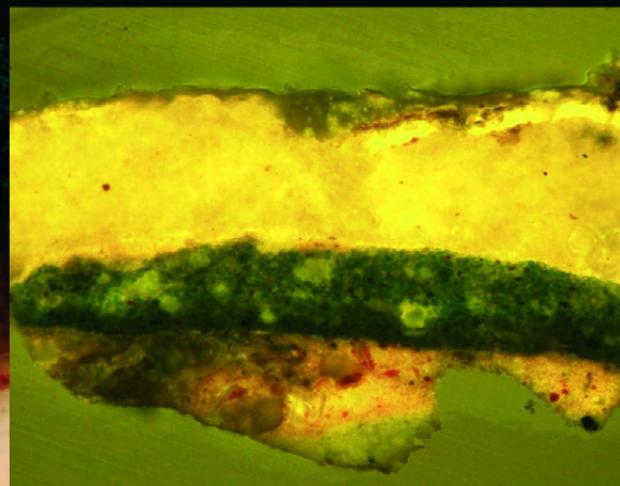
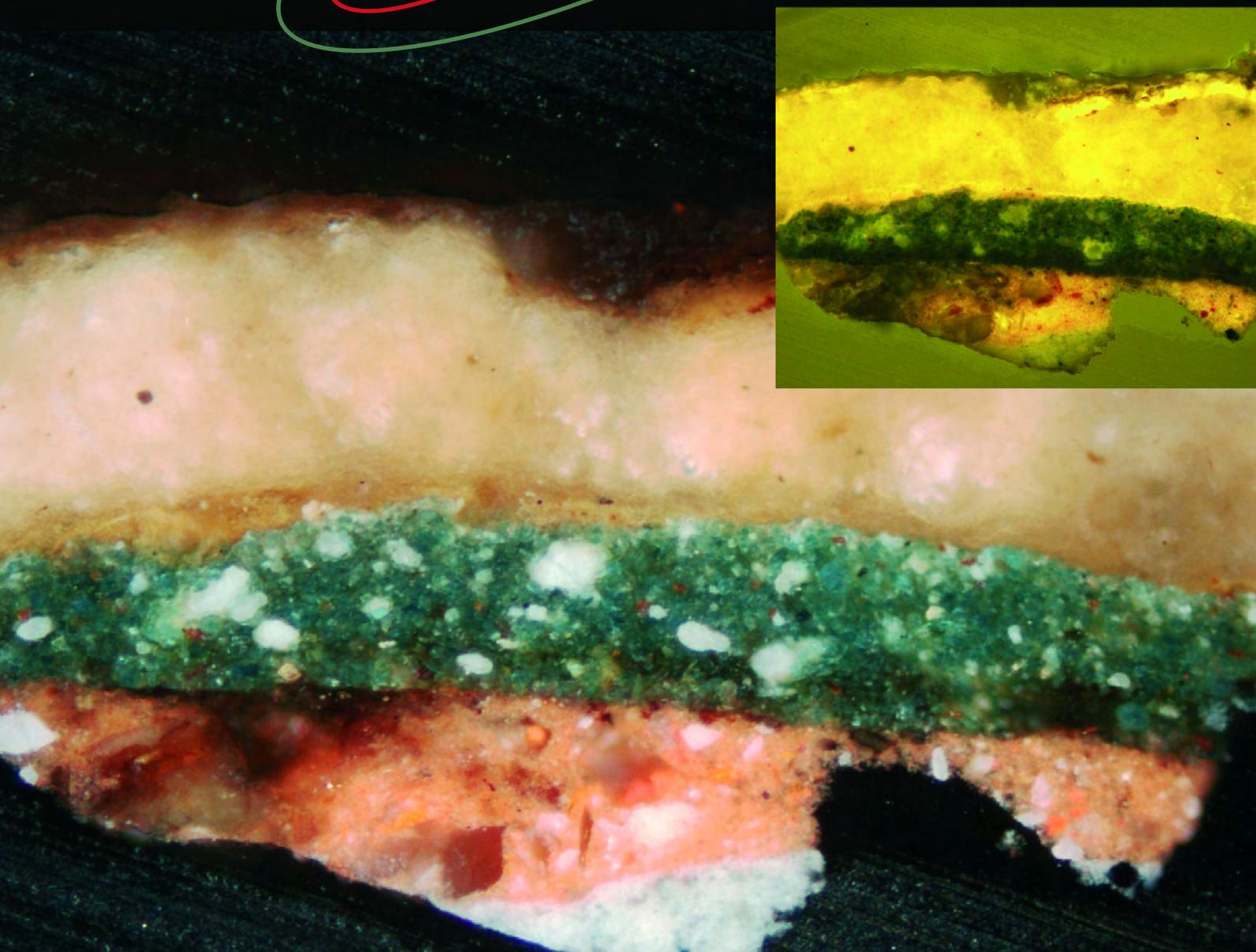


l'actualité chimique

Mensuel - Avril 2008 - N° 318



CHIMIE ET PATRIMOINE CULTUREL
Matières picturales, pigments, colorants et substances organiques



2008 Novalyst Prize

for Innovation in Organic Synthesis

<http://www.novalyst.com/UK/award.html>



two years' salary to fund your own research project

you have an innovative idea
you are less than 30 years old
you hold a Ph.D. in chemistry
whatever your nationality

you can apply

Novalyst



DISCOVERY

The Jury

President

Professor Dr Henri Kagan

Jury members

Professor Dr Erick Carreira

Professor Dr Jonathan Clayden

Professor Dr Pier Giorgio Cozzi

Dr Véronique Gouverneur

Professor Dr Benjamin List

Dr Alain Wagner

30 June 2008: Applications close



RÉDACTION

Rédacteur en chef : Paul Rigny

Rédactrice en chef adjointe :

Séverine Bléneau-Serdel

Secrétaire de rédaction : Roselyne Messal

Collection « L'Actualité Chimique - Livres » :

Minh-Thu Dinh

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, Chimie des

aliments et du goût : Hervé This, 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, H. Belhadj-Tahar, J. Belloni, E. Bordes-

Richard, D. Bouveresse, J. Buendia, N. Capron-

Joubert, C. Cartier dit Moulin, J.-C. Daniel,

R.-E. Eastes, E. Florentin, J.-P. Foulon, J. Fournier,

F. Lafuma, J.-F. Lambert, V. Lucas, N. Moreau,

A. Ouali, P. Pichat, A. Picot, M. Poite, E. Soulié,

H. Toulhoat, M. Verdaguer, P. Vermeulin, C. Viel,

D. Vivien, D. von Euw

Partenariat : CNRS, Fondation Internationale de la Maison de la Chimie

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 : Olivier Homolle,

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 2008 - Tous droits réservés

Dépôt légal : avril 2008

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'ar-

ticle 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'ar-

ticles 41, que les copies et les reproductions strictement réser-

rées 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 2008 - 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 : 24 € (port inclus)

Éditorial

2

La réforme du CNRS sera-t-elle celle du recrutement des chercheurs ?,
par **Paul Rigny**

2

Chroniques

4

Communication de la chimie

Ce qui est chimique pour les uns..., par **R.-E. Eastes**

4

À propos de

5

Le Forum européen de la Chimie. Turin, 16-20 septembre 2008,

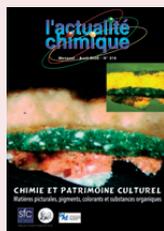
par **I. Tkatchenko**

5

Pourquoi une Division de Chimie industrielle à la SFC ?,

par **le Bureau de la Division de Chimie industrielle**

6



Chimie et patrimoine culturel II. Matières picturales, pigments, colorants et substances organiques* 7 à 57

Coordinateur : **Jean-Claude Mialocq**

*Le premier volume, 312-313, est paru en octobre-novembre 2007.

Couverture : Coupe stratigraphique réalisée à partir d'un échantillon prélevé sur une sculpture polychromée médiévale. © Anne-Solenn Le Hô, C2RMF.

Chimie des matières organiques et inorganiques du patrimoine culturel,
par **J.-C. Mialocq**

7

Matières picturales, pigments, colorants et substances organiques :
des matériaux complexes et diversifiés, par **M. Regert**

8

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**

9

Étude des polychromies d'un portail gothique : l'exemple de la cathédrale
de Senlis, par **P. Hugon**

16

La technique picturale des peintres de la Renaissance italienne examinée
par spectrophotométrie, par **G. Dupuis**

22

La couleur de l'avant-garde russe : étude de la caractérisation
physico-chimique de la matière picturale, par **G. Cuoco, C. Mathe
et C. Vieillescazes**

28

L'archéologie des textiles : une nouvelle discipline au service
de la connaissance et de la compréhension des sociétés humaines,
par **C. Moulherat**

30

Stratégie analytique de l'identification des colorants naturels dans
les objets du patrimoine, par **W. Nowik, S. Héron, L. Raffaëly-Veslin
et A. Tchaplà**

35

Protéomique dans l'art et l'archéologie, par **C. Solazzo, C. Rolando
et C. Tokarski**

40

Les composés organiques volatils émis par des matériaux du patrimoine
culturel, par **A. Lattuati-Derieux et M. Regert**

46

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**

52

En bref

58

Livres et médias

60

Agenda

62

Actualités de la SFC

63



La réforme du CNRS sera-t-elle celle du recrutement des chercheurs ?

Nouvelle phase de la « grande réforme de la recherche » initiée en 2005, la feuille de route que Valérie Pécresse, ministre de la recherche, a adressée à Catherine Bréchnac, présidente du CNRS, qui l'a reprise dans une lettre du 17 mars, occupe maintenant le premier plan.

Connaissant bien la réactivité des chercheurs et donc prudente, la feuille de route n'impose pas mais sollicite l'organisme (« *Vous me proposerez...* », « *Vous devrez ensuite explorer...* »...). N'est-ce pas là de la concertation ? Est posée en figure de proue la « modernisation du partenariat avec les universités » qui devra conduire à l'émergence de Pôles de Recherche et d'Enseignement Supérieur (PRES). Les demandes suivantes concernent l'organisation interne du CNRS : « *vous réfléchirez à* » remplacer les départements scientifiques par les Instituts dans l'esprit de l'IN2P3 (Institut National de Physique Nucléaire et de Physique des Particules) ou de l'INSU (Institut National des Sciences de l'Univers). En troisième lieu, il faut « *repenser les missions des instances d'évaluation* » en tenant compte de la récente création de l'Agence d'Évaluation de la Recherche et de l'Enseignement Supérieur (AERES). Sont abordés ensuite les liens entre recherche et innovation et *in fine* (in fine seulement, le fameux champ des ressources humaines).

Définissant les carrières (et la vie) des personnels de recherche, les ressources humaines conditionnent de façon majeure l'efficacité et la qualité réelles de la recherche de l'organisme. Par nature, ce sont probablement ces questions qui prêtent le plus aux controverses et aux passions. Prenons l'exemple des procédures de recrutement de chercheurs au CNRS. Proches, à certaines dérogations près, des règles de la fonction publique, elles apparaissent comme très mal adaptées aux besoins de la recherche actuelle ; elles déboutent en effet largement les acteurs de la mise en œuvre de la recherche de la responsabilité du recrutement au profit de jurys indépendants. Il n'y a rien à redire du dévouement et de la compétence de ces jurys, mais c'est le système qui est devenu inopérant ou, au mieux, mal adapté : où est l'opérateur qui ne pâtirait pas de se voir privé de sa politique de recrutement, limité dans le choix de ses collaborateurs ? Dans toutes les disciplines, on connaît

des objectifs impérieux, en concurrence scientifique. Et comment réagir en cas d'opérations scientifiques urgentes ? Comment créer ou rassembler une équipe ou un laboratoire pour exploiter une découverte particulièrement riche ? Devant le délai qu'il faut dans le système français, comment résister aux offres qu'on trouve souvent à l'étranger – aux États-Unis en particulier – pour rassembler les moyens d'un projet scientifique ?

Que les procédures en cours soient issues des louables intentions démocratiques des fondateurs les rend quasi sacrées et en inhibe la remise en cause ; rares sont les chercheurs ou étudiants qui osent seulement imaginer d'autres procédures de recrutement alors qu'il suffirait de regarder en France hors fonction publique ou dans les institutions étrangères ; rares sont les analyses comparatives de ces procédures : la suspicion d'attitude antidémocratique rôde.

L'objet refoulé ne meurt pas, comme dirait Freud, il demeure et pervertit le conscient. Le besoin de procédures de recrutement efficaces a ainsi resurgi et l'on voit l'ANR (Agence Nationale de la Recherche) créer de nombreux postes de chercheurs post-doctoraux sans qu'une réflexion générale sur les recrutements de chercheurs n'ait été, sinon faite, du moins rendue publique. Et que vont devenir ces nombreux post-doctorants à l'issue de leur contrat ? Motus ! L'examen de ces problèmes touche au cœur du système de recherche national au sens le plus large. Chimistes, nous savons que, dans notre discipline, il ne débouchera sur des dispositions solides qu'avec la participation des industriels de la chimie.

Ce que nous venons de dire sur la politique de recrutement pourrait se dire sur bien d'autres questions critiques, d'ailleurs souvent liées à la gestion des ressources humaines. Frappées de tabous et de non-dits, ces questions ont besoin d'électrochocs pour être traitées. La réforme du CNRS en cours en constitue probablement un. C'est une occasion à ne pas manquer pour éradiquer ces questions refoulées qui empoisonnent.

Paul Rigny
Rédacteur en chef

Index des annonceurs

Bayer Cropsciences	p. 3	ICSM	p. 34
Colas	4 ^e de couv.	LPP-CNRS	p. 21
EuCheMS Chemistry Congress	encart	Materis	p. 15
EDIF	p. 64	Novalyst	2 ^e de couv.
EDP Sciences	p. 45	Stéarinerie Dubois	p. 29

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>

Opportunities for Synthetic Organic Chemists



Opportunities for Synthetic Organic Chemists:

We have a number of opportunities available for organic chemists within our Research Centres located in Monheim and Frankfurt (Germany) as well as in Lyon (France). We are looking for motivated people who wish to work in a dynamic and exciting international environment.

Successful candidates, with a minimum of 2 years' experience in synthetic chemistry, would be interested by working in various countries. Together with a scientific background in organic chemistry, candidates should be able to demonstrate excellent communication and team skills.

Bayer CropScience is an innovative world-leading company in the areas of crop protection, plant biotechnology and seeds, as well as non-agricultural pest control. A subsidiary of Bayer AG, with annual sales of EUR 5.8 billion (2007), Bayer CropScience has a global workforce of 17,800 and is represented in more than 120 countries.

Our outstanding innovation excellence is built around an R&D budget which is one of the highest in the industry (637M€), with an extensive network of R&D facilities that span the globe. An international team of researchers, using cutting-edge technologies, ensure that innovation is always aligned to market needs in order to enrich an already extensive development pipeline.



Please apply via:

recrutement@bayercropscience.com
or *http://www.mybayerjob.de/en*

Bayer CropScience SA
Human Resources Department
14-20 rue Pierre Baizet, 69009 Lyon, France

www.bayercropscience.com

Ce qui est chimique pour les uns...

Dans notre précédente chronique, nous évoquions le sens dont est chargée l'expression « produit chimique » dans le langage courant. Nous montrions notamment que le produit chimique, en tant que substance littéralement « produite pour faire de la chimie », était essentiellement considéré comme à la fois synthétique et réactif, et donc *non naturel* et *potentiellement dangereux*. Pour les chimistes, comme nous le verrons dans une chronique ultérieure, le sens de l'adjectif *chimique* dépasse largement cette conception commune ; « *La photosynthèse, c'est de la chimie* », nous risquons-nous souvent à revendiquer. Or cette différence de conception entre spécialistes et non-spécialistes n'est pas sans poser de réels problèmes de communication. Cela nous amène dès aujourd'hui à nous intéresser plus finement à la question de ce qui est (ou non) *chimique*, et des différents sens de cet adjectif.

Attardons-nous donc encore un peu sur la perception publique commune du « chimique » et conservons pour plus tard l'étude de la conception que s'en font de leur côté les chimistes spécialistes. Une recherche des occurrences du mot *chimique* sur les sites non scientifiques de la toile montre certes

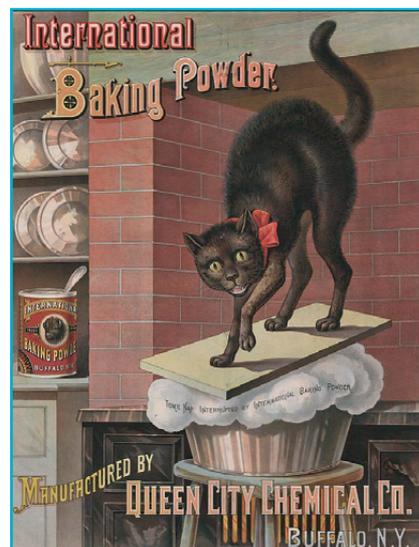


Sac de caisse distribué par une chaîne de supermarchés suisse promouvant le label « biologique » Naturaplan.

qu'il est souvent employé dans un sens défavorable : « *Savons 100 % naturels, sans colorant chimique ni conservateur!* », se félicite tel fabricant ; « *Pollution chimique : 3 millions de morts chaque année!* », alerte tel guide santé... La chronique précédente et les suivantes nous permettront de commencer à en comprendre les raisons. Mais n'existe-t-il par ailleurs aucune occurrence courante (non scientifique ou technique⁽¹⁾) du mot chimique qui véhicule une acception, sinon un peu positive, au moins admise ? Nous laissons le lecteur y réfléchir quelques instants avant de le laisser lire la suite...

Difficile, n'est-ce pas ? Pour commencer, la *levure chimique* est encore et toujours vendue sous ce vocable sur les étals des supermarchés français. Les Suisses, quant à eux, n'hésitent pas à porter leur linge « au chimique », c'est-à-dire dans les boutiques de *nettoyage à sec* dont les enseignes indiquent sans vergogne « *Nettoyage chimique* ». Ce deuxième exemple est plus compréhensible que le premier : le terme *chimique* y véhicule essentiellement une idée d'efficacité⁽²⁾. La levure parviendra-t-elle en revanche à conserver son adjectif très longtemps ? Elle aussi ne doit probablement son sursis qu'à son efficacité et à sa facilité d'utilisation, comparées à celles de la véritable *levure de boulanger* : en tant qu'additif alimentaire, peut-être devra-t-elle un jour s'ajuster au renforcement des valeurs naturalistes de notre société et être rebaptisée en *levure carbonatée* ou en *poudre à pâte*, comme la nomment les Québécois.

Dans un registre un peu différent et de manière étonnante, on trouve souvent une connotation positive, certes paradoxale, dans l'usage d'un autre adjectif : *alchimique*. En tant que métaphore de relations amoureuses



« Baking powder » (poudre à lever), appelée « poudre à pâte » chez les Québécois.

ou professionnelles particulièrement réussies, telles que celles qui se développent entre un homme et une femme ou dans un groupe de travail efficace, l'alchimie a parfois même acquis un sens plus favorable que la chimie elle-même, probablement en raison de son caractère métaphysique et magique.

Ce qui est « chimique » n'est donc pas toujours mal perçu, bien que les exemples cités constituent plus des exceptions à la règle que des preuves de son contraire. Comment s'en sortir ? Peut-être en commençant par changer quelques mauvaises habitudes en matière de communication de la chimie. Nous y reviendrons très bientôt...

Richard-Emmanuel Eastes,
le 14 mars 2008

⁽¹⁾Nous excluons donc de notre recherche les notions d'élément, de génie, d'énergie ou de communication chimiques.

⁽²⁾Il est bien entendu permis de s'amuser à constater du fait que, par conséquent, le nettoyage à l'eau n'est pas considéré comme *chimique*, en dépit des hautes technologies mises en œuvre dans les produits lessiviels modernes !



Photo : S. Querbes

Richard-Emmanuel Eastes est agrégé de chimie, responsable du programme Communication-Éducation-Valorisation-Éthique du Département d'Études cognitives à l'École normale supérieure, Président de l'association Les Atomes Crochus et membre du Bureau de la Commission Chimie et Société.

Connaissez-vous d'autres expressions courantes faisant intervenir l'adjectif chimique dans un sens non défavorable ? Venez nous les proposer en ligne, sur le blog de la chronique « Parlez-vous chimie ? »*, en laissant vos coordonnées. Les trois premières propositions seront récompensées !

* www.sfc.fr/blogs.php

Le Forum européen de la Chimie

Turin, 16-20 septembre 2008

Igor Tkatchenko



Après le succès du 1^{er} Congrès européen de chimie qui s'est tenu à Budapest à la fin du mois d'août 2006, la seconde édition est maintenant bien engagée : J-200, pour reprendre le jargon des logisticiens !

« *Chemistry, the Global Science* » est le sous-titre donné à la réunion de Turin qui se tiendra cette année du 16 au 20 septembre dans le cadre étonnant de l'ancienne usine FIAT de Lingotto, remontant aux années 1920, et connue pour sa conception intégrée, voire déjà globalisée. Manifestation biennale de l'Association européenne des sciences chimiques et moléculaires (EuCheMS)⁽¹⁾, cette réunion ne cherche pas à être un clone des ACS Meetings (par ailleurs semestriels !), mais à montrer au travers des travaux fondamentaux et appliqués européens, le dynamisme des sciences chimiques et moléculaires en Europe.

Dans l'esprit qui préside aux activités de l'EuCheMS, le 2^e Congrès EuCheMS de Chimie est le forum européen des chimistes et utilisateurs de la chimie, reconnue « science centrale » et « industrie des industries ». Montrer l'importance primordiale de la chimie dans tous les secteurs d'activité associés au progrès de l'Humanité, mais aussi ses contributions déterminantes à la compréhension des phénomènes environnementaux et à la quête d'un développement durable constitue le fil conducteur de cette réunion.

Le congrès s'articule donc autour de six thèmes concernant le cœur de la chimie (**Progrès en synthèse et Progrès en compréhension**) et ses relations avec les sciences du vivant (**Chimie et sciences de la vie**), l'énergie (**Énergie et industrie**), l'**Environnement** et les matériaux (**Matériaux et dispositifs**). En un peu plus de trois jours et demi et globalement 109 heures d'exposés, il est naturellement difficile de tout couvrir et de satisfaire l'ensemble des disciplines associées aux sciences chimiques et moléculaires.

Quelques aspects, choisis en fonction de leur importance fondamentale ou pratique et de leur actualité ou de leur nouveauté, ont donc été retenus par le Comité scientifique. Ils font l'objet de symposiums d'une durée de cinq ou sept heures auxquels sont associées des séances d'affiches qui seront exposées pendant toute la durée de la manifestation. Ces symposiums sont pour la plupart liés à des conférences plénières présentées par des personnalités scientifiques de tout premier plan, dont trois prix Nobel. En outre, ils sont souvent complémentaires, non seulement

au sein d'une thématique, mais également entre thématiques. S'il le souhaite, le congressiste pourra ainsi « naviguer » d'une salle à une autre pour écouter les conférences générales. Le programme scientifique peut être consulté sur le site du congrès⁽²⁾, qui renseigne également sur la teneur des 90 conférences programmées.

En marge de ce programme, il est également prévu, en fin de journée, des sessions spécifiques ouvertes à l'ensemble des participants. Elles concernent par exemple l'éducation et la vulgarisation en chimie, l'histoire de la chimie (en mettant l'accent sur les contributions italiennes, n'oublions pas qu'Amedeo Avogadro et Primo Levi étaient turinois). L'ouverture vers le public du centre Lingotto est également prévue, mais en italien. En outre, un concours des meilleures expériences de chimie et une compétition pour l'attribution des « European Young Chemist Awards »⁽³⁾ se tiendront aussi en fin de journée.

Des symposiums satellites sont également programmés dont un particulièrement utile sur le financement de la recherche en Europe, organisé par ERA Chemistry : « *Chemistry funding in Europe: where do we stand?* » De plus amples informations se trouvent (et se trouveront) sur le site⁽⁴⁾.

Enfin, il ne faut pas oublier que Turin est une fort belle ville : située au pied des Alpes, elle fut la première capitale de l'Italie unifiée et recèle de très beaux monuments et musées, sans oublier la gastronomie et les ressources œnologiques !

De très bonnes raisons pour vous inscrire dès maintenant !

⁽¹⁾www.euchems.org

⁽²⁾www.euchems-torino2008.it/site/scientific_program.asp

⁽³⁾www.scigiovani.it/modules.php?name=EuYoungChemAward2008

⁽⁴⁾www.euchems-torino2008.it/site/satellite_events.asp



Igor Tkatchenko, directeur de recherche CNRS émérite, est vice-président du Comité scientifique du 2^e Congrès EuCheMS de Chimie.

CNRS-Université de Bourgogne/ICM/
SymCat, 9 avenue Alain Savary, 21078
Dijon Cedex.

Courriel : tkatchen@u-bourgogne.fr



Pourquoi une Division de Chimie industrielle à la SFC ?

Le Bureau de la SFC a proposé au Conseil d'administration, qui l'a acceptée, la création d'une Division de Chimie industrielle.

Est-ce une idée si originale ? Y a-t-il des raisons nouvelles pour cela ? Et que peut-on en attendre ?

Tout d'abord, non, cela n'est pas une idée très originale. Pour s'en convaincre, il suffit de consulter les sites de deux grandes sociétés : celui de l'American Chemical Society (ACS) et celui de la plus grande société européenne, la Royal Chemical Society (RCS). Parmi ses trente-trois Divisions, l'ACS en offre au moins quatre qui, à des titres divers, ont des activités liées à l'industrie : « Industrial and engineering chemistry », « Small chemical business », « Business development and management », « Professional relations ». Quant à nos amis anglais, ils proposent à leurs membres un « Industrial physical chemistry group » et un « Industrial and technology forum ».

Il faut donc en réalité se demander pourquoi avoir attendu 2007 pour que la SFC se préoccupe de chimie industrielle, et si on se pose cette question, la réponse (comme souvent en France) est liée à la sensibilité des personnes car on sait qu'il est toujours plus facile de créer une nouvelle association, ce qui fut le cas pour la défunte Société de Chimie Industrielle (SCI) que d'élargir les domaines de celles qui existent.

Mais allons plus loin... Certes, les Divisions par domaine scientifique accueillent les collègues de l'industrie, dont les préoccupations dans l'étape de la recherche sont proches de celles des chercheurs académiques, et qui utilisent les mêmes concepts... Mais dans l'industrie, on va au-delà de la recherche : on produit pour vendre, et par là, on voit vite apparaître d'autres préoccupations et d'autres contraintes que celles que l'on connaît dans le monde académique. Pourquoi une société savante se priverait-elle d'échanges entre ces deux cultures ? Une Division de Chimie industrielle ne sera pas un lieu de rétention ou un espace protégé pour les chimistes du monde industriel, mais elle doit attirer les collègues universitaires et être un lieu d'échange sur des sujets d'actualité : formation, communication, nouveaux champs d'innovation, etc.

Quelles sont maintenant les raisons plus actuelles de créer cette Division ? Depuis quelques années, la France connaît une mutation en ce qui concerne la programmation de la recherche : on a ainsi assisté à la mise en place des pôles de compétitivité qui mobilisent monde universitaire et monde industriel sur des thématiques pour lesquelles les régions qui abritent ces pôles disposent de solides infrastructures. Par ailleurs, au plan national, la mise en place de l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) qui soutient des projets de recherches finalisés pluriannuels correspond

aussi à une volonté de promouvoir un développement industriel en faisant coopérer industriels et universitaires. Enfin, on ne peut ignorer les effets de la mise en place de la réglementation REACH en juin 2007, non seulement sur l'industrie chimique, mais aussi sur l'ensemble des industries qui utilisent ses produits et emploient des ingénieurs chimistes. Cette réglementation, dans son application à court terme, implique directement le monde industriel ; mais l'impact à plus long terme sur des disciplines telles que la toxicologie, l'écotoxicologie, les sciences analytiques, le génie chimique et la conception des procédés aura une incidence sur la recherche académique.

Fallait-il que le monde associatif se tienne à l'écart de cette évolution ? La création d'une Division scientifique orientée vers l'activité industrielle est pour la Société Française de Chimie le moyen de participer à cette mutation.

Que peut-on attendre de cette nouvelle Division et comment va-t-elle fonctionner ?

Une Assemblée générale des membres inscrits a été réunie le 19 octobre 2007 pour une réflexion sur les actions que pourraient entreprendre cette Division et trois axes ont été retenus :

- créer ou renforcer les liens entre les chercheurs du monde académique et les acteurs du monde industriel par l'organisation de réunions sur des thèmes d'actualité, la visite de sites industriels, et en multipliant les contacts avec les PME en régions ;
- soutenir les opérations entreprises par l'UIC auprès des lycées pour communiquer une image vraie de la chimie ;
- revisiter la documentation offerte aux enseignants pour l'enseignement de la chimie industrielle à l'université et dans les écoles. Cette opération doit être menée avec la Division Enseignement-Formation de la SFC pour réaliser les enquêtes et concevoir les outils à mettre à la disposition des enseignants.

La Société Chimique de France a su par le passé s'ouvrir à de nouveaux champs disciplinaires, en particulier lorsqu'elle est devenue Société Française de Chimie par fusion avec la Société de Chimie Physique. La création du Groupe Formulation est un exemple d'ouverture à des problématiques dans lesquelles l'industrie est fortement impliquée. La création de la Division de Chimie industrielle est, de la même manière, une démarche d'ouverture que l'on retrouve dans la ligne éditoriale de *L'Actualité Chimique* avec ses rubriques « Industrie » et « Comment ça marche ? ».

Alors, que cette « division » soit un « rassemblement » !

Le Bureau de la Division de Chimie industrielle
Jacques Bousquet, Marc Condat, Linda Oukacine,
Philippe Pichat, Véronique Rataj, Bernard Sillion

Chimie des matières organiques et inorganiques du patrimoine culturel

Jean-Claude Mialocq, coordinateur du numéro

Ce numéro thématique, entièrement dédié aux matières picturales, pigments, colorants et substances organiques, fait suite au volume I d'octobre-novembre 2007 consacré plus spécifiquement aux matériaux [1]. Ces deux volumes, consacrés au thème « Chimie et patrimoine culturel », répondent à la même volonté de présenter les avancées majeures de la chimie des matériaux pour l'authentification, la conservation et la restauration du patrimoine culturel – vestiges archéologiques, monuments historiques, objets et œuvres d'art. Beaucoup de ces avancées ont été réalisées par 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 Collections (CRCC)... Cependant, des avancées non moins importantes sont aussi les retombées de travaux menés dans le domaine de la corrosion des métaux, des verres, des matériaux cimentaires par des équipes universitaires ou d'établissements publics. Pour ces institutions et ces équipes, qui d'ordinaire avaient peu de contacts, le Groupement de Recherche « ChimArt » du CNRS constitue, à l'interface des sciences physico-chimiques et des sciences humaines, un lieu d'échanges féconds pour appliquer les progrès de la chimie aux problèmes concrets posés par la conservation et la restauration des œuvres d'art [2].

Nous avons voulu présenter 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. Il s'est vite avéré que le nombre et la qualité des articles invités sur les aspects physico-chimiques des recherches, expertises *in situ*, stratégies analytiques, techniques de détection et de microanalyse, diagnostics des altérations, méthodologies de caractérisation des matériaux du patrimoine culturel et sur les retombées des résultats dans le champ de l'archéologie et de la conservation/restauration ne permettaient pas de les présenter dans un seul numéro double. Il a donc été choisi de regrouper ces articles par domaines représentatifs des matériaux du patrimoine, puis sous la contrainte du format des numéros du journal, de rassembler dans le volume I les matériaux (pierres, mortiers

et bétons, verres et vitraux, métaux, métallurgie et traitements de surface, matériaux osseux et bois) et de traiter dans le volume II les matières organiques (textiles, pigment noir de charbon de bois, colorants naturels d'origine végétale ou animale comme l'indigo, la garance, le caille-lait jaune et la cochenille, cire d'abeille et cires végétales ou minérales, protéines des liants de peintures ou issues de résidus alimentaires retrouvés dans des sites archéologiques...) et les matières inorganiques (minium, lapis lazuli, cinabre ou carbonate de calcium...) sous le titre : « Matières picturales, pigments, colorants et substances organiques ». La matière organique comme celle des tissus archéologiques est parfois minéralisée au contact d'objets métalliques en fer ou en alliage cuivreux. Ces matières omniprésentes dans les objets du patrimoine culturel, dans les fils de tapisseries ou de tapis, les vêtements, les œuvres peintes (peintures murales, peintures sur toile, enluminures), quelles que soient leurs époques, sont soumises au vieillissement naturel et à des altérations plus ou moins rapides selon les conditions environnementales (humidité, température, lumière, polluants atmosphériques, bactéries, champignons). Parfois, les analyses révèlent une grande complexité stratigraphique due à la superposition d'un grand nombre de couches picturales comme dans les polychromies du portail de la cathédrale de Senlis. L'identification de ces matières permet de retracer l'histoire et les savoir-faire liés à leurs utilisations, de comprendre les cultures et de retrouver les routes d'échange des matières premières.

- [1] Mialocq J.-C., L'apport de la chimie aux problématiques de la science des matériaux du patrimoine, *L'Act. Chim.*, **2007**, 312-313, p. 5.
 [2] Regert M., Le GdR ChimArt, un réseau interdisciplinaire à l'interface de la chimie, de l'archéologie et du patrimoine culturel, *L'Act. Chim.*, **2007**, 312-313, p. 10.



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

Connaissez-vous bien le site de l'AC ?
www.lactualitechimique.org
 Alors vite, à votre souris !

Matières picturales, pigments, colorants et substances organiques : des matériaux complexes et diversifiés

Martine Regert, coordinatrice du chapitre

La matière picturale correspond à une matrice complexe à base de pigments, colorants, liants organiques et charges minérales. Les substances organiques trouvées dans le patrimoine culturel, quant à elles, peuvent être soit naturelles (cire d'abeille dans des peintures ou des sculptures par exemple, voir *figure*), soit synthétiques (polymères utilisés dans les œuvres d'art moderne et dans des produits de restauration).



© C2RMF, photographies Dominique Bagault ; radiographie Thierry Borel.

La caractérisation de l'ensemble de ces substances répond à plusieurs objectifs : il peut s'agir d'appréhender les techniques de fabrication des objets ou la genèse d'œuvres d'art, de comprendre les mécanismes d'altération de certains matériaux en vue d'améliorer la conservation des œuvres, ou encore de chercher à améliorer les propriétés physico-chimiques des produits de restauration.

Dans tous les cas, la réalisation de ces objectifs passe par la mise en œuvre de stratégies analytiques adaptées à des échantillons composites, disponibles en très faible quantité, transformés par l'Homme et dégradés. Parvenir à déterminer la composition physico-chimique des matières picturales et des substances organiques représente donc bien souvent un réel défi analytique qui nécessite des développements spécifiques.

Une partie des articles présentés ici est focalisée sur l'élaboration de telles stratégies, qu'il s'agisse de déterminer la nature de pigments de façon non destructive grâce à des méthodes spectrophotométriques, de piéger et d'identifier

des composés organiques volatils émis par des matériaux anciens, ou encore de remonter à la nature des liants de peintures de chevalet en utilisant les méthodes de la protéomique.

En couplant méthodes d'observation et analyses physico-chimiques, certains auteurs se sont intéressés à l'identification et à la conservation de fibres textiles. L'altération de certains pigments qui se manifeste par une modification chromatique au cours du temps a également fait l'objet d'études détaillées.

La mise en œuvre de méthodologies maintenant bien au point sur des séries d'échantillons permet parfois de reconstituer l'histoire de substances naturelles sur de longues périodes depuis la préhistoire jusqu'à des époques récentes, comme c'est le cas pour les produits de la ruche. Il est aussi possible d'appréhender les techniques picturales dans différents contextes, à partir de l'analyse de pigments sur des monuments historiques et dans des peintures de chevalet, ou de l'identification de colorants par des méthodes chromatographiques.

C'est l'ensemble de ces problématiques, fondées sur des recherches à l'interface de la chimie analytique, de l'archéologie et de la conservation/restauration, mises en œuvre sur des matériaux extrêmement variés et présentant des degrés d'altération plus ou moins importants, qu'éclaire la thématique présentée ici à l'aide d'articles qui illustrent la diversité des recherches développées, l'inventivité analytique et le dynamisme des équipes ayant participé à ce numéro.



Martine Regert

est chargée de recherche CNRS au sein de l'UMR 171*.

* Laboratoire du Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF), UMR 171 CNRS, Palais du Louvre. Porte des Lions, 14 Quai François Mitterrand, 75001 Paris.

Courriel : martine.regert@culture.gouv.fr

L'altération des pigments au plomb

Étude du minium et de sa possible reconversion

Sébastien Aze, Vincent Detalle, Jean-Marc Vallet et Nathalie Pingaud

Résumé

L'altération des pigments utilisés en peinture murale a été décrite depuis des siècles dans la littérature spécialisée. Cependant, cet aspect reste relativement mal compris, car les mécanismes de transformation sont souvent lents, les conditions d'applications originales mal connues et les vieillissements artificiels ne permettent pas toujours de rendre compte de la réalité. Cet article présente le cas des pigments au plomb et plus spécifiquement celui de l'altération du minium (Pb_3O_4). L'évolution chromatique de ce pigment a été suivie après application sur des murs en fonction de différents types de préparation (fresque, badigeon à la chaux, détrempe à la colle animale) qui ont subi un vieillissement naturel depuis une trentaine d'années. Les résultats indiquent de fortes disparités en fonction des techniques d'application de la peinture et permettent de mieux appréhender les mécanismes de transformation. Par ailleurs, des premiers essais de reconversion du minium altéré ainsi formé (c'est-à-dire retransformation de la plattnérite en minium par action thermique par usage d'un laser) permettent d'envisager des solutions de traitement.

Mots-clés

Minium, noircissement, plattnérite, peinture murale, restauration par laser.

Abstract

Lead pigment's weathering: study of the red lead and its reversion feasibility

The weathering of pigments has been described for a long time in literature. However the mechanism of transformation is always under investigation due to the low evolution of the alteration and initial conditions. This study focuses on the lead pigment problematic and more specifically on red lead (Pb_3O_4) alteration. Natural ageing of red lead in mural paintings was studied for thirty years following different wall paintings application techniques. The results are widely dependent on the painting applications techniques allowing to obtain a better understanding of transformation mechanism of the red lead pigment. Moreover, the possibility of minium pigment reversion is presented and the first test are evoked.

Keywords

Red lead, darkening, plattnerite, mural paintings, restoration by laser.

La conservation des œuvres peintes, quelle que soit leur époque de réalisation – 25 000-33 000 BP⁽¹⁾ dans le cas de la grotte Chauvet [1], 1240 av. J.-C. sur le tombeau de Néfertari, XII^e siècle à Saint-Savin sur Gartempe (classé au patrimoine mondial de l'UNESCO), XX^e siècle en la chapelle Sainte-Blaise des Simples à Milly-la-Forêt (peinture murale réalisée par Jean Cocteau afin de sauver l'église de la destruction) –, pose souvent de réels problèmes et le conservateur se retrouve face à de nombreuses altérations du support ou de la couche picturale qui dépendent souvent de la technique de peinture utilisée.

Il est clair que la nature des matériaux employés autant que leur mise en œuvre jouent un rôle dans l'évolution ultérieure de la peinture. Ainsi, des matériaux par nature fragiles se détérioreront plus rapidement, et l'utilisation, lors de l'exécution de l'œuvre, de matériaux composites pourra accentuer les dégradations, du fait de leur possible différence d'évolution. Parmi ces altérations, celle des pigments est particulièrement problématique car si le matériau nous parvient, son aspect chromatique peut avoir changé, ce qui induit une perception de l'œuvre qui peut être tout à fait perturbée, modifiant non seulement son esthétique mais aussi son sens.

Certains pigments sont aujourd'hui bien connus pour leur modification au cours du temps en fonction de la technique de mise en œuvre. Parmi les pigments naturels, certains se révèlent plus stables que d'autres : ainsi, alors que les ocres montrent une bonne durabilité chromatique, la terre verte

noircit et devient pulvérulente, le cinabre se transforme et noircit dans certaines conditions, le smalt (verre au cobalt apparu avant le XVI^e siècle, souvent employé à fresque*) brunit lui aussi en présence de certaines huiles et l'azurite peut se transformer en passant du bleu au vert. Les pigments à base de plomb sont nombreux et leur utilisation fut importante dès l'Antiquité. Ils présentent des couleurs différentes suivant le degré d'oxydation du métal et sont eux aussi connus pour leur capacité à évoluer en faisant apparaître des modifications de couleur telles que blanchiments, brunissements, noircissements (*figure 1*) ou passage au gris.

Évidemment, ces altérations sont le fruit de facteurs externes ou internes qui, en se combinant, auront une influence directe ou indirecte sur le vieillissement naturel de la peinture et sur son comportement vis-à-vis de conditions environnementales, comme les variations de température ou d'humidité. Si la nature de certains matériaux permet *a priori* de prévoir une plus ou moins grande stabilité pour la peinture, l'effet de leur mise en œuvre dans différentes combinaisons entre eux ou selon différentes techniques est plus difficile à apprécier.

Il est cependant nécessaire de bien connaître ces mécanismes d'altération, à la fois pour identifier correctement les pigments utilisés, mais aussi pour tenter d'en assurer une meilleure conservation. Lors de cette étude, nous nous sommes intéressés principalement au cas des pigments au plomb, et plus spécifiquement aux aspects de vieillissement du minium et à sa possible reconversion par laser.



Figure 1 - L'ange à la colonne de feu (abbaye de Saint-Savin sur Gartempe, XII^e s. France). Altération du minium (rouge, Pb_3O_4) des flammes en plattnérite (noir, $\beta\text{-PbO}_2$).

Cas du minium

Les altérations

Blanchiment

Le blanchiment du minium dans les œuvres picturales n'a pas fait l'objet d'études approfondies, vraisemblablement du fait que ce phénomène se distingue difficilement car il est souvent associé au ternissement (usure mécanique, transformation) des couleurs avec le temps. Il peut être lié à l'accumulation de poussières ou à la cristallisation de sels à la surface de la couche picturale. Quelques travaux récents ont cependant mis en évidence la transformation du minium en espèces incolores telles que carbonates (cérusite, hydrocérusite) ou sulfates (anglésite) [2-3]. Ces transformations pourraient expliquer le blanchiment du minium observé dans de rares cas en peinture murale [4].

Noircissement

Le phénomène de noircissement du minium a été évoqué dès le Moyen-Âge, notamment par Cennino Cennini qui en déconseille l'utilisation pour les peintures à fresque* [5]. Malgré ces recommandations, le minium a été largement utilisé sur tous supports, tels que des peintures murales [6-7], des enluminures de manuscrits [8] ou des peintures sur toile [9]. De multiples cas de noircissement ont été constatés, et attribués à la transformation du minium en phases secondaires [9]. Dans certains cas, des analyses ont mis en évidence la présence de plattnérite ($\beta\text{-PbO}_2$) dans les zones noircies [7]. D'autre part, il faut noter la possibilité de réaction du plomb avec le soufre qui peut conduire à la formation de la galène (PbS) de couleur noire.

Le mécanisme de transformation du minium en plattnérite est généralement décrit comme un processus oxydatif [10], influencé par un grand nombre de paramètres. Parmi les facteurs intrinsèques à l'œuvre pouvant influencer sur cette transformation, on peut citer le mode de préparation du

Glossaire

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

Badigeon : technique dérivée de la fresque, consistant à appliquer sur enduit sec le pigment mélangé à un lait de chaux.

Détrempe : les pigments sont mélangés avant application avec un liant organique (colle de peau, jaune d'œuf...).

Fluence : densité surfacique d'énergie ($\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$) apportée par

$$\text{l'irradiation laser} : F = \int \frac{P}{S} . dt.$$

Fresque : technique de peinture basée sur l'application directe des pigments délayés à l'eau à même l'enduit à base de chaux. La carbonatation de la chaux par interaction avec le CO_2 atmosphérique produit des cristaux de calcite, qui piègent les grains de pigment dans une couche solide et résistante.

Rehaut : retouche d'un ton clair pour faire ressortir un élément pictural.

pigment [11] et la technique picturale [12]. La nature et la cinétique d'apparition des phases d'altération dépendent également de facteurs environnementaux, tels que l'humidité, la lumière ou la présence de polluants atmosphériques. La contamination des peintures par des micro-organismes (bactéries, champignons) pourrait également jouer un rôle dans le processus de dégradation [13].

Les composés inorganiques du plomb

Les composés inorganiques du plomb présentent une grande variété de colorations, fonctions de l'état de valence (+ 2 ou + 4) et de l'environnement chimique local du plomb qui varie avec la technique de peinture, ainsi que de la structure cristalline du composé. Le plomb forme avec l'oxygène de nombreux composés cristallisés, depuis les monoxydes α - et β - PbO (respectivement litharge et massicot), jusqu'aux dioxydes α - et β - PbO_2 (respectivement scrutinyte et plattnérite). Entre ces extrêmes, on compte différents oxydes à valence mixte, tels que Pb_3O_4 , Pb_2O_3 , et des composés non stœchiométriques dont la composition Pb/O peut varier entre 1,33 et 1,57 (figure 2). En fonction de la stœchiométrie Pb/O , les différents oxydes ont une couleur allant du jaune pâle (massicot) au noir (plattnérite). Avec le soufre, le plomb forme par exemple la galène (sulfure PbS , de couleur noire) et l'anglésite (sulfate PbSO_4 , incolore). Les carbonates plus ou moins hydratés (hydrocérusite $2\text{PbCO}_3\cdot\text{Pb}(\text{OH})_2$; cérusite PbCO_3) sont généralement incolores.

