experimental tests, *Proceedings of the OECD/NEA/CSNI-RILEM workshop on use and performance of concrete in NPP fuel cycle facilities*, Madrid, Espagne, 15-16 mars **2004**.
 - [16] Liu Y., Weyers R.E., Modelling the time-to-corrosion cracking in chloride contaminated reinforced concrete structures, *ACI Materials Journal*, **1998**, 95(6), p. 675.



V. L'Hostis



W.-J. Chitty



P. Dillmann



A. Millard

Valérie L'Hostis

est ingénieur de recherche CEA au Laboratoire d'étude du comportement des bétons et argiles, CEA Saclay¹.

Philippe Dillmann

est chargé de recherche CNRS au Laboratoire Pierre Süe du CEA Saclay² et à l'Institut de Recherche sur les Archéomatériaux (UMR 5060) de Belfort.

Walter-John Chitty

est doctorant au Laboratoire Pierre Süe, CEA Saclay².

Alain Millard

est ingénieur de recherche au CEA Saclay³.

Régis Faquin

est stagiaire du CUST Clermont-Ferrand au CEA Saclay³.

¹ DEN/DANS/DPC/SCCME/LECBA, Bât. 158, CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex.

Courriel : valerie.lhostis@cea.fr

² DSM/DRECAM/LPS, bât. 637, CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex.

Courriels : philippe.dillmann@cea.fr, walter-john.chitty@wanadoo.fr

³ DEN/DANS/DM2S/SEMT/LM2S, bât. 607, CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex.

Courriel : alain.millard@cea.fr

L'Actualité Chimique vous invite à visiter son site web

Retrouvez la revue dès maintenant sur <http://www.lactualitechimique.org>

Découvrez les sciences chimiques à l'interface des sciences de la vie et de la physique.

Consultez les brèves et archives en ligne.

La réalcalinisation, une nouvelle technique de conservation des monuments historiques en béton armé

Évaluation de l'efficacité, de la durabilité et de l'innocuité des traitements

Emmanuel Cailleux et Élisabeth Marie-Victoire

Résumé Les phénomènes de corrosion des armatures provoqués à la suite d'une carbonatation des hydrates du ciment sont l'une des principales causes d'altération des monuments historiques construits en béton armé. Dans ce cadre, s'ils montraient leur efficacité et si les traitements étaient réalisés suffisamment tôt, les traitements de réalcalinisation présenteraient l'avantage de limiter les traditionnels processus de purge et de ragréage, permettant ainsi de conserver les bétons anciens. Dans le but d'évaluer l'efficacité mais aussi la durabilité et l'impact de ces traitements, plusieurs séries d'essais ont été menées sur des échantillons de bétons anciens de compositions différentes, issus de trois édifices protégés au titre des monuments historiques. Au cours des deux ans qui ont suivi l'application des réalcalinisations, les traitements ont été caractérisés au moyen de différentes techniques analytiques.

Mots-clés Corrosion, béton armé, traitement électrochimique, réalcalinisation, monument historique.

Abstract **Assessment of the application of realkalisation treatments for the preservation of historical monuments made of reinforced concrete**

The corrosion of steel rebars by carbonation process is one of the main sources of decay of historical monuments made of reinforced concrete. If their efficiency was established, the electrochemical realkalisation treatments used for the restoration of such structures could be attractive to limit concrete removal and patch repair processes. In order to investigate the efficiency of these treatments and also their durability and impact on concrete, several tests were performed on ancient concrete samples with different compositions coming from three historical monuments. During the two years following the application of the realkalisations, the treatments were characterised by several analytical techniques.

Keywords Corrosion, reinforced concrete, electrochemical treatment, realkalisation, historical building.

La construction des premières structures en béton armé date de la seconde moitié du XIX^e siècle. À cette époque, la composition globale de ce « nouveau » matériau était déjà très proche de celle d'un béton actuel : une matrice de ciment assurant la cohésion d'un squelette constitué de sable et de granulats, à laquelle des armatures métalliques (barres, treillis...) étaient ajoutées pour assurer une résistance mécanique en traction (*figure 1*) [1]. Toutefois, à cette époque, leur formulation et leur mise en œuvre étaient souvent empiriques et, au cours du temps, plusieurs altérations (ou pathologies) se sont développées sur les édifices anciens. Parmi celles-ci, les plus courantes sont les fissurations et les écaillages, apparaissant à la suite d'une corrosion des armatures métalliques liée à une réaction de carbonatation du béton [2].

Ce processus de carbonatation concerne tous les bétons et correspond à une évolution naturelle du matériau. Il s'agit d'une transformation plus ou moins rapide des composés hydratés de ciment sous l'effet d'une réaction avec le dioxyde de carbone de l'air qui s'accompagne d'une importante variation de pH [3]. En effet, après sa mise en œuvre, le pH du béton est généralement compris entre 12 et 14. À ces valeurs très basiques, les armatures sont dans un

état dit « passif », pour lequel une couche d'oxydes très stable se forme à leur surface et les protège. Au cours du temps, le dioxyde de carbone dissous dans l'eau réagit avec les différents éléments du ciment : c'est le processus de carbonatation. Ce phénomène progresse depuis la surface extérieure vers l'intérieur du matériau. Outre les modifications microstructurales qu'il produit, il génère également une décroissance importante du pH qui se stabilise autour de 8-9. À ces valeurs, la couche de passivation protégeant les aciers n'est plus stable. Le film passif se détruit progressivement et la réaction de corrosion peut alors se développer en présence d'une humidité suffisante. Les croissances d'oxydes autour des armatures résultant de ces réactions génèrent des contraintes importantes qui peuvent conduire à des fissurations ou à des ruptures du béton d'enrobage (formation d'épaufrures) (*figure 1*). Ces phénomènes sont d'autant plus rapides et significatifs que les profondeurs d'enrobage des aciers sont faibles.

Lorsque l'on est confronté à de telles altérations, les techniques de réparation traditionnelles consistent, le plus souvent, à éliminer mécaniquement le béton altéré, puis à protéger les armatures au moyen d'un produit de passivation

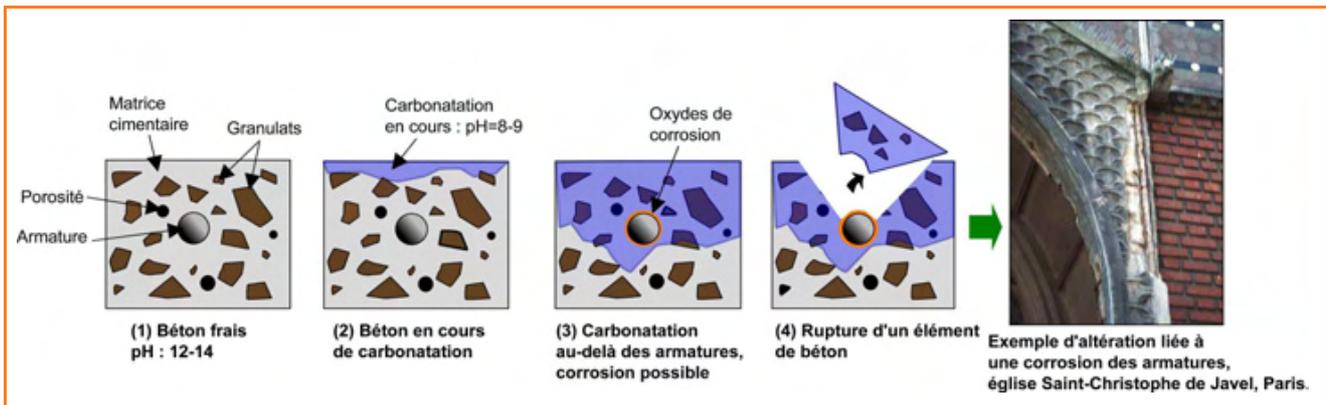


Figure 1 - Mécanisme d'altération du béton lié à un processus de corrosion des armatures induit par une carbonatation du béton.

et enfin à appliquer un produit de réparation [4]. Ces techniques traditionnelles ne sont pas préventives. Elles nécessitent des éliminations (purges) importantes de béton afin de dégager totalement les armatures corrodées et de ne pas laisser côte à côte des zones de corrosion active et des zones passives. Par ailleurs et spécialement pour les édifices anciens, des problèmes de compatibilité mécanique et esthétique peuvent également apparaître lors de l'utilisation de ces produits. Récemment, de nouvelles solutions de réparation, telles que les traitements de réalcalinisation, sont apparues sur le marché français. Ces techniques électrochimiques ont pour objectif d'accroître le pH du béton carbonaté autour des armatures en utilisant le passage d'un

courant électrique au travers des aciers et la migration d'une solution alcaline depuis la surface externe du béton vers les armatures [5-6] (voir encadré). Ces traitements sont à la fois préventifs vis-à-vis du phénomène d'épaufures et curatifs vis-à-vis de la carbonatation. S'ils montraient leur efficacité, ils constitueraient donc une alternative très intéressante aux réparations traditionnelles très invasives, notamment dans le cadre de la restauration d'édifices anciens protégés au titre des monuments historiques.

Actuellement, les principaux mécanismes pouvant être mis en œuvre au cours des traitements de réalcalinisation (migration de l'électrolyte alcalin et réaction d'électrolyse de l'eau) ont été identifiés. Les influences des principaux

Les traitements de réalcalinisation

La réalcalinisation est une méthode électrochimique ayant pour objectif de traiter la corrosion des armatures liée à une carbonatation du béton. En Europe, cette technique a été développée et commercialisée en Norvège à la fin des années 80. L'objectif de ce traitement est d'accroître l'alcalinité du béton autour des armatures afin qu'un film de protection « passif » puisse se reformer autour des aciers. Lors de son application, un treillis métallique est fixé temporairement à la surface du béton. Celui-ci est ensuite recouvert d'une pâte électrolytique, habituellement constituée de fibres cellulosiques, qui est à son tour imbibée d'une solution alcaline. Les électrolytes généralement utilisés sont à base de carbonate de sodium (Na_2CO_3) ou de carbonate de potassium (K_2CO_3) [7, 15].

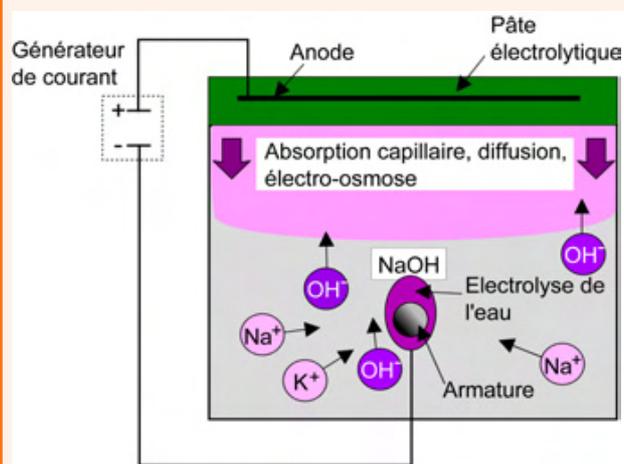


Schéma de principe du traitement de réalcalinisation par courant imposé [5].

La réalcalinisation met en œuvre simultanément deux phénomènes :

- **La migration**, dans le béton, de la solution alcaline appliquée en surface de la zone à traiter. Sa pénétration peut se faire par absorption capillaire, par diffusion ou encore par électro-osmose, c'est-à-dire sous l'effet d'un champ électrique. Simultanément, un déplacement des ions alcalins déjà présents dans le béton peut aussi être observé (phénomène d'électromigration). Ainsi, les ions négatifs (OH^-) sont déplacés vers la surface du béton et les ions positifs (Na^+ ...) sont attirés vers les armatures.

- **Une réaction d'électrolyse de l'eau** au niveau des armatures, permettant de générer des ions OH^- autour des aciers. La formation des OH^- permet de former un anneau de réalcalinisation qui se développe radialement autour des armatures. Cette réaction est obtenue par une polarisation des aciers : le potentiel de l'acier est artificiellement déplacé à une valeur d'environ $-1\,000$ mV (par rapport à une électrode de référence au sulfate de cuivre) au moyen du passage d'un courant électrique. Deux techniques peuvent alors être distinguées : par courant imposé et par anode sacrificielle. La première utilise un générateur de courant connecté aux armatures [8]. Pour la seconde, le courant est apporté par la consommation progressive d'une anode sacrificielle (habituellement en alliage d'aluminium) placée en surface du béton.

La durée d'un traitement peut s'étendre de quelques jours à plusieurs semaines [8]. Un projet de norme européenne concernant la réalcalinisation prévoit que ce traitement devrait être terminé lorsqu'une charge totale de $200\text{ A}\cdot\text{h}/\text{m}^2$ a été délivrée [16]. Il recommande également de ne pas dépasser un seuil de densité de courant de $4\text{ A}/\text{m}^2$ sous peine de voir apparaître des endommagements du béton ou des interfaces armature/béton. À la fin du traitement, les armatures, le treillis et le générateur de courant sont déconnectés. Le treillis métallique et la pâte électrolytique sont déposés. La surface de béton est nettoyée. Un mortier ou une peinture peuvent parfois être appliqués afin de limiter les phénomènes de recarbonatation.

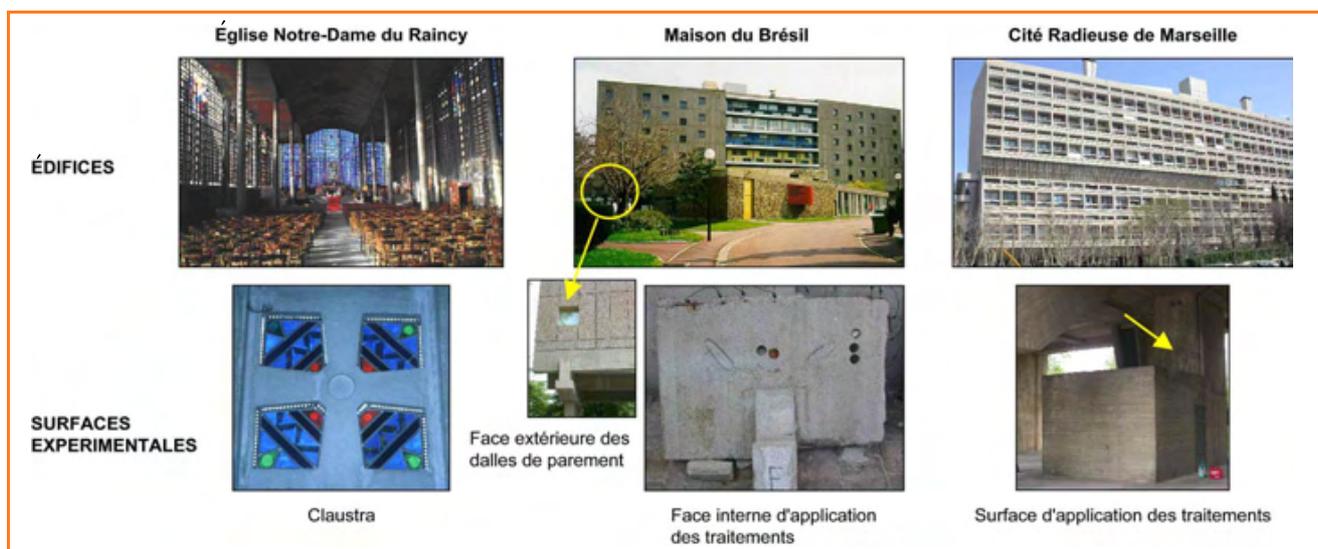


Figure 2 - Édifices et zones d'essais.

paramètres du traitement (résistivité du béton, densité de courant, concentration en alcalins...) sont également assez bien définies, bien que l'amplitude de certains phénomènes reste encore à évaluer de façon plus approfondie, notamment concernant la pénétration de l'électrolyte alcalin [5, 7-10]. En contrepartie, peu d'études concernent la durabilité des traitements. Les évolutions des ions hydroxydes dans le temps, la sensibilité au phénomène de lessivage (sous l'effet des eaux de pluies), l'influence de la composition du béton (notamment pour des ciments contenant des laitiers⁽¹⁾ ou des fumées de silice) ou encore la vitesse de recarbonatation n'ont été que très peu évaluées [7, 11-13]. Enfin, plusieurs effets secondaires ont été mis en évidence au cours de précédents travaux. Il s'agit principalement d'un endommagement du béton sous l'effet de densités de courant trop élevées et de la formation de composés expansifs issus d'une réaction (dite « alcali-granulat ») s'établissant entre les alcalins présents dans le béton et la silice de certains granulats dits « potentiellement réactifs » (PR) ou « potentiellement réactifs à effet de pessimum » (PRP) [6-9]. Les granulats PRP présentent une réactivité très importante et contiennent une teneur en silice réactive supérieure à une concentration critique dite « teneur pessimale ».

Afin de pouvoir répondre à ces questions, deux programmes de recherche de trois ans ont été menés au sein du Cercle des Partenaires du Patrimoine depuis 1999 sur la conservation des bétons anciens. Au cours de ces études, deux techniques de réalcalinisation ont été testées : l'une utilisant un courant imposé et l'autre basée sur la consommation d'une anode sacrificielle. Les traitements ont été appliqués sur des éléments de béton armé de compositions différentes, provenant de trois édifices anciens protégés au titre des monuments historiques. Plusieurs techniques analytiques ont été utilisées afin de caractériser l'efficacité, la durabilité et l'impact de ces traitements. Un suivi dans le temps sur une période de deux ans a aussi été mené.

Application des traitements

Édifices et surfaces d'expérimentation

Les traitements de réalcalinisation ont été appliqués sur des éléments de béton armé issus de trois édifices (figure 2) :

- Des claustras de l'église Notre-Dame du Raincy (93) de dimensions 60 x 60 x 8 cm³. Construite entre 1922 et 1923 par les frères Perret, cette église se caractérise par l'utilisation, entre les piliers porteurs, de claustras de remplissage utilisant la répétition de cinq formes géométriques simples. En raison d'altérations liées à la corrosion des armatures, la plupart de ces claustras ont été remplacés entre 1994 et 1996.

- Des dalles de parement d'environ 1 m² issues de la Maison du Brésil à la Cité Universitaire de Paris. Cet édifice construit entre 1957 et 1959 par Le Corbusier a été fermé en 1995 ; une phase de restauration s'étalant de 1999 à 2000 a permis sa réouverture. Au cours de cette phase, la majorité des panneaux de parement a été remplacée à l'identique.

- Une zone d'essai d'environ 1 m² localisée sur la façade ouest de la Cité Radieuse de Marseille. Ce bâtiment construit par Le Corbusier entre 1947 et 1951 est une œuvre clé de l'histoire de l'architecture française du XX^e siècle. En raison de nombreuses altérations du béton, une phase de restauration de l'édifice a débuté en 2004.

Pour tous ces bâtiments, les diagnostics menés avant restauration ont conclu à des altérations liées à une corrosion des armatures induite par la carbonatation. Les principales caractéristiques physico-chimiques et microstructurales des bétons sont regroupées dans le *tableau I*.

L'application des traitements

Les réalcalinisations ont été réalisées par les sociétés commercialisant les traitements. Les paramètres d'application sont donnés dans le *tableau II*. La *figure 3* montre la mise en œuvre de techniques par courant imposé et anode sacrificielle sur les dalles de parement issues de la Maison du Brésil.

Protocole d'évaluation

Les traitements de réalcalinisation ont été caractérisés au moyen de différentes techniques usuelles de diagnostic du génie civil : pulvérisation d'indicateur coloré, cartographie de potentiel, analyse par fluorescence X, observations au microscope électronique à balayage (MEB) et analyse au spectromètre à dispersion d'énergie (EDS). Ces tests avaient

Tableau I - Principales caractéristiques des bétons des différents sites.

Édifice	Porosité accessible à l'eau (%)	Nature du liant	Réactivité des granulats par rapport à l'alcali réaction
Église du Raincy	~ 16	Ciment Portland	Potentiellement réactifs
Maison du Brésil	~ 17	Ciment Portland, ajouts de laitiers et cendres volantes	Potentiellement réactifs
Cité Radieuse	Entre 18 et 24	Ciment Portland	Réactivité peu probable

Tableau II - Paramètres des traitements et récapitulatif des évolutions de pH.

Surfaces expérimentales et traitements	Durée (j)	Anode	Électrolyte	Densité de courant (A/m ²)	Charge totale (A.h/m ²)	Virage de la phénolphtaléine	
						Juste après traitement	Deux ans après
Église du Raincy							
Courant imposé	11	Alliage de titane	K ₂ CO ₃	-	-	oui	-
Anode sacrificielle	52	Alliage d'aluminium	Na ₂ CO ₃	-	0,095-0,115	non	-
Maison du Brésil							
Courant imposé	6	Alliage de titane	K ₂ CO ₃	6,25	775	oui	non
Anode sacrificielle	29	Alliage d'aluminium	Na ₂ CO ₃	0,22	156	oui	non
Cité Radieuse							
Courant imposé	9	Alliage de titane	K ₂ CO ₃	1	219	oui	oui

pour principaux objectifs d'évaluer les variations de pH des bétons, de vérifier la migration de l'électrolyte alcalin ainsi que son possible lessivage sous l'effet de la pluie, d'estimer l'activité de corrosion des armatures et notamment une éventuelle repassivation des aciers, et enfin d'identifier la formation éventuelle de nouveaux composés pathogènes. Afin de pouvoir comparer les résultats obtenus sur les bétons réalcalinisés, des éléments témoins, non traités, ont été caractérisés parallèlement.

Résultats

Aspect visuel

Après traitement, un « jaunissement » assez important a été constaté en surface des bétons de la Maison du Brésil et de la Cité Radieuse. Des tests complémentaires, menés uniquement à partir de la pâte électrolytique, tendraient à montrer que son contact prolongé avec le béton pourrait être responsable de ce phénomène. Ce « jaunissement », qui est

toujours visible deux ans après traitement, pourrait se révéler problématique dans le cadre de la conservation de monuments historiques.

L'apparition d'efflorescences⁽²⁾ blanches a également été observée dans tous les cas. Elles peuvent être liées soit à des excédents de solution électrolytique, soit à des cristallisations de sulfate de sodium, comme cela a été constaté pour la dalle de la Maison du Brésil traitée par anode sacrificielle. Dans ce dernier cas, il est probable qu'elles résultent d'une réaction entre des cristallisations superficielles de gypse liées à une pollution urbaine et la solution électrolytique alcaline.

Évolutions de pH et migration des alcalins

Les variations de pH au sein du béton sont généralement estimées par pulvérisation d'un indicateur coloré, la phénolphtaléine, sur une fracture fraîche. Cet indicateur reste incolore pour des pH inférieurs à 9, correspondant à un béton carbonaté, et vire au rose pour des pH supérieurs à 10, correspondant à des bétons non carbonatés.

Juste après réalcalinisation, une coloration rose de la phénolphtaléine a été observée autour des armatures pour tous les essais, à l'exception du traitement par anode sacrificielle appliqué sur les claustras de l'église du Raincy (tableau II). Ce phénomène indique un accroissement du pH et, par conséquent, un effet positif des traitements. Dans le cas de l'application qui n'a pas fonctionné, le manque d'efficacité pourrait être lié à une densité de courant trop faible, comprise entre 0,095 et 0,115 A.h/m².

Pour évaluer la durabilité des traitements, de nouvelles pulvérisations de phénolphtaléine ont été réalisées régulièrement sur des

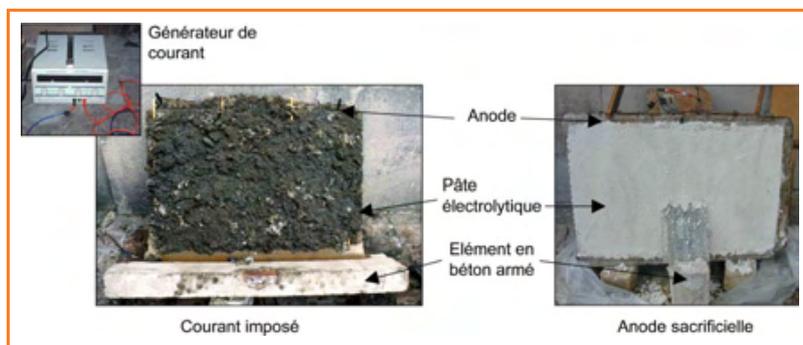


Figure 3 - Application des traitements par courant imposé et anode sacrificielle sur les dalles de parement de la Maison du Brésil.

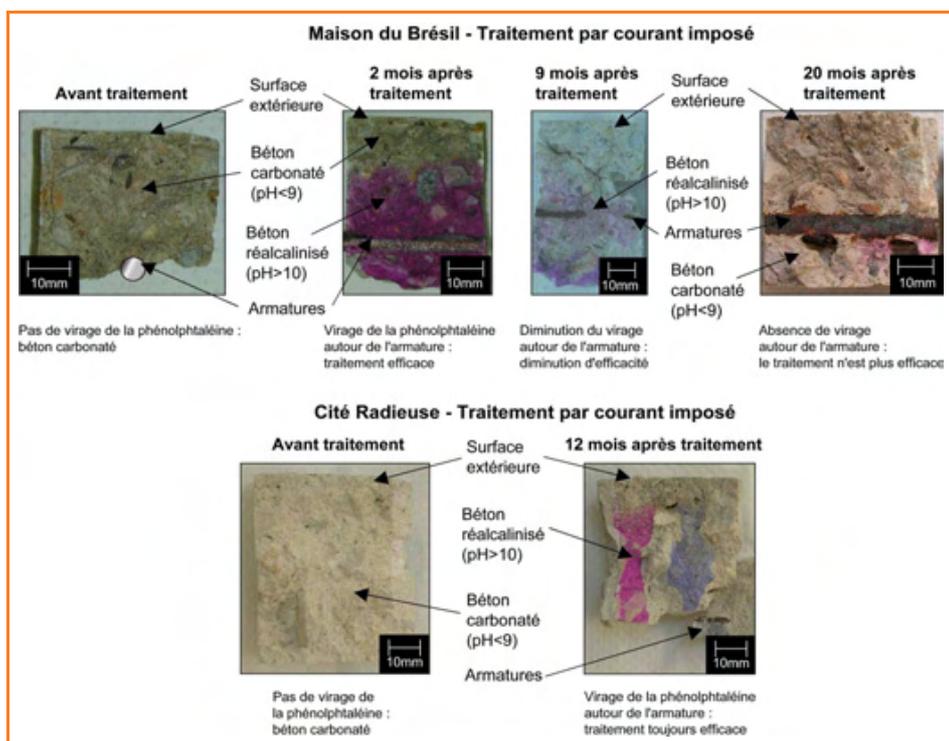


Figure 4 - Évolution du pH suite aux traitements de réalcalinisation par courant imposé appliqués sur les bétons de la Maison du Brésil et de la Cité Radieuse.

échantillons issus des dalles de la Maison du Brésil et de la Cité Radieuse de Marseille. Pour les dalles, une diminution progressive de l'intensité de virage de la phénolphthaleïne a été observée pour les deux techniques de réalcalinisation. Deux ans après traitement, l'indicateur coloré ne vire plus, indiquant que le pH du béton est de nouveau similaire à celui d'un béton carbonaté (figure 4 et tableau II). Cette évolution suggère une faible durabilité des traitements. Par contre, pour la Cité Radieuse de Marseille, un pH basique a été conservé un an après traitement, indiquant que la réalcalinisation est toujours efficace (figure 4 et tableau II). Cette différence de comportement pourrait être liée à la présence de laitiers et de fumées de silices dans le béton des dalles de la Maison du Brésil. En effet, des études récentes menées en laboratoire ont également montré de faibles durabilités lors de traitements de réalcalinisation de bétons de laitiers [10].

La migration de l'électrolyte a été vérifiée au moyen de dosages de alcalins du béton par fluorescence X. Pour les deux types de traitements appliqués sur les dalles de la Maison du Brésil, les résultats indiquent de nets enrichissements en K_2O et en Na_2O , persistant dix mois après réalcalinisation. Par conséquent, il est probable que les alcalins apportés par les traitements ont été peu sensibles au processus de lessivage. Toutefois, cette augmentation des teneurs a conduit le matériau à se placer dans des conditions favorables au développement d'une réaction alcali-granulat [14].

Activité de corrosion

Sur site, l'activité de corrosion est généralement évaluée au moyen de mesures du potentiel de corrosion des armatures par rapport à une électrode de référence (le plus souvent une électrode au cuivre/sulfate de cuivre). Dans ce cadre, la réalisation de cartographies est recommandée afin d'identifier des gradients de potentiel, souvent liés à des phénomènes de corrosion. En effet, en fonction de l'état de l'acier (passif ou actif), les valeurs de potentiel peuvent être significativement modifiées. Elles sont aussi très sensibles aux variations de température et d'humidité relative. Pour ces raisons, les valeurs obtenues ne permettent habituellement pas de conclure directement sur l'activité de corrosion des armatures et doivent être corrélées avec d'autres mesures et observations, notamment des « autopsies » des armatures.

Concernant le cas plus spécifique des réalcalinisations, plusieurs auteurs indiquent que la repassivation des aciers se manifeste généralement par une remontée significative des potentiels vers des valeurs moins négatives. Ils ajoutent que l'évolution des cartographies vers une plus grande homogénéité des valeurs est généralement considérée comme une indication forte de repassivation [8, 10-12].

Dans le cadre des présents essais, des cartographies de potentiels ont été réalisées régulièrement après réalcalinisation. Sur chacun des sites et pour toutes les séries de mesures, une homogénéité des valeurs de potentiel a été constatée avant et après traitement ne permettant pas de mettre en évidence d'évolution de gradient caractéristique d'une repassivation. Par ailleurs, concernant les valeurs obtenues, la figure 5 présente à titre d'exemple les évolutions des valeurs

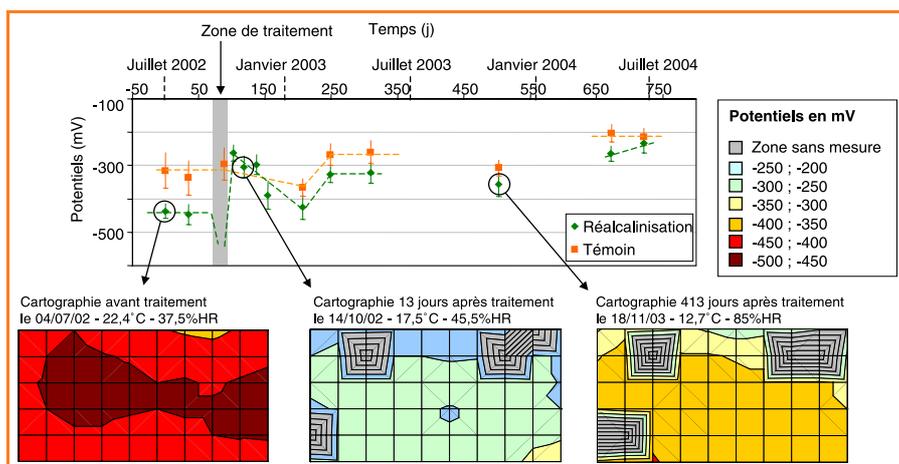


Figure 5 - Évolution des valeurs moyennes de potentiel après l'application d'un traitement de réalcalinisation par courant imposé sur les dalles de la Maison du Brésil (électrode de référence au cuivre/sulfate de cuivre) et exemples de cartographies de potentiel enregistrées sur les dalles traitées.

Ces cartographies présentent des valeurs homogènes de potentiel ne permettant pas de mettre en évidence d'évolution de gradient qui serait significatif d'une repassivation.

moyennes de potentiel calculées à partir des mesures réalisées sur la dalle de la Maison du Brésil traitée par courant imposé. Après l'application du traitement, les valeurs, très négatives en raison de la polarisation des aciers, remontent progressivement, indiquant une probable efficacité. Toutefois, les potentiels ne se stabilisent pas et, peu de temps après, diminuent de façon importante pour retrouver des valeurs semblables à celles enregistrées avant traitement. Par la suite, les courbes obtenues pour la dalle témoin et la dalle traitée montrent des évolutions similaires. Il est probable que ces évolutions soient essentiellement liées aux variations de température et d'humidité relative, masquant ainsi un possible effet positif du traitement. Des phénomènes similaires ont été retrouvés dans le cas des autres essais. Ils n'ont pas permis de conclure de façon satisfaisante à une repassivation des armatures à partir des mesures électrochimiques.

Impact sur le béton

Les observations MEB et les analyses EDS menées après l'application des deux types de traitements ont révélé la formation de nombreuses cristallisations silico-potassiques ou silico-sodiques dans les éprouvettes provenant de l'église du Raincy. Pour certaines, ces formations présentent des caractères expansifs (figure 6).

Dans le cas de la Maison du Brésil, des cristallisations silico-potassiques et silico-sodiques ont également été observées. Celles-ci semblaient cependant beaucoup moins nombreuses. Toutefois, des mesures de module d'Young dynamiques réalisées sur des échantillons de béton issus de cet édifice ont montré une diminution de l'ordre de 30 % de la rigidité des bétons réalcalinisés comparativement aux échantillons témoins. Cette évolution montre un impact très négatif du traitement sur les propriétés mécaniques du matériau.

Conclusion

Les phénomènes de corrosion des armatures apparaissant à la suite d'un processus de carbonatation des phases hydratées du ciment correspondent aux principaux mécanismes d'altération des édifices anciens en béton armé. Dans ce cadre, l'objectif de cette étude était d'évaluer l'efficacité et la durabilité de traitements de réalcalinisation, représentant une alternative intéressante aux techniques de restauration traditionnelle. Au cours de ce projet, trois séries d'essais ont été menées sur des bétons présentant des formulations très différentes. Deux techniques de réalcalinisation ont été testées, l'une utilisant un courant imposé et l'autre une anode sacrificielle.

Les résultats de ces essais ont montré que l'application de ces traitements sur les bétons anciens permet généralement d'assurer un accroissement du pH autour des armatures à court terme. Toutefois, le suivi des échantillons dans le temps a mis en évidence de faibles durabilités pouvant être liées à la présence de certains composés dans la formulation du béton (laitiers...). Ils soulignent également la difficulté des mesures électrochimiques de terrain, soumises à une forte

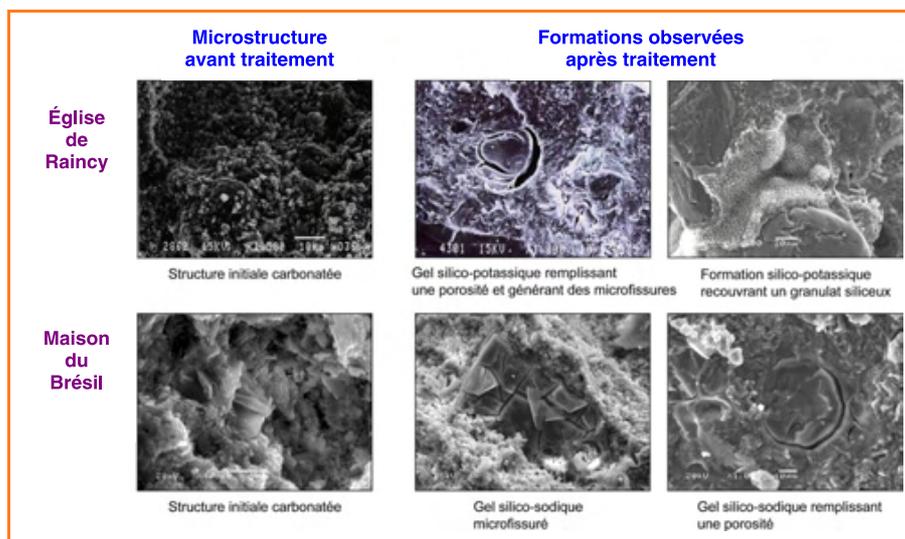


Figure 6 - Formations silico-potassiques et silico-sodiques apparues après traitement.

influence des conditions climatiques et qui n'ont pas permis de conclure sur la repassivation des aciers. Enfin, la formation de composés silico-potassiques ou silico-sodiques présentant des caractères expansifs a été observée ainsi qu'une diminution des propriétés mécaniques des bétons.

Plusieurs questions demeurent donc concernant notamment la durabilité et l'impact des réalcalinisations. Celles-ci devront être éclaircies avant une utilisation plus large de ces traitements pour la conservation des bétons anciens. Des essais complémentaires sont actuellement en cours afin de confirmer les hypothèses avancées durant ces recherches, de mieux comprendre les mécanismes de la réalcalinisation et de définir les paramètres permettant d'en valider l'efficacité et d'en assurer une meilleure durabilité.

Remerciements

Les auteurs remercient la société Ciments Calcia pour le soutien financier apporté à ces études. Ils remercient également les distributeurs français des traitements de réalcalinisation ainsi que le Laboratoire d'étude et de recherche sur les matériaux (LERM) qui a contribué aux opérations préalables de diagnostic des différents édifices en béton armé. Enfin, ils remercient les architectes en chef des monuments historiques et les nombreuses personnes qui leur ont permis d'accéder aux sites d'essais et qui leur ont apporté leur aide.

Notes et références

- (1) *Laitiers* : hauts fourneaux issus de l'industrie sidérurgique. Il s'agit de sous-produits de l'élaboration de la fonte qui rassemblent la gangue du minerai, la cendre du coke et le « fondant ». Ils sont principalement constitués de chaux, de silice, d'alumine et de magnésie. On y trouve également des oxydes de fer et des sulfures.
- (2) *Efflorescence* : dépôt formé de sels qui apparaît en surface des matériaux de construction suite à l'évaporation d'eau.
- [1] Bosc J.L., Chauveau J.M., Clément J., Degenne J., Marrey B., Paulin M., *Joseph Monier et la naissance du ciment armé*, Editions du Linteau, Paris, 2001.
- [2] Marie-Victoire E., Analyse et conservation de bétons anciens, International conference Architecture culture by 1900: critical reappraisal and heritage preservation, Buenos Aires, 1999.
- [3] Duval R., La durabilité des armatures et du béton d'enrobage, *La durabilité des bétons*, Presse de l'École Nationale des Ponts et Chaussées, 1992, p. 173-225.
- [4] *Choix et application des produits de réparation et de protection des ouvrages en béton*, Guide technique édité par le Laboratoire Central des

Ponts et Chaussées et le Service d'Études Techniques des Routes et Autoroutes, **1996**.

- [5] Mietz J., Isecke B., Investigations on electrochemical realkalization for carbonated concrete, *Corrosion* **94**, **1994**, paper 297, p. 1.
- [6] Polder R., Electrochemical maintenance methods, *COST521: corrosion of steel in reinforced concrete structures – Prevention – Monitoring – Maintenance*, R. Waydert (ed), **2002**, p. 155-164.
- [7] Page C.L., Ngala V.T., Page M.M., Corrosion inhibitors in concrete repair system, *Magazine of Concrete Research*, **2000**, **52**, p. 25.
- [8] Van Den Hondel A.J., Polder R.B., Electrochemical realkalisation and chloride removal of concrete, *Construction Repair*, **1992**, p. 19.
- [9] Demars P., Re-alkalinisation and withdrawal of chlorides in concrete by means of electro-osmosis, 2nd International conference on bridge management, University of Survey, J.E. Harding, G.A.R. Parke, M.J. Ryall (eds), **1993**, p. 643.
- [10] Pollet V., Electrochemical maintenance methods – Specific information on realkalisation, *COST 521: corrosion of steel in reinforced concrete structures – Prevention – Monitoring – Maintenance*, R. Waydert (ed), **2002**, p. 155.
- [11] Odden L., The repassivation effect of electro-chemical realkalisation and chloride extraction, *Proceedings of international conference Corrosion and corrosion protection of steel in concrete*, R. Narayan Swamy (ed), University of Sheffield, **1994**.
- [12] Elsener B., Zimmermann L., Bürchler D., Böhni H., Repair of reinforced concrete structures by electrochemical techniques – Field experience, corrosion of reinforced concrete – Monitoring, prevention and rehabilitation, *Eurocorr'97*, J. Mietz, B. Elsener, R. Polder (eds), **1997**, p. 125.
- [13] Mattila J.S., Pentti M.J., Raiski T.A., Durability of electrochemically realkalised concrete structures, *Corrosion of Reinforcement in Concrete Construction*, C.L. Page, P.B. Bamforth, J.W. Figg (eds), **1996**, p. 481.
- [14] Cailleux E., Marie-Victoire E., Influence of the concrete composition on the efficiency and the durability of realkalisation treatment, *Concrete Solutions, Proceedings of the 2nd International conference on concrete repair*, M.G. Grantham, R.M. Jauberthie, C. Lanos (eds), **2006**, p. 271.
- [15] Sergi G., Walker R.J., Page C.L., Mechanisms and criteria for the realkalisation of concrete, *Proceedings of the 4th International symposium on corrosion of reinforcement in concrete constructions*, C.L. Page, P.B. Bamforth, J.W. Figg (eds), Society of Chemical Industry, **1996**, p. 491.
- [16] PREN 14038-1, *Réalcalinisation électrochimique et traitements d'extraction des chlorures applicables au béton armé – Partie 1 : réalcalinisation*, Projet de norme européenne, **2000**.

Emmanuel Cailleux

est ingénieur de recherche au Cercle des Partenaires du Patrimoine (CPP)*.

Élisabeth Marie-Victoire

est ingénieur de recherche au Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques (LRMH)**.

* Cercle des Partenaires du Patrimoine, Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques, 29 rue de Paris, 77420 Champs-sur-Marne.

Courriel : emmanuel.cailleux@bbri.be

** Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques, 29 rue de Paris, 77420 Champs-sur-Marne.

Courriel : elisabeth.marie-victoire@culture.gouv.fr



Innovater les énergies

L'IFP est un organisme public de recherche et de formation, à l'expertise internationalement reconnue, dont la mission est de développer les énergies du transport du XXI^e siècle. Il apporte aux acteurs publics et à l'industrie des solutions innovantes pour une transition maîtrisée vers les énergies et matériaux de demain, plus performants, plus économiques, plus propres et durables.

IFP
1 et 4 avenue de Bois-Préau
92852 Rueil-Malmaison Cedex – France
Tél. : +33 1 47 52 60 00 – Fax : +33 1 47 52 70 00 – www.ifp.fr



IFP-Lyon
BP 3
69390 Vernaison – France
Tél. : +33 4 78 02 20 20 – Fax : +33 4 78 02 20 15 – www.ifp.fr

Verres et vitraux

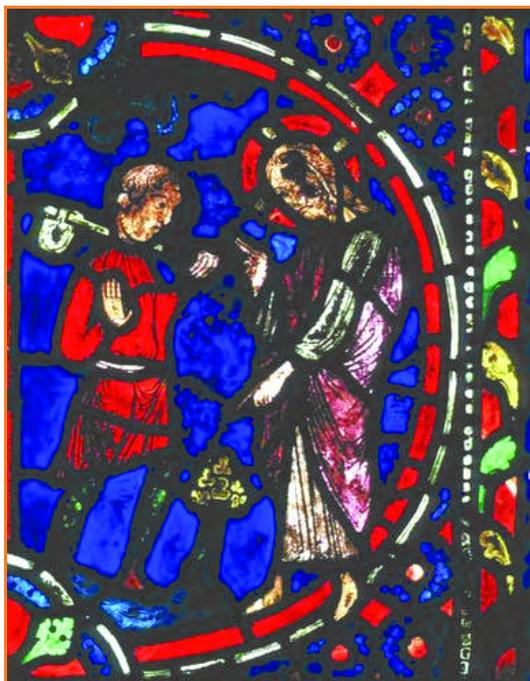
Introduction

Isabelle Pallot-Frossard

S'il est un matériau fabriqué par la main de l'homme qui fascine, c'est bien le verre et surtout le verre de couleur ; son éclat, sa transparence, celle des bleus surtout, ont inspiré de très belles pages à Suger, abbé de Saint-Denis au XII^e siècle : « *L'esprit d'abord ébloui à la vue de tant de beautés, reprend sa marche en avant pour gravir de matières lumineuses en matières lumineuses le chemin qui mène à la vraie Lumière immatérielle.* »⁽¹⁾ Les écrits des historiens, des philosophes, des théologiens, mais aussi des chimistes sont innombrables, essentiellement depuis la redécouverte de l'art du vitrail au XIX^e siècle. Les recherches plus récentes sur la composition des verres de l'Antiquité et du Moyen-Âge, menées en France, en Allemagne, en Italie et aux États-Unis, permettent d'avoir aujourd'hui une connaissance assez précise sur les matériaux employés et les modes de fabrication.

Mais ce verre, si lumineux qu'on l'a parfois comparé à des pierres précieuses – Suger parle de *Saphirorum materiae*, matière de saphirs, allusion à la composition du verre bleu à base de « saffre » ou cobalt, mais aussi certainement à la pierre du même nom – perd davantage que d'autres matériaux lorsqu'il s'altère sous l'effet de l'environnement (eau météorique, eau de condensation, polluants atmosphériques), car il perd ce qui fait son essence même : sa transparence. On a donc vu se développer de nouvelles thématiques de recherche sur les mécanismes d'altération des verres, dans le cadre de laboratoires dédiés au patrimoine, mais aussi au sein d'équipes de recherche dont les objectifs étaient beaucoup plus contemporains et qui prenaient les verres archéologiques ou les verres des vitraux comme analogues pour étudier la durabilité des verres modernes, en particulier ceux utilisés pour la vitrification des déchets nucléaires.

Dans le chapitre qui suit, on fera le point sur les travaux menés ces dernières années sur les verres anciens : verres



Hescamps (Somme), église, détail de la verrière de l'Histoire d'Adam et Ève, XIII^e s. (© LRMH).

archéologiques, avec l'article d'Hannelore Roemich sur les phénomènes d'altération de ces objets éminemment fragiles et les moyens d'y remédier ; verre égyptien, avec celui d'Isabelle Biron et Geneviève Pierrat-Bonnefois, où le matériau est utilisé pour la profondeur de sa couleur et son éclat, mais qui se révèle être moderne ; verre médiéval, avec le papier de Geneviève Oriol et Thomas Warsheid (*et al.*), brunissant sous l'effet de l'oxydation du manganèse qu'il contient, liée à l'action de micro-organismes ; verres de la Renaissance enfin, avec le texte d'Anne Bouquillon et Sylvia Turrell (*et al.*) sur les altérations des glaçures plombifères des œuvres de Bernard Palissy en milieu archéologique, qui fait le point sur le comportement des verres au plomb enfouis.

L'approche est variée et prend en compte à la fois la caractérisation des verres par les méthodes destructives et non destructives et l'étude de leurs altérations par l'observation macroscopique et microscopique, mais aussi par l'expérimentation sur verres modèles.

⁽¹⁾ Cité par Jean-Paul Deremble, in *Le nouvel art de la couleur – L'école de la couleur lumineuse*, www.centre-vitrail.org/fr/page.php?id_rubrique=44&id_espace=3&id_article=204



Isabelle Pallot-Frossard

est conservateur général du patrimoine et directrice du Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques*.

* 29 rue de Paris, 77420 Champs-sur-Marne.
Courriel : isabelle.pallot-frossard@culture.gouv.fr

Archaeological glasses: a closer look

Hannelore Roemich

Résumé **Verres archéologiques : une vision rapprochée**

Les verres modernes sont appréciés pour leur transparence et leur stabilité. Les verres historiques sont plus sensibles en raison de leur composition chimique et de leur dégradation qui s'est produite au cours des siècles dans des environnements variables. Les fragments de verre, ainsi que les vestiges de production de verre, sont très importants en archéologie et ceci tout particulièrement depuis qu'ils s'avèrent être un véritable indicateur du développement technologique de l'humanité. De plus, les objets archéologiques en verre sont importants pour l'histoire de l'art, reflétant ainsi le potentiel créatif et l'expression artistique de l'artisan dans les différentes sociétés. Les études des phénomènes de dégradation et des processus chimiques conduisant à l'altération sont essentielles pour adapter les stratégies de conservation et préserver ainsi les verres archéologiques qui représentent une part importante de notre héritage culturel.

Mots-clés **Archéologie, verre, dégradation, histoire, conservation.**

Abstract Modern glass is appreciated for its transparency and its stability. Historic glasses are more fragile due to their chemical composition and because of their degradation in various environments over the centuries. Glass fragments and traces of glass production are considered important for archaeology, since they represent indicators for the technological development of mankind. Furthermore, archaeological glass objects are important for art history, reflecting the creative potential and the artistic expression of craftsmen in different societies. Studies of the degradation phenomena and the chemical processes leading to degradation are essential for tailoring a conservation strategy, aiming at the preservation of archaeological glass as an important part of our cultural heritage.

Keywords **Archaeology, glass, degradation, history, conservation.**

History of glass-making

The cradle of glass-making is difficult to define, both concerning the date and the place of birth for this new technology. Northern Mesopotamia at a time prior to 2500BC is an estimation shared by many experts. At first, decorative objects and glass beads were hand-formed or cast using simple tools and finished by abrading. Later, glass was moulded or pressed to form vessels. Around 50BC the technique of glass-blowing was invented, which is considered a technological milestone for the production of glass [1-3].

Throughout the Roman Empire, new centres for the manufacturing of vessel glass were established. Glass was no longer considered an item of luxury, but was also used to produce containers for storage of goods. After the decline of the Roman Empire, glass-making experienced a decline both in quality and quantity. Natron, as a source for soda, an important raw material for the production of glass formerly supplied through Roman trade routes, became difficult to obtain. By the end of the first millennium, potash, derived from the ashes of burnt trees, replaced soda as fluxing agent in northern Europe. This change in raw materials defines an important shift in chemical composition, from soda-lime silicate glasses to potash-lime silicate glasses. The difference in durability of the two types of glasses has significant consequences for their degradation and conservation [1, 3]. *Figure 1* gives an example of a potash-lime silicate glass from an archaeological context.



Figure 1 - Glass bottle, dated to 1st century AD, excavated in Cologne, Germany (Jacobstrasse, Augustinerkloster).

The slightly green transparent glass has developed iridescent surface layers during exposure in the soil (picture provided by Roemisch-Germanisches Museum/Rheinisches Bildarchiv Koeln).

Structure and composition

The structure of glass is closely connected to its chemical composition and thus to the raw materials used for its production [4-5]. Sand (SiO_2) was the main component for the production of ancient glass. Lime (CaCO_3) or magnesium carbonate (MgCO_3), soda (Na_2CO_3) or potash (K_2CO_3) was added to reduce the melting temperature and to facilitate the production process. For soda-lime or potash-lime silicate glasses, these elements represent already more than 90 weight-% of the complex composition. Nevertheless, most historic glasses contain up to 30 different components, which are present only in minor quantities or as trace elements. Some of them were not added deliberately, but are present as impurities contained in the main components. Others have been chosen as colouring agents. It should be stressed that not only the amount of a specific transition metal oxide determines the colour of a glass, but also its oxidation state, which can be regulated during the production process by controlling the atmosphere in the furnace [1, 3].

Degradation reactions of glass in the soil

The term “corrosion”, originally referring to the oxidation of metals, is frequently used as a synonym for the degradation of glass [4]. The chemical degradation of glass is initiated by the attack of water and clearly dependent on the pH-value of the liquid. Two dominant mechanisms, the ion-exchange and the network dissolution, are competing with each other, leading to surface changes in the range of nanometers up to several micrometers. Degradation layers on glass have a different composition as compared to the bulk glass: network modifiers such as sodium, potassium and calcium have been depleted and replaced by water and hydronium. In addition, soil components might migrate into the glass. Due to a sequence of dissolution and precipitation reactions, a layered structure with variation in chemical composition can be formed.

The rate of degradation strongly depends on the glass composition. As a general rule, the higher the percentage of silica, the more stable the glass. Since sodium ions have stronger bonds within the network than potassium ions, the durability of sodium silicate glasses is mostly greater than that of potassium-rich glasses. However, all glass components interact with each other, a fact which complicates any prediction. Furthermore, apart from the chemical composition, the surface roughness, the thermal history and the production process, as well as the presence of inhomogeneities have an influence on the chemical durability. However, the interacting medium plays a dominant role during any kind of corrosion process. The reaction of glass in contact with soil is influenced not only by the moisture content and the pH value but also by the presence of salts, oxygen, complexing agents, organisms and organic compounds.

Archaeological glass and its burial environment is a topic where the key parameters are defined but their interaction still needs to be explored [6-9]. A simplified model is given in *figure 2*.

Degradation phenomena

Historic glasses – especially those originating from antiquity and the Middle Ages – are mostly retrieved from

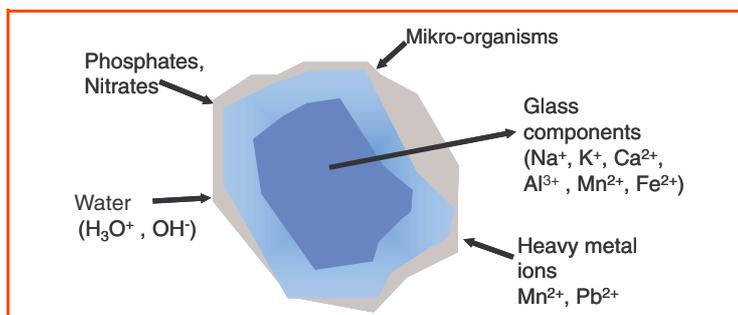


Figure 2 - Simplified presentation of reactions occurring during exposure of glass in the soil.



Figure 3 - Selection of archaeological glass fragments with various phenomena of decay.

archaeological excavations. It can be only briefly mentioned in the context of this article that window glasses, such as the prominent masterpieces of the Gothic period, are subject to environmental weathering and thus develop different characteristics of decay [2].

Archaeological glasses comprise mostly vessel glass and glass jewels, rarely found as entire pieces but more commonly as fragments (*figure 3*). Their degree of degradation is highly variable, ranging from slightly altered to completely corroded, all dependent on the parameters discussed above [7-8].

In general, Roman glass (sodium-rich) is quite stable. The only sign of alteration after hundreds of years in the soil is often the formation of a thin altered surface layer (*figure 4*). For less durable glasses this layer can reach several hundreds of micrometers, exhibiting “iridescence” (rainbow-like coloration), if several thin layers of altered glass are superimposed (*figure 5*).

Surfaces of archaeological glasses may appear dull and pitted, with brown spots or dark stains. Enamel-like surface layers may render the glass into a completely opaque material. In these cases the surface appears smooth, with no crystal deposits, although the degradation layer is thick (leaving only a minor core of bulk glass uncorroded) and exhibits a laminated structure due to precipitation processes. The fluctuations in chemical composition within this surface layer can be visualised in a cross section (*figure 6*). One feature is the depletion of calcium from the degradation layer, which is however enriched in some parts, correlated with the presence of phosphorus.

Considering the broad variety of decay phenomena on archaeological glasses, it is difficult to estimate whether the archaeological record stored in our museums is representative of what was produced and used in antiquity. The finds have gone through various selection processes by archaeologists, conservators and curators. Highly sensitive glasses, especially those in waterlogged environments, may have been degraded completely and so were not identified as glass during the excavation. A large quantity of glass



Figure 4 - Late Roman glass (4th Century AD, Germany). a) The overview picture shows that the glass has survived well the burial in the soil; b) the optical microscope confirms that the surface is smooth, featuring only some bubbles (originating from the manufacturing process).

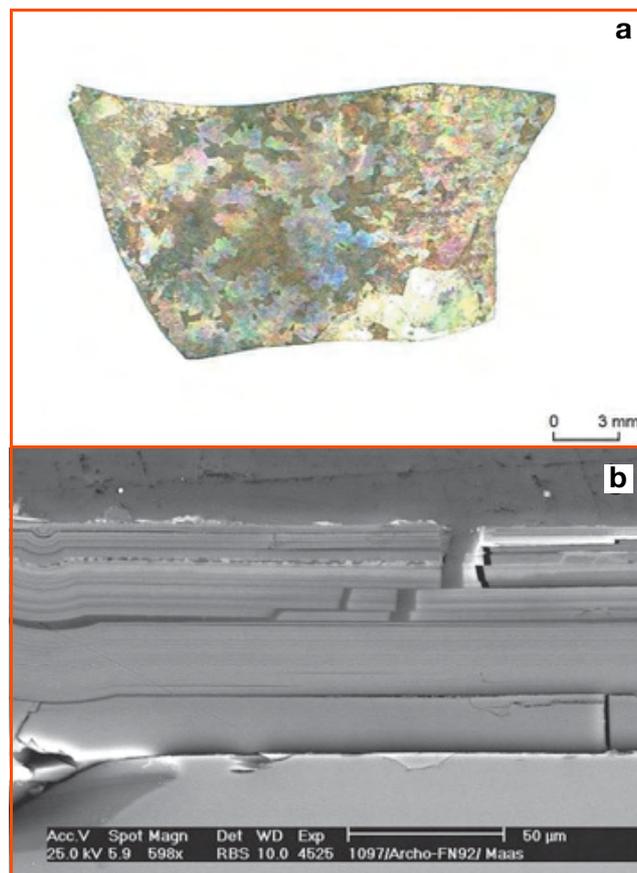


Figure 5 - Glass fragment from 15/16th century (Germany). a) The entire fragment is covered with iridescent layers; b) a polished cross section investigated in the scanning electron microscope (SEM) shows the reason for iridescence – thin parallel layers of degraded glass form a package of about 50 micrometers and cause the scattering of light.

fragments, which can not be re-assembled into representative whole objects, are still in the storage rooms of museums, awaiting re-discovery.

Detecting the damage

Most analytical techniques used for modern glass have also been applied for the analysis of archaeological glass [2, 4]. Some techniques, such as Rutherford backscattering spectroscopy (RBS) or infrared spectroscopy (IR), are too sensitive or require smooth surfaces. Light microscopy and SEM are still the most popular and effective methods to characterise the surface. However, the surface condition can be misleading and to gain a more complete sense of the condition of the object, it becomes desirable to examine the interior. In these cases a polished cross section has to be prepared, requiring the removal of a sample of the glass, with the associated risk of loss or even destruction of the object. The strong need for non-destructive analytical techniques has led to some progress, such as the application of desktop microfocus X-ray computed tomography (mCT) [10].

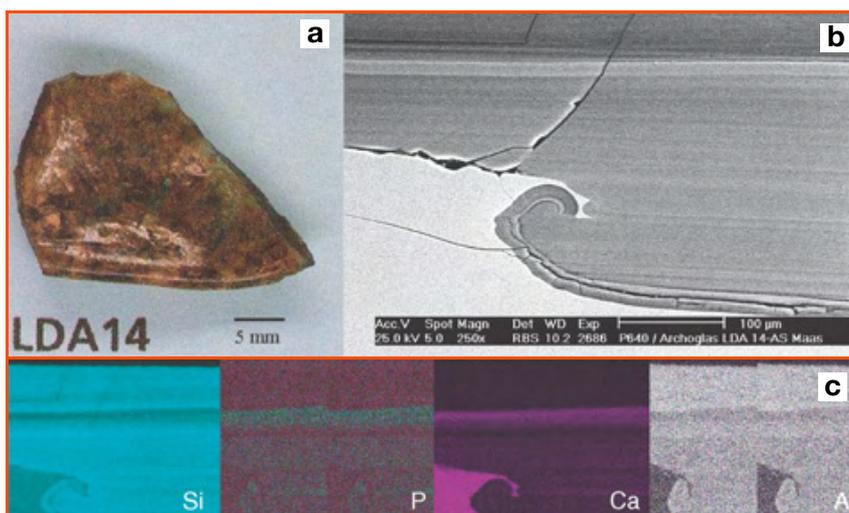


Figure 6 - a) Medieval glass fragment from Germany: the original green colour is not visible through the brown degradation layer. b) Same glass investigated as polished cross section in the SEM; the laminated structure of the degradation layer is not homogeneous in thickness. c) The investigation in the SEM coupled with element mapping by EDX (energy dispersive x-ray) analysis shows the variation in chemical composition of the layered structure as compared to the bulk glass.

Further research in this section is encouraged, since it is necessary to distinguish glasses which need special care from those that are rather stable and not in need of targeted protection.

Challenges in conservation

Glass conservators have a variety of organic natural and synthetic polymers at their disposal to repair broken pieces, for edge bonding and filling of gaps. Their challenge is to match the refractive index of the glass so that the join becomes less visible, and to create as perfect a bond as possible. Polymers have also been used as coatings to protect the surface, although the risk of the treatment, due to incompatibility of glass and polymer or the change of properties during aging of the coating (such as yellowing and shrinkage), has limited this type of conservation strategy. The consolidation of highly fragile and flaking glass surfaces is another crucial issue in research and conservation practice, since the right method for detecting the polymer in the cracks still has to be found [1-2, 5].

Additional research into optimal storage and display environments is also necessary. Recent studies have shown that highly degraded glasses react with great sensitivity to fluctuations in relative humidity, thus reflecting the need of a glass from a waterlogged environment to transition slowly to the drier museum climate. For very precious objects, the optimum level of relative humidity in the show case is still a question discussed frequently amongst experts [1, 5].

Archaeological glasses are still a neglected source of history. A closer look at their degradation and need for special conservation may open new perspectives for their discovery.

Acknowledgements

The research on archaeological glasses described in this article was performed at the Fraunhofer Institute for Silicate Research, Bronnbach Branch (Germany) during the years 2000 to 2004, mainly supported by the German Foundation for the Environment (Deutsche Bundesstiftung Umwelt, Osnabrueck, Germany, project reference number 1581). The

glass fragments described were provided by the Roemisch-Germanisches Museum der Stadt Koeln and by the Landesdenkmalamt Baden-Wuerttemberg, Stuttgart (Germany). The author would like to acknowledge the collaboration with Sandra Gerlach, Peter Mottner and Gabi Maas and their dedication to this project.

References

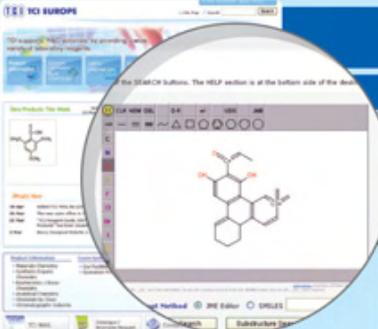
- [1] Davison S., *Conservation and Restoration of Glass*, Butterworth-Heinemann, Oxford, **1993**.
- [2] *The Conservation of Glass and Ceramics*, N.H. Tennent (ed), James&James, London, **1999**.
- [3] Wedepohl H., *Glas in Antike und Mittelalter*, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, **2003**.
- [4] *Corrosion of Glass, Ceramics and Ceramic Superconductors*, D.E. Clark, B.K. Zaitos (eds), Noyes Publications, New Jersey, **1992**.
- [5] Roemich H., *Glass and Ceramics, Conservation Science – Heritage Materials*, E. May, M. Jones (eds), Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, **2006**, p. 160-184.
- [6] *Handbook of Archaeological Sciences*, D.R. Brothwell, A.M. Pollard (eds), Wiley, New York, **2001**.
- [7] Roemich H., López E., *Research on corrosion phenomena of archaeological glass*, Hyalos, Vitrum, Glass – 1st Int. Conf. on History, Technology and Conservation of Glass and Vitreous Materials in the Hellenic World, Athens, **2002**, p. 241.
- [8] Römhich H., Gerlach S., Mottner P., Mees F., Jacobs P., van Dyck D., Domenech Carbó T., Results from burial experiments with simulated medieval glasses, *Proceedings of the MRS Fall Meeting*, Symposium II, Boston, Dec. **2002**, p. 1.
- [9] Freestone I.C., Middleton A.P., Meeks N.D., *J. Archaeolog. Sci.*, **1994**, *21*, p. 425.
- [10] Roemich H., Lopez E., Mees F., Jacobs P., Cornelis E., Van Dyck D., Domenech Carbo T., Microfocus x-ray computed tomography (mCT) for archaeological glasses, *Cultural Heritage Conservation and Environmental Impact Assessment by Non-Destructive Testing and Micro-Analysis*, Taylor & Francis Group, London, **2005**, p. 37-47.



Hannelore Roemich

is associate professor of conservation science at the Institute of Fine Arts, New York University*. Until 2004 she was head of the working group on conservation at the Fraunhofer Institute for Silicate Research (Germany).

* Conservation Center of the Institute of Fine Arts, New York University, 14 East 78th Street, New York NY 10021-1706, USA. E-mail: hannelore.roemich@nyu.edu



Recherche avancée par structure chimique

Catalogue en ligne

Nouveaux produits chaque semaine

Publications & littérature technique

Obtenez votre exemplaire de nos catalogues gratuits

▶ www.tcieurope.eu/en/brochure

Catalogue en ligne de 19000 produits chimiques organiques de haute qualité

www.tcieurope.eu

Rencontrez TCI à :

Novembre 5

Het Element à Amsterdam, Pays-Bas



TCI Europe N.V.
 Freephone: 00 800 46 73 86 67 E-mail: sales@tcieurope.eu
 Tel: +32 (0)3 735 07 00 Fax: +32 (0)3 735 07 01

TCI Deutschland GmbH
 Tel: +49 (0)6196 998678-0 Fax: +49 (0)6196 998678-1
 E-mail: sales@tcideutschland.de

Tokyo Chemical Industry UK Ltd.
 Tel: +44 (0)1865 784560 Fax: +44 (0)1865 784561
 E-mail: sales@tci-uk.co.uk

Incidence bactérienne dans les phénomènes de brunissement des vitraux anciens

Geneviève Oriol, Thomas Warscheid, Faisal Bousta et Claudine Loisel

Résumé Au cours des dernières décennies, la corrosion des vitraux a fait l'objet de nombreuses études. Le brunissement des verres est une des formes d'altération rencontrées. Les investigations chimiques ont principalement attribué ce phénomène à l'oxydation des ions manganèse entrant dans la composition du matériau. De récentes investigations microbiologiques ont révélé que des bactéries pouvaient être impliquées de manière significative dans la biodétérioration des verres anciens. La première étape de cette étude a eu pour objectif de prouver l'existence d'une intervention bactérienne dans l'oxydation du manganèse. La seconde partie a été consacrée à la simulation puis à la caractérisation du processus sur des verres modèles. Cette recherche a permis une meilleure compréhension du phénomène de brunissement, ce qui représente une avancée dans la connaissance des problèmes d'altération des vitraux anciens et pourra aider à la mise en place de nouveaux outils de conservation.

Mots-clés Vitraux, brunissement, manganèse, oxydation, bactéries.

Abstract **Microbial impact in the browning of old stained glass windows**
During the last decades, corrosion of stained glass windows was widely studied. The browning of glass corresponds to one of the encountered deterioration types. The chemical investigations mainly attributed this phenomenon to the oxidation of manganese, element of the glass composition. Recent microbiological studies revealed that bacteria could be implied significantly in the biodeterioration of ancient glass. The first stage of this study aimed to prove the existence of a bacterial intervention in the oxidation of manganese. The second part was devoted to simulation and characterization of the process on model glass samples. This research allowed a better understanding of the browning phenomenon. These results represent an advance in the knowledge of deterioration problems of old stained glass windows and could lead in the future to develop new conservation tools.

Keywords Stained glass windows, browning, manganese, oxidation, bacteria.

Le phénomène de brunissement des vitraux

Au cours des dernières décennies, la corrosion des vitraux anciens a fait l'objet de nombreuses études. Les dommages, principalement dus à l'eau et à la pollution de l'air, se manifestent sous la forme soit de croûtes uniformes riches en produits d'altération, soit de cratères de corrosion. Ces dégradations sont essentiellement dues à la lixiviation qui est un phénomène d'échange ionique dans le verre résultant de l'action des agents atmosphériques. Le brunissement correspond à l'une des figures d'altération couramment rencontrées. Il est décrit comme une couche superficielle dense qui réduit significativement la transparence du vitrail [1-2]. Les investigations chimiques ont principalement attribué ce phénomène à l'oxydation des ions manganèse, avec passage d'un état Mn^{2+} à Mn^{3+} et/ou Mn^{4+} , dans la couche superficielle du matériau, accompagné d'une diminution de la concentration de ces mêmes ions dans la matrice [3]. Le brunissement est observé sur divers matériaux riches en manganèse et en fer, ce qui est le cas des verres du Moyen-Âge, fabriqués à base de potasse et dans lesquels le manganèse était inclus soit pour obtenir la décoloration de

certaines impuretés dues à la présence de fer, soit comme agent de coloration rose ou pourpre (figure 1).

Toutefois, l'origine du processus de brunissement n'est pas clairement identifiée : est-elle purement chimique ou bien y aurait-il une intervention microbienne ? En effet, de nombreuses observations sur site et verrières déposées semblent montrer une corrélation entre la présence d'un biofilm, plus ou moins dense, et le brunissement du verre.

Par ailleurs, des études sur la biodétérioration des vitraux ont permis de montrer l'importance de l'action des champignons sur l'altération du matériau, tant sur le plan chimique que mécanique, par la formation de fissures, craquelures ou dépôts minéraux comme les oxalates. On peut citer les genres *Alternaria*, *Epicoccum*, *Mucor*, *Penicillium* ou encore *Aspergillus* qui sont très souvent rencontrés sur les vitraux anciens. La grande capacité de ces moisissures à synthétiser et accumuler les mélanines brunes, de façon intra- et extracellulaire, autorise à penser que ces micro-organismes contribuent également à un autre type de brunissement des vitraux [4].

De récentes investigations microbiologiques ont révélé que des bactéries autotrophes ou hétérotrophes pouvaient être impliquées de manière significative dans la



Figure 1 - Vitrail du XV^e siècle, Église Les Noes-Pres-Troyes (Aube).

biodétérioration des verres anciens. Plus particulièrement, certaines d'entre elles comme les « ferrobactéries » possèdent un potentiel, grâce à leurs capacités métaboliques, pour oxyder les cations du fer et du manganèse par la voie enzymatique, entraînant ainsi le brunissement des matériaux minéraux [5-7].

La mise en évidence du rôle de l'activité bactérienne dans le processus de brunissement

La première étape de l'étude avait pour objectif de prouver l'existence d'une intervention bactérienne dans l'oxydation du manganèse, un des phénomènes responsables du brunissement. Des spécimens brunis ou non provenant de différents monuments historiques français, pièces en dépôt ou encore exposées sur site, ont été minutieusement sélectionnées pour servir de base à l'étude.

La seconde partie a été consacrée à la simulation puis à la caractérisation du processus d'origine bactérienne, avec des germes identifiés et sur des verres modèles, de composition chimique connue.

Les investigations analytiques

Les échantillons de vitraux anciens

Plusieurs fragments de vitraux conservés en dépôt au domaine national de Champs-sur-Marne ont été sélectionnés :

- Un morceau de verre de couleur vert clair, provenant de la cathédrale de Tours (37)

Cet échantillon de 3 cm sur 4 et de 0,2 mm d'épaisseur est orné de décors peints à la grisaille noire. Sur la surface exposée à l'origine à l'intérieur, il présente quelques dépôts gris et, sur la face extérieure, une couche de poussières et salissures peu adhérentes, sans corrosion particulière.

- Un morceau de couleur pourpre, de la cathédrale d'Évreux (27), de 0,5*2,5 cm

Si la partie à l'origine exposée à l'intérieur ne présente aucune dégradation, l'autre face est entièrement couverte d'un encroûtement dur et marron qui cache totalement la lisibilité.

- Un morceau de couleur vert clair, de l'église de Sainte-Opportune du Bosc (27), de 0,5*2 cm

Sur ce fragment, côté intérieur, il reste des vestiges de décors peints ainsi que quelques dépôts blancs. Côté extérieur, une croûte brune opacifie le verre.

- Un morceau de couleur vert foncé, de l'église de Sainte-Opportune du Bosc (27), de 1,5*4 cm

La surface intérieure ne présente aucun décor peint ; l'autre côté a une surface piquetée par un nombre important de cratères comblés par des dépôts marron à noir.

La composition chimique des éléments déposés, déjà établie lors d'études antérieures, montre que la majeure partie des spécimens est riche en manganèse et fer (tableau I).

Tableau I - Composition chimique des vitraux médiévaux sélectionnés.

% en poids	Tours	Évreux	Sainte-Opportune 1	Sainte-Opportune 2
SiO ₂	52,57	54,72	54,11	50,67
TiO ₂	0,13	non déterminé	non déterminé	non déterminé
Al ₂ O ₃	1,26	0,65	1,46	3,5
CaO	13,66	17,25	22,09	18,41
MgO	7,09	3,21	0,57	4,45
FeO	0,57	non déterminé	0,95	2,72
MnO	1,83	1,46	1,6	2,69
Na ₂ O	1,83	0,69	non déterminé	non déterminé
K ₂ O	16,33	15,32	17,5	16,6
P ₂ O ₅	4,63	5,9	0,29	1,4

Les analyses microbiologiques

Le premier objectif de cette recherche a concerné la connaissance de la communauté microbienne présente à la surface des vitraux. En préalable aux analyses microbiologiques, les pièces provenant du dépôt ont d'abord été placées en chambre humide sur un lit d'argile, pendant six semaines à la température ambiante, sans additif nutritif d'aucune sorte, afin de réactiver la flore microbienne présente mais en sommeil (figure 2).



Figure 2 - Aspect de la chambre de réactivation avec les morceaux de vitraux sur lit de vermiculite.

Chaque échantillon a alors fait l'objet d'un examen en microscopie optique afin de visualiser les biofilms de surface, directement puis par le biais de méthodes de coloration spécifiques.

L'observation sans préparation a montré des réseaux denses de mycéliums à pigment noir. La PAS (« periodic acid schiff »), coloration utilisée en histologie pour mettre en évidence les polysaccharides, a souligné la présence de films microbiologiques, démontrant que les cratères étaient largement remplis de dépôts microbiens et que la contamination pouvait pénétrer à l'intérieur même du matériau.

La détermination de l'hydrolyse de la fluorescéine di-acétate (FDA) est une autre méthode simple, sensible et fiable pour évaluer l'activité microbiologique d'un substrat. Plus l'action enzymatique, liée à la microflore totale, est forte, plus la FDA est hydrolysée, libérant de la fluorescéine jaune observable en microscopie. Dans ce cas, l'activité révélée n'est que légère, probablement due à une faiblesse du système enzymatique des cellules présentes, mais en corrélation évidente avec les points de corrosion.

La numération de la flore présente à la surface des spécimens de verres a suivi deux approches : ensemencement de milieux de culture soit par contact direct de l'échantillon sur la gélose (milieu de culture solide), soit avec une solution issue d'un rinçage minutieux de l'échantillon.

Plusieurs milieux de culture synthétiques ont ainsi été inoculés : *BR*, milieu Bunt et Rovira pour les bactéries oligotrophes ; *BF-Mn* (Bromfield-Manganese-Agar), milieu pour mettre en évidence les bactéries oxydant le manganèse (figure 3) ; et *BF-Fe* (Bromfield-Iron-Agar) pour mettre en évidence les bactéries oxydant le fer.



Figure 3 - Aspect de la culture sur milieu BF enrichi en manganèse, permettant de visualiser les dépôts noirâtres dus à l'oxydation bactérienne du manganèse.

Les cultures après contact direct ont plutôt stimulé le développement des champignons que celui des bactéries. Par contre, l'analyse des eaux de rinçage a été beaucoup plus probante et une grande quantité de germes bactériens a été réactivée. Le *tableau II* récapitule les données obtenues

Tableau II - Résultats des numérations exprimées en UFC (« unité formant colonie ») par gramme de matériau.

Nc = non comptable (les bactéries étant en trop grand nombre pour être quantifiées).

Spécimens de vitraux	Milieux de culture		
	B R	BF Mn	BF Fe
Tours	6 907	7 671	3 968
Évreaux	Nc	10 933	12 400
Sainte-Opportune 1	Nc	Nc	2 051
Sainte-Opportune 2	3 365	1 018	982

pour quelques échantillons, sans différenciation d'espèces, et montre que les germes cultivés sur milieux enrichis en manganèse ou en fer sont à des taux élevés.

L'identification des souches bactériennes a apporté un complément utile à la numération. Cette identification repose sur la comparaison de diverses morphologies des souches à étudier vis-à-vis de souches références. L'automatisation de ces méthodes d'identification, utilisant des galeries comme le système API (Appareillage et Procédé d'Identification), a l'avantage de standardiser les caractères biochimiques recherchés et par suite d'améliorer la reproductibilité des résultats. Cette gamme propose seize produits d'identification qui couvrent la quasi-totalité des groupes bactériens avec plus de 550 espèces différentes et permet d'avoir la meilleure réponse relative aux espèces concernées. C'est la galerie API 20 NE (NE : non entérobactéries) qui a été utilisée.

Onze souches potentiellement capables d'oxyder le manganèse ont ainsi pu être discriminées sur l'ensemble des colonies visibles. La classification a indiqué que dix d'entre elles appartiennent à l'espèce *Burkholderia cepacia* (ancien *Pseudomonas cepacia*) et la dernière a été identifiée comme *Chryseomonas luteola*. Ce sont des germes opportunistes courants, qui sont considérés comme très résistants aux métaux lourds, ce qui pourrait expliquer leur persistance sur les verres au regard du plomb qui forme le réseau des vitraux.

La simulation du processus de brunissement

L'étude a alors été poursuivie par la simulation du phénomène d'abord sur milieu de culture spécifique, de composition chimique identique à celle des vitraux anciens, puis sur des verres modèles, avec les bactéries isolées dans la première étape.

Simulation sur milieu de culture synthétique

La composition des milieux de culture « verre » a été définie sur la base des éléments chimiques trouvés dans les verres anciens, riches en manganèse, à laquelle a été ajouté de l'agar, classiquement utilisé pour les milieux gélosés.

Afin de compléter la simulation, une partie des milieux a été additionnée de produits organiques communément utilisés pour la restauration comme le détergent à pH neutre (savon doux), l'huile de lin, ou encore de polluants reconnus pour s'accumuler sur les vitraux exposés aux conditions atmosphériques comme les hydrocarbures. Ces composés ont été ajoutés pour vérifier leur éventuel impact sur le phénomène d'oxydation du manganèse (stimulation ou inhibition ?).

Les bactéries ont alors été inoculées sur ces différents milieux. Après six semaines d'incubation à 22 °C, la preuve



Figure 4 - Aspect des spots noirs d'oxyde de manganèse sur le milieu synthétique « verre ».

de la biooxydation du manganèse a été constatée sous la forme de spots noirs à la surface de la gélose (figure 4).

L'huile de lin et plus particulièrement le détergent à pH neutre semblent accentuer le processus de brunissement. Ainsi, un nettoyage humide des vitraux avec détergent à pH neutre pourrait accélérer ultérieurement le processus d'oxydation bactérienne du manganèse. Enfin, des apports environnementaux comme les dépôts d'hydrocarbures pourraient également influencer le processus mais sans accentuation notable du brunissement. Néanmoins, le processus exact de l'accélération de la biooxydation du manganèse en présence de détergent ou d'hydrocarbures reste à approfondir.