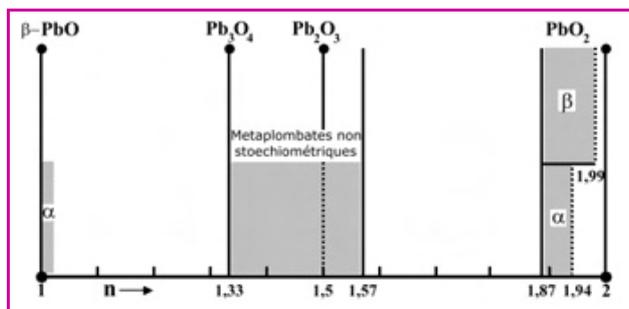


Figure 2 - Diagramme de composition du système Pb-O illustrant les domaines d'existence des oxydes PbO_n ($1 \leq n < 2$), d'après [17].

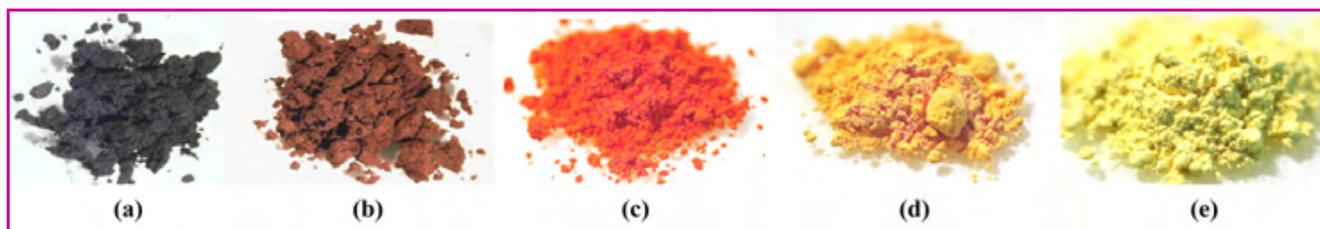


Figure 3 - Les principaux oxydes de plomb obtenus par traitement thermique de la plattnérîte $\beta\text{-PbO}_2$.
(a) : sesquioxyde Pb_2O_3 (b, $T = 300\text{ }^\circ\text{C}$) ; minium Pb_3O_4 (c, $T = 375\text{ }^\circ\text{C}$) ; litharge $\alpha\text{-PbO}$ (d, $T < 589\text{ }^\circ\text{C}$) ; massicot $\beta\text{-PbO}$ (e, $T > 589\text{ }^\circ\text{C}$).

Les différents oxydes peuvent être obtenus par un traitement thermique de la plattnérîte ($\beta\text{-PbO}_2$), se manifestant par des pertes successives d'oxygène à des températures bien définies (figure 3). L'éventail d'espèces au plomb permet d'entrevoir la variété des réactions de transformation possibles en fonction de l'environnement chimique.

Par ailleurs, le minium est obtenu par cuisson du blanc de plomb ou de la litharge. Des conditions de cuisson mal maîtrisées se traduisent par la présence dans le produit final de résidus de litharge ($\alpha\text{-PbO}$) ou, en cas de cuisson à température excessive, de massicot ($\beta\text{-PbO}$). La composition réelle du minium doit donc être prise en considération pour des études visant à comprendre les mécanismes de transformation de celui-ci.

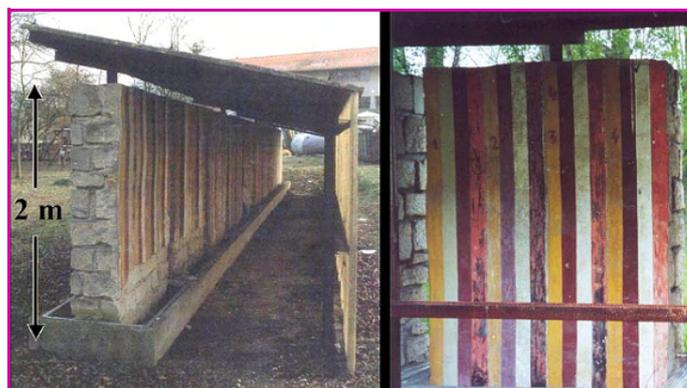


Figure 4 - Vue générale des murs expérimentaux (CSTB-LRMH).

Étude du vieillissement naturel par modélisation expérimentale

En 1977, le Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques (LRMH) a entrepris l'étude des différentes altérations susceptibles d'affecter les peintures murales. Des peintures expérimentales ont été réalisées selon différentes techniques picturales (fresque*, badigeon* à la chaux, détrempe* à la colle animale...) sur des supports muraux préalablement enduits, conformément aux méthodes traditionnelles. Les murs ont été réalisés en milieu extérieur sous abri dans le parc du Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (CSTB) à Champs-sur-Marne (figure 4), avec pour certains la contrainte supplémentaire liée à des remontées capillaires provoquées, grâce à la présence d'une réserve d'eau au bas des murs. Les pigments (ocre jaune, ocre rouge, terre verte, minium) ont été choisis pour leur usage fréquent dans les œuvres du patrimoine. Le but de cette mise en œuvre était de suivre aussi longtemps que

possible l'évolution de ces murs en vieillissement naturel de façon à observer les évolutions et transformations.

Les surfaces peintes au minium ont rapidement montré des altérations chromatiques (brunissement, puis noircissement). Des échantillons de matière picturale, prélevés en juin 2005 dans des zones caractéristiques, ont été étudiés à l'aide de techniques complémentaires d'observation et d'analyse (tableau I). L'étude des altérations a plus particulièrement porté sur le mur 24 et les zones « à fresque », sur lait de chaux et à la détrempe. Des prélèvements ont été effectués dans les parties hautes et centrales des bandes, puis analysés.

La figure 5 présente les photographies des bandes de minium appliquées « à fresque » et sur lait de chaux frais, isolées du reste du mur afin de permettre une comparaison plus aisée des évolutions relatives des bandes à différentes périodes. Les clichés ont été réalisés en 1981, 1984, 1998 et 2005 pour le mur 21 et en 1981, 1984 et 2005 pour le mur 24. Ne sont présentées ici que les bandes de minium préparées

Tableau I - Méthodes d'observation et d'analyse employées pour caractériser les microprélèvements de matière picturale.

Méthode	Système employé	Type d'information	Résolution d'analyse
Microscopie photonique	Olympus BX60	Visuelle	$\approx 0,5\ \mu\text{m}$
Diffraction de rayons X/mode focalisé	Philips X'Pert Pro	Cristallographique	$\approx 150\ \mu\text{m}$
Microspectrométrie Raman	Jobin Yvon T64000 Renishaw InVia	Cristallographique/Moléculaire	3-80 μm
Microscopie électronique à balayage/ Spectroscopie EDS	Jeol 6320F	Texture/Densité atomique/ Analyse élémentaire	15 Å
Microsonde électronique à dispersion de longueur d'onde	Cameca SX100	Analyse élémentaire	5 μm
Microscopie électronique à transmission	Jeol 2000FX	Texture/Cristallographique	3 Å

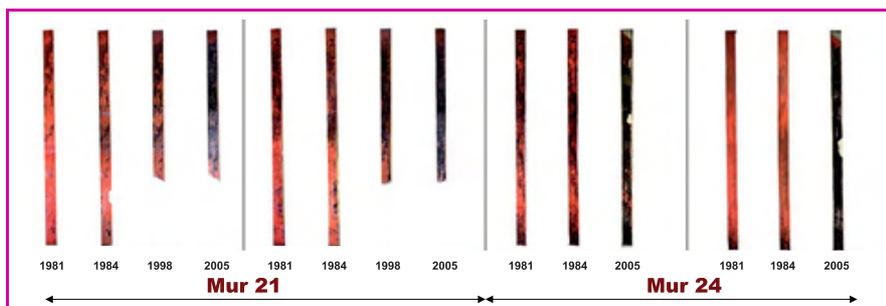


Figure 5 - Évolution du noircissement du minium au cours du temps (1977-2005) sur les murs 21 et 24 supports de la technique « à fresque » et par application du pigment à l'eau sur enduit frais.

selon la méthode « à fresque » et par application à l'eau sur enduit frais. Les bandes réalisées à la détrempe et sur enduit sec remouillé, du fait soit de l'absence de différence visible à l'œil nu, soit de la répartition erratique des altérations observées, ne montrent pas d'évolutions significatives.

D'après les observations initiales, l'altération chromatique démarre, quelle que soit la technique, par la formation de taches brunes sur la surface. Ce brunissement passe à un noircissement et ceci très rapidement après l'application, car les taches sont observables moins de quatre ans après la réalisation des peintures murales. Le développement de l'altération se développe de façon centrifuge par rapport à des zones initiales ponctuelles noircies très rapidement.

Par ailleurs, l'évolution des bandes sur vingt-quatre ans montre que les zones centrales et la partie haute de chaque bande restent le plus longtemps claires ainsi que les zones basses, à l'exception des dix premiers centimètres. Cette zone centrale est plus importante en taille pour la fresque que pour la technique sur lait de chaux frais. Enfin, on observe que le noircissement se développe plus rapidement sur la bande réalisée au lait de chaux frais (surface noire importante dès 1981) que sur celle réalisée « à fresque » (qui subira ensuite une accélération du processus entre 1998 et 2005).

Il est à noter que les observations faites aujourd'hui montrent que de faibles restes de peinture rouge sont encore visibles à la surface de la bande préparée au lait de chaux, alors que celle « à fresque » en présente peu ou pas, et qu'elles apparaissent plutôt roses (mélange de minium et de plattnérite).

Ces observations conduisent à émettre des hypothèses sur le processus de noircissement lié à l'environnement. Les parties hautes sont protégées par le toit de la structure. Par ailleurs, se trouvant à l'extrémité des bandes, elles ont pu être plus ventilées et donc sécher plus rapidement après leur réalisation. De plus, les parties basses des murs, sujettes à une humidité plus importante et plus constante, ont sans doute séché plus

lentement, induisant un ralentissement de la réaction de carbonatation de la chaux du support, et présentent *a contrario* une altération plus importante dès 1981.

De plus, lorsque le pigment est enrobé par un liant (liant protéique dans la technique à la détrempe), il montre peu d'altération chromatique. Cette observation avait déjà été faite sur des décors du patrimoine marocain utilisant un liant à l'huile [14]. L'utilisation de ces techniques (liant huileux ou protéique) joue donc un rôle de « protection » de ce pigment,

l'isolant très certainement des espèces chimiques susceptibles de le faire évoluer. Ce résultat tend à favoriser l'hypothèse suivante : l'humidité et le temps de séchage sont des facteurs prépondérants dans l'initiation du ou des mécanismes de transformation du minium.

Ces observations confirment donc que le mécanisme d'altération du minium, déjà observé par Cennini lorsque le minium est appliqué « à fresque » et prêt à subir la carbonatation, se produit assez tôt après l'application. Cependant, la cinétique des phénomènes observés est relativement lente et il est probable que les pigments continuent d'évoluer plus de vingt-neuf ans après leur application.

L'analyse de surface des couches brunes et noires des échantillons montre la présence de plattnérite (confirmée par les spectres de diffraction X), majoritaire, et de quantités plus faibles de gypse. Des cristaux d'anglésite (PbSO_4), incolores sous loupe binoculaire, sont aussi présents en surface des échantillons.

L'observation et l'analyse des coupes stratigraphiques permettent d'étudier le développement de l'altération en profondeur. La figure 6 présente un tableau récapitulatif où apparaissent pour chaque coupe : la photographie de l'échelle avant inclusion obtenue sous loupe binoculaire, la

Échantillon	Description	Coupe stratigraphique	Observation optique et analyse DRX
	Lait de chaux – zone altérée Mur 24, bande 2, noir		Plattnérite composé majoritaire Minium (tous les pics présents) Présence de calcite et quartz
	Lait de chaux – zone altérée et non altérée sur même échantillon Mur 24, bande 2, rouge et noir		Plattnérite et minium composés majoritaires Présence de calcite et quartz
	Colle protéique Pas d'altération observée Mur 24, bande 4, rouge		Minium composé majoritaire Présence de quartz Absence des pics de plattnérite et de calcite

Figure 6 - Synthèse des descriptions des échantillons, coupes stratigraphiques et analyses par DRX, obtenues sur les échantillons provenant des zones non altérées et altérées des bandes « à fresque », sur lait de chaux frais du mur 24.

coupe stratigraphique observée sous microscope optique et les informations déduites des diffractogrammes des surfaces correspondantes.

Si l'on étudie le haut de la bande de la zone préparée à fresque qui est restée non altérée tout au moins visuellement, les coupes stratigraphiques réalisées mettent en évidence les grains de minium qui pénètrent dans la masse de l'enduit, ce qui est caractéristique de cette mise en œuvre. Le spectre de diffraction X obtenu laisse apparaître, outre l'ensemble des pics de diffraction du minium et du support (calcite et quartz), les pics principaux de la plattnérite. Étant donné que la plattnérite apparaît en limite de détection, on peut estimer que sa concentration est de l'ordre de 1 % en masse. Malgré une teinte qui ne semble pas altérée, une partie du minium est donc tout de même transformée car les pics principaux de diffraction X de la plattnérite sont présents. On note également quelques pics de diffraction correspondant à l'anglésite (PbSO_4), minéral blanc présent en surface. Dans les zones noircies qui paraissent visuellement homogènes, le minium semble avoir totalement disparu, au vu de la présence quasi exclusive de plattnérite (de faibles traces de quartz et de calcite sont aussi présentes).

Dans le cas de l'étude des échantillons issus de la préparation au lait de chaux du mur 24, les zones non altérées et altérées présentent des caractéristiques proches, en termes de composition, de celles de la préparation « à fresque ». Visuellement, les couches semblent elles aussi relativement homogènes. La coupe présentant la zone noire montre des restes importants de coloration orange caractéristiques du minium à l'interface enduit/pigment, ce qui est confirmé par l'analyse DRX. Par contre, on ne trouve plus de trace d'anglésite.

La coupe, à l'interface zone altérée/zone non altérée, présente en fait une succession de zones rouges et noires : on peut supposer que ces îlots de plattnérite vont continuer de s'étendre dans le matériau.

Finalement, l'étude des coupes montre que la transformation du minium en plattnérite observée en surface se développe aussi dans la masse du matériau.

Enfin, l'observation microscopique de l'échantillon issu du mur préparé à la détrempe confirme l'effet de protection observé lors de l'analyse visuelle des bandes : le minium n'est pas altéré, ce qui est confirmé par analyse DRX (absence totale de calcite, de plattnérite et d'anglésite).

Les informations recueillies sur les murs montrent donc qu'une évolution importante du minium en plattnérite se produit, vraisemblablement par un mécanisme de disproportionnement⁽²⁾, selon certaines conditions d'application.

Ces investigations ont mis en évidence la complexité des processus physico-chimiques se produisant lors de l'altération de la couche picturale. Hormis la transformation du pigment en plattnérite, à l'origine du noircissement, les analyses ont montré la présence de phases secondaires incolores (cérusite, anglésite) responsable d'un blanchiment initial de la couche picturale.

La caractérisation chimique et microstructurale des phases d'altération a démontré l'influence du mode de préparation du minium sur le processus de transformation du pigment. Comme nous l'avons vu, des composés résiduels de litharge ($\alpha\text{-PbO}$) ou de massicot ($\beta\text{-PbO}$) peuvent être présents dans le pigment s'il est mal purifié. Ces composés sont notablement plus réactifs que le minium (Pb_3O_4), notamment en milieu acide dilué ou en milieu alcalin. Leur

présence dans les conditions initiales pourrait contribuer à l'évolution ultérieure du minium.

Vers la reconversion du minium noirci

La grande majorité des travaux mentionnant le noircissement du minium a mis en évidence la transformation du pigment en plattnérite. Si des méthodes de restauration par des procédés chimiques sont parfois utilisées pour traiter le blanc de plomb noirci (voir encadré 1), aucune technique spécifique n'a été proposée pour restaurer les peintures présentant un noircissement du minium. De fait, la définition d'un protocole de restauration se heurte d'une part à la méconnaissance des mécanismes d'altération, et d'autre part à la complexité de la chimie des composés du plomb susceptibles de se former sous l'effet de traitements conventionnels.

Cependant, la transformation $\beta\text{-PbO}_2 \rightarrow \text{Pb}_3\text{O}_4$, initiée vers 375 °C, peut être réalisée par une irradiation laser [15]. Les paramètres d'irradiation, tels que la longueur d'onde et de la densité surfacique d'énergie du laser (fluence*), sont les

Encadré 1

La restauration du blanc de plomb noirci

Le blanc de plomb est un mélange de carbonates de plomb (cérusite : PbCO_3 ; hydrocérusite : $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$) utilisé comme pigment depuis l'Antiquité. Déconseillé par les traités anciens (Cennini), mais cependant utilisé en peinture murale, il a aussi été largement employé dans les arts graphiques, notamment pour la réalisation de rehauts*. La sulfuration du blanc de plomb en présence de $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ entraîne souvent la formation de galène (PbS), de couleur grise à noire. Des méthodes de restauration ont été employées pour restituer la couleur d'origine, grâce à l'application de solutions ou de gels à base de peroxyde d'hydrogène [18]. L'oxydation de la galène produit alors l'anglésite (PbSO_4), de couleur blanche (voir figure). Cette méthode, principalement employée dans le domaine des arts graphiques, pose le problème de la fragilisation du support (réaction entre la calcite et le peroxyde), et exclut notamment son application au traitement des peintures murales [19].



Femme debout drapée, dessin sur papier (encre noire, rehauts au blanc de plomb) attribué à Girolamo da Carpi, ~ 1550, avant et après restauration du blanc de plomb par un traitement au gel de peroxyde d'hydrogène. © McFarland 1997.

Encadré 2

La reconversion du minium par irradiation laser continue

L'étude de prélèvements de matière picturale provenant des murs expérimentaux du LRMH a été menée notamment par microspectrométrie Raman, qui utilise une source laser focalisée à travers l'objectif d'un microscope. Cette technique a été détournée de sa fonction pour évaluer les effets de l'irradiation laser sur la plattnérite.

Après des tests sur poudre, les essais ont été menés pour étudier les possibilités de reconversion en minium de la couche de plattnérite présente sur les échantillons. Avec les paramètres d'irradiation choisis (longueur d'onde : 785 nm, puissance du laser : 120 mW, temps d'irradiation : 40 s), la surface irradiée présente une coloration hétérogène (figure a). Les analyses locales par microspectrométrie Raman (figure b) montrent que les zones rouge-orangé, majoritaires, sont effectivement composées de minium (Pb_3O_4), tandis que les zones noires sont toujours constituées de plattnérite ($\beta\text{-PbO}_2$) et les zones jaunes de litharge ($\alpha\text{-PbO}$). Cette hétérogénéité du traitement est due à un problème de focalisation du faisceau, fixée par le microscope, qui ne tient pas compte des variations de planéité (présence de « trous », surface non parfaitement horizontale).

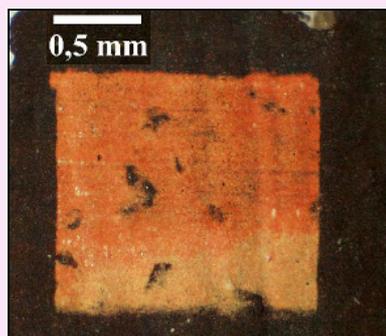


Figure a - Vue à la loupe binoculaire de la couche picturale après irradiation. La présence de massicot (en jaune) est due à la différence de focalisation du faisceau laser, et donc à une plus grande fluence sur certaines zones. Ceci entraîne une plus grande élévation de température.

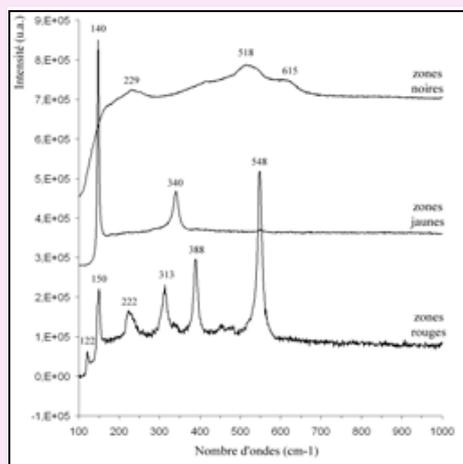


Figure b - Spectres Raman obtenus en surface de l'échantillon après irradiation laser, montrant la reconversion en minium dans les zones rouges, la permanence de la plattnérite dans les zones noires et la formation de litharge dans les zones jaunes.

principaux facteurs déterminant la composition du produit obtenu.

Dans une étude préliminaire [16], les conditions optimales d'irradiation de la couche picturale ont été évaluées à partir d'essais sur poudres et échantillons de peintures murales (voir encadré 2). Ces essais ont montré qu'il était possible de reconvertir en minium les surfaces partiellement ou totalement transformées en plattnérite.

Conclusion

L'altération des pigments, bien qu'elle soit observée et décrite depuis longtemps, reste encore aujourd'hui mal comprise, en tout cas en ce qui concerne les conditions initiales qui engendrent une transformation ultérieure. Le cas des pigments au plomb représenté par le minium est tout à fait caractéristique. Aujourd'hui, nous devons répondre à des questions de conservation, mais aussi envisager le traitement de ces altérations, qui semble possible à travers la reconversion de la plattnérite en minium. Cependant, même si le traitement laser semble être efficace, il est indispensable de vérifier son innocuité à l'échelle des couches constitutives de la peinture murale, et plus particulièrement de la couche picturale dans toute son épaisseur. En effet, on peut s'interroger sur la tenue dans le temps d'une telle couche retransformée et il faudra s'assurer des conditions de transformation afin de ne pas réduire trop la plattnérite et de la transformer localement en massicot, ce qui modifierait la teinte du minium.

Notes et références

- [1] BP : « before present », terminologie officielle pour les datations préhistoriques.
- [2] L'orthoplombate de plomb Pb_3O_4 est un composé à valence multiple dont la formule développée peut s'écrire $(\text{Pb}^{\text{II}}\text{O})_2(\text{Pb}^{\text{IV}}\text{O}_2)$ (Terpstra H.J., De Groot R.A., Haas C., The electronic structure of the mixed valence compound Pb_3O_4 , *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **1997**, 58(4), p. 561). La disproportionation de Pb_3O_4 consiste en l'extraction du plomb divalent et la réorganisation des ions tétravalents menant à la cristallisation de $\beta\text{-PbO}_2$. Le plomb divalent peut être lessivé et/ou recombiné pour former des carbonates (cérusite) ou sulfates (anglésite) [10].
- [3] Valladas H., Clottes J., Geneste J.M., Garcia M.A., Arnold M., Cachier H., Tisnerat-Laborde N., Evolution of prehistoric cave art, *Nature*, **2001**, 413, p. 479.
- [4] Saunders D., Spring M., Higgitt C., Colour change in red lead containing paint films, *Proceedings of the XIIIth ICOM triennial meeting*, Rio de Janeiro, **2002**, p. 455.
- [5] Aze S., Vallet J.-M., Baronnet A., Grauby O., The fading of red lead pigment in wall paintings: tracking the physico-chemical transformations by means of complementary micro-analysis techniques, *Eur. J. Mineral.*, **2006**, 18(6), p. 835.
- [6] Cather A., Howard H., St Gabriel's Chapel, Canterbury Cathedral - its technique, condition and environment reassessed, *Forschungsprojekt Wandmalerei-Schäden (Arbeitshefte zur Denkmalpflege in Niedersachsen 11)*, Hannover, **1994**, p. 141.
- [7] Thompson D.J. Jr., *The Craftsman's handbook: the Italian "Il libro dell'arte" Cennino d'Andrea Cennini*, traduction anglaise, Dover Publ., New York, **1960**.
- [8] Varone A., Bearat H., Pittori Romani al lavoro. Materiali, strumenti, tecniche: evidenze archeologiche e dati analitici di un recente scavo Pompeiano lungo via dell'Abbondanza (Reg. IX Ins. 12), *Roman wall paintings: Materials, technics, analysis and conservation*, *Proceedings of the International Workshop on Roman Wall Painting*, Fribourg, **1996**, p. 199.
- [9] Piqué F., Scientific examination of the sculptural polychromy of Cave 6, Yungang, China, Conservation of the ancient sites on the silk road, *Proceedings of International Conference on the Conservation of Grotto Sites organized by the Getty Conservation Institute, Dunhuang Academy, and Chinese National Institute of Cultural Property*, Dunhuang, Ed. N. Agnew, Los Angeles, **1993**.
- [10] Clark R.J.H., Gibbs P.J., Analysis of 16th century Qazwini manuscripts by Raman microscopy and remote laser Raman microscopy, *Journal of Archaeological Science*, **1998**, 25, p. 621.
- [11] Domenech-Carbó A., Domenech-Carbó M.T., Moya-Moreno M., Gimeno-Adelantado J.V., Bosch-Reig F., Identification of inorganic pigments from paintings and polychromed sculptures immobilized into polymer film

- electrodes by stripping differential pulse voltammetry, *Analytica Chimica Acta*, **2000**, 407, p. 275.
- [10] Cam D., Fan J., Antique Chinese paintings studied by LM, SEM and microanalysis, *Euro. Microsc. Anal.*, **2000**, 19-20.
- [11] Aze S., Altérations chromatiques des pigments au plomb dans les œuvres du Patrimoine : Étude des altérations observées sur les peintures murales, thèse de doctorat de l'Université Paul Cézanne Aix-Marseille 3, École Doctorale de Géosciences de l'Environnement, **2005**.
- [12] Morineau A., Stefanaggi M., Statistical approach to the problem of frescoes: the French experience, *J. Ital. Stat. Soc.*, **1995**, 4(1), p. 37.
- [13] Petushkova J.P., Lyalikova N.N., Microbiological degradation of lead-containing pigments in mural paintings, *Studies in Conservation*, **1986**, 31, p. 65.
- [14] Aze S., Vallet J.-M., Baronnet A., Grauby O., Bungalow of the Moulay Imlal's Berber favourite (Meknes, Morocco): study of the polychromy on wooden pillars, Rencontre internationale sur le Patrimoine architectural méditerranéen (RIPAM 2005), 26-28/09 2005, Meknès (Maroc), *Minbar Al Jamiaa n° 7, Actes de la RIPAM 2005*, Meknès, Maroc, **2007**, p. 247.
- [15] Burgio L., Clark R.J.H., Firth S., Raman spectroscopy as a means for the identification of plattnerite (PbO₂), of lead pigments and of their degradation products, *Analyst*, **2001**, 126, p. 222.
- [16] Aze S., Vallet J.-M., Detalle V., Pingaud N., Hugon P., Guivarc'h M., Grauby O., Baronnet A., Pomey M., Le noircissement du minium en peinture murale : compréhension des phénomènes d'altération et premiers essais de restauration sous faisceau laser, *Actes du Congrès de la SFILC « Couleur et temps : la couleur en conservation restauration »*, 22-23 juin **2006**, Paris.
- [17] Faivre R., Weiss R., Composés du plomb et de l'oxygène, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, tome VIII, 3^e fascicule, Masson et Cie, **1963**, p. 469-803.

- [18] McFarland M.R., The whitening effects of peroxide gels on darkened lead white paint, *Proceedings of the 25th Annual Meeting of the American Institute for Conservation*, San Diego, CA, E.-U., **1997**.
- [19] Giovannoni S., Matteini M., Moles A., Studies and developments concerning the problems of altered lead pigments in wall paintings, *Studies in Conservation*, **1990**, 35, p. 21.



S. Aze

Sébastien Aze est post-doctorant et **Jean-Marc Vallet** est ingénieur de recherche au Centre Interrégional de Conservation et de Restauration du Patrimoine (CICRP), Marseille*.



J.-M. Vallet

Vincent Detalle est ingénieur de recherche et **Nathalie Pingaud** est assistante ingénieur au Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques (LRMH), Champs-sur-Marne**.

* CICRP, 21 rue Guibal, 13003 Marseille.

Courriels : sebastien.aze@cicrp.fr, jean-marc.vallet@cicrp.fr

** LRMH, 29 rue de Paris, 77420 Champs-sur-Marne.

Courriels : nathalie.pingaud@culture.gouv.fr,

vincent.detaille@culture.gouv.fr

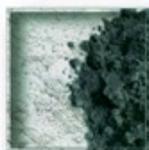


Materis est un des leaders de la chimie de spécialités pour la construction.

Les 4 métiers de Materis



Adjuvants



Aluminates



Mortiers



Peintures

Materis en chiffres

1,8 milliard d'euros de chiffre d'affaires / 8 000 collaborateurs dans plus de 50 pays
85 sites industriels à travers le monde.

www.materis.com

Étude des polychromies d'un portail gothique

L'exemple de la cathédrale de Senlis

Paulette Hugon

Résumé

L'étude de la polychromie d'un portail de la cathédrale Notre-Dame de Senlis s'inscrit dans le cadre d'un programme de recherche entrepris par le Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques sur la polychromie des portails des édifices médiévaux afin d'étudier les matériaux et techniques utilisés et de compléter les études des historiens d'art. Le cas de ce portail est caractéristique des portails extérieurs comportant de la polychromie recouverte d'une couche de salissures noires. L'objectif était de caractériser les matériaux composant ces peintures, de repérer la chronologie de superposition des couches afin de définir les différentes mises en couleur, puis de déterminer la nature des altérations observées et de tenter d'en déterminer les causes afin de proposer les mesures conservatoires les plus adaptées. La méthodologie mise en place comporte une phase d'observation minutieuse des échantillons suivie de la caractérisation des matériaux par diverses techniques analytiques appropriées. Cet article expose différentes problématiques rencontrées : complexité de l'étude stratigraphique, différenciation de l'original et des repeints, altérations chromatiques des pigments, caractérisation des produits d'altération en surface.

Mots-clés

Portail gothique, polychromie, altération, sculpture, techniques analytiques.

Abstract

The study of the polychromy of a gothic doorway: the cathedral of Senlis

The study of the polychromy of a doorway of Senlis cathedral is part of a research programme being undertaken by the "Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques" (LRMH). These investigations provide us with valuable information about the history of these architectural medieval artworks and complete our knowledge on their technical realisation. The aims of the study were to characterise the materials of these paintings and to record the chronology of the various superposed layers in order to determine how the different colours have been applied. It was also important to determine the causes and the origins of the observed deteriorations, in order to propose the most suitable conservation measures. The methodology developed includes a phase of meticulous observation of the samples, followed by the characterisation of the materials by various analytical techniques. This article focuses on different problems encountered: complexity of the stratigraphy, distinction between the original layers and the repainted areas, chromatic deterioration of the pigments, characterisation of the deterioration products on the surface.

Keywords

Medieval doorway, polychromy, deterioration, sculpture, analytical techniques.

Depuis une quinzaine d'années, le Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques (LRMH) a étudié un certain nombre de portails de cathédrales de l'époque médiévale [1] comme ceux d'Amiens, de Notre-Dame de Paris, d'Angers, de Poitiers [2]... Les recherches ont permis de révéler que tous ces portails étaient peints dès l'origine et qu'ils ont ensuite été repeints à différentes époques (jusqu'à vingt-cinq couches ont été décelées sur certains sites). Ces études relatives à l'histoire des techniques apportent des informations importantes sur les œuvres et permettent de nous représenter l'aspect originel et la richesse de ces décors.

L'étude de la polychromie du portail central de la façade occidentale de la cathédrale Notre-Dame de Senlis s'inscrit dans le cadre de ce programme de recherche. Les objectifs étaient de caractériser les matériaux composant ces peintures (pigments et liants) et de définir l'ordre de superposition des couches de couleur afin de repérer les zones originales et de différencier les divers repeints. Il s'agissait aussi de déterminer les causes et les origines des altérations observées dans le but de proposer les mesures conservatoires les plus adaptées.

Les techniques analytiques utilisées – microscopie optique, microscopie électronique à balayage (MEB), spectrométrie de fluorescence X (EDS), spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) – ont permis de repérer jusqu'à cinq périodes successives de mise en couleur.

Histoire du portail

La construction de la façade occidentale de la cathédrale (*figure 1*) a dû commencer au début des années 1160, alors que l'élévation du chevet avait déjà sans doute été engagée depuis 1150-55, sous l'épiscopat de Thibaud, évêque de Senlis [3]. Les blocs constituant le portail central ont dû être sculptés et mis en place à la fin des années 1160. Les polychromeurs sont intervenus peut-être plus tard, mais certainement avant 1191, date de la consécration solennelle de la nouvelle cathédrale gothique. Le thème du Couronnement de la Vierge est représenté pour la première fois dans l'histoire de la sculpture monumentale (*figure 1*).

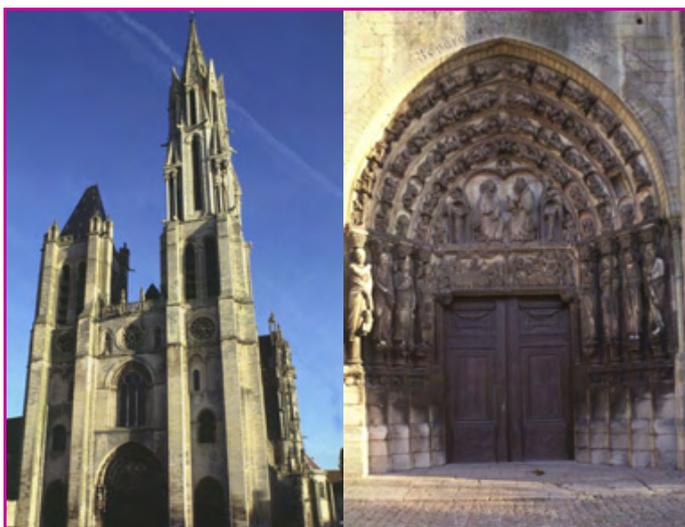


Figure 1 - Cathédrale Notre-Dame de Senlis : façade occidentale et portail central.

La consultation des archives [4] ne fait pas état de travaux ou de modifications importantes sur ce portail jusqu'au XVIII^e siècle. L'excellent état de conservation de la sculpture et la préservation d'importantes plages de polychromie s'expliqueraient en partie par le fort ébrasement⁽¹⁾ du portail et par l'existence d'un porche en bois qui, selon Marcel Aubert [5], remonterait au XIII^e siècle. En raison de sa vétusté, celui-ci fut abattu en 1751. En 1793, les révolutionnaires mutilèrent le portail en s'acharnant particulièrement sur les huit statues des ébrasements et sur le linteau. En 1845, les sculpteurs Pierre-Alfred Robinet et Charles Depont reconstituèrent respectivement les têtes et les chapiteaux des statues colonnes.

En 1995, la Direction régionale des affaires culturelles de Picardie et la ville de Senlis mettent en place un vaste projet de restauration de ce portail et c'est dans le cadre de l'étude préalable que les analyses de la polychromie sont réalisées.

Méthodologie

Cette étude, comme la plupart de celles menées sur des édifices de cette qualité, allie des compétences très diverses telles que celles des restaurateurs, des historiens d'art et des conservateurs [6]. Cette concertation permet de définir les problématiques auxquelles le LRMH sera amené à apporter ses compétences et c'est à cette occasion que des échantillons sont prélevés, sur la base des observations préliminaires conjointes du restaurateur et du scientifique chargé de l'étude. La quantité de matière collectée est infime (de l'ordre du mm²) afin de ne pas détériorer l'œuvre, mais toutefois suffisante pour pouvoir effectuer les différentes analyses. Chaque prélèvement doit dans la mesure du possible comporter la totalité des couches de peintures observées, du support jusqu'à la couche de surface. Une fiche est établie avec un descriptif détaillé relatif à son aspect et à son emplacement précis sur l'œuvre.

Une partie de l'échantillon prélevé est incluse dans une résine polyester qui est ensuite coupée transversalement, érodée sur disque au carbure de silicium et polie à la poudre diamantée. On obtient ainsi une coupe stratigraphique. L'observation sous microscope optique permet de déterminer le nombre de couches présentes, de définir leur structure, couleur, texture et épaisseur. Il est également

important de définir l'ordre de superposition de ces strates afin de repérer celles qui appartiennent à la peinture originale (ou la plus ancienne) et celles correspondant aux différentes interventions ou remises en couleur.

La deuxième étape d'observation est effectuée sur cette même coupe stratigraphique – souvent sans préparation particulière ni métallisation (mode « low vacuum ») – par imagerie en microscopie électronique à balayage (MEB), qui permet des grossissements nettement plus importants, apportant des informations plus détaillées, notamment sur la taille et la structure des grains composant les pigments. Grâce à un détecteur d'électrons rétrodiffusés, on obtient une image en noir et blanc correspondant à un contraste de phase par rapport à la masse atomique, les éléments légers apparaissant en sombre et les éléments lourds étant plus brillants. Cela permet d'avoir rapidement une information qualitative sur la composition et la répartition des éléments dans les différentes couches.

Un détecteur de fluorescence X à dispersion d'énergie (EDS) couplé au microscope électronique permet ensuite de procéder à une analyse élémentaire (détection à partir du carbone) et de déterminer la composition chimique des différents constituants des couches picturales.

Ces analyses sont complétées (suivant la quantité de matière restante) par d'autres techniques analytiques qui vont apporter des informations sur la structure moléculaire des constituants des peintures comme la spectrométrie IRTF⁽²⁾, la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse et parfois la microdiffraction des rayons X.

L'interprétation finale des résultats est faite en replaçant chaque échantillon dans le contexte global de ces peintures, sur la base d'une bonne connaissance historique des techniques picturales.

Résultats de l'étude

Contrairement aux autres portails des cathédrales déjà étudiés, celui de la cathédrale de Senlis présente des restes de polychromie très importants, répartis sur toutes les voussures⁽³⁾ et plus particulièrement sur le tympan. De par son importance particulière et face aux diverses problématiques rencontrées liées à la complexité de la stratigraphie, aux altérations chromatiques des pigments ou aux dégradations de surface, les analyses ont porté sur une centaine d'échantillons [7].

Très rapidement, les premiers résultats ont en effet révélé une stratigraphie composée d'un grand nombre de couches, difficiles à interpréter, avec des disparités importantes selon les zones étudiées (tympan ou voussures). Par ailleurs, les prélèvements étaient très fragiles, difficiles à manipuler et un même échantillon se scindait souvent en plusieurs écailles, obligeant à la réalisation de plusieurs inclusions. Ces difficultés rendaient encore plus délicat le repérage chronologique des couches.

Cet article expose quelques cas correspondant aux différentes problématiques rencontrées : la complexité de l'étude stratigraphique et l'identification des pigments, un exemple sur les couleurs noires et les altérations chromatiques de pigments, et enfin la caractérisation des produits d'altération en surface.

Étude stratigraphique du tympan

Le tympan présentait, sur le fond à l'arrière des sculptures des personnages célestes, différents tons de



Figure 2 - Cathédrale Notre-Dame de Senlis : détails du tympan.

bleus ainsi qu'une couche jaune (figure 2). Il était donc important de déterminer lequel de ces bleus correspondait à la couche d'origine et de situer à quelle intervention appartenait le jaune.

L'étude stratigraphique de ces zones, illustrée par l'échantillon 89A, a mis en évidence jusqu'à douze couches successives, révélant ainsi plusieurs campagnes de mise en couleur, résultats confirmés par l'image au microscope électronique (encadré 1).

Ces observations détaillées ont permis de repérer la couche originale du fond du tympan et au moins quatre interventions postérieures. La présence d'une fine couche noire de salissures constitue un bon indicateur pour distinguer une couche de repeint appliquée sur une couche précédente demeurée quelque temps à l'air libre. Les trois premières mises en peinture, incluant la polychromie originale, sont composées d'un bleu de même composition chimique, correspondant à celle de l'outremer naturel (lapis lazuli) ou artificiel.

Le lapis lazuli [8] est un pigment naturel et cher provenant d'Afghanistan, connu depuis l'Antiquité [9], et dont l'utilisation diminue progressivement à partir du XVI^e siècle en faveur d'autres pigments bleus moins onéreux. Sa formule chimique, $(\text{Na,Ca})_8(\text{AlSiO}_4)_6(\text{SO}_4, \text{S}, \text{Cl})_2$ [10], peut varier en fonction de la pureté du minerai ou de sa provenance. L'outremer artificiel, de composition chimique pratiquement identique à celle du lapis lazuli, a été fabriqué industriellement à partir de 1830. La différenciation entre ces deux pigments, dans ce type d'étude, repose principalement sur l'observation morphologique des grains, ceux de l'outremer artificiel présentant en effet des formes plus régulières et arrondies (encadré 2).

Dans le cas présent, ces trois premières couches sont très semblables avec des grains irréguliers, ce qui semble confirmer l'utilisation du lapis lazuli. Par ailleurs, elles sont recouvertes par d'autres couches correspondant à des interventions plus tardives, dont la dernière, en surface, est composée d'un bleu d'azurite. La succession chronologique des couches est un élément supplémentaire pour proposer la présence de lapis lazuli dans les strates les plus anciennes.

Au-dessus, la couche d'ocre jaune correspond à une application se situant probablement lors de la quatrième intervention et semble associée à la couche bleue d'azurite qui lui succède. La superposition de ces deux couleurs, bleu sur jaune, explique l'aspect un peu verdâtre observé en surface.

Pigments noirs ou altérations chromatiques ?

L'observation des couleurs noires très présentes sur les sculptures a suscité un certain nombre d'interrogations. En effet, elles se retrouvent sur les traits des visages et les chevelures des personnages, sur les décors des vêtements, sur les architectures et autres décors des voussures. Il était important d'en connaître la composition afin de pouvoir différencier les originaux des repeints ou de déceler d'éventuelles altérations chromatiques d'un rouge devenu

Encadré 1

Étude stratigraphique du tympan

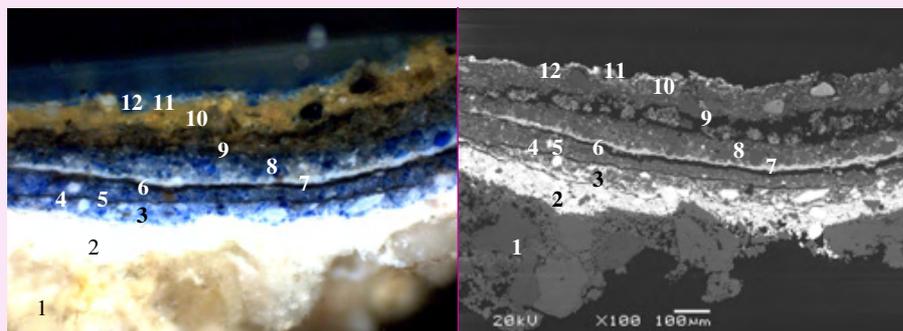


Image microscope optique. Coupe stratigraphique de l'échantillon 89A x 100.

Image au microscope électronique à balayage, détecteur électrons rétrodiffusés.

Sur la coupe stratigraphique de l'échantillon 89A, on a repéré jusqu'à douze couches que l'on peut corrélater à un certain nombre d'interventions de remise en couleur :

4 ^e intervention	{	12 Couche de bleu azurite (carbonate basique de cuivre) et blanc de plomb
		11 Couche discontinue de blanc de plomb
3 ^e intervention	{	10 Couche d'ocre jaune
		9 Couche noire épaisse, plutôt organique (peut-être une 3 ^e intervention ?)
2 ^e intervention	{	8 Couche bleue de lapis lazuli ou outremer au broyage grossier et quelques grains de blanc de plomb
		7 Couche de blanc de plomb plus ou moins fine selon les endroits
1 ^{ère} intervention	{	6 Couche noire irrégulière : salissures + matière organique
		5 Couche bleue intense de lapis lazuli ou outremer ? Très semblable à la couche originale n° 3
		4 Fine couche noire de salissure
Original	{	3 Couche bleue pâle, mélange de blanc de plomb et de lapis lazuli avec un broyage assez fin
		2 Couche de préparation au blanc de plomb (servant aussi de bouche pores)
	{	1 Couche blanchâtre correspondant à la pierre (support)

Encadré 2

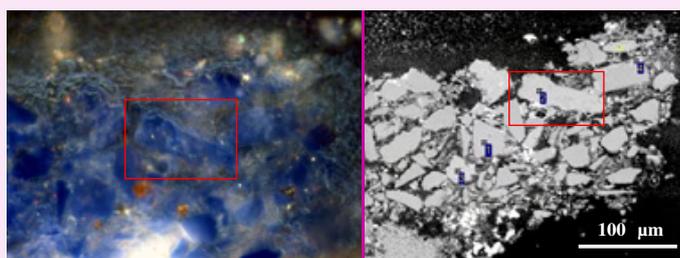
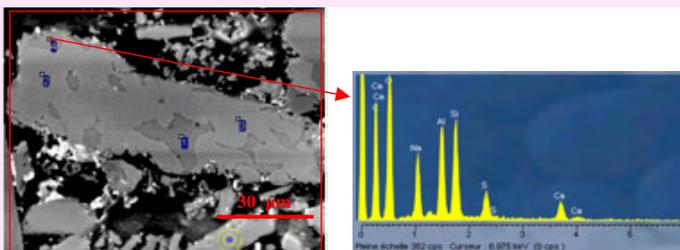
Lapis lazuli : $(Na, Ca)_8(AlSiO_4)_6(SO_4, S, Cl)_2 [8]$ 

Image au microscope optique. Image au microscope électronique à balayage, détecteur électrons rétrodiffusés x400. La taille des grains est variable.