Simulation sur verres modèles

Après la preuve de la capacité des bactéries à oxyder le manganèse sur milieux synthétiques, il fallait recréer le processus directement sur des verres modèles. Ceux choisis dans le cadre de cette étude ont été fabriqués par le Fraunhofer-Institut für Silicatforschung (ISC) à Würzburg en Allemagne. Ils ont été mis au point dans les années 80 pour permettre d'une part de simuler l'altération des verres médiévaux, et d'autre part pour être utilisés comme outils de contrôle de l'environnement sous le nom commercial Glassensor®. C'est le verre modèle nommé M6, riche en manganèse, qui a servi de support aux expériences (tableau III).

Tableau III - Composition du verre modèle M6 (en pourcentage massique).

SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃
48,0	3,0	25,5	14,0	3,0	1,5	4,0	1,0	-

Les échantillons M6 ont étéensemencés, sur quatre zones séparées, avec deux souches bactériennes de *Burkholderia cepacia* (nommées E57 et G14). Ces bactéries ont été inoculées soit sur le verre directement pour les zones référencées E57S et G14S, soit après application de détergent à pH neutre pour les zones E57A et G14A. Au bout de trois semaines d'incubation, le phénomène de brunissement apparaissait, symptomatique d'un début d'altération du verre. La réaction semblait plus nette sur les zones avec le détergent à pH neutre (figure 5).

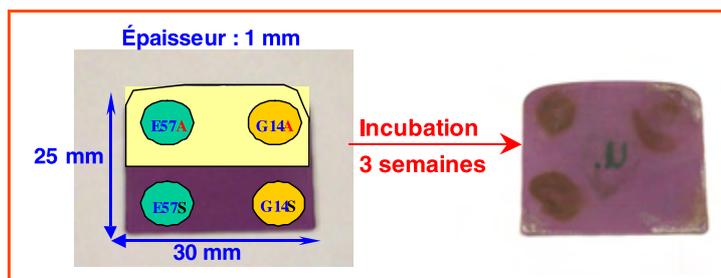


Figure 5 - Représentation de la simulation sur le verre modèle M6. E57 et G14 : deux souches bactériennes de *Burkholderia cepacia*, A : avec détergent, S : sans détergent.

Contrôle en microscopie électronique à balayage

Les échantillons ont alors été observés à l'aide d'un microscope électronique à balayage (JEOL JSM 5600 LV) dans le but de caractériser la morphologie de l'altération rencontrée. La microscopie électronique à balayage est une technique basée sur le principe des interactions électrons/matière. Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, ré-émet certaines particules. Différents détecteurs permettent d'analyser ces particules et de reconstruire une image de la surface.

Une analyse qualitative a également été réalisée au moyen de la microanalyse X par dispersion d'énergie EDX (Oxford 6587) pour identifier la composition élémentaire au niveau des zonesensemencées.

Il est important de préciser que le verre avait été altéré au préalable par un vieillissement accéléré de six semaines en enceinte climatique (variations d'humidité et de température), pour permettre d'amorcer ensuite rapidement les interactions entre le verre modifié par lixiviation et les colonies bactériennes implantées.

Les observations et analyses ont été réalisées sur une zone brunie après culture bactérienne, d'une part directement sur la surface du verre et d'autre part sur des coupes transversales. Pour ces deux types d'échantillon, il n'a pas été nécessaire de métalliser la surface, les expérimentations étant réalisées sous vide partiel. Cette zone présente des fissurations sur toute la surface et des parties plus sombres localement (figure 6). La comparaison des résultats d'analyse permet de bien différencier ces zones plus sombres (spectre S2 de la figure 7), moins riches

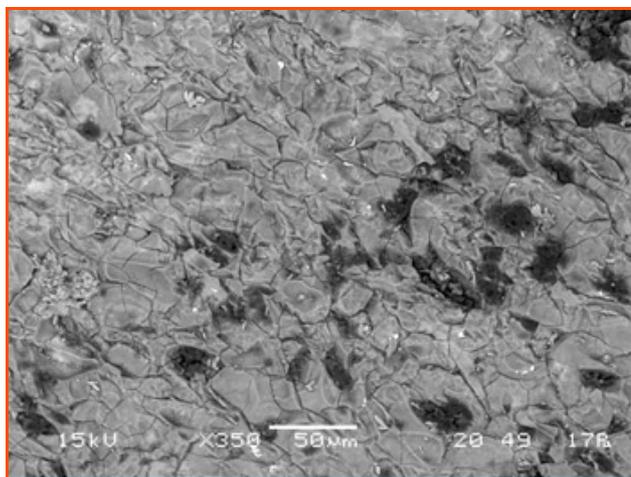


Figure 6 - Aspect de la surface brunie après culture bactérienne.



Figure 7 - Spectres S1 (en jaune) et S2 (en rouge) de l'analyse EDX.

en alcalins, alcalino-terreux, des zones plus claires (spectre S1 de la figure 7).

Les échantillons en coupe (figure 8) informent sur la couche perturbée du verre qui est plus ou moins homogène et dont l'épaisseur varie de 5 à 20 μm . En ce qui concerne l'impact réel des bactéries sur la couche perturbée, il est difficile de visualiser une quelconque modification en profondeur après trois semaines d'incubation, celle-ci restant en surface à ce stade d'altération. Il était donc important d'avoir recours à d'autres techniques analytiques comme la microscopie électronique en transmission (MET) pour compléter la caractérisation du phénomène.

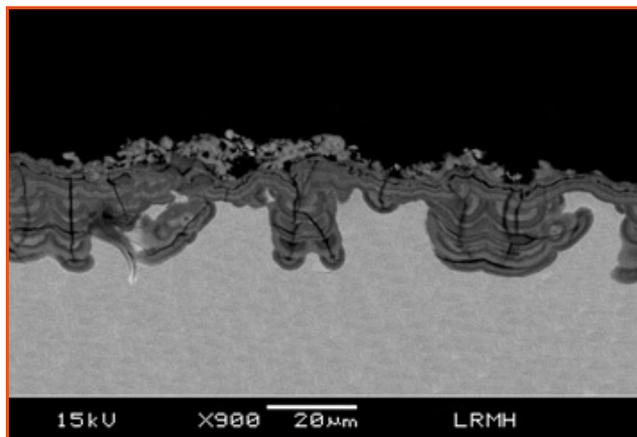


Figure 8 - Vue en coupe de la couche perturbée du verre.

Contrôle en microscope électronique à transmission

Le MET utilisé est un Philips CM20 couplé avec deux techniques d'analyses : la microanalyse EDX et la spectroscopie de perte d'énergie d'électrons transmis (EELS : « electron energy loss spectrometry »). La première technique permet d'obtenir une microanalyse élémentaire de la zone prélevée et le principe de la seconde repose sur la mesure de la perte d'énergie des électrons incidents, permettant la reconnaissance, le dosage et la détermination de la forme chimique des éléments présents et responsables des pertes caractéristiques.

Les échantillons ont été préparés par microclivage (couche mince, multicouche...). À l'aide d'une pointe diamantée, la surface a été rayée puis les éclats en biseau, dont certains très minces, ont été récupérés sur une grille en cuivre. Celle-ci a été ensuite placée dans un porte-objet qui permet, avec la platine goniométrique, d'orienter l'un ou

l'autre des fragments de telle sorte que le plan des couches soit parallèle au faisceau d'électrons incidents. Après orientation, une coupe transversale de la structure multicouche a été observée.

Les résultats des microanalyses par EDX montrent que le verre témoin présente un profil chimique moyen comme indiqué sur le tableau IV et la figure 9a.

Tableau IV - Résultats quantitatifs de l'analyse élémentaire du verre témoin.

CL : coefficient de Cliff Lorimer.

Élément	Raie	keV	Rapport CL	% massique	% atomique
O	KA1	0,523	2,3200	26,18	42,71
Si	KA1	1,740	1,0000	23,30	21,66
K	KA1	3,313	1,3500	26,19	17,49
Ca	KA1	3,691	1,3600	17,09	11,13
Mn	KA1	5,898	1,4700	0,73	0,35
Al	KA1	1,487	1,0400	0,73	0,71
Mg	KA1	1,254	1,3000	1,85	1,99
Na	KA1	1,041	1,7000	2,23	2,53
P	KA1	2,013	1,2500	1,70	1,43
Total			0,0000	100,00	100,00

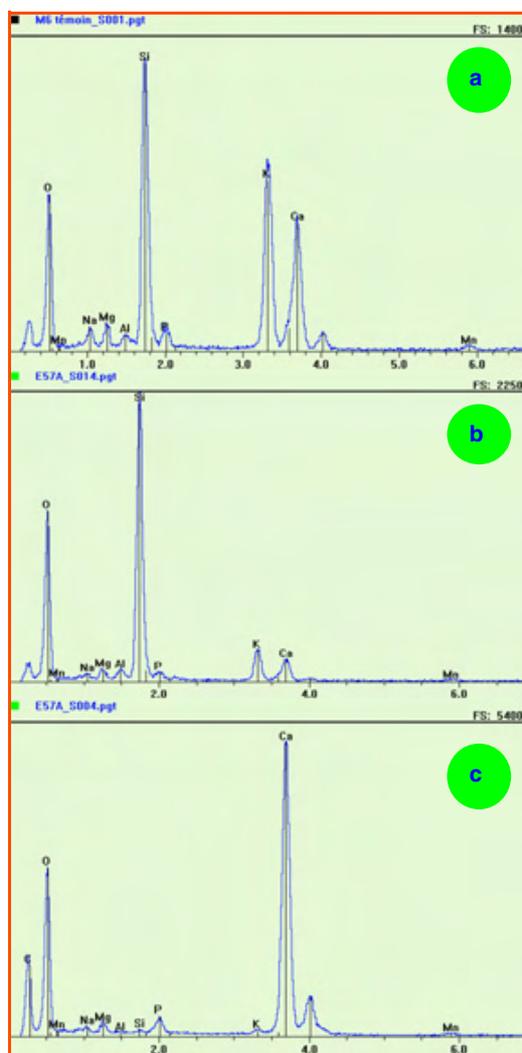


Figure 9 - Spectre EDX a) du verre témoin, b) de la zone altérée par la bactérie E57A, c) de la particule de carbonate de calcium formé.

Tableau V - Résultats quantitatifs de l'analyse élémentaire du verre altéré.

CL : coefficient de Cliff Lorimer.

Élément	Raie	keV	Rapport CL	% massique	% atomique
O	KA1	0,523	2,3200	47,65	63,11
Si	KA1	1,740	1,0000	34,20	25,81
K	KA1	3,313	1,3500	5,50	2,98
Ca	KA1	3,691	1,3600	6,43	3,40
Mn	KA1	5,898	1,4700	0,49	0,19
Al	KA1	1,487	1,0400	1,25	0,99
Mg	KA1	1,254	1,3000	1,34	1,16
Na	KA1	1,041	1,7000	0,91	0,84
P	KA1	2,013	1,0607	2,23	1,52
Total			0,0000	100,00	100,00

Tableau VI - Résultats quantitatifs de la microanalyse élémentaire de la particule minérale.

Élément	Raie	keV	Rapport CL	% massique	% atomique
O	KA1	0,523	2,3200	37,71	50,33
Si	KA1	1,740	1,0000	0,14	0,11
K	KA1	3,313	1,3500	0,20	0,11
Ca	KA1	3,691	1,3600	45,61	24,30
Mn	KA1	5,898	1,4700	0,31	0,12
Al	KA1	1,487	1,0400	0,00	0,00
Mg	KA1	1,254	1,3000	1,02	0,90
Na	KA1	1,041	1,7000	0,62	0,58
P	KA1	2,013	1,2500	1,86	1,28
C	KA1	0,277	2,0500	12,53	22,28
Total			0,0000	100,00	100,00

Le tableau V donne l'analyse élémentaire du verre altéré. Le spectre associé (figure 9b) montre que le brunissement du verre s'accompagne d'un appauvrissement en éléments potassium, calcium, phosphore et sodium. Parallèlement, on constate l'apparition de particules minérales, comme le carbonate de calcium et le phosphate de calcium (tableau VI et figure 9c). Cependant, aucun enrichissement en manganèse n'a été détecté.

L'analyse par spectroscopie de perte d'énergie d'électrons transmis n'a pas permis de déceler le degré d'oxydation du manganèse. Cependant, cette technique a montré que l'environnement chimique autour de l'atome Mn a changé.

Des études récentes ont montré que certains micro-organismes sont capables, à l'aide d'un système enzymatique complexe - peroxydase, multicuivrique oxydase (MCO, « multicopper oxidase ») et laccase - d'oxyder Mn^{2+} en Mn^{3+} et Mn^{4+} [8].

Le brunissement du verre, obtenu au bout de trois semaines de culture bactérienne, correspond à une modification de l'environnement chimique du manganèse. Toutefois, aucune forme intermédiaire de Mn^{3+} n'a été observée. Actuellement, cette forme chimique est en cours de caractérisation.

Conclusions et perspectives

Dans cette étude, il a été démontré que même à partir de vitraux conservés depuis plusieurs années en dépôt, il est possible de réactiver une flore bactérienne spécifique impliquée dans l'oxydation du manganèse. Les isolats majoritaires

appartiennent à l'espèce *Burkholderia cepacia*. Les simulations, d'abord sur milieux synthétiques puis sur verres modèles, ont permis de vérifier qu'en présence d'ions manganésés et après trois semaines de culture, ces bactéries sont capables de former des dépôts noirs résultant d'une modification de l'environnement chimique du manganèse, avec une accélération de la réaction en présence de détergent à pH neutre.

Les investigations se poursuivent avec des temps de culture plus longs, dans le but de finaliser le processus, d'obtenir une oxydation nette du manganèse et de suivre les différentes étapes de cette transformation.

Cette meilleure compréhension du phénomène de brunissement ainsi que la possibilité de le recréer représentent une avancée dans la connaissance des problèmes d'altération des vitraux anciens et pourront aider ultérieurement à la mise en place de nouveaux outils de conservation (traitements biocides, élimination enzymatique, inhibition du processus...).

Remerciements

Les auteurs remercient Jaâfar Ghanbaja, directeur du service commun de microscopie électronique de l'UHP de Nancy pour la réalisation des microanalyses EDX.

Références

- [1] Krawczyk-Bärsch E., Däbritz S., Hauffe W., *The darkening of medieval glass by oxidation of manganese*, Conservation commune d'un patrimoine commun, 2^e Colloque du Programme franco-allemand de recherche pour la conservation des monuments historiques, 1996, p. 73.
- [2] Torge M., Müller W., Adam K., Köcher C., *Browning of glasses by oxidation of manganese*, Conservation commune d'un patrimoine commun, 2^e Colloque du Programme franco-allemand de recherche pour la conservation des monuments historiques, 1996, p. 47.
- [3] Barbey P., Sterpenich J., Libourel G., *Altération des vitraux : produits d'altération, états d'oxydation du manganèse, effets des traitements de surface*, 2^e Colloque du Programme franco-allemand de recherche pour la conservation des monuments historiques, 1996, p. 61.
- [4] Krumbain W.E., Gorbushina A.A., Rudolph C., Warscheid T., *Investigations biologiques sur le problème des biocorrosions et des dépôts biogènes des vitraux de la Cathédrale de Troyes et de l'Église Sainte-Catherine d'Oppenheim sous l'influence de l'eutrophication organique et inorganique de l'atmosphère*, Conservation commune d'un patrimoine commun, 1^{er} Colloque du Programme franco-allemand de recherche pour la conservation des monuments historiques, 1993, p. 269.
- [5] Pérez-y-Jorba M., Dallas J.P., Bauer C., Bahezre C., Martin J.C., *Deterioration of stained glass by atmospheric corrosion and microorganism*, *Journal of Materials Science*, 1980, 15, p. 1640.
- [6] Rousseau-Djabri M.-F., Jaunet A.-M., Robert M., *Corrosion des verres : rôle des bactéries et des sécrétions dans les phénomènes de dissolution et de brunissement*, Conservation commune d'un patrimoine commun, 2^e Colloque du Programme franco-allemand de recherche pour la conservation des monuments historiques, 1996, p. 55.
- [7] Thorseth I.H., Furnes H., Heldal M., *The importance of microbiological activity in the alteration of natural basaltic glass*, *Geochemica et Cosmochemica Acta*, 1992, 56, p. 845.
- [8] Tebo B.M., Johnson H.A., Mac Carthy J.K., Templeton A.S., *Geomicrobiology of manganese (II) oxidation*, *Elsevier trends in microbiology*, 2005, 13(9), p. 421.



G. Oriol

Geneviève Oriol et Faisl Boust sont ingénieurs au Pôle microbiologie et **Claudine Loisel** est ingénieur au Pôle vitrail du Laboratoire de recherche des monuments historiques de Champs-sur-Marne*.

Thomas Warscheid est microbiologiste et chef du Laboratoire LBW, Bioconsult (Allemagne)**.



F. Boust



C. Loisel

* Laboratoire de recherche des monuments historiques, 29 rue de Paris, 77420 Champs-sur-Marne.
Courriels : genevieve.oriol@culture.gouv.fr, faisl.boust@culture.gouv.fr, claudine.loisel@culture.gouv.fr

** Laboratoire LBW Bioconsult, Schwarzer Weg 27, 26215 Wiefelstede (Allemagne).
Courriel : lbw.bb@gmx.de

Des glaçures Renaissance au cristal moderne

Comportement du plomb dans les verres altérés

Anne Bouquillon, Sylvia Turrell, Laurianne Robinet et Cécile Charbonneau

Résumé La corrosion des verres au plomb est un phénomène qui concerne aussi bien les matériaux du patrimoine archéologique, en particulier les glaçures sur céramique, que les verres modernes (cristal ou verres spéciaux). Un travail d'équipes est mené depuis plusieurs années sur trois axes conjoints de recherches : la caractérisation de l'altération des glaçures plombifères en milieu d'enfouissement, les essais de simulation d'altérations en laboratoire pour comparaison et compréhension sur des verres standards modernes dans des « sols » simplifiés recréés, et l'utilisation de sol-gel de silice pour un traitement de conservation et de protection des œuvres du patrimoine. Cet article présente un aperçu synthétique des protocoles mis au point et des résultats obtenus sur les processus d'altération des verres plombifères.

Mots-clés Verre au plomb, altération, sol-gel, spectrométrie Raman, RBS.

Abstract **From Renaissance glazes to modern-day crystal: behaviour of lead in weathered glasses** Leaching of lead glass is a phenomenon which concerns both modern glasses (crystal and other special glasses) and archaeological vitreous objects of importance to cultural heritage (in particular ceramic glazes). A great deal of work based on the combined efforts of several French and Italian research groups has been undertaken over the past few years to examine leaching phenomena in lead glasses. The work has focused on three axes: characterisation of lead glazes leached in buried environments, laboratory simulation of leaching of modern glasses in simplified "soils" and use of sol-gel techniques for the preservation and protection of works of art. This article will present a brief review of experimental protocols and results.

Keywords Lead-glass, alteration, sol-gel, Raman spectroscopy, RBS, glass protection.

L'usage du plomb comme fondant principal dans les matières vitreuses apparaît en Orient et en Occident vers la fin du premier millénaire avant J.-C. Il remplace, d'abord dans les glaçures des céramiques, les alcalins précédemment utilisés parce qu'il abaisse considérablement la température de fusion de la silice et qu'il contribue à obtenir, par une technologie plus simple, une couverte plus brillante, dans une gamme colorée renouvelée. Très vite, la technique va essaimer partout et perdure encore aujourd'hui.

En ce qui concerne le verre proprement dit, c'est bien plus tardivement que le verre au plomb, entre autres le cristal, est inventé grâce notamment à l'Anglais Georges Ravenscroft en 1676.

Glaçures et verres au plomb sont encore couramment employés dans les arts de la table, et ce type de verre trouve aujourd'hui de multiples utilisations nouvelles comme matériau de protection contre les radiations et dans les industries des fibres optiques, des tubes cathodiques, etc. Mais la présence de plomb dans des matrices vitreuses susceptibles de se dégrader fait que l'altération d'un verre au plomb à l'usage et au cours du temps n'intéresse pas seulement les conservateurs du patrimoine et les industriels spécialisés : elle concerne aussi les chercheurs de nombreuses disciplines impliqués dans la protection de l'environnement et la santé publique. C'est un sujet d'actualité.

Nous développerons dans cet article un exemple de coopération qui s'est construite entre le Centre de

Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF), le Ministère de la Culture, les Universités de Lille 1 et de Paris 6-Jussieu, l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris (ENSCP), l'École Supérieure des Ingénieurs de Poitiers (ESIP), l'École polytechnique Paris et une industrie du cristal. Plus récemment, l'Université italienne de Padoue a apporté son savoir-faire au travail en cours. Ces recherches se sont triplement structurées au sein du groupement de recherche ChimArt I et II (GdR CNRS 2114), d'un PNRC⁽¹⁾, ainsi que du programme européen Eu-Artech.

Le parcours général prend en compte trois approches complémentaires :

- l'étude de l'altération de matériaux vitreux plombifères, retrouvés dans des contextes archéologiques d'enfouissement ;
- des essais de simulations d'altération de verres modernes industriels, dans des « sols » reconstitués et très simplifiés ;
- des tests de protection de verres au plomb par des méthodes sol-gel.

Altération de glaçures archéologiques : exemple des céramiques Renaissance de Bernard Palissy

Le verre n'est pas une matière « incorruptible » comme on l'a cru longtemps. Bernard Palissy, l'illustre céramiste de la Renaissance, dit déjà dans la *Recepte Veritable* : « Les pierres se consomment à l'humidité de l'air ; je te dis à

présent non seulement les pierres mais aussi le verre, auquel y a grande quantité de sel. [...] Les vitriers disent que la lune a ce fait, mais ils me pardonnent car c'est l'humidité des pluies qui a fait dissoudre quelque partie du sel dudit verre » [1].

Les techniques d'analyses modernes nous permettent aujourd'hui « d'étouffer » cette belle intuition en précisant les effets, les agents et les processus de ces altérations.

C'est avec les glaçures de Bernard Palissy (1510-1589) lui-même que nous illustrerons d'abord ce propos (figure 1). On a retrouvé sur l'emplacement de son atelier parisien des Tuileries [2-3] des milliers de fragments de terre cuite glaçurée, des moules en plâtre, un four, des éléments techniques (gazettes, supports, godets d'émaux, essais de palettes...) sur lesquels nous travaillons.



Figure 1 - Plat de Palissy, Musée des Beaux-Arts de Lyon.
Numéro d'inventaire INV H476, © C2RMF, photo D. Bagault.

Palissy nous renseigne sur son travail en se gardant de dévoiler tous ses secrets. Il nous dit par exemple : « Les émaux dont je fais ma besogne sont faits d'estaing, de plomb, de fer, d'acier, d'antimoine, de saphre, de cuivre, d'arène, de salicort, de cendre gravelée, de litarge et de pierre de Périgord » [4]. L'étude des tessons palisséens, limitée ici à la seule couverte vitreuse, précisera d'une part les recettes utilisées et inventées par le céramiste, et nous apprendra d'autre part comment le matériau ainsi créé a résisté aux agents corrodants auxquels il a pu être soumis depuis 500 ans.

Au moins deux, voire trois types de glaçures ont été identifiés jusqu'à présent (figure 2) :

- les glaçures transparentes, très riches en plomb et en alumine, colorées dans la masse, le plus souvent par des oxydes métalliques classiques : de fer pour les jaunes, orangé ou bruns, de cuivre pour les verts, de cobalt pour les bleus, etc. ;
- les glaçures opaques, blanches ou colorées, toujours plombifères mais opacifiées par la cassitérite (SnO_2) ;
- la troisième, qui est encore sujet de polémique, serait une couverte vitreuse opalescente, semi-opaque – technique propre à Palissy – où l'étain métallique du mélange glaçurant cristalliserait localement sous l'influence du calcium et du soufre, parsemés ci et là [4].

L'observation à l'œil nu et au microscope optique de ces divers types révèle plusieurs aspects d'altération (figure 3). Bien que tous ces tessons aient été vraisemblablement soumis aux mêmes conditions d'enfouissement, certaines glaçures semblent intactes, tandis que sur d'autres

apparaissent des irisations formant parfois un voile continu. Souvent encore, la surface est parsemée d'encroûtements, piquetée, écaillée, ou montre un réseau de craquelures plus ou moins marqué (tressailage). Un même fragment peut présenter plusieurs de ces divers états.

Tout le problème, dans sa complexité, est de savoir à quoi correspondent ces observations : quelle est la part respective des agents altérants et des matériaux agressés ? Quels sont les mécanismes impliqués ? Comment les surfaces altérées évoluent-elles dans le temps ? Quelles perspectives peut-on envisager en termes de conservation et de protection du patrimoine ?



Figure 2 - Fragments de terre cuite glaçurée trouvés dans l'atelier parisien de Palissy et comportant deux types de glaçures (1 = gl. opaque ; 2 = gl. transparente).

Photo de gauche : © C2RMF, photo D. Bagault ; photo de droite : © O. Leconte.

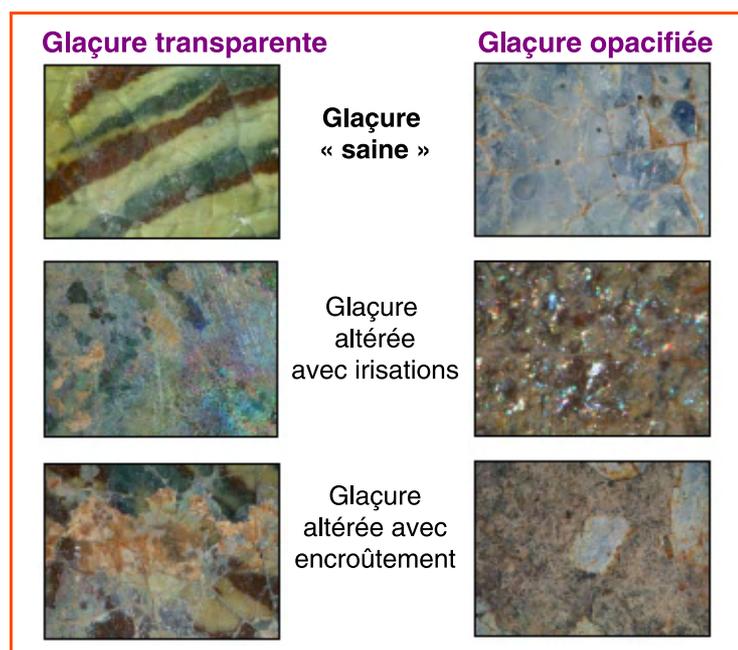


Figure 3 - Divers états d'altération observés à la loupe binoculaire sur deux types de glaçures.

© C2RMF, photo C. Charbonneau.

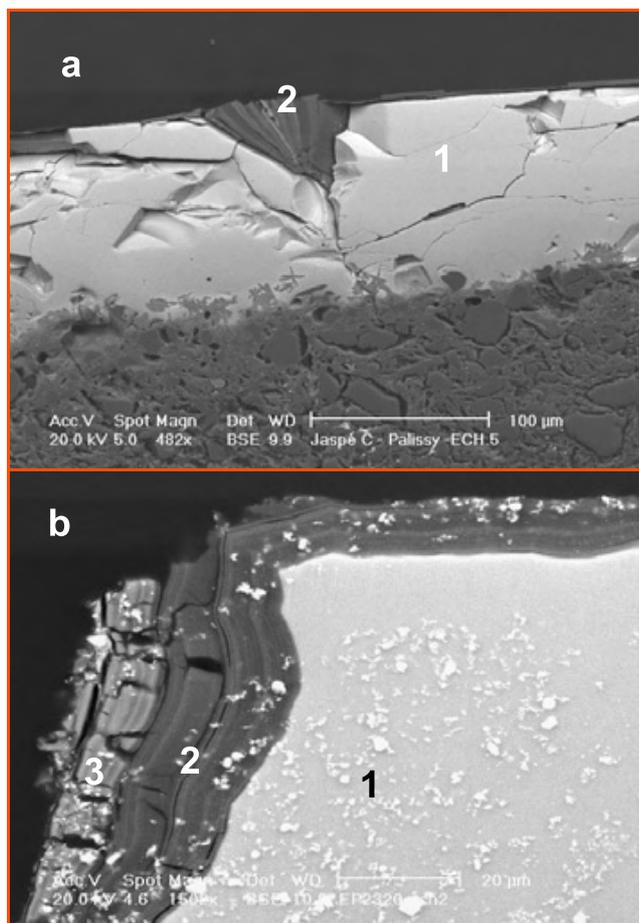


Figure 4 - Microphotographies de zones altérées sur des glaçures de Palissy (© C2RMF, photo C. Charbonneau).

a) glaçure transparente peu altérée : 1) zone saine ; 2) zone feuilletée ;
b) glaçure opaque : 1) zone saine (les points blancs sont des microcristaux de cassitérite) ; 2) zone irisée feuilletée ; 3) zone d'encroûtement.

Caractérisation des états d'altération des glaçures archéologiques palisséennes

Nous les illustrons avec deux tessons représentatifs de la production de Palissy (figure 4) : une glaçure transparente et une glaçure opaque.

• Par la microscopie électronique à balayage (MEB) avec couplage EDS sur microprélèvements inclus dans de la résine et polis au ¼ µm

a) Zones apparemment saines d'une glaçure transparente

Sur toute l'épaisseur de la zone vitreuse, soit environ 150 µm, le verre apparaît homogène, si ce n'est quelques fissures. L'analyse chimique élémentaire par la sonde EDS (spectromètre à dispersion d'énergie) montre une composition moyenne typique d'un verre résistant (tableau I) : l'intégrité apparente de la glaçure s'explique

sans doute par la présence d'alumine et de chaux qui stabilisent le réseau vitreux [5] et augmentent fortement sa résistance à la corrosion.

b) Zones irisées d'une glaçure transparente

Elles apparaissent en coupe comme une succession de fins feuilletés parallèles à la surface, structure typique d'une couche lixiviée. Ici, le sodium et une partie du plomb, éléments modificateurs du réseau vitreux, ont disparu et sont remplacés par de l'eau. Le calcium et le phosphore détectés sont dus à la présence de phosphates de calcium entre les feuilletés. L'étain, en traces, se concentre dans les zones altérées.

c) Zones irisées d'une glaçure opacifiée à la cassitérite (SnO₂)

Bien que les glaçures opacifiées (plus alcalines, moins alumineuses, plus riches en étain) aient une composition différente des transparentes, l'altération dans les zones irisées suit des voies semblables. Cependant, l'épaisseur de la zone altérée s'avère souvent plus importante. La présence de très nombreux microcristaux d'oxydes d'étain fragilise le verre initial qui, de plus, contient au départ moins d'éléments stabilisateurs (Al, Ca...). Enfin, dans la zone irisée, les feuilletés semblent alternativement riches en plomb et en silice.

d) Les encroûtements

Au-dessus des zones fortement altérées (cf. b et c) se développent des encroûtements constitués d'un mélange d'éléments provenant de la glaçure lixiviée et du milieu d'enfouissement. Ici, ces amas contiennent systématiquement du phosphore, du calcium (apports de l'extérieur) et du plomb (issu de la glaçure). D'après les quelques analyses faites par diffractométrie des rayons X, il s'agirait d'un mélange complexe d'argiles, de phosphates de calcium et/ou de plomb.

• Les méthodes non destructives

Pour vérification, et surtout pour adaptation du travail aux nécessités des études sur un patrimoine archéologique précieux, nous avons voulu mettre en place une approche multi-analytique entièrement non destructive dans le cadre d'un PNRC⁽¹⁾ entre 2003 et 2005. Fluorescence X portable, microspectrométrie Raman, goniospectrophotométrie et spectrométrie de réflectance dans le domaine du proche infrarouge ont apporté des informations concordantes et complémentaires [6-7]. Nous ne développerons ici que la microspectrométrie Raman qui a permis de conforter des collaborations durables (LASIR, Université Lille 1 notamment).

Grâce aux compétences nouvelles acquises sur des verres calco-alcalins, il est maintenant possible avec cette technique non destructive de distinguer les grandes familles de glaçures plombifères à partir des profils des spectres Raman, car les éléments plomb, alcalins et silicium ont une influence sur différentes régions spectrales (figure 5). Par ailleurs, la technique permet de rendre compte des

Tableau I - Compositions chimiques élémentaires des zones saines dans les glaçures transparentes (T) et opaques (O) de Palissy. Données EDS exprimées en % d'oxydes (Tr : traces, ND : non détectées).

		SiO ₂	PbO	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	SnO ₂	P ₂ O ₅	TiO ₂	CuO
Zone saine	T	38,9	50,5	1,0	1,2	1,9	4,9	Tr	1,3	ND	ND	Tr	Tr
Zone saine profonde	O	42,7	33,2	1,3	4,1	2,2	0,9	0,6	Tr	15,1	ND	Tr	Tr

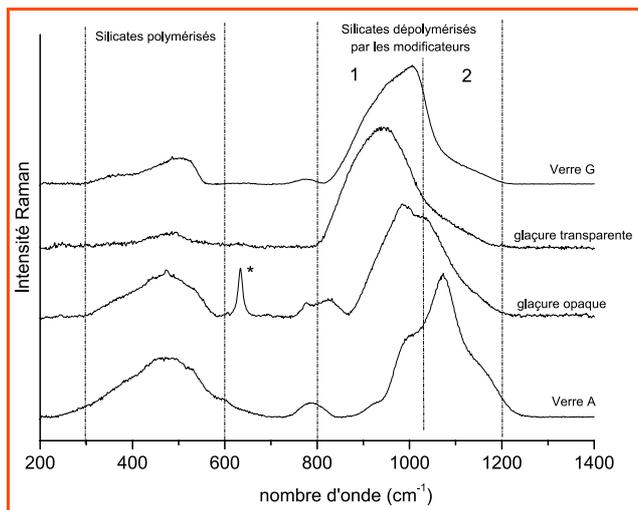


Figure 5 - Spectres Raman des glaçures et des verres utilisés pour la simulation (A et G).

Identification des zones spectrales affectées par la teneur en silice (silicates polymérisés) et modificateurs : plomb (1) et alcalins (2) ; * : pic associé à la présence de cassitérite.

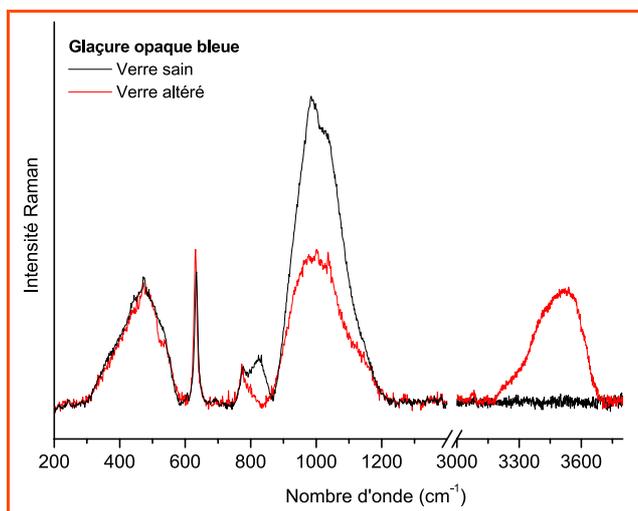


Figure 6 - Comparaison du spectre Raman de la glaçure opaque bleue saine et altérée.

modifications structurales liées aux altérations (figure 6). Ainsi, dans le cas de la glaçure opaque, on peut suivre le départ des éléments modificateurs du réseau révélé par la modification de profil et la diminution en intensité de l'ensemble des bandes autour de $1\ 000\ \text{cm}^{-1}$, reliées aux vibrations $\text{Si-O}_{\text{non pontant}}$. En outre, l'hydratation de la structure est mise en évidence par le développement d'un

massif entre $3\ 200$ et $3\ 700\ \text{cm}^{-1}$, associée à la vibration d'élongation des groupements $-\text{OH}$ (figure 6).

Ces tout nouveaux résultats n'ont pu être obtenus que grâce à des études préalables minutieuses sur des verres étalons sains, contenant des proportions contrôlées en plomb et en alcalins. Une méthode de décomposition des spectres Raman a dû être développée, basée sur les techniques préalablement mises au point pour des verres calco-alcalins du patrimoine [8-9]. L'ensemble des données inédites sera publié ultérieurement [10].

Toutes ces études ont mis en relief la complexité des mécanismes de l'altération et soulevé la nécessité de développer des simulations en laboratoire.

Altérations expérimentales sur verres modernes

Il est toujours délicat d'appréhender la compréhension des processus d'altération des matériaux à partir de vieillissements accélérés sur des matériaux de référence. Cette approche, fondée sur une accélération des processus et une simplification des systèmes étudiés, représente néanmoins une étape indispensable pour mettre en évidence certains phénomènes et a montré tout son potentiel heuristique. De nombreux travaux sur l'altération de verres modèles dans le domaine des stockages de déchets nucléaires dans des matrices vitreuses [11-12] ou, plus proche de nos travaux, sur le vieillissement des verres historiques [13-14] existent déjà pour des verres alcalins, calco-alcalins ou plus complexes, mais ne contenant pas de fortes teneurs en plomb.

Notre démarche s'est articulée autour de choix spécifiques concernant les matériaux (verres au plomb), les milieux d'altération et les protocoles de vieillissement artificiel.

Les matériaux

Il n'était pas question d'utiliser des matériaux archéologiques, trop rares et non reproductibles dans leurs caractéristiques. Nous avons donc choisi deux verres industriels (tableau II), l'un contenant 25 % de PbO (correspondant à du cristal) et l'autre 66 % (servant de verre de protection). Les échantillons ont été découpés en cubes d'environ $1\ \text{cm}^3$, polis au $\frac{1}{4}\ \mu\text{m}$ avec de la poudre diamantée, puis recuits sous la température de transition vitreuse afin de relâcher les tensions liées à la découpe et au polissage.

Milieux d'altération

L'altération en solutions simples acides ou basiques a déjà fait l'objet de plusieurs études approfondies [15]. Ici,

Tableau II - Composition chimique des verres (A et G) utilisés pour les simulations d'altération en laboratoire. Données ICP-AES du CRPG Nancy.

	Oxydes	SiO_2	PbO	K_2O	Na_2O	CaO	Al_2O_3	MgO	Fe_2O_3	BaO	ZrO
A	% pondéral	59,3	25,2	9,3	3,1	1,3	0,1	0,02	0,01	-	-
	% molaire	26,5 Si	3,1 Pb	5,9 K	2,7 Na	0,6 Ca	0,06 Al	0,02 Mg	0,02 Fe		
G	% pondéral	28	66	0,3	-	-	-	-	-	4,1	1,3
	% molaire	22,3 Si	14,3 Pb	0,3 K						1,3 Ba	0,5 Zr

pour nous rapprocher un peu plus de conditions naturelles d'enfouissement, nous avons créé des milieux minéraux artificiels. Cet article présente les travaux préliminaires réalisés en collaboration avec le Pr. J.H. Thomassin de l'ESIP, travaux effectués sur des sables de Fontainebleau d'une part et des argiles kaoliniques⁽²⁾ d'autre part, mélangés avec une solution d'acide acétique diluée.

Protocole et déroulement

Dans des autoclaves de téflon, les cubes de verre ont été enfouis au sein des milieux tests constitués de 50 g de matière (sable ou argile) et de solution d'acide acétique à pH initial 2, de telle sorte que le rapport surface du verre/volume de solution (S/V) soit de $0,5 \text{ cm}^{-1}$. Les temps d'attaque choisis ont été de 7, 14 et 28 jours.

Sachant qu'une élévation de la température accélère le processus de lixiviation, nous avons travaillé à 90°C afin d'essayer de développer des niveaux d'altération tels qu'on les trouve sur les objets archéologiques. Parallèlement, d'autres expérimentations ont été menées à 40°C pour se rapprocher des températures des sols.

À chaque étape et pour chaque milieu, la solution a été analysée par spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP-AES) et par pH-métrie. Le verre altéré a été étudié par MEB muni d'une sonde EDS, par spectrométrie Rutherford (RBS) et par microspectrométrie Raman. Quelques coupes ultra-minces observées au microscope électronique à transmission (MET) ont permis de caractériser la couche d'altération.

Les résultats

On retrouve sur ces verres beaucoup de caractéristiques d'altération semblables à celles repérées sur les glaçures anciennes :

- irisation rapide due à la perte des alcalins et d'une partie du plomb, perte proportionnelle à l'augmentation de l'hydratation dans la pellicule altérée ;
- détérioration des surfaces (*figure 7*) (tressailages, piqûres, fissures) ;
- développement irrégulier de l'épaisseur de la couche altérée sur une même surface en dépit de l'homogénéité de départ du verre ;

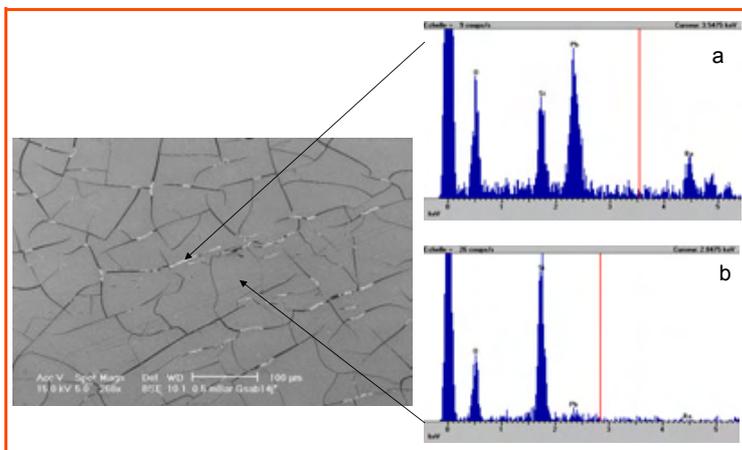


Figure 7 - Microphotographie de la surface du verre G altéré en milieu sableux pendant 14 jours.

a) spectre EDS d'un filet blanc (zone enrichie en plomb) ; b) spectre EDS de la surface du verre (le plomb a disparu). © C2RMF, photo C. Bonnet.

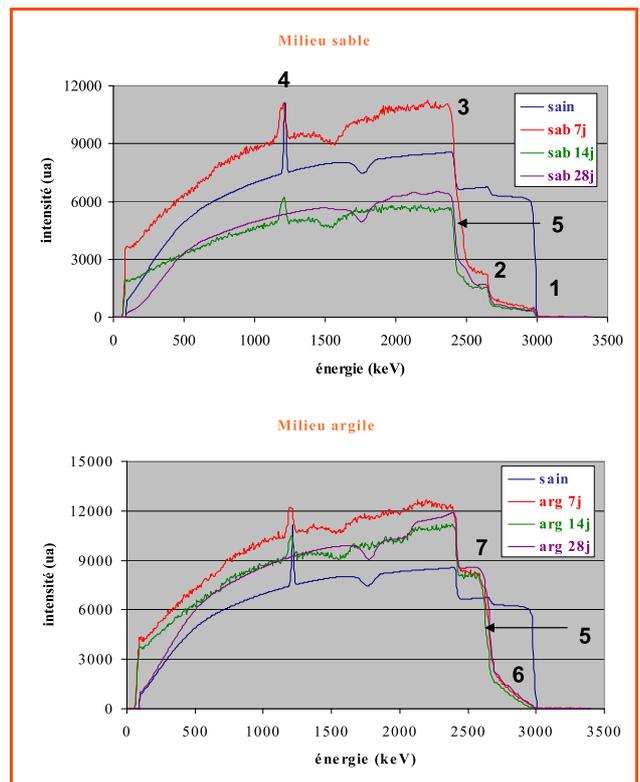


Figure 8 - Spectres RBS-protons (spectres non normalisés en dose).

1 : front du plomb, 2 : front du silicium, 3 : front de l'oxygène, 4 : hélium, 5 : recul du front du plomb, 6 : gradient de plomb, 7 : augmentation de Si et O, → : diffusion.

- présence de dépôts en surface contenant à la fois des argiles et du plomb sur le verre altéré en milieu argileux.

Bien que jusqu'à présent nous n'ayons pas réussi à reproduire la structure en feuillet si caractéristique et si fréquente sur les verres anciens altérés, des hypothèses peuvent être formulées sur l'origine de la formation de cette structure. Ces feuillet résultent peut-être d'une auto-organisation de la couche altérée, comparable au phénomène des anneaux de Liesegang, qui ne se produirait que sur le long terme [16] et qui est donc difficile à reproduire dans un temps accéléré.

Grâce à ces expérimentations, nous avons acquis un certain nombre d'éclaircissements sur le rôle joué dans l'altération par divers paramètres pour des milieux et des conditions simplifiés :

- La durée des attaques : à 7 jours, à 90°C , dans les deux milieux, les spectres de RBS montrent que les altérations se sont rapidement développées. Les cinétiques ralentissent et même se stabilisent en milieu argileux (*figure 8*).
- La température : les expériences menées à 40°C montrent les mêmes phénomènes mais très ralentis.
- La composition du milieu : au bout de 28 jours, en milieu sableux, l'épaisseur de la couche altérée sur le verre G atteint plus de $100 \mu\text{m}$; en milieu argileux, cette même couche ne dépasse pas $30 \mu\text{m}$. Les spectres RBS (*figure 8*) montrent qu'en milieu sableux le recul du front du plomb est franc dans le verre altéré. Mais en milieu argileux, des phénomènes de diffusion se manifestent ainsi qu'une augmentation en surface du silicium et de l'oxygène, qu'on peut penser liés à la kaolinite du milieu.

• D'autres expérimentations menées dans de l'argile mais avec des acides différents (acide citrique à divers pH) prouvent que l'intensité de l'altération est très liée aux types d'acide et paraît plus forte quand le pH est plus faible [17]. Cette observation est importante pour toutes les recherches concernant les verres de stockage, mais les processus mis en œuvre sont extrêmement complexes [18] et des expérimentations sur le long terme sont nécessaires.

• La composition du verre : dans des conditions identiques, le verre A, moins riche en plomb et plus alcalin, se révèle beaucoup plus résistant à l'altération qu'un verre très plombifère et plus dépolymérisé, dans lequel le plomb joue à la fois le rôle de modificateur et de formateur de réseau ; c'est ainsi qu'il est très difficile de mettre en évidence, sauf peut-être par spectrométrie Raman, une quelconque couche altérée sur le verre A (25 % PbO), même par RBS. Quand la teneur en plomb augmente dans le verre et (ex. verre G), la corrosion est plus forte et l'épaisseur de la couche lixiviée augmente. Ces phénomènes nettement observés précédemment lors d'altération en solutions acides simples [19] se confirment ici dans des « sols » reconstitués, mais suivant des modalités particulières à expliciter davantage.

Ainsi, les simulations en laboratoire nous aident à comprendre un peu mieux les phénomènes d'altération des verres au plomb. Mais ce qui importe, surtout dans le domaine du patrimoine, c'est la mise au point de protocoles de conservation et de restauration. Cette dernière phase se nourrit des précédentes.

Protocoles de protection des verres au plomb

Ces recherches sont pilotées par l'équipe du Pr. Bertonecello du Département des Sciences chimiques de l'Université de Padoue qui nous a associés à ses démarches.

Le problème est de savoir comment protéger les verres plombifères anciens des phénomènes d'altération sans modifier leur aspect. On teste l'idée de protéger les verres plombifères par des couches de silice, obtenues par voie sol-gel. Les recherches ont montré jusqu'à présent que la procédure appliquée habituellement aux verres alcalins – solution acide (HCl) de TEOS (tétraéthyl orthosilicate) dans l'alcool éthylique (C₂H₅OH) et l'eau désionisée – ne convient pas aux verres plombifères.

Pour ces derniers, la procédure expérimentale a été la suivante : trois solutions précurseur ont été composées avec de l'éthanol comme solvant, du TEOS comme précurseur, de l'eau désionisée comme agent d'hydrolyse ; elles varient seulement au niveau du catalyseur : absence de catalyseur, HCl ou Pb(NO₃)₂⁽³⁾. Elles sont agitées pendant huit jours à température ambiante. Les films obtenus sur des verres au plomb C et G après trempage dans chacune des solutions ont été analysés par AFM (« atomic force microscopy »), XPS (« X-ray photoelectron spectrometry ») et SIMS (« secondary ion mass spectrometry »). Les résultats montrent que l'acide chlorhydrique du « sol » (de sol-gel) attaque lui-même le verre au plomb. En revanche, l'utilisation de Pb²⁺ qui joue le rôle de catalyseur dans le « sol » donne des résultats très prometteurs, et cette procédure est actuellement testée sur des verres étalons [20].

Il est toutefois important de souligner que les méthodes par sol-gel conduisent à des actions définitives sur les verres et ne sont pas réversibles ; dans le cas des matériaux du

patrimoine, elles sont de nature à poser de graves questions déontologiques aux conservateurs et aux restaurateurs.

Conclusion

L'approche mise en place a permis d'éclairer quelques processus généraux présentés ci-dessus en une synthèse rapide. Les principaux acquis semblent être pour l'instant les suivants :

- l'utilisation conjointe du MEB, de l'ICP et des techniques par faisceaux d'ions, de la microspectrométrie Raman, permet de suivre les processus de lixiviation et l'évolution d'une couche altérée externe sur des verres au plomb ;
- une méthode inédite de décomposition des spectres Raman a été développée pour application aux verres alcalino-plombifères ;
- une corrélation satisfaisante apparaît entre observations chimiques et structurales à la fois sur les verres anciens et modernes.

La poursuite du travail implique maintenant une complexification croissante des milieux altérants et une comparaison toujours plus affinée entre observations sur verres anciens et résultats des expérimentations en laboratoire.

Dans le domaine du patrimoine en particulier, toute étude de corrosion doit déboucher sur la mise au point de protocoles de conservation ; ce que nous apportons sur le comportement du plomb en milieu acide permet aux spécialistes des méthodes sol-gel de modéliser de nouveaux films protecteurs.

Enfin, nous pouvons souligner que l'exploration de ces problèmes est un sujet éminemment fédérateur. Notre démarche, d'abord essentiellement axée sur la conservation du patrimoine, est de nature à se greffer et à se ramifier dans beaucoup d'autres domaines.

Notes et références

- (1) *PNRC* : Programme national de recherche sur la connaissance et la conservation des matériaux du patrimoine culturel. Ce programme a rassemblé cinq structures de recherche : C2RMF (Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France), LRMH (Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques), Arc'antique, IMPMC-UMR CNRS 7590 (Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés), INSP-UMR CNRS 7588 (Institut des Nanosciences de Paris).
- (2) *Argiles kaoliniques* : argiles à feuillets de 7 Å, à deux couches, Al₄[Si₄O₁₀](OH)₈.
- (3) C₂H₅OH/TEOS = 10,05 (rapports molaires), H₂O/TEOS = 3,09 et HCl/TEOS = 0,034, Pb(NO₃)₂ = 3.10⁻⁶.
- [1] Palissy B., *Recette Véritable* - 1563, Édition de Frank Lestringant, Macula, collection Argo, Paris, 1996, p. 115.
- [2] Amico L.N., *À la recherche du Paradis terrestre* - Bernard Palissy et ses continuuateurs, Flammarion, Paris, 1997.
- [3] Dufay B., de Kisch Y., Poulain D., Roumegaux Y., Trombetta P.-J., L'atelier parisien de Bernard Palissy, *Revue de l'Art*, 1987, 75, p. 33.
- [4] Perrin I., Velde B., Mac Arthur D., Les glaçures de Bernard Palissy : une technique originale d'opacification, *Techné*, 1997, p. 58.
- [5] Ledieu A., Altération par l'eau des verres borosilicatés : expériences, modélisation et simulations Monte Carlo, *Thèse École polytechnique*, 2004.
- [6] Bouquillon A. (coord.), Mesure *in situ* de l'altération des verres du patrimoine. Approche multi-technique non destructive à micro-échelle et compréhension des processus mis en jeu, *Programme national sur la connaissance et la conservation des matériaux du patrimoine culturel*, 2005, inédit.
- [7] Charbonneau C., Elias M., Frigerio J.M., Non-destructive study of lead glasses' alteration by reflectance spectroscopy, *Optics Communications*, 270, p. 280.
- [8] Robinet L., Couptry C., Eremin K., Hall C., The use of Raman spectroscopy to predict the stability of historic glasses, *Journal of Raman Spectroscopy*, 2006, 37(7), p. 789.
- [9] Robinet L., Couptry C., Eremin K., Hall C., Raman investigation of the structural changes during alteration of historic glasses by organic pollutants, *Journal of Raman Spectroscopy*, 2006, 37(11), p. 1278.

- [10] Robinet L., Bouquillon A., Hartwig J., Correlation between Raman parameters and elemental composition in lead- and lead-alkali silicate glasses, *Journal of Raman Spectroscopy*, accepté.
- [11] Curti E., Crovisier J.L., Morvan G., Karpoff A.M., Long-term corrosion of two nuclear waste reference glasses (MW and SON68): a kinetic and mineral alteration study, *Appl. Geochem.*, **2006**, 21(7), p. 1152.
- [12] Munier I., Crovisier J.L., Grambow B., Fritz B., Clément A., Modelling the alteration gel composition of simplified borosilicate glasses by precipitation of an ideal solid solution in equilibrium with the leachant, *J. Nucl. Mater.*, **2004**, 324, p. 97.
- [13] Römich H., Simulation of corrosion phenomena of historical glasses on model glasses: an up date, *Riv. Stn. Sper. Vetro*, **2000**, 6, p. 9.
- [14] Carmona N., Oujja M., Rebollar E., Römich H., Castillejo M., Analysis of corroded glasses by laser induced breakdown spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part B*, **2005**, 60, p. 1155.
- [15] Bonnet C., Bouquillon A., Turrell S., Deram V., Mille B., Salomon J., Thomassin J.H., Fiaud C., Alteration of lead silicate glasses due to leaching in heated acid solutions, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2003**, 323, p. 214.
- [16] Vialle S., Étude de glaçures plombifères archéologiques altérées en milieu enfoui - Contribution à l'interprétation des figures de zonation, *Mémoire de DEA*, Institut Physique du Globe, **2003**, inédit.
- [17] Icheck S., Dhamelincourt M.C., Kinowski C., Robbe-Cristini O., Thomassin J.H., Turrell S., Bouquillon A., Micro-Raman studies of the influence of the pH and the nature of the leaching environment on the alteration of lead-silicate glasses, *Poster, ICORS*, Yokohama, Japon, 20-25 août **2006**.
- [18] Lemmens K., The effect of clay on the dissolution of nuclear waste glass, *J. Nucl. Mater.*, **2001**, 298, p. 11.
- [19] Bertoncello R., Milanese L., Bouquillon A., Dran J.C., Mille B., Salomon J., Leaching of lead silicate glasses in acid environment: compositional and structural changes, *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, **2004**, 79(2), p. 193.
- [20] Bertoncello R., Milanese L., Dran J.C., Bouquillon A., Sada C., Sol-gel deposition of silica films on silicate glasses: influence of the presence of lead in the glass or in precursor solutions, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2006**, 352(4), p. 315.



A. Bouquillon



C. Charbonneau

Anne Bouquillon est ingénieur de recherche, **Laurianne Robinet** est post-doctorante et **Cécile Charbonneau** est ingénieur ENSIACET au Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF)*.

Sylvia Turrell est professeur au Laboratoire de spectrochimie infrarouge et Raman, CNRS UMR 8516, Université des Sciences et Technologies de Lille**.



L. Robinet



S. Turrell

* Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France, 14 quai François Mitterrand, 75001 Paris.

Courriel : anne.bouquillon@culture.gouv.fr

** Laboratoire de spectrochimie infrarouge et Raman, CNRS UMR 8516, Bât. C5, Université des Sciences et Technologies de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex.

Courriel : Sylvia.Turrell@univ-lille1.fr

La version électronique de l'AC

Depuis novembre 2005, le nouveau site de *L'Actualité Chimique*, www.lactualitechimique.org, est officiellement en ligne et reçoit la visite d'un nombre croissant d'internautes (environ 8 600 en octobre 2006). Outre la présentation de la revue et de la rédaction et l'accès à des brèves, il permet de rechercher et de télécharger des articles (gratuits ou payants) parus dans nos colonnes ou des numéros. Cette fonctionnalité a été testée par notre rédacteur en chef, qui vous la présente ci-dessous.

Avantages d'une version électronique

La technique de la publication électronique concurrence déjà, dans un nombre croissant de cas, la publication d'exemplaires papier.

Pour le lecteur, elle permet d'utiliser toutes les possibilités de l'archivage électronique, de diffuser (à caractère privé) des articles à ses correspondants par courrier électronique, et d'utiliser (à usage personnel) des éléments des articles pour des présentations orales.

Que contient la version électronique de l'AC ?

Sont numérisés, à fin 2006, les **articles** des numéros thématiques, années 1999 à 2006, et les articles des numéros à rubriques, années 2001 à 2006. Ils sont disponibles en format pdf. Certains sont accessibles gratuitement, mais les articles les plus spécialisés sont vendus au prix de 4 €.

Les **numéros complets**, depuis ceux de 2005, sont également disponibles en format pdf. Le travail de numérisation des numéros thématiques plus anciens se poursuit. Ils peuvent être acquis aux prix de 15 € le numéro pour les numéros à rubriques, 20 et 28 € pour les numéros thématiques simples ou doubles, respectivement.

Comment choisir et acheter un article ou un numéro ?

- Via le moteur de recherche
Aujourd'hui, la recherche d'un article peut se faire à l'aide d'un moteur de recherche qui explore à la fois les mot-clés donnés par les auteurs et les résumés des articles numérisés. On y accède dans la page « La revue », « Rechercher ».
- Accéder aux articles d'un numéro identifié
Depuis la page d'accueil du site, on accède à la page « La revue ». Après avoir sélectionné l'année, on clique sur le numéro recherché – sous-titre rouge sous la reproduction de la couverture (ex. N°300 août-septembre de l'année en cours). Le sommaire s'affiche alors ; on clique sur l'article recherché – qui s'affiche en format pdf sur l'écran – ou sur « acheter cet article pour 4 € ». Le nombre d'articles ainsi placés dans le panier s'affiche à côté de l'icône représentant le panier. L'achat proprement dit se fait via un nouveau clic, soit sur l'icône représentant le panier, soit via la rubrique « Achats ». L'identification de l'acheteur se fait par son adresse électronique. Après un clic sur « paiement en ligne », on donne ses coordonnées de carte bancaire. En validant, on reçoit aussitôt un avis donnant les références de la transaction qu'il est avisé de conserver en l'imprimant. Simultanément, on reçoit un courriel donnant accès au téléchargement du ou des articles achetés et fournissant le mot de passe nécessaire. L'achat d'un numéro se fait suivant la même procédure.

S'abonner

Les abonnements se font par année calendaire. Ils donnent évidemment l'accès à l'ensemble des numéros concernés en pdf. Les tarifs sont indiqués sur le site à la rubrique « Tarifs » en fonction de la situation du souscripteur. En 2006, un abonnement coûtait 170 € pour une institution, 95 € pour un lycée ou 80 € pour un particulier. Ces tarifs ont été conservés pour 2007.

La tête égyptienne en verre bleu du musée du Louvre

La découverte d'un faux

Isabelle Biron et Geneviève Pierrat-Bonnefois

Résumé Comment une même œuvre d'art peut-elle être considérée pendant 80 ans comme un chef-d'œuvre de l'art égyptien, universellement admiré, puis ensuite être détectée comme un faux, fabriqué dans l'intention de tromper le monde des amateurs ? Cette enquête archéométrique, qui met la chimie au service de la connaissance de l'art, est exemplaire : si la célébrité de l'œuvre et l'audace de sa conception l'ont gardée longtemps à l'abri du soupçon, ces défenses ont été réduites à néant par l'étude de la composition de son matériau. Celle-ci révèle l'emploi de recettes de fabrication de verre moderne, totalement inconnues dans l'Égypte ancienne : les verres de la petite tête bleue contiennent des cristaux d'arséniates de plomb comme opacifiants, qui sont produits pour la première fois à Venise au XVII^e siècle de notre ère, alors que l'Égypte de la 18^e dynastie utilisait pour ces verres bleus des cristaux d'antimoniates de calcium.

Mots-clés Verre, arséniates de plomb, antimoniates de calcium, Égypte, 18^e dynastie.

Abstract **The Egyptian blue glass head: revealing a forgery**

This is the tremendous story of a masterpiece of ancient Egyptian art, universally admired during 80 years, suddenly exposed as fake, forged intentionally to mislead art lovers. This archaeometric investigation, based on chemical analysis for an enhanced knowledge of the artistic matter, may serve as an example. In spite of the celebrity of the piece and the boldness of its design, the analysis of the glass itself gives evident clues against its genuineness. The glass chemical analysis reveals modern glass recipes, totally unknown from the Antique Egypt: the blue glass head contains lead arsenates crystals as opacifiers, which are produced for the first time in Venice during the XVIIth century A.-D., when Egypt of the 18th Dynasty used calcium antimonates for this blue glass.

Keywords Glass, lead arsenates, calcium antimonates, Egypt, 18th Dynasty.

Un chef d'oeuvre de l'art du verre égyptien antique

Bien qu'il soit représenté dans l'art égyptien par de très jolis spécimens, l'art du verre n'occupe pas une place prééminente dans la civilisation égyptienne, à la différence de la faïence siliceuse. Apparu tard, au XVI^e siècle avant notre ère, au cours de la 18^e dynastie, il connut son épanouissement dans les trois siècles qui suivirent, puis une quasi disparition au tournant de l'an 1000, avant de réapparaître à la faveur des nouvelles pratiques artisanales sous les dominations perses puis macédoniennes, à partir du V^e siècle. Artisanat d'ouvriers d'élite travaillant pour une élite sociale, il ne pouvait s'épanouir que dans le cadre d'une société à la classe supérieure éprise de luxe.

Les Égyptiens du Nouvel Empire surent avant tout créer des flacons de verre coulé sur un noyau (figure 1). Leur agrément venait du décor de festons multicolores qui venaient jouer en couleurs contrastantes sur le fond, le plus souvent bleu foncé au cobalt. Cet oxyde colorant puissant au bleu profond, parfois presque noir, fut à l'origine d'une révolution des couleurs pour les faïenciers d'Égypte qui ne connaissaient jusque-là que le bleu à l'oxyde de cuivre, donnant un bleu-vert parfois vif, mais jamais ni très sombre ni indigo. Avec l'antimoniates de plomb, pour le jaune, et une



Figure 1 - Flacon de verre : fond bleu foncé au cobalt, incrusté de festons blanc, jaune et bleu clair au cuivre, 18^e dynastie, vers 1450-1350 av. J.-C.

Musée du Louvre, département des Antiquités égyptiennes AF 2622. Hauteur : 9,3 cm. © Musée du Louvre/C. Decamps.



Figure 2 - Collier de perles de verre bleu foncé au cobalt et bleu clair au cuivre, 18^e dynastie, vers 1400-1300 av. J.-C. Musée du Louvre, département des Antiquités égyptiennes AF 2631. Longueur des perles : maximum 4,5 cm. © Musée du Louvre/C. Decamps.



Figure 3 - Tête en verre bleu de face et de profil. Musée du Louvre, département des Antiquités égyptiennes E 11658. Hauteur : 9 cm. © C2RMF/D. Bagault.

meilleure maîtrise du rouge à l'oxyde de fer, verriers et faïenciers disposaient à cette époque d'une palette polychrome apte à satisfaire le goût des Égyptiens pour les couleurs contrastées. L'une des associations les plus

appréciées fut alors celle qui faisait jouer le bleu « azur » au cuivre contre le bleu « lapis » au cobalt (figure 2) [1].

C'est ainsi que la tête en verre bleu achetée en 1923 par le musée du Louvre fut d'emblée attribuée au Nouvel Empire (figure 3) [1-2]. Outre le raffinement des couleurs, deux bleus jouant l'un avec l'autre, le style du visage surtout permettait de l'assigner soit au règne d'Aménophis III (vers 1391-1353), soit aux alentours du règne du jeune Toutânkhamon (vers 1336-1327), l'époque du retour à la tradition qui suivit la fièvre créatrice de la révolution religieuse sous Aménophis IV-Akhénaton. La discussion fut âpre pendant les décennies suivant son achat pour essayer de mettre un nom sur ce visage asexué : une princesse fille d'Aménophis III ? Toutânkhamon, mort vers 18 ans avant d'avoir perdu les traits juvéniles ? Le dossier était de surcroît troublé par l'extrême excitation qui régnait alors, car la tête fut achetée quelques mois seulement après la découverte du célèbre tombeau.

La tête bleue demeurait néanmoins unique en son genre ; peut-être précisément parce qu'elle se situait à une époque exceptionnelle pour le renouvellement des arts. Sa nature composite (le visage et la perruque fabriqués séparément puis ajustés) correspondait exactement au goût de la fin de la 18^e dynastie. Mais elle se démarquait, par sa qualité et sa taille, des quelques petites têtes royales en verre déjà connues. Sa beauté suave intrigua plus d'un égyptologue. Le meilleur spécialiste du verre égyptien de son temps, Cooney, finit par laisser échapper cette phrase en 1960 : « *Despite*

repeated examinations now extending over several years I have never been able to eradicate a lingering doubt about the antiquity of this head » [3]. Plus précisément, des chercheurs lui reprochèrent sa perruque ; ils ne parvenaient pas à trouver de parallèle correct à ce casque de mèches verticales et raides. Autre trait étonnant : la bouche avancée en « cul de poule », aux lèvres certes bien ourlées et sensuelles comme l'époque le veut, mais aux commissures pointues en saillie et non rentrées dans le creux de la joue comme sous le règne de Toutânkhamon.

En outre, au fil des années 60 et 70, il apparut que le petit chef-d'œuvre de verre bleu partageait avec quelques faux un caractère troublant : celui d'être une tête isolée, de la fin de la 18^e dynastie. Entre les deux Guerres mondiales, le marché de l'art connut une infestation de faux, pour la plupart des têtes. Les faussaires disposaient, pour cette partie du corps la plus commercialisable, d'un magnifique répertoire de formes dans la collection authentique de têtes de référence, provenant de

l'atelier de sculpture royale découvert en 1912 par les fouilleurs allemands sur le site d'Amarna, la capitale éphémère du roi Akhénaton. En s'inspirant de ces modèles, un artiste habile s'assurait de créer une tête « plausible » autant

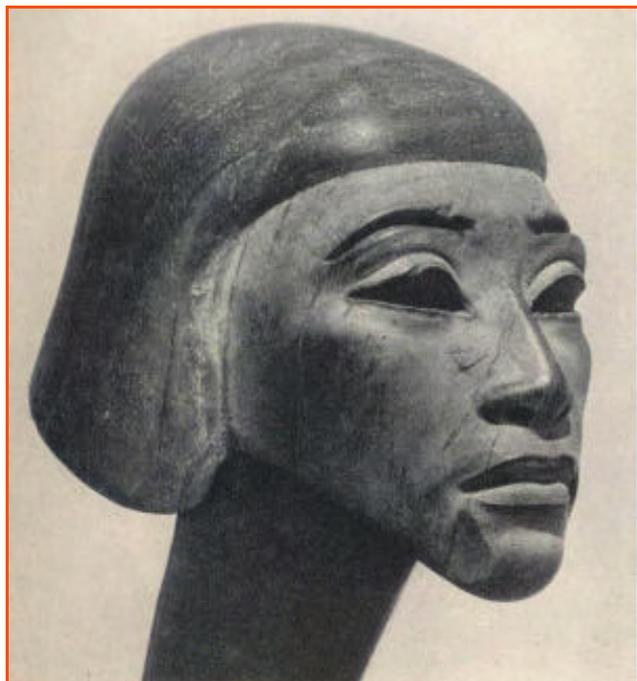


Figure 4 - La « tête de harpe » en bois de rengas, sculpture du XX^e siècle.

Musée du Louvre, département des Antiquités égyptiennes E 14255. Hauteur : 19,7 cm. Achat : 1932. Photo extraite de *L'Encyclopédie Photographique de l'Art*, Éditions TEL, Paris, juillet 1935, p. 76.

qu'esthétique, car les modèles amarniens présentaient tous les caractères artistiques propres à émouvoir l'amateur du XX^e siècle ; il n'est que d'évoquer le buste de Néfertiti en calcaire peint, qui vient de cet atelier.

Au fil des années, on se trouva dans une vision double de l'art amarnien ou d'époque avoisinante : d'un côté les têtes trouvées à Amarna, réparties entre le musée du Caire et celui de Berlin, et de l'autre, une série de têtes sans provenance, sorties du néant entre 1920 et 1950, acquises et dispersées à travers les collections d'art égyptien [4]. Sur l'avis de spécialistes éclairés, on osa progressivement retirer des vitrines certaines d'entre elles. Quand cela fut possible, l'analyse du matériau vint confirmer le verdict : c'est ainsi que la fameuse « tête de harpe » du Louvre fut mise officiellement à l'index comme un faux quelques années après avoir été évincée de la scène : elle était sculptée dans du bois de rengas (arbre d'Asie du Sud-Est), vieux de un à quatre siècles seulement (figure 4) [5].

Seule la tête bleue résistait dans sa vitrine au Louvre. Cependant, une nuance aurait dû mieux retenir l'attention : le bleu clair de la carnation, un genre de bleu lavande, n'est pas la couleur obtenue à l'oxyde de cuivre, le seul verre bleu clair pratiqué à notre connaissance ; et en approfondissant la réflexion, nous aurions réalisé qu'il ne connaissait pas de parallèle à cette époque. Néanmoins, qui aurait pu affirmer que ce n'était pas là la signature marquant l'audace d'un artiste hors norme ? Cet argument seul n'aurait pas été concluant.

Or, le verre est de ces matériaux qui portent en eux la signature de l'homme. Nous n'avions donc aucune excuse pour ne pas procéder à une investigation sur la nature chimique de la tête bleue, et la comparer aux nombreux échantillons de verre de cette époque, sur lesquels ne portait aucun soupçon de falsification.

L'enquête archéométrique

Une étude approfondie avec l'analyse chimique élémentaire du verre (voir encadré) et les techniques de fabrication (observations sous microscope et radiographies) a donc été engagée au laboratoire du Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF), à la demande du musée du Louvre, pour trancher enfin sur l'authenticité de cette tête en verre bleu avec des critères scientifiques objectifs [6].

Parce que les verriers n'ont pas toujours employé pour leurs productions les mêmes recettes de fabrication au cours de l'Histoire (nature, origine et proportion des matières premières, modes de fabrication des verres opaques différents), l'analyse chimique élémentaire du verre se révèle déterminante pour authentifier, voire « dater » des objets du patrimoine culturel. Ainsi, les recettes suivies par les verriers égyptiens de la 18^e dynastie se distinguent-elles de celles employées par les verriers de l'époque moderne, de même que toute une gamme de compositions chimiques variées est observée entre ces deux périodes extrêmes.

Pour mener à bien cette enquête, nous avons choisi d'analyser à titre de comparaison une trentaine d'objets en verre bleu foncé et bleu turquoise des collections du musée du Louvre, certifiés sans ambiguïté de la 18^e dynastie et présentant des couleurs les plus proches possible de celles de notre tête (figure 3). Cet ensemble d'objets en verre (perles, vases, tessons de flacon, figures d'applique – voir exemples sur les figures 1 et 2) constituent notre référence analytique, à laquelle s'ajoutent les travaux de nos collègues étrangers sur des verres de cette période.

Méthode d'analyse non destructive du verre par faisceau d'ions

La surface du verre est analysée, directement sur les objets, en mode PIXE et PIGME (respectivement émissions de rayons X et gamma induites par particules) avec l'accélérateur AGLAE du C2RMF (tandem 2MV Pelletron 6SDH-2-NEC). Un faisceau de proton de 2,95 MeV est produit par une source duoplasmatron. Ce faisceau, extrait à l'air, permet non seulement de faire les analyses sans faire de prélèvement sur les œuvres, mais également de réduire les effets de charge et l'échauffement sous le faisceau – paramètres importants pour les matériaux isolants comme le verre. La taille du faisceau sur la cible est autour de 100 µm de côté. La fenêtre de sortie du nez est en nitrure de silicium (Si₃N₄) de 0,1 µm d'épaisseur. Le courant est de 0,5-1 nA et les durées d'acquisition de quelques minutes.

Quatre détecteurs sont utilisés en simultané :

- deux détecteurs de rayons X (Si(Li) – géométrie 45°), l'un pour les rayons X de faibles énergies, sous flux d'hélium (10 mm²,

- résolution 140 eV à 5,9 keV) et l'autre pour ceux de fortes énergies avec un filtre de 50 µm d'aluminium (50 mm², résolution 180 eV à 5,9 keV) pour obtenir l'ensemble des éléments présents dans le matériau (de 0,3 à 40 keV) ;

- un de rayons gamma (HpGe – résolution 2 keV à 1,33 MeV, géométrie avant à 45°) pour accéder à la teneur en sodium d'origine du verre sain (E_γ : 440 keV – ²³Na(p,p₁γ)Na²³) et pour détecter des éléments légers comme le bore et le fluor à l'aide de réactions nucléaires ;

- un détecteur PIN diode refroidi par effet Peltier pour calculer la dose des ions incidents en utilisant le signal des rayons X du silicium (raie K) provenant de la fenêtre de sortie du nez en nitrure de silicium. Ce détecteur (géométrie 45°) est protégé des rayons X par un diaphragme au plomb.

Les résultats sont dépouillés avec le logiciel Gupix et calibrés avec des échantillons de verre de référence.

Tableau I - Analyses chimiques élémentaires de verres égyptiens bleu foncé et bleu turquoise de la 18^e dynastie et du verre bleu foncé de la perruque et bleu clair du visage de la tête en verre bleu du musée du Louvre obtenues par faisceau d'ions (valeurs moyennes et écarts type (en italique) exprimés en %/poids d'oxydes). Na₂O_γ : Na₂O détecté par rayonnement gamma (voir encadré p. 49).

Na ₂ O _γ	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	FeO	CoO	NiO	CuO	SnO ₂	Sb ₂ O ₃	PbO	ZnO	As ₂ O ₃
Objets 18^e dynastie																			
<i>Tesson E298 tranche</i> bleu marine																			
13,63	2,79	3,68	47,92	0,18	3,08	1,32	1,16	21,23	0,44	0,68	1,48	0,39	0,23	0,24	0,01	0,75	0,13	0,44	0,0000
<i>3,44</i>	<i>0,42</i>	<i>0,38</i>	<i>24,47</i>	<i>0,05</i>	<i>3,44</i>	<i>0,01</i>	<i>0,18</i>	<i>23,69</i>	<i>0,23</i>	<i>0,16</i>	<i>0,56</i>	<i>0,11</i>	<i>0,06</i>	<i>0,07</i>	<i>0,01</i>	<i>0,25</i>	<i>0,06</i>	<i>0,14</i>	<i>0,0000</i>
<i>Perle AF12719</i> bleu marine																			
16,56	4,17	1,54	66,74	0,07	0,53	0,49	0,88	7,24	0,16	0,16	1,02	0,08	0,06	0,02	0,01	0,01	0,02	0,04	0,0028
<i>0,21</i>	<i>0,39</i>	<i>0,06</i>	<i>0,85</i>	<i>0,04</i>	<i>0,06</i>	<i>0,08</i>	<i>0,02</i>	<i>0,17</i>	<i>0,01</i>	<i>0,01</i>	<i>0,03</i>	<i>0,01</i>	<i>0,01</i>	<i>0,00</i>	<i>0,01</i>	<i>0,01</i>	<i>0,00</i>	<i>0,00</i>	<i>0,0009</i>
<i>Collier E2340 perles longues</i> bleu turquoise																			
15,66	3,49	0,92	64,98	0,32	0,96	0,64	2,70	7,44	0,08	0,03	0,36	0,00	0,00	1,07	0,02	1,12	0,02	0,01	0,0155
<i>0,59</i>	<i>0,13</i>	<i>0,27</i>	<i>1,04</i>	<i>0,14</i>	<i>0,29</i>	<i>0,03</i>	<i>0,06</i>	<i>0,43</i>	<i>0,01</i>	<i>0,00</i>	<i>0,09</i>	<i>0,00</i>	<i>0,00</i>	<i>0,25</i>	<i>0,01</i>	<i>0,16</i>	<i>0,02</i>	<i>0,00</i>	<i>0,0154</i>
<i>Figure d'applique AF2691</i> bleu turquoise																			
11,87	4,82	1,32	64,12	0,20	2,79	0,59	0,88	5,58	0,21	0,03	0,59	0,00	0,00	0,85	0,10	5,66	0,11	0,04	0,0431
<i>1,03</i>	<i>0,89</i>	<i>0,34</i>	<i>1,29</i>	<i>0,13</i>	<i>1,88</i>	<i>0,04</i>	<i>0,22</i>	<i>0,12</i>	<i>0,00</i>	<i>0,01</i>	<i>0,18</i>	<i>0,00</i>	<i>0,00</i>	<i>0,28</i>	<i>0,01</i>	<i>4,39</i>	<i>0,04</i>	<i>0,01</i>	<i>0,0052</i>
Tête bleue E 11658																			
<i>Visage joue</i> bleu ciel																			
11,95	1,94	1,98	33,20	0,68	1,34	0,81	3,74	5,04	0,20	0,21	1,28	0,17	0,01	0,37	0,00	0,17	28,55	0,45	6,3813
<i>2,44</i>	<i>0,09</i>	<i>0,67</i>	<i>6,07</i>	<i>1,17</i>	<i>1,36</i>	<i>0,41</i>	<i>1,59</i>	<i>4,25</i>	<i>0,14</i>	<i>0,02</i>	<i>1,22</i>	<i>0,02</i>	<i>0,01</i>	<i>0,35</i>	<i>0,00</i>	<i>0,03</i>	<i>3,42</i>	<i>0,26</i>	<i>0,7166</i>
<i>Perruque</i> bleu foncé																			
11,96	1,95	2,43	40,26	0,00	0,19	0,48	3,42	2,11	0,10	0,24	0,63	0,36	0,02	1,91	0,00	0,27	28,22	0,05	4,0887
<i>0,23</i>	<i>0,76</i>	<i>0,18</i>	<i>2,24</i>	<i>0,00</i>	<i>0,27</i>	<i>0,11</i>	<i>1,08</i>	<i>0,58</i>	<i>0,02</i>	<i>0,02</i>	<i>0,05</i>	<i>0,01</i>	<i>0,00</i>	<i>0,21</i>	<i>0,01</i>	<i>0,03</i>	<i>1,32</i>	<i>0,02</i>	<i>0,2761</i>

La composition chimique élémentaire des verres de la 18^e dynastie

Nos résultats sur la composition chimique des verres bleu foncé et turquoise des pièces de référence sont bien conformes à ceux des verres de la 18^e dynastie déjà étudiés, premiers exemples de verres égyptiens vraiment bien datés [7-10]. Nos analyses complètent avantageusement notre base de données analytiques sur cette production [6].