Grain de lapis lazuli. Image au microscope électronique à balayage, détecteur électrons rétrodiffusés x1600.

Spectre d'analyse élémentaire EDS : présence des éléments C, O, Na, Al, Si, S, Ca entrant dans la composition du lapis lazuli.

noir, fréquemment observées en polychromie sur pierre et peintures murales.

Deux tons noirs sont observés sur les pupilles de certains personnages. Leur analyse par MEB-EDS sur une dizaine d'échantillons a révélé deux compositions différentes, correspondant à deux mises en couleur réparties de la façon suivante :

- original : pigment noir composé de charbon de bois (observation de particules noires présentant la structure des fibres de bois) avec quelques grains d'ocre rouge ;
- repeint : pigment noir de charbon de bois avec des grains de cinabre, pigment rouge composé de sulfure de mercure (HgS), ce mélange donnant un ton noir plus soutenu.

Sur certains sourcils, la superposition de traits rouges et noirs soulevait plusieurs questions : s'agissait-il d'un rehaut, d'un repeint ou bien d'un phénomène d'altération du pigment ?

L'observation détaillée des stratigraphies montre un premier trait noir original composé de charbon de bois (encadré 3). Il est recouvert d'un badigeon blanc de carbonate de calcium suivi d'un trait d'ocre rouge constituant le premier repeint. Un nouveau trait gris a ensuite été appliqué, indiquant un second repeint. Cette succession de couches correspond bien à plusieurs interventions et non à une altération.

On trouve également un fond noir avec un décor de fleurs de lys sur le corsage de Thamar, seule représentation féminine des voussures (encadré 4). D'après les observations des restaurateurs, la polychromie de cette sculpture était particulièrement complexe et comportait des interventions multiples avec notamment des modifications de décors. La coupe stratigraphique fait apparaître

Encadré 3

Pigments noirs



Tympan, sculpture TY5. Échantillon 63 prélevé sur le sourcil. Coupe stratigraphique échantillon 63 x200.

Sur la coupe stratigraphique de l'échantillon 63, on note :

- | | | |
|-------------------------------|---|--|
| 2 ^e intervention | { | 7 Couche blanc gris : blanc de plomb + charbon de bois + gypse |
| 1 ^{ère} intervention | { | 6 Couche rouge composée d'ocre rouge + gypse (sels de sulfate de calcium identifiés par spectrométrie IRTF) |
| | { | 5 Couche de badigeon de carbonate de calcium |
| | { | 4 Couche noire, fine, composée de charbon de bois, 1 ^{er} trait du sourcil |
| Original | { | 3 Couche orangée, mélange de blanc de plomb et de cinabre avec quelques grains d'orpiment, As ₂ S ₃ , correspondant au ton chair du visage |
| | { | 2 Couche de préparation au blanc de plomb (servant aussi de bouche pores) |
| | { | 1 Couche blanchâtre correspondant à la pierre (support) |

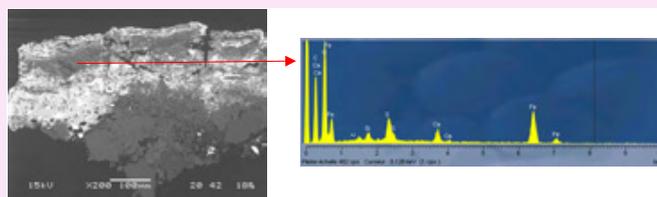


Image au microscope électronique x200.

Spectre d'analyse élémentaire effectuée dans la couche rouge : présence des éléments Al, Si et Fe contenus dans les ocres rouges, S et Ca étant quant à eux liés au gypse identifié par IRTF.

clairement une couche rouge de cinabre avec quelques grains plus sombres ou noirs en surface correspondant à l'altération de ce pigment. Sous l'influence de l'irradiation solaire, la couleur écarlate du cinabre (α -HgS) s'altère jusqu'à devenir gris-noir, métacinabre (β -HgS) [11]. À l'origine, le fond sous la fleur de lys était rouge et non noir. Il est d'ailleurs intéressant de constater, dans le cas du cinabre, que la présence de quelques grains altérés en surface suffit à donner l'impression d'un noir profond. Ces résultats donnent une idée de la richesse et de l'éclat des couleurs originelles du portail.

Les altérations de surface

La présence en surface d'une couche d'altération est fréquemment rencontrée en peintures monumentales,

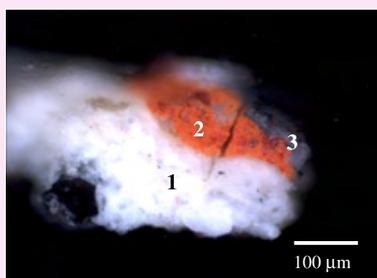
Encadré 4

Altérations chromatiques



Voussures, sculpture représentant Thamar.

Échantillon 69 prélevé dans la zone noire.



Échantillon 69. Coupe stratigraphique x200.

- 3 Couche grisâtre de gypse
- 2 Couche rouge de cinabre, quelques grains plus sombres ou noirs en surface
- 1 Couche de préparation au blanc de plomb

À l'origine le fond sous la fleur de lys était rouge et non noir. L'aspect noir est dû à la présence de quelques grains de cinabre altéré en surface.

surtout sur celles plus exposées aux intempéries et aux variations climatiques. Elle résulte souvent des processus de migration, de dissolution et de recristallisation de sels, comme dans l'altération de la pierre [12], les couches picturales étant étroitement liées à leur support.

Pour le portail de Senlis, sur une grande partie des voussures et du tympan, la polychromie est recouverte d'une fine couche blanchâtre à l'aspect légèrement bleuté qui atténue les couleurs et gêne la lisibilité des décors. Est-on en présence d'une couche de sels de cristallisation ou, selon une hypothèse émise, est-ce le résultat de l'application, à une certaine époque, d'un badigeon protecteur en surface ?

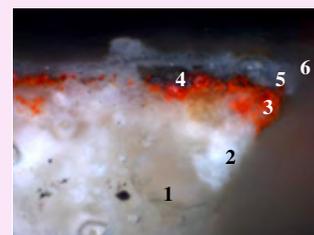
Cette couche n'est pas systématiquement repérée en microscopie optique. Seules les images obtenues au microscope électronique en contraste de densité et à plus fort grandissement ont permis de la déceler et de pouvoir ainsi caractériser les éléments chimiques qui la composent (encadré 5). Elle est en fait constituée de deux couches : une plutôt grisâtre et l'autre, en surface, plus fine et plus blanche. Pour la couche grisâtre, d'une épaisseur moyenne de 15-20 μm , les analyses élémentaires indiquent une composition très riche en soufre et calcium (gypse) avec également la présence ponctuelle de plomb, alors que la couche fine en surface ne contient que du soufre, du plomb et des traces de calcium. D'une épaisseur beaucoup plus fine (environ 2 μm), cette dernière épouse toutes les aspérités de surface et ne

Encadré 5

Altérations de surface



Échantillon 80 prélevé sur le tympan, à droite de la clé de voûte, dans la frise décorative avec des losanges.



Échantillon 80, coupe stratigraphique x400.

- 6 Couche blanche très fine de sulfate de plomb, identifié par IRTF
- 5 Couche grisâtre, opaque, de gypse
- 4 Couche noire : charbon de bois et grains de cinabre altéré
- 3 Couche rouge intense de cinabre, quelques grains noirs de pigment altéré
- 2 Couche de préparation au blanc de plomb
- 1 Couche blanchâtre, pierre

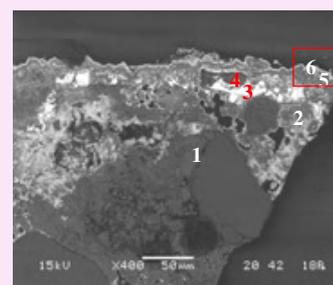


Image au microscope électronique x400.

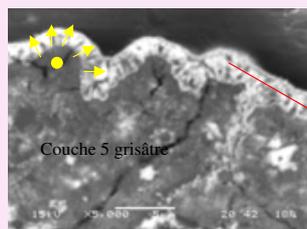
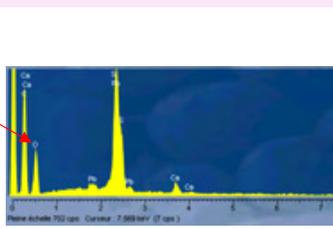


Image au microscope électronique x5000. On peut voir nettement la couche blanche de sulfate de plomb, avec les cristallisations orientées vers l'extérieur à partir d'un épicycle.



Couche blanche de surface. MEB, spectre d'analyse élémentaire : le pic du soufre est confondu avec celui du plomb. Le sulfate de plomb sera identifié par IRTF.

semble pas correspondre à l'application d'un badigeon qui, lui, aurait plutôt égalisé la surface et aurait une épaisseur plus importante. Elle présente un aspect particulier avec des formations cristallines bien orientées qui semblent s'être développées à partir d'un épicycle vers l'extérieur, correspondant bien à un processus de formation d'une couche d'altération. Afin d'en connaître la composition exacte, des analyses par spectrométrie IRTF ont été réalisées.

Les résultats obtenus (figure 3), correspondant aux deux couches grises et blanches, difficiles à séparer, confirment bien ceux de l'analyse élémentaire, avec la présence de sulfate de calcium (gypse) et de sulfate de plomb, mais aussi d'oxalates de calcium.

Si la présence en surface de sels tels que les sulfates ou oxalates de calcium, issus des processus de cristallisation, est fréquemment rencontrée, par contre, les causes et les origines de la formation de la couche fine de sulfate de plomb restent encore indéterminées.

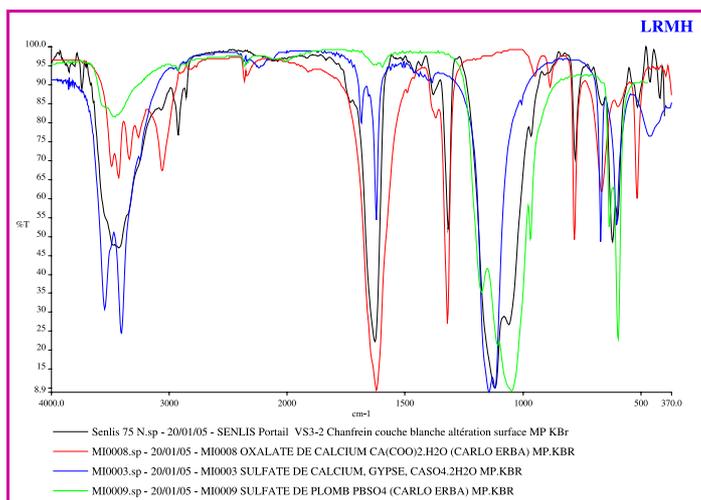


Figure 3 - Spectre IRTF de la couche blanche 6 (voir encadré 5).

Conclusion

Si l'étude de la polychromie d'un portail présente un intérêt technique indéniable pour la conservation et la restauration de l'œuvre, elle constitue également un apport réel pour l'amélioration des connaissances en histoire de l'art et histoire des techniques.

L'étude du portail de la cathédrale de Senlis a révélé une polychromie originale très complexe, réalisée avec des pigments précieux tels que le lapis lazuli, et des interventions successives de remises en couleur, au nombre de quatre sur le tympan. Pour l'interprétation finale des résultats, il est indispensable de se replacer dans le contexte historique d'ensemble de ces peintures. Les exemples exposés illustrent bien la diversité des problématiques. Ces résultats donnent une idée de la richesse et de l'éclat des couleurs originelles du portail.

Notes et références

(1) *Ébrasement* : disposition convergente des côtés d'une embrasure (espace ménagé dans l'épaisseur d'une construction par le percement d'une baie).

- (2) L'échantillon est préparé par micropastille (\varnothing 1 mm) dans du bromure de potassium et les spectres obtenus sont traités par comparaison avec des bibliothèques de spectres de références informatisées et des bibliothèques spécifiques au LRMH.
- (3) *Voussure* : montée ou portion de montée d'une voûte.
- [1] *La couleur et la pierre : polychromie des portails gothiques*, Actes du colloque, 12-14 octobre 2000, Amiens, ARPP (Agence Régionale du Patrimoine de Picardie), Éd. Picard, Paris, **2002**.
- [2] Vieweger T., Hugon P., *Église Notre-Dame-La-Grande, Poitiers. Étude de la polychromie de la façade occidentale*, *Monumental*, **1995**, 10-11, p. 62.
- [3] Steyaert D., Demailly S., *Notre-Dame de Senlis : étude de la polychromie du portail du Couronnement de la Vierge*, La couleur et la pierre : polychromie des portails gothiques, Actes du colloque, Amiens, 12-14 octobre 2000, ARPP (Agence Régionale du Patrimoine de Picardie), Éd. Picard, Paris, **2002**, p. 105.
- [4] *Ancienne cathédrale de Notre-Dame de Senlis (Oise). Les travaux de restauration du portail central de la façade occidentale. Étude historique et archéologique*, Rapport du GRAHAL (Groupe de Recherche Art Histoire Architecture et Littérature), juin **1997** (non publié).
- [5] Aubert M., *Monographie de la cathédrale de Senlis*, Senlis, **1910**.
- [6] Lorusso S., *La méthodologie scientifique appliquée à l'étude des biens culturels*, trad. française de M. Stefanaggi, Éd. Erec, Puteaux, **1995**.
- [7] Hugon P., *Senlis 60 (Oise). Ancienne cathédrale Notre-Dame, façade ouest. Étude stratigraphique et analyses physico-chimiques*, Rapport LRMH 34D, janvier **2005** (non publié).
- [8] Da Cunha C., *Le lapis lazuli : son histoire, ses gisements, ses imitations*, Éditions du Rocher, **1989**.
- [9] Brysbaert A., Lapis lazuli in an enigmatic "purple" pigment from a thirteenth-century BC Greek wall painting, *Studies in Conservation*, **2006**, 51(4), p. 252.
- [10] Plesters J., Ultramarine blue, natural and artificial, *Artists' Pigments, a Handbook of Their History and Characteristics*, Ashod Roy (ed), **1993**, vol. 2, p. 37.
- [11] Plesters J., Vermilion and cinnabar, *Artists' Pigments, a Handbook of Their History and Characteristics*, Ashod Roy (ed), **1993**, vol. 2, p. 167.
- [12] Arnold A., *Composition, mechanical properties, porosity and humidity, diagnosis of stony materials, pollution effects*, Actes du Congrès international sur la conservation de la pierre et autres matériaux organisé par l'UNESCO, RILEM, Eureka-Eurocare, ICCROM, ICOM, ICOMOS, Paris, 29 juin-1^{er} juillet **1993**, p. 23.



Paulette Hugon

est ingénieur au Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques (LRMH) de Champs-sur-Marne*, Pôle « Peintures murales et polychromies ».

* LRMH, 29 rue de Paris, 77420 Champs-sur-Marne.
Courriel : paulette.hugon@culture.gouv.fr

UMR CNRS 8612: Physico-Chimie Pharmacotechnie – Biopharmacie

5 rue J.-B Clément • 92296 Châtenay-Malabry Cedex
Directeur : Patrick Couvreur

Les activités scientifiques des équipes de l'UMR CNRS 8612 concourent à un objectif commun: concevoir, formuler, développer, caractériser et évaluer des systèmes pharmaceutiques originaux. Les équipes de Physico-Chimistes développent des concepts et des méthodologies utiles à cet objectif, les équipes de Galénistes utilisent ces concepts pour la formulation et le développement de vecteurs de médicaments et de systèmes d'administration à libération programmée. L'efficacité de ces nouvelles formes d'administration est évaluée, dans le domaine du cancer, par l'équipe de Pharmacologie cellulaire.

Cette stratégie originale fondée sur une structure interdisciplinaire est unique en Europe et a abouti à faire de l'UMR CNRS 8612 un groupe très largement reconnu au niveau international.

Téléphone : 01 46 83 55 83 • Télécopieur : 01 46 6193 34 • Site Web : <http://www.umn-cnrs8612.u-psud.fr/>

La technique picturale des peintres de la Renaissance italienne examinée par spectrophotométrie

Guillaume Dupuis

- Résumé** La technique picturale de deux peintres de la Renaissance italienne, Léonard de Vinci et Raphaël, a été étudiée grâce à des mesures spectrophotométriques réalisées sur trois de leurs œuvres. Le dispositif expérimental utilisé est un goniospectrophotomètre à fibres optiques qui permet des mesures non invasives, sans contact, éventuellement *in situ*. Afin d'interpréter de manière quantitative les mesures spectrophotométriques, une méthode de traitement des spectres par réflexion s'appuyant sur la théorie de Kubelka-Munk de propagation de la lumière dans les milieux absorbants et diffusants a été développée et validée. Ceci a permis d'évaluer la quantité de pigments présents dans les couches picturales et d'établir le fait que ces deux artistes italiens ont développé dès la fin du XV^e siècle une technique picturale optiquement très proche des glacis des Primitifs flamands.
- Mots-clés** Peinture de chevalet, Renaissance italienne, spectrophotométrie, mesures non invasives, analyses quantitatives, absorption et diffusion de la lumière, couleur, Kubelka-Munk.
- Abstract** **Painting technique of Italian Renaissance artists evaluated by spectrophotometry**
Fiber-optics diffuse reflectance spectroscopy was used to characterize the painting technique of Leonardo de Vinci and Raffaello in three major works of art of the Renaissance period. Measurements are non invasive, without any contact, and can be performed *in situ*. Reflectance spectra are processed using Kubelka-Munk theory in order to get scattering and absorption parameters of the pigments. Assuming a linear dependence of these optical properties with the pigment volume concentration of the paint layers allowed to evaluate pigment quantities in the paint layers from reflectance measurements and to establish the fact that these two Italian artists developed a painting technique similar to that of the Early Flemish painters.
- Keywords** **Easel painting, Italian Renaissance, spectrophotometry, non invasive measurement, quantitative analyses, light absorption and scattering, color, Kubelka-Munk.**

Depuis les années 1950, les scientifiques impliqués dans les laboratoires de musées ont su mettre à profit les principales techniques d'analyse physico-chimique issues des sciences des matériaux pour contribuer à élucider de nombreuses problématiques liées aux œuvres d'art [1]. Bien souvent, la mission confiée au physico-chimiste par l'historien d'art, le conservateur ou le restaurateur consiste à identifier les matériaux constitutifs de l'œuvre. Parmi les techniques dont il dispose, il doit bien évidemment privilégier les méthodes non invasives (non destructives, sans prélèvement et sans contact) et éventuellement portables sur le lieu de conservation de l'œuvre. Le développement et l'utilisation de ces techniques analytiques sont des axes de recherche majeurs du Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF). Notre recherche est une contribution à cette préoccupation. Nous avons pu en effet appliquer à trois tableaux issus de la Renaissance italienne une nouvelle méthodologie de caractérisation des composants des couches picturales qui utilise une dimension cruciale des œuvres d'art : la couleur.

La chimie du solide nous apprend que la couleur d'un matériau est liée à des transitions électroniques induites par l'absorption de lumière visible au sein de ce dernier. En d'autres termes, la couleur d'un matériau est le résultat de son organisation électronique (notamment les orbitales atomiques et moléculaires, etc.). C'est donc l'une de ses

signatures caractéristiques. La mesure de la couleur « chimique » d'un matériau est possible grâce à des dispositifs appelés spectrophotomètres, qui mesurent son facteur spectral de réflectance en fonction de la longueur d'onde du rayonnement incident, c'est-à-dire sa capacité à renvoyer plus ou moins efficacement certaines des radiations monochromatiques composant la lumière polychromatique qui l'éclaire. Le résultat de cette mesure est appelé spectre par réflexion.

Depuis quelques années, un petit nombre d'équipes de recherche utilisent cette dimension de la couleur pour chercher à identifier les composants des couches picturales, principalement les pigments, dans les objets polychromes des collections de musées [2]. Leur approche méthodologique repose toujours sur l'utilisation d'une base de données spectrophotométriques de matériaux de référence qui permet de comparer le spectre d'un matériau inconnu à des spectres de matériaux purs [3]. Une couche picturale réelle forme cependant un milieu bien plus complexe que les seuls pigments purs utilisés pour constituer ce type de base de données, car les pigments sont souvent mélangés et dispersés dans un liant. La prise en compte de cette seconde caractéristique des couches picturales constitue la base de la démarche expérimentale menée ici sur trois tableaux de l'époque de la Renaissance italienne conservés au Musée du Louvre à Paris : *La Belle*

Ferronnière de Léonard de Vinci (1452-1519), ainsi que *La Belle Jardinière* et *L'Ange au Phylactère* de Raffaello Sanzio, dit Raphaël (1483-1520). Nous verrons donc comment la mesure de la couleur permet de caractériser d'une façon inédite la technique picturale de ces deux artistes majeurs.

Protocole expérimental

Œuvres étudiées

La Belle Ferronnière est un portrait de femme peint par Léonard de Vinci entre 1495 et 1499 environ. Il s'agit d'une peinture à l'huile sur bois de 35 x 50 cm. Le modèle pourrait être Lucrezia Crivelli ou Cecilia Galleriani, maîtresses de Ludovic le More, duc de Milan, ou Béatrice d'Este, l'épouse de ce dernier. L'appellation de « Belle Ferronnière » vient d'une confusion de ce portrait avec un autre, censé représenter la femme de Le Ferron, maîtresse de François I^{er}. L'erreur a été renforcée par le bijou, appelé ferronnière, que le modèle porte sur le front.

La Belle Jardinière est le nom habituellement donné à un tableau peint par Raphaël qui représente la Vierge à l'Enfant avec le petit Saint Jean-Baptiste. Il s'agit d'une peinture à l'huile sur bois de 80 x 122 cm. On ignore le nom de son commanditaire et les conditions de son entrée dans la collection de la Couronne de France. *La Belle Jardinière*, datée de la fin du séjour de Raphaël à Florence entre 1507 et 1508, clôt les recherches du peintre sur la Vierge à l'Enfant avec Saint Jean-Baptiste sur fond de paysage. Le cycle comprend *La Vierge du Belvédère* (Vienne) et *La Vierge au Chardonneret* (Florence).

L'Ange au Phylactère est un panneau de bois peint à l'huile de 36 x 58 cm attribué à Raphaël. Ce panneau appartient à un retable consacré à Saint Nicolas de Tolentino, commandé le 10 décembre 1500 par Andrea di Tommaso-Baronci pour sa chapelle dans l'église San Agostino de Città di Castello, et achevé le 13 septembre 1501. Trois autres fragments de cet ensemble sont conservés : *La Vierge et Dieu le Père*, exposé à la Galleria Nazionale di Capodimonte de Naples, et un autre *Ange* appartenant aux collections de la Pinacoteca Tosio Martinengo de Brescia.

Instrumentation et mode opératoire

Le dispositif expérimental développé au C2RMF à partir de 1996 pour mesurer les couleurs est un goniospectrophotomètre à fibres optiques (figure 1) [4]. Cet appareil est conçu pour réaliser des mesures en rétrodiffusion : la lumière incidente, issue de la lampe, éclaire le tableau via un faisceau de fibres optiques ; la lumière rétrodiffusée est récoltée dans la même direction que la lumière incidente, mais en sens opposé. L'angle de rétrodiffusion peut être modifié à l'aide d'un goniomètre, ce qui permet notamment d'étudier la dépendance angulaire de la quantité de lumière rétrodiffusée. La configuration géométrique inhabituelle de ce spectrophotomètre a été choisie pour permettre des mesures non destructives, rapides et sans contact. Cet instrument, transportable grâce à son montage sur un pied photographique, est parfaitement adapté aux mesures, éventuellement *in situ*, sur les œuvres d'art.

Lors des mesures, les tableaux ont été installés à la verticale sur un chevalet micrométrique motorisé. L'angle de rétrodiffusion choisi pour les mesures est de 22° : c'est

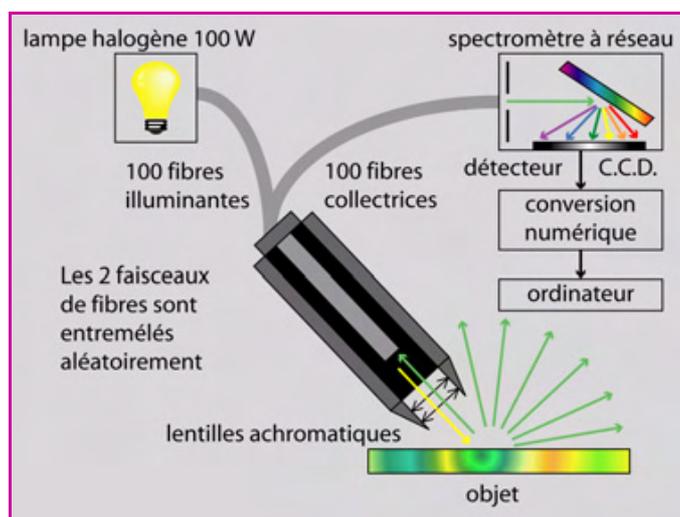


Figure 1 - Schéma de principe du goniospectrophotomètre à fibres optiques.

la configuration utilisée pour enregistrer les spectres par réflexion des pigments de la base de données du laboratoire [3]. Le spot lumineux qui définit la zone étudiée lors d'une mesure est un disque de 6 mm de diamètre. La configuration de l'appareil rapproche celui-ci des spectrophotomètres de type « simple faisceau ». Avant d'effectuer les mesures sur les œuvres, la réponse d'un blanc de référence (*Spectralon*) a donc été enregistrée dans les mêmes conditions expérimentales afin de normaliser la réponse du spectromètre. De même, la réponse d'un morceau de velours noir a été enregistrée au préalable afin d'isoler la réponse du détecteur dans l'obscurité.

Des mesures spectrales ont été enregistrées pour chaque couleur de la palette chromatique utilisée par Léonard de Vinci et Raphaël, avec une attention toute particulière pour les carnations. Seuls les résultats relatifs aux mesures réalisées dans les carnations seront d'ailleurs présentés ici.

Résultats qualitatifs préliminaires

Dans un premier temps, nous pouvons remarquer que les spectres par réflexion enregistrés dans les carnations des trois tableaux possèdent une allure similaire. Trois spectres typiques provenant de chacun d'entre eux sont tracés à titre d'illustration dans le graphe de la figure 2. Ils présentent tous un important front d'absorption à 580 nm, empreinte spectrale caractéristique de l'emploi d'un sulfure de mercure rouge utilisé comme pigment : le vermillon. Ce pigment rouge est très vraisemblablement mélangé à un blanc de plomb, bien que ce dernier ne puisse pas être identifié via son spectre par réflexion puisque par définition, un pigment blanc n'a pas d'empreinte spectrale spécifique dans le domaine du visible. Une légère nuance dans les spectres permet cependant de noter une différence entre la composition de la matière picturale chez Raphaël et celle chez Léonard de Vinci. Dans les spectres provenant de *L'Ange au Phylactère* (AP02) et de *La Belle Jardinière* (BJ41), une bande d'absorption supplémentaire apparaît en effet aux alentours de 485 nm. Cette bande d'absorption est trop peu intense pour permettre d'identifier le pigment qui la cause, notamment parce qu'elle se situe dans la zone où le vermillon est également très absorbant. L'empreinte

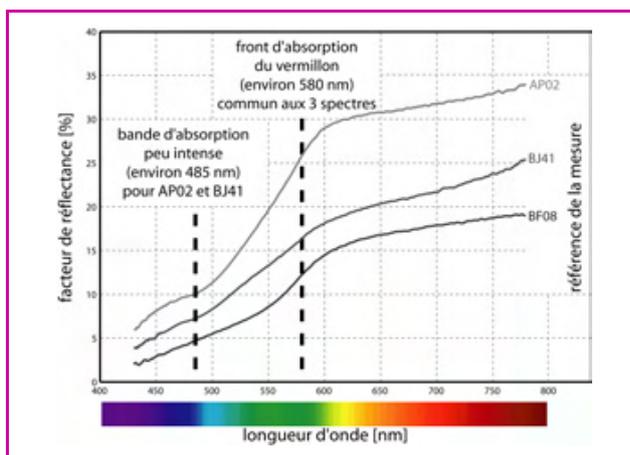


Figure 2 - Résultats des mesures spectrophotométriques dans les carnations de *L'Ange au Phylactère* (spectre noté AP02), de *La Belle Jardinière* (BJ41) et de *La Belle Ferronnière* (BF08).

spectrale de ce pigment supplémentaire est comme « éteinte » par l'importante absorption du vermillon dans ce domaine spectral, empêchant son identification formelle [5]. Nous pouvons néanmoins émettre l'hypothèse selon laquelle ce pigment supplémentaire est de couleur jaune, puisqu'il absorbe dans le bleu, voire légèrement verdâtre si l'on interprète la très légère inflexion des spectres AP02 et BJ41 aux alentours de 750 nm comme une seconde bande d'absorption de ce pigment.

Dans un second temps, il est intéressant de comparer les spectres enregistrés sur une œuvre donnée, pour plusieurs points de mesure correspondant à différentes nuances de carnations. Le cas de *La Belle Ferronnière* est présenté à titre d'illustration dans le graphe de la figure 3. Les zones sombres (BF14 ou BF15 par exemple) présentent un front d'absorption du vermillon moins marqué que les zones claires (BF10 ou BF11 par exemple). L'empreinte spectrale du vermillon est donc de moins en moins marquée au fur et à mesure que l'on se rapproche des zones sombres du visage. Le même effet peut être observé sur les mesures relatives à *La Belle Jardinière* et à *L'Ange au Phylactère*. À la différence des Primitifs italiens qui augmentent la proportion de vermillon dans les zones sombres pour créer le relief des carnations [6-7], Léonard de Vinci et Raphaël procèdent différemment pour modeler les couleurs des visages puisque l'empreinte spectrale du vermillon est moins marquée dans ces zones.

En résumé, Léonard de Vinci a donc choisi un mélange de blanc de plomb et de vermillon pour réaliser la teinte de base des carnations. Raphaël a choisi un mélange similaire auquel il a ajouté un pigment jaune en petite quantité. L'analyse des spectres met en effet en évidence l'utilisation probable par ces artistes d'un pigment supplémentaire pour modeler les ombres du visage. Ce pigment supplémentaire est forcément d'une couleur sombre – puisqu'il fait baisser le facteur spectral de réflectance de la couche picturale et permet donc de créer des ombres – et neutre – puisqu'il ne modifie pas particulièrement l'empreinte spectrale du vermillon. Se pose alors la question de la technique picturale qu'ils ont mise en œuvre pour incorporer ce pigment sombre et neutre à la matière picturale. Plus précisément, l'ont-ils ajouté à leur peinture sous forme d'un mélange de pigments ? Ou bien, intégrant à leur pratique picturale les subtilités permises par la peinture à l'huile, ont-ils introduit ce pigment supplémentaire *via* des couches superficielles

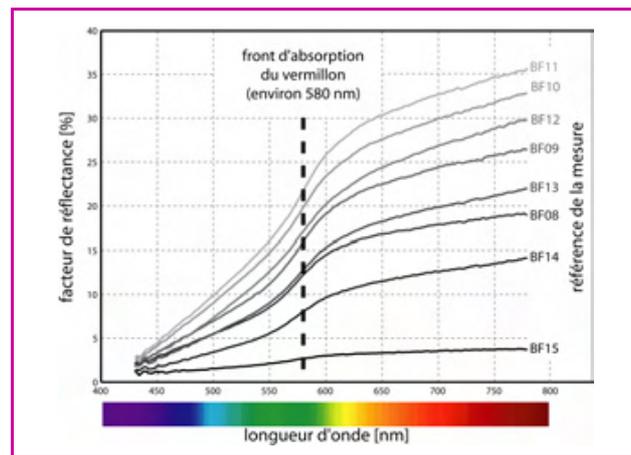


Figure 3 - Spectres par réflexion enregistrés dans différentes zones des carnations de *La Belle Ferronnière*.

légèrement teintées, et joué alors sur le nombre de ces couches pour créer les ombres et les lumières dans le visage ? Une étude similaire portant sur un autre tableau de Léonard de Vinci, *La Joconde*, tend à prouver que c'est la seconde hypothèse qui est la plus probable [8]. Nous verrons dans les paragraphes suivants que c'est sans doute également le cas pour *La Belle Ferronnière*.

Traitement des données expérimentales

La spectrophotométrie permet de caractériser plus précisément la technique picturale de l'artiste. Une couche superficielle sombre présente en effet une réponse spectrale très différente de celle d'un mélange de pigments, qui est due au principe même de la technique d'analyse. La lumière collectée par le spectrophotomètre comporte une information spectrale liée aux composés rencontrés lors de son parcours dans la couche picturale. Optiquement, une couche picturale est un milieu hétérogène comportant un médium, le liant, dans lequel sont dispersées des particules colorées et diffusantes, les pigments. Elle peut être recouverte d'un vernis transparent ou légèrement absorbant et repose sur un substrat généralement diffusant, typiquement du bois ou de la toile recouvert d'une préparation blanche. Le parcours de la lumière dans un tel milieu est complexe (figure 4) : réflexions, réfractions, absorption, diffusion, etc. Une modélisation est donc nécessaire pour tenir compte de ces interactions et établir ainsi un lien quantitatif entre la grandeur physique mesurée,

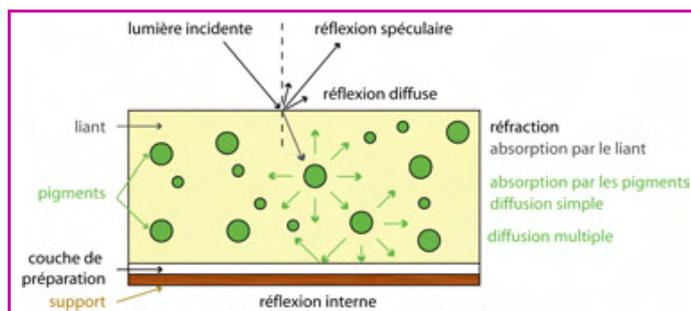


Figure 4 - Représentation schématique des interactions lumière/matière dans les couches picturales.

le facteur spectral de réflectance de la couche picturale, et les caractéristiques intrinsèques des matériaux, qui sont principalement leurs propriétés d'absorption et de diffusion.

Modélisation : théorie de Kubelka-Munk

Le modèle le plus adapté pour décrire le comportement optique des couches picturales est celui mis au point par Paul Kubelka et Franz Munk en 1931 [9-10]. Cette approche traite un milieu absorbant et diffusant de manière effective, c'est-à-dire non pas comme un milieu hétérogène (dispersion de discontinuités optiques dans une matrice transparente), mais comme un milieu homogène auquel sont attribués macroscopiquement un coefficient d'absorption K (traduisant la perte d'énergie lumineuse à certaines longueurs d'onde) et un coefficient de diffusion S (traduisant le changement de sens de propagation du rayonnement lumineux au sein de la couche). À la différence d'autres approches, cette théorie ne s'appuie pas sur une description microscopique des couches picturales. Elle ne nécessite donc pas une connaissance *a priori* d'informations précises sur la composition de la matière picturale et se trouve donc particulièrement adaptée à notre problématique. Moyennant des simplifications, ce modèle est utilisé couramment dans l'industrie textile ou plastique pour formuler, à partir de plusieurs colorants de base, les recettes nécessaires à l'obtention d'une couleur donnée [11]. Ces simplifications sont licites parce que les matériaux industriels sont très calibrés. En revanche, dans le cas des couches picturales, les matériaux calibrés sont rares : souvent d'origine naturelle ou artisanale, les pigments de l'ère préindustrielle étaient broyés et mélangés au liant à la main. L'aspect novateur

dans l'utilisation du modèle de Kubelka-Munk est donc le refus ici de la simplification.

L'un des intérêts de ce modèle est qu'il permet d'obtenir des expressions analytiques qui lient les grandeurs optiques mesurables sur les couches picturales par notre dispositif expérimental aux coefficients d'absorption et de diffusion des pigments (cf. les équations (2), (3) et (4) dans l'encadré). À défaut de décrire précisément les interactions lumière/matière, le modèle permet de traiter rapidement un grand nombre de données expérimentales. De plus, sa validité opératoire a été vérifiée lors de récents travaux de recherche au C2RMF [7].

Validation du modèle théorique

Le choix du modèle de Kubelka-Munk comme support théorique à une méthodologie pour la caractérisation des composants des couches picturales se justifie par la validité des résultats obtenus. Dans le cas qui nous intéresse de couches picturales translucides superposées en glacis, nous avons validé le modèle théorique en effectuant des mesures spectrophotométriques sur des nuanciers réalisés par un peintre contemporain, Jean-Pierre Brazs (*figure 5a*). Sur ces nuanciers, le peintre a appliqué sur différents supports des couches translucides de peintures d'épaisseurs et de concentrations pigmentaires données. Nous avons évalué avec succès, par un traitement numérique des mesures de spectres par réflexion s'appuyant sur le modèle de Kubelka-Munk, les quantités de pigments déposées sur les différentes zones des nuanciers. Le traitement numérique, décrit de manière exhaustive dans la référence [12], repose principalement sur le fait que les coefficients d'absorption et de diffusion volumiques K' et S' sont intrinsèques au pigment présent dans la

Formalisme du modèle de Kubelka-Munk

Considérons une couche absorbante et diffusante déposée sur un support de facteur spectral de réflectance ρ_g . Cette couche, au sein de laquelle se propage le rayonnement, est caractérisée par son coefficient d'absorption K et son coefficient de diffusion S . Désignons par w_T l'éclairement (en $W.m^{-2}$) du rayonnement se propageant dans le sens des z décroissants et par w_R celui du rayonnement se propageant dans le sens des z croissants (cf. *figure*). Lors du passage à travers la couche infinitésimale d'épaisseur dz , les variations de w_T et w_R vérifient les équations suivantes :

$$\begin{cases} -dw_T = -(S + K)w_T dz + w_R S dz & [1] \\ dw_R = -(S + K)w_R dz + w_T S dz & [2] \end{cases} \quad (1)$$

La résolution de ce système d'équations intégrées-différentielles couplées fournit l'expression suivante pour le facteur spectral de réflectance ρ de la couche absorbante et diffusante à une longueur d'onde donnée :

$$\rho = \frac{1 - \rho_g(a - b \coth(bSZ))}{a - \rho_g + b \coth(bSZ)} \quad (2)$$

avec $a = 1 + K/S$ et $b = (a^2 - 1)^{1/2}$ et Z l'épaisseur totale de la couche.

Dans le cas d'une couche translucide d'épaisseur Z donnée, la couleur dépend de la concentration en particules absorbantes et diffusantes μ . Cette dépendance est linéaire en première approximation [12]. Il est donc légitime d'introduire des coefficients d'absorption et de diffusion intrinsèques K' et S' ,

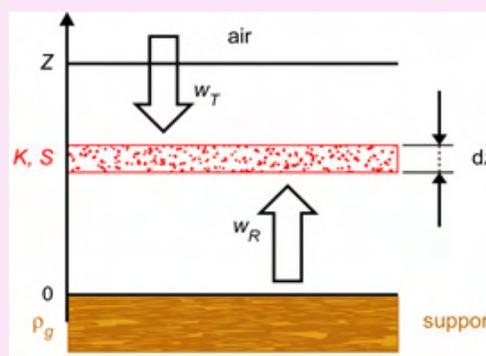
avec $K = \mu K'$, et $S = \mu S'$. L'équation (2) devient alors :

$$\rho = \frac{1 - \rho_g(a - b \coth(b\mu S'Z))}{a - \rho_g + b \coth(b\mu S'Z)} \quad (3)$$

Lorsque l'échantillon est opaque, c'est-à-dire lorsque son facteur spectral de réflectance ρ_∞ ne dépend ni du facteur spectral ρ_g du support, ni de la concentration pigmentaire μ de la peinture, les coefficients K' et S' sont liés à ρ_∞ par la relation suivante :

$$\frac{K'}{S'} = \frac{K}{S} = \frac{(1 - \rho_\infty)^2}{2\rho_\infty} \quad (4)$$

La simplicité de cette équation, aussi nommée fonction de Kubelka-Munk, a grandement contribué au succès de ce modèle.



Géométrie du modèle de Kubelka-Munk.

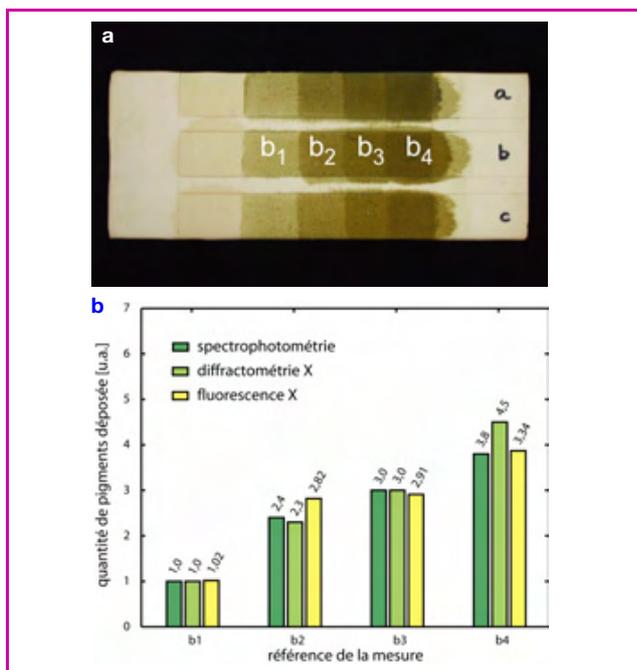


Figure 5 - a) Nuancier du peintre Jean-Pierre Brazs ; b) Validation des résultats obtenus par traitement numérique des mesures spectrophotométriques : les valeurs de quantités de pigments calculées sont similaires quelle que soit la technique analytique utilisée pour les déterminer.

couche superficielle : ils sont donc identiques quel que soit le point considéré. Par conséquent, ces coefficients peuvent être utilisés comme paramètres pour déterminer les grandeurs qui, elles, sont différentes suivant les zones considérées : l'épaisseur Z de la couche superficielle et la concentration pigmentaire volumique μ de la peinture. En fait, une mesure optique ne permet pas de déterminer indépendamment Z et μ : seul leur produit peut être évalué, c'est-à-dire la quantité μZ de pigments déposée dans la couche superficielle par unité de surface. Cette grandeur est calculée par optimisation numérique au sens des moindres carrés en utilisant les coefficients K' et S' comme paramètres constants. Les valeurs obtenues ont été confirmées par microfluorescence X et diffraction des rayons X, avec une erreur relative moyenne de l'ordre de 3 % (figure 5b)⁽¹⁾. Le modèle de Kubelka-Munk établit donc un lien fiable entre les mesures effectuées sur les couches picturales et la composition quantitative de la matière picturale, et est par conséquent un candidat très prometteur pour l'application au cas concret des œuvres d'art qui nous occupe ici.

Caractérisation optique du modelé des carnations

Le modelé de la couleur des carnations étant optiquement identique dans le cas de Léonard de Vinci et de Raphaël, nous nous focaliserons ici sur le cas de *La Belle Ferronnière*, en

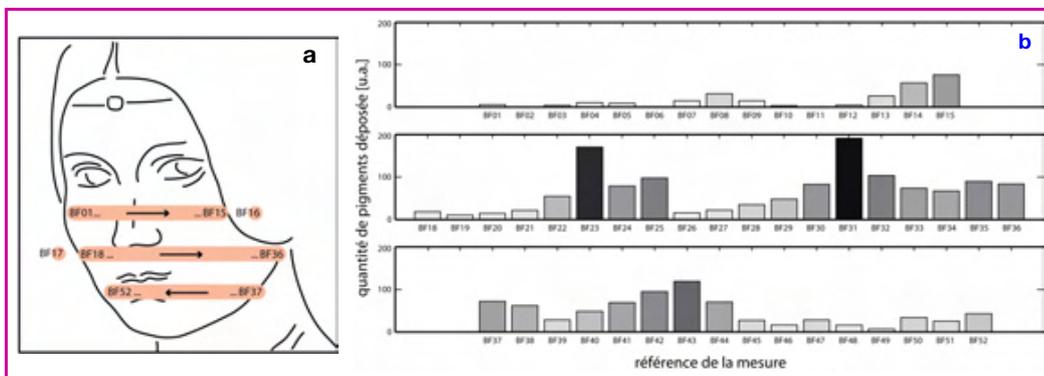


Figure 6 - a) Position des mesures spectrophotométriques enregistrées dans les carnations de *La Belle Ferronnière* ; b) Résultats du traitement numérique des spectres par réflexion.

gardant à l'esprit que des résultats similaires seraient obtenus pour *La Belle Jardinière* et *L'Ange au Phylactère*.

Méthodologie

Le traitement numérique des spectres mesurés sur l'œuvre est quasiment identique à celui décrit dans le cas des nuanciers modernes. La seule différence porte sur deux paramètres des équations (3) et (4) (voir encadré) dont nous disposons dans le cas du nuancier, mais pas nécessairement dans le cas d'une œuvre : le spectre du fond ρ_g et celui de la couche opaque ρ_∞ . Dans le cas réel d'une œuvre, il est donc nécessaire de choisir deux points de mesure qui fourniront ces deux valeurs. Le spectre BF02, enregistré au niveau de la joue à droite⁽²⁾, est pris comme référence de couleur de fond (soit ρ_g), parce qu'il correspond à la zone la plus claire. Le spectre BF56, enregistré dans l'ombre de l'arcade sourcilière à senestre, est pris comme référence de couleur une fois l'opacité atteinte (soit ρ_∞) car il correspond à la zone la plus foncée. La quantité de pigments déposée sur la zone BF51 est prise comme référence pour le calcul de K' et S' parce qu'elle correspond au spectre moyen parmi tous les spectres enregistrés dans le visage.

Résultats et discussion

Le traitement numérique des spectres par réflexion mesurés nous permet d'exprimer, pour chaque zone étudiée, la quantité de pigments μZ déposée au sein du glacis sombre relativement à la zone BF11, pour laquelle cette valeur est minimale et à laquelle nous attribuons arbitrairement la valeur 1. Les résultats sont reportés dans l'histogramme de la figure 6. La quantité μZ peut également être utilisée pour calculer puis afficher un spectre par réflexion simulé à l'aide des différents paramètres déjà évoqués (ρ_g , ρ_∞ , K' , S') et en utilisant l'équation (3). Un faible écart entre ce spectre simulé et le spectre mesuré sur la zone considérée confirme la fiabilité du traitement numérique. Les spectres obtenus par simulation pour quatre points de mesure sont reportés dans la figure 7.

Les spectres par réflexion sont particulièrement bien simulés par le traitement numérique, comme le montre la figure 7 : l'écart entre les mesures et les simulations est faible sur l'ensemble du domaine visible, quelle que soit la zone considérée. La modélisation choisie décrit donc fidèlement les variations du facteur spectral de réflectance dans le domaine du visible. L'hypothèse selon laquelle l'artiste a, au moins en partie, modelé la couleur du visage

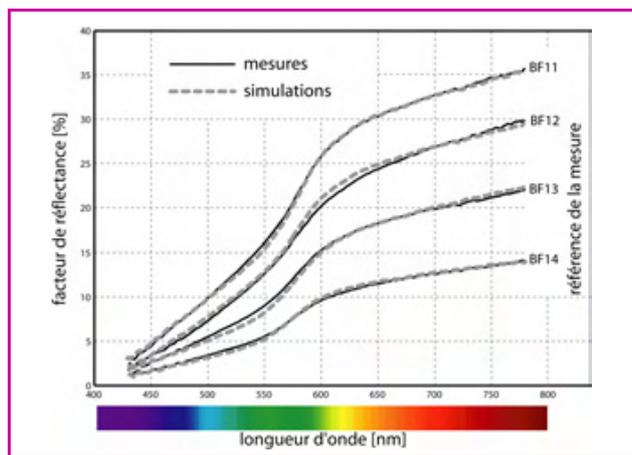


Figure 7 - Comparaison entre les spectres par réflexion mesurés sur *La Belle Ferronnière* et les simulations fournies par la théorie de Kubelka-Munk.

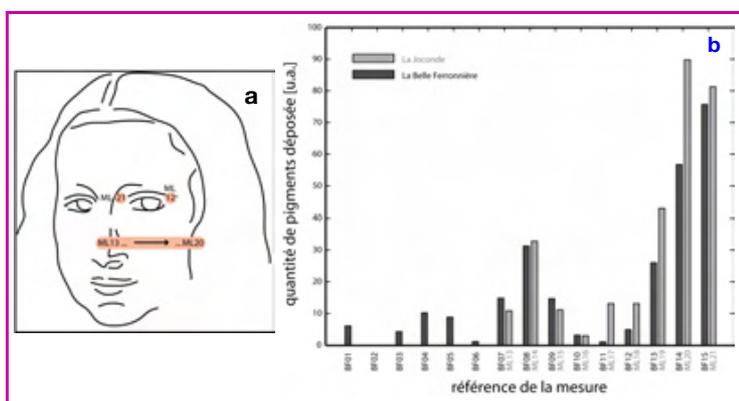


Figure 8 - a) Position des mesures spectrophotométriques enregistrées dans les carnations de *La Joconde* ; b) Résultats du traitement numérique des spectres par réflexion.

à l'aide d'une couche superficielle sombre, optiquement proche d'un glacis, semble donc être vérifiée par le traitement des spectres par réflexion enregistrés au niveau des carnations. Les résultats obtenus en termes de quantité de pigments déposés par unité de surface sont cohérents avec ce qui peut être observé sur le tableau (figure 6) : aux zones les plus claires (nez : BF06 ; joue à senestre : BF09 à BF12) correspondent des quantités faibles et vice versa. Le modèle du visage est effectivement reproduit dans l'histogramme de la figure 6b : lumière sur le nez en BF06, puis ombre du nez en BF08, lumière de la joue de BF09 à BF12 avec un maximum en BF11 et ombre de la joue à senestre à partir de BF13.

Ce profil des couches superficielles sombres, vraisemblablement relatif à un pigment noir à base de carbone finement divisé, est à rapprocher de celui obtenu dans le cas de *La Joconde* par une méthode de traitement des spectres tout à fait analogue, avec cette fois un pigment sombre à base de terre d'ombre [8, 13]. Cette comparaison est illustrée par la figure 8 : les résultats des différents points de mesure réalisés sur chacune des deux œuvres dans les mêmes zones du visage sont représentés sur le même

graphique. La normalisation des quantités de pigments déposées est identique dans les deux cas, donc les valeurs obtenues sur les deux tableaux peuvent être effectivement comparées. La ressemblance entre les deux profils est frappante et suggère une technique picturale similaire, bien que *La Belle Ferronnière* soit une œuvre antérieure.

Conclusion

Ces nouvelles analyses mettent en lumière la technique picturale utilisée par Léonard de Vinci et Raphaël pour construire les effets chromatiques dans leurs œuvres. La spectrophotométrie confirme que les carnations sont modélées selon une technique picturale dont le rendu optique est proche de celui des glacis issus de la tradition flamande. L'utilisation de cette technique picturale permet de maîtriser les effets de lumière, d'ombres et de couleurs, et explique sans doute la finesse et le réalisme des carnations dans ces tableaux.

Notes et références

- (1) L'écart plus important entre les mesures de diffraction des rayons X et celles des autres techniques s'explique par les limites d'une approximation faite dans les traitements des diffractogrammes par affinement Rietveld [12]. Cette approximation porte sur le coefficient d'absorption des rayons X des couches colorées, qui est négligé. Quand l'épaisseur de ces couches augmente, cette supposition est de moins en moins licite.
 - (2) Le terme *dextre* désigne conventionnellement la partie droite d'une œuvre, c'est-à-dire située à gauche du spectateur qui la considère, par opposition au terme *senestre*.
- [1] Mohen J.-P., *Les Sciences du Patrimoine*, Odile Jacob, Paris, **1998**.
 - [2] Johnston-Feller R., *Color Science in the Examination of Museum Objects*, The Getty Conservation Institute, Los Angeles, **2001**.
 - [3] Dupuis G., Elias M., Simonot L., *Appl. Spectrosc.*, **2002**, *56*, p. 1329.
 - [4] Menu M., Chiron A., *Technè*, **1999**, *9-10*, p. 161.
 - [5] Dupuis G., Menu M., *Appl. Phys. A*, **2006**, *83*, p. 469.
 - [6] Cennini C., *Il Libro Dell'Arte*, réédition d'après l'original de 1390, Neri Pozza Editore, Vicenza, **2001**.
 - [7] Dupuis G., Thèse de doctorat, Université Paris-Sud 11, **2004**.
 - [8] Dupuis G., *Au cœur de la Joconde, Léonard de Vinci décodé*, J.-P. Mohen, M. Menu, B. Mottin (eds), Musée du Louvre Éditions, Gallimard, Paris, **2006**.
 - [9] Kubelka P., Munk F., *Zeit. Teck. Physik*, **1931**, *12*, p. 593.
 - [10] Kubelka P., *J. Opt. Soc. Am. A*, **1948**, *38*, p. 448.
 - [11] Billmeyer F.W., Saltzman M., *Principles of Color Technology*, 3rd ed., R.S. Berns (ed), Wiley-Interscience, New York, **2000**.
 - [12] Dupuis G., Menu M., *Appl. Phys. A*, **2005**, *80*, p. 667.
 - [13] Martin E., Da Costa Pinto Dias Morera R., Rioux J.-P., *Au cœur de la Joconde, Léonard de Vinci décodé*, J.-P. Mohen, M. Menu, B. Mottin (eds), Musée du Louvre Éditions, Gallimard, Paris, **2006**.



Guillaume Dupuis

a effectué sa thèse et son post-doctorat au Laboratoire du Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF). Il est actuellement maître de conférences à l'Université Paris-Sud 11*.

* Centre de Photonique Biomédicale, Centre Laser de l'Université Paris-Sud 11, Faculté des Sciences d'Orsay, Bât. 106, 15 rue George Clemenceau, 91405 Orsay Cedex. Courriel : guillaume.dupuis@u-psud.fr

La couleur de l'avant-garde russe

Étude de la caractérisation physico-chimique de la matière picturale

Guillaume Cuoco, Carole Mathe et Cathy Vieillescazes

- Résumé** Cet article résume l'étude physico-chimique systématique de la couleur préliminaire à la codification du profil chromatique d'un nombre d'œuvres représentatives de l'avant-garde russe (période 1910-1930), qui appartiennent à la collection Costakis du Musée national d'art contemporain de la ville de Thessalonique, en Grèce. Le travail est mené dans le cadre d'un partenariat Hubert Curien franco-grec « Platon ».
- Mots-clés** **Spectrométrie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier, réflexion totale atténuée, laque de garance, avant-garde russe.**
- Abstract** **The analytical study of the Russian avant-garde colours**
This paper summarizes the analytical study of the colour before the codification of the chromatic profile concerning some paintings of the Russian avant-garde (1910-1930) which belong to the Costakis collection of the National Museum of Contemporary Art in the city of Thessaloniki, in Greece. The work is led within the framework of a French-Greek partnership Hubert Curien "Platon".
- Keywords** **Fourier transform infrared spectroscopy, attenuated total reflectance, madder lake, Russian avant-garde.**

L'avant-garde russe constitue un mouvement de la culture européenne très important. Elle a influencé la peinture contemporaine à un degré qui n'est pas encore compris dans toutes ses dimensions [1]. Mouvement de recherche par excellence, l'avant-garde a expérimenté la couleur comme paramètre esthétique et a exprimé ses conceptions en utilisant une très grande gamme de couleurs, des plus traditionnelles aux purement industrielles. La richesse et la multitude des matériaux, parfois incompatibles entre eux, ainsi que des conditions de conservation non optimales ont accumulé les problèmes de sauvegarde. L'esthétique de l'œuvre se trouve influencée, le vieillissement de la matière picturale modifiant l'aspect de la palette voulue par l'artiste.

En acquérant la collection Costakis, le Musée national d'art contemporain de Thessalonique est devenu un point focal dans l'étude de l'avant-garde russe. La collection – un patrimoine européen et international – comprend plus de 1 300 œuvres. Une approche diagnostique scientifique vise à établir une base de données analytiques qui permettra *in fine* de mieux connaître le profil chromatique des œuvres de l'avant garde russe et de la peinture européenne du début du XX^e siècle en général.

Méthodologie et résultats

Le travail concerne un ensemble de vingt-deux peintures sur papier, datant de la période 1910-1930. La première phase a consisté en la caractérisation des matières colorantes, basée sur une méthodologie physico-chimique. Dans ce but, l'étude par spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) a été mise en œuvre sur micropastilles KBr (bromure de potassium) ou sur dispositif ATR (« Réflexion Totale Atténuée »). Toutes les empreintes infrarouges ont été comparées à celles de notre

banque de données de standards, accumulée depuis de nombreuses années. La nature des échantillons analysés a été précisée par analyses microchimiques. Pour la quasi-totalité, il s'est avéré que la substance colorée était un pigment minéral naturel ou de synthèse. Ces résultats (tableau I) renseignent donc sur les techniques artistiques

Tableau I - Récapitulatif des échantillons analysés.

Artiste	Référence	Couleur	Matière colorante
A. Volkov	281-4	Rouge	rouge de cadmium + blanc de craie
	281-10	Blanc	blanc de craie
	281-13	Bleu-Vert	bleu de Prusse + sulfate de calcium
B. Ender	C473-8	Bleu	bleu de Prusse
	C473-9	Vert	vert émeraude + blanc de zinc
I. Kliun	AB 306	Bleu	bleu outremer + blanc de zinc
	446-1	Noir	noir végétal
I. Kudriashev	AB 416	Jaune/Blanc	ocre jaune + blanc de craie
	AB 739	Noir	noir végétal
	392-81	Bleu noir	bleu outremer
K. Ender	173-80	Bleu	bleu de Prusse
	175-80	Noir	noir végétal
	227-80	Bleu foncé	bleu outremer
L. Popova	C717-27	Rouge	laque de garance
	C717-28	Bleu	bleu de Prusse
	C717-29	Vert	bleu outremer + jaune de cadmium
S. Nikitritn	C219	Blanc	blanc de zinc
	C9-1	Blanc	sulfate de calcium
	C9-2	Noir	noir animal
X. Ender	34-78	Bleu	bleu de Prusse
Y. Ender	C472	Bleu	bleu outremer
	C259	Bleu	bleu de Prusse

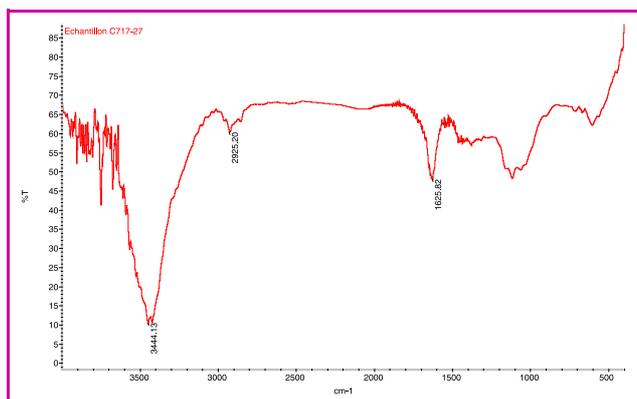


Figure 1 - Spectre infrarouge de l'échantillon rouge (référence C717-27).

Spectromètre Avatar 360 FT-IR ESP, logiciel d'acquisition EZ OMNIC 6.0.

employées [2-3]. Seul le prélèvement référencé C717-27 (datation 1910-1912) possède des bandes d'absorption caractéristiques d'une matrice organique. Une analyse complémentaire par chromatographie liquide à haute performance (CLHP) a permis la caractérisation et l'identification de cette substance organique, à savoir un colorant naturel. Il a été clairement établi que cet échantillon rouge, prélevé sur l'œuvre de l'artiste Popova, est une laque de garance naturelle et non une laque d'alizarine synthétique (figure 1). La garance est un colorant organique qui contient des composés anthraquinoniques aglycones et hétérosidiques. Les bandes d'absorption à 3 444, 2 925 et 1 626 cm^{-1} compatibles respectivement avec les fréquences d'élongation ν O-H, ν C-H (non aromatique) et ν C=O α -hydroxylé sont caractéristiques des molécules colorantes de cette espèce végétale [4]. Pendant la phase de préparation de la laque, la matière organique est fixée sur un support minéral, de l'alumine dans notre cas.

Conclusion

Cette étude vient corroborer celle menée par spectroscopie Raman et développée par l'équipe grecque de

l'Université Aristote [5]. Les outils d'analyse complémentaires mis en jeu permettent d'identifier sans équivoque les matières colorantes employées et ainsi de mieux définir la palette des artistes de l'avant-garde russe. La synergie développée dans ce projet a permis l'obtention de précieuses informations dont la résultante finale doit être l'élaboration d'une banque de données sur les pigments et colorants de cette période.

Références

- [1] Gray C., *L'avant-garde russe dans l'art moderne*, Éditions Thames & Hudson, Paris, 2003.
- [2] Fitzhugh E.W., Ashok R., *Artists' Pigments: a Handbook of their History and Characteristics*, Oxford University Press, vol. 2 et 3, Washington, 1998.
- [3] Pisareva S., A note on cobalt spectral, *Studies in Conservation*, 2005, 50, p. 190.
- [4] Hovaneissian M., Archier P., Vieillescazes C., Influence of cetophenolic and diphenolic intramolecular hydrogen bonding on hydroxyanthraquinone chromatographic and spectroscopic properties, *Dyes and pigments*, 2007, 74, p. 706.
- [5] Kamasakali E., Papiakia Z., Christofilos D., Varella E., The Russian Avant-Garde painting palette, *Annali di Chimica*, 2007, 97, p. 447.



G. Cuoco



C. Vieillescazes

Guillaume Cuoco est docteur, **Carole Mathe**, maître de conférences, et **Cathy Vieillescazes** est professeur au Laboratoire de Chimie bioorganique et des systèmes moléculaires vectoriels (LCBOSMV), Équipe « Chimie appliquée à l'art et à l'archéologie », Faculté des sciences d'Avignon*.



C. Mathe

* Laboratoire de Chimie bioorganique et des systèmes moléculaires vectoriels (LCBOSMV), Équipe Chimie appliquée à l'art et à l'archéologie, Faculté des sciences, 33 rue Louis Pasteur, 84000 Avignon.
Courriels : guillaume.cuoco@univ-avignon.fr, carole.mathe@univ-avignon.fr, cathy.vieillescazes@univ-avignon.fr



STÉARINERIE DUBOIS

Matières premières pour
la cosmétique, la pharmacie,
l'alimentaire & l'industrie

SIÈGE SOCIAL ET USINE
Scoury - F-36300 Ciron
Tél. : 33 2 54 28 11 11 - Fax : 33 2 54 28 11 35

SERVICE COMMERCIAL
696 rue Yves Kermen
F-92658 Boulogne-Billancourt Cedex
Tél. : 33 1 46 10 07 30 - Fax : 33 1 49 10 99 48

DIRECTION ADMINISTRATIVE ET FINANCIÈRE
6 bld Agutte Sembat - BP 186
F-38004 Grenoble Cedex 1
Tél. : 33 4 76 12 17 40 - Fax : 33 4 76 12 17 41

www.stearinerie-dubois.com

L'archéologie des textiles

Une nouvelle discipline au service de la connaissance et de la compréhension des sociétés humaines

Christophe Moulherat

Résumé	Préservés généralement sous une forme minéralisée, les textiles sont les témoins privilégiés de bien des aspects des communautés humaines. Retrouvés le plus souvent dans les sépultures, leur utilisation répond fréquemment à des préoccupations tant économiques que sociales. Grâce à la mise en place au Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France d'une méthode de caractérisation combinant la microscopie électronique à balayage et la microscopie optique, il a été possible de mettre à jour certains de ces aspects à travers notamment l'identification des fibres.
Mots-clés	Textile, microscopie électronique à balayage, archéologie, minéralisation.
Abstract	Textile archaeology: a new discipline to improve knowledge and understanding of human societies Generally preserved in a mineralized form, textiles are the privileged witness of many aspects of human communities. Mainly found in tombs, their use often met both economic and social needs. Thanks to the installation at the Center for Research and Restoration (Paris) of a characterization method, which combines scanning electronic microscopy and optical microscopy, it has been possible to update some of these features, in particular through the identification of fibres.
Keywords	Textile, scanning electronic microscopy, archaeology, mineralization.

Du fait de leur nature organique, les textiles anciens sont des matériaux particulièrement vulnérables et constituent des trouvailles rares en archéologie. Ils proviennent pour la plupart de contextes funéraires, milieu le plus favorable à leur conservation [1-2]. Parfois, nous parvenons les outils qui ont servi à leur réalisation (pesons, fuseaux, fusaioles...). Comparés aux objets en métal, en pierre ou en terre cuite, les textiles ne représentent qu'une faible proportion des matériaux extraits des fouilles. Ils commencent à se détériorer à partir du moment où ils sont fabriqués et utilisés. La lumière (particulièrement les rayons ultraviolets) est sans nul doute leur pire ennemi, atténuant les couleurs, fragilisant la structure même des fibres, hâtant ainsi leur désintégration. Le milieu d'enfouissement et le climat exercent aussi une influence souvent néfaste même s'ils peuvent être, dans certains cas, à l'origine de conditions exceptionnelles de conservation (dans l'Altaï en Sibérie et au Kazakhstan, sous de nombreux kourganes⁽¹⁾, le permafrost⁽²⁾ a ainsi assuré la conservation de nombreux matériaux périssables).

Pourtant, les restes de textiles anciens sont plus nombreux que ce que l'on soupçonne, mais ils se présentent le plus souvent sous une forme très dégradée. Si l'altération peut prendre la forme d'une empreinte dans un matériau ductile, ou se présenter sous une forme carbonisée à la suite d'un incendie par exemple, la minéralisation par les produits de corrosion métallique constitue le mode de conservation le plus couramment observé. Elle nécessite un contact étroit entre un objet métallique qui a la propriété de se corroder et le matériau organique. Ce dernier est alors soit imprégné, soit recouvert de composés produits lors de la corrosion (figure 1).

De nombreux travaux ont déjà été effectués sur les tissus minéralisés, mais jusqu'à ces dernières années, seule l'étude des caractéristiques techniques était envisagée, faute de méthode appropriée pour identifier les fibres textiles. Grâce à certains développements techniques, il est maintenant possible d'identifier la nature des fibres, quel que soit leur état de conservation, permettant ainsi de déterminer les conditions d'obtention des fibres ainsi que les propriétés qui ont conditionné son choix par l'Homme : choix de nature technologique (facilité de filage, pouvoir hydrophobe), économique (facilité d'approvisionnement, produit de luxe destiné aux échanges...), mais aussi culturelle ou culturelle (préférence pour tels matériaux, dédain pour d'autres...).

C'est tout un pan de la culture matérielle jusqu'alors peu exploité qui devient accessible, ouvrant de nouvelles perspectives d'étude sur la gestion des ressources naturelles et des stratégies d'exploitation (sur place ou comme produits d'échanges par les populations anciennes). La minéralisation devient une opportunité extraordinaire pour la recherche archéologique, et en particulier pour la recherche paléo-environnementale et archéozoologique.

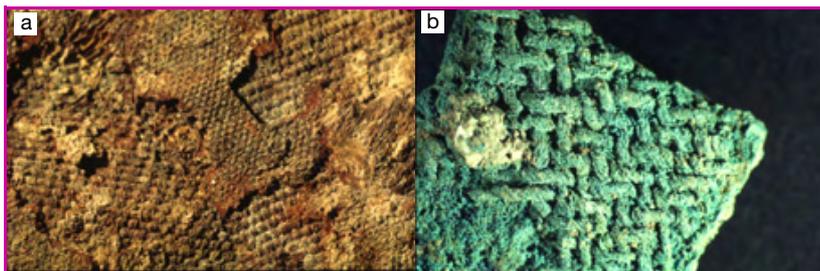


Figure 1 - Exemple d'un tissu minéralisé par les produits de corrosion métallique : a) oxyde de fer (Egiin Gol, Mongolie) ; b) sels de cuivre (Barbèrey, France).

Les textiles minéralisés par les produits de corrosion métallique

Certaines conditions sont nécessaires pour qu'il y ait minéralisation : la matière organique doit être en contact étroit avec un objet métallique qui a la particularité de se corroder rapidement (fer ou alliage cuivreux par exemple). Le textile est alors soit imprégné, soit recouvert de sels produits lors de la corrosion, mais si celle-ci est trop lente, le textile peut disparaître sous l'action du milieu d'enfouissement.

Par conséquent, les conditions idéales de minéralisation sont liées à un milieu qui « agresse » le métal, comme par exemple celui des sépultures qui constituent un environnement très approprié par la présence d'un corps en décomposition [1-2].

Les mécanismes de minéralisation se déroulent généralement en trois étapes [3] :

- dans un premier temps, en présence d'eau et dans un environnement acide, le métal s'oxyde et produit des ions métalliques qui diffusent en solution ;
- parallèlement, l'activité bactérienne issue du milieu d'enfouissement provoque des dégradations à la fois dans les zones plutôt amorphes que cristallines de la fibre, libérant ensuite des espaces dans lesquels les ions métalliques peuvent diffuser ;
- à la surface de la fibre, les ions métalliques s'assemblent pour constituer une gangue de composés solides (oxydes, carbonates...), tandis qu'à l'intérieur, les ions métalliques peuvent former des complexes et des liens avec les macromolécules de la fibre (cellulose, protéine).

Le prélèvement, la préparation et l'observation de plus de 150 échantillons de tissus minéralisés, constitués de fibres de nature différente et conservés sur des supports métalliques en alliage cuivreux et ferreux, permettent de proposer plusieurs cas de figures.

Minéralisation superficielle

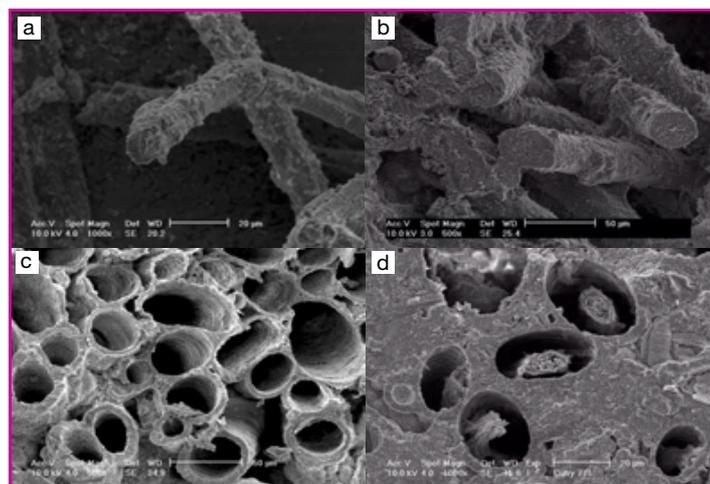
Les produits de corrosion recouvrent la fibre qui garde son intégrité physique et chimique (*figure 2a*). Ils forment une véritable gangue qui, dans le cas du cuivre, peut les protéger de l'action des microorganismes. L'utilisation de certains acides suffit généralement à les libérer de l'emprise de la corrosion.

Minéralisation positive

Elle implique le remplacement total de la matière organique par de la matière minérale. Les fibres conservent généralement leurs caractéristiques morphologiques externes et internes. Elle est assimilable à un phénomène que l'on retrouve en géologie sous le nom de pseudomorphose. Il se produit d'abord un dépôt rapide de la couche de corrosion qui par la suite va imprégner la fibre de façon plus ou moins complète. La fibre est ainsi détruite, seul reste son « fossile » (*figure 2b*).

Minéralisation négative

Elle se caractérise par un rapide dépôt des produits de corrosion autour de la fibre, suivi de la destruction complète des composés organiques qui la constituent (*figure 2c*). Il ne reste que l'empreinte externe des fibres sur l'enveloppe minérale ; des restes de fibres peuvent être parfois identifiés au contact de l'empreinte.



© C2RMF-Moulherat.

Figure 2 - Vue au MEB (a) de fibres de lin recouvertes de produits de corrosion (Marathon, Grèce, V^e siècle av. J.-C.) ; (b) de fibres de laine complètement minéralisées (Rixheim, Haut-Rhin, VII^e siècle av. J.-C.) ; (c) d'empreintes de fibres de laine (Charmoy, Yonne, V^e siècle av. J.-C.) ; (d) de poils d'animal partiellement minéralisés (Cutry, Meurthe-et-Moselle, V^e siècle ap. J.-C.).

Dans certain cas, la décomposition de la fibre commence avant la déposition des produits de corrosion ; on observe alors l'empreinte de la paroi extérieure dégradée de la fibre.

Minéralisation partielle

Il est possible que le remplacement de la fibre par les produits de corrosion soit partiel : une partie de la fibre s'est minéralisée tandis que l'autre a disparu, laissant un vide qui ne sera pas comblé (*figure 2d*).

Si la décomposition de la fibre est plus rapide que la déposition des produits de corrosion, la fibre n'est plus identifiable. Ces différents cas peuvent être observés au sein d'une même sépulture.

Méthodologie appliquée à l'étude des tissus archéologiques

Pour reconstituer tous les processus qui ont permis la confection d'un textile, nous avons suivi une démarche analytique fondée sur des approches complémentaires faisant intervenir successivement des moyens d'observations macroscopiques (œil nu, loupe binoculaire) et microscopiques (microscope optique et microscope électronique à balayage) (*figure 3*).

L'étude d'un textile, quel que soit son mode de conservation, se déroule en deux étapes successives ; à chacune d'elle correspond un protocole d'analyse particulier. Nous présentons ci-après les deux approches complémentaires mises en place : une approche classique, destinée à l'étude des caractéristiques techniques d'un tissu, et une approche originale fondée sur la prise en compte de la matière première.

Première approche : caractérisation des aspects techniques

C'est une étape indispensable à la compréhension d'un textile. Les analyses techniques et leur vocabulaire recourent en grande partie à la terminologie du CIETA⁽³⁾.

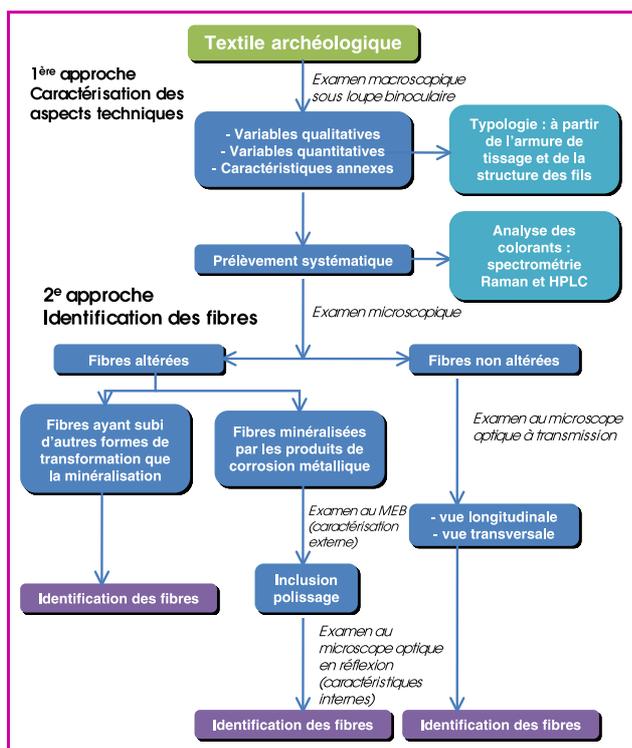


Figure 3 - Schéma représentant la démarche suivie pour l'étude de textiles archéologiques. © Moulherat.

Dans un premier temps, chaque échantillon est observé sous une loupe binoculaire afin de dégager les variables qualitatives et quantitatives.

Variables qualitatives

Elles comprennent :

- L'armure de tissage, c'est-à-dire l'organisation des fils les uns par rapport aux autres.
- La structure des fils : il s'agit de l'assemblage de fibres par torsion pour former un fil simple. La combinaison de deux fils simples forme un fil retors. Dans un fil retors, la torsion de chacun des deux fils s'appelle torsion primaire et la torsion d'ensemble, torsion secondaire.
- Le sens de torsion : on se sert de majuscules S (gauche) ou Z (droite) pour indiquer le sens de la torsion, le sens est indiqué par la médiane de chacune des lettres.

Variables quantitatives

Elles comprennent :

- Le nombre de fils au centimètre (réduction) : il permet d'apprécier le degré de cohésion d'un tissu. Si un tissu n'est pas régulier, plusieurs décomptes doivent être effectués ; les valeurs extrêmes sont notées et seul le nombre moyen est retenu.
- La grosseur de fils : elle est exprimée en dixième de millimètre. Les mesures sont prises avec une règle graduée au quart de millimètre. Elle varie souvent au sein d'un même tissu, surtout pour des périodes anciennes, et il est préférable d'utiliser des fourchettes de mesure qui diffèrent selon qu'il s'agit de fibres végétales ou animales, les premières étant généralement plus fines que les autres.
- Le degré de torsion : on distingue plusieurs degrés de torsion selon l'angle produit par la verticale du fil et l'inclinaison de la torsion.

Caractéristiques annexes

Elles comprennent les ajouts le plus souvent décoratifs : lisière terminale, broderie...

L'analyse des colorants constitue aussi un point essentiel de l'étude d'un textile ; les méthodes les plus couramment utilisées sont la chromatographie en phase gazeuse et la microspectrométrie Raman. Lorsque les textiles sont conservés sous une forme minéralisée, les colorants ont le plus souvent disparu et ont été remplacés par les sels métalliques.

Toutes les données recueillies sont alors saisies sur une fiche. La direction des fils est matérialisée par des axes de référence OX et OY. Ce choix résulte des problèmes de détermination de la direction de la chaîne étant donné la taille et l'état de conservation des échantillons.

Pour faciliter la lecture, il est préférable d'utiliser certaines conventions : on utilise une majuscule (Z ou S) pour préciser que le fil est retors de torsion Z ou S (il s'agit de la torsion de retordage) et une minuscule (s ou z) si le fil est simple de torsion z ou s. La première lettre indique la chaîne, la seconde après "/" indique la trame. Par exemple : sergé 2/2, Z/s équivaut à : toile dont les fils de chaîne sont retors de torsion Z et les fils de trame sont simples de torsion s.

Deuxième approche : identification des fibres

La seconde approche comprend principalement l'identification des fibres. Les textiles minéralisés étaient généralement exclus de cette étape, leur nature « minérale » ne convenant pas aux méthodes traditionnelles d'identification (microscopie optique à transmission). Afin de combler cette lacune, une nouvelle méthode d'identification a été mise au point au Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF), fondée sur la reconnaissance de la morphologie spécifique de chacune des fibres. Elle s'appuie sur l'utilisation d'un référentiel unique constitué à partir de fibres souples et minéralisées et consiste en la combinaison de la microscopie électronique à balayage (MEB) et de la microscopie optique en réflexion. À chacun de ces appareils correspond un mode opératoire spécifique.

Les observations fournies sont d'excellente qualité. Il devient possible d'apprécier les vues à la fois longitudinales (microscope électronique) et transversales (microscope optique) indispensables à la détermination de la nature des fibres, chacune d'elles possédant ses propres caractéristiques (forme et importance des écailles, présence ou non d'un lumen, forme du lumen...). Ceci permet dans le même temps de mesurer le diamètre des fibres et de déterminer la qualité de la toison, s'il s'agit de laine de mouton, ou de connaître le degré de maturité dans le cas de fibres végétales.

Microscopie électronique à balayage (MEB)

On procède au prélèvement d'un échantillon dont la taille n'excède pas 5 mm². Préalablement recouvert d'une fine couche d'or pour rendre la surface conductrice, celui-ci est alors observé au MEB.

Le principe de fonctionnement est fondé sur l'incidence d'un faisceau d'électrons émis par le microscope sur la surface de l'échantillon. L'interaction entre les électrons du faisceau et l'objet provoque l'émission de différents rayonnements et particules (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, rayons X...). Les électrons secondaires sont

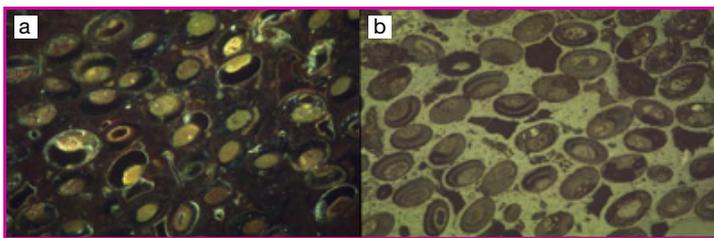


Figure 4 - Vue au microscope optique en réflexion (x200) (Cutry, France) : (a) fond noir ; (b) fond clair.

émis après excitation de la matière par le faisceau d'électrons incidents. Faiblement énergétiques, ils proviennent d'une profondeur limitée d'environ 10 nm. L'image reconstituée grâce aux électrons secondaires est topographique, proche de celle obtenue au microscope optique ; elle permet l'identification des fibres textiles minéralisés.

Les avantages du microscope électronique par rapport au microscope optique sont :

- un grossissement plus important pouvant atteindre x300 000. Dans la pratique, on l'utilise couramment jusqu'à x10 000 ;
- une plus grande profondeur de champ, c'est-à-dire la possibilité de voir nets des plans distincts⁽⁴⁾ ;
- si le microscope est couplé à un système d'analyse des rayons X émis, il permet alors d'étudier la composition élémentaire de l'échantillon.

Microscope optique en réflexion

L'échantillon est inclus dans un bloc de résine époxy translucide. Après une polymérisation dont la durée n'excède pas 24 heures, il est alors poli à la pâte diamantée jusqu'au 1/4 de μm . La coupe obtenue est observée au microscope optique en réflexion⁽⁵⁾. Il convient de choisir judicieusement le plan de coupe. Il est alors permis d'apprécier les vues à la fois longitudinales et transversales indispensables à la détermination de la nature des fibres, chacune d'elles possédant des caractéristiques spécifiques.

Deux modes d'observation sont appliqués à l'échantillon : en lumière directe (fond clair) et en lumière indirecte (fond noir). L'observation en lumière diffusée (fond noir) permet la différenciation des différents modes de conservation des fibres grâce à la couleur diffusée par chacun (figure 4a). L'observation en lumière réfléchie (fond clair) permet de déceler, par contraste, la forme de la fibre. C'est à partir de cette observation que sont effectuées les mesures de diamètres. On recherche le degré de corrosion (figure 4b).

L'originalité de cette approche, par rapport à celles existantes, tient à l'utilisation conjointe de deux types de microscopes. On obtient une qualité d'information presque comparable aux fibres non minéralisées [4]. Désormais, de nouvelles perspectives sont envisagées dans l'étude des tissus, qu'il s'agisse de détermination de la nature des fibres, du degré de maturité s'il s'agit de fibres végétales, de l'appréciation de la qualité de la toison dans le cas de la laine.

Les textiles : une source considérable d'information

Les textiles anciens peuvent largement contribuer à nous informer sur le degré technique atteint pour leur élaboration, sur les différentes étapes de la chaîne opératoire, sur leur utilisation et sur les hommes qui les ont réalisés.

Des informations de nature diverse peuvent ainsi être tirées de leur étude :

- Les matériaux sélectionnés et transformés pour être filés : le choix des matières premières textiles est très étendu dans l'Antiquité. On rencontre dans le domaine végétal une gamme de matériaux qui se présentent sous la forme de filasses d'écorce (bouleau, orme, tilleul, chêne...), de fibres de tiges (appelées aussi fibres libériennes), qu'il s'agisse du lin, du chanvre, de l'ortie ou du jute, de feuilles comme le sisal et sous la forme de gousses tels le coton et le kapok [5]. Dans le domaine animal, l'échantillonnage est aussi considérable. Parmi cet ensemble, la laine de mouton et de chèvre représente l'essentiel des matériaux utilisés en Europe. En revanche, en Asie du sud-est et en Inde, la soie constitue la matière d'origine animale la plus utilisée. Parmi ces espèces végétales et animales, seul l'usage de quelques-unes survivra.
- Les techniques élaborées pour réaliser des tissus simples ou complexes, chaque culture ayant développé un artisanat textile en fonction de ses propres besoins : métier à sangle dorsale, métier horizontal ou vertical.

Au sein de chaque société, les différences dans les types de textiles relèvent non seulement du métier à tisser employé, mais aussi des habitudes vestimentaires en partie liées à l'environnement dans lequel évoluent les populations étudiées.

Les costumes antiques grecs et romains utilisent essentiellement le drapé, pièce d'étoffe rectangulaire tissée dans des dimensions variables selon son usage (tunique ou manteau) et la taille du destinataire. Le tissu, toujours drapé, n'est jamais travaillé en forme, ni coupé, ni taillé ; il est porté autour du corps selon des règles déterminées. À l'inverse, les populations situées dans les régions plus septentrionales (Celts, Germains, Scythes...) se distinguent par l'utilisation de pièces de tissus taillées, assemblées et cousues.

Le textile tient une place très importante dans les sociétés antiques mais aussi modernes et sa fonction ne se limite pas au domaine vestimentaire. L'étude minutieuse de la tombe à char de Hochdorf au sud de l'Allemagne, datée de la fin du VI^e siècle avant notre ère, a permis de comprendre l'importance des tissus dans les pratiques funéraires et d'apprécier différentes formes d'utilisation (tenture ou pièces d'emballage), ainsi que certaines qualités requises par les artisans celtes, tant dans le choix des matières premières et des colorants que dans les modes de réalisation des tissus.

Ces quelques exemples illustrent l'importance que revêtent les textiles dans les sociétés anciennes et justifient toute l'attention que l'on doit leur porter.

Conclusion

Cette réponse méthodologique à l'état de conservation des tissus permet d'envisager l'étude de très nombreux textiles à travers le monde, textiles dont seules les pièces les plus spectaculaires faisaient jusque là l'objet d'un examen attentif de la part des chercheurs. D'ores et déjà, nous pouvons nous attacher à l'étude d'une plus grande quantité de vestiges textiles, provenant de contextes funéraire, domestique ou culturel. Ils peuvent se présenter sous les formes les plus diverses, du minuscule fragment de fil contenu à l'intérieur d'une perle à l'empreinte de vêtements conservée sur une épée, et renferment de nombreuses informations, tant sur le degré technologique atteint pour les réaliser que sur l'exploitation du milieu naturel.

Conscient des nouvelles possibilités d'exploitation des informations incluses dans les textiles, l'attention a été portée sur l'identification des fibres afin de tirer le meilleur parti possible des nombreux vestiges. Se situant à l'interface entre les études paléo-environnementales et l'analyse technologique, ce type d'approche a également le mérite d'établir un pont avec un autre aspect important pour la recherche en archéologie encore peu exploité, à savoir l'exploitation du milieu naturel.

Notes et références

- (1) Kourgan ou Kurgan est la désignation russe de tumulus : monticules voire de collines artificielles recouvrant une ou plusieurs tombes.
- (2) Permafrost ou pergélisol : couche du sol terrestre gelée en permanence qui représente un quart de l'hémisphère nord.
- (3) CIETA : Centre International d'Étude des Tissus Anciens.
- (4) C'est une faible ouverture angulaire du faisceau d'électrons qui offre une très bonne profondeur de champ : celle-ci permet de voir avec une parfaite netteté des objets de surface irrégulière.
- (5) Deux types de résine sont utilisés : une de couleur verte dont la polymérisation dure entre 5 et 10 mn permet l'étude d'un échantillon rapidement mais les phénomènes de retrait sont importants (LAM PLAN résine 605 en poudre de 1 kg et catalyseur en bouteille de 500 mL). L'autre polymérise en 24 heures mais elle est translucide et ne provoque pas de phénomène de retrait. Elle permet une meilleure manipulation des

échantillons après déposition dans le moule (Struers Epofix résine en bouteille de 1 L et Epofix catalyseur en bouteille de 130 mL).

- [1] Janaway R.C., Textile fibre characteristic preserved by metal corrosion: the potential of S.E.M. studies, *Conservator*, UKIC, **1983**, 7, p. 48.
- [2] The preservation of organic materials in association with metal artefacts deposited in inhumation graves, *Death, Decay and Reconstruction, Approches to Archaeology and Forensic Science*, R.C. Janaway, Manchester University Press, **1987**.
- [3] Chen H.L., Jakes K.A., Foreman D.W., Preservation of archaeological textiles through fibre mineralization, *Journal of Archaeological Science*, **1998**, 25, p. 1015.
- [4] Moulherat C., *Archéologie des textiles protohistoriques : exemple de la Gaule celtique*, thèse de doctorat, Université Paris 1, **2001**, 2 vol.
- [5] Moulherat C., Tengberg M., Haquet J., Mille B., Early evidence of cotton at Merhgarh, Pakistan, *Journal of Archaeological Science*, **2002**, 29, p. 1393.



Christophe Moulherat*

est professeur à l'École du Louvre, chercheur associé à l'Unité Toulousaine d'Archéologie et d'Histoire (UMR 5608 du CNRS) et collaborateur de l'Institute of Technology and Research (FORTH), Crète.

* 24 rue Louis Blanc, 75010 Paris.
Courriel : christophe.moulherat@free.fr



INSTITUT DE CHIMIE SEPARATIVE DE MARCOULE



L'ICSM, UMR5257 CEA/CNRS/Universités ouvre ses locaux à Marcoule fin 2008. La recherche fondamentale qui y sera menée concerne la chimie au service du nucléaire du futur et la chimie du développement durable. Parmi les opportunités décrites sur le site www.icsm.fr, trois postes sont à pourvoir en priorité en 2008 :

CHERCHEUR CEA EN PHYSICO-CHEMIE DES ACTINIDES

Localisé sur le centre CEA de Marcoule (près d'Avignon), ce poste est dédié à un chercheur ayant une culture transverse entre la chimie et la physico-chimie. Il s'intéressera essentiellement au comportement d'espèces moléculaires d'actinides dans des fluides organisés et plus particulièrement au contrôle de la réactivité des espèces en fonction du milieu pour obtenir de nouveaux composés (supramoléculaires ou solides ultra divisés) d'actinides. Ce poste s'adresse à toute personne possédant un doctorat en chimie ou physico-chimie, une expérience post-doctorale est souhaitée. Une expérience en manipulation d'uranium ou d'actinides est un élément positif du dossier.