Ce sont des silicates sodocalciques (*tableau I*). Le sodium provient de source végétale (issu de cendres de plantes), ce qui est caractérisé par des teneurs relativement fortes en magnésium et en potassium. Les verres bleu foncé sont colorés au cobalt (de 0,06 à 0,5 % poids d'oxydes) et les turquoise au cuivre (de 0,6 à 4 %). Les verres bleu foncé sont translucides ou opaques alors que les turquoise sont tous opaques. Ces verres sont opacifiés par la présence de petits cristaux d'antimoniates de calcium de quelques microns (Ca₂Sb₂O₇) répartis dans la matrice vitreuse [1, 10]. Les concentrations en antimoine sont généralement inférieures à 1 % pour les verres bleu et comprises entre 0,7 et 6 % pour les turquoise.

Détection d'un « faux » : la composition chimique élémentaire des verres de la tête bleue et comparaison avec celle de la 18^e dynastie

La tête bleu clair et la perruque bleu foncé sont bien réalisées en verres appartenant à la même famille de composition chimique. Si le style de la perruque est sujet à

caution, elle n'en reste pas moins intimement associée au verre du visage par sa composition.

La composition chimique des deux verres de la tête bleue (*tableau I*) ne correspond pas à celle des verres égyptiens de la 18^e dynastie. En revanche, elle présente toutes les caractéristiques des verres modernes [11-15]. La réponse du laboratoire est sans appel : la tête en verre bleu du musée du Louvre est un « faux » !

En effet, les verres de la tête sont des silicates alcalins essentiellement sodiques possédant de fortes teneurs en plomb (25 à 28 % en poids d'oxyde) et en arsenic (4 à 6 %). Ceux de la 18^e dynastie ne contiennent pas d'arsenic, si ce n'est à l'état de traces (quelques dizaines à quelques centaines de ppm), et rarement plus de 0,5 % de plomb pour les verres turquoise et 0,06 % pour les bleu foncé.

Les sources sodiques des verres de la tête ne sont pas d'origine végétale comme celles de la 18^e dynastie, ce qui est attesté par l'absence de soufre et de phosphore.

Les deux types de verre du visage et de la perruque sont colorés au cobalt (en moyenne 0,17 % pour le bleu ciel et 0,36 % pour le bleu foncé), alors que les bleu foncé de la 18^e dynastie sont colorés au cobalt (de 0,06 à 0,5 %) et les bleu clair (en réalité turquoise) toujours colorés au cuivre. Par ailleurs, le cobalt employé pour la tête, associé à l'aluminium et au nickel, ne provient pas des mêmes sources que celles utilisées dans les verres de référence de la 18^e dynastie – cobalt corrélé au manganèse, au nickel et au zinc.

Les verres de la tête sont opacifiés par de très petits cristaux d'arséniates de plomb (< 0,1 μm de diamètre), répartis avec une forte densité dans la matrice vitreuse. L'identification précise de ces arséniates n'est pas évidente

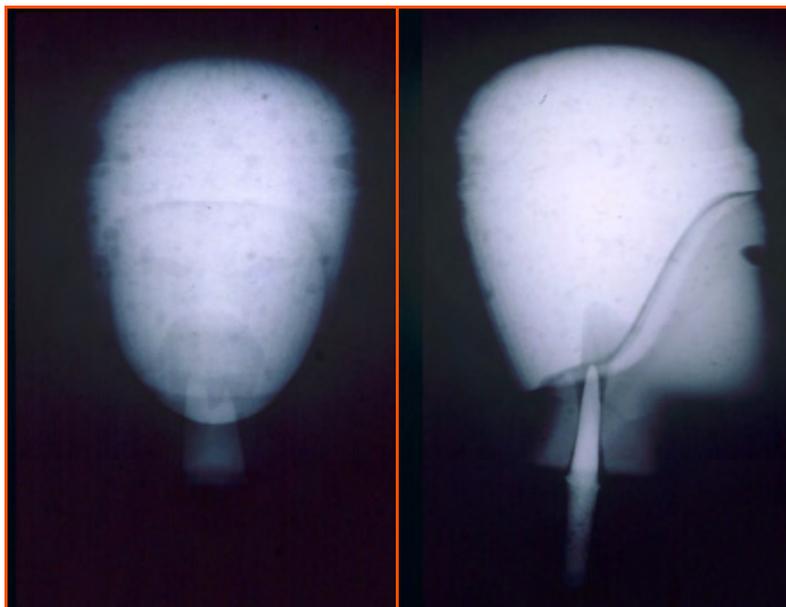


Figure 5 - Radiographies de la tête en verre bleu de face et de profil. Musée du Louvre, département des Antiquités égyptiennes E 11658. Hauteur : 9 cm. © C2RMF/T. Borel.

dans ces verres mais leur structure est proche du composé $3\text{Pb}_3(\text{As}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{PbCl}_2$ [11-12] ; ils se rapprocheraient de l'arséniat oxyde de plomb $3\text{Pb}_3(\text{As}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{PbO}$. Or, les verres bleu foncé et turquoise de la 18^e dynastie sont toujours opacifiés avec des antimoniates de calcium. Les arséniates de plomb comme opacifiants ont été inventés par les verriers vénitiens au XVII^e siècle de notre ère [16], et étaient totalement inconnus auparavant.

Détection d'un « faux » : la technique de fabrication de la tête en verre bleu

Si l'analyse chimique du verre est en soi suffisante pour situer sans ambiguïté la fabrication de cet objet à une époque moderne, il s'avère toutefois très intéressant de compléter notre enquête par l'étude de la technique de fabrication. Le visage et la perruque ont vraisemblablement été moulés, puis assemblés. Une cavité est aménagée à l'intérieur du visage et un tenon métallique est inséré dans le cou (figures 3 et 5). Trois observations confirment une datation moderne :

- Une attaque à l'acide fluorhydrique de la surface du verre bleu ciel du visage a été délibérément réalisée, probablement pour le rendre plus ancien – par un aspect rugueux et mat – et se rapprocher du bleu turquoise de l'Égypte ancienne, en fonçant la couleur bleu ciel. Or, les traitements de surface des verres par cet acide sont une innovation des temps modernes et deviennent une pratique courante chez les verriers désireux de créer de nouveaux effets à la fin du XIX^e siècle [17]. Une contamination au fluor a en effet été détectée par PIGME (voir encadré p. 49) sur la surface rugueuse du visage (figure 6a) et non sur les surfaces lisses et brillantes de la perruque bleu foncé ou bien encore du verre

bleu ciel du visage dans les cassures du cou (figure 6b). De plus, des traces de coulées d'un liquide brun-jaune demeurent encore visibles en différents endroits, entre les yeux et les oreilles (figure 3).

- De nombreuses bulles de gaz ont été produites volontairement dans le verre pendant l'élaboration pour imiter les verres anciens (figure 5). Les bulles de gaz qui affleurent à la surface du verre présentent une cavité en forme de demi-sphère (figure 3). Mais leurs tailles sont beaucoup plus importantes (quelques millimètres de diamètre) que celles rencontrées dans les verres de la 18^e dynastie et dans les verres anciens en général (diamètres < 1 mm).

- Une matière blanchâtre pulvérulente a été ajoutée délibérément dans la plupart des interstices de la tête pour conférer à l'objet un caractère plus « ancien » (figure 3). Cette matière est un mélange dans lequel on peut identifier du gypse, du quartz et un matériau riche en magnésium proche du talc. Quelles que soient ses propriétés adhésives, si cette matière était un ciment de fixation – entre la tête et la perruque, ou encore entre la tête et les incrustations manquantes des yeux et des sourcils –, on ne la retrouverait pas dans toutes les cavités des bulles de gaz affleurant la surface, ni

dans les stries de la perruque (figure 6c). De plus, la marque du faussaire est signée par le maquillage délibéré des plus grandes cavités de bulles affleurant à la surface de la perruque pour les rendre plus discrètes en les remplissant de cette matière teintée de bleu foncé (figure 6d).

Une fabrication imparfaite mais bien documentée

Si notre faussaire a failli sur le style (forme de la perruque et des lèvres) et sur la couleur bleu ciel du visage – suscitant

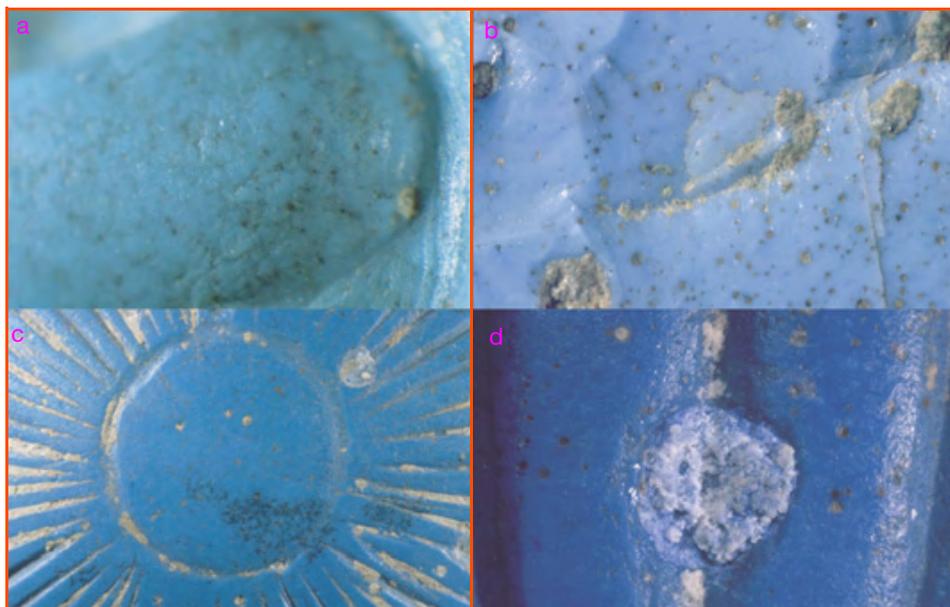


Figure 6 - Détail a) de la surface rugueuse et mate du verre bleu clair du visage de la tête en verre bleu ; b) de la surface lisse et brillante du verre bleu clair dans les cassures du cou de la tête en verre bleu ; c) des incrustations de matière blanchâtre dans les stries de la perruque de la tête en verre bleu, vue de dessus ; d) du remplissage des grandes cavités de bulles affleurant à la surface de la perruque de la tête en verre bleu par de la matière blanchâtre teintée de bleu.

Musée du Louvre, département des Antiquités égyptiennes E 11658. Hauteur : 9 cm. © C2RMF/D. Bagault.

ainsi de grandes interrogations dans la communauté des égyptologues pendant plus de 80 ans, qui ont abouti à notre présente enquête –, il se montre toutefois un professionnel ayant visiblement pris soin d'étudier les techniques de fabrication et les matériaux employés à l'époque [6, 18]. Différents travaux publiés avant les années 1920 – soit avant l'acquisition de cette sculpture par le Louvre – ont pu en effet avoir inspiré l'auteur de la tête bleue [19]. Toutefois, n'imaginant pas qu'un jour son œuvre puisse se retrouver sous le faisceau d'ions d'un accélérateur de particules (voir encadré p. 49), notre faussaire n'a pas tenté de se rapprocher de la composition des verres de l'Égypte antique (analyses chimiques rares et incomplètes avant les années 1920). Mais qu'il n'ait aucun regret, nous aurions pu néanmoins le démasquer par nos méthodes analytiques.

Références

- [1] Nicholson P.T., Shaw I., *Ancient Egyptian Materials and Technology*, Cambridge University Press, 2000.
- [2] Bénédite G., À propos d'une petite tête royale en pâte de verre, *La Revue de l'Égypte ancienne*, I, Paris, 1925-1927, p. 1.
- [3] Cooney J.D., Glass sculpture in Ancient Egypt, *Journal of Glass Studies*, II, New York, 1960, p. 8.
- [4] Bianchi R.S., On the nature of forgeries of ancient Egyptian works of art from the Amarna Period, *Notes in the History of Art*, 2000, vol. XX, n° 1, p. 10.
- [5] a) de Cenival J.-L., La fin de la tête de harpe, *Revue du Louvre*, 1991, 1, p. 6 ; b) Arnold M., Valladas H., Datation au carbone 14 de la Tête de Harpe en bois, *Revue du Louvre*, 1991, 1, p. 7.
- [6] Biron I., Pierrat-Bonnefois G., La tête égyptienne en verre bleu du musée du Louvre : de la XVIII^e dynastie au XX^e siècle, *Techné*, 2002, 15, p. 30.
- [7] Lilyquist C., Brill R.H., *Studies in Early Egyptian Glass*, New York, Metropolitan Museum of Art, 1993.
- [8] Bimson M., Freestone I.C., Some Egyptian glasses dated by royal inscriptions, *Journal of Glass Studies*, New-York, 1988, 310, p. 11.
- [9] Brill R.H., *Chemical Analyses of Early Glasses*, The Corning Museum of Glass, Corning, New York, 1999, vol. 1 et 2.
- [10] Shortland A.J., Vitreous materials at Amarna. The production of glass and faïence in 18th Dynasty Egypt, *BAR International Series 827*, Ed. Basing Stoke Press, 2000.
- [11] Rooksby H.P., Identification by X-rays diffraction of crystalline inclusions in glass, *International congress of analytical chemistry*, Section 4: Optical methods, 1952, vol. 77, p. 759.
- [12] Turner W.E. S., Rooksby H.P., A study of the opalising agents in ancient opal glasses throughout three thousand four hundred years, *Glastechn. Ber.*, 1959, VIII, p. 17.
- [13] Biron I., Dandridge P., Wypyski M.T., Le cuivre et l'émail, technique et matériaux, Catalogue de l'exposition *L'œuvre de Limoges : émaux limousins du Moyen Age*, Paris, musée du Louvre et New York, Metropolitan Museum of Art, RMN, Paris, 1996, p. 48.
- [14] Biron I., de Chancel-Bardelot B., Hospital A., Restaurations du XIX^e siècle sur les gisants de Jean et Blanche de France, *Techné*, 2001, 13, p. 157.
- [15] Bailly M., Biron I., Tailleux N., Le vase Lohengrin. Étude de laboratoire et restauration d'une pièce exceptionnelle de la verrerie Daum, *Corée*, juin 2001, 10, p. 6.
- [16] Moretti C., Hreglich S., Opaque glass manufacturing techniques used by Venetian glassmakers between the 15th and 20th centuries, *Rivista della Staziobne Sperimentale del Vetro*, 2005, 5, p. 15.
- [17] Bardin C., Daum, collection du musée des Beaux Arts de Nancy, RMN, Paris, 2000.
- [18] Pierrat-Bonnefois G., Biron I., La tête égyptienne en verre bleu : la conclusion d'une enquête, *La Revue du Louvre et des Musées de France*, 2003, 3, p. 27.
- [19] Lucas A., Harris J.R., *Ancient Egyptian Materials and Industries*, Londres, 1926.



I. Biron

Isabelle Biron

est ingénieur de recherche au Laboratoire du Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France*.

Geneviève Pierrat-Bonnefois

est conservateur en chef au département des Antiquités égyptiennes du musée du Louvre**.



G. Pierrat-Bonnefois

* C2RMF, Palais du Louvre, Porte des Lions, 14 quai François Mitterrand, 75001 Paris.

Courriel : isabelle.biron@culture.fr

** Palais du Louvre, 75058 Paris Cedex 01.

Courriel : pierrat@louvre.fr

Matières picturales, pigments et colorants

Chimie et patrimoine culturel (volume II)



Au sommaire :

- Matières picturales, matières organiques, pigments et colorants : des matériaux complexes et diversifiés, par M. Regert.
- L'altération des pigments au plomb : étude du minium et de sa possible reconversion, par S. Aze, V. Detalle, J.-M. Vallet et N. Pingaud.
- L'étude des polychromies d'un portail gothique : l'exemple de la cathédrale de Senlis, par P. Hugon.
- La technique picturale des peintres de la Renaissance italienne examinée par spectrophotométrie, par G. Dupuis.
- Archéologie des textiles : une nouvelle discipline au service de la connaissance et de la compréhension des sociétés humaines, par C. Moulherat.
- Stratégie analytique de l'identification des colorants naturels dans les objets du patrimoine, par W. Nowik, S. Héron, L. Rafaëilly et A. Tchaplà.
- Protéomique dans l'art et l'archéologie, par C. Solazzo, C. Rolando et C. Tokarski.
- Les composés organiques volatils émis par des matériaux du patrimoine culturel, par A. Lattuat-Derieux et M. Regert.
- Des chasseurs de miel néolithiques aux sculpteurs du XIX^e siècle : une histoire des produits de la ruche et des cires revisitée par la chimie analytique, par M. Regert.

Parution : avril 2008

Métaux, métallurgie et traitement de surface

Introduction

Marc Aucouturier

Les progrès de la métallurgie ont rythmé les premières étapes du développement des civilisations humaines : ne parle-t-on pas, pour les décrire, de la période chalcolithique et de l'Âge du cuivre, de l'Âge du bronze, de l'Âge du fer ? De la découverte des procédés d'extraction des métaux à partir des minerais oxydés à l'élaboration des magnifiques objets de bronze présents dans les musées, le chemin peut paraître long. Mais puisque le métal était un bien précieux, fruit d'une difficile et industrielle activité humaine, avec des propriétés surprenantes à la fois par son aspect, par sa fusibilité et par son comportement mécanique, il a d'abord été utilisé comme un matériau de prestige ou de culte. On comprend alors pourquoi la mise au point des techniques de mise en forme a suivi de façon rapide celle de leur extraction. L'article de David Bourgarit et de Benoît Mille décrit et discute cette histoire, qui est bien celle de la naissance d'une industrie.

Une autre caractéristique des métaux est leur altérabilité intrinsèque : sauf l'or pur, tout métal, à la pression atmosphérique, a tendance à revenir à son état initial oxydé. L'implication est double :

- L'or est le seul métal pour lequel les analyses à partir de la surface d'un objet dont il est constitué permettent de remonter à son origine et à sa provenance ; Maria Filomena Guerra nous en montre ici quelques illustrations. Pour les autres métaux, la démarche est beaucoup plus complexe⁽¹⁾ et nécessite des prélèvements en nombre, des regroupements statistiques sur des quantités d'objets, des comparaisons de structures, des confrontations avec les données de l'histoire des techniques et des échanges. Le cas des matériaux ferreux, décrit dans l'article de Philippe Dillmann et François Mirambet, est un bel exemple sur ce point.

- Les objets en métal ou en alliage métallique ne présentent jamais au chercheur leur surface telle qu'elle existait au moment de leur élaboration. Très vite, les métallurgistes de l'Antiquité ont su tirer parti de cette oxydabilité pour changer par voie chimique l'aspect de surface de leurs créations. François Mathis montre ici comment les travaux de recherche modernes permettent de reconnaître ces patines intentionnelles.

Mais toute médaille a son revers : l'altérabilité propre aux surfaces métalliques impose d'élaborer une politique spécifique pour leur préservation. L'article de François

Mirambet, Emmanuel Rocca et Stéphanie Hollner décrit une des solutions les plus récentes à ce problème.

Tous ces travaux de recherche ont plusieurs points communs :

- Le premier est leur nécessaire pluridisciplinarité. Les analyses du physico-chimiste, fussent-elles sophistiquées, ne suffisent pas pour comprendre un objet ou un groupe d'objets sorti d'un musée ou d'une fouille. Il lui faut faire appel à de multiples compétences : celle du restaurateur, qui sait reconnaître les caractéristiques propres pour guider le travail d'analyse, celle du conservateur ou de l'archéologue qui situe l'objet dans son contexte historique et géographique et mène les travaux de bibliographie nécessaires à la compréhension des résultats, celle des historiens d'art et des techniques, et bien d'autres encore. Les recherches sur les biens du patrimoine culturel sont devenues inéluctablement des travaux d'équipes.

- Le second est l'apport des progrès considérables de ces dernières décennies dans le développement des méthodes d'investigation des matériaux, en particulier les méthodes non destructives ; leur mise au service des matériaux du patrimoine est en progrès constant. Accélérateurs de particules, rayonnement synchrotron, microspectrométrie Raman, microfluorescence X portable, etc. sont maintenant à la disposition du chercheur de musée ou de l'archéologue. Il ne faut pas s'étonner que les fruits de leurs travaux soient aussi spectaculaires.

(1) Voir à ce sujet : Bourgarit D., Mille B., The elemental analysis of ancient copper-based artefacts by inductively-coupled-plasma atomic-emission spectroscopy: an optimized methodology reveals some secrets of the Vix crater, *Meas. Sci. Technol.*, **2003**, *14*, p. 1538.



Marc Aucouturier

CNRS*.

* Laboratoire du Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF), UMR 171, Palais du Louvre, Porte des Lions, 14 quai François Mitterrand, 75001 Paris.
Courriel : marc.aucouturier@culture.gouv.fr

Les premiers objets métalliques ont-ils été fabriqués par des métallurgistes ?

David Bourgarit et Benoît Mille

Résumé

Cet article traite de la nature du savoir-faire qui a présidé à la fabrication des premiers objets métalliques en cuivre au début des âges des métaux : invention de procédés spécifiques à ce nouveau matériau qu'est alors le métal, ou simples transferts de technologies d'industries préexistantes, notamment l'industrie lithique ? Pour ce faire, quelques études de cas archéométallurgiques récentes s'intéressant à des contextes d'apparition du métal sont brièvement exposées, en suivant le fil des deux grandes étapes qui conduisent du minerai à l'objet métallique : synthèse et mise en forme du métal. Le résultat est presque univoque. En effet, si certains aspects des procédés, comme la séparation mécanique du cuivre dans la scorie ou l'outillage utilisé pour la mise en forme par martelage s'inscrivent dans la lignée de connaissances déjà acquises, ces activités liées aux premiers métaux, pour la plupart, mettent en lumière un nouveau savoir-faire, spécifique à la métallurgie. C'est le cas du concept même de synthèse chimique à haute température avec, qui plus est, des procédés de réduction des minerais de cuivre sulfurés qui ont probablement exploité plusieurs sources différentes d'oxygène. C'est aussi le cas de la mise en forme par déformation plastique qui tire parti des propriétés physiques spécifiques des métaux et en particulier du cuivre. Cet article montrera enfin de quelle manière une innovation comme la fonte à la cire perdue peut en entraîner une autre : l'élaboration des alliages.

Mots-clés

Archéométallurgie, cuivre, métallurgie extractive, formage, alliage.

Abstract

Were the first metallic objects produced by metallurgists?

The nature of the know-how at the origin of the production of the first metallic objects at the beginning of the Metal Ages, made out of copper, is discussed: invention of new processes specific to the new material, or technological transfer from already existing industries, such as the lithic one? Therefore, recent archaeometallurgical case studies related to contexts of appraisal of metal are briefly described, by following the two main steps leading from the ore to the metallic artefact: synthesis and forming. The results thus obtained are almost univocal. Indeed, while some aspects of the processes such as the copper/slag separation by crushing or the tools used in the forming by hammering may be related to a previous knowledge from other materials, most of the activities dealing with the first metals point out new and specific know-how. This is the case for the concept of high temperature chemical synthesis where moreover smelting of copper sulphides may have been carried out using different sources of oxygen. This is also the case for forming by plastic deformation for which specific physical properties of metals, and particularly copper, have taken advantage of. Finally, it will be shown how an invention like lost-wax casting can lead to another one: alloying.

Keywords

Archaeometallurgy, copper, extractive metallurgy, forming, alloy.

Les premiers objets métalliques, en cuivre, qui ont été découverts en Anatolie, sont datés du milieu du 8^e millénaire avant notre ère. Peut-on pour autant situer là les débuts de la métallurgie, c'est-à-dire la mise en place d'un savoir-faire nouveau et spécifique ? Ou s'agit-il alors d'un simple transfert technique issu de pratiques déjà bien établies, comme celles associées aux productions lithiques ?

Deux principales étapes techniques rythment la naissance d'un objet métallique : d'une part la synthèse du métal, quand il n'est pas trouvé à l'état natif, qui fait appel aux savoir-faire de la métallurgie extractive, et d'autre part le travail du métal, depuis l'élaboration éventuelle d'alliages jusqu'à sa mise en forme. En regardant tour à tour chacune de ces deux étapes, à la lumière d'études récentes attachées à des contextes archéologiques de métallurgie naissante,

nous aborderons cette question de la nature des savoirs et du degré de contrôle des premiers procédés liés au métal.

Métallurgie extractive du cuivre

Pendant longtemps, le savoir-faire des débuts de la métallurgie extractive a été considéré comme réduit au strict minimum. Seule l'exploitation de minerais dits simples, à savoir de minerais secondaires (oxydes et carbonates de cuivre) qui plus est très riches, aurait été pratiquée. Il était en effet sous-entendu que des conditions de température et d'oxydoréduction relativement faciles à atteindre dans une structure peu différente des foyers néolithiques à usage culinaire auraient suffi : une température de 900 °C et une pression partielle d'oxygène de l'ordre de 10⁻⁶ atm,



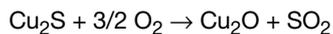
Figure 1 - Nature des minerais de cuivre, sulfures ou oxydes, exploités sur les premiers sites connus de métallurgie extractive.

Les sites sont datés du Chalcolithique ou du début de l'Âge du bronze ancien, soit du milieu du IV^e au milieu du III^e millénaire suivant les régions (d'après [1]).

correspondant à l'équilibre $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$, sont accessibles dans un feu de bois. Or, il est apparu récemment que sur de nombreux sites du début des âges des métaux, des minerais de cuivre polymétalliques à base de sulfures, chimiquement plus complexes à traiter, étaient exploités [1] (figure 1). La complexité du traitement tient à deux aspects : d'une part la désulfuration, et d'autre part la séparation du cuivre des autres éléments par formation d'une scorie. À partir essentiellement de la caractérisation et de l'interprétation physico-chimique des principaux témoins archéologiques, les scories, puis des produits obtenus par reconstructions expérimentales en laboratoire et sur le terrain en conditions proches du réel, il est possible de reconstituer tout ou partie des solutions technologiques mises en place pour affronter cette double complexité. Ont-elles été dès le début spécifiques à un savoir-faire métallurgique ?

Désulfuration : oxygène gazeux ou sous forme d'oxyde ?

À compter de l'Âge du bronze final, soit en Europe occidentale la seconde moitié du II^e millénaire avant notre ère, et jusqu'à l'abandon du charbon comme combustible (XX^e siècle), le procédé exclusif de désulfuration des minerais de cuivre est le grillage, autrement dit une réaction avec le dioxygène gazeux du type :



Le minerai est disposé sur une aire de combustion à ciel ouvert, en une ou peu de couches, bénéficiant ainsi de conditions de température et d'oxydoréduction optimales pour le départ du soufre (500-700 °C, balayage naturel par l'air ambiant). Avec l'apparition des premiers métaux, à la fin du Néolithique et jusqu'au début de l'Âge du bronze ancien, les traces archéologiques directes d'un tel procédé ne sont pas encore attestées. Trois solutions pour introduire l'oxygène dans le système réactionnel ont pour l'heure été envisagées :

- Une étape apparentée au grillage peut prendre place au début de l'opération de réduction proprement dite, laquelle est pratiquée à 1 100-1 200 °C dans de petits réacteurs (figure 2) : avant de rejoindre par gravité le lit de fusion à la

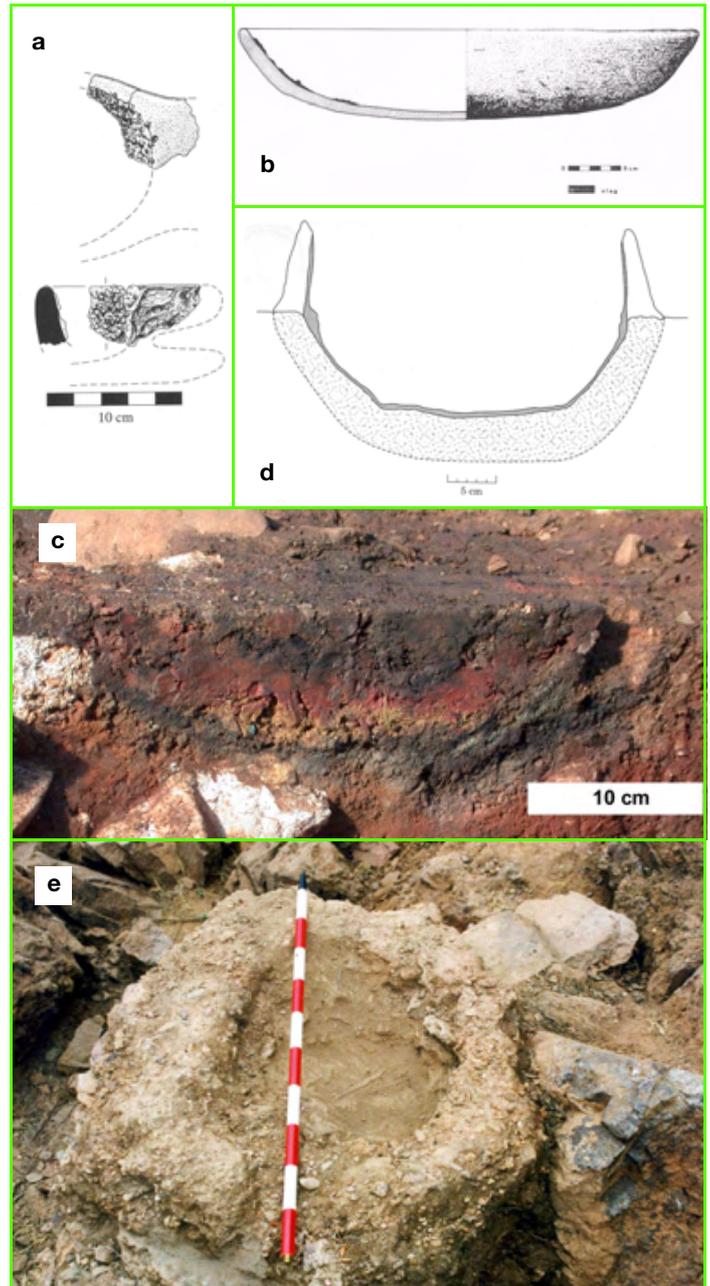


Figure 2 - Diversité des structures de réduction de minerais de cuivre sur divers sites Chalcolithiques (voir carte de la figure 1 pour les sites).

a) Creuset céramique de Wadi Fidan 4 (WF4), © A. Hauptmann ; b) Vase-four de Almizaraque, © I. Montero et A. Taboada ; c) Vue en coupe d'un foyer de La Capitelle du Broum, Hérault, © B. Mille ; d) Restitution d'un four de Shiqmim, © J. Golden ; e) Vue d'un four de Cabezo Jure, © F. Nocete (d'après [1]).

base de la structure, le minerai repose au-dessus de la couche de charbon en contact avec l'air. Tout l'enjeu est de garder la charge dans cette zone aérée le plus longtemps possible, en limitant au maximum l'élévation de température pour éviter la fusion des sulfures (900-1 000 °C). Des prélèvements faits sur des parois de fours archéologiques, qui montrent la présence d'oxydes de cuivre sur les niveaux les plus élevés, pourraient appuyer cette hypothèse [2].

- Des expérimentations grandeur nature menées sur de la chalcopryrite CuFeS_2 ont montré la possibilité d'introduire de l'air et donc de l'oxygène sous forme gazeuse dans le lit de fusion, par brassage (figure 3). Un tel procédé a permis un départ notable de soufre, rendu visible par l'apparition de silicates de fer (voir ci-après) [3].



Figure 3 - Reconstruction expérimentale de réduction de cuivre dans un vase-four montrant le brassage du lit de fusion au moyen d'un bâton. © C2RMF/D. Bourgarit.

• Les oxydes, en particulier de cuivre, peuvent également être des sources d'oxygène, de surcroît bien plus concentrées que l'air. Ce type d'interaction (par ex. : $\text{Cu}_2\text{S} + \text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu} + \text{SO}_2$), primordiale dans l'étape moderne de conversion de matte (l'étape finale du procédé qui consiste à réduire le sulfure de cuivre, généralement Cu_2S , en métal, voir [4]), a été testée en laboratoire et sur le terrain (voir tableau) : le produit obtenu est très sensible à la proportion initiale d'oxydes. Dans la mesure où pour l'instant rien ne permet de distinguer l'origine de l'oxygène dans la scorie archéologique, il est difficile de statuer sur l'utilisation de cet oxygène « solide », et encore moins sur le degré de maîtrise de la composition en oxydes de la charge. Toutefois, la présence de mélanges naturels de minerais sulfurés et oxydés à proximité de certains sites métallurgiques d'une part, et la grande difficulté technique d'amener de l'oxygène gazeux en quantité suffisante d'autre part, suggèrent fortement qu'un tel procédé a été exploité.

La scorie

Bien séparer le cuivre des autres éléments indésirables, et en particulier du fer (le minerai de cuivre le plus abondant est la chalcoppyrite CuFeS_2) constitue l'autre grande difficulté de la métallurgie extractive des sulfures. La solution la plus fréquente, encore en usage de nos jours, consiste à piéger le fer sous forme de silicates (notamment fayalite Fe_2SiO_4 et/ou clinopyroxènes type augite $\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mg})\text{Si}_2\text{O}_6$), composés eutectiques⁽¹⁾ dont la fusion se situe à des températures « raisonnables » (autour de 1 200 °C). Si la séparation chimique est loin d'être maîtrisée au tout début de la

métallurgie (désulfuration incomplète du cuivre et du fer, ou au contraire, trop grande oxydation du cuivre), le gros écueil du procédé réside alors surtout dans la séparation physique. En effet, la « scorie » archéologique que l'on rencontre alors tient plus du conglomérat de minéraux non ou incomplètement fondus (quartz, argile, minerais de cuivre, etc.) dont la cohésion est assurée par des zones passées par l'état liquide (figure 4), que du laitier homogène et peu visqueux des périodes suivantes marquant les premières productions de cuivre en masse [5]. La grande viscosité qui en résulte empêche tout rassemblement du cuivre métallique par gravité à la base du réacteur, et impose un concassage systématique des scories pour récupérer le cuivre prisonnier. La fragmentation très importante des scories archéologiques en témoigne (figure 4). Pour autant, ce concassage ne permet pas de dégager les inclusions de cuivre inframillimétriques : d'importantes quantités résiduelles de cuivre, supérieures à 10 % en masse, sont systématiquement détectées dans la scorie, alors que ces pertes diminuent d'un facteur dix aux périodes suivantes [6-7]. Trois principaux paramètres sont probablement à incriminer :

- Les compositions de scories sont très éloignées des compositions idéales des eutectiques (typiquement celles correspondant à la fayalite Fe_2SiO_4) avec, dans la majorité des cas, un excès significatif de silicium, généralement sous la forme de quartz. En particulier, il semble clair qu'aucun ajout volontaire de ce que l'on nomme un fondant, ici de l'oxyde de fer (hématite), n'était alors pratiqué.

- Les températures atteintes sont probablement insuffisantes, notamment en regard des écarts aux compositions eutectiques optimales, du fait de réacteurs mal isolés thermiquement (figure 2) ainsi que d'une moindre maîtrise des procédés de ventilation. Cependant, les témoins archéologiques *ad hoc* restent rares et difficiles à interpréter.

- Il est également possible que les durées de maintien en température soient insuffisantes, mais là encore, les preuves archéologiques sont difficiles à mettre en lumière. L'altération des parois céramiques est susceptible d'enregistrer ce paramètre temps [8], ce qui pourrait être exploité au moins dans le cas des vases-fours, dans la mesure où ces réacteurs sont à usage unique.

Un quatrième paramètre pourrait être invoqué, sachant que la formation des chaînes silicatées constituant la phase

Tableau - Composés majoritaires dans les produits obtenus par réduction expérimentale de mélanges chalcoppyrite (CuFeS_2)/malachite ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)$) dans un four électrique tubulaire à 1 200 °C.

Deux paramètres sont explorés : (i) la composition du mélange d'oxydes et de sulfures de cuivre (indiqué par le rapport molaire O/S dans le mélange initial) et (ii) la pression partielle d'oxygène du gaz de balayage. $p\text{O}_2$: pression partielle d'oxygène.

$p\text{O}_2$ (-log)	O/S=0	1	2	2,5	3	4	∞
3	Cu-Fe-S	Fe_2SiO_4	Fe_2SiO_4 + Fe_3O_4	Fe_3O_4	CuFeO_2 + Fe_3O_4	CuFeO_2 + Cu_2O	Cu_2O
4			Fe_2SiO_4 + Fe_3O_4		CuFeO_2 + Fe_3O_4	CuFeO_2 + Cu_2O	
7			Fe_2SiO_4 + Fe_3O_4	Fe_3O_4	CuFeO_2 + Fe_3O_4	CuFeO_2 + Cu_2O	
10				Fe_2SiO_4 + Fe_3O_4			

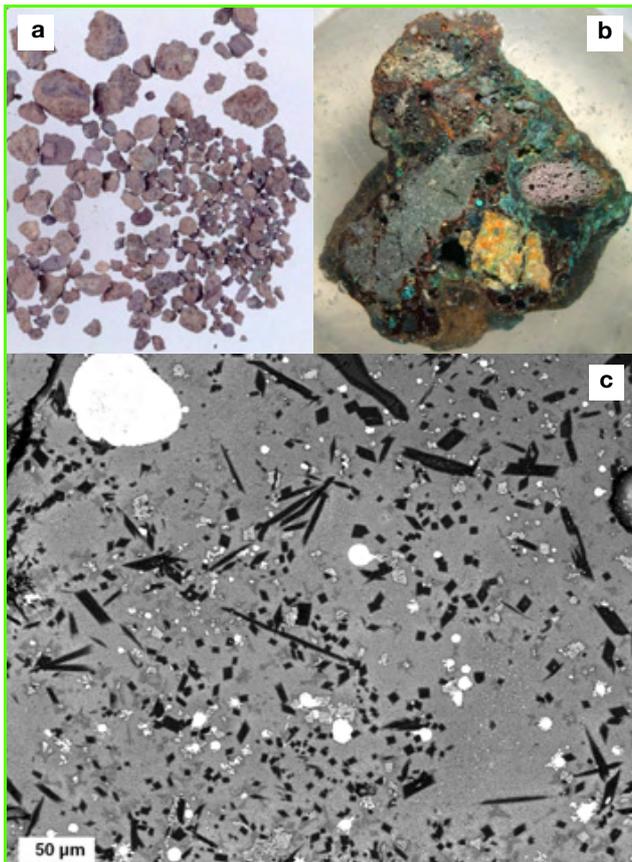


Figure 4 - Exemple de scories typiques du Chalcolithique (La Capitelle du Broum, Hérault) montrant : a) la petite taille des fragments systématiquement exhumés (largeur de l'image 10 cm) ; b) la structure en conglomérat de minerais partiellement fondus (ici quartz et argile) agrégés par une phase passée en totalité par l'état liquide (vue en coupe à la loupe binoculaire, largeur de l'image 2 cm) ; c) la microstructure de la phase fondue où silicates de fer (noir), magnétite (gris) et sulfures de cuivre et/ou cuivre métallique (blanc) décorent une matrice de silicate polymétallique amorphe (micrographie électronique en électrons rétrodiffusés).

© C2RMF/D. Bourgarit.

liquide nécessite que le fer se trouve dans un état d'oxydation adéquat, en l'occurrence Fe(II). Cependant, la récente synthèse des travaux sur le début de la métallurgie extractive [1] a montré, par le seul inventaire qualitatif des composés cristallins à base de fer identifiés dans les scories, une grande variabilité des états d'oxydation du fer, depuis l'idéal « tout Fe(II) » (fayalite) jusqu'à la présence importante et *a priori* néfaste de Fe(III) (magnétite Fe_3O_4 et delafossite CuFeO_2), sans qu'aucune corrélation évidente n'apparaisse avec les quantités de cuivre piégées dans la scorie. À noter que d'après la synthèse bibliographique citée précédemment et nos propres expérimentations (voir *tableau*), la variabilité des conditions redox tient probablement plus à la variabilité des proportions de soufre dans la charge initiale qu'à celle des gaz introduits dans le système, O_2 et $\text{CO} + \text{CO}_2$, d'autant que l'épaisseur de la couche de charbon dans le réacteur, et donc les quantités relatives de CO , CO_2 et O_2 disponibles ont vraisemblablement peu varié.

Mise en forme et élaboration d'alliages

Le formage⁽²⁾ d'un objet métallique est actuellement conduit de différentes manières : fonderie, déformation

plastique, usinage, frittage, etc. Pour ce qui concerne les temps préhistoriques, seules les deux premières de ces techniques ont été mises en œuvre. La fonderie sera la technique de prédilection de l'Âge du bronze [9], mais la question de sa mise au point mérite réflexion. En effet, découvrir que le métal peut être porté à l'état liquide et moulé dans une empreinte, négatif de l'objet à obtenir, ne va pas de soi. Aucun des autres matériaux alors en usage ne se travaille ainsi : pierre, bois, matière dure animale (os, corne, bois de cerf), argile, etc. On comprend alors d'autant mieux qu'au tout début des âges des métaux, on semble plutôt avoir commencé par mettre en forme les métaux par martelage, technique qui a recours à une famille d'outils percutants déjà quotidiennement utilisés par ailleurs (taille de la pierre, extraction de roches, pilage pour les préparations culinaires, etc.). Le formage de ces premiers objets a-t-il nécessité un savoir-faire spécifique au métallurgiste ?

Mise en forme par déformation plastique de perles en cuivre datées de la fin du Néolithique en France

Les objets métalliques alors produits sont très petits ; ils ne pèsent que quelques grammes et se rapportent essentiellement au domaine de la parure (pendeloques, et surtout perles). Nous prendrons ici l'exemple de la fabrication des perles. Certaines sont d'une conception très simple : il s'agit d'une bandelette de cuivre relativement épaisse (1 à 2 mm), enroulée autour d'un axe de section circulaire (*figure 5A*). Cependant, pour leur grande majorité,

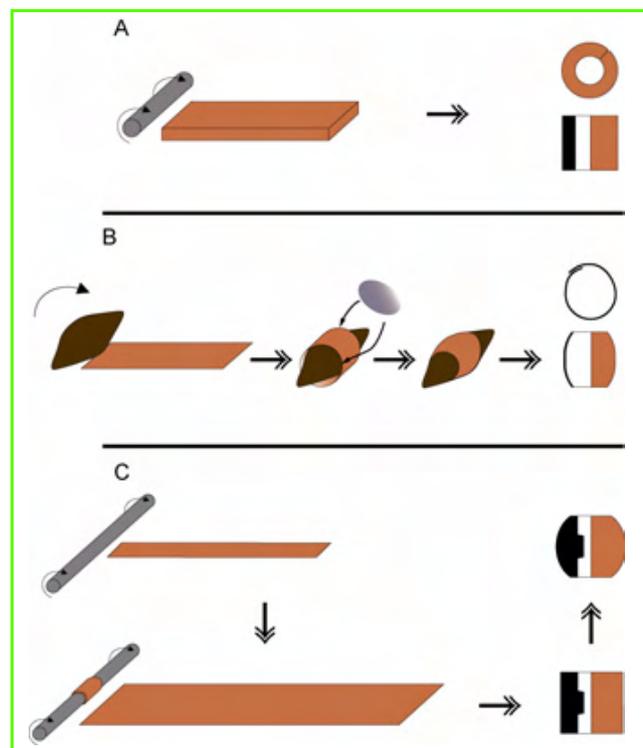


Figure 5 - Quelques exemples de formage de perles néolithiques en cuivre.

A) Perle cylindrique de Seeberg (Suisse) ; B) Perle en tonnelet de Vignely (Seine-et-Marne). La tôle est roulée autour d'une contre-forme en bois, les bords sont rabattus, la contre-forme est éliminée en passant la perle au feu ; C) Perle en tonnelet à canal central rétréci d'Artenac (Charente). Une bandelette de cuivre étroite est enroulée autour d'un axe, puis une seconde, plus large, sur la précédente ; enfin, un recuit prolongé permet l'autosoudure des différentes épaisseurs, les finitions lui donnent sa forme définitive. © C2RMF/B. Mille.



Figure 6 - Squelette d'un enfant inhumé dans la sépulture collective de Vignely (Seine-et-Marne) datée de la deuxième moitié du IV^e millénaire avant notre ère. Il porte au cou un collier de neuf perles en cuivre et une turrítelle⁽⁶⁾ perforée (d'après [10]).
© INRAP/Y. Lanchon.

les perles en cuivre sont de morphologie plus complexe, la forme la plus courante étant celle d'un tonnelet.

Datées entre le XXXIV^e et le XXXII^e siècle avant notre ère, les perles en tonnelet du collier de Vignely (Seine-et-Marne) (figure 6) en sont un bon exemple [10]. Elles se classent parmi les plus anciens objets métalliques connus sur le sol de France. Les perles ne pèsent pas plus de 3 grammes chacune, et pour cause : la tôle de cuivre ne mesure que 0,3 mm d'épaisseur ! Pour arriver à un tel résultat, la fabrication de la tôle a été conduite selon un protocole élaboré, encore en usage aujourd'hui chez les artisans dinandiers⁽³⁾, c'est-à-dire par passes alternées de martelage et de recuit de recristallisation. De plus, la tôle ainsi obtenue a ensuite été enroulée autour d'une contre-forme, seule manière de lui donner cette forme de tonnelet (figure 5B).

La sépulture collective d'Artenac à Saint-Mary (Charente) a également livré des perles en tonnelet. Toutefois, le profil interne de certaines de ces perles est si particulier (figure 5C), qu'on a longtemps cru qu'elles étaient fabriquées par fonderie. Une étude technologique récente vient cependant de démontrer le contraire [11] : la microstructure recristallisée qui est observée n'est pas compatible avec l'hypothèse d'une perle coulée (figure 7), et il a ainsi été



Figure 7 - Coupe métallographique tangentielle d'une grande perle à canal central rétréci découverte à Artenac (Charente).

On remarque notamment les nombreuses macles de recristallisation, le métal a donc subi une ou plusieurs passes de déformation plastique/recuit de recristallisation. Les grains recristallisés sont relativement gros et certains joints de grain sont sinueux, signe que le recuit a été prolongé et a provoqué la coalescence des grains (d'après [11]). © C2RMF/B. Mille.

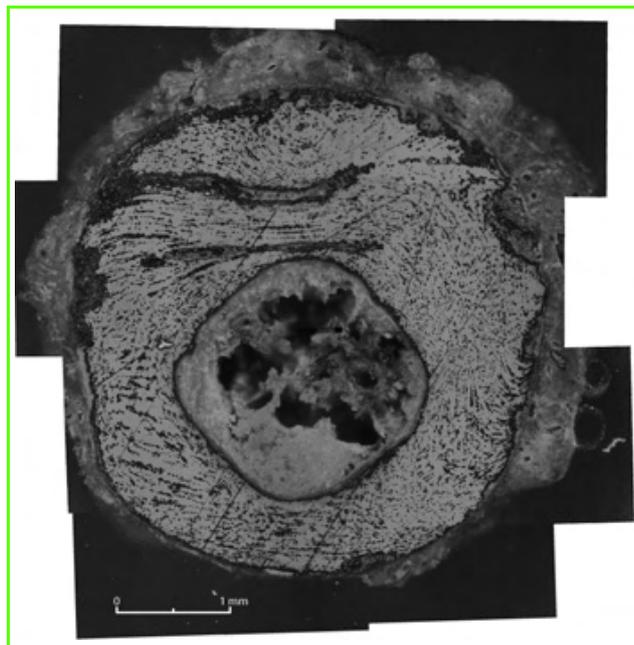


Figure 8 - Coupe métallographique transversale d'une petite perle découverte à Artenac.

Les inclusions présentes dans le cuivre (oxydes de cuivre) s'alignent suivant des orientations qui indiquent l'enroulement d'une feuille de métal sur plusieurs spires. Les deux fissures visibles correspondent très probablement à une zone de soudure incomplète des spires entre elles (d'après [11]).
© C2RMF/B. Mille.

envisagé une mise en forme à partir de tôles enroulées sur plusieurs tours (figure 5C). Il semblerait que l'on ait ensuite réussi à souder les spires entre elles par un recuit prolongé. La maîtrise de ce procédé d'autosoudure du cuivre a pu être directement observée sur la coupe transversale d'une plus petite perle, elle aussi découverte à Artenac (figure 8).

Avec ces perles en forme de tonnelet, on est donc bien loin de procédés de mise en forme directement adaptés de savoir-faire plus ancien. Par la voie d'une démarche certainement expérimentale (essai/erreur ?), quelques caractéristiques physiques essentielles du matériau métallique ont été découvertes. On a ainsi reconnu que le cuivre se caractérise par un très large domaine plastique, qui autorise de forts taux de réduction d'épaisseur, les limites de la déformation plastique sont identifiées (écrouissage⁽⁴⁾ conduisant à la rupture), tout comme le moyen de contourner ces limites (le recuit de recristallisation). Enfin, plus surprenant encore, la soudabilité des métaux est exploitée, explorant une voie étonnamment proche des traitements thermiques aujourd'hui appliqués pour le frittage des métaux en phase solide par des mécanismes d'autodiffusion [12].

L'invention de la fonte à la cire perdue et des alliages au Pakistan

Exhumés sur le site de Mehrgarh, les plus anciens objets métalliques découverts au Pakistan remontent au VII^e millénaire av. J.-C. Ces objets ne dérogent pas à la règle énoncée précédemment, il s'agit encore une fois de petites perles constituées à partir de bandelettes de tôle martelée et roulée [13]. En revanche, les niveaux chalcolithiques du V^e millénaire à Mehrgarh ont livré quelques petites amulettes en forme de rouelle, dont l'étude technologique a montré qu'elles étaient fabriquées par un procédé de fonte à la cire perdue [14] (figure 9) : l'anneau et les rayons ont été modelés



Figure 9 - Rouelle découverte dans les niveaux chalcolithiques du site de Mehrgarh (Pakistan), vue de la face (gauche) et du revers (droite). Rayons et anneau ont été modelés à partir d'un colombin de cire ; les rayons sont joints par écrasement au centre et reposent sur l'anneau périphérique (d'après [14]). © C2RMF/B. Mille.

et assemblés en cire, ce modèle en cire a ensuite été enrobé dans un moule réfractaire que l'on a chauffé pour évacuer la cire, enfin le métal porté en fusion a été coulé à la place de la cire. L'examen métallographique a confirmé qu'il s'agissait bien d'un objet obtenu par fonderie (microstructure dendritique). Cette découverte est tout à fait exceptionnelle puisqu'il s'agit de la plus ancienne attestation au monde de cette technique. À partir de cette période, et ce jusqu'à la fin de la brillante civilisation de l'Indus (début du II^e millénaire av. J.-C.), l'ensemble de la région se distinguera ainsi par la qualité de ses fontes à la cire perdue, et le procédé connaîtra de multiples innovations (en particulier la fonte en creux sur noyau), conduisant à la fabrication d'objets tout à fait spectaculaires tel le « Poids aux Léopards » (figure 10) [14-15].



Figure 10 - « Poids aux Léopards » découvert dans une sépulture de la fin du IV^e/début du III^e millénaire av. J.-C. sur le site de Shahi-Tump (Pakistan).

Une coque ajourée en cuivre au plomb a été coulée à la cire perdue, remplie de plomb, et décorée d'une mosaïque de coquillages représentant un léopard chassant un ibex⁽⁷⁾ (16,5 cm de hauteur, 13 kg).

© Mission Archéologique Française au Makran/R. Besenval.

La mise au point de cette nouvelle technique de formage à la cire perdue a entraîné une autre invention : l'élaboration des alliages. En effet, tous les objets issus de ce procédé sont composés de cuivre au plomb, et l'ajout de plomb semble avoir été très contrôlé : sa teneur est toujours supérieure à 10 % en masse et peut atteindre 30 %. Pour les objets mis en forme par d'autres techniques, essentiellement des fontes assez massives effectuées à l'aide de moules à pièces, le métal utilisé est un cuivre souvent légèrement arsénié. Si l'on peut aussi qualifier ce cuivre arsénié d'alliage, au sens où la teneur en arsenic peut effectivement être suffisante pour modifier ses propriétés (dureté, couleur...), il ne s'agit certainement pas d'un ajout volontaire. Cet arsenic est en effet souvent présent en proportions faibles et variables (entre 0 et 5 %) et son addition n'est de toute évidence pas contrôlée comme dans le cas du cuivre au plomb : tout porte à croire qu'il provient d'un minerai de cuivre naturellement riche en arsenic. Ce cuivre, plus ou moins arsénié, ne devait donc pas répondre au « cahier des charges » imposé par la fonte à la cire perdue. Ce « cahier des charges », quel est-il ? Le métal recherché sera celui qui offrira une bonne coulabilité et une bonne mouillabilité (le métal doit correctement mouiller la surface du moule afin d'en épouser tous les détails). À notre connaissance, l'étude de ces deux propriétés n'a jamais été effectuée pour les cuivres au plomb et les cuivres arséniés. Il est en revanche certain que les qualités du cuivre au plomb, de ce point de vue, sont nettement supérieures à celle du cuivre non allié, dont la forte viscosité à l'état liquide est bien connue [16]. Et c'est probablement à cause de la difficulté de contrôler la teneur en arsenic dans le cuivre que l'on a eu recours au cuivre au plomb, sachant que la synthèse du plomb était alors maîtrisée. Ajoutons enfin à cet alliage de cuivre et de plomb une dernière qualité pour un usage en fonte à la cire perdue, son très grand intervalle de solidification : *liquidus* et *solidus*⁽⁵⁾ sont séparés de plus de 600 °C, ce qui autorise une vitesse de solidification très lente et laisse donc tout le temps au métal de bien épouser le moule.

Conclusion

Le savoir-faire lié aux toute premières productions métalliques témoigne pour la plupart des procédés d'une réelle spécificité « métallurgique », avec toutefois des degrés très divers. D'un côté, il est fait recours à des procédés plus ou moins directement adaptés de techniques plus anciennes. Il en est ainsi de la récupération du cuivre métallique dans la scorie par concassage, qui relève fortement de la minéralurgie. C'est aussi le cas pour les procédés de mise en forme du métal, où le martelage détourne des outils mis au point pour d'autres matériaux déjà bien domestiqués (bois, pierre, etc.). De l'autre côté, on assiste à de véritables innovations technologiques. Au-delà de l'apparition du concept même de synthèse à haute température, diverses voies chimiques sont d'ores et déjà explorées pour réduire les minerais de cuivre et en particulier les sulfures polymétalliques. De plus, des propriétés spécifiques au métal sont largement exploitées pour le formage : plasticité, régénérescence des propriétés mécaniques par traitement thermique, et même autosoudure. Enfin, il est extrêmement intéressant de constater comment la naissance d'une nouvelle technique de mise en forme – la fonte à la cire perdue – déclenche une autre innovation essentielle en métallurgie : l'élaboration des alliages.

Ceci étant, le degré de spécificité du savoir-faire lié aux premiers métaux varie aussi et surtout avec les sociétés humaines qui les abritent, à l'image du décalage temporel très variable séparant les premières synthèses de métal des premiers objets métalliques. Ainsi par exemple en Anatolie, les premières traces avérées de métallurgie extractive n'apparaissent qu'au milieu du V^e millénaire, soit 3 000 ans après les premiers objets (dont les signatures chimiques peuvent être apparentées à celle de cuivre natif [17]). A *contrario*, dans le midi de la France, les études récentes montrent une coïncidence chronologique et même chimique des premiers objets en cuivre et des premiers témoins d'extraction connus, vers la fin du IV^e millénaire [6, 10, 18]. Car bien évidemment, la perception qu'aura une société du métal et des objets qui s'y rapportent peut grandement varier, aux tout débuts en particulier, ce qui aura une influence déterminante sur les moyens à mettre en œuvre pour maîtriser ce matériau.

Notes et références

- (1) *Eutectique* : mélange de deux corps purs qui fond et se solidifie à température constante, contrairement aux mélanges habituels. Il se comporte en fait comme un corps pur du point de vue de la fusion. C'est aussi le point du diagramme de phase (mélange avec une proportion donnée) pour lequel le mélange est à sa température minimale en phase liquide. Cette température est propre à chaque mélange.
- (2) *Formage* : opération qui donne sa forme à un objet manufacturé.
- (3) *Dinandier* : fabricant de vaisselle de cuivre martelé.
- (4) *Écrouissage* : durcissement du métal sous l'effet d'une déformation.
- (5) Pour un matériau affecté par un processus de fusion ou de cristallisation, le *liquidus* d'un diagramme de phase sépare le domaine où le matériau est totalement fondu du domaine où coexistent un liquide et un solide. À température croissante, croiser le liquidus revient à fondre totalement ; à température décroissante, cela revient à débiter une cristallisation partielle. De même le *solidus* d'un diagramme de phase sépare le domaine où n'existe que du solide de celui où coexistent solide et liquide. À température croissante, croiser le solidus revient à débiter une fusion partielle ; à température décroissante, cela revient à une solidification totale.
- (6) *Turritelle* : gastéropode à coquille allongée et pointue.
- (7) *Ibex* : chèvre sauvage.
- [1] Bourgarit D., Chalcolithic copper smelting, *Metals and Mines*, S. La Niece, D. Hook, P.T. Craddock (eds), Archetype Publications, Londres, sous presse.
- [2] Moesta H., Schlick G., The furnace of Mitterberg, an oxidizing Bronze Age copper process, *Bulletin of the Metals Museum*, **1990**, 14, p. 5.
- [3] Bourgarit D., Mille B., Burens A., Carozza L., Smelting of chalcopryrite during chalcolithic times: some have done it in ceramic pots as vase-furnaces; H. Kars, E. Burke (eds), *33rd International symposium on archaeometry*, Amsterdam, Vrije Universiteit, **2002**, p. 297.
- [4] *Extractive Metallurgy of Copper*, 4th ed., W.G. Davenport, M. King, M. Schlesinger, A.K. Biswas (eds), Elsevier, Oxford, **2002**.
- [5] Rostan P., Bourgarit D., Burger E., Carozza L., Mille B., Artioli G., The beginning of copper mass production in the southern part of western Alps: the St Véran mining area reconsidered (Hautes Alpes, France), *Historical Metallurgy*, 41(2), **2007**, à paraître.
- [6] Bourgarit D., Mille B., Burens A., Carozza L., L'évolution des premières métallurgies extractives du cuivre, *Techné*, **2003**, 18, p. 7.
- [7] Hauptmann A., *Zur frühen Metallurgie des Kupfers in Fenan/Jordanien*, Deutsches Bergbau Museum, Bochum, **2000**.
- [8] Tite M.S., Hughes M.J., Freestone I.C., Meeks N.D., Bimson M., Technological characterisation of refractory ceramics from Timna, *The Ancient Metallurgy of Copper*, B. Rothenberg (ed.), Institut of Archaeology, Londres, **1990**, p. 158.
- [9] Veber C., Mille B., Pernot M., Le dépôt de Vaudrevange: études techniques et éléments d'interprétation, *Antiquités Nationales*, tome 37, p. 1-33, **2007**.
- [10] Mille B., Bouquet L., Le métal au troisième millénaire dans le Centre Nord de la France, *Praehistoricae et Anthropologica*, **2004**, 115, p. 197.
- [11] Mille B., Se parer de métal : étude du mobilier métallique de la grotte sépulcrale d'Artenac à Saint-Mary (Charente), *La grotte d'Artenac*, G. Bailloud, C. Burnez, H. Duday, C. Louboutin (dir.), à paraître.
- [12] Exner H.E., Arzt E., Sintering processes, *Physical Metallurgy*, R.W. Cahn, P. Haasen (eds), 3th ed., North Holland Physics Publ., Elsevier, **1992**, p. 1885.
- [13] Moulherat C., Tengbert M., Hacquet J.-F., Mille B., First evidence of cotton at Neolithic Mehrgarh, Pakistan, Analysis of mineralized fibres from a copper bead, *Journal of Archaeological Sciences*, **2002**, 29, p. 1393.
- [14] Mille B., On the origin of lost-wax casting and alloying in the Indo-Iranian world, *Beginning of the Use of Metals and Alloys* (BUMA VI), Pékin, à paraître.
- [15] Mille B., Bourgarit D., Besenval R., Metallurgical study of the "Leopards Weight" from Shahi-Tump (Pakistan), *South Asian Archaeology*, C. Jarrige, V. Lefèvre (eds), 2001, vol. 1, Editions Recherches sur les Civilisations, Paris, **2005**, p. 237.
- [16] Arnaud D., Fonderie et moulage des alliages de cuivre, *Techniques de l'Ingénieur, Mise en Forme et Fonderie*, **1989**, vol. MC3, p. M800.
- [17] Pernicka: trace element fingerprinting of ancient copper: a guide to technology or provenance?, *Metals in Antiquity*, S.M.M. Young, P.A.M. Pollard, P. Budd, R.A. Ixer (eds), *BAR International series 792*, Archaeopress, Oxford, **1999**, p. 163.
- [18] Carozza L., Mille B., Chalcolithique et complexification sociale : quelle place pour le métal dans la définition du processus de mutation des sociétés de la fin du Néolithique en France ?, *Chalcolithique et complexification sociale, séminaires du collège de France*, J. Guilaine (ed.), Errance, **2007**, p. 195.



D. Bourgarit

David Bourgarit

est ingénieur de recherche au Ministère de la Culture et responsable du Groupe Métal au C2RMF*.

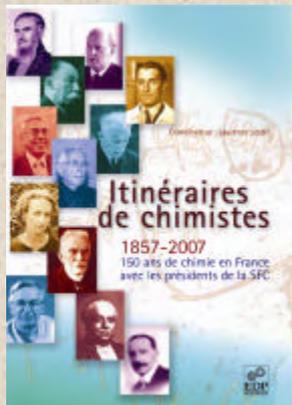
Benoît Mille

est ingénieur d'étude au Ministère de la Culture et chargé d'études métallurgiques au C2RMF*.



B. Mille

* Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF), 14 quai François Mitterrand, 75001 Paris.
Courriels : david.bourgarit@culture.gouv.fr, benoit.mille@culture.gouv.fr



Itinéraires de chimistes

1857-2007

150 ans de chimie en France avec les présidents de la SFC

L. Lestel (coord.)

600 p., 39 €

EDP Sciences

Parution : novembre 2007

Quatre-vingt huit présidents se sont succédés à la tête de la SFC qui fête ses 150 ans cette année. Cet ouvrage décrit ce parcours historique jalonné de découvertes fondamentales, de parcours exceptionnels, de travaux et d'intuitions remarquables, et rend hommage à la chimie française qui s'est particulièrement illustrée au plan international.

Sur les traces de l'or antique

Analyse élémentaire de bijoux et monnaies

Maria Filomena Guerra

Résumé

La détermination de l'origine et de la provenance de l'or utilisé dans la fabrication de bijoux et monnaies anciens se base sur l'analyse élémentaire d'éléments traces caractéristiques d'un gisement. Cet article aborde les derniers développements de méthodes d'analyse élémentaire, non destructives ou utilisant des micro-prélèvements, pour mesurer les éléments traces présents dans les alliages d'or, puis montre l'application de ces méthodes à l'étude de différents procédés métallurgiques de production du métal ainsi qu'à l'identification de la provenance de l'or utilisé dans la fabrication de bijoux mycéniens et de monnaies et bijoux islamiques.

Mots-clés

Or, provenance, éléments traces.

Abstract

Finger-printing ancient gold: elemental analysis of jewellery and coinages

The determination of the origin and provenance of ancient goldwork is based on elemental analysis of characteristic trace elements of gold deposits. The last experimental developments of non-destructive techniques and techniques using micro-samplings are illustrated in the case of gold alloys. These techniques are applied to the study of metallurgical procedures of gold production and to the identification of the provenance of the gold used in the fabrication of Mycenaean jewellery and Islamic coins and jewellery.

Keywords

Provenance, gold, trace elements.

Un bijou ou une monnaie en or passe par différents stades de fabrication, allant de l'exploitation du minerai jusqu'à l'objet fini (figure 1). D'une façon générale, ce sont les placers (gisements détritiques⁽¹⁾) et le quartz aurifère qui ont été exploités pour la production d'or. Après récupération des paillettes d'or, les techniques d'affinage permettent de séparer l'or des autres métaux présents dans l'or natif. L'or est ensuite allié au cuivre et à l'argent par l'orfèvre pour produire, selon les besoins, des alliages avec diverses propriétés (comme la dureté) et couleurs (or rouge, jaune, vert, etc.). Les différentes parties de l'objet sont réalisées par exemple par fonte et martelage, avec ou sans finition de la surface, pour être décorées au moyen de techniques avec ou sans apport de matière, parfois polychromes, avant d'être enfin assemblées par soudure ou par rivetage.

L'observation des objets en or sous différentes lumières et radiations et à différents grossissements permet de mettre en évidence un certain nombre de techniques de fabrication [1]. Loupe binoculaire et radiographie permettent de déterminer la morphologie de la surface et les différents assemblages ; la microscopie électronique à balayage (MEB) fournit la morphologie et la topographie de la surface ainsi qu'une estimation de sa composition par couplage à un système de spectrométrie en énergie dispersive (EDS) ; la mesure optique de surface avec numérisation 3D identifie les techniques de décoration sans apport et la forme de l'outil. Cependant, aucune de ces techniques ne permet de déceler les changements d'approvisionnement d'un atelier et l'origine et la provenance⁽²⁾ de l'or [2].

Certains éléments associés à l'or présentent des rapports isotopiques caractéristiques de la provenance du minerai, comme le plomb et l'osmium [3]. Ces éléments, seulement présents dans certains types d'or, s'y trouvent



Figure 1 - Schéma de la chaîne opératoire du minerai à l'objet fini.

en basses quantités ; leur mesure demandant donc un prélèvement important, cette méthode se voit écartée. La question de la provenance et de la circulation de l'or concerne la mesure de rapports de concentration d'éléments traces caractéristiques de la source de métal [4]. Peu de techniques analytiques non destructives, donnant accès à la microanalyse, possèdent les limites de détection (LDD) nécessaires à la mesure non destructive d'éléments traces dans une matrice lourde quant pratiquées sur des objets fragiles constitués de petits éléments. Dans le cas des

matrices d'or, les techniques à base de faisceaux d'ions (IBA) et de spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS) sont les plus adaptées. Récemment, la technique de fluorescence X sous rayonnement synchrotron (SR-XRF) a commencé à percer dans ce domaine (voir encadré 1).

Aux difficultés analytiques vient s'ajouter la complexité de la chaîne opératoire du métal et de l'objet. D'une part, les différentes étapes métallurgiques mènent à une perte (par évaporation et absorption par la coupelle) d'éléments présents à l'origine dans le minerai, et d'autre part, la refonte et la réutilisation de l'or (parfois de différentes origines) contribuent à la perte d'information sur le métal [5] (voir

encadré 2). Enfin, le manque de données géochimiques sur les gisements anciens, parfois de localisation imprécise en ce qui concerne les périodes les plus anciennes, complique l'attribution d'un or à une source.

L'orfèvrerie mycénienne : analyse sans prélèvement

Les fouilles menées à Kazanaki (Grèce) par V. Adrimi-Sismani, conservatrice à Volos, d'une tombe d'époque mycénienne (XIV^e siècle av. J.-C.), ont livré des perles de collier et des feuilles décoratives en or. Ce site se trouve au pied du Mont Pélion, situé dans une région sous l'influence

Encadré 1

Analyse d'éléments traces

Au vu de la rareté et de la taille des objets en or, la mesure élémentaire doit être non invasive et ponctuelle, un micro-prélèvement étant toléré dans de rares cas. En ce qui concerne les techniques d'IBA, c'est l'émission de radiation X induite par un microfaisceau de particules (PIXE) qui, grâce au choix d'absorbants sélectifs, permet d'obtenir des limites de détection (LDD) convenant aux études de provenance de l'or. La figure a illustre le dispositif PIXE-PIGE (respectivement émission de radiation X et gamma) mis au point pour l'analyse non invasive de l'or autour de l'accélérateur AGLAE du Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF), qui utilise un absorbeur de 75 µm de cuivre [10]. Pour certains éléments, de numéro atomique Z inférieur à celui de l'or, une mesure complémentaire peut être effectuée par fluorescence X induite par PIXE (PIXE-XRF), en utilisant une cible primaire de Z choisie en accord avec l'élément à mesurer. Dans le cas de l'or, une cible

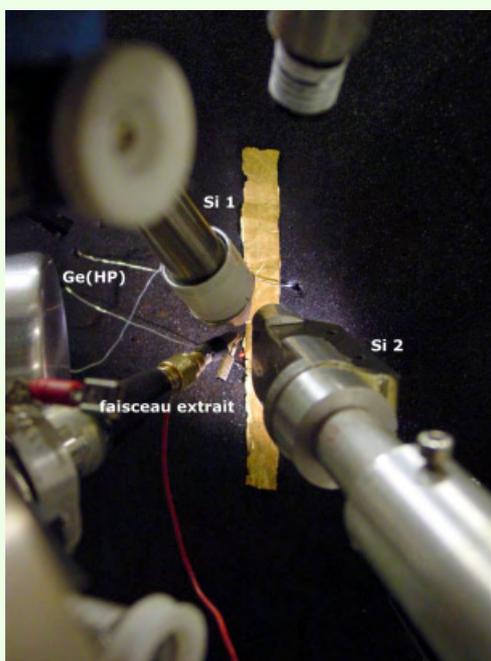


Figure a - Dispositif PIXE-PIGE monté avec l'équipe AGLAE (Accélérateur Grand Louvre d'Analyse Élémentaire), équipe placée sous la responsabilité de J. Salomon, ingénieur MCC : un faisceau de protons de 3 MeV et 30 µm de diamètre, extrait à l'air, frappe la microrégion d'une feuille d'or, choisie au préalable pour analyse. Le rayonnement X émis par l'objet est mesuré par deux détecteurs de silicium (Si 1 et Si 2) alors que le rayonnement γ est mesuré par un détecteur de germanium (GeHP). © C2RMF/M.F. Guerra.

primaire d'arsenic permet la mesure du platine par PIXE-XRF avec une LDD de 80 ppm.

De la même manière, se basant sur la radiation X émise par une matrice excitée par une énergie incidente, le SR-XRF présente plusieurs avantages pour l'analyse d'éléments traces dans l'or : la focalisation d'une source de photons de haute intensité est aisée, le bruit de fond est réduit et le choix de l'énergie d'excitation est fait par un monochromateur. Une collaboration avec M. Radke et H. Riesemeier de la BAMline de BESSY II (Berlin) a permis d'entamer la recherche d'un protocole d'analyse d'éléments traces avec une énergie incidente de 33 keV, sauf le platine qui est mesuré dans la région de son front d'absorption L (environ 11,5 keV) ou K (environ 79 keV) [11].

Lorsqu'un objet ne peut pas être déplacé, un micro-prélèvement doit être suffisant pour la mesure des éléments traces caractéristiques de l'or. La technique ICP-MS a été mise au point en collaboration avec le Laboratoire Pierre Süe (UMR 9956), par l'intermédiaire du GdR 2114 ChimArt, et M. Cowell du British Museum. Des prélèvements de 2 mg sont mis en solution par différentes attaques acides, l'indium est utilisé comme étalon interne et l'or est mesuré sur l'ion AuAr⁺ formé dans le plasma [12]. Pour pallier l'élimination de l'argent, les éléments majeurs sont déterminés par PIXE avant dissolution. Malgré une préparation préalable peu aisée, l'ICP-MS permet l'analyse d'ultra-traces grâce à des LDD de l'ordre de la dizaine de ppb. Néanmoins, en ce qui concerne l'analyse non destructive, la figure b montre que les LDD de la technique SR-XRF, obtenues par ajustement de spectres non normalisés, sont séparées de celles du PIXE, obtenues par GUPIX (développé par le Guelph PIXE group [13]), par un facteur d'environ 100.

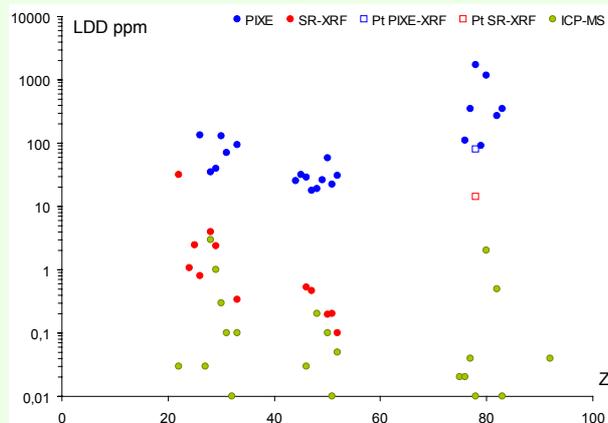


Figure b - Les limites de détection obtenues pour l'étalon RM 8058 et trois monnaies d'or analysées par PIXE, PIXE-XRF, SR-XRF et ICP-MS montrent que la technique SR-XRF, non invasive, se positionne comme la plus adaptée aux études de provenance de l'or ancien.

Encadré 2

La chaîne opératoire de l'or

Les éléments traces présents dans la composition d'objets finis ont un rapport avec le minerai d'origine (type et provenance) ; mais à quel point la chaîne opératoire du métal influence-t-elle leurs teneurs dans l'objet fini ? Pour répondre à cette question, nous avons entamé, dans le cadre du GdR 2114 ChimArt, une étude par MEB-EDS et PIXE des diverses étapes métallurgiques, du minerai au métal. Non seulement les produits de la chaîne opératoire de l'or, reconstituée par B. Cauuet, chercheur à l'Unité toulousaine d'archéologie et d'histoire (UMR 5608), à partir des vestiges trouvés dans les mines gauloises du Limousin, ont été analysés (paillettes de quartz aurifère, prélèvements sur les lingots obtenus par fonte, billes d'or des creusets de fonte), mais aussi de feuilles en alliages d'or (voir *figure*) provenant d'essais d'affinage effectués par N. Thomas, archéologue du Laboratoire de médiévistique occidentale de Paris (UMR 8589).

Nous avons pu mettre en évidence l'hétérogénéité de certains résultats de fonte, liés aux conditions expérimentales, ainsi que la différence entre la composition des billes d'or selon le creuset (première ou deuxième fonte). L'analyse de paillettes de quartz aurifère et d'alluvion montre la variabilité de la composition de l'or natif, selon le type de gisement, y compris pour une même région minière. L'analyse de feuilles laminées avant et après cémentation met en évidence d'une part que la cémentation a une influence surtout sur la composition des premiers 10 à 20 μm , et d'autre part le besoin de répéter l'opération plusieurs fois pour améliorer l'efficacité du procédé dans le cas de l'or. Enfin, l'analyse par PIXE et SR-XRF de prélèvements effectués lors d'essais de fonte et de refonte à petite échelle d'alliages d'or montre le comportement des teneurs en Pd, Sn et Sb (éléments parmi les plus utilisés dans les études de provenance) : le palladium est homogène et ne

montre pas de variation associée à la refonte ; l'antimoine présente une certaine hétérogénéité et une légère différence de concentration entre la fonte et la refonte ; l'étain, hétérogène pour la fonte, est homogène suite à la refonte.



Pour valider le mode opératoire et l'efficacité du procédé de cémentation (opération d'affinage de l'or [14]), des essais ont été effectués à partir de recettes anciennes. De façon à augmenter la surface exposée, des feuilles d'or de différentes compositions ont été produites par laminage, puis introduites dans des creusets contenant plusieurs céments.

© C2RMF/M.F. Guerra.

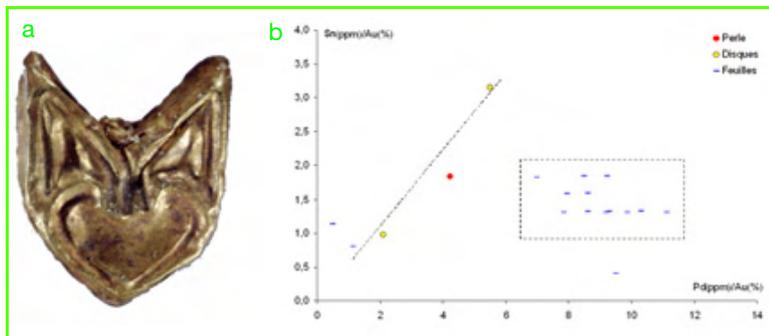


Figure 2 - a) La perle de collier de Kazanaki (© C2RMF/D. Bagault) ; b) Représentation des rapports Sn (en ppm)/Au (en %) et Pd (en ppm)/Au (en %) pour les objets étudiés. Les fortes teneurs en étain (jusqu'à 850 ppm) présentes dans ces alliages sont caractéristiques des ors d'origine alluvionnaire.

de la ville d'Iolkos, cité mythique de Jason. Partant de l'hypothèse que le mythe de la Toison d'Or pourrait faire référence aux peaux de mouton utilisées pour l'orpaillage en Colchide (Géorgie actuelle), nous avons tenté de déterminer si l'or de Kazanaki est d'origine alluvionnaire (recueilli dans les fleuves). L'analyse de quinze feuilles, deux disques et une perle de collier (*figure 2a*) par PIXE et PIXE-XRF a été effectuée à AGLAE dans le cadre du réseau d'accès transnational du programme européen Eu-ARTECH [6].

La composition de l'alliage de cet ensemble d'objets correspond à celle attendue pour des ors de type alluvionnaire (possédant en général des teneurs inférieures à 40 % d'argent et 2 % de cuivre), avec une teneur moyenne d'Ag de 22,5 % et de Cu de 1,5 %. Les fortes teneurs en étain ainsi que la présence de platine – celle-ci déterminée par PIXE-XRF pour un petit nombre d'objets – confirment

l'utilisation d'un or alluvionnaire et nous permet ainsi d'envisager que l'or utilisé à Kazanaki au XIV^e siècle av. J.-C. est d'origine alluvionnaire, obtenu par orpaillage peut-être à l'aide de peaux de moutons.

Les teneurs en étain et palladium pour la totalité des objets étudiés suggèrent l'existence de deux ors, comme l'illustre la *figure 2b*, dont un est caractérisé par une corrélation de ces deux éléments. Néanmoins, sans analyse de références, nous ne pouvons pas déterminer s'il s'agit de gisements alluvionnaires différents ou de l'emploi, pour un même gisement, de procédés d'affinage distincts.

Monnaie et orfèvrerie d'Islam : analyse sur prélèvement

Le trésor de l'épave de la baie de Salcombe (Devon, Angleterre), conservé au British Museum, contient, parmi d'autres objets constitués de matériaux très divers, quatre cents monnaies (dinars), bijoux cassés et lingots en or. Grâce à la présence de dinars appartenant au règne de Sharif al-Walid (1631-1636), le naufrage a été daté du XVII^e siècle. Témoignage du trafic entre l'Europe et l'Afrique du Nord, la présence d'objets cassés mène à l'hypothèse d'exportation pour refonte. Cependant, aucune indication ne permettait de vérifier si les monnaies et les bijoux, dont le style indique une production des ateliers nord africains, avaient été fondus pour fabriquer les lingots.

En sachant qu'un large nombre de monnaies de ce trésor ont été frappées par Ahmad al-Mansur (1578-1603), qui a contrôlé les routes sahariennes de l'or de Gao et Timbuktu, nous avons été sollicités par V. Porter, conservatrice au

British Museum, pour comparer la composition des bijoux et lingots à nos données chimiques pour l'or du monde islamique. Ces données, obtenues lors de l'analyse de dinars émis par différents ateliers à l'époque de l'expansion musulmane et de pépites d'or de régions minières d'Afrique de l'Ouest [7-8], avaient permis de caractériser et différencier des ors de diverses provenances.

Parmi les objets du trésor de Salcombe, nous avons sélectionné huit lingots, cinq bijoux et huit monnaies [9]. Des micro-prélèvements sur ces objets ont été dissous pour analyse par ICP-MS. Les teneurs obtenues pour le palladium, le platine et l'étain montrent clairement que les objets de Salcombe forment un groupe chimique unique, défini par la majorité des dinars et des pépites d'or d'Afrique de l'Ouest (figure 3). Ceci nous permet d'avancer l'hypothèse de refonte de monnaies et bijoux pour le transport de l'or sous forme de lingots et de proposer l'Afrique de l'Ouest comme provenance de l'or utilisé pour la fabrication des bijoux et monnaies de ce trésor.

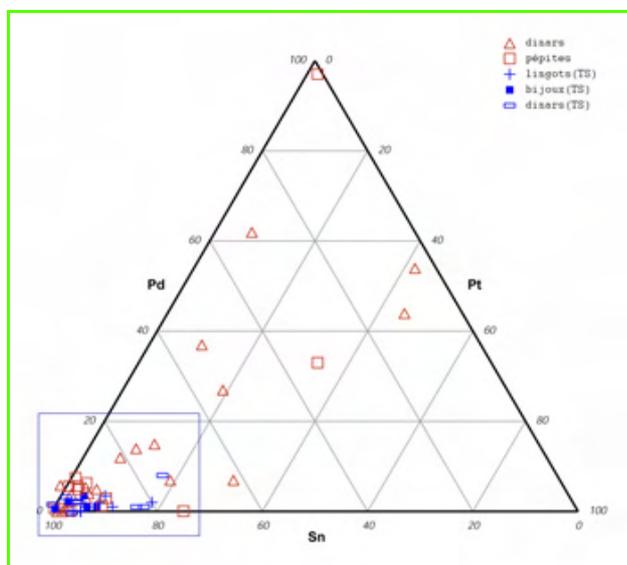


Figure 3 - Représentation des teneurs en Pt, Pd et Sn (en ppm puis normalisées à 100) présentes dans les objets du trésor de Salcombe (indiqué par TS) ainsi que dans des dinars et des pépites d'or d'Afrique de l'Ouest. Les objets de Salcombe forment un groupe chimique unique, constitué par la majorité des dinars frappés en Afrique de l'Ouest et les pépites d'or provenant du Ghana, de la Côte d'Ivoire et du Mali (85 % des données se trouvent dans ce groupe).

Conclusion

La mise au point de techniques d'analyse élémentaire, telles PIXE, SR-XRF et ICP-MS, permet d'aborder les problèmes concernant l'origine et la provenance de l'or ancien. Selon la problématique et le type d'objets, des analyses soit non invasives, soit utilisant des micro-prélèvements, permettent de mesurer les éléments traces dont les rapports sont caractéristiques d'un type de gisement et parfois d'une région minière. En effet, si dans le cas de l'or mycénien nous avons pu montrer l'origine alluvionnaire de l'or, grâce à la comparaison des objets du trésor de Salcombe à d'autres du monde islamique déjà analysés, nous avons aussi pu déterminer la provenance de

l'or. Les difficultés liées à la chaîne opératoire du métal doivent être prises en compte. Des essais simulant les différentes étapes métallurgiques du minerai au métal permettent, d'une part de vérifier les hypothèses émises sur les différents procédés, et d'autre part de tester la place de certains éléments traces dans le cadre des études de provenance.

Ces travaux ne sont possibles que grâce à la collaboration de différentes équipes d'archéologues, chimistes, historiens, métallurgistes et physiciens, dans le cadre de projets et groupements nationaux et internationaux.

Notes et références

- * *Nielle* : décoration de couleur noire, obtenue par chauffe de (en général) sulfure d'argent.
- (1) *Gisement détritique* : gisement sédimentaire où s'accumulent les minéraux transportés par des courants d'eau.
 - (2) *L'origine* du métal est le type de gisement, *la provenance* est le lieu.
 - [1] Regert M., Guerra M.F., Reiche I., Analyses physico-chimiques des matériaux du patrimoine culturel : objectifs, principes, méthodes et exemples d'application, Techniques de l'Ingénieur, **2006**, P 3780, p. 1-21 ; P 3781, p. 1-11.
 - [2] Guerra M.F., Calligaro T., The analysis of gold: manufacture technologies and provenance of the metal, Meas. Sci. Technol., **2003**, 14, p. 1527.
 - [3] Junk S.A., Pernicka E., An assessment of osmium isotope ratios as a new tool to determine the provenance of gold with platinum group metal inclusions, Archaeometry, **2003**, 45, p. 313.
 - [4] Guerra M.F., Trace elements fingerprinting using accelerators and ICP-MS: circulation of gold from the 6th century BC to the 12th century AD, Cultural Heritage Conservation and Environmental Impact Assessment by Non-Destructive Testing and Micro-Analysis, R. Van Grieken, K. Janssen (eds), Balkema, Londres, **2005**, p. 223.
 - [5] Craddock P., Cowell M., Guerra M.F., Controlling the composition of gold and the invention of gold refining in Lydian, Der Anschnitt, **2005**, 18, p. 67.
 - [6] Guerra M.F., Röhrs S., Salomon J., Walter P., Adrimi-Sismani V., L'origine de l'or de la tombe mycénienne de Dimini, Proceedings of the 2nd Archaeological meeting of Thessaly and central Greece, Université de Thessalie, sous presse.
 - [7] Gondonneau A., Guerra M.F., The circulation of precious metals in the Arabic Empire: the case of the Near and the Middle East, Archaeometry, **2002**, 44(4), p. 573.
 - [8] Guerra M.F., The circulation of gold in the Portuguese area from the 5th to the 18th century, Ancient gold technology: America and Europe, A. Perea, I. Montero, O. Garcia-Vuelta (eds), Anejos de AespA XXXII, Madrid, **2005**, p. 423.
 - [9] Cowell M., Guerra M.F., Analysis of the gold and other metalwork from the Salcombe Treasure, Occasional Paper on the Salcombe Bay Treasure, British Museum, sous presse.
 - [10] Guerra M.F., Fingerprinting ancient gold with proton beams of different energy, Nucl. Instrum. and Methods, **2004**, B 226, p. 185.
 - [11] Guerra M.F., Calligaro T., Radtke M., Reiche I., Riesemeier H., Fingerprinting ancient gold by measuring Pt with spatially resolved high energy Sy-XRF, Nucl. Instrum. and Methods, **2005**, B 204, p. 505.
 - [12] Gondonneau A., Guerra M.F., Cowell M., Searching for the provenance of gold. The methodology of gold analysis by ICP-MS: first developments, Proceedings of 32nd International symposium on archaeometry, L. Barba (ed), Instituto Nacional de Antropología e Historia, Mexique, **2001**.
 - [13] Maxwell J.A., Campbell J.L., Teesdale W.J., The Guelph PIXE software. A description of the code package, Nucl. Instrum. and Methods, **1988**, B 43, p. 218.
 - [14] Thomas N., Prendre de l'acier pour de l'or : imaginaire et procédés métallurgiques du Moyen Âge au XVIII^e siècle, *Hypothèses 2005*, Publications de la Sorbonne, Paris, **2006**, p. 175.



Maria Filomena Guerra

est chargée de recherche CNRS au Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF)*.

* C2RMF, UMR 171, Palais du Louvre, Porte des Lions, 14 quai François Mitterrand, 75001 Paris.
Courriel : maria.guerra@culture.gouv.fr

Des savons métalliques pour la protection du patrimoine

Emmanuel Rocca et François Mirambet

Résumé

La corrosion atmosphérique et les mauvaises conditions de conservation sont les principales causes de la dégradation des objets métalliques du patrimoine conservés dans les institutions muséales ou sur des sites protégés au titre des monuments historiques. La préservation de collections conservées dans des conditions environnementales non contrôlées impose l'utilisation de traitements de conservation permettant de ralentir les échanges entre le métal et le milieu corrosif. Dans ce contexte, deux laboratoires développent des travaux de recherche sur de nouveaux inhibiteurs de corrosion pour la protection d'éléments du patrimoine. Les travaux ont permis de mettre au point des solutions inhibitrices à base de sels de sodium d'acides carboxyliques saturés qui ont été utilisés pour la protection d'éléments en plomb et en bronze du patrimoine.

Mots-clés

Patrimoine métallique, corrosion, conservation, plomb, carboxylates de sodium.

Abstract

Sodium carboxylates used to protect metallic artefacts

The environment is the main cause of the decay of metallic elements from the cultural heritage. Art curators with the support of analytical science attempt to intervene to stop the deterioration. To avoid further degradation, in general the apparition of corrosion products, a more or less insulating barrier must be created on the metallic surface between the object and the atmosphere. For this purpose, two laboratories develop several anti-corrosion formulations based on sodium carboxylates which are nowadays used as temporary protection for lead and bronze artefacts.

Keywords

Metallic artefacts, corrosion, protection, lead, sodium carboxylates.

Pour le grand public, les principales investigations scientifiques menées sur des éléments du patrimoine ont pour objectif de parfaire nos connaissances sur les œuvres d'art en permettant, par exemple, de mieux appréhender la technique d'exécution d'un peintre célèbre ou encore de donner, par l'analyse des matériaux constitutifs, des renseignements sur la provenance ou la datation d'une œuvre. Cependant, de nombreux autres travaux concernant la conservation des matériaux du patrimoine sont également développés au sein des laboratoires de recherche. En effet, il est important de rappeler que l'une des principales missions des professionnels du patrimoine est d'assurer la conservation des éléments dont ils ont la charge au sein d'institutions muséales ou sur des sites protégés au titre des monuments historiques. Cette mission impose de développer différentes stratégies en matière de conservation-restauration afin de permettre la préservation des matériaux constitutifs des œuvres ou des édifices sur le long terme.

Parmi l'ensemble des éléments patrimoniaux à conserver, les objets et les édifices métalliques posent de nombreux problèmes aux chercheurs impliqués dans leur sauvegarde. En effet, le plus souvent instables dans notre environnement terrestre (excepté l'or et d'autres métaux inaltérables), ils sont le siège de phénomènes de corrosion qui peuvent conduire dans les stades ultimes à leur ruine, voire à leur disparition complète. Il faut par ailleurs souligner que les objets métalliques sont de plus en plus nombreux à entrer dans les collections de musées ou à faire l'objet de protections au titre des monuments historiques : objets sortis de fouilles archéologiques ou éléments relevant du patrimoine industriel ou contemporain par exemple. Dans ce

dernier cas, les problèmes de conservation sont rendus d'autant plus aigus en raison de dimensions souvent très imposantes : chevalements de mine, hauts-fourneaux...

Les procédés anti-corrosion

Pour conserver ces éléments, il est nécessaire de disposer de traitements permettant la mise en place de politiques de conservation et de maintenance spécifiques. Dans le milieu industriel, de nombreuses solutions anti-corrosion ont été développées et ont fait leur preuve depuis de nombreuses années telles que les revêtements dits de conversion chimique (procédé de phosphatation) ou électrochimique (anodisation), les dépôts métalliques ou les films de polymères organiques (peintures). Cependant, leur utilisation nécessite de nettoyer et de préparer les surfaces avant application, ce qui impose le plus souvent l'élimination des produits de corrosion. De ce fait, ces procédés ont plutôt été employés, dans le domaine du patrimoine, pour la protection d'éléments métalliques conservés en extérieur, des ponts ou des édifices comme la Tour Eiffel. Malheureusement, ces revêtements ne sont pas adaptés pour une très grande partie des éléments du patrimoine métallique pour lesquels il est important de conserver la patine, les couches de peintures anciennes ou les produits de corrosion. Ces derniers peuvent conserver des traces d'inscriptions, des décors susceptibles de fournir des informations sur la technique mise en œuvre ou l'histoire de l'objet.

En raison de toutes ces contraintes, les procédés anti-corrosion à développer doivent répondre au cahier des charges suivant :

- ne pas modifier l'aspect visuel de l'œuvre après application,

Glossaire

Les termes suivis d'un astérisque* dans le texte sont définis ci-dessous :

Courbes intensité-potential : la courbe intensité-potential est la mesure de la densité de courant i traversant l'électrode de travail (métal à tester) en fonction du potentiel de cette électrode. Cette courbe permet d'évaluer le comportement électrochimique du métal sur toute la gamme de potentiel. Plus la densité de courant mesuré est importante, plus le métal est corrodé ou dit actif. Si la densité de courant est très faible, le métal est protégé ou dit passif : on parle alors de passivation*.

Passivation : on parle de passivation d'un métal lorsque celui-ci se recouvre d'un film plus ou moins protecteur (généralement constitué d'oxydes ou d'oxyhydroxydes) qui le protège en ralentissant les échanges entre le métal et le milieu corrosif. Ceci a généralement pour effet de ralentir la réaction d'oxydation et de diminuer les densités de courant mesurées sur les courbes intensité-potential*.

Résistance de polarisation : la résistance de polarisation, R_p , d'une interface électrochimique est l'inverse de la pente de la courbe intensité-potential* à $i = 0$. R_p a pour unité ohm.cm^2 . Une réaction de corrosion correspond à un transfert d'électrons entre le métal et l'oxydant présent dans le milieu extérieur à travers l'interface électrochimique métal/milieu extérieur. La R_p peut être considérée comme la résistance électrique de cette interface. Plus elle est grande, plus la résistance au transfert des électrons est importante, plus la vitesse de corrosion est faible.

Vitesse de corrosion : la vitesse de corrosion d'un métal correspond à l'épaisseur de métal oxydé par unité de temps (unité : $\mu\text{m/an}$), et est proportionnelle en appliquant la loi de Faraday à la densité de courant dite de corrosion (en A/cm^2) mesurée par électrochimie. Une réaction de corrosion est la formation d'une pile entre la réaction d'oxydation du métal (réaction anodique) et de réduction de l'oxydant (O_2 , H_3O^+ , $\text{H}_2\text{O}...$) (réaction cathodique). Les électrons cédés par le métal lors de son oxydation puis captés par l'oxydant lors de sa réduction constituent le courant dit de corrosion. Le potentiel du métal est un potentiel mixt

- être facilement réversibles,
- ne pas présenter de danger vis-à-vis de l'environnement et être faciles à mettre en œuvre par des restaurateurs en charge de leur application.

Actuellement, peu de solutions sont disponibles. On pourra citer le cas des vernis et des cires, ces dernières étant particulièrement employées pour la protection des statues conservées en extérieur car elles permettent de conserver la patine d'origine [1-2]. Enfin, les objets de petites tailles exposés dans des vitrines de musées sont le plus souvent protégés à l'aide d'un vernis [3-4]. Cependant, leur application n'est pas toujours aisée et les procédures permettant leur élimination nécessitent l'utilisation de solvants organiques lourds, ce qui constitue toujours un facteur limitant pour leur mise en œuvre sur un nombre important d'objets. Aussi le développement de nouvelles solutions de protection est-il largement motivé par les demandes de professionnels souhaitant disposer de moyens plus adaptés au traitement de leurs collections, qu'elles soient exposées ou conservées en réserve.

Parmi les traitements actuellement explorés au sein des institutions de recherche, les inhibiteurs de corrosion constituent une voie intéressante. Par leur capacité à former des films minces qui ne modifient pas l'aspect de surface et permettent de ralentir les processus électrochimiques responsables des phénomènes de corrosion, ils apparaissent comme particulièrement adaptés au traitement d'objets du patrimoine.

Par le passé, des inhibiteurs de corrosion à base de benzotriazole et de 2-mercaptobenzotriazole ont déjà été utilisés pour la protection de matériaux métalliques du patrimoine en alliages base cuivre [5-6]. Cependant, l'emploi de ces inhibiteurs ne s'est pas développé du fait de leur caractère toxique. Pour les autres substrats métalliques, pratiquement aucune solution à base d'inhibiteur n'est actuellement utilisée dans le cadre de la protection du patrimoine.

Les carboxylates de sodium, inhibiteurs de corrosion

Depuis plusieurs années, le Laboratoire de chimie du solide minéral (LCSM) étudie l'efficacité d'une nouvelle famille d'inhibiteurs de corrosion à base de carboxylates de sodium, extraits d'huiles végétales (colza, tournesol et palme), pour la protection de nombreux substrats métalliques comme le fer, le cuivre, le zinc, le magnésium et le plomb. Ces inhibiteurs entrent actuellement dans la composition de solutions industrielles pour la protection de pièces métalliques au cours de leur stockage et de leur transport. Lors de programmes de recherche financés par le Ministère de la Culture et effectués en partenariat avec le Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques (LRMH), différentes formulations anti-corrosion à base de carboxylate de sodium $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-2}\text{COO})\text{Na}$ avec $7 \leq n \leq 11$ noté NaC_n ont été développées et adaptées à la protection d'éléments métalliques du patrimoine vis-à-vis de la corrosion atmosphérique. Dans cet article, nous détaillerons l'utilisation de ces inhibiteurs pour la protection d'objets en plomb, et leur application pour protéger des matériaux en alliages cuivreux (Cu-Sn-Zn) (voir encadré 1).

La protection d'objets en plomb

Beaucoup d'objets en plomb sont aujourd'hui conservés dans des bâtiments aux conditions atmosphériques peu ou pas contrôlées ou dans des anciens meubles et vitrines en chêne (voir encadré 2). En présence de ces atmosphères humides, le plomb se recouvre naturellement de produits de corrosion blancs, d'aspect pulvérulent, appelés « rouille blanche du plomb » ou « fleur de plomb », principalement composés de cérusite (PbCO_3), hydrocérusite ($\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$) et plombonacrite ($\text{Pb}_{10}(\text{CO}_3)_6\text{O}(\text{OH})_6$) [7-8]. La présence de ces produits à la surface du métal conduit à des changements d'aspect de surface généralement peu esthétiques (traînées blanchâtres), observés sur de nombreux objets de musées ainsi que sur des tuyaux d'orgues conservés dans des édifices religieux.

Nos travaux antérieurs réalisés sur le plomb concernaient la protection temporaire contre la corrosion des lingots de plomb en sortie de fonderie pour éviter la dissémination d'ions Pb^{2+} lors de leur stockage [9]. Nous nous sommes donc orientés vers la recherche de composés pouvant stabiliser et/ou renforcer la patine naturelle de ce métal. Il a été montré que des solutions contenant des monocarboxylates de sodium à longue chaîne carbonée (avec $n = 10$ ou $n = 11$) présentent un caractère inhibiteur fort de la corrosion du plomb.

L'évaluation des performances du décanoate de sodium en tant qu'inhibiteur de corrosion a été effectuée à partir de mesures électrochimiques et de tests de corrosion en enceinte climatique en présence de solutions corrosives de référence (ASTM D1384-87 [10]) simulant les conditions de

corrosion atmosphérique. L'ajout de décanoate de sodium à la solution corrosive notée ASTM conduit dès les premiers instants à une augmentation de la résistance de polarisation*, inversement proportionnelle à la vitesse de corrosion*. Pour une concentration de 0,025 mol.L⁻¹ en NaC₁₀, les valeurs mesurées, 9 MΩ.cm², sont de trois ordres de grandeur supérieurs à celles mesurées dans la solution d'eau ASTM sans décanoate. Dans ces conditions, θ ($\theta = (1 -$

$R_p \text{ sans inhibiteur} / R_p \text{ avec inhibiteur}$)), le coefficient d'inhibition, est de 99,9 % (figure 1).

L'examen des courbes intensité-potential* obtenues permet d'évaluer la sensibilité à la piquuration du plomb dans des conditions agressives (figure 2). L'addition de décanoate de sodium induit systématiquement une diminution de la densité de courant ainsi que du courant de passivation* qui atteint une valeur de 10⁻⁷ A.cm⁻² à 0,25 V par exemple. Il est

Encadré 1

Application aux alliages cuivreux

La collection de lampes de mine du Centre historique minier de Lewarde (Nord-Pas-de-Calais) est constituée de près de sept cents lampes en fer et en alliage base cuivre (voir figure). Dans le contexte de valorisation de la fosse de mine des années 1930 où le musée a été implanté, ces lampes sont conservées et exposées *in situ* dans la lampisterie. Les conditions climatiques dans cet espace ne pouvant être complètement contrôlées, il était nécessaire de proposer au responsable des collections un système de protection qui, compte tenu du nombre important de pièces à traiter, devait pouvoir être facilement et régulièrement mis en œuvre dans le cadre d'une politique de maintenance afin de réduire les coûts d'entretien.

Des expérimentations préliminaires effectuées sur des coupons de bronze ont montré qu'en présence d'une solution de 0,025M de NaC₁₀, une diminution importante du courant de passivation* est observée, ce qui évite le ternissement rapide des pièces, comme le révèle l'aspect de coupons en bronze après trois semaines d'enceinte climatique (voir figure).

Ces différents résultats confirment l'efficacité du décanoate de sodium pour la protection d'alliages base cuivre. Dans ces conditions, nous avons décidé d'appliquer ces solutions à base de carboxylates de sodium sur les éléments en alliage base cuivre des lampes de mine dans le cadre d'une procédure de maintenance régulière. Ces traitements permettront ainsi de conserver les parties en alliage base cuivre brillantes de manière à évoquer leur apparence lorsqu'elles étaient utilisées.



coupon traité après trois semaines d'enceinte climatique

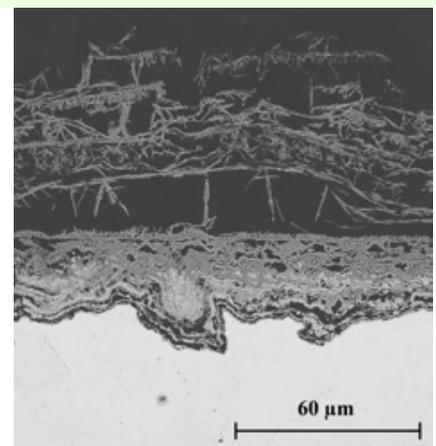
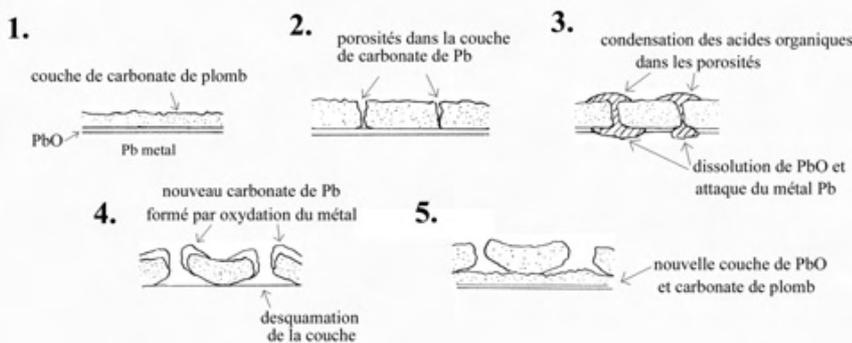


coupon non traité après trois semaines d'enceinte climatique

Encadré 2

Mécanisme de corrosion du plomb par des vapeurs d'acides

De nombreux objets en plomb du patrimoine sont exposés dans des vitrines en bois ou au contact de papiers comme les sceaux apposés sur les documents d'archive médiévaux. Le bois comme le papier libère constamment des acides organiques légers tels les acides formique, acétique ou propionique par des mécanismes de séchage ou d'hydrolyse de la cellulose, dont les concentrations peuvent s'avérer importantes dans des mobiliers fermés utilisés à des fins de rangement et d'exposition. Ces acides sont à l'origine de phénomènes de corrosion accélérée des plombs, qui conduit à la formation de carbonates de plomb blancs, volumineux et poudreux sur plusieurs années. En effet, les acides organiques se concentrent dans le film d'eau de surface et dans les porosités en fonction du taux d'humidité, et provoquent une rapide dissolution de la couche de PbO naturellement protectrice en acétate de plomb très soluble (étapes 2 et 3). Cela induit une desquamation de la couche de carbonate de plomb (étape 4). Durant les périodes sèches, le carbonate de plomb et PbO se forment à nouveau en raison de la présence d'une plus faible concentration en acide (étape 5). Ce mécanisme de corrosion cyclique observé par Turgoose [14] entraîne la formation de couches de corrosion en feuillets très friables pouvant entraîner la destruction complète du métal, comme nous avons pu le vérifier par des essais en enceinte climatique.



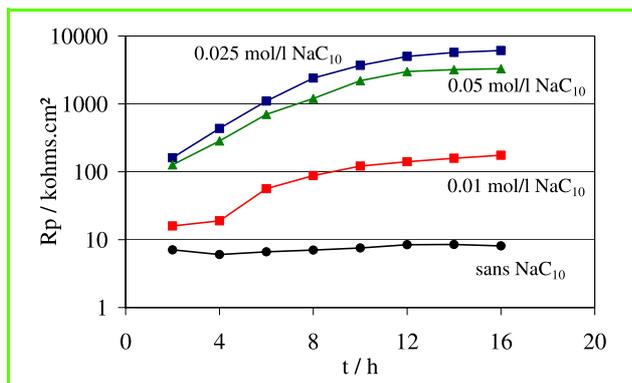


Figure 1 - Évolution de la résistance de polarisation du plomb en fonction de la concentration en décanoate de sodium NaC₁₀ dans l'eau corrosive ASTM D1384-87 (148 mg.L⁻¹ Na₂SO₄, 138 mg.L⁻¹ NaHCO₃, 165 mg.L⁻¹ NaCl).

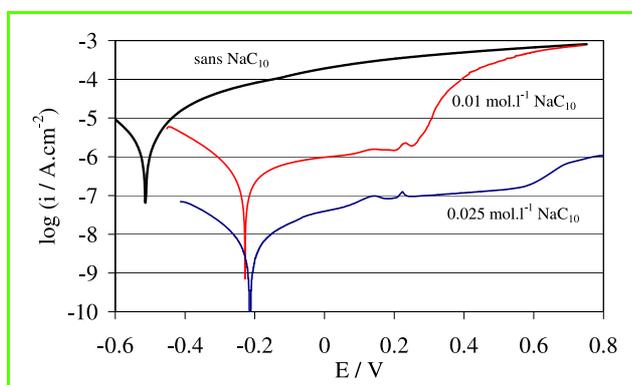


Figure 2 - Courbes potentiodynamiques $i = f(E)$ du plomb dans l'eau corrosive ASTM D1384-87 contenant 0,01 ou 0,025 mol.L⁻¹ de NaC₁₀ après 24 h d'immersion.

important de noter que pour éviter des phénomènes de piqûration ou corrosion localisée à l'origine de la croissance des « fleurs de plomb », la concentration en NaC₁₀ doit être suffisamment importante et supérieure à 0,01 mol.L⁻¹ dans ces conditions.

Le mécanisme de protection et le mode d'action de ces produits ont conduit à les classer dans les inhibiteurs de corrosion par précipitation. En effet, le mécanisme de formation des films protecteurs comporte une étape initiale d'oxydation du substrat. Une fois la concentration critique en ions plomb atteinte à l'interface métal/solution, leur combinaison avec le carboxylate provoque la précipitation d'un savon métallique hydrophobe et couvrant, de formule Pb(C_n)₂ où C_n = CH₃(CH₂)_{n-2}COO⁻. Après une simple immersion dans une solution de décanoate de sodium, des couches tridimensionnelles de carboxylates de plomb cristallisés, de formule (CH₃-(CH₂)_{n-2}-COO)₂Pb, ont ainsi pu être identifiées à la surface du métal et leur structure cristallographique a pu être caractérisée par diffraction des rayons X (figure 3).

Ces composés ont à la fois la particularité d'être très insolubles en raison de fortes liaisons ioniques entre le groupement carboxylique et le cation métallique ($K_s = 10^{-12}$ pour Pb(C₁₀)₂) et très hydrophobe en raison de la présence de longues chaînes carbonées aliphatiques (figure 4).

Considérant les problèmes de conservation des éléments en plomb rencontrés dans des atmosphères riches en

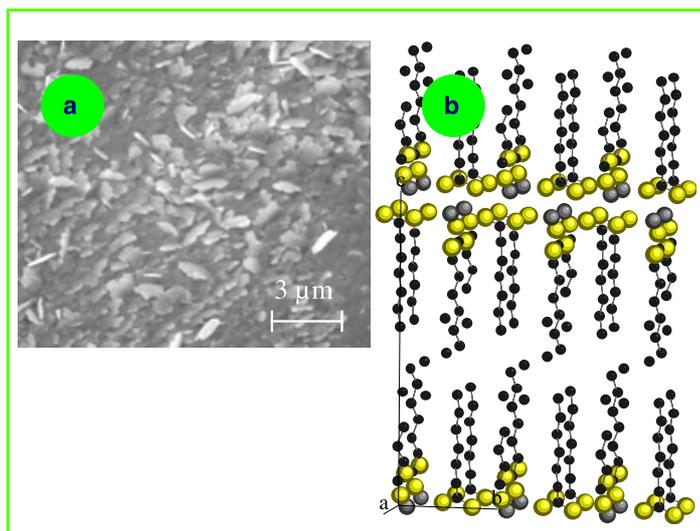


Figure 3 - a) Photos MEB d'une couche de carboxylates de plomb Pb(C_n)₁₀ sur du plomb ; b) Structure cristallographique déterminée sur monocristal de Pb(C₇)₂ (atomes de carbone en noir, oxygène en jaune, plomb en gris) [11].

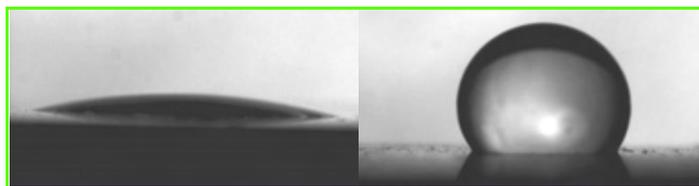


Figure 4 - Formes d'une goutte d'eau ($V_{\text{goutte}}=50 \mu\text{l}$) posée sur une surface de plomb corrodée traitée au décanoate de sodium (b) et non traitée (a) après 24 heures de corrosion dans l'eau ASTM D1384-87.

acides organiques, des tests électrochimiques ont également été menés pour les meilleures concentrations en NaC₁₀ dans des mélanges acide acétique/acétate de sodium (composition : 0,01 mol.L⁻¹ CH₃COOH + CH₃COONa à pH = 7). L'étude du comportement électrochimique du plomb dans ce milieu très corrosif a montré que l'ajout de décanoate conduisait également à la formation du savon de plomb, décanoate de plomb, très stable dans ces conditions. La couche formée permet de diviser la vitesse de corrosion par un facteur 1 000 et rend le métal passif sur un large domaine potentiel. Comme dans le milieu corrosif ASTM D1384-87, l'augmentation du potentiel de corrosion et la diminution des courants anodiques montrent que la couche de décanoate de plomb affecte principalement la réaction anodique du processus de corrosion [12].

Des mesures de résistances de polarisation réalisées sur plusieurs fragments de sarcophage gallo-romain en plomb ont montré également que la protection contre la corrosion était très efficace sur des objets du patrimoine inhomogènes, très rugueux et présentant parfois des porosités ou fissures (figure 5).

En parallèle des essais électrochimiques, des tests en enceinte climatique ont également été mis en place pour évaluer l'efficacité de nos traitements dans des conditions plus réalistes. En effet, une des caractéristiques majeures de la corrosion dite atmosphérique est l'alternance de périodes de condensation dites « mouillées » et de périodes sèches pendant lesquelles le film d'eau à la surface des pièces est très réduit. Après traitement, c'est-à-dire immersion dans

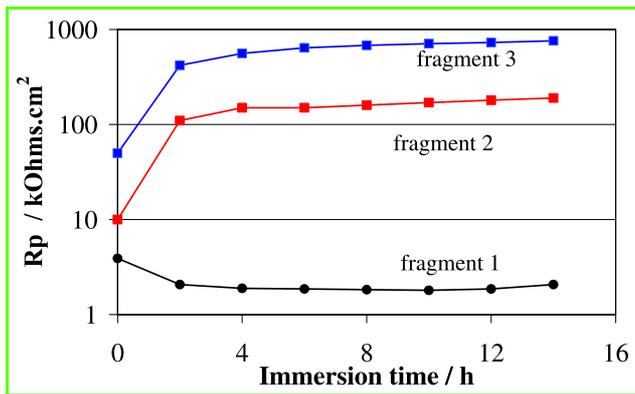
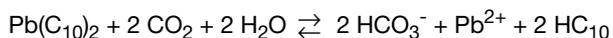
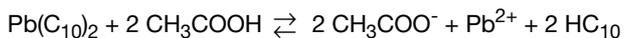


Figure 5 - Évolution de la résistance de polarisation mesurée sur différents fragments de sarcophage gallo-romain en plomb dans l'eau ASTM D1384-87 (fragment 1) et l'eau ASTM D1384-87 contenant 0,05 mol/L de NaC₁₀ (fragments 2 et 3).

des solutions de carboxylate de sodium, des plaques de plomb ont été placées dans une enceinte climatique pour subir pendant trois semaines des cycles comprenant 8 heures à 100 % d'humidité relative, en présence d'eau distillée chauffée à 40 °C, puis 16 heures dans les conditions normales du laboratoire.

L'examen métallographique d'une section transverse d'un échantillon non traitée après trois semaines en enceinte climatique montre que sans traitement de protection une couche très épaisse de carbonates de plomb se développe à la surface du métal. *A contrario*, pour les échantillons traités avec des solutions de concentrations supérieures à 0,01 mol.L⁻¹, la surface du plomb reste inchangée après trois semaines en enceinte et l'examen métallographique montre le développement d'une couche compacte riche en décanoate et carbonates et de faible épaisseur (figure 6).

Des résultats similaires ont été obtenus sur des échantillons de plomb testés en enceinte climatique en présence de vapeurs organiques. En fait, la présence de cette couche de carboxylate de plomb ralentit l'acidification de la surface due à la condensation de l'acide acétique ou du CO₂ dans le film d'eau superficiel en atmosphère corrosive selon les réactions suivantes :



La dissolution du métal est donc fortement limitée par l'équilibre Pb(C₁₀)₂/HC₁₀, ce qui permet la croissance d'une

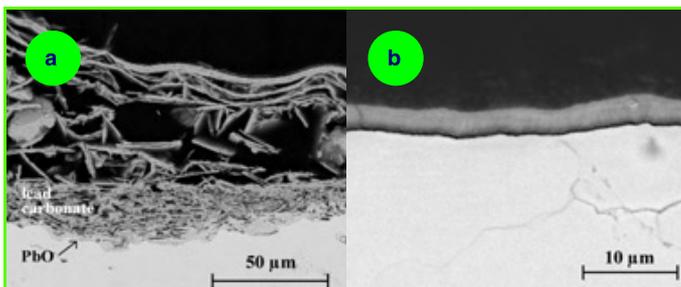


Figure 6 - Coupe métallographique de plomb corrodé après trois semaines d'enceinte climatique : a) échantillon non traité ; b) échantillon traité dans une solution contenant 0,05 mol.L⁻¹ NaC₁₀ pendant 24 heures.



Figure 7 - Sarcophage gallo-romain en plomb appartenant au Musée de la civilisation gallo-romaine de Lyon, restauré par le Laboratoire d'archéologie des métaux (Jarville, Meurthe-et-Moselle).

couche compacte de carbonate de plomb et évite la croissance pulvérulente des carbonates de plomb de type « fleurs de plomb ». Ces couches, dites de conversion chimique micrométrique, permettent de stabiliser la patine naturelle des objets métalliques, donc leur aspect, tout en ralentissant fortement leur dégradation.

Ce procédé de conversion chimique du plomb en savon de plomb a également été évalué sur des parties d'un sarcophage gallo-romain en plomb appartenant aux collections du musée de la civilisation gallo-romaine de la ville de Lyon, et testé avec succès pour la protection de tuyaux d'orgues en plomb (Église St Jacobi, Lübeck (Allemagne) – Projet européen COLLAPSE [13]) (figure 7).

Conclusion et perspectives

Aujourd'hui, les traitements de conservation disponibles sur le marché restent très limités car la plupart des systèmes mis au point dans le domaine industriel ne remplissent pas les conditions d'emploi spécifiques aux matériaux du patrimoine, à savoir : ne pas modifier l'aspect visuel de l'œuvre après application et être facilement réversibles. Contrairement à la stratégie de conservation souvent très hasardeuse et très coûteuse consistant à rechercher des systèmes de protection capables de protéger les matériaux métalliques sur des échelles de temps de l'ordre de dix à trente ans, la collaboration entre le LSCM et le LRMH a permis de développer des solutions dites de « maintenance », facilement applicables sur des collections métalliques comprenant un grand nombre d'éléments ou sur des pièces de grandes dimensions.

Ainsi l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion comme les carboxylates permet de former facilement, par simple immersion ou par pulvérisation, des structures hybrides

organiques-inorganiques permettant à la fois de bloquer la réactivité du métal sous-jacent et de stabiliser une patine compacte et protectrice à la surface des pièces. Ces traitements à base de carboxylates de sodium extraits d'huiles végétales qui répondent aux contraintes d'emploi du domaine de la conservation peuvent être mis en œuvre très facilement et de manière régulière. Ces systèmes hybrides permettent aujourd'hui de répondre aux problèmes posés par la conservation *in situ* d'éléments du patrimoine comme les lampes de mines du Centre historique minier de Lewarde ou les tuyaux d'orgues en plomb de l'église de Lübeck.

L'un des enjeux futurs pour le patrimoine métallique concerne le traitement des objets présentant des couches de corrosion très épaisses (de 100 µm à quelques mm). En effet, ces couches très complexes sont le siège de mécanismes cycliques de corrosion dus à l'alternance de périodes « sèches » et « mouillées » et à la présence de différentes phases dans ces oxydes. L'emploi de matériaux dits hybrides organiques-inorganiques est très prometteur pour bloquer les phénomènes de diffusion ou la réactivité de ces couches en surface. Cependant, malgré une bibliographie abondante concernant leur synthèse, les relations procédé/propriété d'usage de ces matériaux restent encore à étudier et à imaginer.

Références

- [1] Weil P., *ICOM-CC 4th Triennial Meeting*, Venise, **1975**, p. 21.
 [2] Ellingson L.A., Shedlosky T.J., Bierwagen G.P., de la Rie E.R., Brostoff L.B., *Studies in Conservation*, **2004**, *49*, p. 53.
 [3] Mourey W., Czerwinski E., *ICOM-CC 10th Triennial Meeting*, Washington D.C., **1993**, p. 779.

- [4] Brostoff L.B., de la Rie E.R., *Metals*, James and James Ltd., **1998**, *98*, p. 320.
 [5] Merck L.E., *Studies in Conservation*, **1981**, *26*, p. 73.
 [6] Faltermeier R.B., *Studies in Conservation*, **1998**, *43*, p. 121.
 [7] Graedel T.E., *J. Electrochem. Soc.*, **1984**, *141*, p. 922.
 [8] Joerg E.A., Devreux O.F., *Corrosion*, **1996**, *52*, p. 953.
 [9] Rocca E., Steinmetz J., *Corrosion Science*, **2001**, *43*, p. 891.
 [10] ASTM standard D1384-87, **1988**.
 [11] Lacouture F., François M., Didierjean C., Rivera J.P., Rocca E., Steinmetz J., *Acta Crystallographica C*, **2001**, *C57*, p. 530.
 [12] Rocca E., Rapin C., Mirambet F., *Corrosion Science*, **2004**, *46*, p. 653.
 [13] Projet européen COLLAPSE FP5 (www.goart.gu.se/collapse).
 [14] Turgoose S., Lead and Tin, *Studies in Conservation and Technology*, C.E. Miles, S.C. Pollard (eds), UKIC Occasional Papers n° 3, Londres, **1985**, p. 15.



E. Rocca

Emmanuel Rocca

est maître de conférence au Laboratoire de chimie du solide minéral de Nancy*.

François Mirambet

est ingénieur de recherche au Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques**.



F. Mirambet

- * LCSM, UMR CNRS 7555, BP 239, 54506 Vandœuvre-lès-Nancy.
 Courriel : emmanuel.rocca@lcsm.uhp-nancy.fr
 ** LRMH, 29 rue de Paris, 77420 Champs-sur-Marne.
 Courriel : francois.mirambet@culture.gouv.fr



Depuis 1988

Les Editions D'Ile de France

Expérience,
la différence

102, avenue Georges Clemenceau
 94700 Maisons-Alfort
 Tél. : 01 43 53 64 00 • Fax : 01 43 53 48 00
 e-mail : edition@edif.fr

Votre contact : André BERDAH

Régisseur exclusif
de la revue *Actualité Chimique*

Web : www.edif.fr

Les alliages ferreux archéologiques : de l'élaboration à l'altération

Quelques stratégies analytiques pour les études physico-chimiques

Philippe Dillmann, François Mirambet, Solenn Reguer et Maxime L'Héritier

Résumé

À travers deux exemples liés aux matériaux ferreux, cet article montre comment peut se construire une stratégie analytique dans le domaine des matériaux du patrimoine depuis la question posée par l'archéologue, le conservateur ou le restaurateur jusqu'aux réponses apportées par l'analyse des résultats et les nouvelles problématiques qui peuvent en émerger. Ainsi, pour étudier l'apparition et la diffusion du procédé indirect de réduction du minerai de fer, il sera montré comment l'analyse chimique et structurale à l'échelle du micromètre des inclusions non métalliques piégées dans le matériau a permis de mettre en place un moyen de diagnostic efficace. Cette recherche a nécessité un passage par l'utilisation de techniques telle la microdiffraction du rayonnement synchrotron, et la mise en place d'une réflexion sur les processus métallurgiques anciens. Elle a ensuite débouché sur une méthode de diagnostic basée sur l'utilisation de moyens analytiques plus courants (microscopie électronique et spectrométrie EDS) pour l'étude statistique des matériaux ferreux. Cette méthode donne actuellement des résultats importants pour la compréhension de la diffusion des procédés dans le nord de l'Europe dans le courant du Moyen-Âge. De même, pour répondre aux problèmes de conservation liés à la présence de phases chlorurées, les études récentes couplant des techniques classiques (microscopies électroniques, spectroscopie Mössbauer) à l'usage de microfaisceaux synchrotrons ont contribué à éclairer de manière significative le rôle joué par les phases chlorurées dans les systèmes de corrosion. Les résultats obtenus vont ainsi permettre d'optimiser les traitements de restauration nécessaires à la sauvegarde des éléments en fer du patrimoine.

Mots-clés

Alliages ferreux, conservation, restauration, archéométrie, analyse physico-chimique.

Abstract

Archaeological ferrous alloys: from elaboration to degradation. Analytical strategies for the physico-chemical characterisation

This paper aims to present several topics and analytical methodologies linked to the study of ferrous heritage artefacts. The first example deals with the detection of appearance and diffusion of a new ironmaking process during the Middle-Age. The study is based on the evidencing of different behaviours of compounds initially present in the ore. To understand it, micro-diffraction and micro-fluorescence experiments under synchrotron radiation on slag inclusions entrapped in the metallic matrix were performed. Then in a second step, a corpus of about 200 artefacts was analysed. It is now possible to follow the indirect process and to distinguish it from more ancient ones by slag inclusion analyses. The second example is linked with the understanding of formation and behaviour of Cl-containing phases during corrosion processes of archaeological artefacts. This approach is fundamental for conservation and restoration purposes because the presence of Cl ions can cause the very fast destruction of an excavated object. Microbeam techniques as μ Raman, μ X ray diffraction and μ X ray absorption spectrometry under synchrotron radiation were combined on archaeological artefacts on transverse sections of the corrosion system. The presence of specific phases at metal/oxide interfaces was detected. Moreover, reference akaganeite powders, one of the two phases identified in the archaeological layers, were studied by high resolution XRD to understand the way Cl is inserted in the structure. It is shown that a part is entrapped in tunnels formed by the crystallographic structure but an important other part is simply adsorbed on the powder grain surface and easily available for further corrosion reactions. These two studies show how an "archaeological material science" approach can be processed to solve specific question and topics linked to archaeology, history or conservation.

Keywords

Ferrous alloys, conservation, restoration, archaeometry, physico-chemical analyses.

Ces dernières années, des efforts importants ont été engagés sur des thématiques de recherche concernant les alliages ferreux archéologiques. Ils ont porté à la fois sur l'étude des techniques anciennes d'élaboration et sur l'identification des processus de corrosion responsables de leur dégradation.

Ces études sont majoritairement motivées par le fait que les éléments en fer sont très largement représentés dans le domaine des matériaux du patrimoine. En effet, leur

association avec le carbone et éventuellement d'autres éléments (par exemple le phosphore pour les alliages les plus anciens) donne naissance à un grand nombre de matériaux plus ou moins alliés, possédant des propriétés physiques et mécaniques très variées, qui ont été utilisés dans de nombreux domaines. À titre d'exemple, ils entrent dans la composition de nombreux objets archéologiques, ethnologiques et d'art contemporain. En ce qui concerne le patrimoine bâti, ils sont présents dans un grand nombre

Glossaire

Les termes suivis d'un astérisque* dans le texte sont définis ci-dessous :

Archéologie expérimentale : domaine spécifique de l'archéologie qui consiste à effectuer des reconstitutions (fourneaux, techniques de construction, etc.) à partir des données de terrain de l'archéologie afin de vérifier certaines hypothèses en maîtrisant de nombreux paramètres (température, nature du minerai et des ajouts, etc.).

Eutectique : mélange de deux corps purs qui fond et se solidifie à température constante, contrairement aux mélanges habituels. Il se comporte en fait comme un corps pur du point de vue de la fusion.

EXAFS (pour « extended X ray absorption fine structure ») : technique d'absorption des rayons X qui permet de sonder la structure au niveau du seuil d'un élément (voir l'article de L. Bertrand *et al.* sur le rayonnement synchrotron dans ce volume, p. 112).

μRaman ou microspectrométrie Raman : la spectroscopie Raman constitue, avec la spectroscopie infrarouge et la diffusion inélastique de neutrons, une des branches de la spectroscopie de vibration. Elle permet à ce titre la caractérisation d'échantillons et des applications en analyse qualitative ou quantitative.

μXRD (pour « X ray micro-diffraction »), microdiffraction des rayons X (DRX) : diffraction des rayons X à l'aide d'un faisceau focalisé sur une surface de l'ordre du micromètre. Se pratique sur générateur X à anode tournante ou sous rayonnement synchrotron (voir l'article de L. Bertrand *et al.* sur le rayonnement synchrotron dans ce volume, p. 112).

μXRF (pour « micro X ray fluorescence ») : fluorescence des rayons X à l'échelle du micromètre. Cette technique se pratique sur générateur X à anode tournante ou sous rayonnement synchrotron (voir l'article de L. Bertrand *et al.* sur le rayonnement synchrotron dans ce volume, p. 112).

XANES (pour « X ray absorption near edge structure ») : technique d'absorption des rayons X qui permet de sonder la structure au niveau du seuil d'un élément (voir l'article de L. Bertrand *et al.* sur le rayonnement synchrotron dans ce volume, p. 112).

XAS (pour « X ray absorption spectroscopy ») : terme générique regroupant les techniques de XANES* et EXAFS*.

d'édifices et en particulier dans les cathédrales, dans la statuaire monumentale et dans les ouvrages d'art. Et c'est assurément dans le domaine du patrimoine technique et industriel qu'on les rencontre le plus largement.

Cela explique que les chercheurs impliqués sur des thématiques patrimoniales en relation avec les matériaux ferreux soient fortement sollicités à la fois par des historiens pour résoudre des problèmes complexes liés à l'histoire de l'art et des techniques, et par des conservateurs ou des architectes pour améliorer la compréhension des processus de corrosion à très long terme et assurer la mise en place de procédés innovants permettant la conservation des matériaux métalliques.

Afin de répondre à l'ensemble de ces problématiques qui recouvrent des disciplines de recherche très variées, il est nécessaire de développer des stratégies analytiques mettant parfois en œuvre des techniques de pointe (microsonde nucléaire, techniques de caractérisation utilisant le rayonnement synchrotron). En effet, la spécificité de chaque problématique combinée au caractère hétérogène et composite (à différentes échelles) des matériaux ferreux archéologiques impose de les étudier à l'aide de techniques multi-échelles pour obtenir des informations élémentaires et structurales sur leurs phases constitutives. Afin d'illustrer cette démarche, nous présenterons deux exemples de travaux réalisés ces dernières années pour étudier d'une part l'apparition et la diffusion du procédé indirect de réduction du minerai de fer, et d'autre part les processus de dégradation des éléments ferreux en milieu chloré. Nous tenterons de montrer que la démarche analytique est toujours développée dans le

but de répondre à des problématiques patrimoniales précises. Celles-ci déterminent le choix des techniques de caractérisation employées, de la microscopie optique jusqu'à l'usage de grands instruments.

Archéométrie

La transition procédé direct/procédé indirect

L'une des problématiques importantes de l'histoire des techniques réside dans l'étude de l'apparition et de la diffusion du procédé indirect dans le courant du Moyen-Âge (voir encadré). Même si elles permettent d'obtenir quelques

Une transition entre les procédés de réduction du minerai de fer au Moyen-Âge

Le premier procédé de réduction du minerai de fer (oxydes, oxyhydroxydes, sulfures et carbonates de fer, dans une gangue d'oxydes d'autres éléments), dénommé **procédé direct**, qui apparaît dès le II^e millénaire av. J.-C. en Afrique notamment, utilise un bas fourneau. Le charbon de bois est l'agent réducteur des oxydes de fer. Cette réaction a lieu à relativement basse température pour le fer (de 1 100 à 1 300 °C environ), inférieure à la température de fusion du métal (fer pur : 1 536 °C) et qui ne permet pas de séparer la totalité des composés non réduits (les scories) du fer métallique. Le produit extrait du bas-fourneau est appelé loupe (ou éponge de fer). Il contient à la fois des inclusions de scories, de charbon de bois et du métal. Du fait de l'hétérogénéité des conditions thermodynamiques et cinétiques dans le bas-fourneau, le matériau métallique est fortement hétérogène du point de vue de sa structure et de sa composition, et ceci à différentes échelles. Ce procédé génère également un certain nombre de déchets caractéristiques (les scories denses) que l'on retrouve sur les sites archéologiques.

En Europe, dans le courant du Moyen-Âge, l'usage de l'énergie hydraulique se développe pour la mécanisation d'une partie de la chaîne opératoire sidérurgique. Il semble que les premières utilisations soient liées à celle du marteau hydraulique, destiné à compacter la loupe et à la transformer en barres. Progressivement, entre le XII^e et le XVI^e siècle, et en fonction des particularités régionales, va apparaître un procédé de réduction du minerai utilisant la force hydraulique pour la ventilation du fourneau. Dans la plupart des cas, ceci va provoquer une augmentation de la température, facilitant la diffusion du carbone dans le métal et rendant le matériau liquide. En fin d'opération de réduction, le produit métallique obtenu est de la fonte, contenant de relativement fortes quantités de carbone (> 2 % masse), ainsi que d'autres éléments tels que le silicium et le phosphore. De ce fait, ce matériau possède une température de fusion plus basse que le fer et les aciers. Il sort à l'état liquide de ce que l'on appelle alors le « haut-fourneau »⁽¹⁾ et peut donc être aisément utilisé pour la mise en forme de pièces par moulage. Il est cependant beaucoup moins ductile que les alliages ferreux à plus faible teneur en carbone et ne peut être mis en forme par forgeage. Pour obtenir du fer ou de l'acier, il est donc nécessaire d'enlever une partie du carbone de la fonte par oxydation à chaud dans un second foyer. Cette opération s'appelle l'affinage. Elle a lieu à une température inférieure à celle de la fusion du fer et des aciers jusque dans la seconde partie du XIX^e siècle. C'est pourquoi, comme pour le procédé direct, le produit final contient un grand nombre d'impuretés sous forme inclusionnaire provenant de la phase d'affinage. Ce procédé en deux étapes, appelé « **procédé indirect** », génère des déchets qui peuvent également être tout à fait caractéristiques (scories vitreuses, laitier⁽²⁾, scories d'affinage...).

(1) La transition bas-fourneau/haut-fourneau s'est en fait effectuée progressivement et on peut noter l'existence d'un certain nombre de passages intermédiaires caractérisés par l'existence de fourneaux dans lesquels le métal pouvait être obtenu soit à l'état solide, soit à l'état liquide : fourneaux Stückhofen, Masshofen, Flosshofen.

(2) Laitier : scorie très peu chargée en fer (son nom est dû à son aspect à l'état liquide quand il sort du haut fourneau).

indices, les sources écrites restent limitées. Un programme de recherche interdisciplinaire en cours depuis quelques années s'est attaché à tracer la transition des procédés dans les objets ferreux eux-mêmes. Ceci a été rendu possible par un travail statistique réalisé sur un nombre élevé d'échantillons provenant d'un corpus représentatif de l'évolution des techniques. Le principe consiste à analyser les phases constitutives formées lors de la réduction du minerai, qui restent piégées dans la matrice métallique en fin d'opération. Si la composition dépend principalement du minerai initial, le partage de certains éléments entre le métal et la scorie ainsi que la nature de certaines phases sont directement corrélés aux conditions thermodynamiques, différentes pour les deux procédés.

Méthodologie

La méthodologie est basée sur la compréhension du phénomène de formation des inclusions piégées dans les objets issus des deux procédés de réduction. Pour ce faire, un corpus de référence a été constitué en collaboration avec les archéologues. Il compte à ce jour environ deux cents objets issus de manière certaine de l'un ou l'autre des procédés et est complété par des objets obtenus grâce à l'archéologie expérimentale*. Ce nombre important permet d'atteindre une dimension quasi statistique.

Plusieurs techniques analytiques ont alors été combinées pour appréhender composition et structure des inclusions, qui sont des particules de seconde phase d'une taille allant de quelques micromètres à quelques centaines de micromètres. Ces techniques couplent des examens effectués en microscopies optique et électronique à balayage (MEB) à des analyses par microdiffraction des rayons X (μXRD^*) et microfluorescence X (μXRF^*) réalisées sous rayonnement synchrotron focalisé.

Le comportement des éléments majeurs dans les deux filières techniques est maintenant bien cerné et peut être synthétisé comme dans la *figure 1*. La majorité des inclusions est composée d'un mélange multiphasé contenant principalement du fer, du silicium et de l'oxygène sous la forme de fayalite (Fe_2SiO_4) et de wüstite FeO (thermiquement métastable mais présente à température ambiante du fait d'un refroidissement rapide). La *figure 2* montre un exemple de ce type d'inclusion. De plus, les oxydes d'aluminium, de calcium, de potassium et de magnésium qui peuvent être présents dans le minerai, les parois du four ou les ajouts ne sont réduits dans aucune des deux filières. Il s'ensuit que les éléments qui les composent se retrouvent dans les scories (et donc les inclusions) produites dans le cadre du procédé direct en proportion équivalente à celle du minerai (avec cependant un enrichissement dû au fait que les oxydes de fer sont réduits). À l'inverse, ils sont éliminés dans le laitier pour la filière indirecte et de ce fait, la fonte, élaborée à l'état liquide, ne contient pratiquement pas d'inclusions exogènes. Pour ce procédé, les inclusions sont formées de manière endogène lors de la phase d'affinage quasiment exclusivement à partir des éléments contenus dans la fonte. C'est la raison pour laquelle elles contiennent des quantités très faibles de ces éléments.

D'autre part, certains éléments se partagent entre le métal et la scorie, en fonction des conditions thermodynamiques et cinétiques locales dans les fourneaux et les foyers. C'est notamment le cas du phosphore pour les deux filières. Il se trouve de plus, pour la fonte, fortement

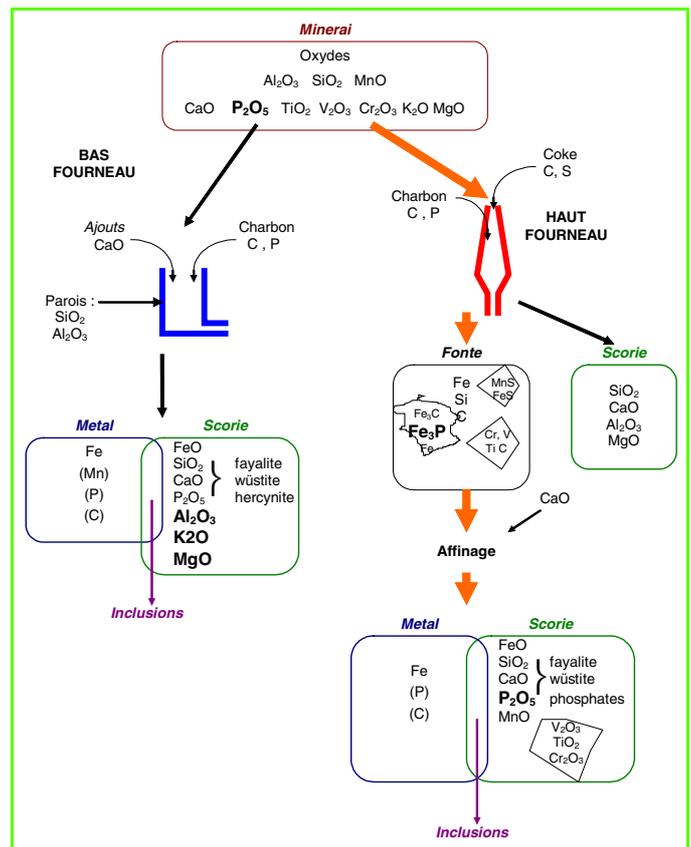


Figure 1 - Schéma simplifié du comportement des éléments majeurs pour les filières directe et indirecte.

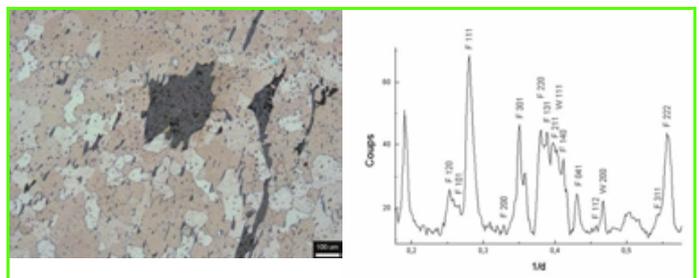


Figure 2 - À gauche : inclusions non métalliques dans un objet ancien ; À droite : diagramme de μXRD^* sous rayonnement synchrotron sur une inclusion fayalítico-wüstitique (F : fayalite, W : wüstite ; et les indices de Miller des plans réticulaires associés à chaque pic de diffraction sont indiqués à la suite des lettres). Taille du faisceau : $15 \times 15 \mu\text{m}^2$.

concentré dans des eutectiques* phosphoreux. C'est l'oxydation de ces eutectiques lors de l'affinage qui va générer, pour le procédé indirect, des inclusions à des teneurs en phosphore impossibles à obtenir par le procédé direct. Ce phosphore se trouve sous la forme de phases spécifiques identifiées en partie par microdiffraction X (*figure 3*).

Fort de l'appréhension de ces comportements grâce à la mise en œuvre de méthodes telles que la μXRD , il est maintenant possible d'analyser l'ensemble des objets du corpus de référence, avec des méthodes simples telles que la spectrométrie dispersive en énergie (EDS) couplée au MEB, d'accès facile et permettant une approche statistique. Ceci a permis de mettre au point un diagramme multiparamétrique

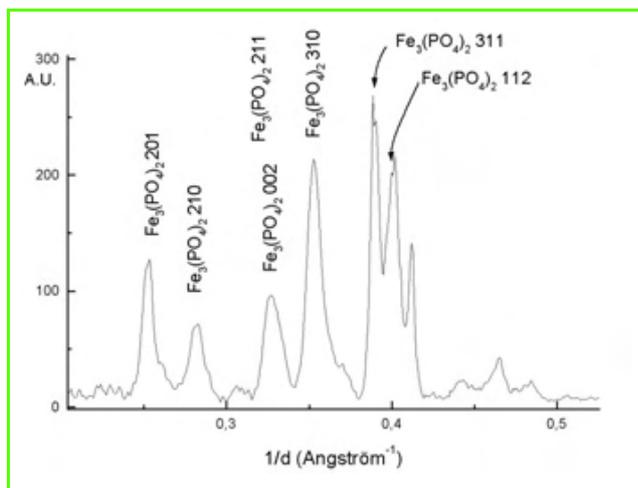


Figure 3 - Diagramme de μ XRD sous rayonnement synchrotron obtenu sur une inclusion de phosphate de fer typique du procédé indirect.

qui distingue les deux procédés (figure 4) [1]. Ce diagramme peut maintenant être utilisé de manière systématique pour distinguer les procédés. Par exemple, la figure 4 donne les résultats de l'analyse de tirants et de fers provenant de l'Église Saint-Ouen à Rouen. Le procédé indirect y est associé sans ambiguïté aux objets des XVIII^e et XIX^e siècles. L'utilisation de ce diagramme fait maintenant partie d'une démarche systématique dans le cadres d'études générales sur la diffusion du procédé indirect et ce, dans différents projets en archéométrie et histoire des techniques.

Déchloruration

Problématique

Au cours de leur enfouissement, les objets archéologiques ferreux sont placés au contact d'un milieu pouvant contenir de nombreuses espèces chimiques. Parmi celles-ci, les chlorures jouent un rôle important puisqu'ils créent généralement des conditions favorables au développement de processus de corrosion. Au cours de ceux-ci, les cations métalliques libérés sont susceptibles de réagir avec les anions Cl^- du milieu, ce qui permet la formation, au sein des couches de corrosion, de phases à base de Fe(II) ou Fe(III) contenant du chlore dans leur structure cristalline.

Lorsque ces objets sont extraits de leur milieu d'enfouissement, des phénomènes de corrosion accélérée,

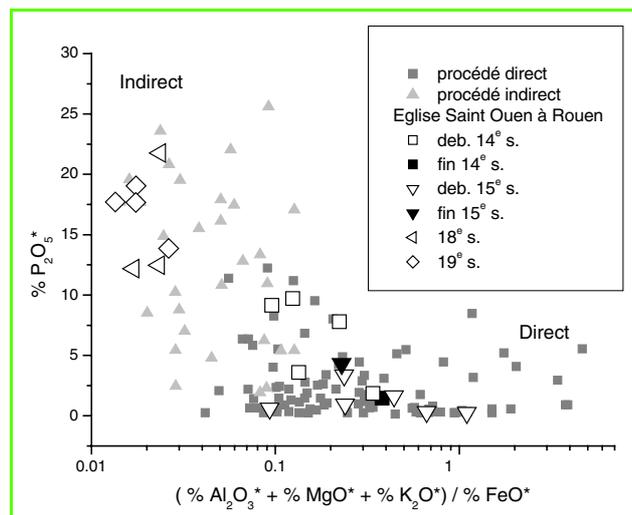


Figure 4 - Diagramme multiparamétrique distinguant les procédés direct et indirect.

Chaque point représente la composition moyenne pondérée de 50 inclusions d'un objet analysé. Les points grisés sont obtenus à partir d'un corpus de référence d'objets issus de manière certaine de l'un ou l'autre des procédés. Les autres points ont été obtenus en analysant des inclusions d'objets provenant de l'Église Saint-Ouen à Rouen [1].

conduisant à la dégradation rapide de nombreux vestiges du patrimoine archéologique, sont fréquemment observés.

Des travaux ont été développés pour tenter d'identifier la cause de ces dégradations et ont conclu que ces phases chlorées pouvaient réagir chimiquement, du fait de l'accroissement de la pression partielle d'oxygène associé à des mauvaises conditions de conservation et libérer leurs anions Cl^- , provoquant ainsi une augmentation des cinétiques de corrosion [2]. Pour résoudre ce problème, depuis plus de vingt ans, les objets ferreux issus de fouilles archéologiques sont placés dans des bains chimiques alcalins, à base de soude et de sulfite de sodium, afin d'extraire le chlore (« traitement de déchloruration ») présent au sein des produits de corrosion, permettant ainsi d'assurer la sauvegarde des objets ferreux archéologiques sur le long terme. Cependant, certains points concernant la nature des phases chlorées en présence, leur processus de formation et leur rôle exact dans les phénomènes de corrosion accélérée observés lors de leur exhumation font toujours l'objet de nombreuses controverses au sein de la communauté impliquée dans la conservation de ce patrimoine [2-3]. Aussi était-il important d'apporter des éléments de réponse sur l'ensemble de ces points, en particulier pour permettre une optimisation des traitements de conservation.

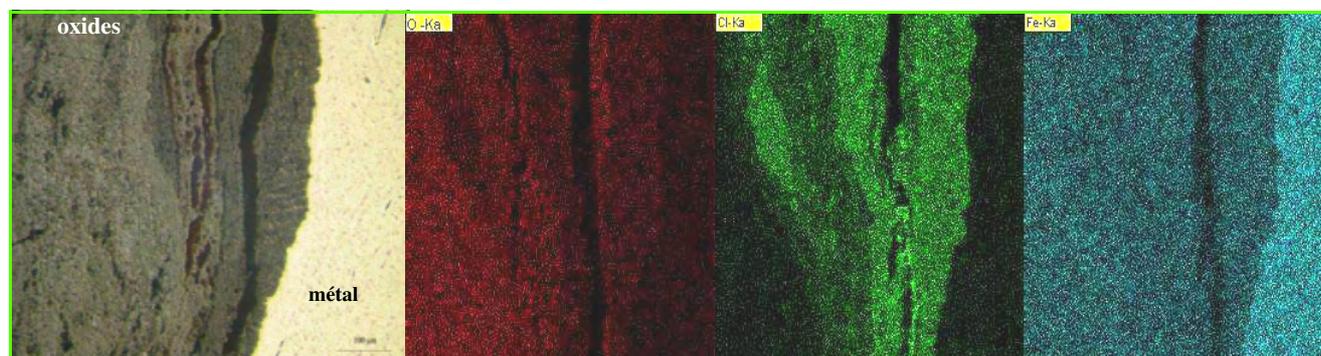


Figure 5 - Microscopie optique (à gauche) et cartographies X EDS-MEB respectivement pour les raies $K\alpha$ de l'oxygène, du chlore et du fer obtenues sur une coupe transversale d'un échantillon contenant des phases chlorées [4].

Dans ce but, une stratégie analytique a été développée, consistant dans un premier temps à analyser les faciès de corrosion sur des objets archéologiques pour obtenir une identification précise des phases chlorées. Des hypothèses ont pu ainsi être proposées sur leur mécanisme de formation. Dans un second temps, sur ces mêmes phases préparées synthétiquement, un travail d'analyse structural a été mis en œuvre. Il avait pour finalité d'obtenir des informations sur la position du chlore au sein de la structure de ces phases et sur la possibilité de libérer ces anions, soit au cours des processus de corrosion observés post fouille, soit au cours des traitements en bains chimiques.

Identifier et localiser les phases chlorurées et leurs mécanismes de formation

L'analyse d'échantillons issus d'objets archéologiques a permis de mettre en évidence que les phases chlorées pouvaient apparaître même pour des teneurs très faibles d'ions chlore dans le milieu environnant (de l'ordre de la dizaine de ppm). Les faciès caractérisés par MEB-EDS montrent clairement la présence exclusive de chlore à l'interface métal/produits de corrosion (figure 5). Par ailleurs, cette couche de produits de corrosion chlorés n'est jamais continue autour de l'objet.

L'utilisation de techniques de caractérisation spécifiques (μ Raman*, μ XRD sur anode tournante et rayonnement synchrotron et μ XAS*) [4] a permis de révéler que les fortes teneurs en chlore étaient associées à la présence de deux phases : l'akaganéite (β -FeOOH, pouvant contenir jusqu'à 12 % masse de chlore), oxyhydroxyde de fer III couramment répertorié dans la littérature, et un hydroxychlorure ferreux (β -Fe₂(OH)₃Cl – contenant 20 % masse de chlore) dans lequel le fer est à la valence II [5]. Cette phase n'avait jamais été identifiée et ceci n'a été rendu possible que par la mise en œuvre couplée de techniques d'analyse structurale et élémentaire à l'échelle micrométrique [4, 6].

La précipitation discontinue de ces phases chlorées à l'interface métal/produits de corrosion implique nécessairement une accumulation du chlore lors du processus de corrosion dans des zones bien distinctes en fond de pores, près du métal. Or cette accumulation ne peut être expliquée que par un découplage des réactions anodiques et cathodiques au sein de la couche de produits de corrosion. Deux hypothèses peuvent alors être envisagées [7] :

- au cours de la réaction anodique, les électrons libérés se déplacent au sein du métal et participent à la réduction de l'oxygène dans une zone déconnectée de celle où se produit la réaction anodique ;
- une phase conductrice connectée au métal permet de transporter des électrons au sein de la couche. Ces électrons vont alors pouvoir participer à la réduction de l'oxygène au sein même des produits de corrosion.

La seconde hypothèse s'explique si par exemple un liseré de magnétite, présent dans les produits de corrosion, est connecté au métal. Ce type de liseré a couramment été observé dans les études des couches de produits de corrosion [8-10]. De plus, des expériences de remise en corrosion d'objets archéologiques dans des milieux avec traceurs ¹⁸O et localisation de cet oxygène 18 sur coupe transversale de l'objet à l'aide de la microsonde nucléaire ont confirmé que la réaction cathodique, si elle était majoritairement localisée à l'interface métal/oxyde, pouvait, en présence de cette magnétite, être observée dans la couche de produits de corrosion [11].

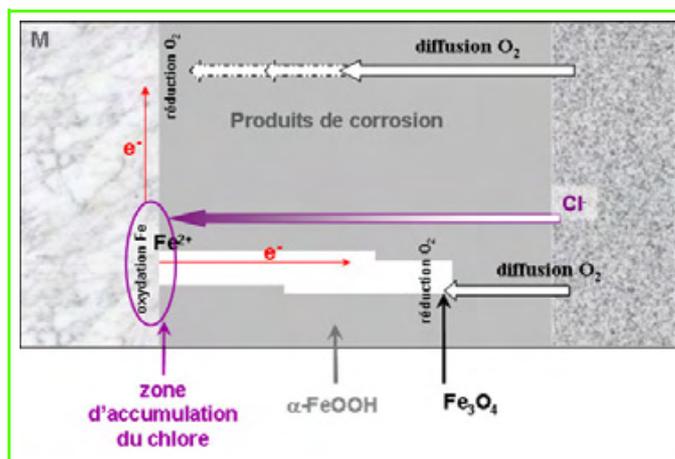


Figure 6 - Mécanismes d'accumulation du chlore à l'interface métal/produits de corrosion [7].

En libérant des électrons, l'oxydation du fer à l'interface métal/oxyde va conduire à générer à cette interface une accumulation d'ions Fe²⁺, dont l'hydrolyse en Fe(OH)₂ mène à une diminution de pH. Cela provoque donc à l'interface une accumulation de charges positives. Afin de préserver l'électroneutralité, une migration vers cette interface des ions chlorures, très mobiles et présents dans l'eau des pores, peut être envisagée. L'ensemble de ces mécanismes, décrit sur la figure 6, permet d'expliquer que la couche interfaciale chlorée n'est jamais continue sur les objets archéologiques. Au cours du temps, l'oxydation partielle des phases chlorées à base de Fe(II) provoque la formation de phases contenant des cations au degré d'oxydation III comme l'akaganéite.

Étudier la structure des phases chlorées

Parmi l'ensemble des phases chlorées identifiées au sein des produits de corrosion, l'akaganéite β -FeOOH a souvent été considérée comme l'unique responsable des phénomènes de corrosion observés après exhumation. Des travaux antérieurs ont en effet suggéré que le chlore contenu dans la structure cristalline de ce composé pouvait être libéré en présence d'un électrolyte et de ce fait favoriser l'accélération des cinétiques de corrosion des objets [2]. La vérification de cette hypothèse est particulièrement importante pour évaluer l'action du traitement en bains chimiques permettant l'extraction du chlore lors des restaurations.

Afin de préciser ces points, une akaganéite de synthèse a été préparée par hydrolyse d'une solution de FeCl₃. L'analyse par la méthode de Rietveld du diagramme de diffraction des rayons X (acquisitions en géométrie haute résolution effectuées à l'European synchrotron radiation facility (ESRF) sur la ligne D2AM) de la poudre confirme que β -FeOOH cristallise dans une structure dérivée de celle de la Hollandite, de type monoclinique et de groupe d'espace I 2/m [12-13] (figure 7). Cette structure génère des tunnels au sein desquels les atomes de chlore sont localisés. L'insertion d'atomes de chlore au sein de la structure nécessite l'addition d'atomes d'hydrogène afin de respecter la neutralité électrique au sein du composé. Ces H supplémentaires sont liés à certains oxygènes entourant les atomes de fer. Ces liaisons O-H sont dirigées vers l'intérieur des tunnels où sont localisés les atomes de chlore.

L'étude du caractère labile du chlore au sein de cette structure a été effectuée en procédant à des lavages

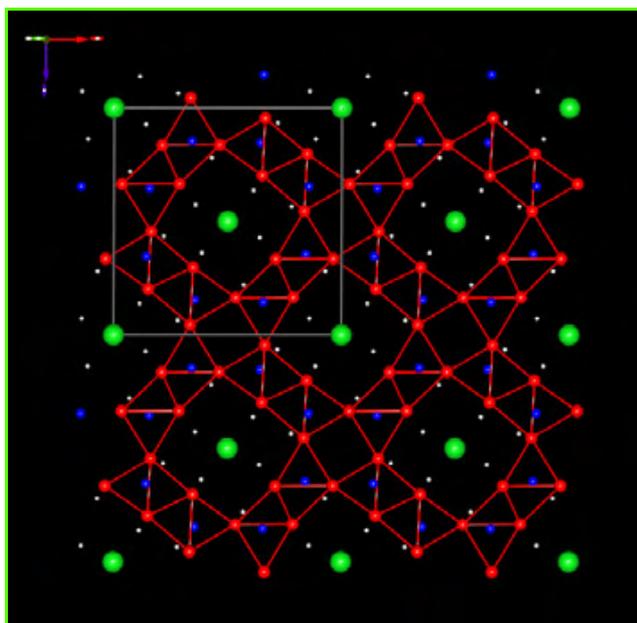


Figure 7 - Structure de l'akaganéite.

Les atomes de fer (bleu) sont insérés dans des octaèdres formés par six atomes d'oxygène (rouge) et/ou groupements hydroxyles. Ces octaèdres sont accolés entre eux par une arête pour former des chaînes parallèles à l'axe b. Ces doubles chaînes partagent des sommets d'octaèdres avec les doubles chaînes adjacentes. Les atomes d'hydrogène sont représentés en blanc, les chlore en vert.

successifs de la poudre de synthèse dans de l'eau déminéralisée. Des prélèvements de poudre effectués après les différents lavages ont été également étudiés par XRD haute résolution (figures 8 et 9). L'examen des différentes raies de diffraction sur les diagrammes montre que la variation de la teneur en chlore n'affecte que les paramètres a et c (perpendiculaires aux tunnels) et non le paramètre b (dans l'axe des tunnels).

Lors de l'étude par la méthode de Rietveld du diffractogramme de poudre de l'échantillon à 12 % de chlore (données EDS), le taux d'occupation de cet élément a été affiné. Les résultats obtenus montrent que cet échantillon contient uniquement 6,7 % de chlore dans la structure. La différence avec les données EDS indique que près de la moitié du chlore contenu dans la poudre est en fait adsorbé à la surface des cristallites. Une analyse similaire effectuée sur un échantillon traité (aka9) conduit à un taux d'atomes de chlore présent dans la structure de 5,8 %. Ce résultat proche de celui mesuré par EDS pour cette même poudre révèle que la totalité du chlore adsorbé a pu être éliminée au cours du lavage (figure 9).

Ces résultats mettent donc en évidence qu'une part importante des atomes de chlore susceptibles d'être libérés, soit lors du processus de corrosion soit au cours d'un traitement en bains, ne provient pas de la structure. De plus, il apparaît que le traitement a une influence relativement faible sur le processus d'extraction du chlore présent au sein de la structure de β -FeOOH puisqu'au cours de nos expérimentations, le taux de chlore de structure a diminué de moins d'un pourcent. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Ståhl *et al.* [13] qui ont montré, sur la base d'analyses thermogravimétriques, que la structure de l'akaganéite est stabilisée par la présence de chlore et que cette phase, une fois formée, n'a pas une action prépondérante sur les processus de corrosion observés après exhumation.

Ces données sont de première importance pour permettre l'optimisation des traitements de déchloration, puisqu'il a été montré que les anions Cl^- extraits lors des traitements en bains chimiques provenaient principalement de processus de désorption du chlore de surface. À l'inverse de l'akaganéite, le rôle joué dans les phénomènes de corrosion par la phase chlorée contenant du fer II identifiée dans le cadre de ces travaux doit être beaucoup plus important ; sa structure est actuellement en cours d'étude.