Personne à contacter : Daniel Meyer - ICSM - UMR 5257 - Centre de Marcoule - BP 17171 - 30207 Bagnols-sur-Cèze cedex
Tél : 04 66 39 79 50 - Mél : daniel.meyer@cea.fr

POST-DOC EUROPÉEN

Localisé d'abord à Chypre pour six mois, ensuite à Marcoule pour une période équivalente, ce projet de recherche s'intéresse à l'étude de la nature des interactions entre un ion uranyle UO_2^{2+} et des bicouches de phospholipides. L'objectif de ces travaux consiste à déterminer le rôle relatif de la complexation et des interactions à longue distance d'interaction de l'uranyle avec les bicouches. Ce poste s'adresse à toute personne possédant un doctorat en physico-chimie. Il s'intègre dans le réseau d'excellence ACTINET.

Personne à contacter : Thomas Zemb - ICSM - UMR 5257 - Centre de Marcoule - BP 17171 - 30207 Bagnols-sur-Cèze cedex
Tél : 04 66 79 17 34 - Mél : thomas.zemb@icsm.fr

POST-DOC CNRS (ITU)

Ce contrat postdoctoral s'inscrit dans le cadre d'un accord de recherche entre l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule (CEA-ICSM France) et l'Institut des Eléments Transuraniens (ITU Allemagne). Il s'intéresse à la réactivité de couche mince d'actinide réalisée puis soumise à un stress oxydant. Après synthèse, par plasma atomique et caractérisation, par spectroscopie photoélectronique d'une couche mince d' UO_2 , son évolution en présence de peroxyde d'hydrogène sera étudiée. Les études sont prévues pour être réalisées à l'Institut des Eléments Transuraniens localisé en Allemagne près de Karlsruhe, avec de fréquents séjours à Marcoule.

Personne à contacter : Daniel Meyer
Daniel Meyer - ICSM - UMR 5257 - Centre de Marcoule - BP 17171 - 30207 Bagnols-sur-Cèze cedex
Tél : 04 66 39 79 50 - Mél : daniel.meyer@cea.fr

Stratégie analytique de l'identification des colorants naturels dans les objets du patrimoine

Witold Nowik, Sylvie Héron, Laure Raffaëly-Veslin et Alain Tchaplà

Résumé

Les extraits de certaines plantes et animaux fournissent la matière colorante pour la teinture, la peinture et la coloration de diverses matières. Ces colorants naturels sont pratiquement omniprésents dans les objets du patrimoine culturel. Leur analyse et leur identification sont source d'informations sur la localisation géographique, le niveau technologique et l'authentification des cultures anciennes. Mais en raison de leur instabilité dans le temps et parfois de la taille minuscule des échantillons prélevés, leur identification est difficile. Aussi plusieurs techniques de caractérisation ont été appliquées, les techniques séparatives semblant les mieux adaptées compte tenu du fait que ces colorants sont composés de plusieurs espèces moléculaires : la chromatographie en phase liquide à haute performance couplée à la spectroscopie UV-visible ou à la spectrométrie de masse. Cette technique appliquée à deux teintures de référence sur la laine avec deux plantes tinctoriales a permis d'identifier un colorant : le nordamnacanthal.

Mots-clés

Archéométrie, colorant, chromatographie en phase liquide, détecteur à barrette de (photo)diodes, spectrométrie de masse, électrospray.

Abstract

Analytical strategy to identify natural dyestuffs in cultural heritage artefacts

The extracts from some plants and animals provide dyestuffs for painting, dyeing and staining of various materials. These natural dyes are widely present in the cultural heritage artefacts. Their analysis and identification can give a lot of information on the geographical origin and the technological development level of ancient cultures. But due to their easy decomposition (ageing) and the extremely small samples available, their identification is difficult. Many analytical techniques were already applied, in particular separative methods because the dyestuffs are complex and composed of many colouring molecules from various families of compounds: high performance liquid chromatography hyphenated with UV-visible or mass spectrometry. The method applied to two dyed wool standards allowed the identification of a compound: the nordamnacanthal.

Keywords

Archaeometry, dyestuff, liquid chromatography, (photo)diode array detector, mass spectrometry, electro spray.

L'analyse de colorants naturels dans les objets du patrimoine fait partie intégrante de l'investigation scientifique des œuvres anciennes, essentiellement tissées et peintes. Elle permet d'élargir nos connaissances concernant les matières premières et leur mode d'emploi tout au long de l'histoire de l'humanité. Les colorants utilisés jusqu'au XIX^e siècle provenaient de sources tinctoriales d'origine végétale (gaude, garance, indigo, etc.) ou animale (cochenille, pourpre des coquillages, etc.). Ils appartiennent à plusieurs familles chimiques : flavonoïdes (jaunes, mais aussi rouges et bleus), anthraquinoïdes (rouges, orangés), indigoïdes (bleus et pourpres) et autres (*figure 1*) [1-4]. Ces molécules sont souvent rencontrées dans les objets du patrimoine, même très anciens – certains colorants identifiés remontent au temps des pharaons !

Les colorants sont des composés organiques qui possèdent la faculté d'absorber des ondes électromagnétiques du domaine visible (380-700 nm). Ceci est possible grâce à la présence de groupements chromophores (groupements possédant des doubles liaisons conjuguées ou des noyaux aromatiques) et auxochromes (groupements donneurs ou accepteurs d'électrons : -OH, -COOH, -CHO, -Br,

etc.). Leurs solutions dans les solvants et liants de la peinture tels que les huiles ou les résines sont transparentes, à l'opposé des pigments qui forment dans les mêmes conditions des suspensions ou des dispersions opaques. La plupart des pigments sont de nature minérale ou organométallique. Les pigments minéraux sont des sels ou des oxydes de plusieurs cations, d'origine géologique ou synthétique. Les pigments organométalliques sont souvent le résultat de synthèses, mais sont également présents dans le monde vivant, comme par exemple la chlorophylle (pigment vert des plantes) et l'hème (globules rouges du sang), porphyrines contenant respectivement le magnésium et le fer comme ion central.

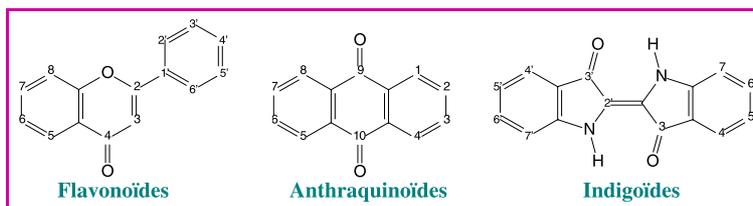


Figure 1 - Structures génériques de quelques composés colorés.

Encadré 1**Classification technologique
des colorants naturels**

La plupart des pigments organiques traditionnels sont des complexes de coordination entre des molécules de colorants et des cations comme Al^{3+} , Fe^{2+} , Sn^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , etc. Ces mêmes cations sont employés comme « mordants » en teinture. Le rôle du mordant est « d'accrocher » le colorant en constituant un « pont » entre la fibre et, pour les cations chromogènes (Fe^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+}), de nuancer la coloration obtenue par ajout de sa propre composante d'absorption. Ce « pontage » conduit aux systèmes fibre/mordant/colorant stable, résistant à l'usure mécanique et au lavage, et augmente la résistance des colorants au vieillissement à la lumière. En technologie de la teinture, les colorants nécessitant l'utilisation des mordants portent le nom de *colorants à mordant*. Les familles de structures agissant de telle manière sont principalement les flavonoïdes, les anthraquinoides ou encore les tannins.

Il existe également des colorants pouvant se fixer sur les fibres sans mordantage préalable. Il s'agit surtout des indigoïdes (*colorants de cuve*) et caroténoïdes (*colorants directs*). La coloration avec ces composés se fait par la pénétration du colorant dans la structure de la fibre et l'ancrage au moyen de liaisons Van der Waals (liaisons hydrogène, forces de London...). L'orcéine, la berbérine et les autres colorants possédant des hétérocycles azotés (*colorants basiques*) utilisent leur azote quaternaire pour se fixer par liaison ionique sur les matériaux protéiques (laine, soie) riches en groupements carboxyle disponibles (colorant- N^+ OOC-fibre).

Bien évidemment, le mode de fixation des colorants est habituellement mixte, car les molécules mises en jeu possèdent parfois plusieurs groupements « actifs » pouvant agir différemment en fonction de la technologie et du substrat utilisé : protéique, cellulosique ou minéral.

Après une mise en solution préalable, les colorants extraits de leurs sources (plantes, animaux) peuvent être utilisés pour la teinture (bain de teinture) ou pour la fabrication des pigments « organiques » (encadré 1).

Les colorants sont omniprésents dans les objets du patrimoine culturel. Ils ont servi dans la teinture des fils de tapisseries (figure 2), tapis, vêtements, dans la coloration du cuir, du parchemin, de la fourrure et d'autres matières. Leur présence dans la peinture et la polychromie est également assez courante, surtout comme glacis à l'huile ou pigments pour aquarelle. Ils ont aussi été utilisés pour colorer diverses matières insolites : plumes, œufs de Pâques (dans la tradition de l'Europe centrale), piquants de porc-épic (Amérique du Nord), etc.

Les sources de colorants sont souvent d'origine locale, mais plusieurs matières ont fait l'objet de commerce entre l'Europe et les pays lointains à cause de leur faculté de coloration exceptionnelle (indigo, bois rouge, cochenille américaine) [3, 5]. Leur identification permet de retracer l'histoire de l'utilisation des colorants à travers les siècles, témoignant du niveau de technologie des cultures, et de matérialiser les routes d'échange des matières premières, comme, par exemple la Route de la Soie.

**Problématique spécifique de l'analyse
des colorants**

L'objectif des analyses est la reconnaissance de la source du colorant avec la précision de l'espèce. Ceci est souvent difficile à atteindre dans le cas des objets anciens pour plusieurs raisons : d'un côté, la complexité et la stabilité

de la matière analysée, de l'autre, les performances des méthodes analytiques utilisées.

Les colorants sont des matières complexes contenant plusieurs molécules colorées ; par exemple, dans les extraits de racine de la garance des teinturiers *Rubia tinctorum* L. – source très répandue en Europe et très couramment utilisée –, il en existe plus d'une vingtaine [3]. Le colorant de la garance contient des dérivés d'anthraquinone, dont plusieurs sont également présents dans d'autres espèces de *Rubiaceae*. La différenciation des espèces ne peut être faite qu'en tenant compte de deux critères : la présence de composés caractéristiques (marqueurs sans ambiguïté d'une origine), souvent minoritaires, et les quantités relatives des composants. Il existe en effet très peu de colorants dont la composition qualitative est propre à une seule source. De plus, les colorants peuvent changer de composition quantitative par élimination partielle de certains de leurs composants lors de l'extraction initiale de la teinture, de la préparation des pigments ou du vieillissement [6]. Il est pertinent de noter ici que les colorants sont probablement la famille chimique la plus vulnérable au vieillissement de toute la matière organique rencontrée dans les objets patrimoniaux.

Méthodologie analytique

Plusieurs méthodes analytiques ont été appliquées à l'identification des colorants avec un succès variable [7].



Figure 2 - Exemple de la présence des colorants dans les objets du patrimoine : La servante d'Élisabeth. Détail de la tapisserie « La Visitation » (Cycle « Vie de la Vierge »), XVII^e siècle, cathédrale Notre-Dame de Strasbourg (Bas-Rhin). © LRMH/J.-P. Bozellec.

Les techniques non invasives*, comme les spectroscopies UV-Vis* (en mode réflexion), de fluorescence et Raman, ont l'avantage d'être appliquées directement sur les objets. Néanmoins, le spectre obtenu est la somme des réponses des différentes espèces chimiques constituant et leur lecture conduit généralement à l'identification des familles de colorants présentes et donc du type de source. L'utilité de la spectroscopie Raman a été démontrée particulièrement pour les indigoïdes.

La spectroscopie infrarouge, bien qu'elle soit une technique non destructive*, présente l'inconvénient supplémentaire de la détection du signal du support, souvent plus fort que celui du colorant lui-même.

Parmi les techniques destructives*, c'est-à-dire celles qui requièrent une extraction préalable de la matrice [8-11], nous pouvons signaler les techniques séparatives et la spectrométrie de masse dans la plus grande majorité de ses appareillages. La spectrométrie de masse (dans ses versions MALDI-TOF* et DTMS*) est une technique très sensible, mais la différenciation des isomères de position reste difficile et contribue à la perte d'information précise sur la composition. Grâce à la séparation préalable des composants des colorants, le couplage des méthodes séparatives (chromatographie et électrophorèse capillaire) aux techniques spectroscopiques ou spectrométriques (en général UV-Vis et spectrométrie de masse (SM) [12-13], mais aussi fluorescence* et infrarouge [14]), donne une information plus précise et permet d'atteindre l'objectif énoncé au début de cet article.

Une fois les composés séparés par chromatographie, l'identification de leurs structures moléculaires est nécessaire. Habituellement, elle est obtenue par l'injection de standards commerciaux suivie de la mesure de leurs paramètres chromatographiques et spectraux. Malheureusement, très peu de molécules rencontrées dans la nature sont disponibles commercialement, d'où une grande difficulté d'identification de la majorité d'entre elles. Cependant, pour l'identification des sources, la connaissance exacte des structures n'est pas nécessaire. Dans ce cas, il suffit de les décrire en attribuant le temps de rétention caractéristique de la séparation chromatographique et le spectre de chacun des constituants sachant que, dans les conditions optimisées, il est peu probable d'avoir deux ou plusieurs composés ayant simultanément ces deux paramètres identiques. La détermination des structures devient nécessaire pour la compréhension et la modélisation du vieillissement du colorant qui implique un changement de structures de ses composants. Elle permet d'attribuer la source originelle pour les colorants décomposés partiellement ou exhaustivement. La grande majorité des colorants analysés, de par l'ancienneté des objets surtout archéologiques, présentent des profils chromatographiques assez éloignés de ceux obtenus avec les références préparées de nos jours. L'intérêt est donc réel.

De manière générale, la caractérisation des composés peut être faite avec d'autres techniques spectroscopiques puissantes (surtout la RMN ^1H et ^{13}C), mais l'isolement des composés en quantités suffisantes, à partir d'un prélèvement minuscule de fibres ou de couche picturale (inférieur à 1 mg), la rend pratiquement impossible. Par ailleurs, la matrice (substrat : fibre, liant ou pigments accompagnateurs) étant en large excès par rapport à la quantité réelle de colorant, cela ne facilite pas la détection du produit cible. La chromatographie couplée aux spectroscopies apparaît donc actuellement comme le moyen le plus puissant pour la caractérisation moléculaire des colorants dans le cas des objets anciens.

Caractérisation moléculaire par couplage CLHP-SM

Les études de colorants naturels provenant des objets du patrimoine par chromatographie liquide haute performance (CLHP) ont été initiées au milieu des années 1970 [15]. Elles ont été reprises dix ans plus tard avec un couplage CLHP-DAD* (spectrométrie UV-Vis) [11]. Cette technique a déjà fait ses preuves ; elle reste sensible et relativement peu onéreuse, mais ne permet pas de reconnaître les structures non référencées au préalable. Le couplage CLHP-SM appliqué à ce type d'analyses a été développé depuis quelques années [16-19]. D'après la littérature, la détection des composés est faite usuellement en utilisant une source électrospray (ESI) en mode négatif et leur caractérisation par leurs spectres de masse.

Notre expérience récente s'est focalisée sur l'utilisation du couplage SM-SM (SM^n) combinée aux paramètres chromatographiques dans le cas d'analyse de colorants dérivés d'antraquinone [20]. Nous avons utilisé un système chromatographique à polarité inversée de phases. Le chromatographe a été couplé au spectromètre de masse avec une source électrospray en mode négatif. Le système a été optimisé, tant au niveau chromatographique (phase stationnaire, composition de l'éluant) que spectrométrique (additifs post-colonne, températures et tensions dans la source ESI) (*encadré 2*) pour une vingtaine de standards disponibles. La caractérisation de ces derniers a nécessité l'étude des fragmentations en cascade sur trois étapes successives (SM^3) montrant, pour certains composés isobares, l'utilité de cette approche (*tableau 1*). Parallèlement, la nature de l'acide (acétique ou formique) ajouté dans la

Glossaire

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

CLHP : chromatographie en phase liquide haute performance.

DAD : détecteur à barrette de (photo)diodes (spectromètre UV-Vis) (en anglais : « diode array detector »).

DTMS : spectrométrie de masse par introduction directe à résolution thermique (en anglais : « direct temperature-resolved mass spectrometry »).

Fluorescence : spectroscopie de fluorescence excitée par le rayonnement UV-Vis.

MALDI-TOF : désorption laser assistée par une matrice liquide couplée à la spectrométrie de masse de temps de vol (en anglais : « matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry-time of flight »).

Technique destructive : conduit à la perte de l'intégrité de l'échantillon suite aux modifications physiques ou chimiques (extraction, dérivation) permettant son analyse. Les techniques nécessitant l'utilisation des prélèvements de la taille microscopique sont considérées comme destructives. Cette notion est relative à la taille d'objet et non absolue.

Technique non destructive : permet d'effectuer les analyses sans modification de l'aspect physique et chimique sur un échantillon prélevé sur l'objet.

Technique non invasive : permet d'identifier les substances ou leurs éléments directement sur l'objet grâce aux instruments (trans)portables ou au transport des œuvres mobiles vers l'appareillage. Ce terme décrit donc le travail sans prélèvement, c'est-à-dire sans détachement d'un fragment de la matière originale de l'objet.

UV-Vis : spectroscopie d'absorption dans le domaine UV et visible.

Encadré 2

Matériel et conditions optimisées de la caractérisation des anthraquinoides

La chromatographie en phase liquide (CLHP) est une méthode de séparation où les composés d'un mélange sont entraînés par un liquide (la phase mobile) dans une colonne contenant une substance immobilisée appropriée (la phase stationnaire) qui retient différemment les constituants du mélange. Ainsi, dans des conditions données, un composé sortira toujours de la colonne au même temps de rétention, ce qui permet de le repérer.

La spectrométrie de masse (SM) est une méthode d'analyse structurale qui repose sur la production d'ions à partir d'un échantillon. Ces ions sont ensuite séparés en fonction du rapport masse sur charge (m/z) et détectés. Leur identification permet d'obtenir des informations sur la structure des molécules. En spectrométrie de masse multi-étages SM^n , un ion d'une masse donnée est confiné dans une source où il est bombardé pour se fragmenter en ions de masse plus faible qui sont séparés comme expliqué ci-dessus. Ainsi, deux ions de même masse (isobares) mais de structures moléculaires différentes sont susceptibles de se fragmenter différemment, ce qui permet de différencier et d'identifier de telles molécules.

Le couplage CLHP-SM permet une identification des molécules séparées par chromatographie. La source electrospray (ESI), très couramment utilisée dans ce type de couplage, permet une

ionisation douce et dans notre cas d'obtenir l'ion pseudo-moléculaire $[M-H]^-$.

* Conditions utilisées :

- Colonne Hypersil BDS C_{18} , 100 mm x 2,1 mm, 3 μm munie d'une pré-colonne 10 mm x 2,1 mm de même remplissage (Thermo, Runcorn, R.-U.), à température ambiante.

- Phase mobile constituée essentiellement de (A) H_2O (contenant de l'acide acétique ou formique à 0,1 %) et (B) acétonitrile.

- Gradient linéaire : 0-1 min 5 % B, 1-41 min augmentation linéaire jusqu'à 60 % B, 41-50 min 60 % B. Débit : 0,3 mL/min.

- Un ajout post-colonne d'acétonitrile a été effectué avec un débit de 0,2 mL/min.

- Système CLHP-SM : TSP SpectraSystem comprenant un contrôleur SN4000, une pompe quaternaire P1000XR, un dégazeur SCM1000 et un spectromètre de masse de type trappe ionique Finnigan LCQ équipé d'une source ESI (« electrospray ionisation ») (Thermo, Runcorn, R.-U.). Les données ont été acquises grâce au système d'acquisition Xcalibur de Finnigan.

- La source ESI a été utilisée en mode négatif avec les paramètres suivants : flux de gaz nébuliseur : 80 unités arbitraires (environ 1,2 L/min) ; flux de gaz auxiliaire : 45 unités arbitraires (environ 13,5 L/min) ; tension de spray : 4,5 kV ; température du capillaire : 200 °C ; tension du capillaire : - 15 V ; « tube lens offset » : - 5 V.

Tableau I - Fragmentation de quelques anthraquinoides isobares de masse moléculaire 240, 254 et 256 g/mol.

uma : unité de masse atomique.

Nom	M (g/mol)	$[M-H]^-$ (uma)	MS \rightarrow MS ² \rightarrow MS ³ (uma)
Alizarine	240	239	239 \rightarrow 211 \rightarrow 183
Hystazarine	240	239	239 \rightarrow 211 \rightarrow 167
Quinizarine	240	239	239 \rightarrow 211 \rightarrow 167
Xanthopurpurine	240	239	239 \rightarrow 211 \rightarrow 167
3-MeO-hystazarine	254	253	253 \rightarrow 238 \rightarrow 210
Chrysophanol	254	253	253 \rightarrow 238 et 225 \rightarrow 210
Anthragallol	256	255	255 \rightarrow 227 \rightarrow 183
Purpurine	256	255	255 \rightarrow 227 \rightarrow 199 et 171

phase mobile comme suppresseur d'ionisation des molécules en solution aqueuse a permis d'observer un changement de comportement chromatographique (temps de rétention) uniquement pour les molécules dotées de groupements carboxyle.

En application, deux colorants anthraquinoniques extraits de laine standard teinte avec des plantes de la famille des *Rubiaceae* – la garance des teinturiers (*Rubia tinctorum* L.) et le caille-lait jaune (*Galium verum* L.) – ont été étudiés. Dans les deux cas, mis à part les composés identifiés grâce aux standards en notre possession, nous avons détecté un composé non identifié X (figure 3) de masse moléculaire 268 g/mol et dont la rétention est supérieure à la xanthopurpurine. Cela nous a amenés à proposer soit le nordamcanthal, soit le diméthyléther de purpuroxanthine, dont les formules sont données dans le tableau II. Dans les deux cas, le temps de rétention est cohérent avec l'ordre de sortie attendu en CLHP. En effet, la rétention du nordamcanthal peut être comparée à celle du standard de la xanthopurpurine. La présence du groupement aldéhydique en position 2 augmente le volume hydrocarboné de la molécule et diminue sa polarité par la mise en jeu de liaisons

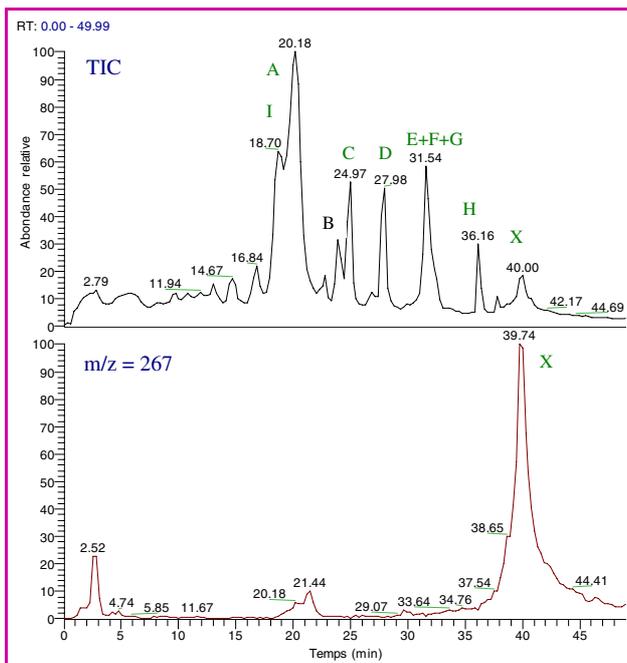
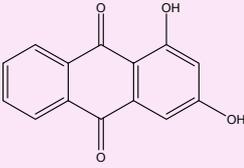
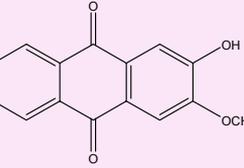
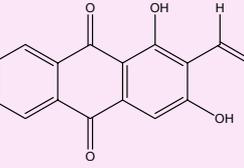
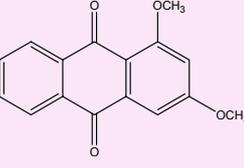


Figure 3 - Chromatogramme (TIC) et fragmentogramme (à $m/z = 267$) de l'échantillon *Rubia tinctorum* obtenu par CLHP-SM.

A : acide kermésique (colorant issu d'une autre source tinctoriale, *Kerria jacca*) ; B : hystazarine ; C : anthragallol ; D : alizarine ; E : quinalizarine ; F : xanthopurpurine ; G : purpurine ; H : emodine ; I : munjistine ; X : composé inconnu.

hydrogène intramoléculaires avec les hydroxyles en position 1 et 3. Ceci entraîne nécessairement une augmentation de la rétention par rapport à la xanthopurpurine, comme observé expérimentalement. De même, la rétention du diméthyléther de purpuroxanthine peut être comparée à celle du standard de la xanthopurpurine. Le remplacement des deux groupes méthoxyle augmente le volume hydrocarboné et diminue la polarité de la molécule, conduisant ainsi à une augmentation

Tableau II - Identification du composé anthraquinonoïde X dans *Rubia tinctorum* et *Galium verum*.

Composé	M (g/mol)	Fragmentation MS (uma)	Formule
Xanthopurpurine	240	239 → 211 (- 28)	
3-MeO-hystazarine	254	253 → 238 (- 15)	
Nordamnacanthal	268	267 → 237 (- 30) (obtenue)	
Diméthyléther de purpuroxanthine	268	267 → 252 (- 15) (supposé)	

de la rétention par rapport à la xanthopurpurine. La seule information chromatographique ne permet donc pas de choisir entre les deux composés. *A contrario*, la spectrométrie de masse permet de trancher entre ces deux hypothèses. La fragmentation obtenue pour le composé inconnu (267 → 237) conduit à une perte de 30 uma, ce qui est en faveur de la présence du composé comportant un groupement aldéhydique (perte de H₂C=O) et non de celui comportant des groupements méthoxyle dont la fragmentation attendue serait une perte de 15 uma (perte de CH₃) que nous avons déjà observée pour le standard de 3-méthoxyhystazarine. Ces observations conduisent à proposer la présence du nordamnacanthal dans les échantillons.

Conclusion et perspectives

La seule information de la simple spectrométrie de masse ne garantissant pas une identification non ambiguë des composés isobares, l'étude supplémentaire du comportement structure-propriétés chromatographiques est un moyen efficace de reconnaissance moléculaire. D'autre part, les prévisions de rétention, basées sur la série de composés étudiés, ne suffisent pas et la spectrométrie de masse en série SMⁿ peut apporter des précisions essentielles. La complémentarité des deux approches semble alors absolument pertinente.

Les résultats obtenus sont novateurs et extrêmement encourageants. Cette voie sera donc poursuivie dans nos travaux pour d'autres familles de colorants et appliquée à la problématique de leur vieillissement. De surcroît, grâce à la grande sélectivité et sensibilité du couplage CLHP-SM, la méthode est très intéressante dans le cas de son application aux objets patrimoniaux, dont le prélèvement de matière originale devrait être le plus petit possible pour garder

l'intégrité des œuvres. Partant de cette perspective, nous pouvons la considérer comme une méthode microdestructive et performante.

Références

- [1] Schweppe H., *Handbuch der Naturfarbstoffe. Vorkommen – Verwendung – Nachweis*, Ecomed Verlag, Landsberg, 1993.
- [2] Nowik W., Dyes. Liquid chromatography, *Encyclopaedia of Separation Science*, I.D. Wilson, T.R. Adlard, M. Cooke, C.F. Poole, Academic Press, Londres, 2000, p. 2602.
- [3] Cardon D., *Le Monde des Teintures Naturelles*, Belin, Paris, 2003.
- [4] Hofenk de Graaff J.H., *The Colorful Past. Origins, Chemistry and Identification of Natural Dyestuffs*, Archetype Publications, Londres, 2004.
- [5] Nowik W., *Dyes in History and Archaeology*, 2001, 16/17, p. 129.
- [6] Nowik W., Desrosiers S., Surowiec I., Trojanowicz M., *Archaeometry*, 2005, 4(47), p. 835.
- [7] Wouters J., La position et l'application de la CLHP dans l'analyse des colorants et des pigments organiques dans les œuvres d'art, *Art et Chimie, la Couleur*, Éditions du CNRS, Paris, 2000, p. 180.
- [8] Wouters J., *Studies in Conservation*, 1985, 30, p. 119.
- [9] Zhang A., Laursen R.A., *Analytical Chemistry*, 2005, 77(7), p. 2022.
- [10] Sanyová J., Reisse J., *Journal of Cultural Heritage*, 2006, 7, p. 229.
- [11] Surowiec I., Nowik W., Trojanowicz M., *Dyes in History and Archaeology*, 2008, 22, sous presse.
- [12] Trojanowicz M., Wójcik L., Urbaniak-Walczak K., *Chemia Analytyczna*, 2003, 48, p. 607.
- [13] Puchalska M., Orlińska M., Ackacha M.A., Polec-Pawlak K., Jarosz M., *Journal of Mass Spectrometry*, 2003, 38(12), p. 1252.
- [14] Surowiec I., Nowik W., Quye A., Lendl B., Trojanowicz M., *HPLC 2006: 30th International symposium on high performance liquid phase separations and related techniques*, 17-23 juin 2006, San Francisco, États-Unis (poster).
- [15] Roelofs W.G.T., *ICOM Committee for Conservation: 4th Triennial meeting*, Venise, 1975, 75/15/5.
- [16] White R., Kirby J., *Dyes in History and Archaeology*, 2001, 16/17, p. 167.
- [17] Ferreira E.S.B., Quye A., Hulme A.N., McNab H., *Dyes in History and Archaeology*, 2003, 19, p. 13.
- [18] Szostek B., Orska-Gawryns J., Surowiec I., Trojanowicz M., *Journal of Chromatography A*, 2003, 1012, p. 179.
- [19] Peggy D.A., Thèse de doctorat, Université d'Edinburgh, 2006.
- [20] Raffaëly L., Héron S., Nowik W., Tchaplà A., *1^{er} Symposium de chimie et biologie analytiques*, 26-29 septembre 2005, Montpellier (poster).



W. Nowik

Witold Nowik

(auteur correspondant)

est ingénieur de recherche et responsable du Pôle analytique au Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques (LRMH)¹.

Sylvie Héron

est maître de conférences dans le Groupe de Chimie analytique de Paris Sud².

Laure Raffaëly-Veslin

ex-stagiaire en master recherche dans le Groupe de Chimie analytique de Paris Sud, elle est actuellement doctorante au Laboratoire de physico-chimie des matériaux luminescents (LPCML), Université Claude Bernard Lyon 1³.

Alain Tchaplà

est professeur et sous-directeur du Groupe de Chimie analytique de Paris Sud².



S. Héron



L. Raffaëly-Veslin



A. Tchaplà

¹ LRMH, 29 rue de Paris, 77420 Champs-sur-Marne.

Courriel : witold.nowik@culture.gouv.fr

² Groupe de Chimie analytique de Paris Sud, EA 40-41, LETIAM, IUT d'Orsay, (Université Paris Sud), Plateau du Moulon, 91400 Orsay.

Courriels : sylvie.heron@iut-orsay.fr, alain.tchaplà@iut-orsay.fr

³ Université Lyon 1, CNRS UMR 5620, LPCML, Bât. Lippmann, 12 rue Ampère, Domaine scientifique de la Doua, 69622 Villeurbanne Cedex.

Courriel : raffaëly@pcml.univ-lyon1.fr

Protéomique dans l'art et l'archéologie

Caroline Solazzo, Christian Rolando et Caroline Tokarski

Résumé L'analyse des protéines présentes dans les œuvres du patrimoine culturel est un véritable challenge par la complexité des matrices les enfermant, leur dénaturation et leur vieillissement. Cet article présente le développement d'une nouvelle méthodologie analytique basée sur les techniques de l'analyse protéomique, en soulignant les étapes critiques d'extraction des protéines des œuvres d'art et des matériaux archéologiques, d'adaptation des conditions d'analyses aux très faibles quantités d'échantillons et d'identification des protéines malgré la dénaturation et le vieillissement de celles-ci. Cette méthodologie a été appliquée à des échantillons anciens, permettant pour la première fois l'identification précise de protéines dans les liants de peintures de la Renaissance, ainsi que de protéines issues de résidus alimentaires dans des tessons de céramique prélevés sur un site archéologique.

Mots-clés **Protéomique, spectrométrie de masse, peintures de la Renaissance, céramiques, résidus alimentaires.**

Abstract **Proteomics in art and archaeology**
The study of proteins in cultural heritage is an analytical challenge for many reasons: samples are available in tiny amounts, and the proteins are encased in complex solid media and modified by ageing and other external conditions. This paper presents the development of new methodologies based on proteomic techniques underlining the critical steps: the protein extraction, the technique adaptation to very low sample amounts and the protein identification despite ageing and denaturation. These techniques were applied to art and archaeological samples, allowing for the first time the identification of proteins in binding media in Renaissance art paintings and in potsherds from a coastal archaeological site.

Keywords **Proteomics, mass spectrometry, Renaissance art paintings, ceramics, food residue.**

L'étude des protéines constitutives d'œuvres du patrimoine culturel se révèle être un véritable challenge : de très faibles quantités d'échantillons sont disponibles, les protéines sont enfermées dans des matrices complexes et celles-ci ont été soumises à de nombreuses détériorations (vieillissement, pollution...). Dans le domaine de l'art, la connaissance approfondie d'une œuvre ou d'un objet, du point de vue de sa présentation et de son apparence générale ou plus précisément de son organisation « structurale » fine, est un pré-requis nécessaire et indispensable à toute recherche ou classification, ainsi qu'à tout programme de conservation ou de restauration.

De nombreuses techniques ont été développées afin de localiser ou caractériser les protéines dans les liants de peintures d'art [1], ces techniques pouvant être transposées à l'étude des colles et adhésifs d'échantillons anciens. Parmi les nombreuses techniques de coloration, les colorants organiques [2] tels que le bleu de Coomassie ou le noir amide ont pu jouir d'une grande popularité en raison de leur coût modeste et de leur simplicité d'utilisation, mais ces techniques restent malgré tout peu informatives. La chromatographie d'échange d'ions a été utilisée dès la fin des années 60 pour l'étude des peintures, permettant de différencier des liants formés de caséine, de jaune d'œuf ou de gélatine [3]. Les techniques de chromatographie en phase liquide à haute performance [4] et de chromatographie en phase gazeuse [5] sont toujours les plus utilisées à l'heure actuelle dans le domaine de l'identification de liants de peinture d'art ou de colles anciennes. Deux méthodes de préparation d'échantillons sont alors employées : la première utilise une pyrolyse de l'échantillon et la seconde une hydrolyse de celui-ci. Dans le premier cas, l'identification

des protéines s'effectue grâce à des marqueurs qui sont formés lors de la pyrolyse à partir des composés initiaux : si la présence de protéines est toujours détectée par cette technique, la nature de celles-ci n'est pas toujours déterminée, en raison des réactions thermiques généralement très complexes. Dans le second cas, l'identification des protéines, et donc des liants, résulte généralement de la comparaison des compositions en acides aminés obtenues lors de l'analyse de peinture ancienne à celles obtenues à partir de modèles. Enfin, certains travaux s'appuyant sur les techniques de spectroscopies infrarouge [6] et Raman [7] présentent des résultats encourageants.

Dans le domaine de l'archéologie, les premières recherches analytiques ont été menées dans les années 80 pour détecter et identifier des protéines du sang (hémoglobine...) présentes sur des objets lithiques préhistoriques, souvent des outils en pierre (pointes en silex, éclats, mortiers). Les informations obtenues, corrélées avec les données archéologiques des sites (ossements animaux, date et origine du site), ont été utilisées pour expliquer la fonction et le mode d'utilisation des objets, et par extension le régime alimentaire des habitants. Parmi les méthodes d'identification de l'hémoglobine, certaines se sont révélées peu fiables telles que la recristallisation des protéines, ou les tests de coloration par observation du changement de couleur de la phénolphtaléine ou du tétraméthylbenzidine en présence de groupe hème [8]. Ces derniers en effet réagissent aussi avec des substances ayant une activité de type peroxydase. D'autres méthodes d'analyse utilisant les tests immunologiques [8-9] sont en revanche plus spécifiques, les résidus inconnus archéologiques faisant alors office d'antigènes.

Concernant les résidus archéologiques dans les céramiques, peu d'études appréhendant les protéines ont été décrites, en raison notamment des difficultés d'extraction de celles-ci de la matrice argileuse [10]. Certaines études ont démontré le très faible niveau de détection des protéines [11-12] et les problèmes liés aux conditions environnementales de conservation. Ainsi, les sols humides ou acides contribuent à la disparition des protéines par lessivage des protéines plus polaires. D'autre part, les protéines peuvent également être modifiées chimiquement par hydrolyse et dénaturation lors de la cuisson des aliments ou au cours de leur vieillissement, ou encore être sujettes à la biodégradation par les micro-organismes du sol. Plus récemment, une technique par immuno-capture (DACIA, pour « Digestion And Capture ImmunoAssay ») a été mise au point et a permis l'identification de protéines du lait dans des céramiques [13]. Ces techniques restent cependant limitées à des protéines et espèces ciblées.

Nous proposons ici une nouvelle méthodologie pour identifier précisément les protéines dans plusieurs types d'échantillons anciens : les liants de peintures d'art de la Renaissance et les résidus d'une céramique archéologique datée de 1200-1400 apr. J.-C. Ce travail est basé sur l'analyse protéomique, initialement utilisée pour l'identification et la quantification de protéines exprimées dans une cellule ou un tissu. L'analyse protéomique regroupe les potentialités de divers outils analytiques dont la chromatographie, la spectrométrie de masse et la bioinformatique. Les difficultés rencontrées à chaque étape de ce travail sont exposées, de l'extraction des protéines à l'analyse et l'identification de ces très faibles quantités d'échantillons.

La protéomique appliquée à l'art : étude de peintures de la Renaissance

Les tableaux de la Renaissance, bien que constitués pour une large part de composés organiques *a priori* fragiles, ont traversé les siècles grâce au remarquable savoir-faire des artistes de cette époque qui utilisaient les matériaux naturels à leur disposition. Ces peintures sont ainsi composées d'une superposition de très fines couches d'épaisseurs comprises entre 10 et 50 microns : les couches de préparation, les couches picturales constituées de pigments, charges et liants, et le vernis. Les liants, éléments essentiels des diverses couches dont ils assurent la cohésion, étaient majoritairement constitués à partir de protéines (colle de peau, caséine de lait, œuf), puis à partir de la généralisation de la peinture à l'huile au début de la Renaissance, d'une huile siccativante (huile de lin, d'œillette⁽¹⁾, de noix) qui, en contact avec l'oxygène de l'air, présente des propriétés polymérisantes. Malgré l'existence de textes de références comme *Il Libro del Arte* de Cennino Cennini datant de la fin du XIV^e siècle, les nombreux tours de mains propres à chaque artiste ont été perdus. De plus, les « recettes » qui se transmettaient dans les ateliers ne fournissent aucune indication pour la compréhension du choix ou des associations de matières premières. L'étude et la caractérisation des liants, de leur vieillissement et jaunissement, apparaissent donc essentielles, aussi bien pour l'historien que pour le restaurateur. L'objectif ici est donc d'identifier les protéines présentes dans les liants de peinture d'art en tirant profit de la puissance d'investigation offerte par l'analyse protéomique.

Dans un premier temps, une peinture modèle possédant de bonnes propriétés picturales a été recrée afin de chercher les meilleures conditions d'extraction et d'optimiser le développement méthodologique [14-15]. L'émulsion mise au point avec du jaune et du blanc d'œuf (liant), du carbonate de plomb (pigment) et de l'huile de lin (liant) a révélé de bonnes propriétés picturales et une composition proche des peintures anciennes. L'œuf est utilisé dans le domaine de l'art comme liant, essentiellement pour ses qualités émulsifiantes et fixatives. Il peut être utilisé sous plusieurs formes : le jaune seul, le blanc seul ou les deux en diverses proportions, jaune et blanc présentant des propriétés différentes. Le jaune d'œuf donne beaucoup d'onctuosité à la pâte et de solidité au feuil⁽²⁾. Le blanc d'œuf apporte de la transparence et rend les couleurs très vives, mais la pâte devient moins moelleuse et le feuil friable.

L'extraction des protéines représente une difficulté majeure. En effet, cette étape doit être réalisée sur d'infimes quantités de matériel et doit conduire à l'obtention de suffisamment de matériel protéique pour l'analyse. En outre, les conditions d'extraction doivent garantir le maintien de l'intégrité physico-chimique de ces entités polypeptidiques pour ne pas interférer sur les résultats. Suite à de nombreux essais, la meilleure solution permettant d'extraire les protéines sans les hydrolyser a été obtenue avec de l'eau acidifiée à 1 % d'acide trifluoroacétique (TFA). L'échantillon (200 µg) est broyé mécaniquement dans cette solution à l'aide d'une résine commerciale garantie sans contamination d'ADN, d'ARN ni de protéines (Molecular grinding resin kit, Genotech®, St Louis, MI, E.-U.). L'extrait est ensuite soumis à une étape de dénaturation des protéines suivie d'une hydrolyse enzymatique par la trypsine afin d'entreprendre une analyse par spectrométrie de masse des peptides générés puis une identification des protéines par interrogation des banques de données. Le mélange peptidique est donc soumis dans un premier temps à une analyse par MALDI-TOF (Voyager DE STR Pro, Applied Biosystems) permettant de générer l'empreinte peptidique de chaque protéine, puis dans un second temps, à un séquençage par nanochromatographie liquide (LC Packings)(Colonne PepMap C18)-spectrométrie de masse en tandem (nanoESI-Qq-TOF MS/MS, Q-Star Pulsar, Applied Biosystems) permettant l'obtention de la structure en acides aminés de chaque peptide. L'identification a été réalisée par le programme MS-FIT de Protein Prospector⁽³⁾ à l'aide des banques de données NCBI (National Center for Biotechnology Information). Le résultat de l'interrogation des banques de données présente à la fois des protéines provenant du blanc d'œuf (ovalbumine, ovotransferrine), ainsi que des protéines provenant du jaune (phosvitine, lipovitelline) (*tableau 1*). Ainsi, malgré le traitement drastique subi par les protéines durant l'élaboration de la peinture modèle, la spectrométrie de masse nous permet d'identifier tant les protéines présentes dans le blanc que celles présentes dans le jaune d'œuf. Ces résultats montrent la potentialité de la démarche protéomique en terme d'identification de protéines et permet de valider la méthode d'extraction protéique provenant de la peinture modèle.

La méthodologie développée a ensuite été appliquée à des échantillons de l'ordre de la dizaine de microgrammes prélevés sur des peintures de la Renaissance : le triptyque de Benedetto Bonfigli (Pérouse, Italie), *La Vierge et l'Enfant, Saint Jean le Baptiste, Saint Sébastien*, daté du XV^e siècle (*figure 1*), et le tableau de Niccolo di Pietro Gerini, *La Vierge et l'Enfant*, daté du XIV^e siècle. Les échantillons ont été

Tableau I - Protéines identifiées dans les extraits hydrolysés de la peinture modèle, du triptyque de Benedetto Bonfigli et de la peinture de Niccolo di Pietro Gerini par nanoLC nanoESI-Qq-TOF MS/MS.

Protéines identifiées	Séquences	Positions	Temps des rétentions (min)	Ions précurseurs masse/charge	
Peinture modèle à base d'œuf					
Ovotransferrine	TAGWVIPMGLIHR	480-493	47,325	522,28	3+
			48,965	782,92	2+
	SAGWNIPIGTLHR	141-154	45,312	512,28	3+
			45,324	767,92	2+
	KGTEFTVNDLQGK	119-131	41,793	479,58	3+
	FYTVISSLK	680-688	50,533	529,29	2+
	NKADWAK	572-578	51,542	416,71	2+
	AQSDFGVDTK	289-298	38,854	534,25	2+
	YFGYTGALR	540-548	49,023	524,26	2+
Ovalbumine	AFKDEDTQAMPFR	187-199	44,104	519,24	3+
			44,532	778,36	2+
	HIATNAVLFFGR	370-381	50,675	449,24	3+
	GGLEPINFQTAADQAR	127-142	50,826	563,28	3+
			50,952	844,42	2+
	ISQAVHAAHAEINEAGR	323-339	46,432	887,45	2+
		46,298	591,96	3+	
	VYLPR	280-284	32,679	324,19	2+
Vitellogenine II	EDLR	974-977	35,576	532,27	1+
	QEFPK	1337-1341	40,354	324,66	2+
Triptyque de Benedetto Bonfigli					
Ovotransferrine	TDERPASYFAVAVAR	443-457	47,532	551,61	3+
	SAGWNIPIGTLHR	141-154	45,201	512,27	3+
	KDSNVNWNLNK	458-468	30,116	444,55	3+
	AQSDFGVDTK	289-298	37,384	534,25	2+
Ovalbumine	AFKDEDTQAMPFR	187-199	44,015	519,24	3+
	LTEWTSSNVMEER	264-276	45,985	791,35	2+
	VYLPR	280-284	31,547	324,20	2+
Vitellogenine II	AGVR	50-53	35,562	402,28	1+
Lysozyme	FESFNQTQATNR	52-63	41,351	714,82	2+
Peinture de Niccolo di Pietro Gerini					
Ovotransferrine	HTTVNENAPDQK	229-240	38,409	451,88	3+
	GTEFTVNDLQGK	120-131	45,637	654,82	2+
	YFGYTGALR	540-548	47,568	524,26	2+
Ovalbumine	AFKDEDTQAMPFR	187-199	44,513	519,23	3+
	ISQAVHAAHAEINEAGR	323-339	46,436	887,45	2+
Vitellogenine II	EDLR	974-977	35,562	532,27	1+

soumis à l'extraction protéique, à l'hydrolyse enzymatique, puis à l'analyse par nanoLC nanoESI-Qq-TOF MS/MS. Pour exemple, le spectre MS/MS (figure 2) présente les séries d'ions y (y_1^+ à y_8^+ , y_5^{2+} à y_8^{2+}) et b (b_4^+ , b_6^+ à b_{10}^+ , b_8^{2+} à b_{11}^{2+}) permettant l'identification de la séquence TDERPASYFAVAVAR correspondant au peptide 443-457 de l'ovotransferrine (protéine du blanc d'œuf) dans le triptyque. L'analyse a également permis de mettre en évidence trois autres séquences d'ovotransferrine, trois séquences d'ovalbumine et deux séquences appartenant au lysozyme, ces trois protéines étant des protéines du blanc d'œuf

(tableau I). La vitellogenine a également été identifiée par une séquence peptidique (tableau I), cette protéine étant une protéine du jaune d'œuf.