Conclusion

À travers ces deux exemples de recherches développées sur des matériaux ferreux, il apparaît que la mise en œuvre de techniques d'analyse multi-échelles, de manière couplée, permet de répondre à des questions liées à l'histoire des techniques et à la préservation du patrimoine. Nous avons aussi voulu démontrer qu'une recherche efficace dans ce domaine ne peut se contenter de l'examen isolé de quelques objets et de leur description. Pour arriver à des résultats satisfaisants, elle doit au contraire être réalisée sur des corpus importants d'échantillons. Ces travaux de recherche témoignent également de la nécessité de développer et conforter une discipline à part entière : la science des

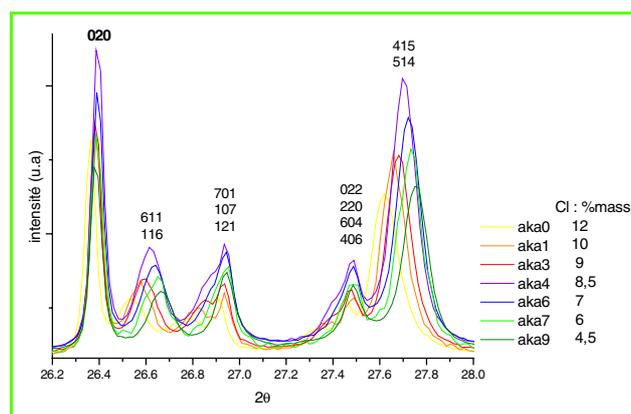


Figure 8 - Diffractogrammes acquis en géométrie haute résolution (ESRF - D2AM) des poudres d'akaganéite à différentes teneurs en chlore.

Domaine angulaire : 26-28°. Raie 020 : caractéristique du paramètre de maille b ; autres raies (plans h0l, hk0, 0kl, hkl) liées aux paramètres a, b et c.

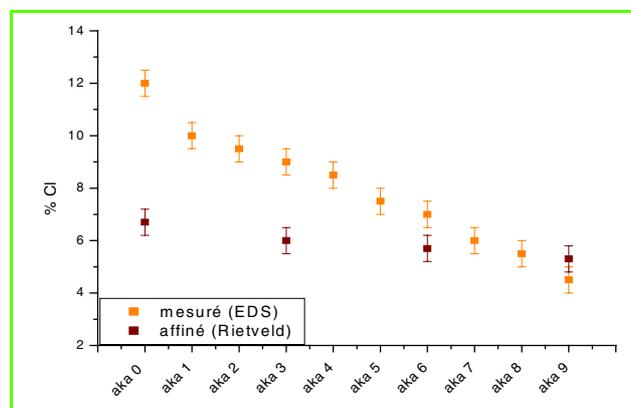


Figure 9 : Teneurs en chlore dosées par EDS et taux d'occupation de la structure déterminés par la méthode de Rietveld de différentes poudres d'akaganéite après lavages successifs (72 h/lavage).

matériaux du patrimoine, dont le pari actuel est de poser les problématiques et de tenter de les résoudre en convoquant les techniques adaptées et au besoin les grands instruments. L'une des tâches des praticiens de cette discipline est également de mettre en place un dialogue exigeant avec les spécialistes de l'archéologie, de l'histoire, de la conservation et de la restauration, afin de traduire leurs besoins spécifiques en problématiques de recherche sur les matériaux. Des échanges réguliers entre les spécialistes des sciences humaines et des sciences des matériaux permettent ainsi d'obtenir des résultats directement exploitables dans le cadre de la connaissance et de la préservation du patrimoine. Ainsi à ce jour, la diffusion du procédé indirect peut être étudiée parce qu'un travail important en amont a été réalisé. De même, il est maintenant envisageable d'optimiser les traitements de déchloration des objets archéologiques car une meilleure connaissance du comportement du chlore au sein des phases constitutives des produits de corrosion a été rendue possible. Ces démarches spécifiques pourront à l'avenir servir de modèle pour d'autres études (provenance des matériaux ferreux archéologiques, diagnostic de certaines formes de corrosion, etc.).

Enfin, précisons que ces études consacrées aux matériaux archéologiques, et notamment à leur dégradation à très long terme, donnent des informations précieuses concernant le comportement de systèmes complexes sur des durées multiséculaires. Actuellement, ces données, impossibles à atteindre autrement, sont intégrées dans les programmes de prévision du comportement de matériaux utilisés, par exemple, pour le stockage de très longue durée [14].

Remerciements

Les auteurs remercient l'ensemble des archéologues ayant fourni les objets d'étude, et notamment Danielle Arribet-Derouin, Christophe Colliou et Armelle Querrien, ainsi que les spécialistes des différentes techniques analytiques : Ludovic Bellot-Gurlet, Pierre Chevallier, Jean Susini, Éric Dooryhee, Jean-Louis Hodeau, Pierre Lagarde et Pascal Berger. Ces études ont été en partie financées par l'Agence Nationale de la Recherche (projet ACEUR), le GdR ChimArt 2 du CNRS et le Programme national de recherche en conservation du Ministère de la Culture.

Références

- [1] Dillmann P., L'héritier M., Slag inclusion analyses for studying ferrous alloys employed in French medieval buildings. Supply of materials and diffusion of smelting processes, *Journal of Archaeological Science*, **2007**, *34*, p. 1810.
- [2] Selwyn L.S., Sirois P.J., Argyropoulos V., The corrosion of excavated archaeological iron with details on weeping and akaganeite, *Studies in Conservation*, **1999**, *44*, p. 217.
- [3] Turgoose S., Post-excavation changes in iron antiquities, *Studies in Conservation*, **1982**, *27*, p. 97.
- [4] Reguer S., Dillmann P., Mirambet F., Susini J., Lagarde P., Studies of the corrosion mechanisms related to the presence of chlorine on the archaeological ferrous artefacts. Contribution of the local and structural characterisation, *Applied Physics A*, **2006**, *83*, p. 189.

- [5] Reguer S., Neff D., Bello-Gurlet L., Dillmann P., Deterioration of iron archaeological artefacts: μ Raman investigation on chlorinated phases, *Journal of Raman Spectroscopy*, **2007**, *38*, p. 389.
- [6] Reguer S., Dillmann P., Mirambet F., Susini J., Contribution of the local and structural characterisation for studies of the corrosion mechanisms related to the presence of chlorine on the archaeological ferrous artefacts, *Corrosion of Metallic Heritage Artefacts: Investigation, Conservation and Prediction for Long Term Behaviour*, Vol. 48, P. Dillmann et al. (eds), Woodhead Publishing, **2007**.
- [7] Reguer S., Dillmann P., Mirambet F., Buried iron archaeological artefacts: corrosion mechanisms related to the presence of Cl-containing phases, *Corrosion Science*, **2007**, *49*, p. 2726.
- [8] Neff D., Dillmann P., Bellot-Gurlet L., Béranger G., Corrosion of iron archaeological artefacts in soil: characterisation of the corrosion system, *Corrosion Science*, **2005**, *47*, p. 515.
- [9] Neff D., Dillmann P., Decostes M., Beranger G., Corrosion of iron archaeological artefacts in soil: estimation of the average corrosion rates involving analytical techniques and thermodynamic calculations, *Corrosion Science*, **2006**, *48*, p. 2947.
- [10] Neff D., Vega E., Dillmann P., Bellot-Gurlet L., Descostes M., Béranger G., Contribution of iron archaeological artefacts to the estimation of average corrosion rates and the long term corrosion mechanisms of low carbon steel buried in soil, *Corrosion of Metallic Heritage Artefacts: Investigation, Conservation and Prediction for Long Term Behaviour*, P. Dillmann et al. (eds), Woodhead Publishing, **2007**.
- [11] Vega E., Berger P., Dillmann P., A study of transport phenomena in the corrosion products of ferrous archaeological artefacts using ^{18}O tracing and nuclear microprobe analysis, *Nuclear Instruments and Methods B*, **2005**, *240*, p. 554.
- [12] Post J.E., Heaney P.J., Dreele R.B.V., Hanson J.C., Neutron and temperature resolved synchrotron X ray powder diffraction study of akaganeite, *American Mineralogist*, **2003**, *88*, p. 782.
- [13] Stahl K., Nielsen K., Jiang J., Lebeck B., Hanson J.C., Norby P., Lanshot J.V., On the akaganeite crystal structure, phase transformations and possible role in post-excavational corrosion of iron artifacts, *Corrosion Science*, **2003**, *45*, p. 2563.
- [14] Franco M.D., Gras J.-M., Moncouyoux J.-P., Les matériaux et le stockage des déchets nucléaires, *RGN*, mai-juin **1996**, *3*, p. 27.



P. Dillmann

Philippe Dillmann

est chargé de recherche au Laboratoire Pierre Süe, CEA Saclay¹.

François Mirambet

est ingénieur de recherche au Ministère de la Culture, Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques².

Solenn Reguer

est post-doctorante au synchrotron SOLEIL³.

Maxime L'Héritier

est post-doctorant au Laboratoire Pierre Süe, CEA Saclay¹.



F. Mirambet



S. Reguer



M. L'Héritier

¹ IRAMAT CNRS UMR5060 et Laboratoire Pierre Süe, CEA/CNRS UMR 9956, CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex.

Courriels : philippe.dillmann@cea.fr, maxime.lheritier@cea.fr

² LRMH, 29 rue de Paris, 77420 Champs-sur-Marne.

Courriel : francois.mirambet@culture.gouv.fr

³ Synchrotron SOLEIL, Division expérience, ligne DIFFABS, L'Orme des Merisiers Saint-Aubin, BP 48, 91192 Gif-sur-Yvette Cedex. Courriel : solenn.reguer@synchrotron-soleil.fr

L'analyse et les traitements de surface des cuivreux archéologiques

Application à la détection et à la compréhension des patines antiques

François Mathis et Marc Aucouturier

Résumé

L'analyse des objets métalliques du patrimoine culturel, bien que délicate et soumise à des contraintes très strictes de préservation des objets, est essentielle pour obtenir des informations sur la provenance, les techniques de fabrication et l'histoire de l'art. Cet article traite d'un aspect trop longtemps négligé de cette analyse, à savoir celle de la surface et des décors de ces objets et en particulier d'un décor tout à fait spécifique : les patines intentionnelles noires. Pour cela, un protocole analytique unique et spécifique, basé sur des techniques d'analyse non destructives (analyses par faisceau d'ions-PIXE-RBS, diffraction des rayons X, spectrométrie Raman...) a été développé et appliqué à un corpus exceptionnel d'objets provenant de collections des musées français. Cette étude a permis de mettre en évidence et de mieux comprendre l'utilisation par les artisans de l'Antiquité d'une technique de décoration basée sur un traitement chimique, et d'apporter ainsi des informations essentielles à l'histoire des techniques et des technologies, en permettant également d'étudier une couche de surface sur des alliages cuivreux à la physico-chimie étonnante.

Mots-clés

Patine, analyse non destructive, bronze noir, analyse par faisceau d'ions IBA, Antiquité.

Abstract

Analysis and surface treatments of the archaeological copper based alloys: application to the detection and comprehension of antic patinas

The analysis of cultural heritage metal artefacts is essential to obtain information on the provenance, the fabrication techniques and the art history, even if it is very critical and submitted to very severe constraints of preservation. This article shows an aspect of this analysis, neglected for a too long time: the analysis of the artefacts surface and of the decorations, in particular a very specific decoration: the black intentional patinas. A specific analytical protocol based on non destructive analysis (ion beam analysis-PIXE-RBS, X-ray diffraction, Raman spectrometry...) is developed and applied to an exceptional corpus of artefacts coming from the French museum collections. This study leads to reveal and assure a better comprehension of the use by antic craftsmen of a decoration technique based on a chemical treatment, providing essential information to the history of techniques and technologies. It led also to study a surface layer on copper based alloys with a very surprising chemistry.

Keywords

Patina, non invasive analysis, black bronze, ion beam analysis IBA, Antiquity.

L'analyse des objets archéologiques en métal s'est beaucoup développée au cours du XX^e siècle, permettant de mieux comprendre les techniques de fabrication, les systèmes de production et d'aider à la préservation de ces objets. Cependant, cette analyse s'est souvent concentrée sur le métal : analyse élémentaire pour connaître l'alliage, ou analyse microstructurale afin d'étudier les déformations et les techniques de mise en forme. La surface était souvent considérée comme inutilisable car trop modifiée par la corrosion omniprésente sur les artefacts archéologiques en métal, et très rarement comme un objet d'étude sauf lorsque celle-ci portait explicitement sur les phénomènes de corrosion. Le dédain des scientifiques pour cette partie essentielle de l'objet a laissé de côté lors des études une quantité d'informations non négligeable, en particulier toutes celles liées aux techniques de finition et de décoration. C'est à cause de cet état d'esprit qui a longtemps perduré que ce n'est qu'à partir des années 1990 qu'ont été étudiées de façon rigoureuse certaines couches noires à la surface d'objets antiques tout à fait exceptionnels, couches qui ont été identifiées de façon formelle comme étant des patines intentionnelles.

Une patine de métal est une couche de composés souvent oxydés à la surface d'un objet métallique. Cette patine peut se former naturellement – c'est ce qui donne aux

bronzes archéologiques cette couleur verte si appréciée, en particulier à la Renaissance –, ou bien elle peut être formée artificiellement par un artisan en utilisant un traitement chimique, de manière à donner à l'objet métallique une couleur ou un aspect de surface particulier. Cette technique de traitement de surface s'est particulièrement développée à la Renaissance pour donner aux bronzes nouvellement fabriqués un aspect proche de celui des bronzes antiques récemment découverts et si appréciés. L'idée que les artisans antiques aient pu utiliser une technique similaire n'avait jamais été envisagée avant la découverte des bronzes égyptiens patinés [1] et l'identification de cette patine noire par les scientifiques du British Museum [2-3]. Cette patine est maintenant connue sous le nom générique de « bronze noir » ou « cuivre noir » qui lui vient de la traduction du hiéroglyphe qui lui est associé (*hmty-km*). On l'a également identifiée sur des objets grecs retrouvés dans les tombes du cercle A⁽¹⁾ à Mycènes datant probablement du XVI^e s. av. J.-C. Enfin, des objets datant de l'Empire romain ont également été trouvés arborant ce type de décors cité par Pline l'ancien sous le nom de « bronze de Corinthe » (*Corinthium Aes*).

Pendant ces années 90, une trentaine d'objets ont été étudiés et ont été identifiés comme étant des bronzes noirs. Aucun d'eux ne provenait des collections des musées

français ; les techniques analytiques utilisées lors de ces études étaient assez variées et malheureusement parfois assez limitées.

En effet, deux critères sont maintenant reconnus pour l'identification de cette patine : l'alliage sur lequel elle est réalisée est un alliage de cuivre qui contient quelques % d'or et/ou d'argent, et la patine noire est formée d'oxyde de cuivre Cu_2O , la cuprite. Or, l'usage généralisé de la fluorescence X (XRF) [4-5] ne permet pas de faire la différence entre la composition de l'alliage sous-jacent et celle de la couche de patine. De plus, cette technique n'apportant aucune information concernant l'épaisseur de la couche de patine, il n'est pas possible d'évaluer le poids respectif de la patine et du substrat métallique sur le résultat de l'analyse et donc de comparer les analyses d'objets différents. Par exemple, deux objets fabriqués dans le même alliage, avec des patines de même composition mais d'épaisseurs très différentes (2 μm pour l'un et 20 μm pour l'autre), auront des résultats d'analyses par fluorescence X différents sans que l'on ait aucun critère pour attribuer cette différence à l'épaisseur des patines, ce qui fausse les interprétations. Par ailleurs, cette technique, de par les informations limitées qu'elle apporte, permet à la rigueur d'identifier un bronze noir mais ne permet pas d'en apprendre plus, ni sur la nature physico-chimique de cette couche qui reste en partie mystérieuse, ni sur les techniques qui permettent de la fabriquer. De plus, le recours trop rare à des techniques d'identification de phases cristallines comme la diffraction des rayons X prive les études du deuxième critère essentiel d'identification des bronzes noirs, à savoir la nature de l'oxyde formant la patine en surface : la cuprite.

Avec l'aide de plusieurs conservateurs des musées nationaux, nous avons donc développé un programme d'étude des objets des collections françaises susceptibles de porter ce type de décor [6], tout en travaillant sur un protocole d'analyse spécifique pouvant permettre de répondre aux questions toujours en suspens, à savoir : quelles recettes étaient utilisées pour fabriquer ce type de patines ? Pourquoi utiliser des alliages contenant des éléments précieux ? Par quel phénomène physique la couche de patine apparaît-elle noire (la couleur naturelle du composant majoritaire de la patine, la cuprite, sous sa forme polycristalline telle qu'on la trouve dans les couches d'oxydation, est le rouge) ? Quelles sont les causes du remarquable pouvoir d'adhésion et de résistance à la corrosion de ces patines ?

D'un point de vue textuel, outre les allusions à cette technique de décoration [7], une seule recette de fabrication antique nous est parvenue : il s'agit de la transcription syriaque⁽²⁾ du IX^e siècle de l'œuvre de Zosime, un alchimiste grec du III^e siècle ap. J.-C. [8-9]. Cette recette très elliptique mentionne à la fois un traitement à haute température et un traitement en phase aqueuse dans une solution acide contenant des sels de cuivre. Par ailleurs, un traitement de surface japonais, utilisé depuis le Moyen-Âge jusqu'à nos jours, est présenté dans la littérature comme analogue des bronzes noirs antiques. Ce traitement consiste à attaquer des alliages cuivre-or nommés « *shakudo* » dans une solution chimique acide contenant des sels de cuivre [10-11]. Il existe différentes recettes, appelées « *nikomi-shakushoku* », pour ces solutions.

L'identification des recettes employées par les artisans antiques passe nécessairement par la comparaison avec des échantillons réalisés en utilisant ces quelques recettes connues. Nous avons recherché en particulier la présence de phases ne se formant qu'à haute température qui est la plus

grande différence entre la recette antique et les recettes japonaises. La mesure de l'épaisseur des couches obtenues peut être également une indication soit de la température, soit du temps de traitement. Enfin, il est important de rechercher la présence d'éléments pouvant provenir du réactif chimique, comme par exemple le soufre qui résulterait de l'utilisation de sulfates de cuivre dans la solution.

Le protocole d'analyse des couches de surface

L'étude des objets de musées est soumise à des contraintes très strictes et très sévères. La première est liée à la préciosité de ces objets qui impose l'utilisation de techniques d'analyses non destructives. La deuxième est la complexité de ces objets fabriqués il y a plusieurs centaines, voire milliers d'années, par des techniques souvent inconnues, qui depuis ont été enfouis et souvent restaurés après leur découverte. Il importe donc que l'analyse puisse séparer les témoignages de ces différentes phases d'existence.

Dans le cas qui nous occupe, à savoir l'analyse des patines, nous utilisons des techniques d'analyse des surfaces qui doivent apporter des informations sur la composition élémentaire des couches externes, sur la distribution des éléments en profondeur (indispensable pour identifier si ces éléments proviennent d'une pollution, s'ils sont constitutifs de la patine ou de l'alliage sous-jacent), mais également des informations sur la nature structurale des composés présents en surface de l'objet. Le protocole est schématisé sur la figure 1.

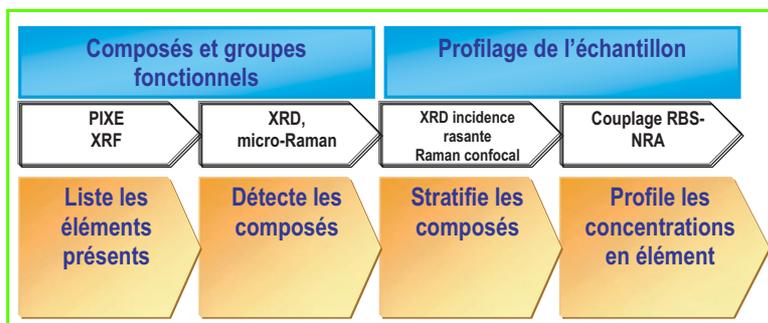


Figure 1- Démarche expérimentale utilisée pour l'analyse des couches de surface des objets du patrimoine.

Analyse élémentaire des couches de surface par faisceau d'ions

Le Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF) possède un accélérateur de particules entièrement dédié à l'étude des objets de musées et qui a la particularité d'être équipé d'un microfaisceau extrait permettant l'analyse non destructive des objets à l'air libre [12-13]. Cet équipement met en œuvre la technique PIXE (« particle induced X-ray emission ») qui permet d'obtenir la composition élémentaire au point d'analyse des quelques micromètres à partir de la surface, et la technique RBS (« Rutherford backscattering spectrometry ») qui permet d'obtenir des profils en profondeur des éléments majoritaires [14].

En complément, nous avons développé un nouveau dispositif expérimental adapté à l'étude des patines [15] permettant l'utilisation d'un faisceau de particules alpha de 6 MeV pour une analyse couplée PIXE et RBS. Il est en effet

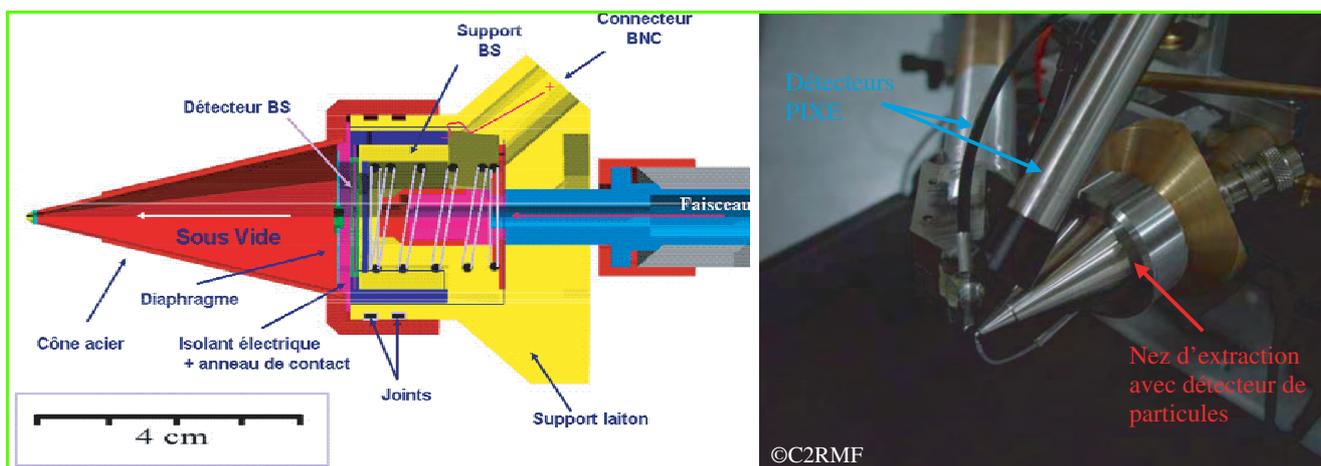


Figure 2 - Schéma du nez contenant le détecteur de particules annulaire et photo de l'ensemble du dispositif d'analyse par faisceau d'ion.

indispensable pour l'étude des patines de séparer l'analyse de la patine elle-même de l'analyse, quand elle est possible, du métal sous-jacent afin de pouvoir comparer les résultats sur les différents objets. La fluorescence des rayons X, souvent utilisée dans ce genre d'analyse, donne une composition moyenne de la patine et du métal sous-jacent, et comme elle ne contient aucune information sur l'épaisseur de la patine, le poids relatif de ces deux parties dans le résultat final n'est pas connu, ce qui empêche toute comparaison entre échantillons. Le faisceau de particules alpha de 6 MeV analyse la matière sur une profondeur inférieure à la dizaine de micromètres, c'est-à-dire que pour la grande majorité des cas, il n'analyse que la patine, ce qui permet de comparer les compositions élémentaires. De plus, l'utilisation de particules alpha donne une excellente résolution en masse – elle permet de séparer le signal des différents éléments présents dans la cible – pour les profils en profondeur RBS. Ces profils permettent de comprendre si la patine est composée d'une ou plusieurs couches et si les éléments précieux qui sont censés être piégés dans la couche d'oxyde le sont de façon homogène sur toute l'épaisseur, et ainsi de faire des hypothèses sur les techniques de fabrication. Le nouveau dispositif d'extraction du faisceau que nous avons développé contient un détecteur de particules annulaire, qui permet à la fois de contrôler la dose de particules envoyée sur l'échantillon (grandeur nécessaire au traitement des spectres RBS) et de détecter les particules rétrodiffusées par l'échantillon avec un grand angle solide. La *figure 2* présente un schéma détaillé de ce dispositif ainsi qu'une vue d'ensemble du système de mesure.

Ce dispositif est complété par deux détecteurs qui permettent d'analyser les rayons X de faible et forte énergie et d'obtenir ainsi la composition élémentaire de la patine avec une très bonne précision (limites de détection de l'ordre de quelques centaines de ppm). La méthode PIXE avec un faisceau de particules alpha n'étant pas utilisée couramment, nous avons dû vérifier les sections efficaces d'ionisations présentes dans le logiciel de dépouillement Gupix[®] afin de s'assurer de la qualité de notre analyse quantitative [16].

Analyse structurale des couches de surface

L'analyse élémentaire des couches de surface bien que très riche d'informations ne permet pas d'identifier à elle seule les composants de la patine. Pour cela, il est nécessaire de lui coupler une analyse de structure effectuée avec deux techniques également non destructives : la diffraction des rayons X et la microspectrométrie Raman. La diffraction des rayons X (XRD) identifie les phases cristallines présentes sur l'échantillon sur une zone assez large (5 mm/2 mm). Le diffractomètre du laboratoire du C2RMF nous permet d'appliquer cette technique d'analyse directement sur les objets. Le diffractomètre étant basé sur un montage $\theta/2\theta$ (le tube est fixe, les parties mobiles sont l'échantillon et le détecteur), nous devons démonter le porte échantillon pour analyser un objet (*figure 3*) ; l'analyse se fait donc à angle d'incidence fixe, seul le détecteur reste mobile dans cette configuration. Le diffractomètre du laboratoire est équipé d'un miroir de Gobel, qui rend le faisceau incident parallèle et autorise donc cette configuration.

La spectrométrie Raman permet d'analyser localement (taille du faisceau 2 μm) les différentes phases en présence et d'identifier le cas échéant certains composés peu ou pas cristallisés. Sa limitation principale est que le signal Raman se superpose au signal de fluorescence, beaucoup plus intense, qui peut le masquer complètement.



Figure 3 - Dispositifs de diffraction des rayons X et de spectrométrie Raman du C2RMF.



Figure 4 - Objets provenant du département des Antiquités égyptiennes du musée du Louvre.

Les analyses de métal

Les méthodes précédentes permettent d'analyser de façon très précise les couches de patines ; cependant, il ne faut pas oublier que la fabrication d'une patine est l'association d'un alliage avec un réactif chimique. Il est donc important de pouvoir analyser également l'alliage de base. Quand la patine est présente sur l'ensemble de l'objet et que cela est possible (accord du conservateur en fonction de la forme, de l'état de conservation et de la préciosité de l'objet), les analyses du substrat métallique des objets sont effectuées sur des prélèvements obtenus par microforage en utilisant des forets de 1 mm de diamètre. La composition de ces prélèvements a été analysée soit par ICP-AES (spectrométrie d'émission atomique) [17], soit par PIXE sur les copeaux des prélèvements. Lorsque la patine est présente uniquement sur des incrustations, l'analyse du métal n'a pu être possible que par PIXE si une zone était dégagée. Il n'y a jamais eu de prélèvement sur les incrustations patinées.

Le corpus d'objets patinés analysés

La sélection des objets destinés à être analysés a été effectuée après discussion avec les conservateurs en fonc-

tion des critères stylistiques et chronologiques [18]. Nous nous sommes volontairement restreints à l'Antiquité méditerranéenne, en particulier aux civilisations où la technique du bronze noir était avérée, et avons sélectionné un corpus constitué de quatre objets égyptiens et cinq romains. Les quatre objets égyptiens prêtés par le département des Antiquités égyptiennes du Louvre sont présentés *figure 4* et récapitulés dans le *tableau I*. Les cinq objets romains prêtés par le département des Antiquités grecques, étrusques et romaines du Louvre et le Musée national d'antiquités sont présentés *figure 5* et récapitulés dans le *tableau II*.

Les résultats d'analyses

Composition de la couche et de l'alliage

Comme nous l'évoquions précédemment, l'analyse du métal patiné n'est pas évidente, en particulier lorsqu'il s'agit d'incrustations ; le métal n'est alors accessible que si la patine est en partie manquante, sinon l'analyse est perturbée par la présence de la couche de surface et ne peut donc pas être quantitative (*tableau III*).

Il est nécessaire de préciser que même lorsque l'analyse a pu être faite sur une zone dégagée de la surface du métal

Tableau I - Les objets égyptiens.

Objet	N° inventaire	Datation	Description
Statuette féminine	E 27430	Moyen Empire	Statuette de femme en alliage cuivreux d'une hauteur de 12,7 cm à laquelle il manque les bras et la partie inférieure des jambes. Elle est décorée d'incrustations d'or figurant une robe en résille et un collier. La surface de la statuette au moins dans la partie qui figure la robe est uniformément noire.
Harpocrate	E 7735	XVIII ^e dynastie	Statuette d'Harpocrate (enfant-roi) assis, nu, arborant la mèche de l'enfance ; le corps est entièrement recouvert d'une patine sombre vert-noir, des incrustations d'or figurent les ongles des orteils. La mèche est incrustée d'or et présente une patine noire.
Égide ⁽³⁾ Sébek	E 11520	Nouvel Empire	Égide à l'image du crocodile Sébek assemblée à son contrepoids de collier, incrustée de figures en or (on peut remarquer en particulier une barque divine ainsi que Sébek-Rê, le dieu à tête de crocodile) sur fond noir.
Double égide	N 4302	Basse époque	Double égide (une figure masculine et une féminine) assemblées à un contrepoids de collier incrusté d'or sur lequel on peut distinguer deux faucons, une tête d'Hator ainsi qu'une tige de papyrus. Le contrepoids est entièrement recouvert d'une belle patine noire, brillante et compacte. La patine des égides semble être de moins bonne qualité.



Figure 5 - Corpus d'objets romains provenant du département des Antiquités grecques, étrusques et romaines du musée du Louvre et du musée des Antiquités nationales de Saint-Germain-en-Laye.

patiné, la composition peut avoir été modifiée, d'une part en raison du traitement chimique effectué pour faire la patine, et d'autre part en raison de la corrosion qui a pu se produire, le métal n'étant plus protégé par la patine.

On peut cependant faire quelques remarques sur ces résultats : tout d'abord, la teneur en or (et en argent) – qui est une des caractéristiques du bronze noir – est très variable. La statuette féminine ainsi que le manche de scalpel ne contiennent pas d'or et la teneur en argent est si faible qu'on peut le considérer comme une impureté naturelle. La teneur en étain est elle aussi très variable.

L'analyse du métal ne permet cependant pas de faire une comparaison exhaustive car elle n'est pas possible sur tous les objets et les différentes méthodes employées (prélèvement ou non) donnent des incertitudes très différentes.

Les analyses des patines sont portées dans le *tableau IV*. Les valeurs données sont des moyennes effectuées sur plusieurs points d'analyse, avec une dispersion parfois assez importante ; ceci explique pourquoi la somme des pourcentages n'est pas toujours égale à 100. Concernant les éléments légers, nous nous sommes focalisés sur le soufre et le chlore qui semblent être les éléments les plus significatifs, car ils sont souvent liés à la présence de patine (beaucoup moins présents sur les autres zones de l'objet) et susceptibles d'intervenir dans les recettes. D'autres éléments légers (Al, Si, Ca) sont souvent présents mais avec des teneurs et une dispersion telles qu'ils semblent davantage correspondre à une pollution provenant par exemple de l'environnement d'enfouissement que faire partie de la patine. En outre, on retrouve souvent ces éléments sur les zones non patinées.

Même si l'on tient compte des différences de substrat, la dispersion des compositions élémentaires des patines est très importante. La plupart de celles-ci contiennent de l'or et peuvent donc bien être qualifiées de bronze noir dans l'acception commune du terme. Cependant, les concentrations d'or et d'argent sont très variables allant de 1 à 7,4 % pour l'or et de l'absence d'argent à des concentrations de 8 % (*figure 6*).

On remarque que la composition des patines des objets romains est assez homogène : pas d'étain, plus d'argent que d'or, très peu de chlore et de soufre. Le scalpel se distingue

cependant par son absence totale d'or ; de même, les patines noires de la coupe de Césarée ont une plus forte teneur en argent et en soufre mais elles sont plus tardives.

Les patines des objets égyptiens présentent une dispersion des compositions ; on remarque que les alliages utilisés contiennent toujours de l'étain, contrairement aux objets romains, et que la concentration en or est souvent plus importante que celle en argent. Ces résultats sont à relativiser en tenant compte du faible nombre des objets analysés et de la période très étendue, mais ils sont conformes à ceux trouvés dans la littérature [6], même en faisant la part des différences dues aux techniques d'analyses déjà évoquées.

Structure de la couche

La nature de la couche de surface est décrite dans le *tableau V*. Si l'on se réfère aux trois critères que nous évoquons pour authentifier les bronzes noirs, à savoir présence d'or et/ou d'argent dans la patine et dans l'alliage, patine formée de cuprite, tous les objets présentés sont des bronzes noirs à l'exception de la statuette féminine. Ils contiennent en effet tous de l'or et/ou de l'argent en proportions variables dans l'alliage et dans la patine et celle-ci est composée majoritairement de cuprite. Son épaisseur est variable. La statuette égyptienne présente une patine noire composée de cuprite sans toutefois contenir ni or ni argent. Elle se rapproche en cela de la statuette d'Horus analysée par Shearman [19].

Le chlorure d'argent retrouvé sur la patine de la statuette d'homme noir est également une énigme. En effet, s'il était le produit d'une attaque du métal par une solution contenant du chlore (soit pendant la fabrication de la patine, soit pendant l'enfouissement), on s'attendrait à retrouver également des chlorures de cuivre. On peut donc penser que le chlorure d'argent s'est déposé sur la patine ou s'y est incorporé, soit pendant la fabrication, soit pendant le traitement.

Interprétation

En introduction sont listées les questions en suspens sur ces patines antiques, à savoir les recettes, le rôle des éléments précieux sur la couleur et les propriétés d'adhésion.

Tableau II - Les objets romains.

Objet	N° inventaire	Datation	Description
Fulcrum⁽⁴⁾	MAN 86465	I ^{er} siècle ap. J.-C.	Cet objet a été réalisé dans un bronze qui apparemment serait une réutilisation d'une plaque portant une inscription funéraire. Le décor incrusté représente deux rameaux végétaux opposés qui se rejoignent au centre de part et d'autre d'un point incrusté d'argent, flanqué de deux feuilles de lierre en cuivre rouge. Chaque rameau est formé de trois bouquets superposés. Chaque bouquet, lié à sa base par un nœud simplifié incrusté en noir, comporte trois feuilles de laurier ou d'olivier en argent et deux fruits au bout d'une longue tige incrustés en noir, le bouquet supérieur comporte en plus deux vrilles affrontées, noires également.
Encrier de Vaison-la-Romaine [21]	Bj 1950	I ^{er} siècle ap. J.-C.	Encrier de petite taille (hauteur 4,4 cm) constitué de trois parties (panse, couvercle et fond). La panse est décorée par des incrustations d'argent, d'or et également par des incrustations noires d'une scène représentant Vénus, Adonis et des Amours. Les incrustations noires (himation ⁽⁵⁾ de Vénus, d'Adonis, ailes des Amours) sont visiblement patinées ; sur certains points où la couche de surface est abîmée, on peut voir la couleur de l'alliage de ces incrustations sous-jacent qui est rouge comme du cuivre.
Manche de scalpel	Br 2516	I ^{er} siècle ap. J.-C.	Le manche est en alliage à base cuivre décoré par des incrustations visiblement patinées en noir et elles-mêmes gravées. Des produits de corrosion du fer présents à l'extrémité du manche témoignent de l'emplacement qu'occupait la lame du scalpel.
Statuette d'homme noir	MAN 32542	I ^{er} siècle ap. J.-C.?	La statuette romaine d'homme noir drapé offre l'intérêt de présenter en premier examen deux parties distinctes : le bas, drapé dans un himation, a l'aspect du bronze corrodé ; le haut (torse, tête et bras) est visiblement d'une facture et d'un alliage différents, patiné sans doute volontairement en noir. Cette statuette est à rapprocher d'un objet presque identique de la Colonia Raurica ⁽⁶⁾ : une statuette d'homme noir drapé également, conservée au Römermuseum Augst et décrite dans une publication récente [23].
Coupe de Césarée de Palestine [24]	86465	IV ^e siècle ap. J.-C.	Cette coupe (diamètre 20 cm, hauteur 8,2 cm), réalisée en bronze est richement incrustée d'argent, de laiton, de cuivre pur, mais également d'incrustations noires, brunes, beiges. L'iconographie du décor incrusté de la coupe se rapporte sans ambiguïté à la colonie romaine de Césarée de Palestine et l'on suppose donc que sa fabrication se situe dans la partie orientale de l'Empire romain.

Tableau III - Analyse du métal patiné (lorsque c'était possible) sur les objets susceptibles de présenter du bronze noir.

*objets sur lesquels ont été effectués des prélèvements pour les analyses de la composition du métal ; nd : non détecté.

Objet	Composition en % massique							
	Cu	Sn	Zn	Pb	As	Au	Ag	Fe
Statuette féminine*	87,5	5	nd	5	2	nd	0,2	nd
Double égide*	86	6	nd	0,3	2	0,8	3	1,3
Égide Sébek*	86	2	nd	nd	1	6	3	0,3
Manche de scalpel	98	0,5	nd	0,5	0,5	nd	0,3	nd
Statuette d'homme noir	92	1,8	1,7	0,9	0,7	0,7	2	0,2
Fulcrum	93,5	nd	nd	nd	0,8	0,9	3,7	0,4

En ce qui concerne les recettes, il est à peu près certain que l'obtention du bronze noir ne peut être le résultat d'un traitement thermique uniquement. En effet, un alliage cuivre-or

soumis à une haute température s'oxyde, mais l'or n'est jamais présent dans la couche d'oxyde et la cuprite qui se forme est toujours rouge. Lorsqu'une couche noire se forme, c'est que la température a été suffisante pour permettre le développement d'une épaisse couche de ténorite (CuO), oxyde qui n'a jamais été identifié sur ce type d'objet.

Il est donc très probable que les artisans patinaient leurs objets au moyen d'un traitement chimique, peut-être associé à un traitement thermique, comme le laissent supposer les rares recettes anciennes dont nous disposons. La présence de soufre souvent détectée à des concentrations non négligeables (de l'ordre de plusieurs %) laisse également penser que cet élément intervient dans certaines recettes, probablement sous la forme de sulfates de cuivre si on étudie l'analogie avec les recettes *nikomi-chakushoku* [11]. Enfin, rien ne nous permet de dire si les objets que nous avons étudiés ont été patinés avec la même recette ou s'il

Tableau IV - Analyses PIXE des patines noires (valeurs moyennes en % massiques).

*sous faisceau de protons de 3 MeV ; **sous faisceau d'alphas de 6 MeV ; nd : non détecté

Objets	Cu	Sn	Zn	Pb	As	Fe	Au	Ag	Cl	S
Harpocrate : mèche*	79	7	nd	4	2	nd	6,7	nd	2,9	2,6
Sébek : contrepoids**	80	3	nd	1,2	1	0,5	7,4	3,7	2	2
Statuette féminine : robe*	70	12	nd	15	3	0,6	nd	nd	10	4
Double égide : contrepoids**	40-70	10-19	nd	4-12	3-5	5-25	2-3	2-4	2-5	1
Encrier : himation de Vénus**	90	nd	nd	0,9	3	nd	1	3	1	1
Scalpel : incrustation manche*	95	1,5	nd	0,9	0,8	1,7	nd	1	1	1
Fulcrum : baies**	88	nd	nd	0,5	0,5	0,2	1	3,5	0,7	1,3
Statuette d'homme noir**	88	nd	0,2	0,3	0,3	0,1	1	3	2	0,5
Coupe de Césarée : taureau**	82	nd	nd	nd	0,4	nd	2	8	0,3	4,5

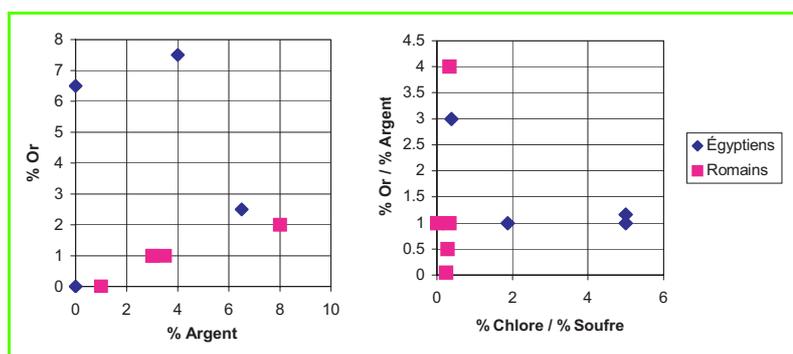


Figure 6 - Représentation graphique des compositions des patines noires : à gauche % Au vs % Ag ; à droite % Au/% Ag vs % Cl/% S.

existait différentes recettes permettant d'obtenir le même résultat, ce qui paraît plus probable, considérant la très longue période d'utilisation de ce type de décors.

En ce qui concerne la couleur, il semble à la suite de cette étude que la création d'une patine noire à base de cuprite sur des alliages cuivreux, quelle que soit la recette utilisée, soit liée à l'incorporation, au moment de la réaction, d'impuretés dans la couche d'oxyde. Ces impuretés sont en général des éléments précieux, or ou/et argent, mais on s'aperçoit que dans certaines conditions le plomb pourrait peut-être jouer le même rôle. Cet élément est en effet présent dans la couche de cuprite détectée sur la statuette féminine égyptienne, dont la couleur est noire bien qu'elle ne contienne ni or ni argent. Le rôle de ces impuretés sur la couleur n'a pas pu être déterminé. Deux explications sont proposées :

- ces impuretés précipitent sous la forme de particules métalliques de très petites tailles (nanoparticules), induisant un effet d'absorption de la lumière par réflexions multiples sur celles-ci qui provoquent la couleur noire de la cuprite. Cette explication est confortée par le fait que l'on détecte parfois de l'or métallique en diffraction des rayons X sur les patines des objets et également par la détection d'or métallique en spectrométrie de photoélectrons sur les patines obtenues par les recettes japonaises ;
- ces impuretés s'incorporent dans la structure de la cuprite qui est un semi-conducteur à faible bande interdite (2,2 eV), créant par leur présence des niveaux d'énergie dans la bande interdite qui autorisent des absorptions impossibles dans une cuprite pure à des longueurs d'ondes allant vers le rouge. Cette hypothèse est envisageable surtout pour les bronzes noirs ne contenant pas d'or ; en effet, l'oxydabilité de l'argent, même si elle est faible, rend difficile à concevoir une précipi-

tation métallique dans une couche d'oxyde au cours d'une réaction en milieu oxydant.

Les résultats obtenus jusqu'à présent ne nous permettent pas de confirmer ou d'invalider l'une ou l'autre de ces hypothèses. Une étude systématique en microscopie électronique en transmission [20] et en spectroscopie d'absorption des rayons X des couches noires obtenues sur différents alliages par des expérimentations paraît nécessaire pour apporter une réponse à la question de la couleur noire de cette cuprite, ainsi qu'à celles concernant ses propriétés d'adhésion et de résistance à la corrosion.

Conclusion

Nous avons mis en place cette recherche afin d'utiliser et de développer les méthodes d'analyse de surface pour améliorer la compréhension de la formation des couches d'oxydes présentes sur les alliages cuivreux antiques à la suite d'un traitement chimique réalisé par les artisans de l'Antiquité pour décorer leurs objets. Pour cela, nous avons développé un protocole d'analyse spécifique qui permet d'obtenir le plus grand nombre possible de données quantitatives, considérant les limites imposées à l'étude des objets de musées. Nous avons pu ainsi identifier de manière certaine dans les collections des musées français de nombreux objets décorés par cette technique tout à fait étonnante. Cela nous a permis de faire des avancées notables dans la compréhension de la nature physico-chimique de cette patine, ce qui amène maintenant à envisager des traitements de conservation et de restauration plus adaptés. Cela nous a également permis d'augmenter de manière significative les données quantitatives disponibles sur ce type de décoration de manière à pouvoir entamer une étude statistique des alliages utilisés en fonction des époques, mais également, comme notre étude ne se limitait pas à la détection des éléments métalliques, de commencer à essayer de différencier les éléments pouvant provenir des traitements chimiques de fabrication des patines des éléments provenant de l'enfouissement.

Ces études ont aussi apporté beaucoup d'informations concernant l'aspect d'origine des objets, ce qui amène à des avancées dans l'histoire du style et des goûts esthétiques dans ces périodes [18, 21].

Nous avons également pu mettre en évidence plusieurs types de patines intentionnelles utilisées dans l'Antiquité et jamais évoquées à notre connaissance dans la littérature à ce jour [22].

Tableau V - Synthèse des analyses en XRD, micro-Raman, profils RBS, sur les patines de type bronzes noirs.

Objets	Nature de la couche de surface	Épaisseur (at.cm ⁻²)	Épaisseur estimée (µm)
Harpocrate : mèche	cuprite + clinoatacamite (traces) + Au, Ag	> 10 ²⁰	> 20
Sébek : contrepoids	cuprite + Au, Ag	> 10 ²⁰	> 20
Statuette féminine : robe	cuprite + chlorures (surtout clinoatacamite) + sulfures + Pb	70.10 ¹⁸	9
Double égide : contrepoids	cuprite + Au, Ag	> 10 ²⁰	> 20
Encrier : himation de Vénus	cuprite + Au, Ag + malachite (corrosion)	> 10 ²⁰	> 20
Scalpel : incrustation manche	cuprite + Ag + malachite (corrosion)	> 10 ²⁰	> 20
Fulcrum : baies	cuprite + Au, Ag + malachite (corrosion)	40.10 ¹⁸	5,2
Statuette d'homme noir	cuprite + Au, Ag + chloragyrite (AgCl)	40.10 ¹⁸	5,2
Coupe de Césarée : taureau	cuprite + Ag, Au	120.10 ¹⁸	15

En conclusion, nous espérons avoir mis en évidence la nécessité trop longtemps négligée d'étudier avec précision la surface des objets métalliques du patrimoine. Cette étude, bien que délicate (perturbations dues à la corrosion, aux traitements de restauration, nécessité de préservation), apporte des informations essentielles tant pour la compréhension des objets que pour l'histoire de l'art et des techniques, mais révèle également parfois, comme ce fut le cas pour cette étude, des phénomènes physico-chimiques étonnants et négligés ou inconnus de notre science des matériaux moderne.

Remerciements

Les auteurs remercient Sophie Descamps, conservateur en chef au département des Antiquités grecques, étrusques et romaines du Louvre, Élisabeth Delange, conservatrice en chef au département des Antiquités égyptiennes du Louvre, Hélène Chew, conservatrice en chef au Musée des antiquités nationales, Dominique Robcis, chef de travaux d'art au C2RMF, et Benoît Mille, Joseph Salomon, David Bourgarit, ingénieurs au C2RMF.

Notes et références

- (1) Le *cercle A* représente le cercle de tombes à fosses les plus riches et les plus célèbres de Mycènes fouillées par H. Schliemann en 1876. Elles datent du XVI^e siècle av. J.-C. Il existe un autre cercle de tombes appelé *cercle B* qui sont un peu à l'écart et un peu plus anciennes.
- (2) *Syriaque* : langue araméenne. À l'époque où cette transcription a été réalisée, le syriaque était la langue officielle de plusieurs églises chrétiennes orientales (église maronite, église catholique syriaque, église syriaque orthodoxe...).
- (3) *Égide* (n.m.) : emblème composé de la tête et du collier d'une divinité.
- (4) *Fulcrum* (n.m.) : accoudoir de lit romain. Il s'agit ici en fait d'une applique de fulcrum.
- (5) *Himation* (n.m) : un certain type de toge.
- (6) *Colonia Raurica* : colonie romaine fondée au I^{er} siècle av. J.-C. dans les environs de Bâle (Suisse).
- [1] Cooney J.D., On the meaning of "Hsmn-Km", *Zeitschrift für Ägyptische Sprache und Altertumskunde*, **1966**, 93, p. 43.
- [2] Craddock P., Giumlia-Mair A., *Hsmn-Km*, Corinthian bronze, *shakudo*: black-patinated bronze in the ancient world, *Metal Plating and Patination*, S. La Niece, P. Craddock (eds), Butterworth-Heinemann Ltd, Londres, **1993**, p. 101.
- [3] Giumlia-Mair A., Craddock P., *Corinthium aes*, das schwarze Gold der Alchimisten, *Antike Welt*, **1993**, p. 22.
- [4] Demakopoulou K., Mangou E., Jones R.E., Photos-Jones E., Mycenaean black inlaid metalware in the national archaeological museum, Athens: a technical examination, *The annual of the British school of Athens*, **1995**, 90, p. 137.
- [5] La Niece S., Sherman F., Taylor J., Simpson A., Polychromy and Egyptian bronze: new evidence for artificial coloration, *Studies in Conservation*, **2002**, 47, p. 95.
- [6] Mathis F., Croissance et propriétés des couches d'oxydation et des patines à la surface d'alliages cuivreux d'intérêt archéologique ou artistique, Thèse de doctorat, Université Paris 11, Orsay, **2005**. <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00011255/fr>
- [7] Plin, *Histoire Naturelle*, Vol. XXXIV.
- [8] Giumlia-Mair A., Zosimos the Alchemist - Manuscript 6.29, Cambridge, Metallurgical interpretation, *I Bronzi Antichi: Produzione e tecnologia*, **2001**, Università di Udine.
- [9] Hunter E.C.D., Beautiful black bronzes: Zosimo's treatises in Cam. Manuscript 6.29., *I Bronzi Antichi: Produzione e tecnologia*, **2001**, Università di Udine.
- [10] Giumlia-Mair A., Lehr M., Experimental reproduction of artificially patinated alloys, identified in ancient Egypt, palestinian, mycenaean and

roman objects, *Archeologie sperimentali - Metodologie ed esperienze fra verifica, riproduzione, comunicazione e simulazione*, **2001**, Cormano Terme-Fiavè (Trente, Italie).

- [11] Murakami R., Japanese traditional alloys, *Metal Plating and Patination*, S. La Niece, P. Craddock (eds), Butterworth-Heinemann Ltd, Londres, **1993**, p. 85.
- [12] Calligaro T., Dran J.-C., Ioannidou E., Moignard B., Pichon L., Salomon J., Development of an external beam nuclear microprobe on the AGLAE facility of the Louvre museum, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **2000**, 161-163, p. 328.
- [13] Menu M., Calligaro T., Salomon J., Amsel G., Moulin J., The dedicated accelerator-based IBA facility AGLAE at the Louvre, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **1990**, 45, p. 610.
- [14] Calligaro T., Dran J.-C., Salomon J., Ion beam analysis, Non-destructive microanalysis of cultural heritage materials, K. Janssens, R.V. Grieken (eds), *Comprehensive Analytical Chemistry*, vol. XLII, Elsevier, Amsterdam, **2004**, p. 227.
- [15] Mathis F., Moignard B., Pichon L., Dubreuil O., Salomon J., Coupled PIXE and RBS using a 6MeV ⁴He²⁺ external beam: a new experimental device for particle detection and dose monitoring, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **2005**, 240, p. 532.
- [16] Röhrs S., Calligaro T., Mathis F., Ortega-Feliu I., Salomon J., Walter P., Exploring advantages of ⁴He-PIXE for layered objects in cultural heritage, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **2006**, 249, p. 604.
- [17] Bourgarit D., Mille B., The elemental analysis of ancient copper-based artefacts by inductively-coupled-plasma atomic-emission-spectrometry: an optimized methodology reveals some secret of the Vix crater, *Measurement Science and Technology*, **2003**, 14, p. 1538.
- [18] Descamps-Lequime S., L'encrier de Vaison-La-Romaine et la patine volontaire des bronzes antiques, *Monuments et Mémoires de la Fondation Eugène Piot*, tome 84, De Boccard, Paris, **2005**.
- [19] Shearman F., An original decorated surface on an Egyptian bronze statuette, *Conservation of Ancient Egyptian Materials*, S.C. Watkins, C.E. Brown (eds), IAP, Londres, **1988**, p. 29.
- [20] Mirquet C., Malavelle F., BenAssayag G., Mathis F., Aucouturier M., Sciau P., Préparation de lames minces par FIB et étude MET de la patine de bronze noir, Colloque *Matériaux 2006*, Dijon, **2006**.
- [21] Descamps S., *L'encrier de Vaison-la-Romaine*, collection solo, vol. 32, Musée du Louvre Éditions, Paris, **2006**.
- [22] Mathis F., Descamps S., Robcis D., Aucouturier M., An original surface treatment of copper alloy in ancient Roman Empire: chemical patination on a Roman strigil, *Surface Engineering*, **2005**, 21(5-6), p. 346.
- [23] Kaufmann-Heinimann A., Liebel D., Legierungen figürlicher bronzes aus der Colonia Raurica, *Jahresberichte aus Augst und Kaiseraugst*, **1994**, 15, p. 225.
- [24] Will E., La coupe de Césarée de Palestine au Musée du Louvre, *Monuments et Mémoires de la Fondation Eugène Piot*, tome 65, De Boccard, Paris, **1983**.



F. Mathis

François Mathis

est post-doctorant au Centre Européen d'Archéométrie de l'Université de Liège*.

Marc Aucouturier

est directeur de recherche émérite du CNRS au Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France**.



M. Aucouturier

* Centre Européen d'Archéométrie, Sart Tilman B15, Université de Liège, B-4000 Liège, Belgique.

Courriel : francois.mathis@ulg.ac.be

** C2RMF, UMR 171, Palais du Louvre, Porte des Lions, 14 quai François Mitterrand, 75001 Paris.

Courriel : marc.aucouturier@culture.gouv.fr

« Comment ça marche ? »

Agroalimentaire, carburants, colles, cosmétiques, matériaux, peintures, pharmacie, produits d'entretien...

La rubrique de *L'Actualité Chimique* qui répond à vos questions sur la chimie de votre quotidien.

Proposez-nous vos sujets, vos projets d'articles...

Coordinatrice de la rubrique : Véronique Nardello-Rataj (Université de Lille)

Courriel : veronique.rataj@univ-lille1.fr - Tél./fax : 03 20 33 63 69.



Les matériaux osseux archéologiques

Des biomatériaux nanocomposites complexes

Ina Reiche, Céline Chadeaux, Colette Vignaud et Michel Menu

Résumé

De nombreuses interprétations archéologiques sont fondées sur des analyses isotopiques et des éléments traces des vestiges osseux. En effet, l'os et la dent enregistrent en tant que biomatériaux les conditions de vie (régimes alimentaires, climat, mode d'habitat) dans leur composition chimique et leur structure. Cependant, les vestiges anciens sont souvent soumis à de nombreux phénomènes d'altération dus à l'interaction avec l'environnement sédimentaire. Le but de ce travail est de révéler les mécanismes d'altération des matériaux osseux anciens lors de leur séjour dans les sols et de mettre en évidence des modifications induites par un chauffage. La structure composite de ces matériaux nécessite le recours à une méthodologie analytique de haute résolution couplant l'observation à différentes échelles à l'analyse chimique et structurale. Les connaissances acquises sur les mécanismes physico-chimiques d'altération des matériaux osseux et les modifications induites par un chauffage ont permis d'élucider un phénomène controversé depuis longtemps : l'apparition de la couleur bleue lors du chauffage de vestiges osseux fossiles ; ces matériaux osseux nommés turquoises osseuses ou odontolites ont été utilisés comme pierres semi-précieuses pour orner des objets d'art au Moyen-Âge. La méthodologie établie peut maintenant être appliquée à d'autres problématiques archéologiques telles que l'utilisation du feu par les populations préhistoriques et la différenciation des feux naturels et volontaires. Dans le futur, ces recherches seront étendues à la mise en place des stratégies de conservation-restauration des vestiges osseux anciens.

Mots-clés

Os, biomatériau, apatite, microscopie électronique à transmission (MET), altérations physico-chimiques, chauffage.

Abstract

Ancient bone materials: complex nanocomposites biomaterials

Many archaeological interpretations are based on isotopic and trace element analyses of ancient bone materials. Indeed, bone and teeth, as biomaterials register in their chemical composition and structure the life conditions (diets, climate, life circumstances). However, ancient bone materials are exposed to many alteration phenomena due to the interactions with the burial environment. The aim of the work is to reveal alteration mechanisms of ancient bone material during burial and induced by heat treatments. The composite structure of these materials consisting of fibrous collagen stiffened by an extremely dense filling and surrounding of calcium apatite crystals at the nanometer scale requires the use of a high resolution analytical methodology combining the observation at different scales with chemical and structural analysis. The acquired knowledge on the physico-chemical alteration phenomena of bone materials and the heat-induced modifications allowed to elucidate a phenomenon which has remained the subject of controversy for a long time: the appearance of blue colour of fossil bone material while heated; this mineral called bone turquoise or odontolite was used as semi-precious stone to decorate art objects of the Middle Ages. This methodology can now be applied to other archaeological problems such as the use of fire by prehistoric populations and the differentiation of natural fires during burial from firing of the objects. In the future, this research is intended to establish a conservation-restoration strategy of ancient bone material.

Keywords

Bone, biomaterial, apatite, transmission electron microscopy (TEM), physico-chemical alterations, heat treatment.

De nombreuses interprétations archéologiques, concernant essentiellement les périodes préhistoriques, sont fondées sur les observations et les analyses des vestiges osseux anciens. En effet, les matériaux osseux (os, ivoire, bois de renne) retrouvés sur les sites archéologiques font partie avec les matériaux lithiques et les peintures pariétales des rares témoins des temps préhistoriques. En tant que biomatériaux [1-2], ils peuvent enregistrer dans leur composition chimique et isotopique des informations sur l'âge, les

régimes alimentaires, le mode d'habitat ou les migrations des populations anciennes [3-6]. Le *tableau 1* résume les éléments ou isotopes contenus dans les matériaux osseux utilisés à ces fins.

Cependant, l'enfouissement des vestiges osseux durant de longues périodes dans les sols ou les sédiments modifie plus ou moins leur structure et leur composition chimique [7-8]. Il est donc nécessaire d'identifier et d'évaluer les altérations des vestiges, qui pourraient fausser les interprétations

Glossaire

Les termes suivis d'un astérisque* dans le texte sont définis ci-dessous :

AFM : microscopie à force atomique.

Analyse CHN : analyse élémentaire carbone hydrogène azote.

Diagenèse : ensemble des phénomènes physico-chimiques et biologiques d'altération affectant la structure et la composition de l'os post mortem.

DRX : diffraction des rayons X.

DSC (pour « differential scanning calorimetry ») : calorimétrie différentielle à balayage.

EXAFS (pour « extended X-ray absorption fine structure ») : spectrométrie d'absorption des rayons X – analyse des structures fines (oscillations de grandes périodes et d'amplitudes décroissantes).

IR-TF : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

MEB-EDX : microscopie électronique à balayage couplée à un système d'analyse X.

MET-EDX : microscopie électronique à transmission couplée à un système d'analyse X.

MO : microscopie optique.

μ-PIXE/PIGE (pour « particle induced X-ray (γ-ray) emission ») : émission de rayons X et gamma induite par un micro-faisceau de particules.

SAXS/WAXS (pour « small and wide angle X-ray scattering ») : diffusion des rayons X aux petits et grands angles.

SIMS (pour « secondary ion mass spectrometry ») : spectrométrie de masse à ionisation secondaire.

Taphonomie : toutes les transformations que subit un organisme après sa mort.

XANES (pour « X-ray absorption near edge structure ») : spectrométrie d'absorption des rayons X – structure autour du seuil d'absorption.

archéologiques. Un chauffage intentionnel ou accidentel peut être considéré comme une altération. En effet, la détection d'un chauffage intentionnel est d'une importance primordiale pour les recherches en archéologie car il reflète les capacités techniques et la maîtrise des hommes préhistoriques.

Les biomatériaux – comme l'os, la dentine ou l'ivoire – sont des matériaux composites ayant une structure très hiérarchisée aux niveaux macro-, méso-, micro- et nanoscopique [9]. Toutefois, les propriétés physico-chimiques et mécaniques dépendent essentiellement de l'étroite imbrication, à l'échelle nanométrique, entre une phase minérale (à base d'hydroxylapatite carbonatée) et une phase organique (majoritairement composée de collagène) [1-2]. La compréhension de cette structure extrêmement complexe constitue donc un véritable défi analytique quant à l'importance du matériau osseux, pour la vie, en médecine, mais aussi en archéologie.

Structure et composition des matériaux osseux

Au niveau moléculaire, la phase organique des matériaux osseux est constituée à 90 % d'une matrice à base de collagène de type I (le tropocollagène), rigidifiée par un remplissage extrêmement serré de cristallites d'apatite. Le collagène est une protéine, organisée en une triple hélice dont chacun des brins est constitué d'un enchaînement d'acides aminés (la séquence la plus représentée étant un enchaînement glycine, proline, hydroxy-

proline). Les molécules de collagène sont organisées de façon hiérarchique : elles se structurent en effet sous forme de fibrilles (environ 67 nm de diamètre), qui forment elles-mêmes des fibres (environ 500 nm de diamètre). Il est généralement admis que les cristaux d'apatite constitutifs de la phase minérale du matériau osseux croissent au sein de cette trame organique. Cependant, les liaisons chimiques entre minéral et organique ainsi que la localisation exacte des cristaux, dépendante du type d'os et de sa formation, sont toujours l'objet de controverses et d'importantes recherches dont les résultats devraient apporter des éclaircissements dans les décennies à venir (figure 1) [9].

Dans la phase organique sont présentes, entre autres, des protéines non collagéniques (comme l'ostéocalcine) qui assurent l'interface entre la matrice organique collagénique et la phase minérale. Cette phase minérale est, quant à elle, composée d'hydroxylapatite carbonatée de formule générale $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_2$. Le système cristallin apatitique est de type hexagonal-bipyramidal et appartient au groupe d'espace $\text{P6}_3/\text{m}$. Les cristaux d'apatite contiennent de nombreuses impuretés et sont tellement petits que dans une dimension, ils n'ont qu'une épaisseur d'environ dix couches atomiques [2].

Même si certains matériaux tels que la dentine, l'ivoire ou le bois de cervidés ne sont pas appelés « os », ils sont en réalité des biomatériaux osseux extrêmement similaires, composés d'une phase minérale et d'une phase organique étroitement entremêlées à l'échelle nanométrique. Cette imbrication leur procure des propriétés exceptionnelles d'élasticité (13,5 GPa pour l'os) et de dureté.

Modifications des phases minérale et organique lors de la diagenèse*

Nous avons exposé précédemment l'importance de caractériser les processus diagénétiques qui ont mené à la modification des vestiges osseux anciens. Un certain nombre de recherches ont déjà été conduites afin de révéler les processus d'altération des vestiges osseux. Grâce aux méthodes physico-chimiques de plus en plus sophistiquées, la recherche actuelle [7-8] tend vers une analyse détaillée

Tableau I - Éléments présents dans les dents et l'os et leurs utilisations à des fins archéologiques.

C et RI indiquent respectivement si la concentration de l'élément en question ou les rapports isotopiques sont utilisés pour les interprétations.

Élément	Concentration (ppm)	Utilisations
Ca	~ 370 000	Niveaux trophiques (RI)
Na	Quelques milliers	Régimes alimentaires (C)
Mg	Quelques milliers	Régimes alimentaires (C)
Zn	Quelques centaines - milliers	Régimes alimentaires (C)
Sr	Quelques centaines - mille	Régimes alimentaires (C), migration (RI)
Ba	Quelques dizaines - cent	Régimes alimentaires (C)
Terres rares	< 1	Diagenèse* (C)
U/Pb	< 1	Chronologie (RI)
O	~ 450 000	Climat (RI)
C	~ 6 000	Régimes alimentaires (C), climat (RI), chronologie (RI)
N	~ 4 000	Régimes alimentaires (C), climat (RI)
F	Quelques dizaines - centaines	Diagenèse* (C)

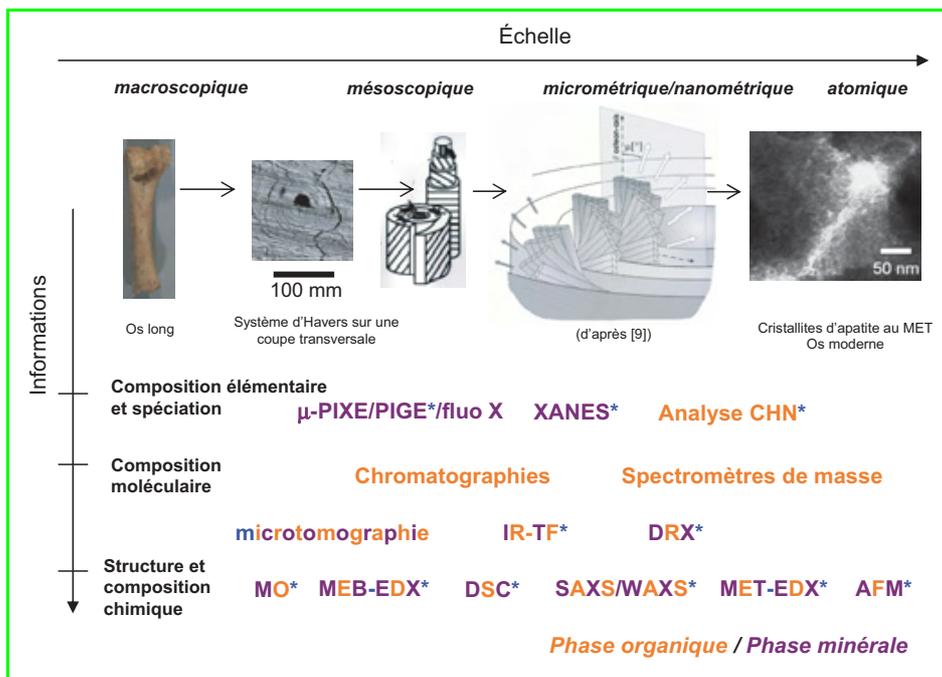


Figure 1 - Structure de l'os à différentes échelles et techniques d'analyses employées.

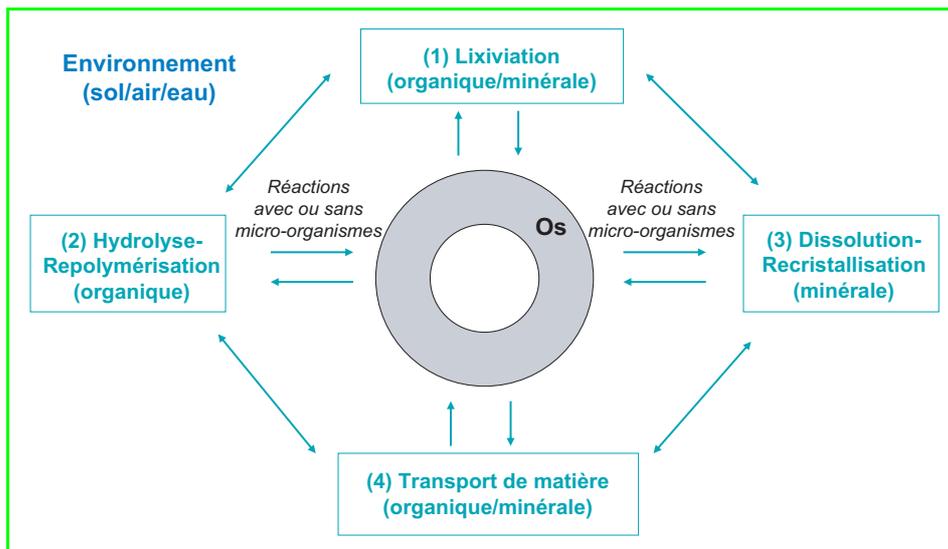


Figure 2 - Mécanismes d'altérations biogéochimiques des vestiges osseux dans l'environnement.

des mécanismes complexes d'altération. Les modifications sont en effet très étroitement corrélées au milieu d'enfouissement. D'une part, la connaissance des conditions d'enfouissement éclaire sur les phénomènes d'altération, et d'autre part, la caractérisation des vestiges osseux anciens permet de connaître les conditions réelles du contexte archéologique et géologique.

Une difficulté analytique supplémentaire est liée au fait que seul l'état de conservation ainsi que les simulations d'altération peuvent renseigner sur les processus diagénétiques. Les mécanismes sous-jacents ne peuvent être mis en évidence directement.

Les modifications *post mortem* lors de l'enfouissement des ossements ainsi que les mécanismes physico-chimiques d'altération sous-jacents font l'objet des recherches menées au Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF) [8].

L'os étant un nanocomposite, les altérations des phases organique et minérale sont étroitement corrélées : la présence de matière organique a un effet protecteur et peut ralentir l'altération du minéral. De même, la dissolution de la phase minérale peut entraîner une exposition plus importante de la phase organique aux processus de dégradation. La décomposition de l'os a été décrite par Linse [10] par les processus suivants :

- l'eau, l'oxygène et les micro-organismes sont à l'origine de la rupture des liaisons dans les tissus ou dans le collagène ;
- la dégradation introduit des acides organiques et carboniques dans les sédiments dans lequel l'os a été enfoui ;
- les acides réagissent avec la surface de l'os où l'hydroxylapatite est moins dense ;
- des échanges d'ions ont lieu entre le minéral et le sédiment : les modifications dépendent alors du pH et de la composition chimique du sédiment du milieu d'enfouissement.

Les processus physico-chimiques de l'altération des matériaux osseux sont résumés dans la figure 2 ; ils dépendent essentiellement des conditions du milieu (pH, potentiel d'oxydoréduction, composition chimique, activité biologique) et de l'état des vestiges avant enfouissement (brûlé ou non, taphonomie*, traces d'usure...).

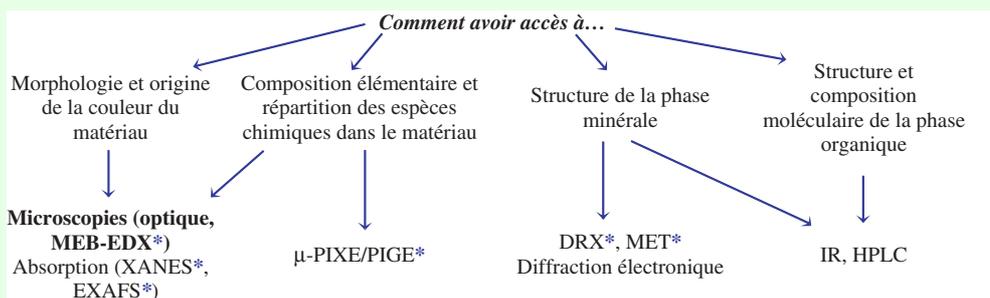
Méthodologie analytique

Une méthodologie analytique adaptée à la complexité du matériau osseux doit être mise en œuvre pour l'étude de sa structure, sa composition chimique et ses modifications. Des techniques complémentaires d'analyse morphologique, structurale et élémentaire à différentes échelles sont nécessaires du fait de la hiérarchisation du matériau osseux.

Considérons dans un premier temps les méthodes d'investigation fondées sur des méthodes d'imagerie optiques, électroniques (microscopies électroniques à balayage, MEB, et à transmission, MET), mais aussi à force atomique (AFM) [11]. Ces techniques donnent accès à des informations portant sur l'aspect global du matériau à différentes échelles. À titre d'exemple, le MET nous renseigne sur la forme et sur la taille des cristaux d'apatite à l'échelle nanométrique. Ces caractéristiques peuvent être fortement modifiées par les processus diagénétiques ou par un chauffage [12]. Notons que ces techniques d'imagerie sont le plus souvent couplées à des méthodes d'analyse des rayons X telles que la fluorescence X qui fournissent des informations sur la composition élémentaire du matériau. Cette analyse chimique élémentaire peut également être menée par la méthode μ -PIXE/PIGE* (émission de rayons X et gamma induite par un microfaisceau de protons accélérés) [13]. Cette technique permet de cartographier la répartition chimique des éléments à travers une section d'os avec une résolution spatiale de quelques dizaines de micromètres. Il

Encadré 1

Méthodologie analytique établie pour l'étude des os



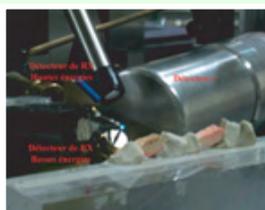
Deux exemples d'interprétation d'analyses

Analyse élémentaire : mesure de profils de concentration par la méthode μ-PIXE/PIGE*

Le C2RMF dispose depuis 1987 d'un accélérateur nommé AGLAÉ (Accélérateur Grand Louvre d'Analyse Élémentaire), ce qui lui permet de disposer des techniques par faisceaux d'ions énergétiques comme le PIXE et le PIGE.



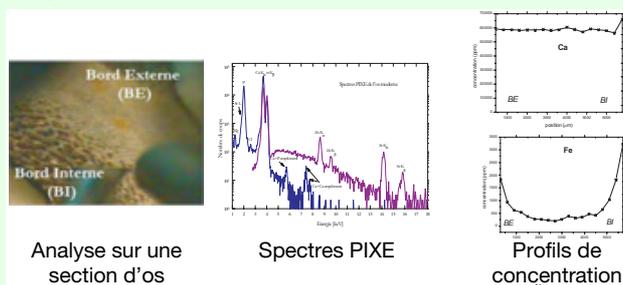
Vue d'AGLAÉ au C2RMF



Système de détection

L'émission de rayons X induite par des particules chargées (PIXE, protons d'une énergie de 3 MeV) est une méthode d'analyse élémentaire permettant de sonder un échantillon osseux sur une profondeur d'environ 20 à 30 μm. Cette méthode non destructive, ne nécessitant pas de préparation des échantillons, permet de déterminer la concentration d'éléments majeurs, mineurs et traces pour les éléments ayant un numéro atomique compris entre 11 (Na) et 92 (U).

Par la mesure le long d'une section d'os, cette technique permet d'établir la distribution spatiale en éléments majeurs, mineurs et traces dans des sections d'ossements et d'en caractériser l'origine (sédiments, éléments constitutifs de l'os, alimentation...).

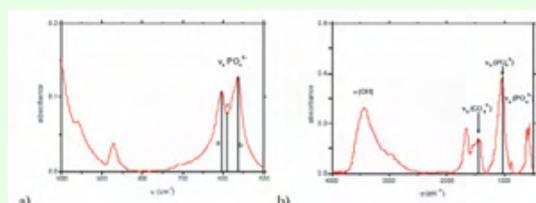


Analyse sur une section d'os

Spectres PIXE

Profils de concentration

Analyse structurale : détermination de l'indice de cristallinité en spectrométrie IR-TF*



La taille des cristaux, le nombre de défauts structuraux, les contraintes et la perfection des cristaux sont inclus dans le terme « cristallinité », largement utilisé en archéologie pour évaluer l'état de conservation des vestiges osseux anciens. En effet, les phénomènes d'altération des vestiges osseux et le chauffage modifient la morphologie et la taille des cristaux et par conséquent la cristallinité du matériau. Dans le cas de l'os, des indices ont ainsi été définis afin d'estimer la cristallinité du matériau et représentent un critère d'évaluation de son état de conservation. En IR-TF, l'indice de cristallinité est noté SF (« splitting factor »). Il peut être calculé à partir du doublet ν₄ du phosphate à 565 cm⁻¹ et 605 cm⁻¹ en mode absorbance. L'équation utilisée est la suivante :

$$SF = \frac{A(605\text{cm}^{-1}) + A(565\text{cm}^{-1})}{A(\text{base})} = \frac{a + b}{c}$$

Ici, un indice de cristallinité élevé représente une plus forte cristallinité et donc un état plus altéré de la phase minérale.

faut souligner que dans le domaine des matériaux du patrimoine, où les objets étudiés sont souvent rares et précieux, les méthodes d'analyse non destructives seront autant que possible privilégiées ; ainsi l'analyse μ-PIXE/PIGE est une méthode de choix pour ce type de recherches. Toutefois, cette technique ne permet pas d'accéder à des informations relatives à la phase organique du matériau osseux. C'est pourquoi d'autres méthodes d'investigation sont utilisées comme les analyses élémentaires CHN* ou l'analyse par microsonde électronique qui permettent de déterminer les

pourcentages d'azote, d'hydrogène et de carbone dans les ossements [5, 8]. Une autre méthode avec un fort potentiel analytique serait le nano-SIMS*.

Grâce au synchrotron, l'analyse élémentaire est certes nécessaire, mais n'est pas suffisante pour comprendre les phénomènes d'altération qui ont touché les matériaux osseux durant leur enfouissement ; c'est pourquoi des méthodes d'analyse de la phase organique telles que les techniques de séparation moléculaire par chromatographie (chromatographie liquide haute performance), couplées à



Figure 3 - Objet de musée avec turquoise osseuse : anneau de Saint-Denis (MS 85), France (?), début du XIII^e siècle. Département des Objets d'Art, Musée du Louvre, Paris.

des méthodes d'analyse comme la spectrométrie de masse, s'avèrent importantes pour caractériser d'éventuels produits de dégradation. De plus, les méthodes d'analyse structurale globales telles que la diffraction des rayons X, la spectrométrie IR-TF* ou l'enthalpie différentielle à balayage (DSC*) peuvent également être mises en œuvre pour accéder aux modifications structurales des phases minérale et/ou organique. Des indices ont été définis à partir des mesures réalisées en DRX* et en spectrométrie IR-TF afin de caractériser l'état de cristallinité du matériau osseux.

À ces méthodes d'analyse structurale, on peut également ajouter l'analyse par diffusion des rayons X (SAXS/WAXS*), de plus en plus fréquemment couplée à des rayonnements de type synchrotron [14]. L'utilisation de la lumière synchrotron permet d'améliorer la résolution spatiale par rapport à celle d'une source classique. Dans le cas des matériaux osseux, cette résolution a une très grande importance puisque l'on recherche des informations structurales à faibles échelles. L'analyse élémentaire peut en outre être complétée par une détermination de l'état d'oxydation et de l'environnement des éléments chimiques. La spéciation chimique est obtenue par des techniques d'absorption des rayons X, comme par exemple la technique XANES* (structure autour du seuil d'absorption X). Enfin, les microtomographies synchrotron et électronique sont également très intéressantes pour l'étude des vestiges osseux car elles permettent d'acquérir des images à trois dimensions des structures osseuses. Un nouvel outil développé pour l'analyse de la répartition des éléments chimiques en 3D, la microfluorescence X en mode confocal, a également un fort potentiel analytique des modifications de la composition chimique des vestiges osseux (voir encadré 1) [15].

Un exemple de recherche : les modifications des vestiges osseux induites par chauffage

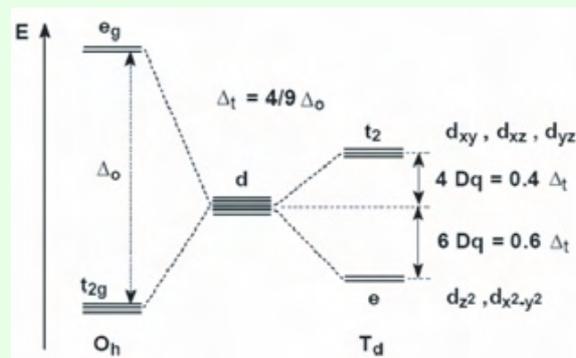
Des recherches récentes menées par notre équipe ont porté sur l'élucidation du processus de formation et l'origine de la couleur de la turquoise osseuse. Cette imitation de

Encadré 2

Théorie du champ cristallin

L'une des origines les plus connues de la couleur des matériaux est celle due aux métaux de transition. Les métaux de transition ont des électrons d ou f non appariés. La théorie du champ cristallin permet d'expliquer la couleur des matériaux contenant des métaux de transition par des transitions électroniques entre les niveaux électroniques des électrons d ou f dont la dégénérescence est levée par l'effet des ligands ou des ions environnants.

Le schéma présente la levée de dégénérescence dans le cas d'un environnement octaédrique et tétraédrique.



pierre précieuse à base d'os ou d'ivoire fossilisé a été utilisée pour orner de nombreux objets d'art médiévaux (figure 3). Pour obtenir de la turquoise osseuse, les fragments d'os ou d'ivoire fossilisés sont intentionnellement chauffés au Moyen-Âge à des températures supérieures à 500 °C dans des fours spécialement conçus à cet effet. La turquoise osseuse doit alors sa couleur bleu turquoise à des ions Mn^{5+} insérés sur le site tétraédrique du phosphore dans la maille apatitique. Les ions Mn^{5+} ont un fort pouvoir colorant dans un environnement tétraédrique oxygéné grâce à l'effet du champ cristallin (encadré 2). Ces ions ont été mis en évidence par spectroscopie XANES [15-16].

Afin de pouvoir mettre en évidence un processus de chauffage menant à la coloration bleu turquoise des vestiges osseux fossilisés, il a tout d'abord été nécessaire de révéler les modifications physico-chimiques des os induites par chauffage. La mise en évidence d'un marqueur des modifications à haute température est par ailleurs extrêmement importante du point de vue archéologique pour caractériser sans ambiguïté l'utilisation du feu par les hommes aux temps préhistoriques. Un référentiel basé sur l'analyse physico-chimique d'un os moderne, chauffé à différentes températures, par spectrométrie IR-TF*, DRX*, ainsi que par des méthodes d'imageries comme MEB* et MET*, a donc été établi.

L'ensemble des résultats apportés par ces analyses permet de suivre l'évolution des phases osseuses avec la température de chauffage. L'élévation de température provoque un changement de la couleur à l'échelle macroscopique, accompagné d'une dénaturation du collagène ainsi que d'un dégagement de CO_2 et d'eau. À partir de 300 °C, température en dessous de laquelle les modifications ne sont pas détectables avec la méthodologie analytique utilisée, la destruction du collagène se manifeste par une diminution de l'intensité de la bande liée à la vibration d'élongation de la liaison C=O sur le spectre IR-TF (figure 4). La fraction minérale reste stable jusqu'à 500 °C. À partir de cette température, l'apatite carbonatée recristallise et se décompose en formant de la calcite

(CaCO_3) et de l'apatite pure. À plus haute température, vers $600\text{ }^\circ\text{C}$, la withlockite ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) commence à apparaître. L'apatite est détectée jusqu'à $940\text{ }^\circ\text{C}$ (figure 4).

L'analyse des mêmes échantillons au MET a ensuite permis de corrélérer l'état cristallin de l'os (augmentation de la taille et de la régularité des cristaux polygonaux d'apatite) à la température de chauffage. L'évolution de la taille des cristaux, déterminée par MET, de la couleur des échantillons d'os et de l'indice de cristallinité, SF(IR), avec la température de chauffage est présentée figure 5. Ce référentiel montre la bonne corrélation entre la taille des cristaux et l'indice de cristallinité pour le cas d'un os moderne. Cet indice peut donc, dans le cas d'un traitement thermique, être utilisé afin d'estimer la température de chauffage et la taille des cristaux atteinte par les os avant d'être enfouis. Néanmoins, une analyse de la taille des cristaux par MET donne une détermination plus précise de la température de chauffage (figure 6) [12].

Il est à noter que les processus de dissolution-précipitation dans les sols peuvent aussi mener à la modification de la cristallinité des os anciens. Cependant, les cristaux formés par les processus diagénétiques se déroulant généralement à basse température sont aciculaires (sous forme d'aiguilles), comme en témoigne l'exemple d'un os archéologique provenant d'une couche néolithique immergée du site de Bercy à Paris (figure 7) [9]. Par conséquent, l'observation au MET permet de distinguer très précisément la recristallisation de l'apatite par chauffage formant des cristaux polygonaux de celle obtenue par les processus géochimiques menant à des cristaux allongés.

Ce critère a permis de mettre en évidence le chauffage des vestiges archéologiques dans de nombreux cas, même sans évidence visuelle. Citons le cas des turquoise osseuses provenant des collections minéralogiques du Muséum national d'Histoire naturelle [16] et des fragments bleus issus de la fouille de la grotte San Josecito (47 000-13 000 ans), Mexique. La question sur le caractère intentionnel ou accidentel doit être résolue au cas par cas en tenant compte des contextes archéologiques ou historiques. Cependant, nos connaissances des phénomènes de transformation de la structure cristalline osseuse selon les mécanismes d'altération pourraient être appliquées à d'autres problématiques archéologiques telles que l'utilisation du feu par les populations préhistoriques et la différenciation des feux naturels lors de l'enfouissement de ceux volontaires ou apparus avant le dépôt des vestiges par une mesure directe et exacte sur des vestiges osseux retrouvés dans des foyers. Des chercheurs ont mentionné par exemple une étude sur les restes osseux d'un des sites les plus anciens du monde présentant les empreintes d'un foyer préhistorique (la grotte de Zhoukoudian en Chine, datant de 400 000 à 500 000 ans). Cette méthode pourrait de même être appliquée à l'étude des pratiques funéraires faisant appel à l'incinération, entre l'Âge du bronze et le haut Moyen-Âge en Europe, et apporter des éléments permettant de différencier ces pratiques, en fonction des époques et des régions.

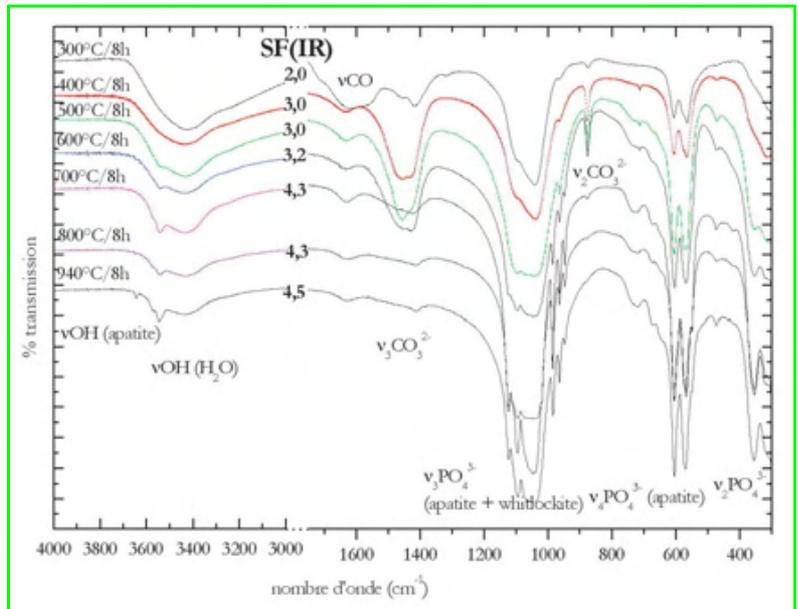


Figure 4 - Spectres IR de l'os moderne chauffé à $300/400/500/600/700/800$ et $940\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 8 h, préparés sous forme de pastille KBr, enregistrés en mode de transmission.

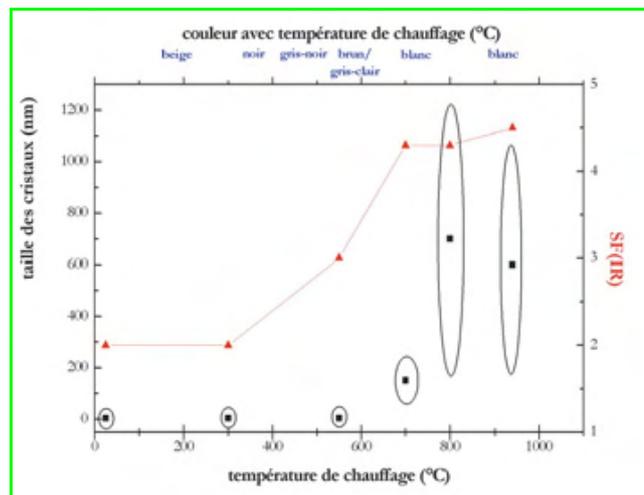


Figure 5 - Corrélation entre la température d'un traitement thermique, la taille des cristaux d'apatite osseuse ainsi que l'indice de cristallinité SF(IR). Les ellipses autour des points représentent la dispersion des tailles de cristaux déterminées par MET.

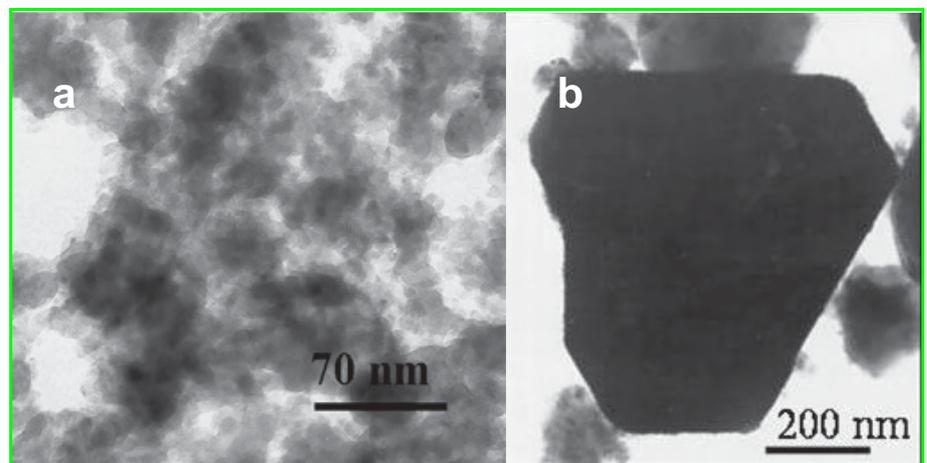


Figure 6 - Micrographies électroniques des cristaux d'apatite, après chauffage à $550\text{ }^\circ\text{C}$ (a) et à $940\text{ }^\circ\text{C}$ (b).

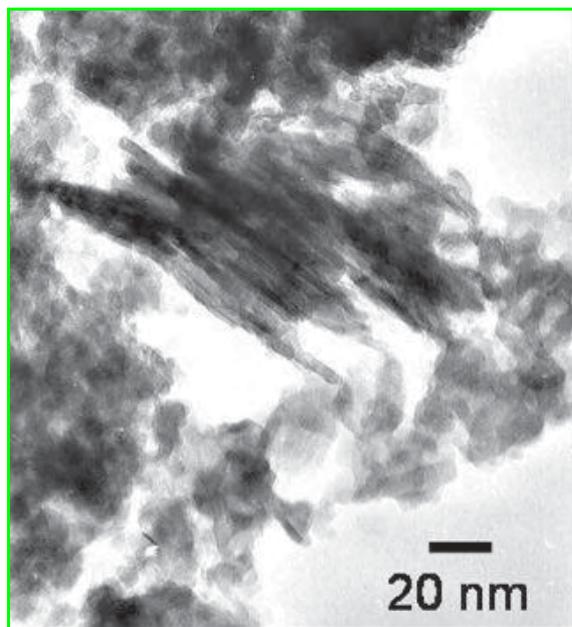


Figure 7 - Micrographie électronique d'un os archéologique du site de Bercy (zone immergée, couche Néolithique).

Perspectives de ces recherches : stratégie de consolidation en contexte muséal

La conservation-restauration des matériaux osseux archéologiques est particulièrement importante si l'on souhaite préserver leur aspect, leur intégrité matérielle ainsi que leur composition chimique et leur structure. Or, il n'existe actuellement aucune véritable stratégie de conservation appropriée aux vestiges osseux anciens. Les recherches poursuivies au C2RMF visent à mettre au point une méthode de conservation adaptée au matériau et à son état de conservation. Il est ainsi nécessaire de caractériser la physico-chimie des matériaux osseux et la structure aux différentes échelles. De plus, l'effet de traitements de consolidation appliqués suivant différents procédés sur la structure des vestiges osseux devrait être testé. Dans ce but, la méthodologie analytique établie pour estimer l'état de conservation doit être élargie afin de vérifier l'efficacité des traitements de consolidation.

Ces recherches, d'une importance majeure pour la conservation des objets en contexte muséal, seront étendues à des matériaux osseux issus des fouilles archéologiques nécessitant un traitement immédiat, efficace et facile à réaliser pour un grand nombre d'objets.

Remerciements

Nous remercions vivement Yves Adda, ingénieur CEA retraité, actuellement conseiller scientifique au C2RMF, pour ses conseils tout au long de nos travaux de recherche.

Références

- [1] Lowenstam H.A., Weiner S., *On Biomineralization*, 1st ed., Oxford University Press, 1989, p. 308.
- [2] Currey J.D., *Bones*, P.U. Press, 2002.
- [3] Budd P. et al., Differential diagenesis of strontium in archaeological human dental tissues, *Applied Geochemistry*, 2000, 15, p. 687.

- [4] Valentin F., Bocherens H., Gratuze B., Sand C., Dietary patterns during the late prehistoric/historic period in Cikobia Island (Fiji): insights from stable isotopes and dental pathologies, *Journal of Archaeological Science*, 2006, 33, p. 1396.
- [5] Bocherens H., Drucker D., Billiou D., Moussa I., Une nouvelle approche pour évaluer l'état de conservation de l'os et du collagène pour les mesures isotopiques (datation au radiocarbone, isotopes stables du carbone et de l'azote), *L'Anthropologie*, 2005, 109, p. 557.
- [6] Price T.D., Tiesler V., Burton J.H., Early African diaspora in colonial Campeche, Mexico: Strontium isotopic evidence, *American Journal of Physical Anthropology*, 2007, 130(4), p. 485.
- [7] Hedges R.E.M., Bone diagenesis: an overview of processes, *Archaeometry*, 2002, 44(3), p. 319.
- [8] Reiche I., Favre-Quattropani L., Vignaud C., Bocherens H., Charlet L., Menu M., A multi-analytical study of bone diagenesis: the Neolithic site of Bercy (Paris, France), *Measurement Science and Technology*, 2003, 14, p. 1608.
- [9] Wagermaier W., Gupta H.S., Gourrier A., Burghammer M., Roschger P., Fratzl P., Spiral twisting of fiber orientation inside bone lamellae, *Biointerphases*, 2006, 1(1), p. 1.
- [10] Linse R.A., Is bone safe in a shell midden?, *In Deciphering a shell midden*, J.K. Stein Academic Press, California, 1992.
- [11] Thalhammer S., Heckl W.M., Zink A., Nerlich A.G., Atomic force microscopy for high resolution imaging of collagen fibrils - A new technique to investigate collagen structure in historic bone tissue, *Journal of Archaeological Science*, 2001, 28(10), p. 1061.
- [12] Reiche I., Vignaud C., Menu M., The crystallinity of ancient bone and dentine: new insights by transmission electron microscopy, *Archaeometry*, 2002, 44(3), p. 447.
- [13] Calligaro T., Dran J.C., Salomon J., Walter P., Review of accelerator gadgets for art and archaeology, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 2004, 226(1-2), p. 29.
- [14] Hiller J.C.C., Wess T.J., Review: the use of small-angle X-ray scattering to study archaeological and experimentally altered bone, *Journal of Archaeological Science*, 2006, 33, p. 560.
- [15] Reiche I., Les méthodes physiques et le patrimoine culturel, *Bulletin de la Société Française de Physique*, 2006, 153, p. 11.
- [16] Reiche I., Vignaud C., Champagnon B., Panczer G., Brouder C., Morin G., Solé V.C., Charlet L., Menu M., From mastodon ivory to gemstone: the origin of turquoise color in odontolite, *American Mineralogist*, 2001, 86, p. 1519.



I. Reiche



C. Vignaud

Ina Reiche

(auteur correspondant)

est docteur en science des matériaux et chargée de recherche CNRS au Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF) (UMR 171 CNRS, GdR 2114 et 2762)¹.

Céline Chadefaux

est agrégée de chimie et doctorante au Laboratoire du C2RMF (UMR 171 CNRS) depuis 2006¹.

Colette Vignaud

est ingénieure de recherche CNRS, retraitée depuis 2006².



C. Chadefaux



M. Menu

Michel Menu

est ingénieur de recherche au Ministère de la Culture et de la Communication³, HdR en physique.

¹ C2RMF, UMR 171 CNRS, Palais du Louvre, Porte des Lions, 14 quai François Mitterrand, 75001 Paris.

Courriels : ina.reiche@culture.gouv.fr

celine.chadefaux@culture.gouv.fr

² Courriel : Colette.vignaud@noos.fr

³ Courriel : michel.menu@culture.gouv.fr

Durabilité de polymères hydrosolubles utilisés pour la consolidation des objets archéologiques en bois humide

Sandrine Morlat-Thérias, Jean-Luc Gardette, Gilles Chaumat, Quôc Khôi Tran, Stéphane Dumarcay, Philippe Gérardin, Emmanuel Maurin

Résumé

La conservation des matériaux du patrimoine, en particulier les bois archéologiques humides, nécessite un effort de recherche soutenu en vue d'améliorer les traitements. Les polyéthylène glycols (PEG), actuellement utilisés comme produits d'imprégnation, présentent une sensibilité au vieillissement qui constitue une limite sévère à la durabilité des objets consolidés. La recherche de traitements avec une durée de vie accrue 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 bois. Le comportement à long terme d'autres polymères hydrosolubles et de PEG stabilisés a ainsi été évalué en vieillissement artificiel accéléré et leur efficacité au contact des bois archéologiques a fait l'objet d'une attention toute particulière.

Mots-clés

Polymères hydrosolubles, durabilité, bois archéologique, consolidation.

Abstract

Durability of water-soluble polymers used in consolidation of wet archaeological wooden objects
Conservation of cultural heritage such as waterlogged archaeological wooden artefacts requires a strong effort of the fundamental and applied research in order to improve the treatments. Polyethylene glycols (PEG) are currently used as wood consolidants but these materials display a high sensitivity towards ageing which limits the durability of the restored items. Research of treatments using materials with a high durability leads to the development of new polymers which respect reversibility and harmlessness of the treatment towards wood. The efficiency of other water-soluble polymers and stabilised PEG was evaluated under artificial accelerated conditions of ageing of the polymer, alone or inside archaeological woods.

Keywords

Water-soluble polymer, durability, archaeological wood, consolidation.

La conservation des matériaux archéologiques humides (bois, cuir, cordages, vaneries) fait appel depuis de nombreuses années au procédé d'imprégnation par les polyéthylène glycols (PEG). Ces polymères synthétiques hydrosolubles ont par ailleurs des applications industrielles très nombreuses et diversifiées.

Outre leurs caractéristiques primordiales qui sont la solubilité dans l'eau (pouvoir hydratant) et leur innocuité vis-à-vis des objets traités, les PEG offrent la possibilité d'avoir une large gamme de produits selon leurs masses molaires. Ils se présentent ainsi sous forme liquide pour des masses de 200-400, et sous forme plus ou moins solide pour les masses de 600 à des milliers. Pour ce qui concerne la conservation des bois archéologiques gorgés d'eau, les PEG de grade 400 et 4000 sont les plus utilisés par les différents ateliers de conservation. Le PEG 400 sous forme liquide peut en effet imprégner la paroi cellulaire du bois et assurer sa stabilisation dimensionnelle, alors que le PEG 4000



Objets traités par imprégnation de PEG puis séchés par lyophilisation (épave corsaire du XVIII^e siècle, site la Natière, Saint-Malo). Photo : ARC-Nucléart.

solide va renforcer mécaniquement la structure du bois par un remplissage partiel des vaisseaux ou des trachéides.

Toutefois, les objets en bois ainsi traités restent des matériaux hygroscopiques et nécessitent d'être conservés dans des atmosphères climatisées, avec une hygrométrie de l'air de l'ordre de 50 à 60 % en humidité relative. Par ailleurs, les PEG sont sensibles aux phénomènes d'oxydation thermiques et photochimiques. De ce fait, les laboratoires ou ateliers de conservation ont pris conscience dès les années 80, et surtout dans les années 90, de la nécessité de mener des recherches tout d'abord sur le vieillissement thermique – car les bains d'imprégnation sont chauffés –, et ensuite sur le comportement à long terme des PEG dans les objets consolidés.

La dégradation thermique des PEG a été mise en évidence principalement par les travaux du Centre de Recherche sur la Conservation des Documents Graphiques (CRCDG, récemment devenu Centre de Recherche sur la Conservation des Collections, CRCC) [1], de l'Institut Canadien de Conservation [2] et du Département de Conservation du Musée national du Danemark [3]. La détection de composés chimiques de type formiate comme produits de dégradation est souvent mentionnée dans ces études lorsque les PEG sont chauffés au contact de l'air aux températures de 60-70 °C. Les études concernant l'effet de l'humidité ambiante sur la stabilité des PEG ne sont pas toujours concordantes, de même que les études sur l'effet des sels métalliques.

Le comportement à long terme des PEG dans les objets archéologiques traités n'a pas fait l'objet d'étude approfondie. En 1996, le laboratoire Arc-Nucléart a pu réaliser une étude sur la collection des ex-voto gallo-romains de Chamalières, pièces exposées au musée Bargoin et traitées dix ans auparavant [4-5]. Cette étude a révélé une faible oxydation du PEG dans les couches superficielles des objets, ainsi qu'une certaine fragilité des objets lorsque le PEG n'imprègne que partiellement la structure du bois qui présente un état de dégradation avancée avant traitement. La fragilité des matériaux archéologiques traités seulement par le PEG 400 liquide n'est plus à démontrer, et les conclusions de cette étude ne pouvaient qu'inciter à poursuivre des recherches afin d'améliorer les procédés de conservation avec des produits moins sensibles à l'oxydation, à l'humidité et ayant un meilleur pouvoir consolidant.

Dans le cas d'objets composites bois/fer traités par les PEG, les travaux des ateliers Arc'Antique et Arc-Nucléart [6] ont démontré l'effet corrosif des PEG vis-à-vis des métaux ferreux, conduisant à préconiser l'emploi d'un inhibiteur de corrosion dans le traitement.

Enfin, le traitement d'objets issus de fouilles sous-marines contenant des composés sulfurés (soufre, pyrite...) par la méthode au PEG est fortement déconseillé suite au constat effectué en 2000 d'une attaque acide du bois de l'épave du Vasa due à la formation d'acide sulfurique [7].

En résumé, comme tout produit organique utilisé dans le domaine de la conservation-restauration des matériaux du patrimoine culturel, les PEG offrent des avantages et des inconvénients dans leurs applications aux traitements des objets archéologiques. Au cours des dernières années, l'utilisation seule des PEG est apparue comme réhibitoire dans le cas des composites et des bois contenant des composés sulfurés. De plus, la consolidation mécanique apportée par les PEG n'est pas toujours satisfaisante, en particulier lorsque le matériau est initialement très dégradé.

La recherche de nouveaux produits de conservation doit satisfaire aux exigences suivantes :

- produits hydrosolubles moins hygroscopiques que les PEG, afin d'éviter les contraintes de contrôle rigoureux de climatisation du milieu d'exposition ;
- réduction de la sensibilité à l'oxydation par l'oxygène de l'air afin d'améliorer la durabilité du produit de conservation et donc de l'objet consolidé ;
- produits apportant une meilleure consolidation des objets lorsqu'ils sont très dégradés.

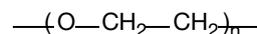
À ce jour, les seuls produits de substitution utilisés pour la conservation de bois archéologiques sont les sucres tels que le saccharose ou le lactitol, et l'amidon.

Pour améliorer les traitements de conservation, il est nécessaire de comprendre l'évolution du matériau de consolidation au niveau de ses propriétés physico-chimiques pour aboutir à une meilleure efficacité du traitement. Le comportement à long terme du polymère de consolidation soumis aux contraintes de son environnement d'usage a donc d'abord été étudié, avant d'aborder l'étude du vieillissement du bois imprégné avec le polymère.

L'étude de la dégradation photochimique et thermique du PEG a été réalisée et un mécanisme rendant compte de l'oxydation du polymère a été proposé [8-9]. D'autres polymères hydrosolubles ont alors été envisagés comme candidats potentiels à la consolidation des bois archéologiques, ainsi qu'une autre possibilité consistant à greffer un motif antioxydant sur le PEG.

Étude de la durabilité du polymère de conservation : le PEG

Le poly(éthylène glycol) (PEG) est un polymère de structure chimique :



Pour suivre l'évolution des matériaux polymères dans le temps, des enceintes de photovieillissement artificiel accéléré sont utilisées pour simuler le vieillissement naturel, c'est-à-dire irradier à des longueurs d'onde supérieures à 300 nm pour reproduire le spectre solaire en présence d'O₂.

Le polymère est irradié sous forme de films et ses modifications chimiques au cours du vieillissement sont suivies par spectrométrie infrarouge.

L'irradiation du PEG en présence d'air entraîne la formation de produits d'oxydation carbonyles dès 30 minutes

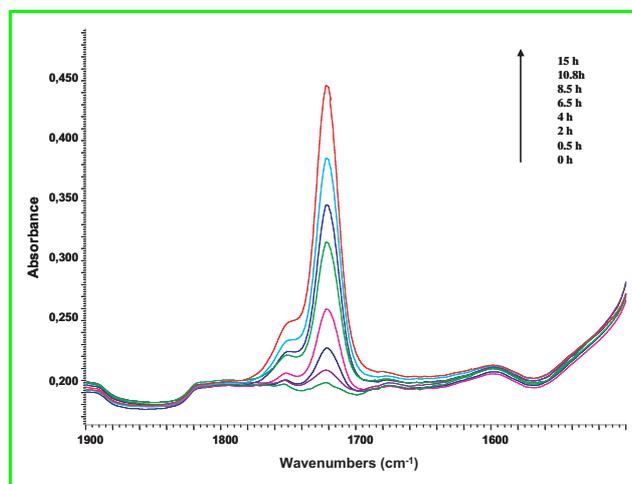


Figure 1 - Spectres infrarouge d'un film de PEG au cours de la photo-oxydation.

d'irradiation. Les spectres infrarouges des échantillons irradiés montrent le développement de deux bandes d'absorption, avec un maximum à 1725 cm^{-1} et un épaulement à 1750 cm^{-1} (figure 1). Des traitements de dérivation chimique par SF_4 et NH_3 ont permis d'attribuer ces bandes à des fonctions formiates pour la bande à 1725 cm^{-1} et des esters macromoléculaires pour celle à 1750 cm^{-1} .

La photo-oxydation de ce polymère a également été réalisée en solution aqueuse [9] et a révélé une instabilité des photoproduits dans l'eau, avec notamment une hydrolyse des formiates pour libérer de l'acide formique, provoquant une acidification du milieu.

Sur la base de l'identification des produits formés, un mécanisme d'oxydation du PEG a pu être proposé (figure 2). L'arrachement de l'hydrogène en α de l'oxygène de la fonction éther conduit à la formation d'un macroradical qui, par réaction avec l'oxygène, génère des hydroperoxydes. La décomposition thermique ou photochimique de ces hydroperoxydes conduit essentiellement à des formiates par une réaction de coupure en β , entraînant des coupures de chaînes macromoléculaires.

L'étude du PEG montre donc que ce polyéther est très sensible à la photo-oxydation. La dégradation photooxydative conduit à de nombreuses coupures de chaînes, avec des formiates comme principaux photoproduits, ce qui dégrade les propriétés du polymère au cours du temps et donc diminue son efficacité en terme de consolidation [10].

Amélioration du traitement de conservation

Les polyéthylène glycols, qui sont actuellement utilisés comme produits d'imprégnation, présentent donc une sensibilité au vieillissement qui constitue une limite sévère à la durabilité des objets consolidés. La conservation des matériaux du patrimoine, en particulier les bois archéologiques humides, nécessite à l'évidence un effort de recherche soutenu en vue d'améliorer la pérennité des traitements.

Il faut donc pouvoir proposer de nouveaux polymères, qui garantissent encore la réversibilité des traitements et l'innocuité vis-à-vis des matériaux constitutifs de l'œuvre. Deux solutions sont envisagées : soit l'utilisation d'autres polymères hydrosolubles qui présenteraient une meilleure résistance à l'oxydation et apporteraient des propriétés de consolidation satisfaisantes, soit l'amélioration du comportement des PEG utilisés par la voie de la stabilisation.

Ces nouvelles possibilités de traitement doivent être étudiées en évaluant non seulement les performances de ces nouveaux polymères en terme d'imprégnation et de consolidation des bois, mais aussi leur stabilité vis-à-vis de l'oxydation.

Trois polymères hydrosolubles ont été étudiés (figure 3) :

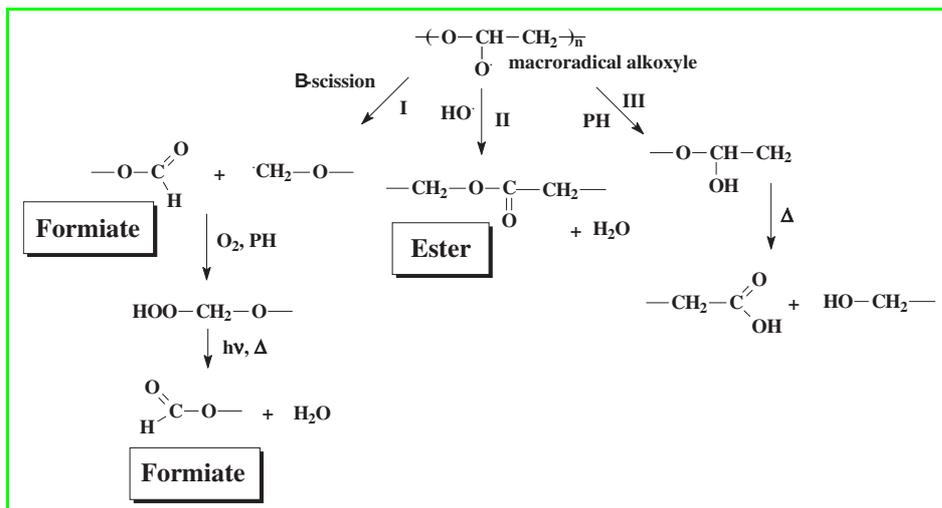


Figure 2 - Mécanisme d'oxydation du PEG.

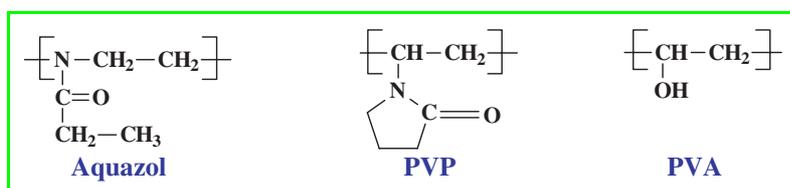


Figure 3 - Autres polymères hydrosolubles.

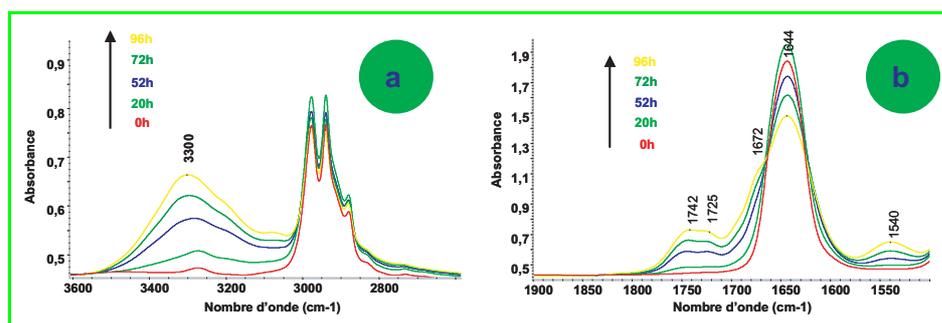


Figure 4 - Spectres IR d'un dépôt d'Aquazol® sur KBr au cours de la photo-oxydation $\gamma \geq 300\text{ nm}$: a) zone $3600\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$; b) zone $1900\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$.

- le poly(2-éthyl-2-oxazoline) commercialisé sous le nom d'Aquazol® (utilisé par des conservateurs pour ses propriétés adhésives pour restaurer des peintures ou des dorures) ;
- la poly(N-vinylpyrrolidone) (PVP) qui possède des propriétés germicides avec l'iode, ce qui pourrait être intéressant pour éviter la contamination des bains de traitement ;
- l'alcool polyvinylique (PVA).

Tous ces polymères ont été choisis avec des masses molaires comprises entre 2500 et $6000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ dans le but d'obtenir une meilleure imprégnation dans le bois avec une bonne diffusion.

Comportement photochimique de « nouveaux polymères » hydrosolubles pour la conservation

Le comportement photochimique de l'Aquazol® a été étudié en conditions de vieillissement artificiel accéléré et en analysant les modifications chimiques du polymère par spectrométrie infrarouge.

Les spectres IR montrent la formation de photoproduits hydroxylés (figure 4a) et carbonylés (figure 4b) dès les

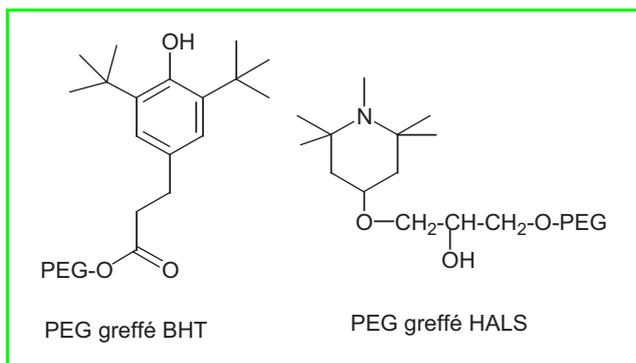


Figure 5 – Deux types de stabilisants greffés sur le PEG 4000.

premiers temps d'irradiation. L'identification des photoproduits met en évidence la formation de fonctions imides, amides et d'acides carboxyliques. L'étude de la stabilité de l'Aquazol® dans des conditions de vieillissement artificiel accéléré montre une dégradation des chaînes macromoléculaires, donc une modification des propriétés physiques qui affecterait la stabilité dimensionnelle des bois traités.

Dans le cas des deux polymères hydrosolubles qui possèdent des fonctions amides (Aquazol® et PVP), des produits de dégradation se forment, après de courtes périodes d'irradiation (20 ou 50 h). L'alcool polyvinylique (PVA) se dégrade également mais pour des temps d'irradiation plus longs.

Les résultats obtenus montrent que ces trois polymères hydrosolubles sont sensibles photochimiquement et qu'ils n'apportent donc pas d'amélioration notable pour la durabilité.

Test de consolidation de bois archéologiques

Des tests d'imprégnation ont été réalisés sur des échantillons de bois archéologiques par Arc-Nucléart. L'imprégnation dans des solutions aqueuses de ces polymères choisis avec des faibles masses molaires a été satisfaisante. En revanche, ces polymères présentent des problèmes pour le séchage par lyophilisation et les objets consolidés sont alors cassants. Un point intéressant à noter est la plus grande stabilité vis-à-vis de contaminations biologiques des solutions de PVP. L'utilisation d'autres PVA (avec des taux d'hydrolyse différents et des masses molaires plus élevées) pourrait améliorer les résultats déjà observés.

Stabilisation du PEG

La deuxième option envisagée pour améliorer la durabilité des traitements est d'utiliser le PEG greffé avec un stabilisant. L'addition d'un antioxydant phénolique peut permettre d'éviter sa dégradation thermique [11]. Deux types de stabilisants ont été greffés : un antioxydant phénolique (de type BHT) et un antioxydant redox de type HALS (« hindered amine light stabilizer ») (figure 5).

L'efficacité de la stabilisation du PEG par greffage de motif antioxydant est évaluée en comparant les cinétiques de dégradation obtenues à partir des différences d'absorption IR à 1725 cm^{-1} , qui correspond à l'accumulation de photoproduits de type formiate.

Action de l'antioxydant phénolique de type BHT

Pour tous les échantillons, on observe une période d'induction correspondant à la « consommation » de l'antioxydant, puis une augmentation de l'absorbance correspondant à l'oxydation du polymère (figure 6). Ces cinétiques montrent que l'oxydation thermique du PEG avec le BHT mélangé débute après 650 h alors que celle de l'échantillon avec le PEG greffé n'a toujours pas commencé après 1 000 h à 55 °C . Ces résultats montrent la très bonne efficacité du BHT greffé pour retarder l'oxydation thermique du PEG.

En revanche, le greffage de cet antioxydant phénolique ne retarde pas l'oxydation photochimique. Le BHT a un effet inducteur sur la photo-oxydation car il est lui-même sensible aux radiations solaires. Un anti-UV doit donc être ajouté pour protéger le BHT du rayonnement lumineux incident. Les tests réalisés en photo-oxydation avec le stabilisant photochimique greffé (PEG greffé HALS) ont montré que le motif HALS tel qu'il a été greffé sur le PEG n'est pas efficace pour stabiliser le polymère. Cet effet peut être expliqué par la sensibilité photochimique de la fonction éther, à laquelle on doit recourir pour le greffage.

Durabilité du PEG dans des bois archéologiques consolidés

Après l'étude du comportement photochimique des polymères hydrosolubles seuls, il est intéressant de montrer la faisabilité de l'étude du polymère dans les bois imprégnés.

Des bois archéologiques ont été imprégnés, par Arc-Nucléart, avec du PEG 4000 et du PEG 4000 stabilisé BHT. Après photovieillissement dans des conditions artificielles accélérées de ces bois, l'analyse de la dégradation du PEG est réalisée *in situ* par spectrométrie infrarouge en mode de réflexion ATR (réflexion totale atténuée) sur cristal diamant (figure 7). Les spectres IR montrent la formation de produits d'oxydation du PEG, à savoir formiates (1720 cm^{-1}) et esters (1750 cm^{-1}) lors de l'irradiation de bois imprégnés. Le comportement du PEG dans les bois imprégnés peut donc être suivi par spectrométrie infrarouge.

Conclusion

L'étude de nouveaux procédés de traitement des bois archéologiques par des polymères hydrosolubles montre que le PEG reste le meilleur candidat. Les études réalisées montrent qu'il est possible d'améliorer la durabilité du

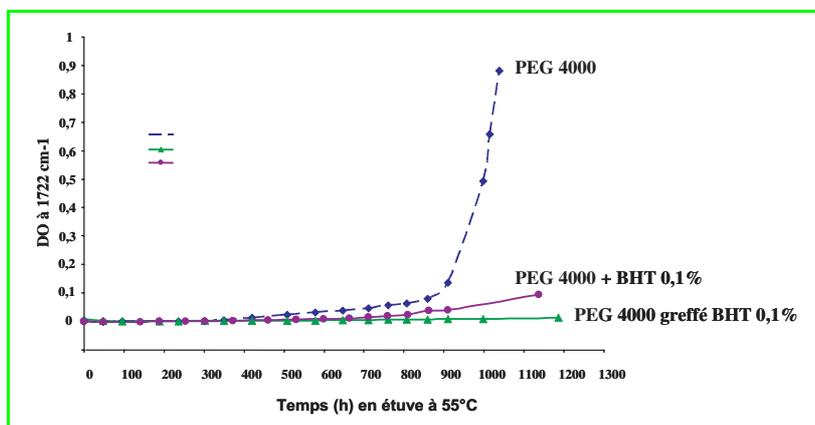


Figure 6 – Cinétiques de thermooxydation de dépôts calibrés à $50\text{ }\mu\text{m}$.

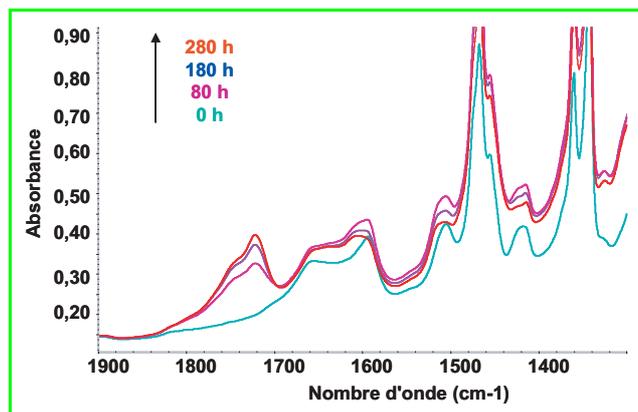


Figure 7 - Spectres IR de bois archéologiques consolidés par du PEG au cours de la photo-oxydation.

polymère par des stabilisants appropriés qui sont greffés sur les chaînes macromoléculaires ; par exemple, le PEG greffé BHT améliore la stabilité thermique du matériau traité. On peut effectuer le suivi *in situ* du devenir du polymère de consolidation lorsqu'il imprègne l'objet du patrimoine, se rapprochant ainsi des conditions réelles d'utilisation du matériau.

Références

- [1] De Simone V., Flieder F., Bonnassies S., Comportement du polyéthylène glycol au cours du vieillissement artificiel à la chaleur, *Les Documents Graphiques et Photographiques, Analyse et Conservation, Travaux du CRCDG, 1988-1990*, Paris, Archives Nationales, La Documentation Française, 1991.
- [2] Bilz M., Dean L., Grattan D., Mc Cawley C., Mc Millen L., *A study of the thermal breakdown of polyethyleneglycol*, Actes de la 5^e Conférence du groupe de travail WOAM de l'ICOM-CC, Portland, États-Unis, 1993.
- [3] Glastrup J., Padfiel T., The thermal degradation of tetraethylene glycol, a model molecule for polyethyleneglycol, *Preprints of the 10th Triennial meeting ICOM-CC*, Washington DC, 1993.
- [4] Hiron X., Tran K., *Vieillessement des bois archéologiques traités par PEG/lyophilisation*, Rapport intermédiaire de recherche, Réf. DMF 96/03, Contrat DMF, Ministère de la Culture, 1997.
- [5] Bobichon C., Degrygn C., Dalard F., Tran K., An electrochemical study of iron corrosion inhibitors in aqueous polyethyleneglycol solutions, *Studies in Conservation*, 2000, 45, p. 145.
- [6] *Actes de la conférence du groupe de travail WOAM de l'ICOM-CC, années 1990* (Bremerhaven), 1993 (Portland), 1996 (York), 1998 (Grenoble).
- [7] Sandstrom M., Jallilvand F., Persson I., Gelius U., Frank P., Hall-Roth I., Deterioration of the 17th Century warship Vasa by internal formation of sulphuric acid, *Nature*, 21 fév. 2002, 415, p. 893.

- [8] Morlat S., Gardette J.-L., Phototransformation of water-soluble polymers. Part I : Photooxidation of poly(ethylene oxide) in solid state, *Polymer*, 2001, 42(14), p. 6071.
- [9] Morlat S., Gardette J.-L., Phototransformation of water-soluble polymers. Part II : Photooxidation of poly(ethylene oxide) in aqueous solution, *Polymer*, 2003, 44, p. 7891.
- [10] Morlat S., Gardette J.-L., Durability of polyethers used in consolidation of waterlogged woods, *Actes du colloque « Art et Chimie »*, 2003, p. 143.
- [11] Han S., Kim C., Kwon D., Thermal/oxidative degradation and stabilization of polyethylene glycol, *Polymer*, 1997, 38, p. 317.



S. Morlat-Thérias



G. Chaumat



S. Dumarcay

Sandrine Morlat-Thérias est chargée de recherche CNRS et **Jean-Luc Gardette** est professeur des Universités au Laboratoire de photochimie moléculaire et macromoléculaire, Université Blaise Pascal¹.

Gilles Chaumat et **Quôc Khôi Tran** sont ingénieurs à ARC-Nucléart, CEA-Grenoble².

Stéphane Dumarcay est maître de conférence et **Philippe Gérardin** est professeur au Laboratoire d'Étude et de Recherches sur le Matériau Bois, Université Henri Poincaré³.

Emmanuel Maurin est ingénieur d'étude au Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques⁴.

¹ Laboratoire de photochimie moléculaire et macromoléculaire (UMR CNRS-UBP 6505), Université Blaise Pascal, 24 avenue des Landais, 63177 Aubière Cedex.

- Courriels : sandrine.therias@univ-bpclermont.fr, luc.gardette@univ-bpclermont.fr
- ² ARC-Nucléart, CEA-Grenoble, 17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble Cedex 09.
Courriels : gilles.chaumat@cea.fr, quoc-khoi.tran@cea.fr
- ³ LERMAB, Nancy Université, Université Henri Poincaré, BP 239, 54506 Vandœuvre-lès-Nancy Cedex.
Courriels : stephane.dumarcay@lermab.uhp-nancy.fr, Philippe.Gerardin@lermab.uhp-nancy.fr
- ⁴ LRMH, 29 rue de Paris, 77420 Champs-sur-Marne.
Courriel : emmanuel.maurin@culture.gouv.fr



J.-L. Gardette



Q. Khôi Tran



P. Gérardin

Graine de Chimiste



Créée en 1991, l'association a pour objectifs d'exploiter le potentiel gestuel des enfants dès leur plus jeune âge, de les motiver à recevoir ultérieurement un enseignement scientifique, d'initier tout type de public à une démarche scientifique, de sensibiliser aux valeurs telles que le soin, la sécurité, l'organisation, l'autonomie... et de donner à chacun l'occasion de mieux comprendre le monde qui l'entoure.

La méthodologie est basée sur l'affectif, la mise en confiance et le jeu. Chacun manipule selon un protocole expérimental, il s'approprie la manipulation par les sens. Il est mis dans la peau du chimiste puisqu'il porte une blouse et se trouve responsable du matériel et des produits confiés. L'association s'adresse à tout public, particulièrement aux enfants et aux adolescents à partir de 4 ans. Les activités se déroulent dans des établissements scolaires, de loisirs, culturels, de vacances... principalement en Ile-de-France, mais aussi en province ou à l'étranger.

- Association Graine de Chimiste, Université Pierre et Marie Curie, Boite 67, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05.
Tél./Fax : 01 44 27 30 71. Courriel : gdc@cicrp.jussieu.fr. www.sfc.fr/Graine%20de%20chimiste/presentation.htm

La spectroscopie d'émission optique sur plasma induit par laser (LIBS)

Un nouvel outil analytique pour l'étude *in situ* de la peinture murale et des polychromies

Vincent Detalle, Quentin Glorieux, Romain Bruder, Daniel L'Hermite et Alexandre Semerok

Résumé La spectroscopie d'émission optique sur plasma induit par laser (« laser-induced breakdown spectroscopy » ou LIBS) est une méthode d'analyse élémentaire sans contact, permettant de caractériser tout type de matériau. Elle a été proposée pour la première fois en 1997 dans le domaine du patrimoine pour l'identification de pigments. Cette technique repose sur l'interaction d'un laser pulsé avec le matériau à analyser, ce qui induit la vaporisation de la matière et la formation d'un plasma. L'analyse du spectre d'émission du rayonnement du plasma permet d'accéder à la composition atomique élémentaire de l'échantillon. La mise en œuvre de la technique ne nécessite pas de préparation d'échantillon et peut être directement déployée sur le terrain. Les méthodes *in situ* permettant d'obtenir de façon instantanée un premier niveau de réponse aux questions posées lors de l'étude ou de la restauration d'une œuvre, cette technique est donc particulièrement intéressante pour le domaine du patrimoine culturel. Cet article présente quelques exemples d'application à des peintures et des objets polychromes : l'analyse de pigments, l'analyse stratigraphique et l'identification d'alliages sont quelques unes des nombreuses applications pour lesquelles la LIBS est susceptible de fournir des solutions, éventuellement couplée avec la spectroscopie Raman.

Mots-clés Laser, LIBS, analyse élémentaire, émission optique, art, polychromies.

Abstract **Laser induced breakdown spectroscopy (LIBS): a new analytical technique for *in situ* study of painted artworks**

Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) is a relatively new technique in the field of cultural heritage since it has been first proposed in 1997. Based on the action of a pulsed laser which vaporises the material to analyse and induces plasma, it provides the atomic elementary composition of the sample, by spectrally analyzing the light coming from this plasma. As this technique is non-contact, rapid, and detects all the atomic elements, on every kind of materials without preparation, it could be implemented *in situ* in a number of fields, and especially in the cultural heritage. Indeed, preliminarily to analyses of artworks for restoration and conservation purposes, it would enable to obtain instantaneous information about the materials used in the object and the nature of potential degradations products. Examples of application to painted object and polychromes are given in this paper: pigment analysis, alloy identification and depth profiling are few of the numerous issues to which LIBS can answer in the field of artworks, possibly in association with Raman spectroscopy.

Keywords Laser, LIBS, elemental analysis, optical emission, art, polychromes.

Connaître le patrimoine culturel pour le valoriser

Témoignages des siècles passés, les monuments et les œuvres d'intérêt historique revêtent une valeur inestimable au regard de notre mémoire collective. Néanmoins, ce patrimoine souffre souvent des outrages du temps, des intempéries et des conséquences des activités humaines. Le nombre important de chantiers de restauration d'œuvres et de bâtiments, la mise en place de mesures de sauvegarde et de conservation de nombreux sites, sont autant de manifestations de l'intérêt que présente le patrimoine aux yeux des

pouvoirs publics, incités dans cette démarche de valorisation par la demande de visiteurs désireux de mieux connaître leur héritage culturel.

Au cours de cette démarche, les expertises concernant l'état de conservation des œuvres, la nature des matériaux utilisés, la technique d'exécution et les éventuels produits de dégradation, sont une étape cruciale, conditionnant les mesures de conservation et les traitements à mettre en place pour la préservation de l'œuvre. Ces analyses sont menées parfois directement sur l'œuvre, lorsqu'il s'agit d'un objet mobilier par exemple, ou sur des prélèvements, ce qui est toujours le cas pour les œuvres monumentales.

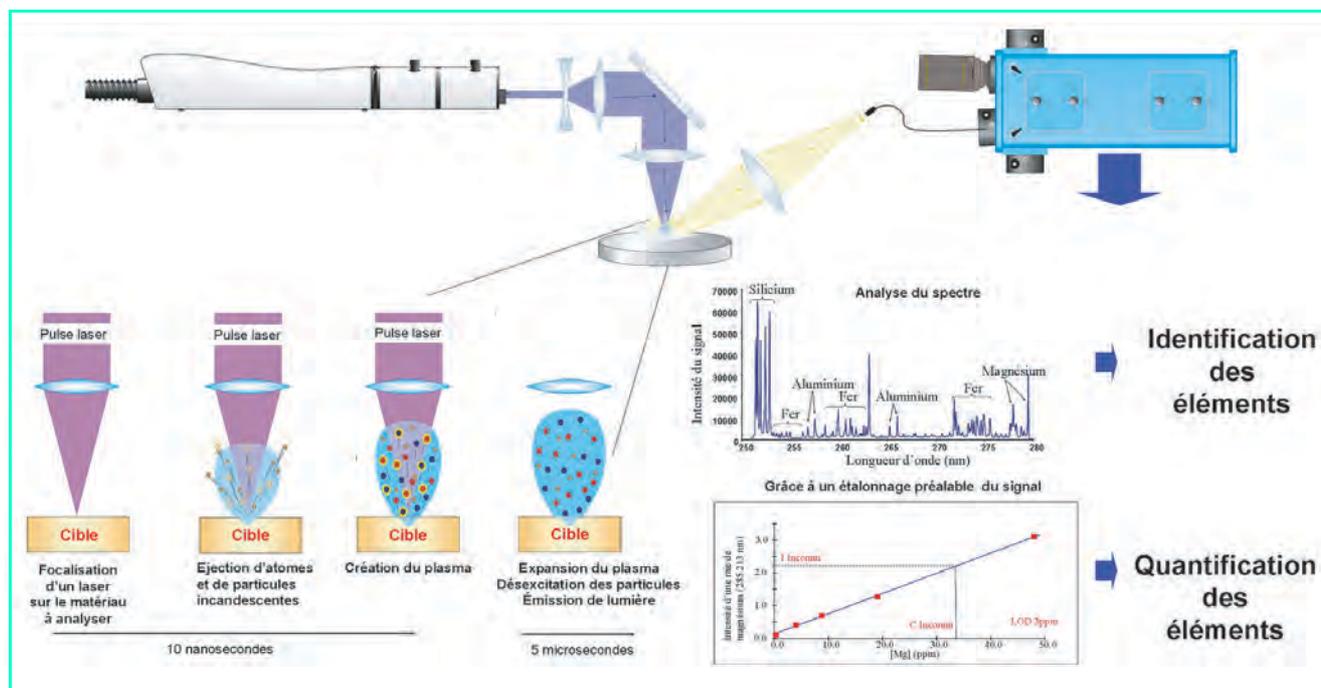


Figure 1 - Schéma de principe de la technique LIBS. © CEA/DEN/DPC/SCP/LRSI.

Des laboratoires spécialisés et dédiés à l'étude du patrimoine culturel, comme le Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques (LRMH) ou le Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF) sont chargés de ces études. En laboratoire, un éventail assez large de tests physico-chimiques et de méthodes analytiques est à la disposition des spécialistes. Parmi ces techniques se trouvent notamment la microscopie électronique à balayage, les spectroscopies Raman, infrarouge, UV-visible ou de masse, la diffraction des rayons X, la fluorescence X, l'émission de rayons X induite par particules chargées, les chromatographies liquide haute performance ou en phase gazeuse. Néanmoins, pour les œuvres monumentales, et donc intransportables, l'étape de prélèvement est nécessairement destructive. De plus, ce processus d'analyses en laboratoire est coûteux en temps, et prolonge la durée nécessaire pour obtenir la réponse au problème soulevé par la conservation et la restauration de l'œuvre.

Sans remettre en cause l'analyse de laboratoire, l'ensemble des considérations précédentes plaide en faveur du développement de l'instrumentation de terrain. Les appareils de laboratoire resteront des outils indispensables en terme de précision d'analyse et d'informations complémentaires au sujet de l'échantillon. L'instrumentation de terrain permettra pour sa part de disposer de réponses instantanées sur le chantier, afin de cibler les prélèvements et d'en diminuer le nombre.

Cette évolution des pratiques incite les laboratoires spécialisés, et notamment le LRMH, à évaluer le potentiel de nouvelles méthodes *in situ*. À l'heure actuelle en effet, la spectroscopie Raman, la fluorescence X et la spectrophotométrie ont montré les possibilités d'une analyse de terrain. Ces techniques ne peuvent cependant pas répondre à toutes les questions posées par l'étude d'une œuvre, d'autant qu'elles ne donnent que des informations analytiques relatives à la surface de la zone échantillonnée.

Dans ce contexte, une nouvelle technique a fait son apparition dans le domaine du patrimoine, il y a une dizaine d'années : la spectroscopie d'émission optique sur plasma

induit par laser (« laser-induced breakdown spectroscopy » ou LIBS).

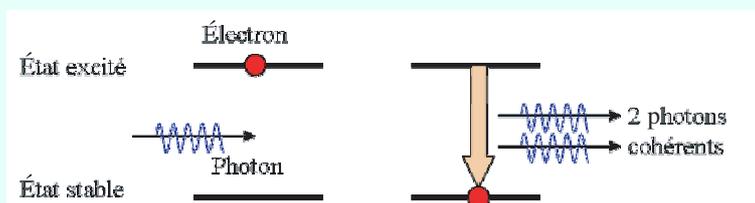
Principe de la technique LIBS

L'analyse par LIBS, dont le principe est présenté sur la figure 1, repose sur l'interaction d'une impulsion laser (durée de quelques nanosecondes) avec le matériau à analyser (l'analyse est également possible avec des lasers picoseconde et femtoseconde, néanmoins plus coûteux et d'utilisation plus contraignante). Le faisceau laser est focalisé à la surface de l'échantillon, qui induit un dépôt d'énergie important en peu de temps sur une surface réduite : l'irradiance (puissance par unité de surface) atteinte en LIBS est de l'ordre du $\text{GW}\cdot\text{cm}^{-2}$. L'échauffement brutal du matériau conduit alors à l'ablation et à la vaporisation de la matière. La vapeur absorbe une partie du rayonnement laser, elle s'échauffe et est ionisée. Un plasma contenant des électrons, des atomes et des ions dans un état excité, se forme alors. L'ensemble de ces mécanismes se produit pendant et après l'impulsion laser (quelques microsecondes). Lors de son expansion dans l'atmosphère environnante, les atomes et les ions émettent des photons à des longueurs d'onde caractéristiques des éléments atomiques émetteurs. Ainsi, en collectant le rayonnement issu du plasma et en analysant son spectre, il est possible d'identifier les éléments présents dans le plasma et donc dans l'échantillon analysé, à partir des bases de données de raies d'émission.

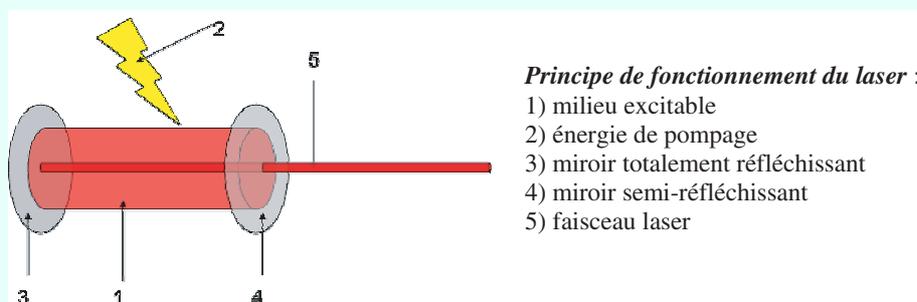
Si la position des raies renseigne sur les éléments présents dans l'échantillon, leur intensité est liée à la concentration de l'élément dans l'échantillon (spectre d'émission optique identique à celui obtenu en spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif ICP-AES). À cet égard, il peut être intéressant, dans le cadre du patrimoine culturel, de connaître la composition des échantillons étudiés pour des applications à des objets métalliques, des vitraux, des minéraux ou des céramiques. Néanmoins, dans le cas de la détermination des pigments pour les peintures murales et les polychromies, la position des raies d'émission

La lumière laser

Le principe de l'émission laser (« **L**ight **A**mplification by **S**timulated **E**mission of **R**adiation ») : amplification de la lumière par émission stimulée de radiations) repose sur l'émission stimulée de photons à partir d'un milieu excitable. Le phénomène est le suivant : une particule (atome, ion ou molécule) se trouvant dans un état excité émet un photon, grâce à la stimulation que provoque l'arrivée d'un photon de même énergie que celui qu'elle pourrait potentiellement émettre en se désexcitant par elle-même. La particularité de ce type d'émission est que le photon émis prend strictement les mêmes caractéristiques (longueur d'onde, direction de la trajectoire et phase) que le photon incident : deux photons cohérents sont obtenus à partir d'un photon incident. Il y a donc amplification du rayonnement incident.



Un laser est constitué d'un milieu excitable, placé dans une cavité composée de deux miroirs, dont l'un est totalement réfléchissant et le second, partiellement transparent (miroir de sortie). L'excitation par « pompage » permet de réaliser une inversion de population, c'est-à-dire d'obtenir un nombre de particules à l'état excité plus grand que le nombre de particules à l'état stable. Ainsi, l'émission laser est auto-entretenue : les photons émis vont permettre de réexciter les particules à l'état stable, car ils possèdent l'énergie correspondant exactement à la transition entre état stable et état excité.



Les photons sont réfléchis sur les miroirs de la cavité, et effectuent des allers-retours jusqu'à ce qu'ils soient « libérés » au niveau du miroir semi-réfléchissant lors d'une impulsion laser. Un laser donne un faisceau monochromatique (une seule longueur d'onde émise) et directionnelle (avec une faible divergence de la lumière dans l'espace), permettant de conduire la lumière sur une grande distance (applications dans le domaine des transmissions, de la spectroscopie) et de concentrer l'énergie lumineuse délivrée sur une surface réduite (applications de perçage, marquage, ablation).

et leur intensité relative est suffisante pour identifier le pigment, l'information recherchée restant qualitative.

Cette technique se distingue par sa capacité à analyser tous types de matériaux, isolants ou conducteurs, sous toute forme physique : solides, liquides ou gaz. Mais surtout, cette méthode multi-élémentaire semble pouvoir répondre aux besoins analytiques exprimés dans le domaine du patrimoine : elle peut être utilisée *in situ*, à distance, sans préparation de l'échantillon, et permet de connaître la composition élémentaire du matériau sondé. Par ce caractère d'analyse élémentaire, la LIBS se révèle cependant mal adaptée à l'analyse des molécules organiques, même si la littérature fait état de quelques travaux dans ce domaine [1].

De plus, cette technique est quasi non destructive, la seule trace tangible de l'analyse étant le cratère d'ablation formé à la surface de l'échantillon. Cet effet sur le matériau reste acceptable, pourvu que la focalisation du faisceau sur l'échantillon n'entraîne pas un cratère visible à l'œil nu (un cratère de 50 μm de diamètre est considéré comme une trace tolérable). Ce caractère micro-destructif offre la possibilité de réaliser des analyses stratigraphiques, en effectuant une ablation progressive de la surface en un point donné. Cette caractéristique est notamment appréciable dans le cas d'échantillons multicouches. Des ouvrages récents [1-2] proposent une description plus complète de la technique et de la diversité de ses applications actuelles, témoignant ainsi

de l'intérêt croissant que lui portent les milieux industriels et scientifiques.

Application de la spectroscopie LIBS au patrimoine culturel : pigments et objets polychromes

État de l'art - exemples bibliographiques

La première utilisation de la spectroscopie LIBS pour l'analyse des objets du patrimoine apparaît véritablement en 1997 [3]. Depuis, cette technique a trouvé un nombre croissant d'applications, sur des matériaux divers (métal, bois, céramique, vitrail, peintures). Dans le domaine des pigments, la technique LIBS a été appliquée à de nombreuses reprises sur des supports de toutes natures : polychromies sur bois, céramiques, peintures sur chevalet ou daguerréotypes (ancêtres de la photographie). Les objectifs de l'analyse par LIBS peuvent être divers : analyse de pigments à la surface d'une œuvre, suivi de nettoyage d'œuvres par laser (des vernis oxydés ou des couches polluantes sont érodés par le laser et éliminés, mais la surface de l'œuvre doit être préservée) ou analyse stratigraphique d'échantillons multicouches. Des exemples d'utilisations de la LIBS pour l'analyse de polychromies et d'objets décorés sont donnés dans le *tableau 1*.

Tableau I - Quelques exemples d'utilisations de la LIBS pour l'analyse d'objets du patrimoine culturel.

*À la fin de son expansion, le plasma se refroidit et des recombinaisons entre éléments chimiques ont lieu, avec une émission lumineuse caractéristique de la formation de ces molécules. La LIBS n'est pas particulièrement adaptée à la détection de produits organiques et à l'analyse de molécules, mais dans certains cas comme celui évoqué ici, elle donne des informations suffisantes pour conclure.

Nature de l'œuvre	But de l'analyse LIBS	Zone d'intérêt et éléments détectés en LIBS	Interprétation et conclusions	Réf.
 Icône de l'Annonciation Grèce, panneau sur bois, XIX ^e s.	Identification de pigments en surface	Pigmentation rouge : Hg, Pb Pigmentation jaune : Pb, Cr Pigmentation blanche : Pb	Mélange de cinabre (HgS) et de blanc de plomb (2PbCO ₃ .Pb(OH) ₂ , détecté par spectroscopie Raman associée) Jaune de chrome PbCrO ₄ Blanc de plomb	[4]
 Peinture de cheval à l'huile, fin XVIII ^e s.	Identification de pigments en surface	Pigmentation blanche : Ti	Blanc de titane (TiO ₂) : indique une restauration car ce pigment date du début du XX ^e s.	[5]
 Céramiques de la Renaissance italienne XV-XVI ^e s.	Identification de pigments en surface	Pigmentation bleue : Fe, Co, Ni	Smalt (complexe métallique à base de fer, nickel et cobalt + arsenic évaporé lors de la cuisson de la céramique)	[6]
 Peinture de cheval Flandres, XVII ^e s.	Contrôle du nettoyage laser du vernis oxydé : il s'agit de retirer les couches oxydées du vernis en surface en préservant le vernis sain sous-jacent	Bandes moléculaires* CO (vernis oxydé), puis CC (vernis sain) en augmentant le nombre de tirs au même endroit	Suivi du ratio CO (oxydé)/CC (sain) en fonction du nombre de tirs : arrêt du nettoyage pour un seuil déterminé, seul le vernis sain est laissé sur la surface	[7]
 Polychromie sur bois plafond peint, Espagne, XIV ^e s.	Contrôle du nettoyage d'une couche de salissures par laser	Raies de Ca, puis Hg en augmentant le nombre de tirs au même endroit	Le calcium est caractéristique de la couche polluante. Arrêt du nettoyage pour un certain niveau du signal du mercure (HgS, cinabre), le calcium ayant disparu	[8]
 Fragment d'autel en bois polychrome doré Espagne, XVIII-XIX ^e s.	Étude stratigraphique d'échantillons multicouches	Zone rouge : Ca, Hg, puis en augmentant le nombre de tirs au même endroit, Pb et Ca Zone argentée : Al, Zn, puis Ca, Pb	En surface Ca (pollution) et Hg (cinabre), puis lorsque la couche picturale est entièrement perforée, Pb correspond au blanc de plomb mélangé au substrat de gypse CaSO ₄ .2H ₂ O Al et Zn sont deux éléments d'une feuille d'alliage nommé « purpurine » (imitation de l'argent) ; Ca et Pb correspondent au substrat	[9]
 Daguerrotyp XIX ^e s.	Étude stratigraphique d'échantillons multicouches	Pigmentation blanche et dorée : Ba et Au en surface, puis Ag et enfin Cu, en fonction d'un nombre de tirs croissant	Les spectres LIBS permettent de retrouver la structure de l'objet : un daguerrotyp est une plaque d'argent (Ag), colorée (blanc de baryum BaSO ₄) et dorée en surface (feuille d'or Au), et reposant sur une plaque de cuivre (Cu)	[10]

Les réalisations du LRMH

Le LRMH dispose depuis 2005 d'un système LIBS de laboratoire, destiné à évoluer vers un appareil de terrain. Parmi les applications envisagées, l'étude *in situ* des peintures murales et polychromies est un sujet sur lequel portent plus particulièrement les développements. En effet, pour ces œuvres, l'aspect esthétique est primordial, et les prélèvements doivent être effectués avec la plus grande délicatesse et la plus grande parcimonie. Lors de la phase de tests de l'instrumentation LIBS, de nombreux échantillons ont été analysés par le LRMH [11-13], parmi lesquels les pigments d'œuvres polychromes. Le montage expérimental est constitué d'un laser Minilite (Continuum, États-Unis) Nd:YAG émettant à 1 064 nm, avec une énergie par tir de 50 mJ. Le laser est focalisé à incidence normale sur la surface de l'échantillon par une lentille de focale 100 mm, pour donner une zone d'interaction d'un diamètre de 300 µm entre le laser et l'échantillon. Le rayonnement du plasma est collecté avec un angle de 10° par rapport au faisceau incident. Cette collection s'effectue par une lentille (focale 100 mm, diamètre 50 mm) qui image le plasma sur l'entrée d'un faisceau de

sept fibres (diamètre d'une fibre : 600 µm). Trois de ces fibres sont connectées aux entrées de trois spectromètres HR 2000 (Ocean Optics, États-Unis), qui permettent de collecter chacun une partie du spectre de l'émission du plasma entre 200 et 940 nm (de 200 à 340 nm, réseau : 1 800 traits.mm⁻¹, résolution : 0,1 nm ; de 335 à 445 nm, réseau : 1 800 traits.mm⁻¹, résolution : 0,1 nm ; de 510 à 940 nm, réseau : 600 traits.mm⁻¹, résolution : 0,31 nm). Les détecteurs sont des caméras CCD (2 048 pixels), déclenchées avec un délai de 1 µs après l'impulsion laser et accumulant le signal pendant 2,1 ms. Les analyses ont été réalisées sous atmosphère ambiante.

Une peinture de chevalier représentant une Vierge à l'Enfant, Saint Sébastien et Saint Jérôme, estimée du XV^e siècle, a permis notamment d'acquérir les spectres de nombreux pigments (*figure 2*).

Le spectre LIBS acquis au niveau du linge ceignant les reins de Saint Sébastien (partie blanche) indique la présence de titane (à 398,2 nm, 398,9 nm et 399,8 nm), surprenante par rapport à la date estimée du tableau, puisque l'industrie chimique n'a permis l'émergence du pigment blanc de titane (TiO₂) qu'au début du XX^e siècle (1916). L'identification d'un

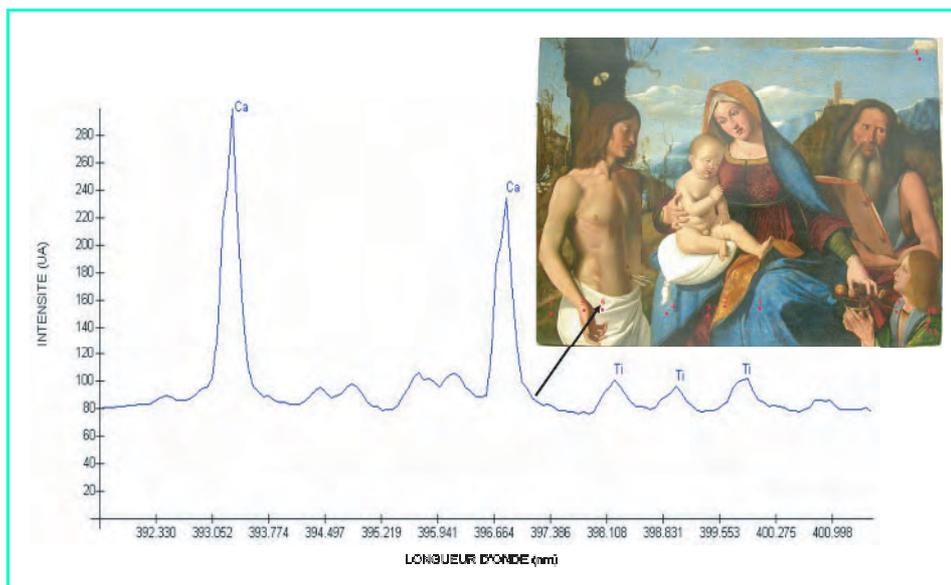


Figure 2 - Vierge à l'Enfant et spectre LIBS du pigment blanc. © LRMH/D. Bouchardon.

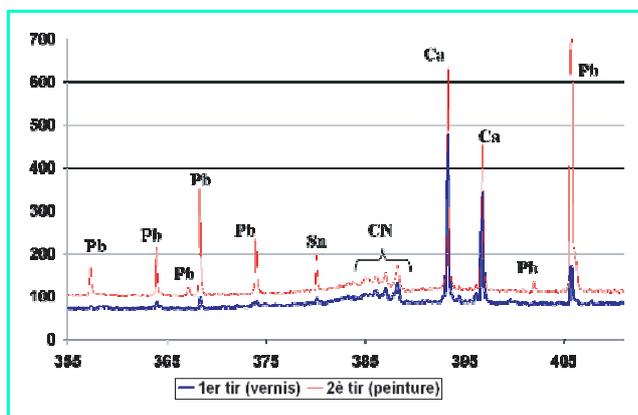


Figure 3 - Spectres de la pigmentation jaune : le spectre correspondant au premier tir (bleu) montre un signal très faible ; le spectre du deuxième tir (rouge) fait apparaître plus clairement les raies du pigment.

pigment récent sur une œuvre remontant au XV^e peut donc être mis en relation avec un épisode de restauration. D'autre part, ce résultat associé à d'autres techniques d'analyses

(spectroscopie Raman, radiographie...) et aux connaissances sur un tableau en histoire de l'art peut être un indice supplémentaire pouvant remettre en cause l'authenticité de l'œuvre. Un autre spectre, acquis sur le poignet du saint, révèle la présence de plomb et de mercure. Ceci permet de mettre en évidence les pigments utilisés pour réaliser les carnations (couleurs chair) : il s'agit ici du cinabre (HgS) et du blanc de plomb ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$). Enfin, une influence du vernis, situé à la surface de la peinture, peut être remarquée (figure 3) : le premier spectre acquis sur la pigmentation jaune (revers du manteau de la Vierge) montre que les raies du pigment sont très atténuées. On observe aussi la présence de raies (386-388 nm) dues aux fragments CN issus des espèces présentes initialement dans le matériau, dont l'importance est prépondérante par rapport aux raies du pigment (émission

rovibrationnelle). Pour un second spectre acquis au même endroit, la couche de vernis a été franchie et le spectre fait apparaître clairement les raies du pigment, à base de plomb (357,3 nm, 363,9 nm, 367,1 nm, 368,35 nm, 373,9 nm, 401,9 nm et 405,7 nm) et d'étain (380,1 nm), ce qui permet d'identifier le jaune de plomb-étain (Pb_2SnO_4).

Pour illustrer la capacité de la technique LIBS à effectuer une analyse stratigraphique, utile pour les objets polychromes ou dorés, une statuette dorée de provenance asiatique du début du siècle a été analysée. En observant l'évolution des raies d'émission de quelques éléments caractéristiques en fonction du nombre de tirs (figure 4), les premiers spectres indiquent clairement la présence d'or en surface. Puis en répétant les tirs, les contributions du cuivre et du zinc augmentent fortement en profondeur, permettant de mettre à jour le laiton comme matériau composant la statuette. On note la présence de traces de mercure au niveau de la dorure (entre le 3^e et le 8^e tir), ce qui permet de caractériser la technique de dorure employée : ici, une dorure au mercure. Ce procédé consiste à appliquer sur le support un amalgame liquide, l'or ayant la particularité de se dissoudre dans le mercure. On chauffe ensuite l'objet, ce qui a pour effet de sublimer le mercure qui s'évapore, laissant l'or seul au fond

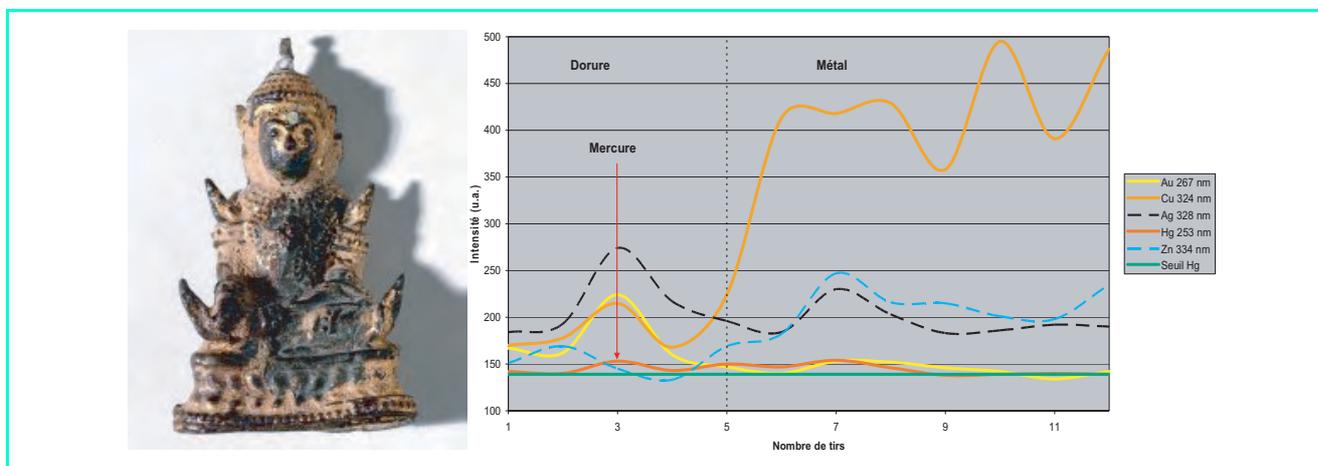


Figure 4 - Statuette dorée (© LRMH/D. Bouchardon) – Évolution de l'intensité des raies d'éléments caractéristiques (Ag, Au, Hg, Cu, Zn) en fonction du nombre de tirs.

des moindres détails du support. D'autre part, on récupère l'information sur l'alliage employé pour cette dorure, composé d'or, d'argent, mais aussi de cuivre, que l'on retrouve ensuite dans le laiton.

La technique LIBS constitue une technique d'analyse élémentaire multi-éléments rapide et capable d'effectuer des études stratigraphiques. Néanmoins, les résultats obtenus par LIBS acquièrent un intérêt supplémentaire lorsqu'ils sont confrontés à d'autres techniques d'analyse, pour une caractérisation plus complète de l'échantillon étudié. Dans ce cadre, le couplage avec la spectroscopie Raman permettrait d'obtenir des informations de type moléculaire en plus des informations de type élémentaire apportées par la LIBS : le spectre Raman est souvent considéré comme l'« empreinte digitale » d'une molécule.