De la même façon, le développement méthodologique a été appliqué à l'étude de l'œuvre de Niccolo di Pietro Gerini. Malgré l'intensité plus faible des spectres obtenus par nanoLC nanoESI-Qq-TOF MS/MS, les séquences identifiées ont permis l'identification de protéines du blanc (ovotransferrine, ovalbumine) et du jaune d'œuf (vitellogenine) (tableau I).

La méthode développée, combinant l'extraction protéique sans hydrolyse, l'hydrolyse enzymatique contrôlée, la nanochromatographie, la spectrométrie de masse et la bioinformatique, a permis pour la première fois l'identification précise des protéines utilisées comme liants à partir d'une écaille de peinture de la Renaissance de quelques microgrammes.

La protéomique appliquée à l'archéologie : étude d'une céramique arctique

L'étude de résidus organiques retrouvés sur les parois des poteries ou incorporés dans la matrice des tessons de céramiques apporte aux archéologues des informations sur les régimes alimentaires des cultures étudiées, ou encore des indices sur la technicité utilisée lors de la fabrication des céramiques. Ainsi, des résidus organiques ont pu être identifiés comme provenant de produits alimentaires (produits laitiers, graisses animales, tissus musculaires, végétaux...), ou servant à la fabrication et au revêtement des céramiques (colles, résines végétales) ou à l'alimentation des lampes à huile (à base d'huile végétale ou de graisse animale). Les cultures maritimes esquimaudes donnent différents usages à la matière organique dans les poteries. Avec un mode de vie essentiellement dépendant des ressources de la mer, les habitants des régions côtières arctiques utilisaient les graisses, tissus musculaires et autres produits dérivés des animaux marins pour leur alimentation, mais aussi comme matériaux de construction, de chauffage et d'éclairage. Ainsi, tissus musculaires et graisses étaient consommés sous forme de bouillons préparés dans les vaiselles en argile, les graisses de phoque ou de baleine servaient à alimenter les lampes en pierre ou en argile, et enfin de la matière organique (sang...) était souvent ajoutée aux dégraissants et colles pour la fabrication des céramiques [16]. De nombreuses variations géographiques ont été relevées par les ethnologues et les archéologues, et l'étude des résidus organiques permet de mieux comprendre les modes de vie et habitudes alimentaires des habitants.

L'analyse des acides gras permet d'obtenir un profil caractéristique de la matière organique utilisée ; l'acide phytanique est par exemple retrouvé spécifiquement dans les échantillons de graisses et de tissus musculaires d'animaux marins [17]. La grande homologie chimique des



Figure 1 - Triptyque de Benedetto Bonfigli *La Vierge et l'Enfant, Saint Jean le Baptiste, Saint Sébastien* (École italienne, XV^e siècle, Musée du Petit Palais, Avignon. © CRRMF.

acides gras n'autorise cependant pas une identification précise et exacte de l'espèce animale d'origine. Pour accéder à cette spécificité d'espèce, l'étude et l'identification des protéines par des techniques d'analyse protéomique apparaît comme la méthode de choix. Nous présentons ici les résultats obtenus sur un tessou de céramique du site archéologique Inupiat de Point Barrow, au nord de l'Alaska.

Des échantillons protéiques de diverses espèces de phoques et de baleines ont été préalablement préparés afin d'en caractériser les profils peptidiques (empreinte peptidique) et organiques (composition en acides gras) des muscles et matières grasses d'origine, ces deux tissus représentant les deux principales sources d'alimentation des populations esquimaudes étudiées. Ce travail préliminaire d'identification est un pré-requis nécessaire à l'étude des échantillons archéologiques.

Le protocole mis au point au laboratoire implique comme précédemment trois étapes préparatoires : l'extraction des protéines en solution acide (acide trifluoroacétique 1 %), leur dénaturation chimique et thermique, et leur hydrolyse par la trypsine. L'analyse des échantillons marins a été effectuée par couplage nanochromatographie liquide (LC Packings) (Colonne PepMap C18) avec un spectromètre de masse de haute précision de mesure : nanoESI-Qh-FT-ICR MS/MS (Apex Qe 9,4 T, Bruker Daltonics). Pour exemple, le spectre MS/MS présenté figure 3 permet par les fragments y (y_4^+ à y_{11}^+ , y_6^{2+} , y_8^{2+} à y_{11}^{2+}) et b (b_3^+ , b_4^+ , b_8^+ à b_{10}^+ , b_{11}^{2+}) d'identifier la séquence VLSPADKTNVK (identification des protéines par le programme MASCOT, banque de données SwissProt) dans l'échantillon de tissus musculaires de phoque commun (*Phoca vitulina*); cette séquence correspond au peptide 1-11 de l'hémoglobine (chaîne α).

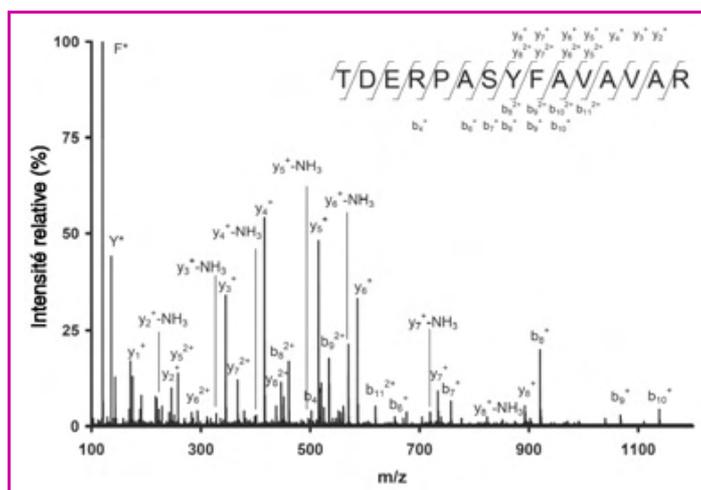


Figure 2 - Spectre MS/MS de l'ion triplement chargé m/z 551,61 provenant de l'extrait hydrolysé du tryptique de Benedetto Bonfigli, sur lequel sont représentés les fragments y et b du peptide 443-457 (TDERPASYFAVAVAR) de l'ovotransferrine.

F* et Y* correspondent respectivement aux ions immonium de la phénylalanine et de la tyrosine.

Les protéines identifiées dans l'extrait de tissus musculaires et grasses de phoque commun et phoque gris sont résumées en annexe sur le site*. La myoglobine et les hémoglobines alpha et bêta, identifiées respectivement par 16, 4 et 2 peptides, sont spécifiques de l'espèce étudiée. Cependant, les informations protéiques de l'espèce *Phoca vitulina* contenues dans les banques de données sont relativement pauvres et la banque de données Swissprot dénombre seulement 22 protéines. Les protéines telles que tropomyosine, troponine, myosine, actine et bêta-enolase ne sont pas répertoriées, que ce soit pour le phoque commun ou pour toute autre espèce de phoque. Cependant, ces protéines sont relativement bien conservées et l'on retrouve certaines séquences peptidiques entières chez de nombreuses espèces de mammifères.

La même méthodologie a été appliquée pour l'étude de fragments d'une poterie arctique provenant du site archéologique Inupiat (figure 4). La céramique constituant le tessou est relativement fragile et très poreuse. Un échantillon

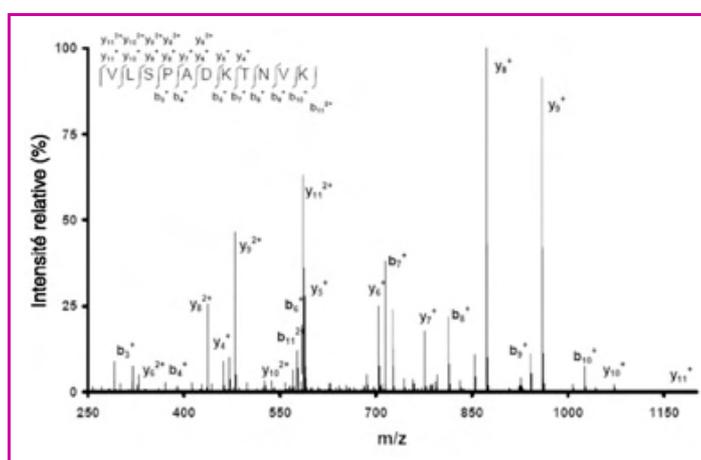


Figure 3 - Spectre MS/MS de l'ion triplement chargé m/z 391,2276 provenant de l'extrait hydrolysé de tissu musculaire de phoque, sur lequel sont représentés les fragments y et b du peptide 1-11 (VLSPADKTNVK) de l'hémoglobine chaîne α .



Figure 4 - Fragments de céramique de Point Barrow (côtés intérieur et extérieur), 1200-1400 apr. J.-C., School Collection, Alaska (Arctic Studies Center, Smithsonian Institution, Washington DC, E.-U.).

de 500 mg a été broyé à l'aide d'un mortier et d'un pilon et les résidus protéiques ont été extraits par une solution d'acide trifluoroacétique 1 %. Suite aux étapes préparatoires de l'échantillon mentionnées précédemment (dénaturation, hydrolyse enzymatique), l'analyse par nanoLC nanoESI-Qh-FT-ICR MS/MS a permis l'identification de quatre peptides doublement chargés de la myoglobine (tableau II) avec une erreur de mesure inférieure au ppm : YKELGFHG à m/z 475,7404 (peptide 147-154), HPAEFGADAQAAMK à m/z 722,3381 (peptide 120-133), SHPETLEKFDKFK à m/z 803,4174 (peptide 36-48) et VETDLAGHGQEVLR à m/z 818,9365 (peptide 18-32). Chaque peptide a ensuite été fragmenté ; pour exemple, le spectre de fragmentation du peptide VETDLAGHGQEVLR est présenté sur la figure 5 qui expose les séries d'ions y_3^+ à y_{13}^+ , y_{15}^+ et b_3^+ à b_{14}^+ . Ces quatre peptides identifiés correspondent à un recouvrement total de 32 % de la séquence de myoglobine du phoque commun (*Phoca vitulina*) et du phoque gris (*Halichoerus grypus*). La myoglobine est une protéine majeure des tissus musculaires permettant le stockage de l'oxygène et sa concentration est très importante dans les muscles des animaux marins. Phoque gris et phoque commun ont 100 % d'homologie sur cette protéine, mais le phoque gris étant une espèce présente uniquement dans l'Atlantique nord, le phoque commun est par conséquent l'espèce identifiée ici. Il est à noter que deux des peptides séquencés sont exclusivement spécifiques des espèces cétacés et pinnipèdes (SHPETLEKFDKFK et YKELGFHG⁽⁵⁾) et permettent par conséquent de conclure la présence de ces espèces marines dans l'échantillon archéologique.

Cette étude représente la première identification par séquençage de protéines à partir d'une poterie archéologique. Ces résultats soulignent et confirment les études archéologiques et ethnologiques qui ont démontré l'importance de la chasse et l'utilisation du phoque commun

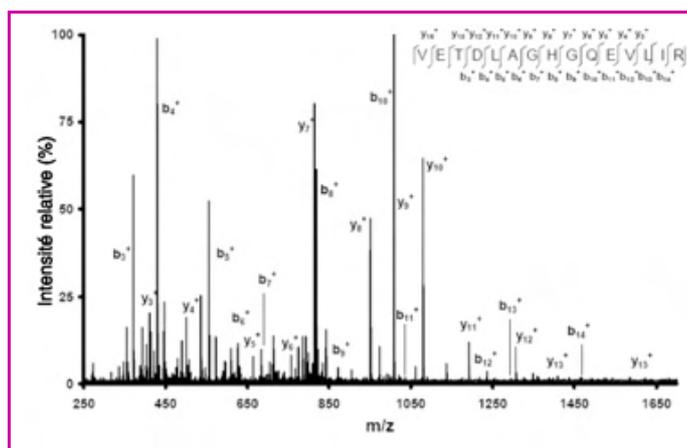


Figure 5 - Spectre MS/MS de l'ion doublement chargé m/z 818,9362 de l'extrait hydrolysé de l'échantillon archéologique sur lequel sont représentés les fragments y et b du peptide VETDLAGHGQEVLR en position 18-32 de la myoglobine.

par les esquimaux Inupiat, s'expliquant par l'abondance de cette espèce dans l'Arctique. Ces résultats indiquent d'autre part que la préservation des tessons de céramique dans le pergélisol⁽⁴⁾ a probablement joué un rôle important dans la conservation des protéines au cours des siècles.

Conclusion

Le développement d'une méthodologie basée sur l'analyse protéomique a permis pour la première fois l'identification très précise de protéines présentes dans des échantillons d'art et d'archéologie.

Malgré la formulation complexe des peintures, leur vieillissement, leurs contacts avec des facteurs dénaturants pendant plusieurs siècles, et tenant compte des très faibles quantités d'échantillons disponibles, les techniques de l'analyse protéomique ont permis d'identifier avec précision, pour la première fois, les protéines présentes dans les liants de peintures anciennes : le blanc et le jaune d'œuf ont ainsi été identifiés dans les liants de deux œuvres de la Renaissance.

Appliquée à l'étude de résidus alimentaires sur une poterie arctique provenant d'un site archéologique Inupiat en Alaska, l'analyse protéomique a également permis d'identifier des peptides de myoglobine spécifiques aux espèces cétacés et pinnipèdes, confirmant les théories des archéologues sur le régime alimentaire des esquimaux Inupiat.

Les potentialités analytiques offertes par l'analyse protéomique permettent maintenant d'ouvrir les champs

Tableau II - Peptides de myoglobine de phoque identifiés dans l'échantillon de poterie arctique par nanoLC nanoESI-hQh-FT-ICR-MS/MS. (a) *Inia geoffrensis*, *Tursiops truncatus*, *Delphinapterus leucas*, *Delphinus delphis*, *Stenella attenuata*, *Phocoenoides dalli dalli*, *Ziphius cavirostris*, *Phocoenoides phocoena*, *Mesoplodon carlhubbsi*, *Orcinus orca*, *Globicephala melaena*, *Indopacetus pacificus*, *Peponocephala electra*, *Mesoplodon stejnegeri* ; (b) *Ochotona curzonia* ; (c) *Loxodonta africana*, *Lepilemur mustelinus* ; (d) *Lycaon pictus*, *Otocyon megalotis*, *Vulpes chama*, *Canis familiaris*.

Protéine identifiée	Séquences	Espèces identifiées					Positions	Temps de rétention (min)	Ions précurseurs Masses/Charges	Erreurs MS / MS/MS		
		Phoque Baikal (<i>Phoca sibirica</i>)	Phoque gris (<i>Halichoerus grypus</i>)	Phoque commun (<i>Phoca vitulina</i>)	Autres espèces marines	Autres espèces						
Myoglobine	SHPETLEKFDKFK	X	X	X	-	-	36-48	30,3	803,417	2+	< 1	< 1
	YKELGFHG	-	X	X	(a)	(b)	147-154	29,6	475,740	2+	< 1	< 1
	HPAEFGADAQAAMK	X	X	X	-	(c)	120-133	30,4	722,338	2+	< 1	< 1
	VETDLAGHGQEVLR	-	X	X	-	(d)	18-32	34,3	818,936	2+	< 1	< 1

d'investigations aux échantillons anciens tels que les textiles afin de connaître leurs origines.

Remerciements

Ce travail a été en partie supporté par une bourse doctorale du Smithsonian Museum Conservation Institute (MCI). Les auteurs remercient en particulier W. Fitzhugh (Arctic Studies Center) et S. Loring (Département Anthropologie du National Museum of Natural History (NMNH), Smithsonian Institution) pour l'obtention des échantillons de céramiques arctiques, ainsi que E. Martin (Laboratoire de Recherche des Musées de France, Musée du Louvre, Paris) pour la fourniture des écailles de peinture de la Renaissance.

Notes et références

- * **Annexe** : le document complémentaire à cet article est en téléchargement libre (format pdf) sur le site www.lactualitechimique.org, page liée à l'article.
- [1] *Ceillette* : pavot cultivé pour ses graines dont on extrait une huile comestible.
 - [2] *Feuil* : pellicule mince résultant de l'application sur un support d'une ou de plusieurs couches de peinture, de vernis, d'enduit ou d'une préparation similaire.
 - [3] <http://prospector.ucsf.edu>
 - [4] *Pergélisol*, ou permafrost en anglais, désigne un sous-sol gelé en permanence. Il est continu dans l'Arctique et peut atteindre plusieurs centaines de mètres.
 - [5] Excepté le Pika (*Ochotona curzonia*).
 - [1] Tokarski C., Cren-Olive C., Rolando C., Martin E., *Molecular Biology and Cultural Heritage*, C. Saiz-Jimenez (ed), A.A. Balkema Publishers, Exton, PA, **2003**, p. 119.
 - [2] Cren-Olive C., Martin E., Rolando C., Vieillescazes C., Microcharacterization of proteic dye-bindings in paint media using specific coloration by Naphtol Blue Black, *Proceedings of the 6th International conferences on non-destructive testing and microanalysis for the diagnostics and conservation*, **1999**, p. 1193.
 - [3] Keck S., Peters T., Identification of protein-containing paint media by quantitative amino acid analysis, *Stud. Conserv.*, **1969**, *14*, p. 75.
 - [4] Halpine S.M., HPLC applications in art conservation, *Chromatogr. Sci. Ser.*, **1998**, *78*, p. 903.
 - [5] Aruga R., Mirti P., Casoli A., Palla G., Classification of ancient proteinaceous painting media by the joint use of pattern recognition and factor analysis on GC/MS data, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **1999**, *365*, p. 559.
 - [6] Low M.J.D., Baer N.S., Application of infrared Fourier transform spectroscopy to problems in conservation. I. General principles, *Stud. Conserv.*, **1977**, *22*, p. 116.

- [7] Vandenaabee P., Raman spectroscopy in art and archaeology, *J. Raman Spectrosc.*, **2004**, *35*, p. 607.
- [8] Downs E.F., Lowenstein J.M., Identification of archaeological blood proteins: a cautionary note, *J. Archeol. Sci.*, **1995**, *22*, p. 11.
- [9] Hyland D.C., Tersak J.M., Adovasio J.M., Siegel M.I., Identification of the species of origin of residual blood on Lithic material, *Am. Antiquity*, **1990**, *55*, p. 104.
- [10] Craig O.E., Collins M.J., The removal of protein from mineral surfaces: implications for residue analysis of archaeological materials, *J. Archeol. Sci.*, **2002**, *29*, p. 1077.
- [11] Evershed R.P., Tuross N., Proteinaceous material from potsherds and associated soils, *J. Archeol. Sci.*, **1996**, *23*, p. 429.
- [12] Leach J.D., A brief comment on the immunological identification of plant residues on prehistoric stone tools and ceramics: results of a blind test, *J. Archeol. Sci.*, **1998**, *25*, p. 171.
- [13] Craig O., Mulville J., Pearson M.P., Sokol R., Gelsthorpe K., Stacey R., Collins M., Detecting milk proteins in ancient pots, *Nature*, **2000**, *408*, p. 312.
- [14] Tokarski C., Cren-Olive C., Martin E., Rolando C., Proteomics approach for binding media studies in art painting, *Proceedings of the 7th International conferences on non-destructive testing and microanalysis for the diagnostics and conservation of the cultural and environmental heritage*, **2002**.
- [15] Tokarski C., Martin E., Rolando C., Cren-Olive C., Identification of proteins in Renaissance paintings by proteomics, *Anal. Chem.*, **2006**, *78*, p. 1494.
- [16] Spencer R.F., *Smithsonian Institution Bureau of American Ethnology*, Press S.I. (ed), Washington DC, **1959**, *171*, p. 471.
- [17] Solazzo C., Erhardt D., Analysis of lipid residues in archaeological artifacts: marine mammal oil and cooking practices in the Arctic, Theory and practice of archaeological residue analysis, *British Archaeological Reports International Series 1650*, H. Barnard, J.W. Eerkens (eds), Archaeopress, Oxford, **2007**, p. 161-178.



C. Solazzo

Caroline Solazzo, doctorante au Laboratoire de chimie organique et macromoléculaire de Lille (LCOM)* durant la rédaction de cet article, est actuellement post-doctorante au laboratoire BioArch, Université de York.

Christian Rolando est directeur de recherche au CNRS et **Caroline Tokarski** (auteur correspondant) est maître de conférences au LCOM*.

* Laboratoire de chimie organique et macromoléculaire, UMR CNRS 8009, IFR 147, Protéomique, modifications post-traductionnelles et glycobiochimie, Université des Sciences et Technologies de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex.
Courriels : solazzo.c@gmail.com, Christian.Rolando@univ-lille1.fr, Caroline.Tokarski@univ-lille1.fr



EDP Sciences récompensée

par le Prix 2008 de



Depuis 2001, les auteurs et les ouvrages qui rendent la science accessible au plus grand nombre sont reconnus à travers les prix "La science se livre". Ces récompenses uniques en France ont pour ambition d'accroître la diffusion des connaissances scientifiques auprès du grand public. **Le lauréat 2008, dans la catégorie Adultes, est :**



Comment reconstituer la Préhistoire ?

Romain Pigeaud

Comment faire parler les grottes et les silex ?

Les archéologues « officiels », ceux qui étudient les pyramides et les monuments romains bien visibles, sont écoutés avec respect. Les préhistoriens, eux, n'ont que quelques morceaux de métal rouillé ou des bouts d'os et de pierre à montrer... Et pourtant, ils parviennent à reconstituer notre lointain passé. Il ne s'agit pas de sorcellerie, d'imagination exaltée ou d'une œuvre de faussaire mais d'un véritable travail scientifique.

Comment reconstituer la Préhistoire ? montre combien il est difficile de faire parler les archives du sol. L'ouvrage détaille les trois niveaux de recherche : la fouille, l'analyse et l'interprétation. Il présente les techniques, de plus en plus sophistiquées, et les garde-fous propres à chaque niveau. Car la Préhistoire, cette jeune science pluridisciplinaire, a l'avenir devant elle, tant la soif de comprendre notre passé est le corollaire de notre besoin de modernité. Le préhistorien ne travaille pas pour lui, mais pour les générations futures. Bénéficiant des techniques et matériels modernes des autres disciplines scientifiques, il peut aujourd'hui mieux exploiter les formidables ressources du passé, que nous sommes loin d'avoir épuisées.

La Préhistoire n'est donc pas la science du passé, c'est la science de l'expérience du passé. *Comment reconstituer la Préhistoire ?* décrit le quotidien du préhistorien, son travail, ses déceptions, ses doutes. Une belle rencontre entre les mondes d'hier, d'aujourd'hui, et de demain.

www.edpsciences.org

- 2007 • Collection Bulles de Sciences • ISBN : 978-2-86883-921-3
- 192 pages illustrées • Prix Membres SFC : 11,20 € TTC (au lieu de 16 € TTC)

Les composés organiques volatils émis par des matériaux du patrimoine culturel

Agnès Lattuati-Derieux et Martine Regert

Résumé Les composés organiques volatils (COV) sont des composés émis par certains matériaux à température ambiante. Cet article décrit l'élaboration et l'optimisation d'une procédure analytique de micro-extraction sur phase solide (SPME) couplée à la chromatographie en phase gazeuse et à la spectrométrie de masse (CPG/SM) pour l'analyse de COV émis par des matériaux du patrimoine culturel tels que des boîtes de conservation, des livres anciens et du brai de bouleau, une substance naturelle potentiellement conservée en contexte archéologique. L'utilisation de cette procédure innovante a permis d'identifier de nombreux COV et d'évaluer leurs éventuels effets dégradants sur les collections, et a ouvert des perspectives intéressantes pour l'identification non destructive des matériaux organiques du patrimoine.

Mots-clés COV, analyse SPME-CPG/SM, boîtes de conservation, livres anciens, brai de bouleau.

Abstract Volatile organic compounds emitted by materials related to cultural heritage

Volatile organic compounds (VOCs) are molecular constituents emitted from materials at ambient temperature. This article reports on the elaboration of an optimized analytical methodology based on solid-phase microextraction (SPME) coupled with gas chromatography/mass spectrometry. This methodology was applied to the analysis of VOCs emitted from materials related to cultural heritage: conservation boxes, old books and birch bark tar, a natural substance often encountered in archaeological context. The use of this new procedure allowed to characterize numerous VOCs, and evaluate their potential degradation to the collections. New perspectives for the non-destructive identification of heritage organic materials are also considered.

Keywords VOCs, SPME-GC/MS analysis, conservation boxes, old books, birch bark tar.

Que sont les composés organiques volatils ?

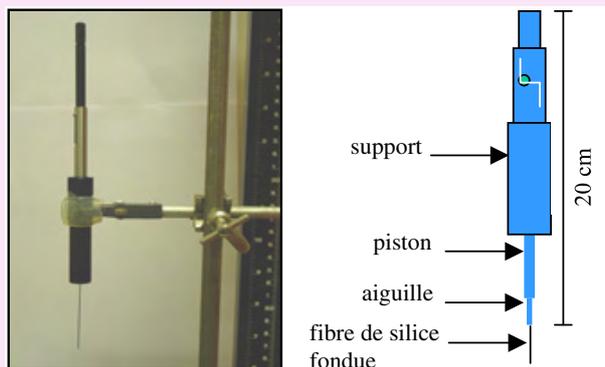
Les composés organiques volatils ou COV se définissent comme des composés appartenant à différentes familles chimiques dont le point d'ébullition est relativement bas. De ce fait, à température ambiante, ils ont tendance à s'échapper rapidement des matériaux qui les contiennent et à se répandre dans l'air sous forme de gaz. Les principales classes de COV correspondent à des hydrocarbures aromatiques monocycliques, des hydrocarbures (alcanes, alcènes et cycloalcènes), des alcools, et des composés carbonylés et carboxylés (aldéhydes, cétones et acides). Certains d'entre eux sont pratiquement inoffensifs alors que d'autres peuvent présenter des effets mutagènes et cancérigènes.

Les COV sont d'origine anthropique ou naturelle (émissions par les plantes). Les sources anthropiques correspondent à l'ensemble des procédés qui impliquent la manipulation et la production d'hydrocarbures. Les COV sont également présents à l'intérieur des bâtiments où ils sont dégagés par des matériaux de construction (mousses isolantes, peintures, moquettes, mobilier vernis, parquets, agglomérés, contreplaqués, etc.) pendant plusieurs mois, voire quelques années. Les bombes aérosols, les colles et les produits de nettoyage constituent des sources

ponctuelles. Leur utilisation conduit à une émission instantanée de COV dans l'atmosphère.

Les techniques analytiques associées à la caractérisation des COV

L'extraction des composés organiques d'une matrice d'échantillon emploie en général des méthodes de « purge and trap » (PT) ou d'espace de tête pour concentrer les volatils, ainsi que des méthodes d'extraction liquide/liquide, en phase solide (SPE) ou par fluide supercritique pour les semi-volatils et les non volatils. Ces méthodes performantes présentent divers inconvénients comme des coûts élevés et des durées de préparation excessives. La micro-extraction sur phase solide (SPME) [1], méthode d'extraction et de préconcentration des produits volatils récemment élaborée, élimine la plupart des problèmes d'extraction des composés organiques [2]. De plus, cette technique initialement développée pour l'analyse des polluants organiques volatils et semi-volatils présents dans les eaux polluées ne nécessite aucun solvant ou appareil. Elle permet de concentrer les composés volatils et non volatils, à partir d'échantillon liquide ou gazeux, pour ensuite autoriser leur analyse par des méthodes analytiques séparatives et des méthodes de caractérisation structurale telles que la chromatographie en phase gazeuse (CPG), la CPG couplée à la spectrométrie de

Encadré 1**La fibre de SPME
et ses différents éléments constitutifs**

Une fibre de SPME peut être réutilisée jusqu'à une centaine de fois suivant l'application et le soin qui lui est apporté. Pour la réutiliser, il suffit de la conditionner à l'aide d'un solvant ou par chauffage avant et après chaque analyse. Actuellement, il existe environ une trentaine de types d'enrobage qui possèdent des affinités plus spécifiques avec certaines familles de composés organiques. Il convient de choisir un type d'enrobage en fonction de la masse moléculaire et de la polarité des composés que l'on souhaite piéger. La fibre est fixée sur un piston en acier protégé par une aiguille. L'ensemble est protégé et maintenu grâce à un support. Celui-ci permet de contrôler l'exposition de la fibre lors de l'adsorption et de la désorption des composés. Il est réutilisable indéfiniment et accepte l'ensemble des fibres disponibles.

masse (CPG/SM) et la chromatographie liquide haute performance (CLHP).

La SPME-CPG/SM s'est largement développée ces dernières années [3] et a conduit à la détermination d'une vaste gamme de composés organiques volatils issus d'une grande variété de matrices [4]. Aussi, il nous est apparu que cette procédure analytique pourrait permettre d'identifier les produits volatils émis par les matériaux du domaine patrimonial et de mieux évaluer leurs éventuels effets dégradants sur les collections. Elle pourrait également rendre possible la caractérisation, de manière non destructive, de matériaux organiques du patrimoine culturel, et donc permettre de s'affranchir ou de minimiser la prise d'échantillon destructive sur des objets possédant une haute valeur historique.

La technique d'extraction de SPME repose sur l'adsorption des composés volatils émis par le matériau liquide ou solide dont on veut analyser les émissions, sur une fibre de silice fondue enrobée d'un matériau polymère parfois mélangé avec un adsorbant solide (*encadré 1*).

L'extraction d'un échantillon liquide est réalisée soit par immersion de la fibre, soit en mode espace de tête ou « headspace » (HS-SPME). Les composés volatils d'un échantillon solide sont exclusivement extraits en mode espace de tête. Le processus de HS-SPME-CPG/SM comporte deux étapes principales, représentées dans l'*encadré 2*.

Application de la SPME-CPG/SM à des matériaux du patrimoine culturel

Les travaux de recherche menés ont porté principalement sur la mise en place d'une procédure

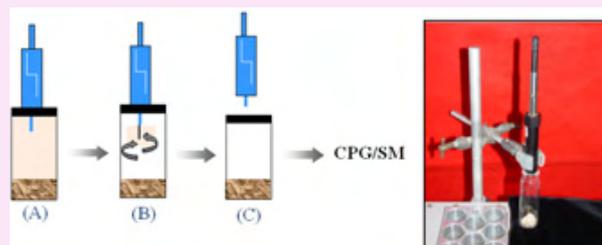
optimisée de SPME-CPG/SM pour l'identification précise des composés volatils émis par des boîtes de conservation, des livres anciens et une substance naturelle potentiellement conservée en contexte archéologique, le brai de bouleau. Les différentes finalités de ces trois applications et les principaux résultats obtenus sont successivement présentés ci-après.

Deux méthodes d'extraction différentes ont été utilisées pour piéger et analyser les COV émis par les trois matériaux retenus : l'extraction en mode espace de tête précédemment présentée et l'extraction appelée extraction en mode contact (contact-SPME), méthode qui peut être totalement non destructive et qui a été spécifiquement élaborée pour les recherches menées. Dans cette légère variante de la HS-SPME, la fibre est placée en contact direct avec le matériau dont on veut analyser les émissions. Cependant, quelle que soit la méthode d'extraction utilisée et pour un même matériau étudié, les COV extraits ont été séparés et caractérisés par CPG/SM, selon des conditions analytiques identiques.

Pour chacune des trois applications, les principaux paramètres possédant une influence sur la distribution qualitative des COV ont été testés. Ces paramètres, ainsi que les spécificités des deux méthodes d'extraction utilisées, sont brièvement énoncés dans le *tableau 1*. Les descriptions techniques théoriques fournies pour les cinq fibres testées et comparées pour leur capacité à piéger les COV des échantillons étudiés sont fournies dans l'*encadré 3*.

Matériaux de conservation : des boîtes de conservation

Le monde du patrimoine culturel a pris conscience que les différents matériaux utilisés pour la conservation et l'exposition des œuvres libèrent des produits volatils qui

Encadré 2**Les deux étapes d'extraction
en mode espace de tête d'un échantillon solide**

• *Première étape : l'extraction en mode espace de tête de l'échantillon*

La fibre rétractée, l'aiguille est passée à travers le septum du flacon contenant l'échantillon (A). Le piston est ensuite descendu afin d'exposer la fibre à l'échantillon en la positionnant quelques centimètres au-dessus de l'échantillon, *i.e.* dans son espace de tête (B). L'ensemble peut être placé dans un bloc chauffant programmé à la température désirée et pour un temps d'extraction défini. Puis à l'issue de l'extraction, la fibre est rétractée dans l'aiguille et l'aiguille est retirée du flacon (C).

• *Seconde étape : la désorption et l'analyse par CPG/SM des composés extraits*

L'aiguille sur laquelle sont concentrés les volatils est directement insérée dans l'injecteur chauffé du chromatographe et les composés adsorbés sont thermiquement désorbés, séparés par chromatographie gazeuse et caractérisés par spectrométrie de masse.

Tableau I - Paramètres et spécificités des deux méthodes d'extraction utilisées.

HS-SPME	Contact-SPME
Paramètres	
Nature de la fibre Température et temps d'extraction Température de désorption	Nature de la fibre Temps d'extraction Température de désorption
Spécificités	
Les échantillons peuvent être chauffés afin de favoriser l'émission des composés volatils. Selon le mode d'introduction de l'échantillon dans le flacon, cet échantillonnage peut-être destructif ou non destructif	Les extractions sont réalisées à température ambiante et sont totalement non destructives

peuvent contribuer de façon majeure à la détérioration des œuvres. En effet, des travaux récents ont montré que le contrôle des émissions de produits organiques volatils dans l'environnement propre des biens culturels – atmosphères des musées, des bibliothèques ou des réserves et différents lieux de stockage – s'avère indispensable à une meilleure conservation des objets du patrimoine [4]. Ainsi, il semble fort probable que certaines boîtes de conservation utilisées pour le conditionnement et le stockage des objets d'art libèrent des COV potentiellement nuisibles. Les compositions de ces émissions étant actuellement très peu connues, il nous apparaissait donc nécessaire d'acquérir une bonne connaissance des produits libérés par les matériaux placés dans l'environnement proche des collections afin de prévenir toute altération des œuvres.

Les boîtes retenues sont constituées de différents matériaux lignocellulosiques de type cartons ou de matériaux synthétiques. Elles peuvent correspondre à des boîtes de haute qualité de conservation (présentées comme possédant une parfaite innocuité par rapport aux objets avec lesquels elles sont mises en contact) ou de qualité de conservation ordinaire. Dans tous les cas, elles sont fréquemment utilisées par les professionnels de la conservation-restauration pour le stockage et l'archivage des objets d'art. Elles sont utilisées pour l'archivage de documents graphiques (estampes, livres et revues), photographiques (plaques de verre, négatifs, diapositives et microfilms), en rouleau (plans, cartes et affiches)...

Encadré 3

Les fibres utilisées

Caractéristiques techniques théoriques définies par le fournisseur pour les cinq fibres (en bleu) testées :

- Une fibre mixte constituée de divinylbenzène-carboxen/polydiméthylsiloxane, **50-30 µm DVB-CAR/PDMS**, permettant de piéger les composés volatils et semi-volatils, les composés odoriférants et les flavonoïdes de 40 à 275 uma*.
- Une fibre apolaire enrobée de polydiméthylsiloxane, **100 µm PDMS**, autorisant l'extraction des composés volatils dont la gamme de masse s'étend de 60 à 275 uma.
- Une fibre carbowax-divinylbenzène, **70 µm CW-DVB**, pour les alcools et les composés polaires allant de 40 à 275 uma.
- Une fibre bipolaire enrobée de carboxen/polydiméthylsiloxane, **75 µm CAR/PDMS**, pour les composés gazeux et de bas poids moléculaire dont la gamme de masse s'étend de 30 à 225 uma.
- Une fibre polaire constituée de polyacrylate, **85 µm PA**, pour les composés polaires semi-volatils de 80 à 300 uma.

* uma : unité de masse atomique.

Dans un premier temps, il nous importait de vérifier que la HS-SPME pouvait être utilisée pour piéger et caractériser la composition des émissions des boîtes. Plusieurs conditions d'extraction en mode espace de tête (cinq fibres ainsi que différentes températures et durées d'extraction) ont été testées afin d'évaluer l'influence de ces paramètres sur l'efficacité d'extraction des COV. La nature de la fibre de SPME apparaît comme un des paramètres essentiels du processus d'extraction. En effet, pour une même boîte, les empreintes chromatographiques obtenues sont extrêmement complexes et différentes selon la nature de la fibre utilisée. L'ensemble des analyses réalisées lors de cette recherche a montré qu'une caractérisation précise et une appréhension aussi exhaustive que possible des COV d'une boîte reposent sur la complémentarité des informations analytiques recueillies avec différentes fibres.

Dans une seconde étape, il apparaissait important de développer une méthode d'extraction permettant de piéger les COV présents dans l'atmosphère d'une boîte afin d'identifier les composés avec lesquels des documents archivés pouvaient être mis en contact. C'est la raison pour laquelle nous avons défini la méthode d'extraction en mode contact. La fibre de SPME est alors placée directement dans la boîte de conservation considérée pour une durée définie (figure 1). L'influence de la durée d'extraction sur l'efficacité de celle-ci, qui correspond au paramètre d'extraction le plus important, a été étudiée et différentes durées ont été testées (1 heure, 1, 15, 30 et 45 jours). L'extension de la durée entraîne une augmentation notable de l'abondance des COV extraits. Ainsi par exemple, dans le cas d'une boîte synthétique en polypropylène alvéolaire, il est apparu que la quantité relative d'acides carboxyliques, composés pouvant posséder une forte action dégradante sur certains objets d'art, augmente avec la durée d'extraction (figure 2). Au-delà de 30 jours, les empreintes chromatographiques obtenues sont très comparables. Il serait bien évidemment précipité de conclure que la quantité de COV émis n'augmente plus ; ce résultat tend plutôt à montrer que la fibre de SPME a atteint sa limite de capacité d'adsorption.

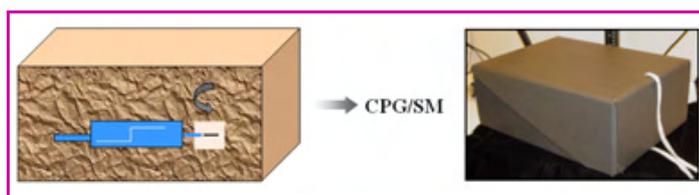


Figure 1 - Extraction en mode contact d'une boîte d'archives.

Documents graphiques : des livres anciens

Les livres subissent une dégradation lors de leur vieillissement naturel qui est principalement due à une hydrolyse acide et à une oxydation de la cellulose et des autres polymères constitutifs du papier susceptibles d'être associés, les hémicelluloses et les lignines [6]. Les composés issus de la dégradation de la pâte à papier correspondent majoritairement à de petites molécules volatiles ou semi-volatiles telles que des acides carboxyliques, des aldéhydes furaniques et des dérivés phénoliques [7]. Actuellement, pour évaluer l'état de détérioration d'un livre, les analyses les plus couramment réalisées telles que les mesures du pH [8] ou du degré de polymérisation (DP) par chromatographie d'exclusion

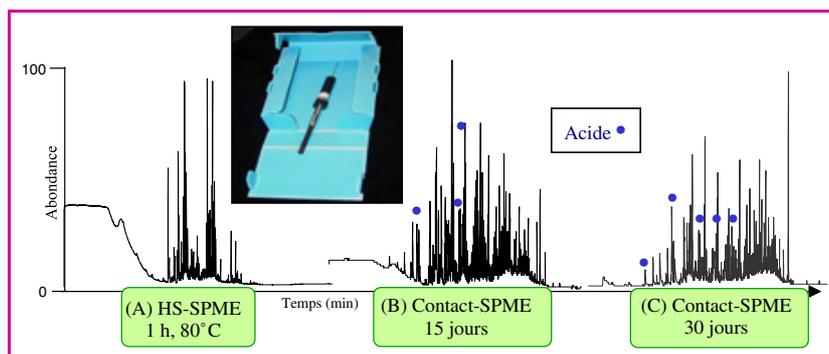


Figure 2 - Chromatogrammes des COV de la boîte d'archives en polypropylène alvéolaire obtenus après extraction avec une fibre CAR/PDMS.

(A) en mode espace de tête (durée d'extraction : 1 h ; température d'extraction : 80 °C) ; (B) en mode contact (15 jours, 23 °C) ; (C) en mode contact (30 jours, 23 °C).

stérique [9] nécessitent une prise d'échantillon et ne sont donc pas toujours adaptées à la réalité du terrain. De même, l'identification des produits de dégradation lignocellulosique repose essentiellement sur des techniques analytiques micro-destructives [10]. Ces investigations scientifiques, si elles sont largement éprouvées et utilisées, ne peuvent pas être appliquées à l'ensemble des collections patrimoniales graphiques. Il importe en effet de considérer que certains documents possèdent une valeur historique qui n'autorise pas la prise d'échantillon. Dans la mesure où il est largement reconnu que les livres anciens émettent des odeurs caractéristiques [11], il nous est apparu extrêmement prometteur d'utiliser la SPME-CPG/SM pour évaluer l'état de dégradation d'un document graphique. Une telle approche non destructive correspond à un objectif majeur de la conservation-restauration et permettrait de répondre aux interrogations des responsables des collections graphiques sur l'état de leurs documents. Notre recherche visait tout d'abord à offrir une caractérisation qualitative précise des COV émis par des livres anciens, puis à évaluer le rôle de certains produits volatils identifiés comme potentiels « marqueurs » de dégradation de la pâte à papier.

Le livre étudié, daté de 1931, a été spécifiquement choisi pour ses caractéristiques physico-chimiques et son état de dégradation. Il est constitué d'un papier de pâte mécanique (pâte composée d'un mélange de cellulose, d'hémicelluloses et de lignines) imprimée, et il possède un pH d'extrait aqueux à froid acide de 3,6.

Le potentiel de la HS-SPME pour piéger les COV émis par ce livre a d'abord été vérifié. Puis, une méthodologie de SPME en mode contact non destructive basée sur l'insertion de la fibre entre deux pages d'un livre gardé fermé (figure 3) a été appliquée. Différents paramètres tels que la nature de la fibre et la durée d'extraction ont été optimisés. La figure 3 présente le chromatogramme des COV extraits du livre considéré avec les conditions optimales définies (une fibre DVB-CAR/PDMS et une durée d'extraction de 15 jours). L'extraction ainsi réalisée a permis la mise en évidence et l'identification de plus de 50 COV (tableau II) [12]. Parmi les nombreux volatils détectés, trois composés – le

furfural, le 5-méthylfurfural et la vanilline – (figure 4) présentent un intérêt majeur car ils sont considérés comme des produits de dégradation de la cellulose, des hémicelluloses et des lignines [13-14]. La mesure de leurs abondances relatives nous a ensuite permis de suivre, par SPME-CPG/SM, leur évolution dans des papiers vieillis selon différents protocoles de vieillissements accélérés réalisés en chaleur humide (90 °C ± 2 °C et 100 % d'humidité relative, HR) et en chaleur sèche (90 °C ± 2 °C et HR non contrôlée). Ces conditions thermohygrométriques ont été choisies en accord avec celles définies par les normes ISO5630-1, 2, 3 et 4 relatives aux vieillissements artificiels des papiers. Leur rôle comme « marqueurs » de dégradation a été validé [15]. Ces composés ont été

ensuite systématiquement recherchés sur une large gamme de livres dont les dates d'édition s'étendent sur plus de deux siècles et présentant des natures de pâtes à papier différentes, ainsi que des états de dégradation divers. Les données analytiques obtenues s'accordent avec les compositions chimiques des pâtes à papier et valident les informations recueillies à partir des vieillissements accélérés.