Pour évaluer la complémentarité de la LIBS et de la spectroscopie Raman, un échantillon test de bleu outremer ($\text{Na}_{8-10}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_{2-4}$) préparé « a fresco »⁽¹⁾ a été analysé. La préparation à fresque implique que le pigment a été délayé dans de la chaux $\text{Ca}(\text{OH})_2$, qui réagit avec le dioxyde de carbone de l'air pour donner de la calcite CaCO_3 . Les grains de pigment sont alors « piégés » dans la matrice de calcite, ce qui donne une bonne résistance mécanique aux couches picturales. Une analyse LIBS est préalablement menée sur l'échantillon (figure 5) : la portion de spectre présentée comporte des raies caractéristiques de l'aluminium (308,2 nm et 309,3 nm) et du silicium (288,2 nm) contenus dans le pigment. Le calcium (315,9 nm et 317,9 nm) est issu de la calcite. Le magnésium (279,5 nm, 280,3 nm et 285,2 nm) provient d'impuretés (dolomite, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) dans la préparation de la chaux. La spectroscopie Raman a ensuite été utilisée pour acquérir un spectre à la surface de cet échantillon et au fond du cratère induit par la LIBS. Les résultats montrent que le spectre Raman au fond du cratère est similaire à celui de la surface. Ce pigment est donc suffisamment préservé par l'analyse LIBS pour rendre possible une analyse stratigraphique couplée Raman-LIBS (figure 5).

Les perspectives de développements de la LIBS pour le patrimoine culturel

La faisabilité de l'application de la technique LIBS aux objets polychromes et aux peintures du patrimoine culturel a été démontrée à travers de nombreux exemples. La technique permet d'identifier les pigments utilisés sur différents supports (peintures de chevalet, statues ou éléments d'architecture polychromes, céramiques peintes) et d'effectuer des suivis de nettoyage laser ou des études stratigraphiques. Associée à la spectroscopie Raman, elle peut rendre compte de façon plus complète des matériaux, y compris en termes de stratigraphie. L'apport essentiel de la LIBS se situera néanmoins sur le terrain, en permettant des gains de temps et une meilleure préservation de l'œuvre par la limitation des prélèvements. Bien entendu, elle pourra être couplée à d'autres techniques comme la spectroscopie Raman ou la fluorescence X (XRF), en offrant de nouveaux avantages pour l'analyse des œuvres peintes, par sa capacité à détecter des éléments chimiques plus légers qu'en XRF.

La portabilité de la technique devra se traduire par une réduction de l'encombrement spatial de l'instrumentation et

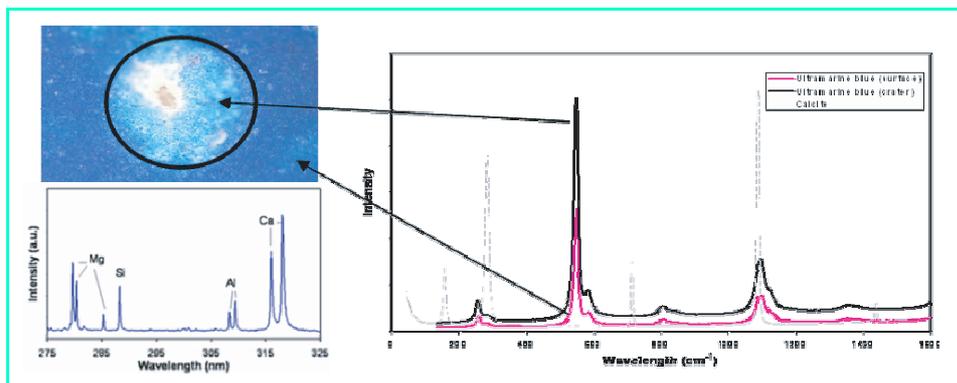


Figure 5 - Vue du cratère LIBS après analyse. En dessous : spectre LIBS de l'outremer (275-325 nm). À droite : spectres Raman acquis dans le cratère (noir) et à la surface (violet), le spectre de la calcite est en trait discontinu.

de son poids, et un conditionnement qui assure sa robustesse. L'instrument dans son ensemble (alimentation électrique du laser, spectromètres et détecteurs) doit être au moins transportable. Cette portabilité doit s'accompagner d'une maîtrise des effets induits par l'analyse sur l'œuvre d'art : cratères et décolorations périphériques éventuelles, dues au dépôt de matière vaporisée, doivent être minimisés, tout en obtenant un signal analytique exploitable, pour que l'application de la technique aux objets du patrimoine soit acceptable. Ceci implique que la taille d'interaction entre le laser et l'échantillon soit correctement maîtrisée (50 μm), et que l'origine des décolorations pouvant se produire autour du cratère soit comprise [13].

Les matériaux du patrimoine ne se résument pas uniquement aux peintures et aux objets polychromes : la pierre, le métal, le verre ou la céramique comptent également parmi les matériaux répandus dans les œuvres et monuments historiques. Pour élargir le champ de ses applications, un aspect important de la LIBS concernera le développement de méthodes de quantification fiables. Cette étape sera indispensable pour l'analyse de la composition d'alliages inconnus, de verres, ou tout autre matériau complexe pour lequel on ne peut présumer de sa composition.

Les nombreux avantages de la LIBS ne demandent maintenant qu'à s'exprimer en conditions de terrain pour que cette technique soit pleinement appréciée par les spécialistes du patrimoine et acquière une pleine maturité instrumentale.

Note et références

- (1) « a fresco » (pour techniques à fresque) : pigments dilués dans l'eau directement appliqués sur enduit frais.
- [1] Miziolek A.W., Pallechi V., Schechter I., *Laser-induced Breakdown Spectroscopy (LIBS): Fundamentals and Applications*, Cambridge University Press, 2006.
- [2] Radziemski L.J., Cremers D.A., *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, John Wiley and Sons, 2006.
- [3] Anglos D., Couris S., Fotakis C., Laser diagnostics of painted artworks: LIBS in pigment identification, *Appl. Spectrosc.*, 1997, 51, p. 1025.
- [4] Burgio L., Melessanaki K., Doulgeridis M., Clark R.J.H., Anglos D., Pigment identification in paintings employing laser induced breakdown spectroscopy and Raman microscopy, *Spectrochim. Acta Part B*, 2001, 56, p. 905.
- [5] Anglos D., Balas C., Fotakis C., Laser spectroscopic and optical imaging techniques in chemical and structural diagnostics of painted artwork, *Am. Lab.*, 1999, 31, p. 60.
- [6] Lazic V., Colao F., Fantoni R., Palucci A., Spizzichino V., Borgia I., Brunetti B.G., Sgamellotti A., Characterisation of lustre and pigment composition in ancient pottery by laser induced fluorescence and breakdown spectroscopy, *J. Cult. Herit.*, 2003, 4(suppl. 1), p. 303s.

- [7] Tornari V., Zafirooulos V., Bonarou A., Vainos N.A., Fotakis C., Modern technology in artwork conservation: a laser based approach for process control and evaluation, *Opt. Lasers Eng.*, **2000**, *34*, p. 309.
- [8] Castillejo M., Martín M., Oujja M., Rebollar E., Domingo C., García-Ramos J.V., Sánchez-Cortés S., Effect of wavelength on the laser cleaning of polychromes on wood, *J. Cult. Herit.*, **2003**, *4*, p. 243.
- [9] Castillejo M., Martín M., Silva D., Stratoudaki T., Anglos D., Burgio L., Clark R.J.H., Analysis of pigments in polychromes by use of laser induced breakdown spectroscopy and Raman microscopy, *J. Mol. Struct.*, **2000**, *550-551*, p. 191.
- [10] Golovlev V.V., Gresalfi M.J., Miller J.C., Anglos D., Melesanaki K., Zafirooulos V., Romer G., Messier P., Laser characterisation and cleaning of 19th century daguerreotypes II, *J. Cult. Herit.*, **2003**, *4*(suppl. 1), p. 134s.
- [11] Detalle V., Bruder R., Glorieux Q., Guillaume J., Utilisation de la technique LIBS au patrimoine : mythe ou réalité ?, *1^{ères} Journées LIBS 2006 CEA-PLANI*, CEA Saclay, 13-14 juin **2006**.
(www-plani.cea.fr/home/liblocal/images/Site%20PLANI%20Version%202/JournéesLIBS/CR_journeesLIBS/exposes-diapo/Detalle-LRMH.pdf).
- [12] Detalle V., Guillaume J., Laval E., Fariaut F., Bruder R., Glorieux Q., Texier A., Can LIBS play a role in cultural heritage conservation? Comparison LIBS/Portable XRF, *LIBS 2006 - 4th International conference on laser induced plasma spectroscopy and applications*, Montréal, 5-8 sept. **2006**.
- [13] Bruder R., L'Hermite D., Semerok A., Barbalat M., Detalle V., Study on near-crater degradations in LIBS wall paintings analysis, *LIBS 2006 - 4th International conference on laser induced plasma spectroscopy and applications*, Montréal, 5-8 sept. **2006**.



V. Detalle



R. Bruder



A. Semerok

Vincent Detalle (auteur correspondant) est ingénieur de recherche et **Quentin Glorieux** est stagiaire Sup'Optique au Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques¹.

Romain Bruder est doctorant et **Daniel L'Hermite** est ingénieur de recherche au Laboratoire de réactivité des surfaces et des interfaces, CEA Saclay, DPC/SCP/LRSI².

Alexandre Semerok est ingénieur de recherche au Laboratoire Interaction laser-matière, CEA Saclay³.



Q. Glorieux



D. L'Hermite

- 1 LRMH, 29 rue de Paris, 77420 Champs-sur-Marne. Courriel : vincent.detalle@culture.gouv.fr
- 2 DPC/SCP/LRSI, CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette. Courriels : romain.bruder@cea.fr, daniel.lhermite@cea.fr
- 3 DPC/SCP/LILM, CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette. Courriel : alexandre.semerok@cea.fr



Nouveautés EDP Sciences



Chemogénomique

Des petites molécules pour explorer le vivant

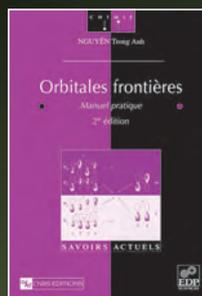
L. Lafanechère, E. Maréchal et S. Roy

La recherche en biologie et en chimie connaît une mutation sans précédent qui se traduit par l'adoption de techniques massivement parallèles et automatisées, dans des domaines tels que le séquençage de génomes, l'utilisation des puces à ADN et la chimie combinatoire.

Cet ouvrage est destiné à un public large de biologistes, chimistes, pharmaciens, informaticiens.

Il concerne les chercheurs, universitaires, ingénieurs impliqués dans les essais biologiques, le criblage et les chimiothèques.

- Collection Grenoble Sciences
- Septembre 2007 • ISBN 978-2-7598-0005-6 • 268 pages • 29 €



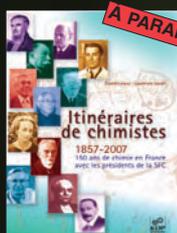
Orbitales frontières

Manuel pratique - 2^e édition

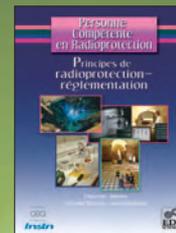
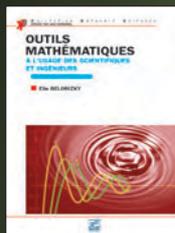
Nguyên Trong Anh

Cet ouvrage, profondément remanié après une 1^{re} édition maintenant épuisée, traite de la méthode des perturbations ; celle-ci permet, par son approximation des Orbitales Frontières, de résoudre des problèmes de réactivité et de structure rencontrés en chimie. Cette nouvelle édition, tout aussi accessible au non-théoricien que la précédente, s'adresse à l'étudiant en master, et à toute personne intéressée par les mécanismes.

- Collection Savoirs Actuels
- Avril 2007 • ISBN 978-2-86883-879-7 • 304 pages • 32 €



A PARAÎTRE



www.edpsciences.org

Le synchrotron

Un outil polyvalent pour l'étude chimique des matériaux du patrimoine

Loïc Bertrand, Solenn Reguer et Jean Doucet

Résumé Hétérogénéité, complexité, diversité, rareté sont les mots-clés qui caractérisent en premier lieu les matériaux du patrimoine. Pour mieux comprendre ces matériaux complexes, tenter de limiter la dégradation d'objets, œuvres et monuments, les laboratoires du patrimoine ont de plus en plus recours aux méthodes microfaisceau. Parmi les sources disponibles, les synchrotrons permettent l'accès aux méthodes de spectroscopie et structurales dans des conditions inégalables en laboratoire, notamment lorsqu'il s'agit de cartographier les propriétés des matériaux à l'échelle du micromètre, voire du nanomètre. Le développement des méthodes synchrotron intéressent donc l'ensemble des sciences des matériaux du patrimoine.

Mots-clés **Synchrotron, photonique, patrimoine, archéologie.**

Abstract **Synchrotron: a versatile tool for the chemical study of heritage materials**
Heterogeneity, complexity, diversity, scarcity are the keywords that best characterise cultural heritage materials. To gain a better understanding of these complex materials, to try to limit the degradation of objects, works and monuments, heritage laboratories have more and more recourse to microbeam methods. Among the available sources, synchrotrons give access to spectroscopy and structural methods with matchless performances compared to laboratory setups, in particular to image the properties of materials at a micrometer or even nanometer scale. The development of synchrotron techniques is therefore of particular significance for the whole field of heritage material science.

Keywords **Synchrotron, photonics, heritage, archaeology.**

Les matériaux du patrimoine, hétérogènes et complexes, requièrent une analyse de pointe

Les recherches sur les objets archéologiques, les œuvres d'art et les monuments historiques requièrent la mise en œuvre de stratégies analytiques spécifiques des matériaux qui les constituent [1-2]. Ainsi, les analyses physico-chimiques fournissent des informations essentielles concernant la morphologie, la composition et la structure des matériaux étudiés. Ces données, mises en parallèle avec l'étude des sources écrites anciennes ou encore le style des objets révélant le contexte historique, aident à préciser la nature, l'origine des matières premières, ou encore à déchiffrer un système technique d'élaboration ou de transformation des objets. De plus, confrontées aux conditions de conservation ou d'enfouissement, les analyses physico-chimiques permettent de mieux appréhender les processus d'altération ou de mettre en évidence les multiples interventions dont une œuvre a fait l'objet, afin de procéder à un choix éclairé des méthodes de conservation, voire des objets mêmes à préserver.

Cependant, les objets du patrimoine présentent de vrais défis analytiques. Souvent formés et transformés manuellement à partir d'ingrédients naturels, ils peuvent être fortement altérés. De ce fait, la physico-chimie des assemblages composites considérés est particulièrement complexe : des composés organiques, minéraux, ainsi que les produits d'altération et/ou d'interaction sont intimement mélangés. Dans des cas aussi différents que la surface d'un objet métallique corrodé ou les couches picturales d'une œuvre de

chevalet, l'hétérogénéité est présente à différentes échelles, parfois sur plus de sept ordres de grandeur, du macrométrique au nanométrique. À l'instar des matériaux des sciences de l'environnement ou de la terre, obtenir une information chimique et structurale statistiquement représentative aux échelles pertinentes d'hétérogénéité est néanmoins un prérequis indispensable à leur compréhension. Ainsi, l'étude des grains minéraux, des inclusions, surfaces et interfaces, fissures, défauts de microstructure, des agencements supramoléculaires formés par les tissus fibrillaires revêt une importance particulière, dans une gamme dite mésoscopique (échelle intermédiaire entre l'échelle macroscopique, accessible à l'œil nu, et l'échelle nanométrique, celle des environnements atomiques).

Cette complexité des matériaux étudiés suggère l'utilisation combinée de différentes méthodes d'investigation. Pour ce faire, des techniques analytiques classiques sont employées afin d'appréhender la composition, la structure et la morphologie. En complément des méthodes de microscopie (optique, électronique), des méthodes photoniques résolution entre 50 μm et 1 mm sont employées en laboratoire : fluorescence X, diffraction X et microscopie infrarouge.

Cependant, du fait de la grande hétérogénéité des matériaux considérés, l'accès à l'échelle du micromètre apporte des informations détaillées essentielles, notamment sur l'organisation et les propriétés chimiques des composés. En ajoutant la résolution spatiale aux techniques classiques, le développement de microfaisceaux (faisceaux d'ions, rayonnement synchrotron ou microsonde électronique) permet aujourd'hui des avancées majeures en sciences des matériaux du patrimoine.

Encadré 1

Le synchrotron SOLEIL

Localisé sur le plateau de Saclay, SOLEIL est la nouvelle source de rayonnement synchrotron en France. Son ouverture aux utilisateurs est prévue fin 2007-début 2008. Le rayonnement synchrotron résulte de l'accélération de particules relativistes (électrons à 2,75 GeV) circulant dans un « anneau de stockage » (352 m de circonférence). L'anneau de SOLEIL abrite quarante-trois emplacements pouvant accepter des lignes de lumière, vingt-cinq lignes étant construites pendant la période de démarrage 2007-2009. Une dizaine de lignes de faisceau de SOLEIL sont plus particulièrement concernées par les thématiques du patrimoine, avec une demande concentrée auprès des lignes d'imagerie dans les domaines X et infrarouge.



Dans ce contexte, le rayonnement synchrotron apporte des spécificités notables [3-5] telles que la faible divergence intrinsèque de son émission (pour un synchrotron de troisième génération, comme le synchrotron SOLEIL, voir *encadré 1*). S'ajoutent à cela les récents développements en matière d'optique des rayons X (voir *encadré 2*) qui permettent la construction de lignes de lumière microfaisceau d'une forte brillance, avec un flux jusqu'à 10^{10} fois plus intense qu'un générateur de rayons X de laboratoire (anode tournante) au niveau de l'échantillon. De plus, la polarisation linéaire du rayonnement synchrotron permet de réduire le bruit de fond et, de ce fait, améliore nettement les limites de détection. Or, de basses limites de détection sont nécessaires pour révéler les éléments traces qui, malgré leur présence en faible teneur, ont une grande importance comme catalyseur des processus d'altération, comme marqueurs de provenance ou des procédés d'élaboration.

Le spectre du rayonnement synchrotron s'étend continûment depuis l'infrarouge lointain (10^{-4} eV) jusqu'aux rayons X durs (100 keV) (voir *figure page suivante*). L'utilisation de monochromateurs autorise la sélection très précise de l'énergie de l'analyse. La source synchrotron se comporte en quelque sorte comme un laser, continûment accordable depuis l'infrarouge jusqu'aux rayons X, rendant possible l'accès à la quasi intégralité des méthodes spectroscopiques et structurales sur cette gamme énergétique (voir ci-après). Les méthodes d'analyse sous rayonnement synchrotron viennent ainsi répondre à des questions spécifiques avec une résolution plus fine en imagerie, des données quantitatives et/ou une sélectivité chimique précise.

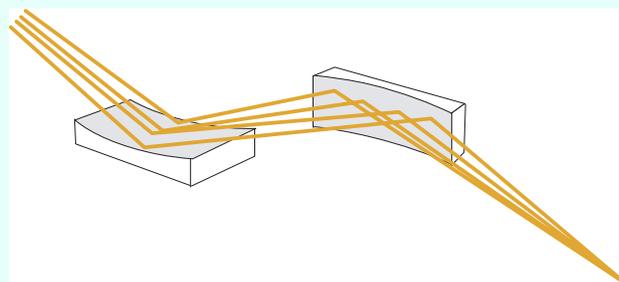
Enfin, il faut noter que dans le cadre d'études d'objets rares ou précieux, le prélèvement d'échantillon est extrêmement limité, voire prohibé, et le caractère non destructif de l'analyse constitue un pré-requis. À ce stade, les analyses

Encadré 2

Techniques de focalisation sur les lignes d'imagerie X

Différents systèmes optiques sont conçus pour délivrer un flux intense de photons X avec un diamètre de faisceau entre 10 micromètres et 100 nanomètres sur l'échantillon. Ainsi, les capillaires et polycapillaires guident les rayons X par réflexion totale, tandis que les optiques focalisantes de type Bragg-Fresnel, gravées sur des miroirs interférentiels multicouches adaptés aux domaines X et X-UV, combinent les propriétés de réflexion des multicouches et de focalisation des réseaux de Fresnel.

Sur la ligne DIFFABS, le mode microfaisceau sera obtenu par une optique secondaire focalisante constituée de deux miroirs successifs croisés et courbes, dits en géométrie Kirkpatrick-Baez (KB), réduisant le faisceau X à environ $14 \times 11 \mu\text{m}^2$ au niveau de l'échantillon, avec un flux estimé à 10^{10} - 10^{11} ph.s⁻¹.



Principe du système en géométrie KB : microfaisceau de DIFFABS.

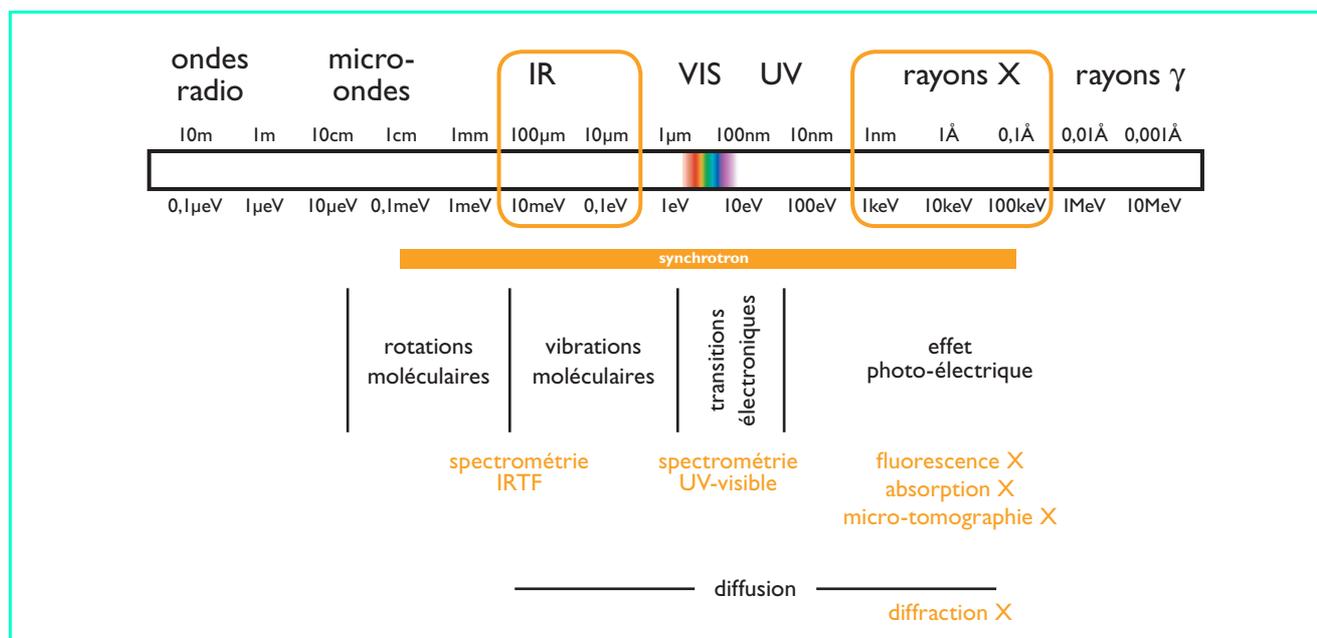


Figure – Gamme spectrale accessible sur synchrotron et principales méthodes d'analyse des matériaux anciens.

photoniques, sur source synchrotron ou au laboratoire, fondées sur l'interaction rayonnement électromagnétique/matière, sont d'un intérêt majeur. De plus, la qualité des données, grâce au flux important fourni par les lignes microfaisceaux, autorise des acquisitions rapides et sur de tout petits microprélèvements.

Les techniques de micro-imagerie : méthodes synchrotron de choix pour les problématiques liées au patrimoine

La gamme des énergies accessibles sur synchrotron permet d'y collecter en imagerie des informations sur la composition élémentaire (rayons X et UV), la chimie à l'échelle locale (rayons X, infrarouge), la structure, la texture et la topographie des matériaux (rayons X). On entend ici par imagerie le fait de collecter une information de manière discrétisée spatialement, en 2D ou 3D, soit en balayant l'échantillon (imagerie de balayage), soit, à l'image de ce qui se fait en radiographie, en éclairant une large zone de l'échantillon (imagerie de champ plein). Diminuer la taille du faisceau contribue à réduire la complexité de l'analyse d'un matériau hétérogène, le nombre d'espèces contribuant à chaque spectre tendant lui-même à décroître.

Nous nous limiterons ici à la description des méthodes les plus fréquemment mises en œuvre pour les sciences des matériaux du patrimoine (voir également le *tableau*). Nous invitons le lecteur à se référer aux revues plus générales sur les techniques photoniques pour des informations com-

plémentaires [4]. Notons enfin que, quoique moins utilisé par les équipes étudiant les matériaux du patrimoine, le mode dit macrofaisceau permet de travailler avec un spot de l'ordre de la centaine de micromètres de diamètre.

Méthodes reposant sur l'excitation des modes vibrationnels moléculaires

- **La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier** est employée principalement pour imager la localisation spatiale de composés organiques, plus rarement minéraux (oxydes, etc.), à partir de leurs bandes d'absorption caractéristiques. Cette technique se pratique en laboratoire, avec une source classique type *Globar*, mais son faible flux n'autorise pas raisonnablement la cartographie d'échantillons à une résolution inférieure à 10-20 μm . Avec une brillance 10^4 à 10^5 fois plus élevée, le synchrotron permet de travailler en

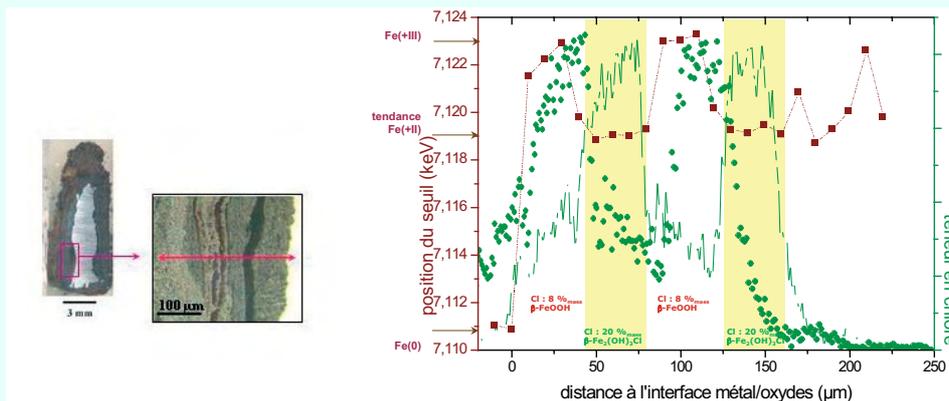
Tableau récapitulatif des techniques synchrotron évoquées.

Processus	Intitulé de la technique	Acronyme anglais	Informations obtenues
Photo-excitation	Fluorescence des rayons X	XRF	Composition élémentaire
	Spectroscopie d'absorption des rayons X <ul style="list-style-type: none"> • absorption X au voisinage du seuil • structure fine de l'absorption X 	XAS XANES EXAFS	Ordre local Structure électronique
	Micro-tomographie X	μCT	Densité électronique
Diffusion élastique	Diffraction des rayons X	XRD	Structure Texture
	Diffusion des rayons X aux petits angles	SAXS	Ordre à moyenne et grande distances
Diffusion - photo-excitation	Structure fine en diffraction anormale	DAFS	Corrélation entre structure et ordre local
Vibrations moléculaires	Spectro-microscopie infrarouge	μFTIR	Signature chimique

Encadré 3

Caractérisation d'objets archéologiques ferreux par la combinaison de méthodes synchrotron microfaisceau

Sur le mobilier métallique ferreux provenant de fouilles archéologiques, des phénomènes d'altération avec cinétiques de corrosion accélérées se développent du fait de la présence de phases chlorées [21]. Afin de les identifier précisément, des investigations à travers les couches d'altération sur les coupes transverses d'échantillons archéologiques ont été réalisées par μ XANES (au seuil K du fer et du chlore) sur la ligne ID21 de l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble) [22]. Par cette méthode, deux phases cristallisées principales contenant du chlore ont été identifiées : l'akaganéite β -FeOOH:Cl (valence +III, où le chlore est inséré dans des canaux de la structure cristalline) et l'hydroxychlorure ferreux β -Fe₂(OH)₃Cl (valence +II) dans des zones contenant respectivement 8 et 20 % massiques. La variation de l'énergie du seuil d'absorption est évaluée pour chaque spectre μ XANES acquis au seuil du fer, montrant une tendance quant au degré d'oxydation du composé (alternance +II/+III). De plus, ces analyses structurales sont corrélées à la teneur en chlore, évaluée par microfluorescence X sur le même profil. Ces résultats sont fondamentaux pour la description des systèmes de corrosion et permettent donc de mieux appréhender les processus d'altération du fer dans les sols.



Corrélation entre teneur en chlore et degré d'oxydation du fer le long d'un profil mesuré dans la stratigraphie d'une couche de corrosion.

microscopie à la limite de diffraction (typiquement 3 à 5 μ m dans l'infrarouge moyen), avec des temps d'acquisition de l'ordre de la minute par point en transmission [6-7].

Méthodes reposant sur un processus de photo-excitation

- **La fluorescence de rayons X** conduit à la détermination de la composition élémentaire d'un échantillon et au dosage des éléments majeurs, mineurs et traces qui le constituent. Les méthodes d'analyse élémentaire sont extrêmement employées pour l'étude des matériaux du patrimoine (AAN, ICP-MS/AES, MEB-EDX, PIXE)⁽¹⁾, les caractéristiques principales des méthodes utilisant les rayons X étant la possibilité de cartographier en 2D (voire en 3D), leur non-destructivité et la simplicité relative de préparation des échantillons. En variant l'énergie de la radiation incidente, il est possible d'optimiser les limites de détection, par exemple en choisissant une énergie sous le seuil d'absorption d'un élément dont le bruit de fond dégraderait fortement le rapport signal sur bruit. À titre indicatif, ces limites sont généralement de l'ordre de 0,1 à 1 ppm pour les métaux de transition dans les matrices minérales, dix fois plus petites dans les matrices organiques [8]. Néanmoins, les éléments plus légers que le sodium ne sont pas observables dans les conditions expérimentales classiques. Différents constituants pouvant avoir des compositions similaires, les analyses élémentaires par fluorescence X sont souvent couplées avec des observations par diffraction ou absorption X.

- **La spectroscopie d'absorption des rayons X** donne accès, par l'étude de la structure fine du coefficient

d'absorption au voisinage du seuil d'absorption (K, L, parfois M) d'un élément donné (pré-seuil et modulations au-delà du seuil), à l'environnement chimique local de l'atome sondé. Les structures au voisinage du seuil (XANES) contiennent des informations sur l'ordre local autour de l'atome absorbé et sur sa structure électronique, et par là même sur la symétrie (coordination, valence) du site. Une approche semi-empirique, par comparaison aux spectres XANES de composés de référence, est généralement employée pour les matériaux du patrimoine. Lorsque le nombre d'espèces présentes est limité, et en faisant usage de précautions, il est possible de cartographier la distribution des différentes espèces chimiques présentes (ou de leur état d'oxydation), y compris de manière quantitative (encadré 3). Plus loin du seuil, les structures EXAFS renseignent sur les distances inter-atomiques locales, la coordinance et le degré de désordre de ces liaisons. Insistons ici sur le fait que toutes les espèces, qu'elles soient cristallisées ou non, contribuent au signal d'absorption.

Techniques reposant sur un processus de diffusion élastique des photons

- **La diffraction de rayons X** est principalement employée, pour les sciences du patrimoine, en vue d'identifier les différents constituants cristallins d'un échantillon (poudre, coupe mince, échantillon massif) avec une limite de détection généralement de l'ordre de quelques % massiques. Cette identification consiste à comparer le diagramme de l'échantillon inconnu à ceux des matériaux de référence répertoriés (comme la base de données ICDD, de l'International Centre for Diffraction Data). Pour le patrimoine,

cette technique est généralement employée en mode microfaisceau afin de cartographier la distribution des composés cristallins à l'échelle de 1 à 10 micromètres, voire submicronique : mise en évidence des différentes phases, de leur répartition et corrélations. Une analyse plus poussée des diagrammes permet d'accéder à la taille des domaines cristallins, à la texture (orientation préférentielle des cristallites), aux défauts de structure cristalline, et peut ainsi révéler des traitements thermiques ou mécaniques (cuisson, martelage...) [9].

Comme avec la diffraction X de laboratoire, il est possible de travailler à l'échelle macroscopique, notamment sur des poudres broyées. La monochromaticité très poussée, accessible sous rayonnement synchrotron, améliore la résolution angulaire des diagrammes, tout en permettant des acquisitions extrêmement rapides en raison de la brillance du faisceau (quelques secondes sur synchrotron, plusieurs heures en laboratoire). La méthode de Rietveld est utilisée pour obtenir une quantification des différentes phases en présence, par l'intermédiaire de l'affinement de la structure cristalline à l'échelle atomique. Très complémentaire d'autres méthodes en plein développement pour le patrimoine (spectrométrie Raman), la diffraction X est restreinte aux échantillons organisés. Les phases partiellement cristallisées ou amorphes (verres, biomatériaux, etc.) nécessitent d'autres approches analytiques comme l'absorption X ou la diffusion aux petits angles.

• **La diffusion de rayons X aux petits angles** est principalement employée pour étudier la structure de matériaux imparfaitement cristallisés, déterminer l'organisation supramoléculaire de matériaux fibrillaires ou déterminer la distribution des pores dans un échantillon. En ce qui concerne les fibres anciennes (protéines, cellulose... dans les textiles, parchemins, papiers anciens et restes d'origine humaine), cette technique peut être appliquée au matériau massif au sein duquel on étudie par exemple des variations d'orientation des fibres, à une fibre isolée, voire pour déterminer les variations d'organisation à l'intérieur d'une seule fibre.

Les développements propres aux installations synchrotron de troisième génération permettent de combiner ces différentes méthodes sur une même ligne de lumière. L'intérêt de telles stations expérimentales est de garantir que les mesures sont effectuées au même point de l'échantillon et dans des conditions physico-chimiques totalement identiques. C'est le cas des lignes LUCIA, DIFFABS, MICROSCOPIUM... du synchrotron SOLEIL. Ce point est essentiel notamment pour établir des corrélations entre les informations fournies par les différents types d'analyses et mieux comprendre l'hétérogénéité multi-échelles des matériaux du patrimoine. À titre d'exemple, la ligne DIFFABS (DIFFraction/ ABSorption des rayons X) permet le couplage séquentiel ou simultané de la fluorescence, de la diffraction et de l'absorption des rayons X pour des investigations structurales et/ou élémentaires dans le domaine en énergie de 3 à 23 keV (X durs).

Les rayons X les plus énergétiques, *a fortiori* les rayons gamma, peuvent traverser des objets massifs (sculptures, squelettes, tableaux, etc.). Il faut ainsi atteindre une énergie de 50 keV pour que 20 % des photons incidents traversent une plaque de 1 mm de fer. Les rayons X durs sont fréquemment employés par les laboratoires du patrimoine pour mettre en évidence les variations de densité des matériaux,

traduisant des différences de composition, sur un plan de projection (radiographie) ou en 3D (tomographie). Ces méthodes, reposant sur l'interaction entre un faisceau large et l'objet étudié, sont dites de champ plein. La microtomographie de rayons X synchrotron permet ainsi d'imager l'organisation tridimensionnelle interne de matériaux complexes à une résolution pouvant être inférieure à 500 nm. Certaines spécificités du rayonnement synchrotron (monochromaticité, très forte intensité, faisceau quasi parallèle et cohérence) sont particulièrement adaptées à l'étude d'échantillons difficiles à imager par des équipements de laboratoire ou de type « scanner médical ». En particulier, l'effet de « durcissement de faisceau » dû à la polychromaticité des sources de rayons X de laboratoire est supprimé et l'étude de matériaux de densité relativement homogène peut être fortement facilitée en mode « contraste de phase » qui augmente considérablement le contraste aux interfaces du matériau [5, 10]. Enfin, en travaillant de part et d'autre du seuil d'absorption d'un élément donné, il est possible d'isoler la contribution spécifique de l'élément choisi. Des sources synchrotron comme l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble) s'intéressent actuellement au développement de ces techniques pour la paléontologie.

Des myriades d'applications pour l'étude des matériaux du patrimoine

Les laboratoires du domaine du patrimoine culturel et de l'archéologie ont réellement commencé à exploiter le rayonnement synchrotron pour l'étude de leurs échantillons il y a une dizaine d'années, avec aujourd'hui près de 300 publications répertoriées [11]. Nous proposons ici quelques exemples d'applications et invitons le lecteur à se reporter aux références indiquées, ainsi qu'aux autres articles de ce numéro, pour les remettre en contexte.

Histoire de l'art et des techniques

La stratigraphie des pigments, liants, produits siccatifs, vernis constitutifs des couches de peintures de chevalet ou murales peut être étudiée en bénéficiant de la résolution spatiale à laquelle donne accès l'instrument synchrotron. La résolution souhaitée, qui doit être significativement inférieure à l'épaisseur des couches picturales étudiées, est typiquement de quelques micromètres. De telles études permettent de confirmer la nature des produits utilisés, d'identifier, voire de tenter de reproduire les processus de fabrication des pigments, de situer une œuvre dans une chronologie relative à partir des évolutions de l'emploi des techniques, de situer une œuvre dans le contexte d'un atelier [12].

Conservation et compréhension des phénomènes d'altération

Les exemples sont extrêmement diversifiés. Le couplage de méthodes de microfluorescence X et micro-absorption X a permis d'identifier les processus menant à la dégradation de bois gorgés d'eau provenant d'une épave maritime du XVI^e siècle. Ces travaux ont abouti à l'optimisation de méthodes de traitement qui ont depuis été appliquées à des navires entiers [13]. Un autre exemple concerne les métaux, où les techniques structurales de microdiffraction et micro-absorption des rayons X sont combinées pour identifier les produits de corrosion afin de mieux appréhender les processus d'altération du fer (*encadré 3*). La diffusion des rayons X

aux petits angles a permis d'évaluer l'état de parchemins après « nettoyage » de leur surface par traitement laser. Ces travaux ont permis de déterminer une dose limite à partir de laquelle une dégradation irréversible du matériau se produit lors de ce processus de nettoyage [14].

Archéologie

L'analyse synchrotron de pigments préhistoriques à base de manganèse employés dans la grotte de Lascaux (Dordogne) nous renseigne sur les traitements (chauffage) utilisés dans leur préparation [15]. Les méthodes de micro-analyse synchrotron d'objets archéologiques ferreux permettent de clarifier la chaîne opératoire impliquée dans leur production et de suivre la diffusion des techniques métallurgiques en Europe [16-17].

Paléontologie

La microtomographie de rayons X sur synchrotron permet d'accéder à l'organisation tridimensionnelle interne d'échantillons sans avoir à les sectionner. Ces méthodes en plein essor ont été appliquées récemment à l'étude de mâchoires d'hominidés afin de déterminer avec précision les paramètres géométriques des dents. Ceux-ci permettent par la suite de contribuer à leur classement phylogénétique et à l'étude de l'évolution des espèces [18]. Des travaux récents se sont également attachés à l'étude d'embryons fossiles [19].

Optimisation de matériaux résistants à l'altération

Elle est réalisée à partir d'analogues archéologiques, matériaux que nous proposons ici d'appeler archéo-mimétiques. L'étude d'échantillons archéologiques, et notamment des cas de conservation atypiques, nous permet d'envisager la mise au point d'alliages métalliques, de verres, de céramiques et de textiles plus aptes à résister à certains types d'altération à long terme.

Perspectives

Les analyses de matériaux du patrimoine peuvent porter tant sur des microprélèvements que sur des objets entiers, tant sur des échantillons anciens que sur des modèles (par exemple échantillons vieillis artificiellement ou poudres synthétiques). Ces choix influencent notablement la stratégie analytique. Ainsi, sur une ligne de lumière synchrotron, des dispositifs expérimentaux spécifiques peuvent être envisagés, concernant notamment le choix de l'environnement échantillon et/ou des techniques de détection. En effet, la forte intensité du rayonnement synchrotron couplée à des systèmes de détection adaptés (caméras rapides, détecteurs linéaires, détecteur infrarouge 2D) permet de collecter des données expérimentales très rapidement. C'est le cas de la spectroscopie d'absorption des rayons X en mode dispersif (qui donne accès à l'intégralité du spectre d'absorption en quelques secondes), de la tomographie X et de la microdiffraction X. Concernant le suivi des processus d'altération, de consolidation, de stabilisation des objets ou encore de reproduction des procédés d'élaboration, ces techniques permettent d'envisager des investigations *in situ* pour suivre des transformations de phases au cours de la fabrication des matériaux, suivre des cinétiques de diffusion, évaluer l'influence de conditions telles que la température, la

présence de catalyseurs (notamment en solution), le potentiel pH (en cellule électrochimique), etc.

Rappelons également que pour étudier un échantillon hétérogène, le couplage des techniques est un élément-clé du développement des méthodes synchrotron. Comme précisé précédemment, ce couplage, de plus en plus disponible sur les lignes de lumière, devrait intéresser au premier plan les chercheurs du patrimoine. L'ajout de techniques classiques, telles que la spectroscopie Raman, est également en plein développement.

Enfin, si les caractéristiques des sources synchrotron récentes (troisième génération) sont relativement similaires, les thématiques scientifiques diffèrent notablement d'une installation à l'autre. Celles-ci doivent modifier leur organisation afin de faciliter la prise en compte de nouveaux axes. Ainsi, SOLEIL a développé depuis janvier 2004 une structure originale de soutien à la recherche, « l'interface archéologie et patrimoine culturel », qui constitue une première au niveau international [20]. L'interface facilite la mise en place de nouveaux projets de recherche et de caractérisation en informant les utilisateurs, et en adaptant SOLEIL aux besoins spécifiques de la communauté. Les aménagements nécessaires en équipements et infrastructures, concernant les lignes de lumière comme les laboratoires d'analyse complémentaire, seront organisés dans le cadre d'une plate-forme technique au service du patrimoine. Des actions de formation et de soutien à l'analyse des données y sont menées afin de faciliter les activités de recherche et d'analyse de service.

Conclusion

Comme nous venons de le voir, la source synchrotron possède des atouts spécifiques pour l'étude de matériaux aussi complexes et hétérogènes que ceux du patrimoine : la sensibilité des techniques mises en œuvre, la cartographie d'échantillons à petite échelle et la sélectivité chimique. Néanmoins, l'outil synchrotron n'est pas portable, loin s'en faut... même si des sources synchrotron de taille réduite commencent à voir le jour. Son utilisation s'inscrit donc dans un cheminement analytique en complément d'un ensemble de techniques, depuis la microscopie optique jusqu'aux grands instruments, de plus en plus nécessaire aux recherches en sciences du patrimoine.

Remerciements

Les initiatives du synchrotron SOLEIL à destination de la communauté du patrimoine bénéficient du soutien du réseau COST de la Commission européenne, du Conseil régional d'Île-de-France et de la Communauté d'agglomération du Plateau de Saclay.

Les auteurs remercient les scientifiques de l'ensemble des lignes de lumière impliquées, et notamment Dominique Thiaudière et Andrea Somogyi de la ligne DIFFABS du synchrotron SOLEIL.

Note et références

- (1) AAN : analyse par activation neutronique ; ICP-MS/AES pour « inductively coupled plasma mass spectrometry » ; MEB-EDX : spectroscopie de rayons X couplée à la microscopie électronique à balayage ; PIXE : émission de rayons X induite par particule chargée.
- (2) *Non-destructive micro analysis of cultural heritage materials*, volume XLII of *Comprehensive analytical chemistry*, K. Janssens, R.V. Grieken (eds), Elsevier, Amsterdam, 2004.
- (3) Régent M., Guerra M.-F., Reiche I., *Physico-Chimie des Matériaux du Patrimoine Culturel, partie 1*, Techniques de l'Ingénieur, 2006, vol. P5, p. P3780.

- [3] Baruchel J., Hodeau J.-L., Lehmann M.S., Regnard J.-R., Schlenker C., *Neutron and Synchrotron Radiation for Condensed Matter Studies*, vol. 1 et II, Hercules, Les Éditions de Physique & Springer-Verlag, 1993.
- [4] Nenner I., Doucet J., Dexpert H., *Rayonnement Synchrotron et Applications*, Techniques de l'Ingénieur, 1996, vol. P4, p. P2700.
- [5] Bertrand L., Synchrotron imaging for archaeology, art history, conservation and paleontology, *Physical Techniques in the Study of Art, Archaeology and Cultural Heritage*, vol. 2, Elsevier Science, 2007.
- [6] Dumas P., Microanalysis and imaging capabilities of synchrotron infrared microscopy, *J. Phys. IV France*, 2003, 104, p. 359.
- [7] Salvadó N., Butí S., Tobin M.J., Pantos E., Prag J.N.W., Pradell T., Advantages of the use of SR-FT-IR microspectroscopy: applications to cultural heritage, *Anal. Chem.*, 2005, 77, p. 3444.
- [8] Somogyi A., Drakopoulos M., Vincze L., Vekemans B., Camerani C., Janssens K., Snigirev A., Adams F., ID18F: a new micro-X-ray fluorescence end-station at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF): preliminary results, *X-Ray Spectrom.*, 2001, 30, p. 242.
- [9] Sciau P., Goudeau P., Tamura N., Dooryhée E., Micro-scanning X-ray diffraction study of Gallo-Roman *terra sigillata* ceramics, *Appl. Phys. A*, 2006, 83, p. 219.
- [10] Tafforeau P., Boistel R., Boller E., Bravin A., Brunet M., Chaimanee Y., Cloetens P., Feist M., Hoszowska J., Jaeger J.J., Kay R.F., Lazzari V., Marivaux L., Nel A., Nemoz C., Thibault X., Vignaud P., Zabler S., Applications of X-ray synchrotron microtomography for non-destructive 3D studies of paleontological specimens, *Appl. Phys. A*, 2006, 83, p. 195.
- [11] www.synchrotron-soleil.fr/patrimoine
- [12] Salvadó N., Pradell T., Pantos E., Papiz M.Z., Molera J., Seco M., Vendrell-Saz M., Identification of copper-based green pigments in Jaume Huguet's Gothic altarpieces by Fourier transform infrared microspectroscopy and synchrotron radiation X-ray diffraction, *J. Synchrotron Radiat.*, 2002, 9, p. 215.
- [13] Sandström M., Jalilehvand F., Damian E., Fors Y., Gelius U., Jones M., Salomé M., Sulfur accumulation in the timbers of King Henry VIII's warship *Mary Rose*: a pathway in the sulfur cycle of conservation concern, *PNAS*, 2005, 102, p. 14165.
- [14] Kennedy C.J., Vest M., Cooper M., Wess T.J., Laser cleaning of parchment: structural, thermal and biochemical studies into the effect of wavelength and fluence, *Appl. Surf. Sci.*, 2004, 227, p. 151.
- [15] Chalmin E., Vignaud C., Salomon H., Farges F., Susini J., Menu M., Minerals discovered in Palaeolithic black pigments by transmission electron microscopy and micro-X-ray absorption near-edge structure, *Appl. Phys. A*, 2006, 83, p. 213.
- [16] Dillmann P., Populus P., Chevallier P., Fluzin P., Beranger G., Firsov A., Microdiffraction coupled with X-ray fluorescence microprobe. Application in archaeometry, *J. Trace Microprobe Tech.*, 1997, 15, p. 251.
- [17] Dillmann P., Fluzin P., Chevallier P., Determination of ironmaking processes using synchrotron microprobe, *Brit. Archaeol. Rep. Int. Series*, 2002, 1043, p. 327.
- [18] Brunet M., Guy F., Boisserie J.-R., Ibaye A., Lehmann T., Lihoreau F., Louchart A., Schuster M., Tafforeau P., Likius A., Mackaye H., Blondel C., Bocherens H., De Bonis L., Coppens Y., Denis C., Düringer P., Eisenmann V., Flisch A., Geraads D., Lopez-Martinez N., Otero O., Campomanes P., Pilbeam D., Ponce de Léon M., Vignaud P., Viriot L., Zollikofer C., « Toumaï », Miocène supérieur du Tchad, le nouveau doyen du rameau humain, *C.R. Palevol*, 2004, 3, p. 277.
- [19] Donoghue P.C.J., Bengtson S., Dong X.P., Gostling N.J., Hultgren T., Cunningham J.A., Yin C., Yue Z., Peng F., Stambanoni M., Synchrotron X-ray tomographic microscopy of fossil embryos., *Nature*, 2006, 442, p. 680.
- [20] Bertrand L., Vantelon D., Pantos E., Novel interface for cultural heritage at SOLEIL, *Appl. Phys. A*, 2006, 83, p. 225.
- [21] voir dans ce numéro : Dillmann P., Mirambet F., Reguer S., L'Héritier M., Les alliages ferreux archéologiques : de l'élaboration à l'altération. Quelques stratégies analytiques pour les études physico-chimiques, *L'Act. Chim.*, 2007, 312-313, p. 71.
- [22] Réguer S., Dillmann P., Mirambet F., Susini J., Lagarde P., Investigation on Cl corrosion products of iron archaeological artefacts using micro focused synchrotron X-ray absorption spectroscopy, *Appl. Phys. A*, 2006, 83, p. 189.

Loïc Bertrand

est chercheur au synchrotron SOLEIL et responsable de l'interface archéologie et patrimoine du synchrotron SOLEIL*.

Jean Doucet

est directeur de recherche au CNRS (Laboratoire de physique des solides, Orsay) et responsable des applications industrielles et sociétales au synchrotron SOLEIL*.

Solenn Reguer

est post-doctorante sur la ligne DIFFABS du synchrotron SOLEIL*.

* Synchrotron SOLEIL (CNRS/CEA), Saint-Aubin, BP 48, 91192 Gif-sur-Yvette Cedex.

Courriel : loic.bertrand@synchrotron-soleil.fr

Idealp-Pharma is a French company, based in Lyon, and which provides personalized solutions in drug discovery. Founded in the year 2000, Idealp-Pharma is a self funded private company. Idealp-Pharma is a multidisciplinary team of 56 people, mainly chemists, but also medicinal chemists, biologists, cheminformatic, analytical scientists. Idealp-Pharma integrates the different aspects of hit generation, hit to lead, lead optimization process, exploratory preclinical development and strategy in regulatory preclinical development. Idealp-Pharma has won the confidence of many well-known pharma and biotechnology companies. Our multidisciplinary scientist team is responsible for over 20 clinical candidates. Following collaboration with Idealp-Pharma, one of our biotech customers has today 2 products in clinical trials.



IDEALP-PHARMA

Bât. CEI – 66 Bd Niels Bohr – BP 2132 – 69603 Villeurbanne Cedex
www.idealp-pharma.com info@idealp.com

Deux interventions peu connues de Chevreul dans les Beaux-Arts

Josette Fournier

- Résumé** Chevreul, directeur des teintures à la Manufacture des Gobelins, a été sollicité à de multiples reprises, comme chimiste, pour l'entretien, la restauration et l'analyse d'objets patrimoniaux. Ces interventions, pourtant suscitées par des services officiels de l'État, étaient considérées comme des détournements de temps et de budget par l'administration des Gobelins. Cet article présente deux de ses interventions dans la restauration des vitraux et dans l'examen d'objets archéologiques.
- Mots-clés** Chevreul, restauration, vitraux, objets archéologiques.
- Abstract** Two interventions not very known of Chevreul in the fine arts
As Director of the dyeing department of the "Manufacture des Gobelins", Chevreul was consulted by State Departments, historians, painters and archaeologists on the restoration of gothic stained glass windows and on the chemical composition of ancient artworks.
- Keywords** Chevreul, restoration, gothic glass windows, ancient artworks.

Chevreul, directeur des teintures des Gobelins

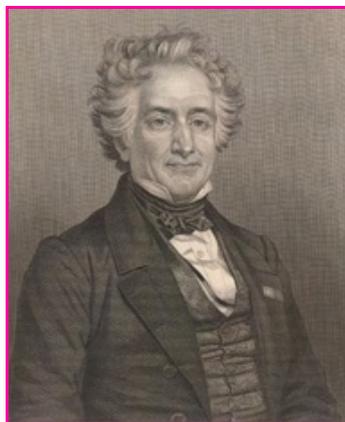
Lorsque Michel-Eugène Chevreul est nommé directeur des teintures à la Manufacture royale des Gobelins, le 9 septembre 1824, l'établissement est administré depuis 1816 par le Baron des Rotours, ancien officier d'artillerie. C'est lui qui a proposé Chevreul au directeur du département des Beaux-Arts, Sosthène de La Rochefoucauld. La nomination est confirmée par Charles X le 24 septembre, et Chevreul entre en fonction le 1^{er} novembre. La manufacture est attachée à la Maison du Roi et reçoit ses moyens d'existence de la liste civile [1]. Des Rotours meurt en 1833 et est remplacé par Ladvocat. En 1848, la manufacture passe sous l'administration de Badin jusqu'en 1850, tandis qu'elle entre dans le budget de l'État. De 1850 à 1860, Badin cède la place à Lacordaire, et reprend sa fonction de 1860 à 1871. Depuis 1853, la manufacture est retournée à la liste civile impériale. En 1870, elle revient dans les attributions du Ministère de l'Instruction publique et des Beaux-Arts. En 1871, Chevreul assure l'intérim quelques mois pendant la Commune, puis l'administration de la manufacture est confiée à Alfred Darcel jusqu'en 1885, et après lui, à Gerspach jusqu'en 1893.

Chevreul occupe son poste jusqu'en 1883. Les relations entre l'administrateur et le directeur des teintures n'ont pas été exemptes de conflits [2]. Dans un rapport de visite aux laboratoire et ateliers de teinture daté de 1858, on lit [3] : « Je suis loin de blamer que M. Chevreul s'occupe d'expériences, mais il me semble que dans son laboratoire à la manufacture il devrait au moins consacrer son temps (le peu de temps qu'il y passe) à expérimenter tout ce qui a rapport à la teinture et aux matières premières employées dans la fabrication. Mais il fait des expé-

ces sur le pain, sur les tables tournantes, sur la peinture à l'huile etc. » Les critiques sont récurrentes : « Ce qu'on croit savoir aussi, c'est que les travaux qui s'effectuent dans le laboratoire sont loin d'être exclusivement appliqués à des objets utiles à la manufacture au point de vue de la teinture et qu'on s'y livre à des opérations qui y sont entièrement étrangères. Il conviendrait, d'empêcher cette espèce d'abus, car les fonds qui sont affectés au laboratoire ne doivent pas être détournés de leur destination. [...] Il considère le laboratoire de la manufacture comme son laboratoire particulier. Il s'y livre à une multitude de recherches étrangères au service » (« peinture à l'huile », « panification », « tables tournantes même », « anciens égyptiens »). Et dans un rapport au ministre, de septembre 1858 : « On sait qu'on y pratique bien des expériences n'ayant aucun rapport à la teinture, sans le moindre intérêt pour le service, et que souvent on distrait de leurs occupations, pour y prendre part, les élèves et les ouvriers de l'atelier. » C'est cependant dans le cadre de sa fonction aux Gobelins que Chevreul est amené à s'occuper de Beaux-Arts, comme chimiste et comme coloriste. Nous ne revien-

drons pas ici sur les travaux du coloriste. En janvier 1873 : « M. le directeur des teintures s'occupe aujourd'hui des graisses des cadavres et de photographie. Il lui faudrait donc abandonner en partie ces études qui depuis longtemps l'absorbent tout entier, et qui, si elles sont glorieuses pour la science française, devraient être poursuivies partout ailleurs qu'aux Gobelins. »

De septembre 1845 à fin 1847, le chimiste est impliqué dans le mouvement de restauration des vitraux des monuments gothiques et, en 1848-49, il est sollicité pour ses talents d'analyste dans l'examen de pigments et d'objets archéologiques trouvés en Vendée. Ce sont ces deux contributions de Chevreul à l'entretien et à l'inventaire du patrimoine qui sont examinés ici.



Michel-Eugène Chevreul vers 50 ans, lithographie de Maurin, 1836, gravure de Conrad Cook.

La restauration de vitraux de cathédrale

Il s'agissait de restaurer des vitraux anciens [4] en retrouvant les procédés des peintres verriers du Moyen-Âge dont la tradition s'était perdue, ce que déplorait déjà Bernard Palissy. À ce dernier d'ailleurs, Chevreul reprochait d'avoir gardé le silence sur les proportions des substances qu'il employait dans ses émaux.

Le 13 septembre 1845, le ministre des Travaux publics pria Chevreul d'accepter la présidence d'une commission dont la constitution lui avait été demandée par Prosper Lafaye (1806-1891), peintre de scènes historiques. Celui-ci s'était porté candidat auprès de la division des bâtiments civils du Ministère pour la restauration des vitraux de la Sainte-Chapelle ; il assurait avoir réussi « par des procédés particuliers à exécuter des peintures sur verre, absolument semblables aux peintures anciennes » [5]. Lafaye avait suivi le cours sur le contraste des couleurs professé par Chevreul aux Gobelins jusqu'en 1852. Et dans son ouvrage magistral *De la loi du contraste simultané des couleurs et de l'assortiment des objets colorés considéré d'après cette loi*, publié en 1839 [6a], Chevreul s'était penché sur les vitraux [6b].

La commission comprenait Jean-Baptiste Dumas (1800-1884), Auguste-Nicolas Caristie (1783-1862), inspecteur général membre du Conseil des bâtiments civils, François Debret (1777-1859), architecte de l'Église royale de Saint-Denis, Félix-Louis-Jacques Duban (1797-1870), architecte de la Sainte-Chapelle, Louis Vaudoyer (1803-1872), architecte du Conservatoire des arts et métiers, et de Noue, maître de requêtes et chef de la division des bâtiments civils [7]. Aussitôt, la commission est sollicitée par des artistes, candidats à obtenir ces travaux de restauration. Le 28 mars 1846, le ministre demande si le restaurateur retenu par son prédécesseur, nommé Azémar, présente les garanties souhaitables ou s'il convient d'ouvrir un concours. Durban et Noue, les plus directement concernés, font connaître longuement leur point de vue sur les candidats déclarés. Le 9 juin, sur l'avis de la commission, le ministre opte pour un concours limité. Le 15 juillet 1846, Chevreul envoie les conclusions de la commission : elle n'accepte pas les propositions de Lafaye de faire un essai, ni celle de Martin Hermanowska, peintre verrier de Troyes, de restaurer une verrière à ses frais. La commission avait pour tâche de désigner les artistes compétents, elle se donne l'objectif de promouvoir l'art du vitrail. Elle demande au ministre l'ouverture du concours à des archéologues et des peintres d'histoire : « Elle a pensé entrer dans vos vues en s'occupant non seulement de l'objet spécial pour lequel vous l'avez nommée, mais encore des encouragements que votre ministère à cette occasion pourrait donner à un art dont les œuvres trop longtemps délaissées, sont aujourd'hui appréciées de tous et mises incontestablement au nombre des ornements les plus propres à décorer les églises par la beauté et la simplicité de leurs effets. » À cette fin, Chevreul obtient le 19 août l'élargissement de la commission au peintre Paul Delaroche (1797-1856), membre de l'Institut, à Hippolyte Flandrin (1809-1864), peintre de Saint-Germain des Prés, à Ferdinand de Lasteyrie (1810-1879), archéologue, auteur d'ouvrages sur la peinture sur verre, à Roch-François-Marie-Nolasque Guilhermy (1808-1878), spécialiste d'iconographie chrétienne et à l'abbé Arthur Martin (1801-1856) qui avait étudié les vitraux de la cathédrale de Bourges. Le 4 septembre 1846, le ministre ajoute Victor Baltard, architecte chargé de la décoration des églises de Paris et, le 8 décembre, Viollet-le-Duc, architecte de Saint-Denis.

Un programme de travail, repris de l'ouvrage de Chevreul [6c] et consigné dans des *Notes sur la peinture sur verre des XII^e et XIII^e siècles*, est arrêté pour éviter les erreurs commises dans la confection des vitraux des églises néo-gothiques construites un peu partout en France à cette époque. Guilhermy fait office de secrétaire ; ainsi le 18 décembre, il envoie le projet de programme à Chevreul avec ces mots : « Permettez-moi de saisir cette occasion pour me féliciter de faire partie d'une commission présidée avec autant de talent et composée d'hommes aussi distingués. C'est une manière facile et charmante d'apprendre ce qu'on ne sait pas, et de profiter de ce que les autres ont eu souvent bien de la peine à découvrir. »

Le 4 janvier 1847, après quelques péripéties administratives, comme la perte du courrier de Chevreul retrouvé le 28 décembre, le ministre approuve et fait insérer le programme du concours arrêté par la commission au *Moniteur*. Le 9 mars 1847, Alexandre Brongniart (1770-1847), professeur au Muséum, directeur de la Manufacture de Sèvres et membre des Académies des sciences et de médecine, et Victor Regnault (1810-1878), professeur à l'École polytechnique et académicien, qui dirigera la Manufacture de Sèvres en remplacement d'Ebelmen à partir de 1854, sont encore adjoints à la commission. Chevreul la réunissait à l'Institut. Le programme des épreuves pratiques auxquelles on veut soumettre les candidats est difficile à mettre au point. Le 3 mars 1847, on examine les titres de vingt-deux candidats ; le 10 mars, on regarde les œuvres qu'ils présentent. Ils viennent de toute la France : Paris et ses environs, Clermont-Ferrand, Strasbourg, Rouen, Metz, Rive de Gier, Saint-Galmier, Amiens, Le Mans, Troyes, Seignelay dans l'Yonne, Toulouse. Finalement, douze sont admis à concourir. À partir du 13 mars, une sous-commission d'examen, composée de Lesteyrie, Delaroche, Duban et l'abbé Martin, fonctionne à la Sainte-Chapelle.

Dans la semaine du 5 janvier 1847, le ministre Dumon visitait les Gobelins, guidé par Chevreul ; par lettre du 4 janvier à son hôte, il se déclarait charmé de voir « les curieuses expériences » de Chevreul en cours sur la peinture.

Chevreul a exposé sa participation aux travaux de la commission dans plusieurs communications devant l'Académie des sciences les 12, 19 et 26 octobre 1863 [8]. Dans le sillage des Fourcroy, Vauquelin, Thenard et Darcet, il refusait de séparer la science dite pure de la science appliquée. Il examine, dit-il, « les vitraux colorés des Églises sous quatre rapports :

- 1° Les différentes sortes de verre [...] ;
- 2° La nature d'une couche solide que l'atmosphère tend à déposer sur leur face externe ;
- 3° Le moyen d'enlever cette couche sans nuire à la couleur des vitraux [...] ;
- 4° L'exposé des causes auxquelles j'attribue les beaux effets des anciens vitraux. »

Il avait indiqué à Prosper Lafaye, « il y a une vingtaine d'années », un procédé pour nettoyer des vitraux devenus opaques par une longue exposition à l'atmosphère ; le Comte de Gasparin, témoin de l'excellence du résultat, en avait parlé au comité archéologique du Ministère de l'Instruction publique qui condamna « le procédé sans le connaître », assimilant « l'enduit qui rendait les vitraux opaques à la patine d'une médaille antique. » Craignant de perdre ses commandes, Lafaye pria Chevreul de garder le silence sur son procédé et sur l'origine des vitraux (Saint-Gervais) qui avaient servi à ses expériences. La communication de Chevreul intervenait après qu'il eût pris connaissance



Vitraux de la verrière de la Sainte-Chapelle (XIII^e siècle, Paris).
© CNRS Photothèque LEBEDINSKY Christophe.

d'un mémoire de Joseph Plateau (1801-1883), physicien de Gand et correspondant de l'Académie des sciences, dans lequel il attachait la validité de la loi du contraste de Chevreul à la distance de vision. Chevreul avait voulu répéter les expériences de Plateau, de sorte qu'il n'entraîna dans son sujet que le 19 octobre. Il a exposé sa réfutation, non de l'exactitude des expériences, mais des conclusions de Plateau sur l'application des lois du mélange et du contraste des couleurs, dans la séance du 2 novembre.

Chevreul distingue trois sortes de verres destinés aux vitraux colorés :

- du verre blanc ordinaire ou incolore ;
- du verre blanc dont une face seulement est colorée : « *le verre rouge de protoxyde de cuivre (soit Cu_2O) est toujours dans ce cas ; car le verre coloré par cet oxyde est tellement foncé, que, vu en masse, il paraît noir.* » Il en expose la fabrication grâce à une canne de verrier plongée successivement dans un pot de verre incolore puis dans un pot de verre rouge avant le soufflage. Il n'existe que peu de mémoires technologiques publiés de Chevreul bien que les notes qui subsistent dans ses archives du Muséum, accompagnées de schémas, témoignent d'un véritable intérêt pour les dispositifs soigneusement examinés au cours de visites d'ateliers et d'usines.
- du verre coloré en toute sa masse.

Il examine ensuite la peinture sur verre, face interne sur laquelle « *on dessine le trait* » et « *on applique l'ombre* », et face externe sur laquelle « *on doit mettre les couleurs unies.* »

Le second chapitre consiste en l'examen « *de deux sortes de matières retirées mécaniquement des vitraux peints de l'Église Saint-Gervais [...]* », avec tout d'abord l'analyse d'une « *matière grumelée* », fortement adhérente au verre, d'abord traitée par l'eau, puis par « *l'eau aiguisée d'acide azotique* ». Les parties insoluble et soluble dans l'acide nitrique dilué sont soumises à diverses opérations : dissolution dans l'alcool, chauffage, combustion, distillation, décantation, traitement par l'acide sulfurique, évaporation à sec, calcination et reprise par l'eau. Il conclut que « *la matière grumelée n'était autre chose que du vieux mastic de vitrier formé d'huile siccative et de craie.* » La seconde matière forme une sorte d'enduit à la surface externe des vitraux. Il l'examine au microscope, puis la soumet à un long protocole et déduit de ses observations qu'elle est formée de sulfate et de carbonate de calcium, d'un sel de calcium d'acide organique, de chlorure de sodium, d'un sel d'ammonium, d'une matière organique azotée et soufrée insoluble dans l'alcool, d'une matière grasse organique, d'une sorte de noir de fumée, d'argile ferrugineuse et de silice. Il en voit l'origine possible dans les poussières entraînées par le vent, dans la matière des murs transportée par la pluie et, pour une part moindre, dans le mastic du vitrier. C'est à notre connaissance le premier bilan chimique de ce qu'il est convenu aujourd'hui d'appeler la pollution.

Le troisième chapitre est l'exposé du « *Procédé pour nettoyer les vitraux peints dont le temps a altéré la transparence : [...]* »

- (a) *On les lave à grande eau.*
- (b) *On les tient plongés dans de l'eau de sous-carbonate⁽¹⁾ de soude marquant 9 degrés à l'aréomètre de Baumé, pendant le temps nécessaire à ce que l'enduit soit mouillé, ainsi que la surface du verre que cet enduit recouvre. Le temps peut varier de cinq à douze jours.*
- (c) *On les lave à grande eau.*
- (d) *On les tient plongés ensuite dans de l'acide chlorhydrique à 4 degrés.*
- (e) *On les lave à grande eau.* »

Dans le cas où ce traitement serait insuffisant, on pourrait « *frotter les parties avec de la poudre de brique tamisée, simplement mouillée ou imprégnée d'acide chlorhydrique à 4 degrés. Enfin, dans le cas où l'on serait pressé d'opérer un nettoyage en quelques heures, on pourrait aider l'action de l'eau, celle du sous-carbonate de soude ou de l'acide chlorhydrique à 4 degrés, de l'action mécanique d'un couteau de corne et, en outre, de celle de la poussière de brique.* » Il recommande, en outre, de faire un essai « *sur une pièce insignifiante* » pour prévenir une « *fâcheuse conséquence.* »

Chevreul donne à comparer les vitraux remis en place de deux fenêtres de huit mètres de hauteur de la nef de Saint-Gervais, non nettoyés, avec ceux qui vont l'être par Lafaye. Il met « *sous les yeux de l'Académie* » des vitraux dont il a nettoyé quinze pièces il y a une vingtaine d'années : « *les autres ne l'ont point été pour témoigner de l'efficacité du procédé* », et il présente des vitraux de Saint-Gervais nettoyés par lui avec « *un grand échantillon qui l'a été par M. Lafaye.* » On ne peut qu'admirer son esprit de méthode, tant dans la conduite des analyses que dans son plan de recherche et la démonstration avec témoins du succès de son procédé mis en œuvre par lui et par un autre.

Dans le quatrième chapitre, il énumère les difficultés rencontrées par les verriers modernes pour copier des vitraux anciens et plaide sur la « *nécessité pour le bel effet des vitraux peints, que les pièces qui les composent soient de petite dimension et encadrées dans du plomb* », cet encadrement opaque « *par des bandes de plomb, de 4 à 10 et*

Nous avons retrouvé la correspondance de Fillon à Chevreul [7] ; nous reproduisons ici quatre lettres qui illustrent de façon très vivante la relation du vieux savant chimiste – il a déjà 62 ans – avec ce jeune archéologue amateur.

Comme le prouvent les dates de cette lettre de Fillon et de la communication de Chevreul, celui-ci s'est livré à ces analyses entre septembre et décembre 1848.

Fontenay, le 17 août 1848

Monsieur,

Je vous envoie quelques-uns des objets découverts à Fontenay. Malheureusement je ne puis y joindre la grande bouteille remplie de matières bleues, par suite d'un caprice de femme qui m'a fait une condition expresse de ne pas exposer cette curiosité à être brisée en route. Lorsque le temps aura fait oublier la bouteille, je vous la ferai parvenir.

Je n'ai pas cru devoir vous expédier trente ou quarante vases en verre, parfaitement conservés et de formes différentes, qui proviennent du même tombeau ; les dessins que vous avez vous en donneront une idée suffisante. Je n'ai mis dans la boîte que ceux qui contiennent des matières susceptibles d'analyse chimique. Vous y trouverez aussi deux fragments de peintures murales de la villa qui avoisine la sépulture de l'artiste.

Voici d'ailleurs la liste des objets qui vous sont communiqués : 1° boîte à couleurs en bronze, 2° godet de même métal, 3° fragment d'instrument en cristal, 4° grande bouteille un peu brisée, 5° petite bouteille à long col, 6° culot d'une autre petite bouteille, 7° manche de couteau en bois, 8° serrure en bronze, 9° débris de couleurs, 10° fragments de peintures murales.

Il me reste encore entre les mains un mortier et son pilon en albatre ; un étui et deux petites cuillers en bronze ; un instrument de cristal complet ; une palette en porphyre ; divers fragments de bronze et de fer ; un pot de terre plein de cette couleur bleue, qui, selon vous, est semblable à celle dont se servaient les égyptiens pour colorer leurs statuettes ; les vases de terre mentionnés plus haut ; une hache et un compas en fer, et plusieurs morceaux de matières déjà analysées.

Maintenant permettez-moi, Monsieur, de vous prier de m'envoyer le plus promptement possible un extrait du mémoire que vous préparez sur les résultats obtenus et à obtenir. Je tiendrais surtout à savoir quelles conséquences vous tirez de la composition des matières colorantes relativement au système de peinture employé par les anciens. Là est pour moi le point capital de la découverte. Vous savez combien je tiens à publier cette belle trouvaille, et mon travail serait bien incomplet si je ne parlais pas des couleurs. Je fais dessiner et lithographier les objets qui ne le sont pas encore. Aussitôt qu'on m'aura remis les épreuves, je vous en ferai parvenir. Lorsque vous n'aurez plus besoin des objets, soyez assez bon pour me les renvoyer, afin de les joindre à la collection qui perdrait tout son prix à être disséminée. Quelques-uns de mes amis de Bordeaux doivent venir à Fontenay dans le mois de septembre et je désirerais d'autant plus leur montrer l'ensemble que ma notice est dédiée à l'un d'eux.

Je vous prie également de présenter mes respects à Mr Letronne. J'ai été on ne peut plus contrarié de ne pouvoir le revoir avant mon départ ; mais cela m'a été impossible.

Adieu, Monsieur, croyez que je garderai toujours le souvenir de vos bienveillantes communications et que je serai on ne peut plus reconnaissant de l'excellent accueil que vous avez bien voulu me faire, ainsi que mes dames Chevreul près desquelles je vous prie d'être l'interprète de mon profond respect.

Votre tout dévoué serviteur

B. Fillon

L'insistance de Fillon pour obtenir communication des résultats d'analyse, moins de deux mois après son envoi, témoigne de l'ignorance ordinaire et toujours d'actualité, manifestée par les commanditaires de prestations analytiques, de la durée d'une recherche analytique, sur des échantillons uniques de composition inconnue.

Frossay 11 octobre 1848

Monsieur,

Le 22 septembre dernier, un second tombeau gallo-romain a été découvert à St Médard des Prés. La fosse était entourée de maçonnerie grossière. A dix-huit pouces de profondeur, il y avait une épaisse couche de matières calcinées. Des ossements d'hommes et d'animaux, des vases de terre et de verre, du bled et

d'autres matières semblaient avoir été brûlés pêle-mêle. Le feu paraît avoir été si violent que les objets en verre ont été en quelque sorte fondus, cependant on reconnaît parfaitement les formes et à l'inspection des anses et des fonds, on a pu reconnaître que les vases étaient semblables à ceux que nous avons trouvés déjà. Quant aux poteries, elles sont en terre rouge, et noire vermillée. Quelques fragments rouges sont revêtus d'ornements en relief. Une petite patère de ce genre est le seul objet entier que l'on ait retiré intact, mais elle n'offre pas beaucoup d'intérêt.

Au dessous, et jusqu'à la profondeur de deux mètres, les terres avaient été remuées et les ouvriers y ont trouvé des ossements de cheval mêlés à des fragments de briques à rebords. J'oubliais de vous dire qu'à travers les débris calcinés étaient des morceaux de meule à bras en granite, et deux petits ustensiles en bronze, tellement altérés, qu'il est impossible d'en déterminer la forme. Un petit bronze de gordien le jeune que je crois plutôt un denier d'argent fourré dont la couche supérieure a été enlevée par l'action du feu, a également été rencontré par les travailleurs. Il était tellement oxidé qu'il s'est brisé entre leurs doigts.

Je mets à la diligence divers fragments qui m'ont semblé mériter une attention particulière.

Ceux qui sont de plusieurs couleurs faisaient partie d'un vase fabriqué sans doute d'après le procédé dont se servent encore aujourd'hui les ouvriers de Venise et ceux qui confectionnent ces serre papiers au milieu desquels on voit une foule de petits objets ; c'est-à-dire que des émaux plus durs sont mêlés à du verre en fusion. Le morceau de verre bleu m'a paru de si belle couleur, que j'ai pensé que vous ne seriez pas fâché de le voir. Quel dommage que nous ne possédions pas ces objets intacts.

Les grains de blé ont cette forme (dessin).

Il y avait aussi des grains d'orge.

L'inspection de l'ensemble du tombeau me porte à croire qu'il remonte à la même époque que celui que nous avons ouvert l'an dernier.

Oserais-je maintenant vous prier, Monsieur de m'envoyer l'analyse des matières que je vous ai expédiées à deux fois différentes. Vous savez que je fais un travail sur cette belle découverte, et je ne puis le mener à bonne fin, sans la communication des renseignements que vous m'avez promis. Je vous prie aussi de me renvoyer la boîte à couleurs et les autres objets lorsque vous n'en aurez plus besoin. Le tout fait partie d'une collection que je ne puis aliéner.

Dans peu de jours je serai de retour à Fontenay, d'où je suis absent depuis longtemps par sorte de raisons de famille fort importantes. Si j'avais pu suivre moi-même les travaux exécutés depuis peu, vous pourriez avoir des renseignements plus précis.

Adieu, Monsieur, croyez-moi votre très dévoué Sr. Présentez, je vous prie mes respects à Mesdames Chevreul et à Mr Letronne.

Fillon

Fillon a continué ses fouilles en Vendée. Près de dix ans plus tard, la Société impériale d'agriculture, sciences et arts d'Angers, après avoir entendu une Note sur un trésor découvert à Veillon (Vendée), signalait : « Ces jours derniers enfin, nous lisions dans la Revue de l'Ouest un rapport présenté à la Société archéologique de Nantes, par M. Benjamin Fillon, sur une découverte plus récente encore de monnaies, ustensiles et bijoux de l'époque gallo-romaine, faite près de Veillon, canton de Talmont (Vendée), objets qui ont été déposés au musée archéologique de la ville de Nantes [...] »

Napoléon, 9 mai 1849

Monsieur,

Mon ami Jules Richard m'annonçait, il y a déjà plusieurs mois, que vous faisiez imprimer votre mémoire sur les matières colorantes trouvées dans le tombeau gallo-romain de St Médard des Prés. Depuis, je n'en ai plus entendu parler, et les comptes rendus des séances de l'académie des sciences m'en ont seuls donné une idée. Vous savez cependant, Monsieur, quel intérêt j'y attache et quel désir j'éprouve de connaître les résultats obtenus. Ma reconnaissance serait donc bien vive, si vous vouliez m'expédier un ou deux exemplaires de votre beau travail. Je pourrais alors terminer la description commencée l'an dernier, et qu'il m'a été impossible d'achever faute de renseignements.

Je vous supplie également de me renvoyer les objets que vous avez entre les mains. Leur absence de la collection a déjà été pour moi le sujet de plus d'un désagrément et vous savez combien il faut mettre de soin à éviter les colères de petites villes, lorsqu'on est forcé de les habiter. D'ailleurs le plus sûr moyen d'obtenir le don à la bibliothèque nationale de toute la découverte est de satisfaire complètement la curiosité passagère de mes dignes compatriotes. Votre complaisance et le bon vouloir que vous avez daigné me montrer me font espérer que vous me rendrez le service que je réclame avec instance.

Adieu, Monsieur, veuillez me rappeler au souvenir de votre famille et croire au profond respect de votre très dévoué à vous servir.

B. Fillon

P.S. Adressez votre envoi à Napoléon-Vendée où je suis maintenant.

Ce n'est que six mois après ses communications académiques que Chevreur restitue les objets et envoie son mémoire.

Napoléon, 25 juin 1849

Monsieur,

Je viens de recevoir votre envoi sain et sauf. La lecture de votre mémoire m'a fait un plaisir infini, et je me recommande à vous pour avoir quelques exemplaires du tirage à part. Je désire que l'occasion se présente de nouveau vous être agréable, et soyez certain que je la saisirai avec empressement. Vous aurez d'ici peu de temps le compte rendu complet de la découverte.