Substance naturelle potentiellement conservée en contexte archéologique : le brai de bouleau

On retrouve en contexte archéologique et dans les collections muséales un certain nombre de vestiges témoignant de l'exploitation des substances naturelles dont certaines sont encore odoriférantes. Si certains matériaux organiques peuvent être conservés depuis le Paléolithique (bitume en Syrie et brai de bouleau en Allemagne par exemple), les témoins de l'exploitation des substances naturelles se multiplient surtout à partir du Néolithique, période à partir de laquelle l'Homme se sédentarise, pratique

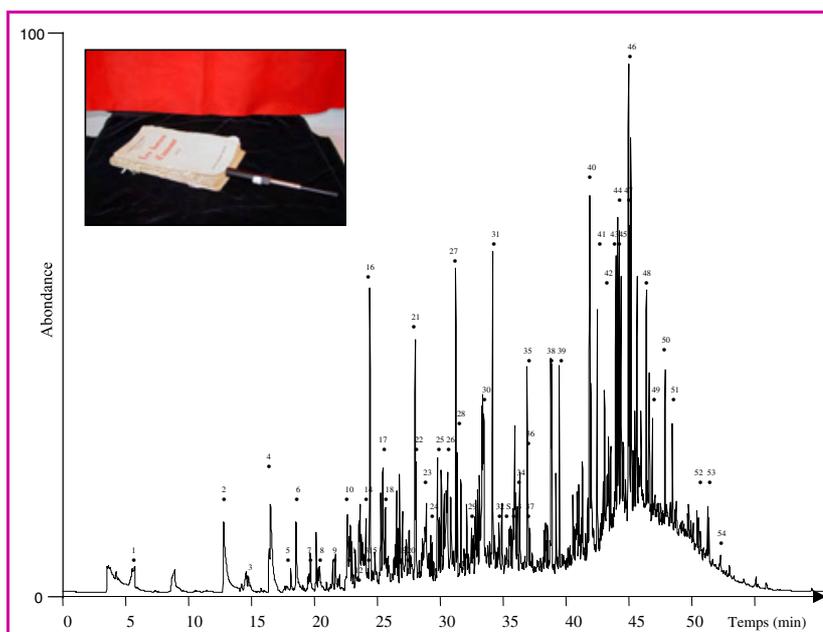


Figure 3 - Chromatogramme des COV du livre considéré obtenu après extraction en mode contact avec une fibre DVB-CAR/PDMS.

Durée d'extraction : 15 jours ; température d'extraction : 23 °C. Les composés identifiés sont listés dans le tableau II.

Tableau II - Composés volatils obtenus après extraction en mode contact du livre considéré.

Fibre DVB-CAR/PDMS ; durée d'extraction : 15 jours ; température d'extraction : 23 °C. Ces composés ont été caractérisés par CPG/SM.

N° du pic	Identification structurale	N° du pic	Identification structurale	N° du pic	Identification structurale
1	Acide acétique	18	Butylcyclohexane	35	Tétradécane
2	Toluène	19	Acétophénone	36	Vanilline
3	Acide butanoïque	20	Acide heptanoïque	37	Dodécanal
4	Furfural	21	Undécane	38	1-Dodécanol
5	Éthylbenzène	22	Nonanal	39	Pentadécane
6	Xylène	23	Acide 2-éthyl hexanoïque	40	Hexadécane
7	Acide pentanoïque	24	Pentylcyclohexane	41	Dodécanoïque acide, 1-méthyléthyl ester
8	Heptanal	25	Décaméthylcyclopentasiloxane	42-43	Dérivé naphthalène
9	Propylcyclohexane	26	Acide octanoïque	44	Heptadécane
10	Benzaldéhyde	27	Dodécane	45-47	Dérivé naphthalène
11	Triméthylbenzène	28	Décanal	48	Octadécane
12	5-méthylfurfural	29	Hexylcyclohexane	49	Acide tétradécanoïque, 1-méthyléthyl ester
13	Phénol	30	Acide nonanoïque	50	Acide phtalique, dibutyl ester
14	Acide hexanoïque	31	Tridécane	51	Nonadécane
15	Octanal	32	Undécane	52-53	Dérivé phénanthrène
16	Décane	33	Heptylcyclohexane	54	Eicosane
17	2-Éthyl 1-hexanol	34	Acide décanoïque		

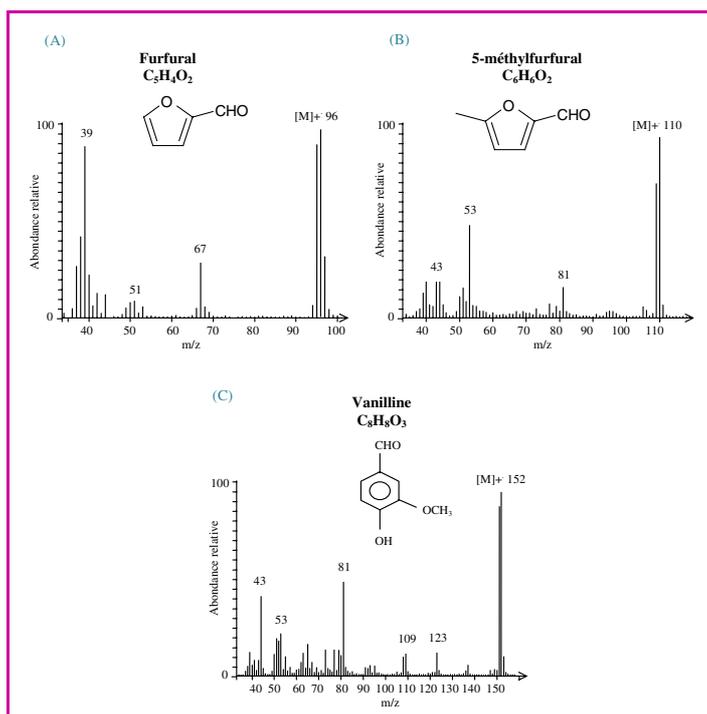


Figure 4 - Formules chimiques et spectres de masse des composés « marqueurs » identifiés : (A) furfural ; (B) 5-méthylfurfural ; (C) vanilline.

l'élevage et l'agriculture et produit les premiers récipients en céramique. La conservation de la matière organique est alors favorisée, soit parce qu'elle est piégée dans les parois poreuses des céramiques, soit parce que certains villages sont installés sur les bords de lac. Ces sites lacustres, pour lesquels les archéomatériaux sont conservés au sein d'une matrice gorgée d'eau, présentent des conditions anaérobies particulièrement favorables à la conservation des matériaux

organiques. Jusqu'à présent, la caractérisation de ces matériaux organiques amorphes exploités au cours des temps préhistoriques reposait essentiellement sur des analyses destructives de la fraction soluble des échantillons par CPG/SM [16-17]. Or, de même que cela a été observé par d'autres auteurs, nous nous sommes récemment aperçus que certains échantillons archéologiques émettaient encore des odeurs après des millénaires d'enfouissement.

Cette émission de composés volatils était intéressante à double titre : d'une part parce qu'elle pouvait permettre de caractériser les matériaux de façon non destructive en raison de l'émission potentielle de biomarqueurs diagnostiques d'une origine naturelle, et d'autre part, parce que certains composés volatils émis pouvaient être nocifs lors du stockage ou de la présentation des vestiges dans des vitrines de musée.

Avant de rechercher les composés organiques volatils sur des matériaux archéologiques, il était important d'évaluer le potentiel de la méthode de SPME-CPG/SM sur des matériaux actuels de référence potentiellement conservés en contexte archéologique. Le brai de bouleau étant un adhésif très répandu pendant la préhistoire puis les périodes historiques et présentant un fort caractère odoriférant, nous avons cherché à caractériser les COV émis par ce matériau à partir de deux échantillons liquide et solide fabriqués expérimentalement (figure 5).

Plusieurs conditions d'extraction ont été testées : deux fibres différentes ainsi que différentes températures et durées d'extraction. Des conditions optimales ont été définies et appliquées sur les brais qui se sont révélés particulièrement riches en COV [18]. Sur la figure 5 qui présente le chromatogramme des COV extraits du brai liquide, les spectres de masse tendent à montrer que les constituants élués sur le chromatogramme peuvent être séparés en deux groupes :

- les composés élués avant 34 minutes, dont certains ont pour formule brute $C_7H_8O_2$, appartiennent à la famille des

phénols ou des furanes, marqueurs respectivement des lignines et de la cellulose présents dans l'écorce qui a servi à fabriquer le brai ;

- les composés élués au-delà de 34 minutes sont caractérisés par des pics moléculaires à m/z 202 ou 204. La majorité des composés de masse molaire 204 ont une formule brute $C_{15}H_{24}$ et appartiennent à la famille des sesquiterpènes. Ils représentent des biomarqueurs potentiels qui pourraient être utilisés par la suite pour distinguer le brai de bouleau d'autres matériaux.

Pour conclure

Il a été possible, pour la première fois, de développer une méthodologie analytique de SPME-CPG/SM permettant de piéger et d'identifier de manière qualitative les COV émis par des matériaux du patrimoine.

Pour les matériaux de conservation, la méthode définie a permis de simuler au mieux les conditions réelles d'archivage d'objets et de préciser la nature des composés volatils présents dans leur environnement proche. De plus, des composés spécifiques à chacun des matériaux de conservation étudiés ont pu être mis en évidence. Il a ainsi été montré que les boîtes en matériau lignocellulosique et en matière synthétique n'émettent pas le même type de composés ; elles ne présentent donc pas la même éventuelle nocivité vis-à-vis des objets archivés. La SPME contribue à étayer nos connaissances sur les émissions des boîtes d'archive fréquemment utilisées et permet donc de mieux informer les responsables de collections sur le choix des matériaux de conservation à utiliser.

En ce qui concerne les livres anciens, il a été possible de caractériser les nombreux composés organiques volatils émis et de mettre en évidence des marqueurs moléculaires directement liés à leurs états de dégradation. Ces résultats ouvrent des perspectives intéressantes d'approches non destructives pour suivre l'état de dégradation d'un livre. Désormais, il importe donc de vérifier si cette méthodologie permettrait de relier la quantité de « marqueurs » extraits d'un livre à son état de détérioration intrinsèque.

Enfin, les COV émis par des échantillons de brai de bouleau de référence ont été extraits et identifiés. La caractérisation de différents constituants phénoliques ou

sesquiterpéniques ouvre la voie à l'identification non invasive de substances naturelles issues de contextes archéologiques variés. Cette recherche sera par la suite à développer directement *in situ* sur des sites archéologiques afin de capturer les composés volatils émis dès la découverte des adhésifs odoriférants.

Références

- [1] Brevet US n°5 691 206. Brevet Européen #0523092. Technologie sous licence exclusive Supelco.
- [2] Belardi R.G., Pawliszyn J., *Water pollut. Res. J. Can.*, **1989**, *24*, p. 179.
- [3] Pawliszyn J., *Solid Phase Microextraction, Theory and Practice*, Wiley-VCH, New York, **1997**.
- [4] Pawliszyn J., *Applications of Solid Phase Microextraction*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, J. Pawliszyn (ed), **1999**.
- [5] Ryhl-Svendsen M., Glastrup J., *Atmospheric Environment*, **2002**, *36*, p. 3909.
- [6] Erhardt D., Tumosa C.S., Mecklenburg M.F., Chemical and physical changes in naturally and accelerated aged cellulose, *American Chemical Society symposium series 779, Historic textiles, papers and polymers in Museums*, J.M. Cardamone, M.T. Baker (eds), ACS, Washington, DC, **2001**.
- [7] Shahani C.J., Harrison G., Spontaneous formation of acids in the natural aging of paper. Works of art on paper, books, documents and photographs. Techniques and conservation, *Congress of the International Institute for Conservation*, V. Daniels, A. Donithorne, P. Smith (eds), Int. Inst. for Conservation, Londres, **2002**.
- [8] Test method T509 om-02. Hydrogen ion concentration (pH) of paper extracts (cold extraction method), TAPPI, **2002** ; ISO/FDIS 6588-1. Paper, board and pulps - Determination of pH of aqueous extracts - Part 1: Cold extraction, ISO, **2005**.
- [9] Dupont A.-L., *Polymer*, **2003**, *44*, p. 4117.
- [10] Dupont A.-L., Egasse C., Morin A., Vasseur F., *Carbohydrate Polymers*, **2007**, *68*, p. 1.
- [11] Buchbauer G., Jirovetz L., Wasicky M., Nikiforov A., *J.P.P.S.*, **1995**, *21(11)*, p. 398.
- [12] Lattuati-Derieux A., Bonnassies-Termes S., Lavédrine B., *J. Chromatogr. A*, **2004**, *1026*, p. 9.
- [13] Nevell T.P., Zeronian S.H., *Cellulose Chemistry and its Application*, T.P. Nevell, S.H. Zeroni (eds), Ellis Horwood Ltd, New York, **1985**.
- [14] De Gruyter W., Sjöström E., *Wood Chemistry, Fundamental and Applications*, Academic Press, **1993**.
- [15] Lattuati-Derieux A., Bonnassies-Termes S., Lavédrine B., *J. Cultural Heritage*, **2006**, *7*, p. 123.
- [16] Regert M., Delacotte J.-M., Menu M., Pétrequin P., Rolando C., *Ancient Biomolecules*, **1998**, *2*, p. 81.
- [17] Regert M., Vacher S., Moulherat C., Decavallas O., *Archaeometry*, **2003**, *45*, p. 101.
- [18] Regert M., Alexandre V., Thomas N., Lattuati-Derieux A., *J. Chromatogr. A*, **2006**, *1101*, p. 245.

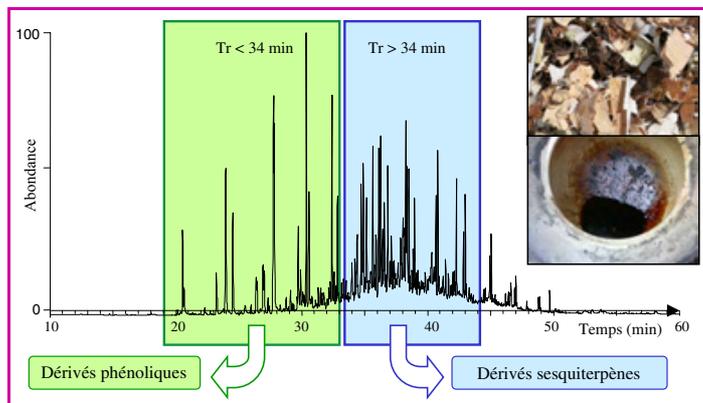


Figure 5 - Chromatogramme des COV du brai de bouleau liquide obtenu après extraction en mode espace de tête avec une fibre DVB-CAR/PDMS. Durée d'extraction : 30 min ; température d'extraction : 60 °C.



A. Lattuati-Derieux

Agnès Lattuati-Derieux

(auteur correspondant)

est ingénieur de recherche CNRS au Centre de Recherche sur la Conservation des Collections (CRCC)* où elle est responsable de la section « Matériaux de conservation ».

Martine Regert

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



M. Regert

* Centre de Recherche sur la Conservation des Collections (CRCC), UMR 7188, CNRS/MCC/MNHN, 36 rue Geoffroy Saint-Hilaire, 75005 Paris.

Courriel : lattuati@mnhn.fr

** Laboratoire du Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF), UMR 171 CNRS, Palais du Louvre. Porte des Lions, 14 Quai François Mitterrand, 75001 Paris.

Courriel : martine.regert@culture.gouv.fr

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

Martine Regert

Résumé Les matériaux à base de cire ont été exploités depuis des temps reculés pour un panel d'utilisations diversifiées. Constitués de mélanges moléculaires complexes présentant une large gamme de masse molaire, de volatilité et de polarité, ils ont pu se conserver au sein de différents objets archéologiques et œuvres d'art. L'un des seuls moyens de déterminer leur nature, leur degré d'altération et leur histoire est d'élucider leur composition moléculaire. Cet article montre comment, à partir de microéchantillons prélevés sur divers objets, il est possible d'identifier les cires et leurs adjuvants à partir de leurs constituants à longue chaîne hydrogénéocarbonée grâce à des méthodologies analytiques spécifiques fondées sur la mise en œuvre de techniques complémentaires tant séparatives que structurales et élémentaires.

Mots-clés Cire d'abeille, CPG-SM, altération, archéologie, patrimoine culturel.

Abstract From neolithic honey hunters to XIXth century sculptors: the history of wax products highlighted by analytical chemistry

Wax substances have been exploited since ancient times for a large variety of uses. Made of complex molecular mixtures presenting a wide range of molecular weight, volatility and polarity, they may be preserved in archaeological objects and works of art. The only way to assess their nature, their degree of alteration and their history is to proceed to their chemical analysis in order to elucidate their complex molecular composition made of long chain constituents. This paper shows that combining complementary analytical techniques (separative, elementary and structural analyses) is an heuristic way to elaborate the history of waxy substances exploited through time.

Keywords Beeswax, GC-MS, alteration, archaeology, cultural heritage.

De tout temps, les substances naturelles ont constitué des ressources indispensables au développement de l'être humain en lui permettant de se nourrir et de se soigner (produits laitiers, matières grasses animales, huiles végétales, etc.). Certaines de ces substances étaient dotées d'une valeur symbolique non négligeable, que ce soit en raison de leur odeur, de leur aspect ou de leur rareté (encens, myrrhe, ambre, miel et cire). Parmi elles, les produits de la ruche (cire, miel, propolis), ou plus largement l'ensemble des cires, qu'elles soient d'origine animale (cire d'abeille, spermaceti), végétale (carnauba, candellila) ou fossile (paraffine), constituent une catégorie de matériaux présentant des propriétés spécifiques qui ont été recherchées et utilisées par l'Homme à différentes périodes.

Comment appréhender la chronologie d'exploitation de ces ressources pour les temps anciens ? À partir de quelle période ont-elles été recherchées ? Quels étaient les savoir-faire liés à leur exploitation et quelles étaient leurs utilisations ?

Jusqu'au début des années 1990, ces questions n'avaient toujours pas de réponse, même si quelques peintures rupestres dont la chronologie était incertaine semblaient indiquer que les propriétés des produits de la ruche étaient connues de longue date. C'est grâce aux développements réalisés dans le domaine de la chimie analytique et surtout à leur utilisation dans le champ de l'archéologie qu'il a été possible d'appréhender de telles problématiques.

Les premières ruches exploitées étaient des ruches sauvages. L'acquisition, l'utilisation ou la consommation de cire d'abeille ou de miel n'a donc laissé que peu voire pas de traces visibles sur les sites archéologiques. Les recherches initiées il y a une quinzaine d'années visant à identifier le contenu organique de vases préhistoriques ou à déterminer la nature de matières adhésives utilisées pour emmancher des outils lithiques ou osseux ont ouvert la voie à la reconnaissance de la cire d'abeille grâce à son empreinte chimique dans différents contextes archéologiques.

Après avoir présenté les vestiges ou œuvres d'art en cire qui nous sont parvenus à travers les âges et abordé la composition moléculaire des matériaux cireux, nous montrerons comment le défi analytique de la caractérisation de matériaux organiques complexes, transformés par l'Homme et altérés, a pu être relevé en utilisant les techniques chromatographiques et la spectrométrie de masse. Nous aborderons alors la question de l'histoire de la cire d'abeille et des autres matériaux cireux à travers divers exemples en contexte archéologique ou muséal.

Les cires à travers les âges : quels vestiges conservés ?

Avant les recherches menées en chimie analytique sur le contenu des céramiques néolithiques, les plus anciens vestiges témoignant de la récolte des produits de la ruche

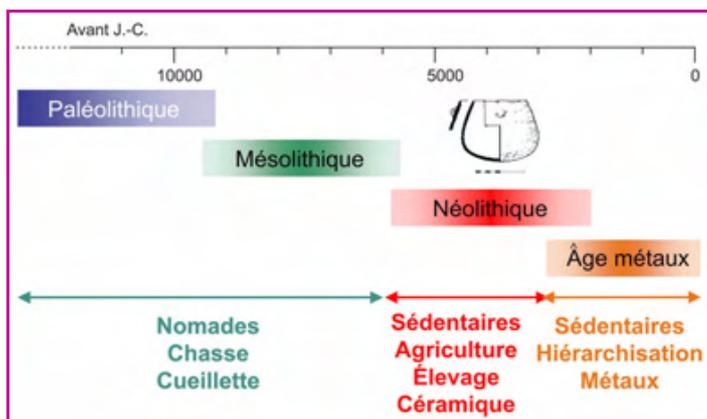


Figure 1 - Jalons chronologiques pour la préhistoire européenne indiquant les grandes phases d'évolution depuis le Paléolithique jusqu'aux âges des métaux divisés en âges du bronze et du fer.

étaient des peintures rupestres du levant espagnol, remontant vraisemblablement à la fin du Mésolithique ou au début du Néolithique (figure 1) [1]. À cette époque, seules les ruches sauvages étaient connues. Sur les représentations sont clairement visibles des échelles de cordes, probablement tendues à flanc de falaise, sur lesquelles grimpent des individus en direction de ruches faciles à reconnaître par la présence des abeilles représentées. Dans certains cas, les « chasseurs de miel », pour le dire comme Éric Valli [2-3], portent un panier probablement destiné à recueillir une partie de la ruche riche en miel et en cire. La chronologie du passage de l'exploitation des ruches sauvages aux ruches domestiques n'est pas connue mais les plus anciens témoins de ruches domestiques remontent à la 5^e dynastie égyptienne (2^e moitié du 2^e millénaire avant notre ère). Il s'agit de scènes représentant des activités de récolte de cire et de miel à partir de ruches en terre crue [4]. Des ruches sont également connues pour les périodes hellénistique et romaine [5].

À partir de l'Antiquité, plusieurs auteurs, dont Pline l'Ancien et Dioscoride, mentionnent l'usage et les modes de préparation de la cire d'abeille.

Outre ces sources textuelles et iconographiques, certains objets et œuvres d'art contenant encore de la cire d'abeille, constituent des témoins directs de l'utilisation des produits de la ruche (figure 2).

La cire a ensuite continué à être utilisée pour divers usages, que ce soit pour la réalisation de portraits funéraires (figure 2, centre), de sculptures ou encore pour l'éclairage [6-9].



Figure 2 - Exemples d'objets et œuvres d'art contenant de la cire d'abeille. De gauche à droite : récipient néolithique en céramique ayant contenu de la cire d'abeille, portrait du Fayoum à l'encaustique, tablette à écrire antique recouverte d'une couche de cire.

Bien que rarement utilisée brute et fréquemment altérée au cours du temps, la cire d'abeille peut se conserver pendant des millénaires dans des récipients en céramique (figure 2, dessin gauche). On ne la détecte alors qu'après analyse chimique à partir de résidus carbonisés au fond de récipients ou après extraction à partir de tessons poreux au sein desquels elle a été piégée. Utilisée sur des tablettes à écrire antiques, elle est souvent noire car teintée dans la masse (figure 2, photo à droite). Dans des sculptures, il est difficile de savoir si seule de la cire d'abeille a été utilisée ou si d'autres cires composent l'œuvre d'art, en particulier à partir du XIX^e siècle, période au cours de laquelle la sculpture en cire a connu un renouveau lié à la diversification des matériaux employés [10]. Différentes cires peuvent alors avoir été mélangées entre elles et à d'autres matériaux jouant le rôle de pigments (ocres, oxydes de fer, pigments au cuivre, etc.), de charges (amidon, carbonates de calcium par exemple), d'opacifiants (carbonate de plomb) ou de durcissants (résines).

La détermination de la nature des matériaux impliqués dans les objets contenant des cires repose sur une bonne connaissance de leur composition chimique et des altérations qui les ont affectées, dont nous fournissons maintenant un rapide aperçu.

Composition chimique et altération des matériaux cireux

Les cires sont des mélanges moléculaires complexes contenant des composés à longue chaîne hydrogénéocarbonée tels que des *n*-alcanes, des acides gras, des alcools ou des esters. Certains matériaux, essentiellement à base de triglycérides, sont aussi considérés comme des cires car ils en présentent toutes les propriétés (cire du Japon). En règle générale, les processus biosynthétiques à l'origine de la formation des constituants lipidiques des cires donnent naissance, en fonction des espèces considérées, à des assemblages spécifiques caractérisés par des distributions d'homologues moléculaires typiques d'un matériau donné. Le tableau 1 résume les principaux biomarqueurs présents dans les différentes cires qu'il est possible de retrouver en contexte patrimonial.

Parmi l'ensemble de ces cires, la cire d'abeille est sans conteste celle qui a été la plus étudiée. En fonction du contexte environnemental dans lequel elle s'est conservée, différents processus d'altération ont pu être mis en évidence [11]. Dans des contextes chauds et secs, tels que les tombes égyptiennes, il est fréquent que la distribution en *n*-alcanes soit profondément modifiée. L'exposition à des températures relativement élevées de l'ordre de 30 à 40 °C pendant des millénaires provoque en effet une vaporisation de ces composés. Les alcanes les plus légers sont préférentiellement affectés par ce processus. Le traitement thermique de la cire par l'Homme peut également être à l'origine de ce phénomène et conduire à la disparition totale des alcanes. À la surface de sculptures en cire, des cristallisations blanches, témoignant de la migration d'acides gras et/ou d'alcanes sont souvent observées. Les esters, quant à eux, sont sensibles aux phénomènes d'hydrolyse. Dans des contextes humides, des profils d'esters modifiés, dans lesquels les esters de plus faible poids moléculaire sont préférentiellement hydrolysés, ont été décrits dans plusieurs échantillons archéologiques. Dans ce cas, de l'acide palmitique et des alcools à nombre pair d'atomes de carbone sont libérés. Enfin, les polyphénols présents en faible quantité

Tableau I - Composition chimique des principales cires qu'il est possible de rencontrer dans le patrimoine culturel.

Nom de la cire	Origine	Constituants moléculaires majoritaires
Cire d'abeille	animale produite par les abeilles	- <i>n</i> -alcanes nombre impair d'atomes de carbone (C ₂₁ à C ₃₁ , C ₂₇ majoritaire) - acides gras nombre pair d'atomes de carbone (C ₂₂ à C ₃₄ , C ₂₄ majoritaire) - esters palmitiques nombre pair d'atomes de carbone (C ₄₀ à C ₅₂ avec maxima à C ₄₀ et C ₄₆)
Spermaceti	animale produit dans le crâne des cachalots	- esters nombre pair d'atomes de carbone (C ₂₆ à C ₃₄ , C ₃₀ majoritaire)
Carnauba	végétale issue des feuilles de divers arbres, en particulier <i>Copernicia cerifera</i> qui pousse en Amérique, notamment au Brésil	- alcools linéaires nombre pair d'atomes de carbone (C ₂₈ à C ₃₄ , C ₃₂ majoritaire) - esters à longue chaîne de carbone nombre pair d'atomes de carbone (C ₄₈ à C ₆₂ , C ₅₆ majoritaire)
Candelilla	végétale produite par les feuilles de diverses variétés d'euphorbes (surtout Mexique et sud des États-Unis)	- <i>n</i> -alcanes nombre impair d'atomes de carbone (C ₂₉ à C ₃₃ , C ₃₁ majoritaire)
Cire du Japon	végétale, agent protecteur des noyaux de plantes du genre <i>Rhus</i> (sumacs) poussant en Chine et au Japon	- triglycérides nombre pair d'atomes de carbone pour les acides gras de C ₄₈ à C ₅₄ (C ₄₈ majoritaire)
Paraffine	substance fossile	- <i>n</i> -alcanes nombre pair et impair d'atomes de carbone généralement compris entre 21 et 35 atomes de carbone, avec un maximum autour de C ₂₇ ou C ₂₉
Ozokérite	substance fossile	- <i>n</i> -alcanes nombre pair et impair d'atomes de carbone généralement compris entre 21 et 60 atomes de carbone répartition bimodale autour de C ₂₇ et C ₄₂

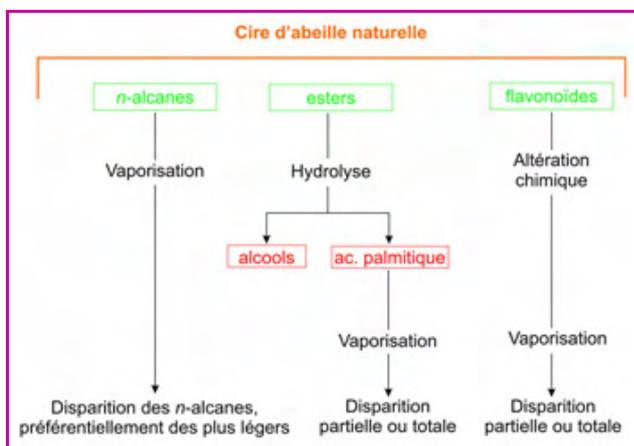


Figure 3 - Bilan des mécanismes d'altération et des produits de dégradation identifiés dans des cires d'abeilles archéologiques. En vert : biomarqueurs initiaux de la cire d'abeille. En rouge : marqueurs de dégradation.

dans la cire d'abeille et responsables de sa couleur sont également susceptibles d'être dégradés et vaporisés au cours du temps. Le schéma de la *figure 3* résume les principales altérations qui ont été caractérisées à partir de l'analyse d'échantillons anciens contenant de la cire d'abeille.

Cet aperçu synthétique de la composition chimique des cires et de leur altération révèle toute leur diversité et leur complexité à partir desquelles il a été possible de mettre au

point des stratégies analytiques spécifiques adaptées à leurs caractéristiques.

L'identification des cires anciennes : une stratégie analytique spécifique

Les cires sont des matériaux constitués de mélanges moléculaires particulièrement complexes. Elles contiennent à la fois des composés polaires et apolaires répartis sur une large gamme de volatilité et de masse molaire (d'environ 300 pour les acides gras à plus de 800 pour les esters et triglycérides). Lorsqu'elles sont issues d'objets ou d'œuvres du patrimoine, elles ont été transformées par l'Homme, éventuellement mélangées à d'autres substances, puis altérées par un ensemble de processus naturels. En raison du caractère unique et précieux de certains objets, seuls des microprélèvements, parfois invisibles à l'œil nu, peuvent être réalisés. À cela s'ajoute le fait que dans la plupart des cas, aucune information n'est disponible sur la nature des matériaux présents dans un échantillon, ni sur leur concentration ou leur degré d'altération.

Afin de séparer et d'identifier les constituants moléculaires présents dans des matériaux cireux anciens, une méthodologie analytique spécifique a dû être élaborée. Dans certains cas, les échantillons sont tout d'abord étudiés par des techniques d'analyse globale qui peuvent être mises en œuvre sans aucune préparation de l'échantillon. Elles permettent d'obtenir une empreinte spectrale, que ce soit par spectrométrie infrarouge ou par spectrométrie de masse [8,12-13]. Par comparaison des spectres obtenus à ceux

issus de bases de données, il est possible d'avoir une idée de la nature des matériaux à rechercher. S'ils contiennent des cires, il est alors nécessaire de disposer de techniques séparatives rapides (chromatographie en phase gazeuse, CPG), permettant en une seule analyse d'avoir accès à un maximum de composés moléculaires après une préparation minimale de l'échantillon pour éviter toute perte de matière. Certains auteurs ont privilégié les analyses de ces matériaux après une étape de pyrolyse [14] ou de méthanolyse [15]. Cependant, force est de constater que dans ce cas, certaines liaisons chimiques sont coupées préalablement à l'analyse et seuls les produits d'hydrolyse des esters ou des triglycérides sont retrouvés. Il en résulte une perte d'information sur le degré d'altération des matériaux étudiés. Lorsque des mélanges de cires différentes ont été élaborés, le signal obtenu est relativement complexe, et il est difficile d'attribuer chaque alcool et acide gras à son ou ses précurseur(s) et donc d'obtenir des informations complètes sur l'ensemble des substances mélangées.

Les recherches les plus récentes tendent ainsi à montrer qu'en travaillant dans des conditions particulières de chromatographie en phase gazeuse, avec couplage à la spectrométrie de masse si nécessaire (CPG-SM), il est possible en une seule analyse et après préparation minimale de l'échantillon de caractériser des mélanges très complexes et dégradés [7, 16]. En outre, lorsque la présence de composés plus lourds (mono-, di- et hydroxyesters) le nécessitait, des analyses en spectrométrie de masse avec ionisation par électrobulbation (ESI, electrospray) suivies de spectrométrie de masse tandem (MS/MS) ont permis d'élucider leur structure moléculaire (figure 4) [17].

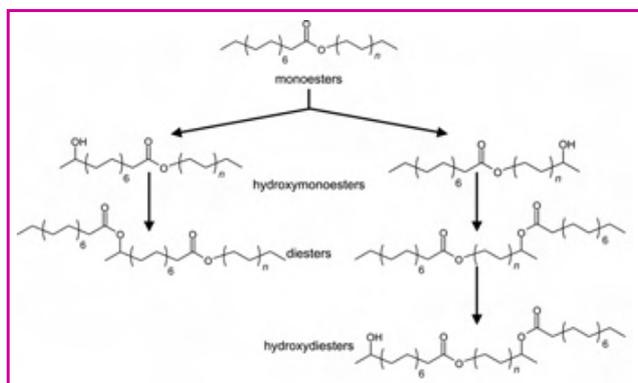


Figure 4 - Formules des mono-, di- et hydroxyesters identifiés dans la cire d'abeille par spectrométrie de masse (d'après Garnier *et al.*, 2002, p. 4872 [17]).

Enfin, dans le but de détecter et caractériser des pigments, charges et opacifiants, des tests microchimiques pour la recherche d'amidon et des analyses élémentaires et structurales non invasives se sont révélés être des techniques complémentaires des analyses séparatives. Grâce à cette méthodologie originale, il a été possible d'appréhender l'histoire des matériaux cireux depuis le Néolithique jusqu'à des périodes récentes.

De l'identification physico-chimique à l'histoire des cires

Les recherches menées par diverses équipes, particulièrement en Angleterre et en France, sur la caractérisation des constituants moléculaires piégés dans

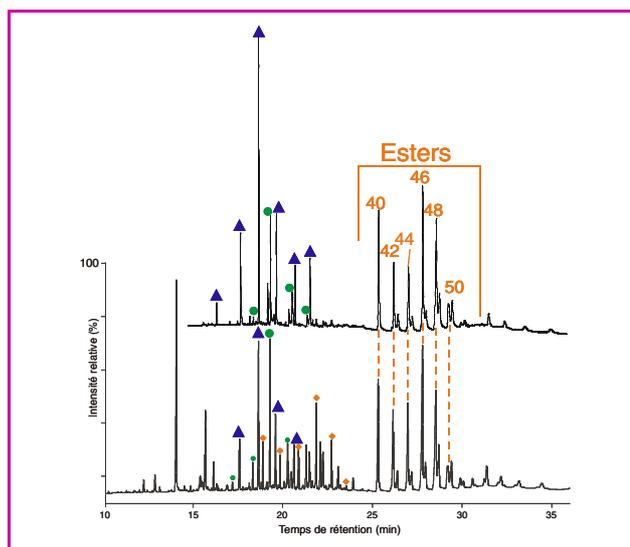


Figure 5 - Chromatogramme d'une cire d'abeille actuelle de référence (en haut) et d'une cire d'abeille fortement hydrolysée provenant d'une céramique néolithique du site de Bercy à Paris (en bas).

Orange : esters de la cire d'abeille avec indication du nombre d'atomes de carbone. Triangles bleus : *n*-alcane de la cire d'abeille. Disques verts : acides gras de la cire d'abeille. Losanges oranges : alcools libérés lors de l'hydrolyse naturelle des esters de la cire d'abeille.

des céramiques archéologiques ont rapidement donné lieu à la découverte de cire d'abeille. Il est ainsi apparu que les premières manifestations de l'utilisation de cette substance naturelle remontaient au début du Néolithique en Europe [11, 18-20]. Dans les plus anciens vases néolithiques, la cire est retrouvée pure dans un état plus ou moins altéré. La figure 5 présente un chromatogramme obtenu sur un échantillon de céramique du site néolithique de Bercy contenant une cire d'abeille fortement hydrolysée, comparé à celui d'une cire actuelle de référence. À partir du Néolithique moyen, la cire est parfois mélangée à d'autres matériaux dans certains récipients. Sur le site néolithique de Chalain par exemple, mais cela a aussi été décrit pour des sites médiévaux [16], des biomarqueurs de cire d'abeille ont été repérés au sein d'assemblages moléculaires complexes d'acides gras, de stérol, mono-, di- et triglycérides, indiquant la présence d'une matière grasse animale (figure 6). Quel est le rôle de la cire dans un tel cas ? Les hypothèses sont multiples. Elle peut avoir été utilisée pour imperméabiliser les récipients poreux. Mais il est aussi possible qu'elle soit le seul vestige de l'utilisation d'un miel mal purifié qui aurait été ajouté à un ragoût afin de l'agrémenter. On serait alors en présence des premières recettes au miel au 3^e millénaire avant notre ère. Les propriétés de la cire d'abeille en font un matériau qui a été employé à de multiples usages au cours du temps (figure 7) et d'autres hypothèses sont probablement envisageables.

Plus tardivement encore, à l'âge du fer, sur le site du Grand Aunay dans la Sarthe, un tesson a livré un profil chromatographique particulier à partir duquel les esters de la cire d'abeille se sont révélés être les seuls biomarqueurs de la cire conservés [21]. Ils étaient associés à des composés triterpéniques typiques de brai de bouleau (figure 8). Ce matériau est probablement la première matière adhésive organique fabriquée par l'Homme par chauffage d'écorce de bouleau blanc. Le brai ressemble à un goudron noir, odorant et collant, dont les premiers indices ont été retrouvés sur le

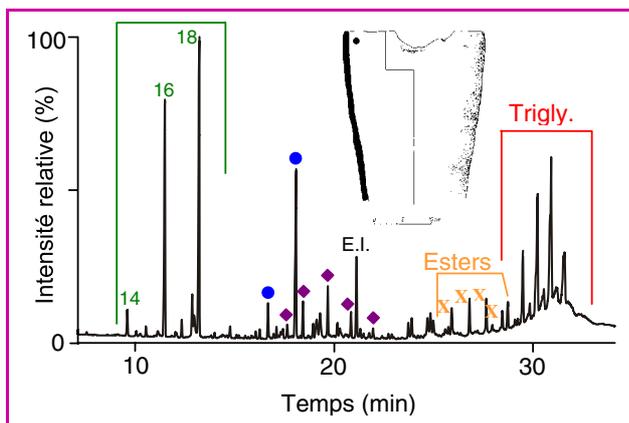


Figure 6 - Chromatogramme d'un résidu organique conservé dans un récipient en céramique néolithique d'un des sites de Chalain dans le Jura caractérisé d'un mélange de cire d'abeille et de matière grasse animale.

Rouge : triglycérides des graisses animales. Vert : acides gras saturés à 14, 16 et 18 atomes de carbone issus de l'hydrolyse des esters et des triglycérides. Orange : esters de la cire d'abeille. Cercles bleus : *n*-alcane de la cire d'abeille. Losanges violets : alcools linéaires issus de l'hydrolyse des esters de la cire d'abeille.

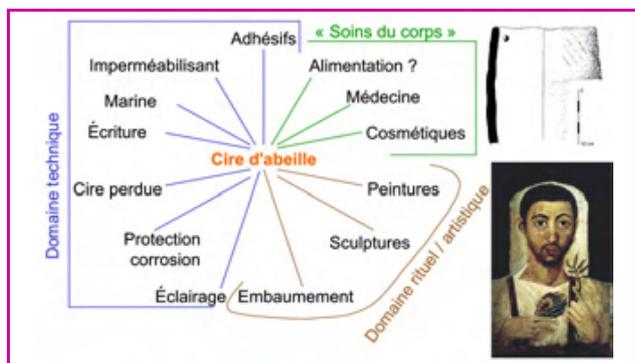


Figure 7 - Les différentes utilisations possibles de la cire d'abeille. Le dessin correspond à un vase néolithique ayant contenu un mélange de graisses animales et de cire d'abeille et la photo à un portrait funéraire du Fayoum réalisé à l'encaustique.

site de Königsau en Allemagne [22] datant du Paléolithique moyen, donc du temps de l'Homme de Néandertal. L'adjonction de cire d'abeille à du brai de bouleau, qui a été pour l'instant retrouvée sur un unique exemple, tend à faire penser que des innovations se produisent pendant les âges des métaux dans la fabrication des adhésifs. Il n'est pas impossible que la fabrication de ces matériaux ait bénéficié de l'avancée des connaissances des populations de l'époque dans les arts du feu pour améliorer les propriétés des adhésifs en y incorporant des adjuvants tels que la cire d'abeille qui est un excellent plastifiant, témoignant ainsi de l'inventivité des artisans à cette époque charnière entre la préhistoire et les périodes historiques.

À ces périodes pré- et protohistoriques, les matériaux contenant de la cire d'abeille demeurent cependant relativement simples et ne contiennent qu'un ou deux ingrédients. À partir de l'Antiquité, les mélanges à base de cire d'abeille se diversifient par l'addition de pigments pour la réalisation de tablettes à écrire en cire, ou encore pour la création de portraits, tels que ceux du Fayoum.

Force est de constater que les données chimiques sur la cire sont ensuite très rares pour toute la période médiévale

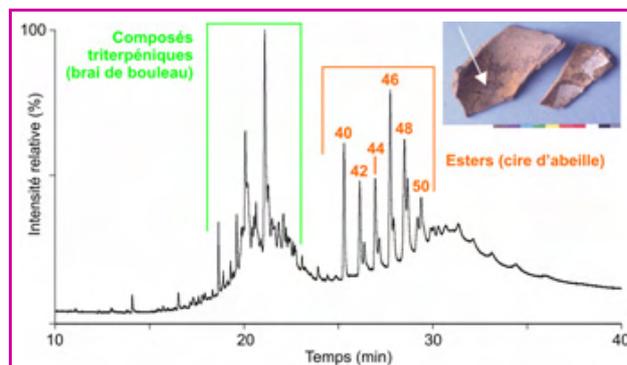


Figure 8 - Chromatogramme obtenu sur un résidu contenu dans un tessou du site de l'âge du fer du Grand Aunay (Sarthe), montrant un mélange de brai de bouleau et de cire d'abeille.

et même les siècles suivants. En revanche, à partir du XIX^e siècle, nous disposons de données sur les sculptures en cire. À cette époque, d'autres cires que la cire d'abeille ont été exploitées et l'analyse chimique de plusieurs œuvres a apporté des informations intéressantes sur les savoir-faire des sculpteurs. La cire d'abeille demeure certes toujours utilisée mais elle est fréquemment mélangée à un grand nombre d'autres ingrédients. Si dans le cas d'échantillons archéologiques, la quantité de matière disponible pour l'analyse est souvent suffisante, les sculptures en cire posent le problème différemment. Œuvres d'art à part entière, elles sont uniques, et seuls des microprélèvements invisibles à l'œil nu sont envisageables. Une combinaison de techniques d'analyse non invasives pour la caractérisation de matières inorganiques et de techniques d'analyse des substances organiques sur microprélèvement est alors de rigueur. Afin de comprendre l'architecture interne de la sculpture et de repérer les épisodes de restauration, photographies en lumière naturelle et sous UV puis radiographies sont également pratiquées. La figure 9 met par exemple en évidence les armatures métalliques internes d'une petite sculpture du Musée d'Orsay (parties claires sur la radiographie au niveau de la colonne vertébrale, des jambes et des bras), tandis que la photographie sous ultraviolet souligne les épisodes de restauration localisés autour de fissures (base du cou, haut de la cuisse gauche et tibia droit), permettant de mieux connaître l'œuvre, sa genèse et son état de conservation.



Figure 9 - De gauche à droite : photographie sous lumière naturelle, radiographie et photographie sous UV d'une sculpture du Musée d'Orsay, *La critique artistique* par François-Rupert Carabin (1862-1932).

La radiographie met en évidence les armatures métalliques internes et l'assemblage entre la sculpture et le socle ; la photographie sous UV révèle des fractures ou des épisodes de restauration localisés autour de ces lacunes.
© C2RMF, photographies Dominique Bagault ; radiographie Thierry Borel.

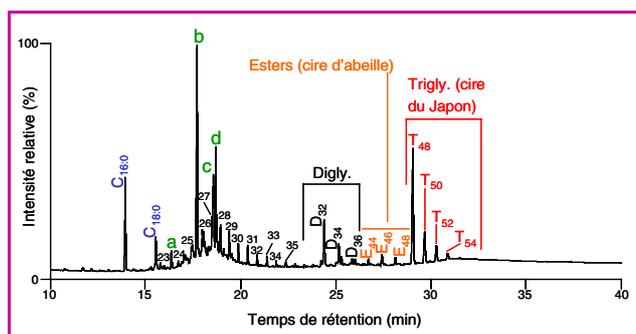


Figure 10 - Chromatogramme d'un échantillon prélevé sur une sculpture de A.-J. Dalou comprenant un mélange de cire d'abeille en faible quantité (esters de cire d'abeille en orange), cire du Japon (diglycérides en noir et triglycérides en rouge), résine de conifère (diterpènes a, b, c et d en vert), paraffine (alcanes à nombre pair et impair d'atomes de carbone de 23 à 35 éluant entre 15 et 25 min) et peut-être stéarine (acides gras en bleu).