Adieu, Monsieur ; veuillez avoir la bonté de présenter mes respects aux dames Chevreur et de me croire votre très dévoué à vous servir

Fillon

même à 12 millimètres » rend distincte la vision des couleurs. « Au reste, un des mérites de l'artiste verrier est d'avoir calculé les effets des vitraux d'après la distance à laquelle ils apparaissent au spectateur. » Il déplore le perfectionnement du dessin des vitraux récents de Notre-Dame de Paris et la présence d'une rangée de fenêtres sous les vitraux qui transmettent une lumière à peine colorée, laquelle arrive à l'œil en même temps que la lumière colorée des vitraux de la rangée supérieure et « nuit excessivement à celle-ci par sa vivacité. » De même, il regrette la contiguïté de verres incolores avec des peintures sur verre dans le Palais de l'Industrie aux Champs-Élysées. L'usage de verres minces rend, dit-il, les vitraux modernes plus « criards » que les anciens ; l'inégalité d'épaisseur des verres d'autrefois et le défaut de planéité de leurs surfaces, qui produisent « en définitive des effets agréables », sont une autre difficulté pour la reproduction des vitraux. Enfin, « le verre ancien contient beaucoup d'oxyde de fer intermédiaire qui le colore en vert », et auquel « il faut attribuer la propriété qu'ont certains verres anciens colorés par du cobalt de transmettre une couleur bleue dépouillée de violet. » À l'appui de son opinion, il invoque l'avis de Victor Regnault dont l'intérêt pour l'art est manifesté par son œuvre photographique – il a été le premier président de la Société de photographie, la dotant d'un musée, d'une bibliothèque, d'un laboratoire d'essais et d'un bulletin – et dans la direction de la Manufacture de Sèvres. Regnault avait proposé de fabriquer le verre à vitrail par coulage plutôt que par soufflage et de mêler des matières étrangères au verre pour en diminuer la transparence.

Le 26 octobre 1863, Chevreur ajoutait ses recherches sur les vitraux de Chartres et de Bourges. Les échantillons, moins abondants que ceux de Saint-Gervais, contenaient une proportion plus forte de carbonate de calcium relativement au sulfate et moins de noir de fumée et de matière organique. La « pollution », due à l'activité humaine, était donc déjà, en l'absence de circulation automobile, plus sensible à Paris que dans les deux autres villes, et la richesse en sulfate de l'enduit des vitraux de Paris pourrait provenir du plâtre des habitations et du gypse abondant dans le sol de l'Île-de-France. Chevreur n'a détecté que des traces de plomb, et « cherché vainement l'acide azotique. »

Le 2 novembre, l'Académie faisait état d'une lettre de M. Bontemps qui contestait le procédé de nettoyage de Chevreur par l'acide chlorhydrique, jugé trop agressif, et l'opinion de Regnault sur l'avantage esthétique des imperfections des verres. « Quoique les traits noirs tracés sur les verres de couleur des vitraux des XII^e et XIII^e siècle soient généralement assez bien vitrifiés, il s'en trouve cependant parfois qui ont subi tellement peu l'action du feu, qu'ils peuvent être enlevés avec l'ongle seulement [...] Les anciens peintres verriers avaient le sens intime de la loi du contraste

des couleurs, si savamment développé de nos jours par Mr Chevreur, et ils produisaient des chefs-d'œuvre, non pas à cause de l'imperfection des matériaux, mais, pour ainsi dire, malgré cette imperfection. » Le 9 novembre, Chevreur fait insérer une réponse, rappelant son choix d'une solution chlorhydrique à 4 degrés de l'aréomètre de Baumé, bien différente de la solution de densité 1,21 désignée sous le nom d'acide chlorhydrique, et sa recommandation de procéder à un essai préalable « sur une pièce insignifiante. » Dans un opuscule multigraphié [9] à couverture muette, qu'on peut supposer mis en circulation par Lafaye, dans lequel étaient reproduites ces communications (présenté à l'exposition « L'héritage scientifique et industriel de Michel-Eugène Chevreur », Angers, 1989), Lafaye les augmente de sa propre et longue réponse, polémique, à Bontemps : « pour mon compte et au nom des vitraux anciens que je suis chargé d'entretenir. » Reprenant l'argumentation de Chevreur, il ajoute : « S'il restait encore quelque léger trouble dans l'esprit de Mr Bontemps, après cela, je lui indiquerai le Chapitre II où il est dit, que l'enduit le plus abondant, celui qui doit être enlevé se trouve à la face externe, c'est-à-dire du côté opposé au travail. » Quant au défaut de cuisson des traits « qui s'enlèvent avec l'ongle », « La faiblesse de vitrification ne se remarque dans la peinture que postérieurement à l'application de la découverte du jaune par l'oxyde d'argent, et ce qui semble inexplicable, celles qui sont le plus près de nous sont les plus effacées, comme on peut le voir à St Germain l'Auxerrois qui ont été exécutées du XVI^e au XVII^e siècle. Il faut en conclure que les vitraux dont les traits ne résisteraient pas à l'action de l'ongle disparaîtraient au bout de quelques années. » L'objectif de Lafaye est le même qu'en 1845 : « il était de toute nécessité de rassurer les personnes intéressées et chargées de la conservation de ces vénérés et pieux objets d'art. »

L'analyse d'objets archéologiques

La Société d'archéologie a été fondée en 1834 pour préserver des monuments historiques menacés de destruction. Le 29 décembre 1848 à l'Académie des inscriptions et belles-lettres, et le 29 janvier 1849 à l'Académie des sciences, Chevreur communiquait des *Recherches chimiques sur plusieurs objets d'archéologie trouvés dans le département de Vendée* [10]. Ces objets provenaient du tombeau d'une « femme-artiste », daté du III^e siècle de notre ère, et d'une villa gallo-romaine de Saint-Médard-des-Prés, proche de Fontenay. Ils avaient été confiés à Chevreur par un jeune magistrat, Benjamin Fillon [11], sur le conseil de Jean-Antoine Letronne (1787-1848), célèbre critique et archéologue, collaborateur comme Chevreur du *Journal des Savants*. Fillon n'hésitait pas à désigner les objets du tombeau comme un matériel de

peintre. Ce n'est pour Chevreul qu'une hypothèse qu'il chercha à vérifier, ne parlant pas de pigments mais de « matières ».

Chevreul a choisi d'exposer ce sujet « à une époque où toutes les Académies de l'Institut ont senti la nécessité de resserrer davantage le lien qui les unit. » C'est un bel exemple de la contribution d'un chimiste à la résolution des questions qui se posent à un archéologue. Dans le premier chapitre, Chevreul rapporte l'analyse de sept échantillons inorganiques composés essentiellement d'oxydes métalliques, d'un verre au plomb, d'un mortier et d'une boîte à couleurs en bronze. L'échantillon n° 7 l'intéresse spécialement parce que sa matière a servi « à faire le fond d'un fragment de peinture » de la villa. Il identifie dans cette substance de la « terre de Vérone » verte et une matière bleue « identique avec le bleu égyptien » [12].

Dans le second chapitre, il rend compte de l'examen de matières organiques : une première matière qu'il croit, comme Guibourt qu'il a consulté, être de la résine de pin, une seconde matière qui a « toutes les propriétés du succin ou de l'ambre jaune », une matière altérée contenue dans une grande fiole qu'il reconnaît pour être de la cire d'abeille, une matière contenue dans une petite fiole à fond plat, constituée selon lui d'un « mélange de cire et de résine, destiné à l'usage de la peinture » et une matière noire renfermée dans une fiole à fond très plat, dans laquelle il a la surprise d'identifier à l'état libre l'acide oléique et l'acide margarique (découverts par lui, seulement en 1811). Ils pourraient provenir, dit-il, « de la décomposition d'un savon d'huile d'olive, de pavot ou de tout autres, par un acide tel que du vinaigre, du jus de citron. » « Quel emploi faisait-on de ce mélange ? [...] si réellement il a été d'usage sur des enduits calcaires, on devrait retrouver en ceux-ci de l'oléate et du margarate de chaux. »

Dans le chapitre III, Chevreul examine deux fragments de peinture murale de la villa, trouvés sous le pavé d'une salle voisine de l'atrium. « M. Fillon pense que le mortier sur lequel on a peint se composait de deux couches appliquées successivement sur la muraille et d'un enduit où la peinture n'a été faite qu'après la dessiccation du tout. » Selon Fillon, les motifs de ces peintures sont semblables à ceux qui décorent les maisons d'Herculanum et de Pompéi. L'un des fragments représente « une cuisse et une jambe de femme, avec un pied chaussé d'une sandale, sur un fond gris verdâtre. » « Cette peinture couvrait un morceau de mortier de 0^m,04 d'épaisseur composé, dans l'origine, de chaux grasse, de sable et de gravier. [...] Je dis que ce mortier avait été composé avec de la chaux grasse, parce que, après avoir été dissous avec effervescence par l'acide azotique, la solution séparée du sable et du gravier siliceux par la filtration, évaporée à sec, et le résidu repris par l'eau, ne laissa pas de silice ; il céda au liquide beaucoup d'azotate de chaux mêlé de très-peu d'azotate d'alumine, de peroxyde de fer et d'une trace de magnésie. » Son examen lui permet de dire que le fond a été appliqué avec un pinceau, qu'il s'agit de terre de Vérone mélangée de bleu égyptien, appliqué avant ou après dessiccation de l'enduit, les figures ayant été peintes sur le fond parfaitement sec. « La couleur de chair était du peroxyde de fer anhydre, et le rose un mélange du même oxyde et de sous-carbonate de chaux mêlé d'alumine et d'une trace de magnésie. » Il vérifie que du cinabre n'est pas mélangé au peroxyde de fer. Malgré une investigation poussée, il ne trouve ni gomme, ni matière protéique, ni matière grasse. Le second fragment représente « une figure nue d'enfant à ailes vertes sur un fond rouge. »

Pour finir, Chevreul relie son étude à des *Considérations générales sur l'histoire de la chimie* qu'il a commencé à écrire,

et dont la première partie, sur l'état des connaissances chez les peuples anciens (Chinois, Indiens, Assyriens, Égyptiens, Juifs, Grecs, « anciens Italiens »), a fait l'objet de son cours au Muséum en 1848 ; pour ce projet, il a « cherché dans les débris mêmes des produits des arts anciens [...] les faits propres à éclairer la pratique de ces arts. » Les objets de Saint-Médard-des-Prés démontrent, dit-il, « l'habileté des anciens » à laminer le bronze, l'usage du bleu égyptien jusqu'en Vendée, celui du cristal répandu par les Romains, la décoration de villas construites en Gaule, « comme à Rome, à Pompéi, à Herculanum. » Il a fait des essais de peinture sans épaississant ni liant gras, « en ne recourant qu'à un simple mélange de la matière colorante avec de la chaux humectée » : « Le peroxyde de fer, employé de cette manière, est extrêmement solide aux injures de l'air. » Il a obtenu le même succès avec le vert-de-gris, la terre de Vérone et le bleu égyptien, et le vermillon. Cette recherche a fait pénétrer Chevreul dans les débats contemporains des historiens d'art au sujet des peintures murales de l'Antiquité [13].

Dans les deux opérations que nous avons décrites et qui l'impliquent dans l'entretien et l'inventaire du patrimoine, Chevreul mobilise sa double compétence de chimiste et de coloriste. Ce ne sont pas ses dernières incursions dans le domaine des arts. En effet, le 8 juin 1850, il commençait la communication, à l'Académie des sciences, de ses *Recherches expérimentales sur la peinture à l'huile*, dont le premier mémoire est consigné dans le même volume que les recherches sur les pigments et peintures de Saint-Médard-des-Prés. Et le 13 octobre 1856, il revenait à l'archéologie devant l'Académie des sciences, avec un *Mémoire sur la composition chimique des statuettes de bronze trouvées par M. Mariette* [14].

Note et références

- [1] Le sous-carbonate de soude est notre carbonate de sodium.
- [1] Guiffrey J., Les Gobelins et Beauvais, H. Laurens (ed.), sans date.
- [2] Gastinel-Coural C., Michel-Eugène Chevreul, un savant, des couleurs, G. Roque, B. Bodo, F. Viennot (eds), MHN et EREC, Paris et Puteaux, 1997, p. 67-80.
- [3] Archives nationales F21/679.
- [4] Schiller N., Comptes rendus du 93^e Congrès national des sociétés savantes, Tours, 1968. Section des sciences, t.2, Ministère de l'éducation nationale, Comité des travaux historiques et scientifiques, Paris, 1971.
- [5] Lafaye P., Vitraux, Paris, F. Didot Frères, 1851.
- [6] a) Chevreul M.-E., De la loi du contraste simultané des couleurs et de l'assortiment des objets colorés, Paris, Pitois-Levrault, 1839 ; b) p. 215-220 et 284-287 dans l'édition de 1889 ; c) p. 275-281 dans l'édition de 1839.
- [7] Archives du Muséum d'histoire naturelle, fonds Chevreul.
- [8] M.-E. Chevreul, C.R. Acad. Sci. Paris, LVII, 1863, p. 618-620, 655-665, 682-684.
- [9] Collection privée.
- [10] Chevreul M.-E., a) C.R. Acad. Sci. Paris, XXVIII, 1849, p. 141-142 ; b) Mémoires de l'Académie des sciences, XXII, 1850, p. 181-207.
- [11] Fillon B., de Rochebrune O., Poitou et Vendée, études historiques et artistiques, I, 1862, Fontenay-le-Comte, p. 113-140.
- [12] Sur la composition de la terre verte de Vérone et le bleu égyptien, voir Perego F., Dictionnaire des Matériaux du Peintre, Belin, 2005, p. 110 et 725.
- [13] Guineau B., Michel-Eugène Chevreul, un savant, des couleurs, G. Roque, B. Bodo, F. Viennot (eds), MHN et EREC, Paris et Puteaux, 1997, p. 101-112.
- [14] M.-E. Chevreul, C.R. Acad. Sci. Paris, XLIII, 1856, p. 732-737 et 989-990.



Josette Fournier*

est professeur hors classe des universités.

* 21 parc Germalain, 49080 Bouchemaine.
Courriel : Josette.FOURNIER3@wanadoo.fr



Gerhard Ertl, prix Nobel de chimie 2007. © Fritz-Haber-Institut.

Prix Nobel 2007

Le prix Nobel de chimie 2007 a été décerné le 10 octobre dernier à **Gerhard Ertl**, le jour même de ses 71 ans, pour ses travaux sur la chimie des surfaces qui ont connu de nombreuses applications industrielles. Le chimiste allemand a réussi à fournir une description détaillée des réactions chimiques sur les surfaces et a ainsi posé les bases de la chimie des surfaces moderne.

- <http://w3.rz-berlin.mpg.de/pc/PCarchive2.html>
- http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2007

Le jour précédent, le Français **Albert Fert** et l'Allemand **Peter Grünberg** avaient été distingués pour leur découverte en 1988, indépendamment l'un de l'autre, dans le domaine des nanotechnologies de l'effet physique dit de « magnétorésistance géante » ou GMR. Ce phénomène aura notamment rendu possible la miniaturisation des disques durs.

Ancien élève de l'École normale supérieure, Albert Fert, médaillé d'or 2003 du CNRS, est professeur à l'Université Paris-Sud à Orsay depuis 1976 et directeur scientifique d'un laboratoire commun entre le CNRS et le groupe technologique français Thales depuis 1995.

- http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2007



Albert Fert, co-laureat du prix Nobel de physique 2007, présentant sa conférence plénière le 17 juillet dernier lors du congrès SFC07. Photo : C. Carret.

En direct de l'IUPAC

Changements de poids

La Commission des Abondances isotopiques et des Poids atomiques (Commission II.1) a recommandé que soient apportés d'importants changements aux poids atomiques standard, Ar(E), de cinq éléments chimiques. Ces changements font suite à de nouvelles déterminations des abondances isotopiques, et à la révision des abondances isotopiques et des masses atomiques précédentes :

Élément	Valeurs initiales	Nouvelles valeurs
Lutécium	174,967(1)	174,9668(1)
Molybdène	95,94(2)	95,96(2)
Nickel	58,6934(2)	58,6934(4)
Ytterbium	173,04(3)	173,054(5)

Ces valeurs sont présentées sous une forme concise où l'erreur absolue est donnée entre parenthèses après le dernier chiffre significatif auquel il s'applique ; par exemple Ar(Zn) = 65,38(2) est la forme concise de l'expression Ar(Zn) = 65,38 ± 0,02.

En outre, la valeur recommandée pour le rapport isotopique 40Ar/36Ar, qui peut être important pour les géochronologistes, est passée de 296,03(53) à 298,56(31).

Ces changements seront publiés dans la nouvelle *Table des Poids atomiques standard 2007*, qui sera soumise pour publication dans *Pure and Applied Chemistry* fin 2007 (voir aussi www.iupac.org/news/archives/2007/atomic-weights_revised07.html).

Rappelons que l'IUPAC a été fondée en 1919 par des chimistes académiques et industriels. Depuis plus de huit décennies, l'Union a favorisé la communication internationale dans le domaine des sciences chimiques, et a doté les secteurs académique, industriel et public de la chimie d'un langage commun. L'IUPAC est reconnue comme l'autorité mondiale en nomenclature chimique, terminologie, méthodes normalisées pour la mesure, poids atomiques et beaucoup d'autres données évaluées de manière critique. Dans les années plus récentes, l'IUPAC a été très active pour organiser de nombreuses conférences et des projets destinés à promouvoir et stimuler la modernisation de la chimie, et aussi pour participer à l'éducation en chimie et promouvoir la compréhension de la chimie par le public.

- UICPA/IUPAC : Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée, www.iupac.org.

Élection du nouveau bureau



Nicole Moreau, la nouvelle vice-présidente de l'IUPAC, est également très active au sein du comité de rédaction de *L'Actualité Chimique*.

Lors de sa réunion à Turin le 12 août 2007, le Conseil de l'UICPA/IUPAC a procédé à l'élection de son Bureau pour les années 2008 et 2009 :

- **Jung-Il Jin** a été élu président.

Professeur de chimie à l'Université de Corée, Collège des Sciences (Séoul), il a poursuivi une éminente carrière et est reconnu comme

l'un de principaux chimistes des polymères en Corée. Il a rejoint l'Université de Corée en 1974 où il a publié environ 350 articles originaux, et a été doyen des affaires universitaires, doyen de

l'école doctorale et vice-président. Très actif au sein de l'IUPAC, il a récemment été président de sa division des polymères (2006-2007).

- **Nicole Moreau** a été élue vice-présidente. Elle a été directeur de recherches CNRS, puis professeur de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris (ENSCP), où elle était responsable de l'enseignement de la chimie à l'interface des sciences de la vie et responsable du laboratoire de biochimie.

- **John Corish** a été élu trésorier. Il occupe la chaire de chimie physique au Trinity College de l'Université de Dublin (Irlande) et est actuellement doyen de son département de chimie.

- **David Black**, professeur de chimie à l'Université des Nouvelles Galles du Sud (Australie), a été réélu secrétaire général pour un second mandat de quatre ans.

- **Bryan Henry**, professeur honoraire de chimie à l'Université de Guelph (Ontario, Canada), siègera au Bureau comme ancien président de l'IUPAC (2006-2007).

IUPAC Prize for young chemists

Pour encourager de jeunes chercheurs talentueux en début de carrière, l'IUPAC leur décerne annuellement cinq prix (1 000 US \$). Invités au prochain congrès de l'IUPAC, les lauréats présenteront leur recherche (sous forme d'un poster) qui pourra faire l'objet d'une publication dans *Pure and Applied Chemistry*.

Les candidats ayant soutenu leur thèse en sciences chimiques avec succès durant l'année 2007 peuvent faire parvenir leurs dossiers au secrétariat avant le **1^{er} février 2008** (www.iupac.org/news/prize.html). Ils seront examinés par d'éminents scientifiques nommés par le président de l'Union.

Distinction

Peter Kündig honoré
par l'EuCheMS

Giovanni Natile, président de l'EuCheMS, remet le prix à Peter Kündig (à gauche) lors du congrès de la GDCh en septembre dernier.

En reconnaissance de son exceptionnelle contribution qui a conduit au succès du premier congrès européen de chimie (1st EuCheMS Chemistry Congress, Budapest, août 2006, 2 500 participants), Peter Kündig a reçu le « EuCheMS Award for Service ».

Ce professeur, directeur du département de Chimie organique à l'Université de Genève, dirige un groupe de recherche très actif dans le domaine de la catalyse par les métaux de transition en synthèse organique. Il organise d'autre part les conférences annuelles « Bürgerstock » de stéréochimie, tout en s'impliquant dans plusieurs revues de chimie.

Rappelons que le second congrès européen de chimie, 2^e EuCheMS Chemistry Congress - Chemistry: the global science, se tiendra à Turin en septembre 2008 (voir p. 125), et qu'Igor Tkatchenko participe très activement à son organisation scientifique.

• EuCheMS : European Association for Chemical and Molecular Sciences, www.euchems.org.

cognis
we know how



Nous utilisons des matières premières renouvelables issues de la nature et les transformons en produits ultra-performants dans le plus grand respect de l'environnement.



Acteur mondial de premier plan dans le secteur de la chimie de spécialités, Cognis axe sa démarche sur des tendances internationales comme le bien-être et le développement durable. Avec nos produits, nos concepts marketing et nos solutions personnalisées, nous apportons des impulsions nouvelles sur de nombreux marchés industriels : cosmétiques, soins corporels, détergents et lessives, denrées alimentaires, nutrition et santé, vernis et peintures, lubrifiants, textiles, phytosanitaire ou extraction pétrolière.



Tous les sites de Cognis sont soumis aux mêmes exigences très strictes en terme de qualité, environnement, santé, social et sécurité. Nous apportons la même attention à tous : collaborateurs, clients, toutes personnes directement concernées par nos activités.



En 2000, Cognis devient la première entreprise de chimie à recevoir deux certifications mondiales, ISO 14001 et ISO 9001 pour ses cycles de gestion qualité et environnement



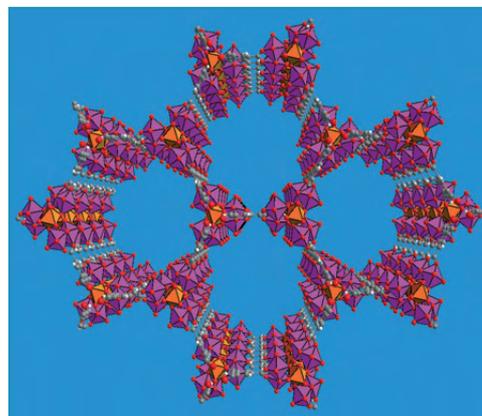
Cognis France
185 avenue de Fontainebleau
F-77310 Saint Fargeau Ponthierry
TEL : +33 1 60 65 21 00
FAX : +33 1 60 65 21 01
<http://www.cognis.com>

Recherche et développement

La structure des microcristaux enfin révélée

Comment déterminer la structure des microcristaux, dont les grains sont si petits qu'ils forment des poudres ? Jusqu'à présent, la diffraction des rayons X, que l'on utilise habituellement sur les cristaux, restait muette sur ce point. Pour la première fois, des chercheurs de l'ESRF (Installation Européenne de Rayonnement Synchrotron, Grenoble) et du CNRS (Institut Lavoisier, Versaille-Saint-Quentin en Yvelines) ont utilisé cette méthode afin de déterminer la structure de grains de l'ordre du micron cube. Ils gagnent ainsi un facteur mille sur la taille des grains analysables, grâce à un nouvel équipement créé à l'ESRF. Cette première mondiale ouvre des perspectives considérables aux chimistes et physiciens du solide, mais également aux biologistes.

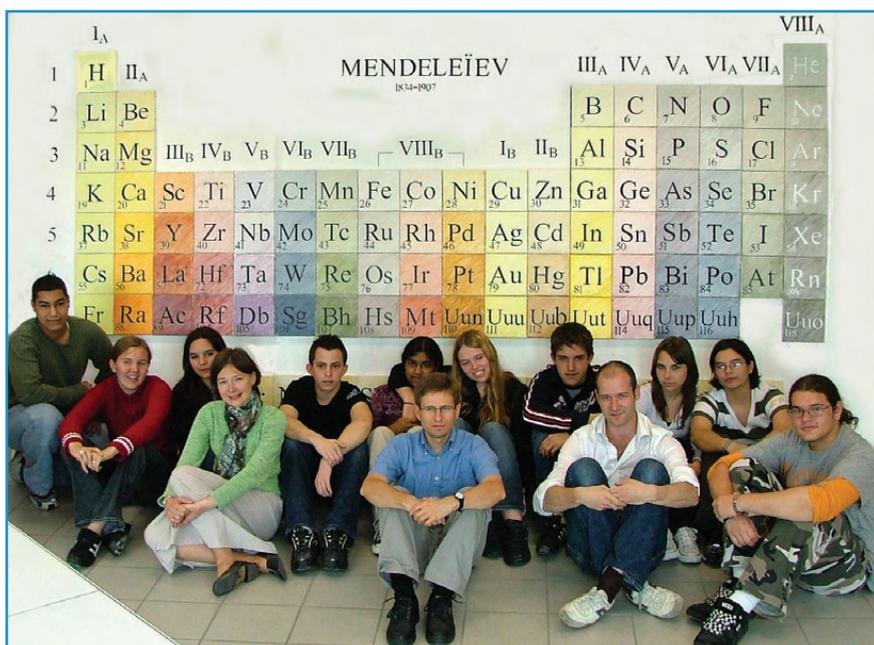
• Source : CNRS, 1^{er} octobre 2007.
Volkringer C., Popov D., Loiseau T., Guillou N., Férey G., Haouas M., Taulelle F., Mellot-Draznieks C., Burghammer M., Riekel C., A microdiffraction set-up for nanoporous metal-organic-framework-type solids, *Nature Materials*, 2007, 6, p. 760.



Structure cristalline d'un carboxylate d'aluminium microporeux déterminée à l'ESRF par microdiffraction des rayons X sur un échantillon d'un volume de l'ordre du micron cube. © CNRS/T. Loiseau, 2007.

Enseignement et formation

Prix SFC du concours « Faites de la science »



Les élèves de l'atelier « Arômes, Couleurs et Matières », créé en 2005 au lycée Galilée de Gennevilliers (en ZEP) par Freddy Minc pour promouvoir et valoriser la chimie auprès des élèves des collèges et lycées environnants, et à qui l'on doit la couverture du précédent numéro, ont remporté le prix de chimie décerné par la SFC au second forum national « Faites de la Science » qui s'est tenu au Palais de la découverte le 20 juin dernier. Ils y avaient présenté le projet « Hommage à Mendeleïev », un tableau réalisé avec des pigments fabriqués par les élèves eux-mêmes.

Notons qu'un des prochains projets de cet atelier très vivant est de créer une mallette pédagogique de chimie pour l'Union des Industries Chimiques (UIC), en collaboration avec l'Éducation nationale, le Palais de la découverte et Jeulin.

Le concours « Faites de la Science » s'adresse aux élèves de collèges et de lycées. Créé en 2002 par l'Université Paris-Sud 11 puis étendu au niveau national par la CDUS (Conférence des doyens et directeurs des UFR scientifiques des universités françaises), il vise à développer le goût des sciences et en particulier de l'expérimentation scientifique chez les jeunes. Cette année, plus de 100 élèves sélectionnés en région par les facultés des sciences de vingt-trois universités françaises sont venus exposer les travaux qu'ils ont réalisés au cours de l'année.

• www.atelierdechimie.com

Nouveau Chapitre de la Thèse®
VALORISATION DES COMPÉTENCES

BIENTÔT LA FIN DE LA THÈSE...

Faites le point sur vos compétences et vos projets grâce au programme "NCT" "valorisation des compétences" de TABD.

Renseignements et inscriptions avant fin décembre 2007 auprès de votre école doctorale et à TABD : www.abg.asso.fr

L'ABG lance sa campagne 2008

Pour aider les doctorants en fin de thèse à faire le bilan de leurs compétences acquises lors du doctorat, l'Association Bernard Gregory lance son nouveau programme de valorisation des compétences intitulé un « Nouveau chapitre de la thèse »®.

Ce programme amène les doctorants à réaliser une analyse du déroulement de leur projet de thèse, une mise en valeur des acquis professionnels et compétences développés pendant leur thèse, ainsi qu'une identification des différentes pistes professionnelles qui en découlent. Ils sont conseillés pour cela par des « mentors », qui sont des consultants extérieurs au monde académique et spécialistes du recrutement.

Conduit par l'ABG pour le compte du Ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche, avec le soutien de grands organismes de recherche (CNRS, CEA...), de collectivités territoriales et d'entreprises, ce « Nouveau chapitre de la thèse »® s'adresse aux doctorants qui soutiendront leur **thèse entre mai 2008 et avril 2009**.

Le **dépôt des candidatures** doit être fait auprès des écoles doctorales **d'octobre à fin décembre 2007**.

• Renseignements et préinscriptions : www.abg.asso.fr

Stockholm Junior Water Prize 2008

Appel à candidatures

Dans le sillage du Stockholm Water Prize qui s'est imposé en quelques années comme le prix de référence mondial dans le domaine de l'eau, le prix Junior est destiné à distinguer les initiatives des jeunes, entre 12 et 20 ans, avec pour objectif de faire collaborer le monde de l'industrie et les institutions autour d'un projet éducatif.

Date limite de dépôt des dossiers : 6 avril 2008

• <http://www.environnement-online.com/junioprize/2.asp>

Erratum

Dans notre édition de juillet, en page 35, nous vous avons présenté les Médailleurs 2007 du CNRS.

Une faute de frappe s'est glissée dans le nom d'un des récipiendaires : **Rachid Baati** (et non Baata). Toutes nos excuses au lauréat.

Maintenant en ligne!



International Tables for Crystallography

Vol. A-G

H. Fuess, T. Hahn,
H. Wondratschek, U. Müller,
U. Shmueli, E. Prince,
A. Authier, V. Kopský,
D.B. Litvin, M.G. Rossmann,
E. Arnold, S. Hall, B. McMahon

Jointly published with the IUCr

International Tables for Crystallography is the definitive resource and reference work for crystallography. Each volume in the series contains articles and tables of data relevant to crystallographic research and to applications of crystallographic methods in all sciences concerned with the structure and properties of materials.

International Tables for Crystallography Online provides the full set of all the Volumes A to G including A1 (6000 pages) in pdf format and provides access to the International Tables Online site hosted by the *International Union of Crystallography*.

Complete Printed Set of International Tables for Crystallography (Livres)

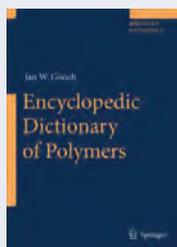
2006. 8 volumes, env. 6000 p. Relié
ISBN 978-1-4020-4969-9 ► € 1688

Complete Online Set of International Tables for Crystallography (Version électronique)

ISBN 978-1-4020-5259-0 ► € 1913,60

Livres & version électronique

ISBN 978-1-4020-5373-3 ► € 2110



Encyclopedic Dictionary of Polymers

J.W. Gooch (Ed.)

This reference contains more than 7 500 polymeric material terms, including the names of chemicals, processes, formulae, and analytical methods that

are used frequently in the polymer and engineering fields. This lavishly illustrated title includes an appendix of biochemical and microbiological terms, thus offering previously unpublished material making the book distinct from all competitors.

Livre

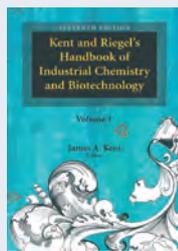
2007. XXVIII, 1237 p. 710 ills. (en 2 volumes). Avec DVD. Relié
ISBN 978-0-387-31021-3 ► € 526,45

eReference – Version électronique

ISBN 978-0-387-30160-0 ► € 596,80

Livre & version électronique

ISBN 978-0-387-33502-5 ► € 658,32



Kent and Riegel's Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology. 11th Edition.

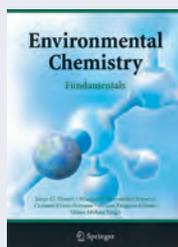
J.A. Kent (Ed.)



Incorporating the most relevant and current technologies and information available in the field, the handbook covers such overarching topics as green engineering, process safety, utilization of renewable resources, fossil fuels, nuclear power, and many of the major individual components of the chemical process industry. The Editor's continued commitment to providing readers with only the most pertinent and contemporary information in the well-established field of Industrial Chemistry is particularly apparent in this eleventh edition. Every chapter in this edition has been thoroughly reviewed, analyzed, and updated by top experts in the field to reflect the changing nature of the industry.

Broad in scope and unparalleled in quality, this is an essential desk reference for all professionals in the field of Industrial Chemistry.

11^e éd. 2007. Env. 1755 p. 100 ills. (en 2 volumes) Relié
ISBN 978-0-387-27842-1 ► € 179,30

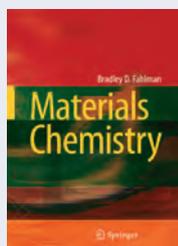


Environmental Chemistry Fundamentals

J.G. Ibanez, M. Hernandez-Esparza, C. Doria-Serrano, A. Fregoso-Infante, M.M. Singh

The first book in the field to encompass theory and practice, *Environmental Chemistry: Fundamentals* covers the chemical and biochemical processes that take place in air, water, soil, and living systems.

2007. XVIII, 334 p., 150 ills. Relié
ISBN 978-0-387-26061-7 ► € 73,80



Materials Chemistry

B.D. Fahlman

Written to fill the need for a textbook that addresses inorganic-, organic-, and nano-based materials from a structure vs. property treatment, *Materials Chemistry* aims to provide a suitable breadth and depth coverage of the rapidly evolving materials field - in a concise format. Each chapter concludes with a section that describes important materials applications, while appendices include laboratory modules for materials synthesis and a comprehensive timeline of major materials developments.

2007. XI, 485 p., 328 ills. Relié
ISBN 978-1-4020-6119-6 ► € 73,80

Advanced Organic Chemistry

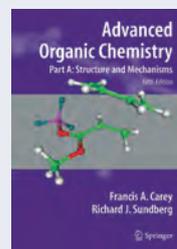
F.A. Carey, R.J. Sundberg



Since its original appearance in 1977, *Advanced Organic Chemistry* has maintained its place as the premier textbook in the field, offering broad coverage of the structure, reactivity and synthesis of organic compounds. As in the earlier editions, the text contains extensive references to both the primary and review literature and provides examples of data and reactions that illustrate and document the generalizations. The two-part fifth edition has been substantially revised and reorganized for greater clarity.

- Updated material reflecting advances in the field, especially in computational chemistry
- The treatment of photochemical reactions has been extensively updated
- A companion Web site provides digital models for study of structure, reaction and selectivity

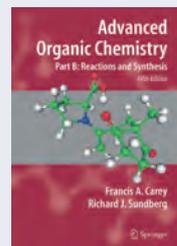
And much more ...



Part A: Structure and Mechanisms

5^e éd. 2007. XXI, 1199 p., 2489 ills.

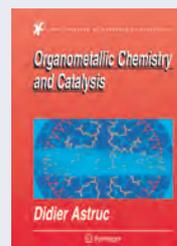
Broché ► € 45,31
ISBN 978-0-387-68346-1
Relié ► € 105,45
ISBN 978-0-387-44897-8



Part B: Reaction and Synthesis

5^e éd. 2007. Env. 1300 p., 3964 ills.

Broché ► € 45,31
ISBN 978-0-387-68354-6
Relié ► € 105,45
ISBN 978-0-387-68350-8



Organometallic Chemistry and Catalysis

D. Astruc

This is the first book on the subject specifically for students. It covers the basic and advanced aspects of organometallic chemistry of all

metals and related catalysis topics. In order to present a comprehensive view of the subject, it examines the historical background, as well as concepts, molecular orbitals, reactivity, implications in biology and applications to organic synthesis and catalysis. Chapter-end summaries and exercises support self- and group study, with solutions included at the end of the book. This English version is a translation of the Original French edition (published by EDP Sciences, 2000) that has been revised with up-to-date 21st-century organometallic chemistry and applications.

2007. XII, 608 p., 860 ills. Relié
ISBN 978-3-540-46128-9 ► € 73,80

Livres



Exercices de chimie générale

C. Comminelis, C. Friedli, A. Sahli

295 p., 33,50 €

Presses polytechniques et universitaires romandes, 2006

Les auteurs de ce livre sont tous trois enseignants de chimie générale à l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne (Suisse) où ils contribuent à la formation des ingénieurs chimistes. L'un d'entre eux, Claude Friedli, a d'ailleurs publié en 2002 un volumineux ouvrage, *Chimie générale pour ingénieur*, destiné au même public. Notons toutefois que la plupart des exercices de ce livre portent sur des thèmes également enseignés en licence et master des universités.

Ce livre propose environ 400 exercices couvrant l'ensemble de la chimie générale de base. Dans plus d'un tiers des cas, l'exercice est accompagné d'une part d'une « stratégie de résolution », qui doit permettre à l'étudiant de démarrer dans le problème – s'il ne sait pas spontanément comment l'aborder –, et d'autre part de sa solution détaillée. Pour les autres exercices, seules les réponses sont données. Cette façon de faire est pédagogiquement intéressante puisqu'elle permet de moduler l'aide apportée aux étudiants pour la résolution des problèmes et de s'adapter ainsi au niveau de chacun d'eux.

Le programme des exercices est varié. On trouve les thèmes classiques : atomistique, liaisons chimiques, équilibres chimiques, thermodynamique, cinétique, électrochimie..., et des domaines plus originaux : photochimie, chimie des surfaces et colloïdes, ainsi qu'un chapitre intitulé « méli-mélo ». Ce dernier rassemble des problèmes que peut rencontrer un ingénieur dans sa vie professionnelle quotidienne et leur résolution fait souvent appel à des tables de données, thermodynamiques ou autres, qui sont annexées à l'ouvrage. On peut d'ailleurs signaler que les textes des exercices sont souvent construits à partir de procédés industriels, notamment pour la thématique

« thermodynamique », ce qui est une bonne chose pour rapprocher l'enseignement de l'application.

Si l'on entre dans le détail des différents exercices, en atomistique et liaisons chimiques, on a parfois l'impression que les auteurs se veulent avant tout pédagogues, au prix de simplifications excessives. Ainsi dans l'exercice 3.1.10, on apprend que V^{5+} est plus stable que V^{2+} , parce que sa couche « d » est vide. En réalité, il faut spécifier dans quelle circonstance s'évalue cette différence de stabilité car par exemple, en solution solide dans MgF_2 , c'est V^{2+} le plus stable. Quant à la vertu des couches « d » vides, pourquoi n'est-ce pas Cr^{6+} , Mn^{7+} , Fe^{8+} , etc., ions d^0 également, qui sont les formes « les plus stables » de ces éléments ?

On note également quelques erreurs : par exemple, dans la méthodologie de l'exercice 3.1.9, la valeur minimum du nombre quantique n est le chiffre 1 et non la lettre l, et m_l peut être égal à $\pm l$. Reconnaissons toutefois que les bonnes règles sont appliquées dans l'exercice corrigé. De plus, la « règle de Hund » incite à placer un maximum d'électrons de même l avec leurs spins parallèles, mais contrairement à ce qu'indiquent les auteurs, ne concerne pas les couches électroniques pleines.

En conclusion, les points forts de ce livre sont le grand nombre d'exercices, corrigés complètement ou pas, la coloration « appliquée » ou « industrielle » de certains problèmes et certains chapitres originaux tels « chimie des surfaces et colloïdes ». Pour l'atomistique, il existe déjà de nombreux ouvrages d'enseignement que celui-ci ne fera pas oublier.

Daniel Vivien



Réactions ultrarapides en solution Approches expérimentales et théoriques

M. Mostafavi, T. Gustavsson (coord.)

388 p., 50 €

CNRS Éditions, 2007

Cet ouvrage est dédié à l'étude de la réactivité chimique et photochimique

ultrabrève (picoseconde et femtoseconde) en solution. Il est divisé en seize chapitres rédigés par différents groupes d'experts de la communauté femtoseconde française. Les thèmes présentés concernent à parts quasi égales les approches expérimentales et théoriques de la physico-chimie ultrarapide. Sur le plan expérimental sont décrits les outils et méthodes d'exploration désormais traditionnels (lasers femtosecondes, spectroscopie optique électronique et vibrationnelle, écho de photons, radiolyse pulsée) et émergents (diffraction X, nouvelles sources de particules), ainsi que certains outils d'analyse des signaux mesurés (optique et diffraction X). Sont rapportées également des études de phénomènes physico-chimiques fondamentaux aux temps ultracourts (transfert de proton, solvation, mouvements et vibrations moléculaires, etc.), ainsi que leur modélisation ou conceptualisation au moyen d'outils théoriques classiques et quantiques. Ces contributions constituent un ensemble utile à toute personne désireuse d'entrer dans ce domaine, de se perfectionner ou de s'informer des développements récents. Certaines contributions, sous forme de cours, s'adressent directement aux étudiants désireux de s'orienter dans ce domaine ou aux ingénieurs et techniciens travaillant dans les laboratoires de recherche concernés. D'autres présentent des instantanés de recherches contemporaines. Le prix Nobel de femtochimie décerné à Ahmed Zewail en 1999 témoigne de la reconnaissance internationale de ce domaine scientifique qui est en évolution constante vers de nouveaux instruments et de nouveaux objectifs de recherche, en particulier à la frontière avec la biologie. Le numéro thématique de *L'Actualité Chimique* paru en mai-juin 2007, *La photochimie pour mieux vivre*, en témoigne dans sa rubrique « La lumière et le vivant » (sous-rubrique « comprendre »). Si l'on exclut l'édition spéciale de *L'Actualité Chimique* consacrée à la femtochimie, parue en février 2001, il n'y a pas à ma connaissance d'autre ouvrage en français ciblant préférentiellement les phénomènes physico-chimiques moléculaires en solution, domaine moins souvent décrit dans les ouvrages universitaires courants. Ce livre présente donc un intérêt réel au sein de la communauté scientifique française.

Monique Martin



Traité des matériaux
Tome 16 : Céramiques et verres
Principes et techniques d'élaboration
 J.-M. Haussonne, C. Carry, P. Bowen,
 J. Barton
 815 p., 109 €
 Presses polytechniques et universitaires
 romandes, 2005

Compte tenu de l'importance des céramiques et des verres à notre époque, il faut reconnaître que le tome 16 de la collection « Traité des matériaux » répond aux attentes des lecteurs. En effet, cette collection (qui comprend 20 volumes) fait le point des connaissances sur les matériaux aussi bien sur le plan théorique comme le tome 12, « Corrosion et chimie des surfaces des métaux », que d'un point de vue plus appliqué comme le tome 13, « Chimie des polymères » ; c'est dire la variété des sujets abordés. Les céramiques et les verres méritent largement un volume, d'autant plus que dans les ouvrages déjà parus, il est possible de retrouver des thèmes spécifiques traités d'une manière plus approfondie, comme le tome 6, « Phénomènes de transport associés à l'élaboration et au traitement des matériaux ». Mais ce traité peut se suffire à lui-même.

Les auteurs francophones, bien connus du milieu céramiste, présentent tout d'abord les céramiques et les verres avec les différentes définitions et un historique très intéressant qui permet de montrer l'évolution du concept, de l'Antiquité à nos jours, et l'importance qu'ils ont pris dans notre environnement : des tuiles et briques aux pastilles de combustible nucléaire en passant par les substituts servant à la reconstruction du corps humain.

Le chapitre 2, le plus important, traite de la fabrication des céramiques : de la poudre au produit fini, en passant par toutes les étapes, en rappelant des procédés anciens toujours utilisés et en décrivant des techniques nouvelles comme celles faisant appel aux revêtements déposés par laser ou plasma. De la préparation des poudres au frittage, et même lors des phases de dépôts sur le tesson, les auteurs ont chaque fois expliqué et appuyé les procédés par la théorie. Une grande partie du chapitre concerne les poudres qui sont à la base des céramiques, suit leur mise en forme

– stade important qui conditionne la réussite du produit –, puis le frittage correspondant à la consolidation des grains entre eux, pour finir par les divers revêtements. Ce chapitre reprend la définition apportée dans la première partie. L'expression des auteurs est très claire, avec le rappel nécessaire des notions permettant la compréhension des sujets abordés.

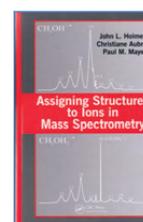
Le 3^e chapitre décrit les propriétés thermiques et mécaniques : rupture, ténacité, fatigue sont très bien détaillées et expliquées. Il est possible aussi de s'appuyer sur le tome 1 de la collection pour les approfondir, les auteurs se limitant ici au cas des céramiques en insistant sur la propagation des fissures dans le matériau de manière très détaillée : stabilité, propagation jusqu'aux diagrammes résistance-probabilité-temps. Puis ils abordent le croisement des propriétés mécaniques et thermiques : résistance à l'endommagement, comportement mécanique à chaud, fluage, suivi des théories permettant de comprendre les phénomènes dans les matériaux denses ou composites.

Le chapitre 4, qui concerne les céramiques pour l'électronique et l'électrotechnique, est divisé en deux parties : l'une sur les propriétés et les caractéristiques, l'autre sur les applications de la structure pérovskite. Les principaux matériaux (conducteurs, isolants, diélectriques, piézoélectriques, magnétiques) sont évoqués, ainsi que les propriétés induites par l'inhomogénéité de la matière ou par des composites. On peut regretter que les ferrites ne soient pas plus développés, mais il y a suffisamment d'autres matériaux évoqués. Les applications de la structure pérovskite ravissent le lecteur par leur abondance et donnent un aperçu exemplaire d'applications d'études théoriques à partir d'une seule structure.

Un peu à part, le dernier chapitre décrit un des états de la matière : les verres et vitrocéramiques. Après avoir posé la genèse des verres, les systèmes vitrifiables et leurs caractéristiques, les auteurs décrivent leurs nombreuses propriétés : mécaniques, optiques, thermiques, électriques, diélectriques, de diffusion, de surface et d'hydrolyse. Ils abordent ensuite leurs caractéristiques chimiques, sans oublier les verres non oxydes, et terminent par l'élaboration des verres et leurs formes (verres creux, plats, fibres).

Ce 16^e volume est très intéressant ; je ne peux que le recommander aussi bien à ceux qui enseignent les matériaux, aux étudiants qui y trouveront un support de cours complet, qu'aux professionnels qui recherchent des précisions sur les céramiques et les verres.

Jean Jarrige



Assigning structures to ions in mass spectrometry

J.L. Holmes, C. Aubry, P.M. Mayer
 446 p., 159,95 \$
 CRC, Taylor & Francis, 2007

L'objet de ce livre est d'élucider les structures d'ions en phase gazeuse produits dans les sources de spectromètres de masse, à partir des données rassemblées dans la littérature et des résultats expérimentaux au laboratoire. J.L. Holmes et son équipe résument ici les connaissances qu'ils ont acquises au cours de quarante années d'efforts dans ce domaine, d'où le très grand intérêt de cet ouvrage pour le lecteur.

Le livre est divisé en deux parties. La première, « Théorie et méthodes », se divise en deux chapitres : l'un consacré aux outils permettant d'identifier la structure des ions en phase gazeuse, l'autre sur ce que l'on peut espérer ou, au contraire, ne pas attendre de telles études. Le premier chapitre décrit ainsi les différentes méthodes expérimentales et de calcul ayant permis d'obtenir des données thermodynamiques et les structures ioniques. Les méthodes par dissociations induites par des collisions à hautes énergies dans des appareils multi-secteurs y occupent une place importante, pour des raisons historiques, même si ce type d'appareils se rencontre désormais moins fréquemment. Le second chapitre s'articule autour de cinq exemples concrets qui sont prétextes à d'intéressants rappels historiques, permettant aux auteurs d'argumenter les aspects possibles et impossibles des études des ions en phase gazeuse : la structure des ions isomères CH_3OH^+ et CH_2OH_2^+ , le mécanisme en plusieurs étapes du réarrangement de Mac Lafferty, la structure des ions de type-b des fragments peptidiques, l'histoire de l'ion méthyl acétate, la révision de la valeur de l'énergie de formation de l'acide peroxyacétique. Ce chapitre se conclut par des conseils pour assigner des structures aux ions en phase gazeuse au moyen de quatre diagrammes de stratégies possibles pour un travail expérimental, et en citant quelques pièges à éviter lorsque l'on

utilise des données parues dans la littérature afin d'assigner des structures.

La deuxième partie, la plus importante, dresse une liste des spectres de masse (uniquement sous forme tabulée), des données thermodynamiques, et des structures ioniques possibles d'ions polyatomiques contenant exclusivement du carbone, puis ceux contenant 1, 2 ou 3 atomes de carbone et n'importe quel autre nombre d'atomes H, N, O, S, P ou d'halogènes, ce qui constitue les quatre sous-chapitres de cette partie. Chaque entrée débute par la formule brute et la masse intégrale de l'ion cité, puis la méthode expérimentale de spectrométrie de masse mise en œuvre pour en observer ses différents isomères ; ensuite, les critères expérimentaux ayant permis d'identifier chaque structure présentée ; enfin, les données thermodynamiques disponibles, calculées à partir de modèles théoriques ou obtenues de manière expérimentale, permettant de valider chaque identification. Ces chapitres s'appuient sur une liste exhaustive de références bibliographiques, et de nombreux index permettent de naviguer dans ce livre de manière très utile.

Cet ouvrage de spécialistes et de théoriciens en spectrométrie de masse est très bien rédigé, et organisé de manière logique et cohérente. Il fournira une source d'informations et de références très complète, ainsi qu'un rappel historique des travaux de tous ceux qui ont contribué aux progrès de ces études. Il est donc recommandé, sans réserve, à tous les chercheurs qui s'intéressent à la structure des ions en phase gazeuse par spectrométrie de masse.

Patrick Arpino



Histoire du dopage et des conduites dopantes

P. Laure
218 p., 19 €
Vuibert, 2004

Cet ouvrage, dense et très documenté, est constitué de deux parties : une histoire des consommations de substances dopantes, et une histoire des moyens de régulation du dopage. Par substances dopantes, on entend tout produit destiné à améliorer les performances physiques ou intellectuelles. Depuis deux siècles, le dopage concerne la pratique sportive,

et on est passé – grâce à la chimie – des plantes elles-mêmes à leurs principes actifs obtenus par extraction, puis à des analogues de synthèse et à des molécules entièrement nouvelles. Simultanément, l'objectif a changé : de la prise de substances réparatrices (non thérapeutiques), on est passé à d'autres dont le but est de reprogrammer un organisme pour l'adapter sur mesure à des performances prédéterminées. Au cours des années 1930, quelques médecins et sportifs s'inquiètent. Vers 1950, ils proposent des mesures de régulation. Les premiers contrôles apparaissent en Italie en 1955 ; puis en 1963, on envisage de mettre en place une instance internationale de coordination de la lutte antidopage. Mais ce n'est qu'en 1998, après les scandales du Tour de France cycliste, que le Parlement européen se résout à préconiser des mesures urgentes. Une loi est promulguée en France en mars 1999, la même année voit la création de l'Agence mondiale antidopage.

La première partie comporte deux chapitres, très riches, où sont recensés les produits sous leur dénomination commune internationale (sans formules), leur origine, les circonstances de leur découverte, celles dans lesquelles ils ont fait parler d'eux, leurs usages, leurs succès puis leur désaffection, leurs effets, leur succession, leurs voies de préparation et d'administration, les circuits d'approvisionnement. Dans l'histoire récente, l'auteur distingue deux grands moments : 1960, avec l'arrivée des stéroïdes anabolisants, et 1990, avec l'entrée des produits issus du détournement des biotechnologies.

Dans la seconde partie (trois chapitres), on assiste au passage d'une expérimentation empirique à un usage scientifiquement défini et généralisé, tandis que s'organise la lutte préventive contre l'abus et la dépendance. Le dernier chapitre s'attache à l'évolution des moyens répressifs, au développement des contrôles et au perfectionnement des analyses, ainsi qu'aux résistances dues à la compétition, aux intérêts économiques et nationaux, jusqu'à la fondation de l'Agence mondiale antidopage (10 novembre 1999) à laquelle est dû le Code antidopage entré en vigueur aux Jeux olympiques d'Athènes (2004). L'auteur souligne la difficulté d'établir dans ce Code une liste des substances interdites, en continuant le renouvellement du fait de l'inventivité des pourvoyeurs. Il ouvre enfin un abîme en évoquant la possible invention d'athlètes génétiquement modifiés. Le texte est accompagné de nombreuses notes de bas de page, d'un

index des notions et produits et d'un index des personnes, lieux et institutions. Cet ouvrage, bien édité, abondamment documenté, doit être recommandé aux chimistes et aux sportifs, ainsi qu'aux parents et à tous les citoyens admiratifs des performances physiques largement médiatisées, atteintes parfois à un prix exorbitant pour la santé des acteurs.

Josette Fournier



Histoire des femmes scientifiques de l'Antiquité au XX^e siècle

E. Sartori
444 p., 24 €
Plon, 2006

Médecine, mathématiques, astronomie, physique, chimie, botanique, cartographie, exploration... dans toutes les disciplines scientifiques, les femmes ont su apporter leur pierre à l'édifice de la connaissance, mais à quel prix ! On apprend dans ce livre qu'il valait mieux être italienne qu'anglaise, que les femmes des couvents du Moyen-Âge bénéficiaient d'une grande aura intellectuelle, que les salons parisiens furent la réponse à l'interdiction d'entrée dans les académies, qu'un grand nombre de ces femmes cultivées, curieuses, travailleuses acharnées et passionnées bénéficiaient de l'appui plein et entier de leur père, de leur mari ou de leur frère, voire de leur fils. Pour la plupart d'entre elles, il leur fallut aussi s'affranchir de l'éducation traditionnelle et des préjugés qui voulaient les cantonner dans le rôle de maîtresse de maison et de future « bonne épouse ». Des domaines scientifiques leur furent retirés : c'est ainsi que les femmes se virent interdire la pratique de la médecine pendant des siècles alors que c'était leur domaine privilégié dans l'Antiquité, que les accusations de sorcellerie envoyèrent au bûcher un grand nombre de botanistes et de chimistes... L'auteur nous retrace la vie et l'œuvre de ces femmes admirables grâce à qui la connaissance scientifique a progressé et dont un grand nombre subirent calomnies, mauvais traitements et persécutions. À travers leur destin, c'est l'histoire des sciences, des idées et des progrès techniques que nous retrouvons dans cet ouvrage extrêmement documenté et précis.

Marie-Claude Vitorge

27-28 novembre 2007

FFC

**La chimie pour
un développement durable**
Facteur de progrès et d'innovation
Paris-Nord Villepinte

Soutenu par l'ensemble des associations membres de la FFC et des entreprises qui lui sont associées, ce colloque est organisé dans le cadre du salon Pollutec, lieu d'échange unique où tous les acteurs soucieux du concept de développement durable pourront dialoguer avec des industriels ou des chercheurs à partir d'exemples sur la place de l'innovation dans les industries chimiques.

• <http://www.fcc-asso.fr/pollutec07>

13-14 novembre 2007

Bioproduits et Bioénergies
Panorama et perspectives

Paris
Colloque national Ademe/Agrice

• <http://www.ademe.fr/Manifestations>

14 novembre 2007

SFC

Électrochimie et modélisation

Paris
(voir *L'Act. Chim.*, 307, p. 62)

• Anny.Jutand@ens.fr

19-22 novembre 2007

SFC

Formula V

**5th Conference
on formulation technology**

Postdam (Allemagne)
(voir *L'Act. Chim.*, 310, p. 4)

• <http://www.formulav.info>

1-5 décembre 2007

**Modelling monitoring and
control of polymer properties**

20^e Entretiens du Centre

Jacques Cartier

Lyon
• <http://www.lagep.cpe.fr/public/ejc2007/CentreJacquesCartier2007.htm>

17-20 décembre 2007

RX 2007

Rayons X et matière

Dijon
• <http://www.impmc.jussieu.fr/afc/rx2007.html>

8-11 janvier 2008

APCHNE 2008

**International conference
on agrochemicals protecting crop,
health and natural environment**
New Delhi (Inde)

• <http://www.apchne2008.com>

28-29 janvier 2008

SFC

SFCcoord DIJON 2008

**Journées de la division
Chimie de coordination**

Dijon
Journées communes avec les Journées de la section régionale SFC-Bourgogne-Franche-Comté (voir p. 128)

• <http://www.u-bourgogne.fr/icmub/sfccoord>

28 janvier-1^{er} février 2008

**HTC 10/ExTech® 10
and Public safety and security**

**10th International symposium
on hyphenated techniques
in chromatography and hyphenated
chromatographic analysers
and symposium on advances
in extraction techniques**

Bruges (Belgique)
• <http://www.ordibo.be/htc>

2-8 février 2008

**5th International meeting
on photodynamics**

La Havane (Cuba)
• <http://usuarios.lycos.es/photodynamics>

5-7 février 2008

SFC

Glucidoc

**1^{er} Congrès pluridisciplinaire
sur les glucides**

Cap Hornu
La place des glucides dans les agro-ressources et le développement durable. Rencontres doctorants/postdoctorants (voir p. 128).

**Date limite d'inscription :
15 décembre 2007**

• <http://glucidoc.2008.free.fr>

2-5 mars 2008

SupraCat

**Conference on supramolecular
approaches to catalysis**

Barcelone (Espagne)
• <http://www.icij.es/icreaicisupracat>

9-12 mars 2008

FloHet IX

9th Florida heterocyclic conference
Gainesville (FL, États-Unis)
• <http://www.arkat-usa.org>

30 mars-3 avril 2008

ACS 2008

235th Spring national meeting
Richmond (VA, États-Unis)
• <http://www.chemistry.org>

1-4 avril 2008

Analytica 2008

**Salon de l'analyse, des techniques
de laboratoire et des biotechnologies**
Munich (Allemagne)
• <http://www.analytica.de>

6-10 avril 2008

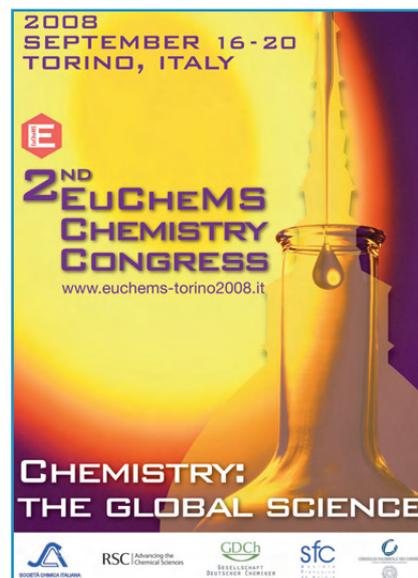
ORCS 2008

**22nd Conference on catalysis
of organic reactions**
New Orleans (LA, États-Unis)
• <http://www.orcs.org>

13-18 avril 2008

2nd INCC

**International nuclear chemistry
congress**
Cancun (Mexique)
• <http://depa.fquim.unam.mx/2ndincc>



Vous trouverez d'autres manifestations sur le site de la SFC : <http://www.sfc.fr>, rubrique **Manifestations**.

De nouveaux administrateurs à la SFC

Les douze membres du Conseil d'administration élus lors de l'Assemblée générale du 27 septembre dernier sont (par ordre alphabétique) : Jean-Claude Bernier, Jean-Claude Brunie, Michel Che, Mireille Defranceschi, Gérard Férey, Muriel Hissler, Olivier Homolle, Claude Millot, Nicole Moreau, Paul Rigny, Christine Travers, Thomas Zemb.

Ils rejoignent au Conseil les membres de droit : les présidents des divisions, quatre représentants des sections régionales (pour ce mandat : Alsace, Aquitaine, Languedoc-Roussillon et Nord-Pas-de-Calais/Picardie, deux représentants des groupes thématiques (Formulation et Groupe Français de Photochimie) et deux représentants des Clubs de jeunes (Montpellier et Reims). Tous les membres sont élus pour trois ans.

Grands prix SFC 2007

Prix Le Bel

• Marc Lemaire et Bernard Meunier



- **Marc Lemaire** a d'abord travaillé dans l'industrie pharmaceutique (Roussel-Uclaf puis Delalande) tout en poursuivant des études au CNAM à Paris et à

l'Université Paris 6. Cette formation et son expérience industrielle ont contribué à donner à ses travaux de recherche un double caractère, fondamental et finalisé. Sa thèse d'état (1982), dirigée par J.-P. Guetté, a porté sur la mise au point de nouveaux réactifs de chloration sélectifs, qui sont actuellement commercialisés par différentes sociétés. Il a ensuite effectué un stage post-doctoral dans le laboratoire de R.M. Kellogg sur une version asymétrique de la réaction de Kumada-Corriu. Nommé assistant puis maître-assistant au CNAM, il s'est intéressé simultanément à la création et à l'utilisation de nouveaux réactifs de structure cyclohexadiénique, aux polymères conducteurs de type poly(thiophène) (avec F. Garnier et J. Roncali) et aux extractants spécifiques pour l'industrie nucléaire (avec J. Foos et A. Guy).

Nommé professeur en 1989 à l'Université Claude-Bernard de Lyon, Marc Lemaire a créé un laboratoire dédié au développement des méthodes catalytiques en synthèse organique fine. Il s'est particulièrement intéressé à la catalyse asymétrique en prenant en compte des problèmes de séparation et de recyclage des catalyseurs. L'équipe utilise et développe des technologies qui font partie de ce qu'il est convenu d'appeler maintenant la « green chemistry ». Enfin, les méthodologies de synthèse mises au point sont utilisées pour préparer et évaluer des molécules d'intérêt biologique dans le cadre de coopérations avec des équipes de biochimistes.

Auteur de plus de 260 articles et de 52 brevets originaux, il a travaillé ou travaille en coopération avec plus de trente entreprises de la chimie, de la parachimie ou de la pharmacie. Il est membre du Conseil scientifique de la société Minakem et de l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule (CEA/CNRS/Université de Montpellier) ainsi que du Comité national du CNRS, section 12. Il a été directeur du DEA de « Catalyse et physico-chimie des interfaces », du DEA de « Chimie organique fine » et de l'UMR Méthodologie de synthèse et molécules bio-actives. Il a obtenu le prix Langevin de l'Académie des sciences et la médaille Berthelot en 1999, ainsi que le prix de l'Innovation Rhône-Alpes en 2000.



- **Bernard Meunier** est un

chercheur avec une carrière à facettes multiples. Diplômé de l'Université de Poitiers en 1969, il a débuté son activité de recherche avec Robert Corriu sur l'activation catalytique des réactifs de Grignard à l'aide de complexes du nickel et du titane et leur utilisation en chimie des organosilanes (thèse de doctorat de 3^e cycle à l'Université de Montpellier, 1971). Il entre au CNRS en 1973 dans l'équipe de Hugh Felkin à l'Institut de Chimie des Substances Naturelles (Gif-sur-Yvette) et obtient la première structure d'un inorganomagnésien du fer (thèse de doctorat d'État de l'Université d'Orsay-Paris 11, 1977).

Son intérêt pour la chimie biologique et thérapeutique date de cette période giffoise. Il est ensuite devenu cristallographe pendant deux ans, dont une année à l'Université d'Oxford (1977-

1978), avant de rejoindre le Laboratoire de chimie de coordination du CNRS à Toulouse en septembre 1979 pour y développer un nouveau thème de recherche sur les oxydations catalysées par les métaux de transition. Il deviendra l'un des meilleurs spécialistes du domaine des oxydations biomimétiques et a fortement contribué aux mécanismes des enzymes de type cytochrome P450 et peroxydase. Parallèlement à ses recherches en chimie bioinorganique, il a également contribué à l'étude de mécanismes d'action de médicaments (ellipticines, bléomycine, isoniazide) et à la mise au point d'agents de coupures de l'ADN à l'aide de métalloporphyrines. L'ensemble de ses travaux à Toulouse s'articule autour du rôle des ions métalliques dans le transfert d'atomes d'oxygène ou d'électrons en chimie ou en biologie. Son intérêt pour les peroxydes et leur activation par des sites métalliques l'a conduit à mettre en évidence les propriétés d'alkylation de l'artémisinine, un médicament antipaludique d'origine naturelle. Ses convictions sur la continuité entre la recherche fondamentale et l'innovation l'ont amené à créer de nouveaux antipaludiques (trioxaquines) et une jeune société, Palumed (voir *L'Act. Chim.*, 2004, 280-281, p. 93). L'une de ces molécules hybrides à activité duale est en cours de développement pré-clinique en collaboration avec Sanofi-Aventis.

Auteur de plus de 340 publications et de 29 brevets, c'est un conférencier connu sur le plan national et également très apprécié dans les congrès internationaux et les universités étrangères (plus de 320 conférences et séminaires). Il a été co-éditeur de *European Journal of Inorganic Chemistry* au moment de sa création et est membre du Comité éditorial de plusieurs journaux et revues scientifiques. Il a été jeune assistant délégué à l'IUT de chimie de Montpellier (1971-1972), enseignant dans plusieurs DEA (1983-2004) ; puis maître de conférences et professeur chargé de cours à l'École polytechnique (1993-2006).

Bernard Meunier a été président du CNRS d'octobre 2004 à janvier 2006. Depuis cette période, il est en disponibilité du CNRS pour se consacrer entièrement à la direction de Palumed et au développement des trioxaquines et de nouveaux antibiotiques pour lutter contre les infections nosocomiales. Il est membre de l'Académie des sciences depuis 1999.

Prix Süe

• Georges Hadziioannou



- **Georges Hadziioannou** est professeur de chimie à l'Université Louis Pasteur de Strasbourg (ULP), directeur de l'École européenne Chimie

Polymères et Matériaux (ECPM) de l'ULP, et directeur du Laboratoire d'ingénierie des polymères pour les hautes technologies au CNRS à Strasbourg (LIPHT UMR 7165). Son domaine de recherche couvre les polymères semi-conducteurs, les matériaux polymères nanostructurés, les matériaux polymères pour le stockage et le transport d'information, l'électronique plastique (électronique moléculaire et systèmes qui en dérivent).

Après une maîtrise de chimie à l'Université Aristote de Thessalonique (Grèce) en 1975 et un doctorat ès sciences physiques à l'ULP en 1980, il a été chercheur associé à l'Université du Massachusetts (département Science et ingénierie des polymères, 1980-82). En 1982, il obtient un poste de chercheur au Centre de recherche d'IBM à Almaden en Californie, et de 1986 à 1989, il y dirige le groupe de « Dynamique de surface et interface ». Durant la période 1985-1989, il est en même temps « Industrial Research Fellow » de l'Institut National de Science et Technologie (NIST, Washington D.C.), et professeur consultant au département de Génie chimique de l'Université de Stanford. De 1989 à 2001, il est professeur à l'Université de Groningue (Pays-Bas), où de 1997 à 2000, il dirige le Materials Science Center (MSC). Sous sa direction scientifique, le MSC a été reconnu par le Ministère néerlandais de l'Éducation comme étant l'un des six centres d'excellence du pays. De 1996 à 2000, il est président du Conseil de direction de l'École nationale de recherche de la technologie des polymères aux Pays-Bas (PTN). De 1997 à 2002, il est membre du Comité scientifique de la Fondation pour la recherche et la technologie de Grèce (FORTH). Jusqu'en août 2004, il était membre du Comité de rédaction de *ChemPhysChem*. Élu « fellow » de l'American Physical Society en 1993, il a obtenu le Humboldt Research Award en 1998.

Auteur de 288 publications, 18 brevets, 99 conférences invitées, il a dirigé 29 thèses et a accueilli dans son laboratoire plus de 50 post-doctorants et professeurs invités.

Georges Hadziioannou est le co-fondateur de deux start-up : Polymer Service Center, dont la mission est l'assistance aux PME au Parc d'innovation de la ville de Groningue (Pays-Bas), et Papyron, dont la mission est l'innovation sur la technologie du papier électronique ; la propriété intellectuelle de cette dernière vient d'être acquise par la compagnie Stork B.V. (Pays-Bas).

Prix des divisions 2007

Catalyse

• Emmanuel Rohart et Frédéric Taran



- **Emmanuel Rohart**, 38 ans, est diplômé de l'École Supérieure de Chimie Industrielle de Lyon (ESCIL). Il a effectué sa thèse au sein du

Laboratoire de catalyse en chimie organique (LACCO) dans l'équipe « Catalyse par les métaux » du professeur J. Barbier, où il y a développé les techniques de préparation redox des systèmes bimétalliques, notamment des palladium-or. À l'issue de sa formation doctorale, il rejoint le groupe Rhône-Poulenc (Rhodia) en 1997. Il occupe successivement les fonctions d'ingénieur « Applications catalyse », de chef de projets R & D, et plus récemment de responsable du développement de matériaux pour la catalyse automobile.

Au sein de l'entreprise Rhodia Electronics and Catalysis, il s'attache à démontrer l'importance du support, et plus précisément des interactions métaux précieux/support dans les mécanismes complexes qui gouvernent la catalyse de dépollution automobile. Sa double expertise – chimie des oxydes de terres rares et catalyse par les métaux – lui permet d'orienter les travaux de recherche pour mettre au point des matériaux performants et durables, tout en réduisant la charge en métaux précieux des catalyseurs. Les matériaux issus de ces études rencontrent aujourd'hui un vif succès sur le marché de la dépollution automobile, permettant à Rhodia de conforter sa place de leader dans ce domaine très concurrentiel.



- **Frédéric Taran**, 39 ans, est actuellement chef de laboratoire dans le service de Chimie bio-organique (SCBM/IBITECS)



Remise de la médaille SFC à A.H. Zewail (à gauche). Photo S. Bléneau-Serdel.

Trois grands scientifiques ont reçu la Médaille de la SFC

À l'occasion du congrès SFC07 en juillet dernier, la SFC a tenu à honorer trois conférenciers pour la qualité de leurs travaux scientifiques : John B. Goodenough (Texas University, Austin, E.-U.), Steven V. Ley (Cambridge University, R.-U.) et Ahmed H. Zewail, prix Nobel de chimie 1999 (California Institute of Technology, Pasadena, E.-U.). Le président Armand Lattes leur a remis à chacun la Médaille de la SFC « Étude de Morlon ».

du CEA. Après une thèse effectuée sous la direction de Charles Mioskowski à Saclay (1996), il rejoint le laboratoire de Sir D.H.R. Barton (prix Nobel 1969) à College Station (Texas) pour y effectuer un stage post-doctoral. De retour des États-Unis, il entre dans le service dirigé par Charles Mioskowski en tant que chercheur statutaire pour y développer plusieurs thématiques de recherche dont la complexation de métaux toxiques, le développement de nouvelles méthodologies de synthèse et de marquage isotopique, ainsi que des projets liés à la catalyse. Frédéric Taran a notamment montré en collaboration avec des biologistes du CEA que les tests immunologiques, bien connus dans le monde du diagnostic, pouvaient être des outils de choix pour la recherche de nouveaux systèmes catalytiques efficaces. Deux types de tests ont ainsi été développés : l'un dédié au criblage de catalyseurs asymétriques, un autre servant à cribler tout catalyseur permettant de réaliser un lien covalent. Ces tests permettent le criblage de plus de 1 000 réactions par jour. Frédéric Taran dédie ce prix à la mémoire de Charles Mioskowski.



Les primés de gauche à droite : Jianming Yang, 3^e prix (SFC), Marion Gross, 1^{er} Prix (SFC) et Martin Rosenthal, 2^e prix (Fondation pour l'ENSCMu).

Après l'explosion à l'École de chimie de Mulhouse

Après l'explosion survenue le 24 mars 2006 dans le bâtiment « Recherche » de l'École de chimie (ENSCMu), les équipes de recherche ont été dispersées dans six sites différents, assez éloignés les uns des autres. Trois des laboratoires ne sont d'ailleurs plus implantés sur le territoire du campus, et de ce fait, les chimistes ne se rencontrent plus guère.

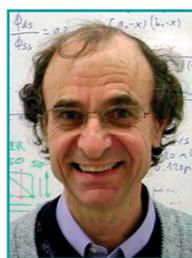
Aussi, le Comité SFC-Alsace avait-il décidé de réunir l'ensemble des thésards dans le cadre d'une Journée de communications le 4 mai dernier autour d'un programme scientifique varié. Pause café et déjeuner-buffet offerts par l'École doctorale ont permis aux chimistes de se retrouver ou de mieux se connaître. Les trois meilleures présentations ont été primées :

- 1^{er} prix à Marion Gross pour *Valorisation des résidus : transformation dans des conditions douces des cendres volantes de charbon en zéolithes* ;
- 2^e prix à Martin Rosenthal pour *New insights on the hierarchical organization of semi-crystalline polymers: a synchrotron radiation scattering study using micro-focus facilities* ;
- 3^e prix à Jianming Yang pour *Réduction de la charge en métaux précieux des catalyseurs de dépollution des échappements des moteurs diesel (catalyseurs d'oxydation)*.

Cette année, les conférences seront axées sur la création d'entreprises (start-up et spin off), avec le **29 novembre prochain** : *Incubation de jeunes entreprises*, par Jean-Luc Dimarcq (Entreprise SEMIA, Strasbourg).

Enseignement-Formation

• Hervé Lemarchand



Hervé Lemarchand est professeur à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris et à l'Université Pierre et Marie Curie. Agrégé de physique, il a préparé

une thèse sous la direction de R.I. Ben Aïm sur le thème « Étude stochastique de non-équilibre dans les systèmes chimiques ». Après un stage chez I. Prigogine, il a continué ses recherches sur la modélisation de l'évolution des systèmes chimiques, en particulier lors de la diffusion d'espèces réactives. Au-delà de son approche théorique, il s'est attaché à valoriser ses résultats tant au niveau de la recherche qu'à celui de son enseignement, et à un niveau plus large de diffusion des connaissances. Ce sont ces deux derniers aspects de son activité scientifique qui sont récompensés ici. Il s'est attaché en effet à développer un enseignement de la thermodynamique chimique à destination des étudiants, du 1^{er} cycle au DEA, et des élèves ingénieurs. À partir du processus élémentaire, choisi comme concept fondamental, il bâtit de façon cohérente la thermodynamique, présentée comme résultant à l'échelle macroscopique de l'ensemble des états dynamiques qu'un système peut parcourir. Les états d'équilibre sont des états dynamiques ultimes résultant du caractère dissipatif des processus de la thermodynamique.

Différents ouvrages ou articles dont Hervé Lemarchand est auteur ou co-auteur exposent ces concepts, en s'attachant à les rendre parfaitement compréhensibles au public auquel il s'adresse : *La réaction créatrice* (C. Vidal et H. Lemarchand, Hermann, 1988) ; *Thermodynamique de la chimie* (H. Lemarchand, F. Guyot, L. Jousset et L. Jullien, Hermann, 1999) ; *Thermodynamique chimique : les fondements* (H. Lemarchand, Bréal, 2003) ; L. Jullien, H. Lemarchand, *J. Chem. Ed.*, **2001**, *78*, p. 803 ; H. Lemarchand *et al.*, *L'Act. Chim.*, mars 2005, *284*, p. 9).

Par ailleurs, il alimente un enseignement en ligne accessible à tous* dans le cadre de Paris Tech (rassemblant dix grandes écoles d'ingénieurs).

*<http://graduateschool.paristech.org>

Divisions

Chimie de coordination

28-29 janvier 2008
SFCcoord DIJON 2008
Journées de la division
 Dijon

Au programme de ces journées communes avec celles de la section régionale SFC-Bourgogne-Franche-Comté :

- *Hélices et interrupteurs moléculaires fondés sur des métaux : mécanismes d'auto-assemblage et mouvements intramoléculaires*, par A.M. Albrecht-Gary (Université Louis Pasteur, Strasbourg) ;
- *Chirality and intramolecular mixed-valence in tetrathiafulvalenes and related compounds*, par N. Avarvari (Université d'Angers, prix de la division 2007 – voir *L'Act. Chim.*, 310, p. 44).
- *Nouveaux composés à base de ruthénium : applications en catalyse redox*, par M. Fontecave (Université Joseph Fourier, Grenoble).
- *Composants pour la construction d'outils biomoléculaires : complexes du ruthénium (II), ADN et lumière*, par A. Kirsch-De Mesmaeker (Université Libre de Bruxelles).
- *Chemistry with organometallic half-sandwich complexes: from sensors to catalysts*, par K. Severin (EPFL, Lausanne).

• <http://www.u-bourgogne.fr/icmub/sfccoord>

Parrainages

5-7 février 2008

Glucidoc
1^{er} Congrès pluridisciplinaire
sur les glucides
 Cap Hornu

Ce congrès a pour vocation de rassembler doctorants et post-doctorants, en leur donnant l'opportunité de présenter leurs travaux au travers d'échanges scientifiques pluridisciplinaires. Pour cette première édition organisée en région Picardie, les conférences seront orientées sur « **la place autour des glucides dans les agroressources et le développement durable** ».

Au programme, communications orales et conférences plénières animées par des universitaires et des industriels, et une table ronde, « Employabilité et devenir des docteurs dans les secteurs publics et privés », animée par Marie-Claude Vitorge (SFC) et des docteurs qui feront part de leur parcours. Une manifestation qui permettra aux jeunes chercheurs de mieux appréhender leur devenir professionnel.

Date limite d'inscription :
15 décembre 2007

• <http://glucidoc.2008.free.fr>



Essilor Crizal® Alizé® AST™

Découvrez la clarté de vision absolue

Reflets, rayures, salissures... Oubliez ces désagréments quotidiens avec les tout nouveaux verres antireflet Essilor Crizal Alizé AST.

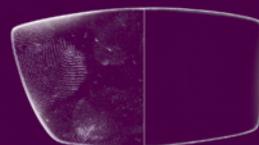
Ils bénéficient d'un traitement antistatique et anti-salissures exclusif qui repousse les traces et les poussières. Ils sont plus faciles à nettoyer et restent propres plus longtemps.



Sans reflets



Sans rayures



Sans traces
Sans poussières

**Une transparence parfaite en toutes circonstances
pour une précision de vision optimale.**

**Vous voulez en savoir plus ?
N'hésitez pas à nous rendre visite pour un conseil personnalisé.**

Contribution invisible. Succès visible.

Contribution invisible - Les moyens de communication actuels dépendent directement de la technologie des satellites. Grâce à l'apport invisible de nos spécialités chimiques ultra pures, la production de puces d'ordinateur et de cellules solaires devient possible, faisant ainsi de ces outils de communication modernes une réalité.

Succès visible - C'est en partenariat avec nos clients issus de nombreuses branches industrielles que nous élaborons et optimisons les solutions les meilleures. Avec et pour eux, des résultats bien visibles : l'optimisation des procédés et de la qualité, la réduction des coûts favorisent leur réussite et améliore aussi la qualité de vie pour tous.

www.basf.fr

 **BASF**

The Chemical Company*

*L'Entreprise de la chimie