Certains sculpteurs ont élaboré des mélanges particulièrement complexes afin de rechercher des propriétés bien spécifiques pour travailler la matière. Aimé-Jules Dalou (1838-1902), qui n'a pourtant que rarement utilisé la cire dans ses œuvres, a réalisé un mélange original dans l'une de ses productions artistiques (figure 10). Étonnamment, il a utilisé de la cire du Japon comme substance majoritaire et non de la cire d'abeille, néanmoins décelée en faible quantité. Outre ces deux matériaux, de la résine de conifère, détectée grâce à la présence de diterpènes spécifiques, a été ajoutée. Son rôle est de durcir la cire, de la colorer et de la rendre plus collante. La paraffine rajoutée à ces substances naturelles avait vraisemblablement pour but de diminuer le coût des matières premières utilisées. Les acides gras présents (acides palmitique et stéarique) indiquent peut-être l'ajout de stéarine, un corps gras synthétisé à partir du XIX^e siècle par saponification de graisses animales. En outre, l'analyse par microfluorescence X a permis de montrer la présence d'une charge à base de calcium et d'un pigment contenant du fer. La couleur sombre de la sculpture est ainsi probablement à attribuer à la présence d'une résine de conifère maintenant oxydée et à celle de ce pigment à base de fer. Cet exemple représente probablement l'un des cas de recettes les plus complexes témoignant de l'ingéniosité et de l'inventivité technique de certains sculpteurs dans le courant du XIX^e siècle.

Conclusion

L'histoire des matériaux à base de cire était essentiellement appréhendée à partir des données textuelles ou iconographiques. Des recherches analytiques sur les sculptures en cire ont débuté dans les années 1980, mais les colonnes chromatographiques étaient alors peu adaptées à la séparation des constituants moléculaires des cires. De plus, les laboratoires de musées ne disposaient pas alors du couplage avec la spectrométrie de masse, ce qui limitait considérablement les interprétations. Les recherches sur les cires ont réellement émergé et se sont développées dans le courant des années 1990, à partir du moment où il a été possible de travailler dans des conditions chromatographiques spécifiques en CPG. Plus récemment, l'utilisation de l'ionisation par électrobulbation a permis des avancées novatrices, ouvrant la possibilité de caractériser des biomarqueurs dont la structure était encore mal connue. On est maintenant passé de l'élaboration d'une méthodologie analytique adaptée à ces

matériaux à son application à des corpus conséquents et cohérents d'objets archéologiques et d'œuvres d'art permettant de remonter aux origines mêmes des premières exploitations des produits de la ruche au Néolithique, d'en comprendre l'évolution et d'en dresser un panorama général à l'échelle du continent européen.

Références

- [1] Crane E., *The archaeology of beekeeping*, Cornell University Press, New York, 1983.
- [2] Valli E., *Nomades du miel*, Éditions de La Martinière, 1998.
- [3] Valli E., Majani A., *Chasseurs d'éternel - Chasseurs de miel, chasseurs des ténébres*, DVD, Éditions Montparnasse, 2002.
- [4] Serpico M., White R., Oil, fat and wax, *Ancient Egyptian Materials and Technology*, P.T. Nicholson, I. Shaw (eds), University Press, Cambridge, 2000.
- [5] Evershed R.P., Dudd S.N., Anderson-Stojanovic V.R., Gebhard E.R., New chemical evidence for the use of combed ware pottery vessels as beehives in Ancient Greece, *J. Archaeol. Sc.*, 2003, 30, p. 1.
- [6] von Schlosser J., *Histoire du Portrait en Cire*, Macula, Paris, 1997.
- [7] Regert M., Langlois J., Colinart S., Characterisation of wax works of art by gas chromatographic procedures, *J. Chrom. A*, 2005, 1091, p. 124.
- [8] Regert M., Langlois J., Laval E., Le Hô A.-S., Pagès-Camagna S., Elucidation of the molecular and elementary composition of organic and inorganic substances involved in 19th century wax sculptures using an integrated analytical approach, *Anal. Chim. Acta*, 2006, 577, p. 140.
- [9] Evershed R.P., Vaughan S.J., Dudd S.N., Soles J.S., Fuel for thought? Beeswax in lamps and conical cups from Late Minoan Crete, *Antiquity*, 1997, 71, p. 979.
- [10] Colinart S., Matériaux constitutifs, *Sculptures en Cire de l'Ancienne Egypte à l'Art Abstrait*, sous la direction de J.-R. Gaborit et J. Ligot, Éditions RMN, Paris, 1987.
- [11] Regert M., Colinart S., Degrand L., Decavallas O., Chemical alteration and use of beeswax through time: Accelerated ageing tests and analysis of archaeological samples from various environmental contexts, *Archaeometry*, 2001, 43(4), p. 549.
- [12] Regert M., Rolando C., Identification of archaeological adhesives using direct inlet electron ionization mass spectrometry, *Anal. Chem.*, 2002, 74, p. 965.
- [13] Regert M., Guerra M.-F., Reiche I., Physico-chimie des matériaux du patrimoine culturel, *Techniques de l'Ingénieur*, 2006, P 3780, p. 1-21 ; P 3781, p. 1-11 ; P 3782 pour la bibliographie.
- [14] Bonaduce I., Colombini M.P., The characterization of beeswax in works of art by gas chromatography-mass spectrometry and pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry procedures, *J. Chrom. A*, 2004, 1028, p. 297.
- [15] Bleton J., Tchaplà A., de Bazelaire A., Contribution à l'étude de matériaux d'inclusion prélevés sur des dalles épigraphiques dans trois églises de la région parisienne, *Rev. Archéom.*, 2001, 25, p. 217.
- [16] Charters S., Evershed R.P., Blinkhorn P.W., Denham V., Evidence for the mixing of fats and waxes in archaeological ceramics, *Archaeometry*, 1995, 37, p. 113.
- [17] Garnier N., Cren-Olivé C., Rolando C., Regert M., Characterization of archaeological beeswax by electron ionization and electrospray ionization mass spectrometry, *Anal. Chem.*, 2002, 74, p. 4868.
- [18] Heron C., Nemcek N., Bonfield K.M., Dixon D., Ottaway B.S., The chemistry of Neolithic beeswax, *Naturwissenschaften*, 1994, 81, p. 266.
- [19] Regert M., Dudd S.N., Pêtrequin P., Evershed R.P., Fonction des céramiques et alimentation au Néolithique final sur les sites de Chalain : de nouvelles voies d'étude fondées sur l'analyse chimique des résidus organiques conservés dans les poteries, *Rev. Archéom.*, 1999, 23, p. 91.
- [20] Regert M., Dudd S.N., van Bergen P.F., Pêtrequin P., Evershed R.P., Investigations of solvent extractable lipids and insoluble polymeric components: organic residues in Neolithic ceramic vessels from Chalain (Jura, France), *British Archaeological Reports*, 2001, S 939, p. 78.
- [21] Regert M., Vacher S., Moulherat C., Decavallas O., Study of adhesive production and pottery function during iron age at the site of Grand Aunay (Sarthe, France), *Archaeometry*, 2003, 45, p. 101.
- [22] Grünberg J.M., Middle Palaeolithic birch-bark pitch, *Antiquity*, 2002, 76, p. 15.



Martine Regert

est chargée de recherche CNRS au Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF)*. Elle a reçu le prix de la division de Chimie analytique de la SFC en 2002.

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

Distinctions

Le Grand Prix 2008 de la Fondation de la Maison de la Chimie



J. Groves et J.-P. Maffrand (de gauche à droite), Grands Prix 2008.

Le Grand Prix de la Fondation de la Maison de la Chimie a été attribué cette année de manière conjointe à deux chercheurs, l'un américain et l'autre français, pour l'ensemble de leur œuvre scientifique dont la notoriété internationale est associée à des travaux particulièrement remarquables à l'interface de la chimie et de la biologie. Il s'agit de **John Groves** (63 ans, professeur à l'Université de Princeton aux États-Unis) et de **Jean-Pierre Maffrand** (65 ans, directeur de la recherche-amont du groupe pharmaceutique Sanofi-Aventis il y a encore quelques mois).

L'essentiel des travaux de John Groves a porté sur la compréhension des mécanismes moléculaires des enzymes catalysant les réactions de mono-oxygénation dans les organismes vivants, qu'ils appartiennent au monde végétal ou au monde animal. Ces enzymes, appelées cytochromes P450, sont impliquées à la fois dans la biosynthèse de plusieurs molécules essentielles au fonctionnement des organismes vivants, à la transformation de médicaments en vue de leur activation ou à l'élimination de produits toxiques au sein de l'organisme. En créant des modèles chimiques de ces enzymes, John Groves est à l'origine de l'ouverture d'un nouveau domaine de recherche, celui des oxydations biomimétiques. Il est l'auteur de plus de 230 publications scientifiques qui ont été citées plus de 11 000 fois.

Jean-Pierre Maffrand est un chercheur industriel qui a réussi la synthèse de plusieurs médicaments de grande importance. Il est à l'origine d'une des molécules les plus efficaces dans le traitement des maladies cardiovasculaires, le clopidogrel, plus connu sous son nom de distribution, Plavix®. La conception de cette molécule active intègre la connaissance de sa biotransformation dans l'organisme par les

cytochromes P450. C'est cette compréhension du mécanisme d'action de ce médicament qui est à l'origine de son efficacité comme moyen de lutte contre l'agrégation excessive des plaquettes sanguines chez les patients touchés par des dysfonctionnements des vaisseaux sanguins. Il est l'auteur de 194 publications scientifiques et de 78 brevets.

Armand Lattes honoré en Europe de l'Est

Notre ancien président s'est vu décerner récemment la médaille Nenitescu par la Société Chimique de Roumanie (Nenitescu était un grand chimiste organicien, décédé en 1970), ainsi que la médaille Copernicus de l'Académie des sciences de Pologne (la plus haute récompense scientifique de cette académie).

Outre les liens de travail et d'amitié qui le lient depuis longtemps à ces deux pays, la première distinction est une reconnaissance de ses travaux de synthèse en chimie organique, plus spécialement dans le domaine des hétérocycles (qui était aussi la spécialité de Nenitescu), et la seconde récompense les résultats obtenus en réactivité dans les systèmes moléculaires organisés (une alternative à la catalyse par transfert de phase).

Gérard Férey reçoit les honneurs du Japon

Après le Grand Prix IFP de l'Académie des sciences (2000), le Prix Alexander von Humboldt en Allemagne (2004) et deux « Lecture Awards » décernés par les départements de chimie de deux universités américaines en 2007 (Université du Texas, College Station) et 2008 (Université d'Arizona, Tempe), c'est maintenant l'Asie qui distingue les travaux de Gérard Férey et de son groupe. En effet, la Société Chimique du Japon a décerné son « Lecture Award » 2008 à Gérard Férey, professeur à l'Institut Lavoisier (unité mixte CNRS-Université de Versailles Saint Quentin-en-Yvelines) et vice-président de notre société savante, pour l'ensemble de ses recherches sur les solides poreux inorganiques et hybrides organique-inorganiques, allant de l'explication de leur genèse à leurs applications. Cette distinction, qu'il est le deuxième français à recevoir depuis sa création il y a 40 ans, lui sera remis à Fukuoka le 8 septembre prochain.

• Voir la présentation de ses travaux dans le dossier publié en janvier 2007 dans nos colonnes : Férey G., Les nouveaux solides poreux ou le miracle des trous, *L'Act. Chim.*, 2007, 304, p. 1.

Prix La Recherche 2008 Appel à candidatures

Ouvert à toutes les disciplines scientifiques, le prix du magazine *La Recherche* récompense la diversité et l'excellence scientifiques autour de trois critères : recherche fondamentale ou appliquée, pluridisciplinarité et francophonie.

Dès son lancement en 2004, ce prix a suscité intérêt et enthousiasme parmi les chercheurs francophones. L'an passé, 250 candidats représentant 32 nationalités ont répondu à l'appel. Et parmi les précédents palmarès, la chimie était bien présente : nouveaux matériaux, nanotechnologies, analyse de l'atmosphère, agrochimie, modélisation moléculaire...

Cette année encore, *La Recherche* s'associe à ses partenaires officiels pour récompenser les candidats : Veolia Environnement remettra le Prix *La Recherche*, mention « Environnement » ; les laboratoires Servier, la mention « Santé humaine » ; Areva, la mention « Énergie » ; et le CNRS, la mention « Sciences de la communication et technologies de l'information ». Chaque lauréat ou équipe lauréate recevra 10 000 € lors de la cérémonie de remise des prix qui aura lieu en novembre 2008.

• Date limite de dépôt des dossiers : 31 mai 2008. www.leprixlarecherche.com

Recherche et développement

Du sang rituel identifié dans l'art africain



Statuette anthropomorphe Dege, Dogon (Mali), Musée du quai Branly, n° d'inventaire 71.1935.60.332 (© C2RMF, D. Vigears).

L'épaisse « patine » croûteuse (composée d'une accumulation de matières sacrificielles séchées) des objets rituels originaires du pays dogon (Mali) n'avait encore jamais fait l'objet de recherches scientifiques. Pourtant, l'identification des produits utilisés conditionne la compréhension des pratiques traditionnelles des ethnies impliquées et la bonne conservation de ces objets par les musées. En combinant des techniques d'imagerie chimique à haute résolution, une étude sur des statues en bois du musée du Quai Branly (dont certaines antérieures au XIV^e siècle) vient de révéler la présence de sang et de protéines. Les résultats, issus d'un partenariat entre le laboratoire du Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF-CNRS/Ministère de la Culture et de la Communication), le laboratoire de spectrométrie de masse de l'Institut de chimie des substances naturelles (ICSN-CNRS) et l'Installation Européenne de Rayonnement Synchrotron (ESRF), ont été publiés dans la revue *Analytical Chemistry* [1]. Grâce à l'acquisition récente d'un équipement d'analyse par spectrométrie de masse TOF-SIMS (spectroscopie de masse d'ions secondaires à temps de vol) à l'ICSN, de nouvelles approches sont offertes pour analyser, à l'échelle du micromètre, la nature des matières organiques constituant les œuvres des musées. Le nouveau protocole d'analyse a permis ici de démontrer la présence de sang dans des microprélèvements. En plus de la technique TOF-SIMS, la microspectroscopie infrarouge sous rayonnement synchrotron a été utilisée pour confirmer la présence et la localisation des protéines dans les échantillons. Un autre marqueur, caractéristique cette fois de l'hémoglobine (hème) a été recherché et observé dans la plupart des objets, dans les seuls endroits où les protéines étaient également présentes. Ceci démontre l'usage de sang durant certains rituels. Des argiles et des restes végétaux pouvant correspondre à la bouillie de mil ont également été observés dans certaines de ces patines. Lorsqu'une altération trop importante du sang se produit, l'hémoglobine ne peut être détectée, car trop dégradée. Deux autres techniques rayons X utilisant le rayonnement synchrotron (fluorescence et spectroscopie d'absorption des rayons X) ont alors été utilisées pour révéler la présence du fer ainsi que son environnement chimique. Cette approche a montré que les zones contenant du fer sont

Environnement

Une raffinerie verte en Bretagne



Olmix collecte les algues directement sur les plages (photo : Olmix).

Morgane : voilà un bien joli nom de fée pour une unité de chimie verte 100 % respectueuse de l'environnement qui a vu le jour en janvier dernier. Issu d'un partenariat public-privé, le projet a pour objectif de protéger l'environnement en utilisant des produits naturels, sans aucun rejet. L'unité valorise les déchets animaux et végétaux et des résidus d'algues vertes pour produire de l'électricité, du gaz, de la chaleur ainsi que des engrais et des fongicides naturels par des procédés de broyage, de méthanisation et de filtration. L'algue verte utilisée pour son fonctionnement est une « salade » résiduelle issue de la fabrication de l'Amadéite®, une combinaison de jus d'algues vertes et d'argile. Inventé par Olmix, ce matériau nanostructuré, 100 % naturel, intéresse les secteurs de la plasturgie, de la nutrition, de la cosmétique et de la céramique. Implanté à Ploërmel, au cœur de la Bretagne, Olmix est à proximité des matières premières utiles à la conduite de ce projet unique en Europe – les autres pays européens utilisant le plus souvent du blé ou de l'orge. Un premier partenaire, le Centre d'Enseignement agricole de la Touche, fournira les déchets et profitera de l'énergie produite et des premiers engrais et fongicides naturels. Morgane permettra d'éliminer le lisier, source de nitrates, et la prolifération des algues vertes. Une quinzaine d'autres projets suivront dans l'ouest de la France.

Créée en 1995 et spécialisée dans les additifs naturels, Olmix commercialise ses produits dans 80 pays et réalise un chiffre d'affaires de 52 M€ (dont 80 % à l'export). Avec près de 250 collaborateurs et neuf sites de production en Europe, cette PME s'est résolument tournée vers la chimie verte.

Roselyne Messal

• www.olmix.com

corrélées avec celles contenant des protéines et non pas avec les phases minérales localisées dans d'autres parties des échantillons, ce qui prouve le caractère rituel ou sacrificiel de la patine.

Cette démarche analytique inédite ouvre la voie à l'étude d'autres œuvres ethnographiques mais aussi de peintures pour révéler les savoir-faire des artistes et mieux comprendre comment les matériaux ont vieilli.

• Source : CNRS, 23/11/2007.

[1] Mazel V., Richardin P., Debois D., Touboul D.,

Cotte M., Brunelle A., Walter P., Laprèvote O., Identification of ritual blood in African artifacts using TOF-SIMS and synchrotron radiation microspectroscopies, 2007, 79, p. 9253.

Rectificatif

Merci aux lecteurs attentifs qui nous ont signalé « la perle » parue en février dernier dans l'article d'Hugues Chabot, « Qui a découvert le chlore ? », p. 41. Dans l'encadré, on lit : « *Magnésie : dioxyde de manganèse* », alors que la magnésie est l'oxyde de magnésium.

Vous trouverez quelques brèves supplémentaires en téléchargement libre sous format pdf directement sur notre site (www.lactualitechimique.org), accessibles via le sommaire en ligne de ce numéro.

Livres



Glossaire des matériaux de la couleur et des termes techniques employés dans les recettes de couleurs anciennes

B. Guineau
792 p., 111 €
Brepols, 2005

L'ouvrage constitue le tome 73 de la collection de travaux de l'Académie internationale d'histoire des sciences « De Diversis Artibus » que dirige E. Poulle et R. Halleux. C'est un petit in-quarto imprimé sur papier désacidifié, solidement relié, ce qui permettra un long usage et ultérieurement une nouvelle jeunesse par les soins d'un relieur.

L'auteur, bien connu des chimistes spécialistes est l'un des promoteurs de l'application aux œuvres d'art des méthodes physico-chimiques non destructives. Elles permettent de multiplier les déterminations sur une même surface et, si nécessaire en fonction de nouveaux besoins, de les renouveler sans risques pour l'intégrité de l'œuvre. La confrontation entre les textes techniques contemporains de l'œuvre et les résultats expérimentaux a dû apporter de belles surprises car indépendamment des divergences lexicales, les fraudes et adultérations diverses liées à la valeur élevée de nombreux matériaux ne sont pas à exclure. Ce sont aussi les falsifications de divers ordres qui ont été parmi les principaux facteurs d'évolution de la chimie analytique « quali et quanti ». Les difficultés inhérentes à ces divergences entre textes, recettes, traductions et résultats analytiques ont conduit l'auteur à constituer patiemment, sur une vingtaine d'années, cette extraordinaire source d'information.

Du point de vue pratique, l'ouvrage est d'utilisation particulièrement commode car à la fois très démultiplié et précis, il indique au minimum systématiquement l'essentiel en quelques mots avant de renvoyer éventuellement à une autre plus détaillée si nécessaire. Par exemple, le violet, couleur moins fréquente que beaucoup d'autres, apparaît 42 fois ; l'outremer, aluminosilicate de sodium polysulfuré, naturel ou artificiel, se distribue entre azur, bleu, lapis et outremer en 240 carences dont une page complète pour bleu de lapis lazuli et une demi-page pour bleu outremer. Lorsqu'on pénètre dans des articles d'une certaine extension, on

comprend la complexité du sujet ; c'est aussi le cas lorsqu'on se prête au jeu très intéressant des renvois.

Le chimiste ou l'historien des industries et métiers de la chimie pourra regretter que les dates de découverte et circonstances de préparation ne soient pas systématiquement précisées, mais cela conduirait probablement à doubler le volume de l'ouvrage, et comme il est destiné à des utilisateurs dont la formation et les objectifs sont divers, il rendra tel quel de précieux services.

Roger Christophe



Manuel de peintures et vernis Des concepts à l'application

A. Révillon et P.-C. Lacaze (coord.)

Tome 1 :

Constituants des peintures et vernis
2005, 457 p., 65 €

Tome 2 : *Applications*

2007, 750 p., 70 €
Éditions Hermann

Le domaine des revêtements (coatings), qui inclut peintures, adhésifs et encres d'imprimerie, représente une activité industrielle très importante dans notre pays. Pour être plus précis, son chiffre d'affaires était en 2005 de l'ordre de 4 300 M€, représentant environ 20 000 emplois, soit 8 % du total des emplois relevant de la chimie. Tout cela correspond à des applications diverses et variées, réparties sur des marchés bien identifiés pour lesquels les fabricants proposent des produits spécifiques, formulés pour répondre aux cahiers de charge établis par leurs clients.

Le néophyte est toujours étonné par la complexité de la composition d'une peinture : pourquoi autant de constituants aussi divers par leur nature chimique ? Quelle est la logique qui a conduit à sélectionner tel type de pigment ou de liant ? Quels rôles peuvent jouer certains ingrédients introduits à des doses minimales ? Les choix du formulateur se font en fait sur des critères à la fois techniques et économiques et ce n'est que par une approche raisonnée qu'il sera conduit vers la solution la plus pertinente. Il lui faut pour cela disposer d'un amont scientifique pluridisciplinaire intégrant des connaissances solides en chimie, physico-chimie, électrochimie, ainsi que d'une bonne expertise sur les outils en usage chez les applicateurs pour déposer les systèmes formulés sur des supports aussi variés que le bois, le béton, l'acier ou les matières plastiques.

Cette démarche est clairement présentée et illustrée sur des cas concrets par le

22^e Édition du prix Roberval Appel à candidatures

Le concours est ouvert dans tous les pays de la francophonie et récompense des œuvres favorisant la compréhension de la technologie.

Date limite de dépôt du dossier :
30 avril 2008

• <http://prixroberval.utc.fr>

Manuel d'André Révillon et Pierre-Camille Lacaze qui ont accepté la rude tâche de réaliser une édition complètement rénovée du « Pastour et Grandou », considéré jusqu'ici comme le bréviaire des gens de la peinture. Ce nouvel ouvrage est le fruit de la collaboration d'un groupe de vingt-sept co-auteurs, constitué à parts égales d'universitaires et d'experts ayant une longue expérience industrielle. Il a ainsi été possible de couvrir pratiquement tous les aspects du domaine, avec un éclairage à la fois scientifique et pratique. La chimie des produits, les technologies de fabrication et d'application, les phénomènes qui contrôlent la rhéologie de ces milieux complexes, la formation et l'adhésion des films sur divers supports sont bien explicités, de même que les phénomènes de vieillissement et de corrosion. Les tests de qualification, ainsi que les évolutions de la législation en matière de respect de l'environnement, d'hygiène et de sécurité, qui jouent aujourd'hui un rôle majeur au niveau de la conception des formulations, sont également bien pris en compte.

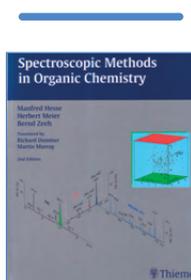
Tout cela est ensuite détaillé pour les divers domaines d'application relevant du grand secteur industriel des revêtements : transport, bâtiment, marine et imprimerie. Le manuel comporte deux volumes avec seize chapitres répartis en quatre parties. Le premier volume rassemble deux parties qui traitent respectivement des constituants et des concepts physico-chimiques pour l'application. Neuf chapitres sont consacrés aux divers liants (polymères vinyliques, acryliques, polyesters, époxydes, phénoplastes, aminoplastes, polyuréthanes, silicones) ainsi qu'aux principaux pigments, solvants et additifs entrant dans les diverses formulations. Y sont présentées les notions de base sur les polymères et les techniques de polymérisation, les caractéristiques physiques et chimiques de ces divers polymères, des pigments minéraux ou organiques et des solvants habituels, ainsi que les diverses méthodes d'évaluation du pouvoir solvant à partir des paramètres de solubilité. Suivent six chapitres, essentiels pour qui veut acquérir quelque expertise dans le domaine des revêtements, qui concernent la rhéologie, la colorimétrie, la corrosion, les phénomènes interfaciaux (mouillage, adhésion) aux interfaces et les méthodes de préparation des surfaces. Il est dommage cependant que la partie consacrée à la formation de film n'ait pas été plus développée ; ce point aurait certainement

mérité quelques illustrations et discussions. Dans le deuxième volume, on trouve les sept chapitres constituant la troisième partie relative aux applications. Chacun d'eux a été confié à un spécialiste industriel, avec le souci de faire ressortir les spécificités d'un domaine ou d'une technique d'application particulière. Y sont présentés les divers problèmes rencontrés et la façon dont on les traite. Sont ainsi examinées en détail : les peintures pour bâtiment, les peintures marines, les peintures pour l'aéronautique, le « coil-coating » (prélaquage des tôles livrées en bobine), la mise en peinture par cataphorèse, la réparation automobile et les encres et vernis de protection pour imprimerie. La quatrième partie concerne les matériels, techniques et tests. Un chapitre décrit avec beaucoup de détails et d'illustrations les principaux procédés et outils d'application utilisés par les particuliers ou les industriels (brosse, rouleau, pistolets, trempé, électrodéposition, enduction, machine à rideau...) et présente une analyse critique faisant apparaître leurs avantages et leurs limitations. Le dernier chapitre décrit les principaux tests normalisés pratiqués pour évaluer les caractéristiques des peintures et les performances des revêtements (caractéristiques mécaniques, optiques, tenue au vieillissement et aux agents chimiques), en discutant de leur représentativité et des précautions à prendre quant à l'utilisation de leurs résultats.

Cet ouvrage est d'une grande richesse et facilement accessible à un large public. On regrettera peut-être l'absence d'un chapitre introductif donnant quelques éléments généraux sur la conception des formulations et présentant les diverses problématiques qui seront prises en compte dans les chapitres suivants ; cela aurait sans doute facilité la lecture aux non-initiés. Par contre, les futurs lecteurs seront sans doute ravis de savoir qu'ils peuvent aussi entrer dans le livre soit à partir d'un index détaillé, soit encore à partir d'un glossaire précieux qui explicite les acronymes en usage avant de renvoyer au texte. Ils apprécieront également la liste très riche et bien actualisée des ouvrages généraux les plus pertinents, en langue française ou anglaise, qui leur est proposée pour en savoir « encore un peu plus » ! Cette bibliographie, ainsi que le glossaire et l'index, figurent à la fin du deuxième volume.

C'est donc bien un nouveau livre de référence qui est à la disposition des ingénieurs et techniciens travaillant dans le domaine des revêtements. Ils y trouveront des éléments très utiles pour orienter leurs travaux et alimenter leur réflexion. Cet ouvrage est aussi à recommander aux enseignants (BTS, DUT, écoles d'ingénieurs) qui pourront y puiser de multiples exemples pour illustrer leurs cours, ainsi qu'aux étudiants de ces mêmes filières qui souhaitent faire carrière dans ces divers secteurs d'activité.

Jean-Claude Daniel



Spectroscopic methods in organic chemistry (2nd ed.)

M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh
453 p., 79,95 €
Thieme, 2008

Cette réédition en anglais est la traduction de la 7^e édition d'un ouvrage originellement rédigé en allemand, signe de l'intérêt constant que les lecteurs ont porté aux parutions précédentes, depuis la première en 1979. Au cours des trois décennies qui ont suivi, les méthodes spectroscopiques d'analyses organiques ont été profondément modifiées par l'usage des ordinateurs pour le pilotage des instruments, ainsi que pour l'acquisition et le dépouillement des données ; de nouveaux concepts ont été mis en application : les progrès les plus spectaculaires touchant la résonance magnétique nucléaire et la spectrométrie de masse. De fréquentes mises à jour des ouvrages d'enseignement sont donc requises pour suivre cette évolution et former les étudiants à l'apprentissage de ces méthodes devenues indispensables au laboratoire.

Cette monographie s'articule autour de quatre chapitres couvrant les quatre méthodes spectroscopiques fonda-

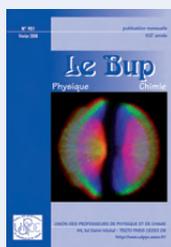
mentales : la spectroscopie UV/visible, la spectroscopie infrarouge et Raman, la résonance magnétique nucléaire, la spectrométrie de masse. S'y ajoute un chapitre combinant leur usage conjoint au travers d'exemples donnés comme problèmes, puis accompagnés de leurs solutions détaillées.

On remerciera les auteurs d'avoir maintenu un traitement complet de la spectroscopie UV/visible, parfois délaissée dans les éditions récentes d'autres ouvrages sur les méthodes spectroscopiques. Les autres chapitres fondamentaux intègrent les développements les plus récents, notamment en RMN et en MS, même s'il n'est pas possible de les énoncer tous – les abréviations sibyllines étant dans ce domaine très fréquentes. La bibliographie générale, relativement courte, n'est cependant pas à la hauteur des autres parties du texte car y figurent beaucoup de références anciennes ; mais s'agissant ici d'un ouvrage d'introduction aux méthodes, essentiellement destiné à des étudiants de premier cycle universitaire ou à des chercheurs débutants, il ne s'agit pas d'une critique majeure. Le livre est complet, sans être trop volumineux, bien rédigé et agréable à lire. Étant le fruit d'un travail constant de suivi et de mise à jour au cours d'une longue période par des auteurs chevronnés, il constitue un excellent texte d'enseignement pour l'apprentissage des méthodes spectroscopiques en chimie organique. On ne peut qu'en recommander la lecture aux étudiants, ainsi qu'aux enseignants pour la préparation de leurs cours.

Patrick Arpino

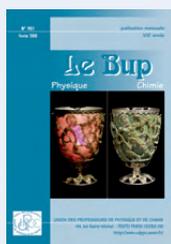
Bulletin de l'Union des professeurs de physique et de chimie (le « Bup »)

La rédaction de *L'Actualité Chimique* a sélectionné pour vous quelques articles.



N° 901 (février 2008)

- Construction d'un diagramme psychrométrique de Mollier, par J. Rivas-Enterrios, P. Kohl.
- De la composition des systèmes chimiques à l'émergence de la variable avancement, par A. Dumon, F. Lapendry.
- Étude comparative de la préparation des couches minces d'oxyde de zinc par dépôt chimique en phase aqueuse dans différents milieux : chlorure, nitrate et sulfate, par A. Kesraoui, N. Bellakhal, M. Dachraoui.
- Le maïs source possible de nouveaux polymères (travaux pratiques), par A. Bihan, C. Randria, P. Herin, Y. Talneau, D. Couturier.



N° 902 (mars 2008)

- Approche théorique de la coloration du verre rubis à l'or, par C. Terrien.
- Électrolyse de l'eau (travaux pratiques), par J. Rivas-Enterrios, M. Gueye-Bussy, M. Eldin.

N° 903 (avril 2008)

- Prix Nobel de chimie 2007, par A. Mathis.
- Risques d'allergie, par A. Mathis.
- Expérimentation pour l'enseignement des sciences physiques et chimiques en classe de seconde, par M. Barde.

• Sommaires complets, résumés des articles et modalités d'achat sur <http://www.udppc.asso.fr>

28 avril 2008



Inventions brevetables : protection et exploitation

Mulhouse

Conférence grand public de Béatrice Molac (Propriété industrielle, Novartis, Bâle, Suisse), organisée par la section régionale Alsace

• j.streith@uha.fr

14-17 mai 2008

« *DeGennesDays* »

Paris

• <http://www.fondation-pgg.org/events/degennesdays>

17 mai 2008



Journée du club Histoire de la Chimie

Paris

Journée commune avec celle de la Société d'Histoire de la Pharmacie
Thème : Le Conseil supérieur d'hygiène de France

• lestel@cnam.fr

26-30 mai 2008



GECat-DivCat 2008

Hammamet (Tunisie)

• <http://www.gecat.fr>

1-4 juin 2008

CMA4CH 08

Mediterranean meeting on multivariate analysis and chemometrics applied to cultural heritage and environment

Ventotene (Italie)

• <http://w3.uniroma1.it/cma4ch>

8-12 juin 2008

FACS XII

12th French American Chemical Society symposium

Santa Barbara (CA, États-Unis)

• <http://www-chimie.u-strasbg.fr/facsXII>

14-17 juin 2008

Chemistry and the environment

12th European Association for Chemical and Molecular Sciences international conference

Stockholm (Suède)

• <http://www.chemsoc.se>

26-27 juin 2008

Heterocyclic synthesis in modern chemistry

Nice

• http://www.scientificupdate.co.uk/training/hetero_synth/index.php

29 juin-4 juillet 2008

ISOCS 23

International symposium on the organic chemistry of sulphur

Moscou (Russie)

• <http://www.ioc.ac.ru/isocs-23>

30 juin-4 juillet 2008

CAC 2008

11th Conference on chemometrics in analytical chemistry

Montpellier

• <http://www.cac2008.org>

6-11 juillet 2008

ISHC-XVI

International symposium on homogeneous catalysis

Florence (Italie)

• <http://www.ishc16.it>

6-11 juillet 2008

SSC 2008

8th Conference on solid state chemistry

Bratislava (Slovaquie)

• <http://www.ssc2008.sav.sk>

7-9 juillet 2008

Electrocatalysis: theory and experiment at the interface
Faraday Discussion 140

Southampton (Royaume-Uni)

• <http://www.rsc.org/ConferencesAndEvents/RSCConferences/FD140/index.asp>

7-10 juillet 2008

AFC 2008

Colloque de l'Association Française de Cristallographie

Rennes

• <http://www.afc2008.univ-rennes1.fr>

8-11 juillet 2008

Polyphenols 2008

24th International conference on polyphenols

Salamanque (Espagne)

• <http://www.polyphenols2008.com>

8-11 juillet 2008

MOLMAT 2008

International symposium on molecular materials chemistry, solid state physics, theory, nanotechnology

Toulouse

• <http://www.lcc-toulouse.fr/molmat2008>

13-18 juillet 2008

BOSS XI

11th Belgian organic synthesis symposium

Gent (Belgique)

Date limite de soumission : 1^{er} mai 2008

• <http://www.ldorganisation.com>

13-18 juillet 2008

ICOMC 2008

23rd International conference on organometallic chemistry

Rennes

• <http://icomc23.univ-rennes1.fr>

13-18 juillet 2008

9th IUPAC conference

on physical organic chemistry

Santiago de Compostelle (Espagne)

• <http://www.icpoc2008.org>

17-19 juillet 2008

V6 symposium

6th International vanadium symposium

Lisbonne (Portugal)

• <http://www.vanadiumsix.com>

18-22 juillet 2008

ESOF 2008

Euroscience open forum : « Science for a better life »

Barcelone (Espagne)

• <http://www.esof2008.org>

20-25 juillet 2008

ICCC 38

38th International conference on coordination chemistry

Jérusalem (Israël)

• <http://www.kenes.com/iccc38>

16-20 septembre 2008



2nd EuCheMS Chemistry Congress

Chemistry : the global science

Turin (Italie)

(voir p. 5 et encart)

• <http://www.euchems-torino2008.it>

Vous trouverez d'autres manifestations sur le site de la SFC : <http://www.sfc.fr>, rubrique **Manifestations**.

Prix des divisions 2007

Chimie organique

• Prix pour un scientifique :
Ange Pancrazi

Ange Pancrazi dirige, conjointement avec le professeur Janick Ardisson, un groupe de synthèse multi-étapes dans l'UMR 8123, Université de Cergy-Pontoise. Après un DEA et une thèse d'État consacrés à la photochimie d'azido-stéroïdes à l'ICSN (Gif/Yvette), il a effectué un stage post-doctoral à l'ENS Paris sous la direction de Marc Julia. De retour à l'ICSN, il a abordé le domaine de la synthèse multi-étapes d'alcaloïdes avant de rejoindre définitivement l'équipe du professeur Julia pour le développement d'une synthèse totale d'avermeectines, macrolide anti-parasitaire. C'est ensuite à l'École polytechnique, dans l'équipe de Jean-Yves Lallemand, qu'il a été promu directeur de recherche au CNRS. Ses recherches sont centrées sur les synthèses multi-étapes de composés d'intérêt thérapeutique qui sont le plus souvent abordées sur la base de nombreuses études méthodologiques associées. Ses réalisations majeures touchent le domaine de la synthèse de composés terpéniques comme la forskoline et le taxol. Les synthèses de composés tels que l'herbimycine, les sarcodictyines et plus récemment le salinosporamide sont en développement, et celles de la rhizoxine et du discodermolide achevées. Ange Pancrazi est auteur d'une centaine de publications.

• Prix pour un industriel :
Jean-Pierre Vors

Ce prix récompense un chercheur industriel senior ayant réalisé dans sa carrière une ou plusieurs avancées technologiques permettant à la chimie française de se maintenir dans le peloton de tête de l'industrie internationale.

Jean-Pierre Vors, 52 ans, est ingénieur de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier. Après un doctorat effectué dans l'équipe du professeur Christol à Montpellier sur l'utilisation de l'inversion de polarité à l'aide des composés organophosphorés, il intègre la société Rhône-Poulenc en 1982. Membre de l'équipe dirigeante

pour la recherche sur les fongicides, il est aujourd'hui responsable d'une équipe de recherche sur cette famille de produits au Centre de recherches de la Dargoire à Lyon (Bayer CropScience). Au cours des vingt dernières années, il a remarquablement participé à la découverte de nouveaux fongicides, par exemple des inhibiteurs de la respiration mitochondriale, soit autour des produits naturels comme la ptérolone, les strobilurines ou des dérivés de l'UK-2A, soit autour de produits de synthèse comme la fénamidone. Fort d'une expérience internationale, notamment aux États-Unis et au Japon, Jean-Pierre Vors développe aussi de façon active une interaction forte avec le monde universitaire français qui lui permet d'aborder des projets innovants très divers sortant du domaine des petites molécules hétérocycliques, avec notamment l'examen de molécules actives complexes d'origine naturelle.

Il a été le responsable scientifique industriel d'une vingtaine de thèses et de post-docs. Ces recherches ont conduit à 29 brevets et 26 publications dans des journaux internationaux. Enfin, dans un contexte européen, il intervient depuis 2004 comme vice-président de session dans l'analyse et l'attribution de bourses Marie Curie.

• Prix ACROS-SFC :
Jean-Marc Campagne

Après une formation à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, Jean-Marc Campagne a réalisé une thèse à l'interface entre la chimie et l'immunologie, dans le domaine des anticorps catalytiques, sous la direction de Bernard Pau et Patrick Jouin. Après un premier post-doctorat dans le laboratoire du professeur Trost (Stanford University, CA, E.-U.), puis un second dans le laboratoire de Léon Ghosez à l'Université Catholique de Louvain (Belgique), il est recruté en 1998 comme chargé de recherche au CNRS à l'ICSN (Gif/Yvette). Promu directeur de recherche en 2005, il rejoint en 2006 l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier où il est nommé professeur en 2007. Ses recherches concernent le développement de nouvelles réactions catalysées par des métaux de transition (particulièrement dans le domaine de la catalyse asymétrique) et leur application en synthèse de produits naturels. Il est l'auteur d'une quarantaine de publications et co-auteur d'un livre consacré aux complexes de palladium en synthèse organique.

• Prix de thèse Dina-Surdin :
Émilie Moulin

Ingénieur chimiste de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Toulouse, Émilie Moulin a effectué un DEA dans le laboratoire de Jean-Pierre Genet (ENSCP), puis a rejoint le laboratoire de chimie organique et bioorganique de Nicolas Winssinger à l'Institut de Science et d'Ingénierie Supramoléculaires (ISIS) de Strasbourg pour y effectuer une thèse, soutenue en 2006, intitulée « Diversity-oriented synthesis of pochonins – A privileged scaffold for ATPase and kinase inhibition ». Son travail a porté sur les synthèses totales de macrolides résorcycliques et leur évaluation comme inhibiteurs de kinases et d'ATPases, ce qui a conduit à l'identification d'une molécule présentant une activité exceptionnelle sur la protéine HSP90, actuellement en phase préclinique. Ses travaux ont déjà fait l'objet de cinq publications dans des journaux internationaux (*Angew. Chem.*, *J. Am. Chem. Soc.*, *Chem. Eur. J.*, *Org. Lett.*). Elle a aussi reçu le prix de thèse, en spécialité chimie organique, de la Société des Amis des Universités de l'Académie de Strasbourg. Elle poursuit actuellement des recherches sur la synthèse de dérivés de l'iejimalide B dans le laboratoire d'Alois Fürstner au Max Planck Institut für Kohlenforschung (Mülheim, Allemagne).

• Prix de thèse Sigma-Aldrich-SFC :
Émilie Genin

Élève de l'ENS Ulm de 2000 à 2004, Émilie Genin, 27 ans, a obtenu le DEA multinational de Chimie moléculaire de l'École polytechnique en 2002 et effectué son stage chez Jean-Pierre Genet à l'ENSCP sur la synthèse et l'utilisation en catalyse de nouvelles phosphines hydrosolubles. Après l'agrégation de sciences physiques option chimie, elle a effectué une thèse dans le même laboratoire (2003-2006) sous la direction de Jean-Pierre Genet et Véronique Michelet, intitulée « Catalyse en milieu organique et organo-aqueux à l'aide de complexes de palladium, rhodium, platine, iridium et or. Développements récents de réactions tandem et cycloisomérisations ». Ses travaux ont déjà fait l'objet de 14 publications, d'une conférence invitée et de plusieurs communications orales et par affiche. Après un post-doctorat chez Charles Mioskowski au CEA Saclay sur la fonctionnalisation de nanocristaux fluorescents, Émilie Genin vient d'obtenir un poste de maître de conférences à l'Université Rennes 1.

• **Prix SFC-Fournier :
Malek Nechab**

Après des études de chimie à l'Université Paris 12, Malek Nechab rejoint le Laboratoire DCM (anciennement LEDSS) à Grenoble où, sous la direction de Jacques Einhorn, il effectue une thèse en chimie organique axée sur la synthèse de nouveaux catalyseurs chiraux non métalliques pour l'oxydation énantiosélective. Soutenue fin 2006, sa thèse portait sur la mise en œuvre de nouveaux organocatalyseurs analogues du *N*-hydroxyphthalimide qui, en présence d'oxygène de l'air, sont capables d'oxyder des oxazolidines avec de très bonnes sélectivités. Ceci constitue la première version énantiosélective de ces oxydations. Ce travail a donné lieu pour l'instant à quatre publications (*Angew. Chem.*, *Chem. Commun.*, *Synlett*, *Tet. Asym.*). Puis il a effectué un post-doctorat à Marseille dans l'équipe de Gérard Gil en collaboration avec l'équipe de Michèle Bertrand, s'intéressant à l'association de la chimie radicalaire à la chimie enzymatique pour réaliser des dédoublements cinétiques dynamiques (DKR) d'amines. Fin 2007, il est nommé maître de conférences à l'Université de Provence, dans l'équipe du professeur Bertrand.

14-16 mai 2008

24^e JIREC

Journées pour l'innovation et la recherche dans l'enseignement de la chimie

Ambleteuse

Thème : « **Valorisation et cycle de vie de la matière minérale** »

Conférences au programme :

- *Valorisation et cycle de vie de l'eau*, par S. Verhaeghe (Agence de l'Eau).
- *La valorisation des coproduits d'ArcelorMittal*, par J.-M. Delbecq (ArcelorMittal).
- *Le cycle de vie du combustible nucléaire*, par B. Boullis (CEA).
- *Le cycle de vie du verre d'emballages issus des déchets ménagers et assimilés*, par J. Decottignies (Cercle National de Recyclage).

Le prix CNRS-Division Enseignement-Formation de la SFC, pour une « chimie soucieuse de l'environnement », sera remis à cette occasion.

• <http://www.univ-valenciennes.fr/congres/JIREC2008>

8-11 mai 2008

TIC 2008 :

le tournoi interchimie

Lille et Villeneuve d'Ascq

Près de 2 000 participants sont attendus pour participer au tournoi interchimie, l'événement annuel qui réunit les grandes écoles de chimie chaque année depuis plus de trente ans.

Pendant quatre jours, compétitions sportives, animations et défilés permettront aux futurs ingénieurs chimistes de toute la France de se rencontrer et de tisser des liens dans une atmosphère sportive, festive et détendue. La SFC s'associe bien sûr à cet événement.

• tic.2008@laposte.net

**Prix d'instrumentation
en Chimie Physique**

Appel à candidature

Créé en 2007 par la division Chimie Physique de la Société Française de Chimie et de la Société Française de Physique, ce prix d'un montant de 2 500 € récompense la personne ou l'équipe ayant récemment réalisé une instrumentation innovante en chimie physique.

Le jury sera composé de professionnels de l'industrie et de la recherche. Le prix sera remis à l'occasion du salon Mesurexpo (30 sept.-2 oct. 2008).

**Date limite de soumission
du dossier : 15 juin 2008**

• fpiuzzi@cea.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

Abonnement 2008 (numéros spéciaux inclus)

Pour l'abonnement électronique, voir tarifs sur le site

Cochez la case qui correspond à l'abonnement auquel vous voulez souscrire :

- | | | | | | | | |
|--------|--------------------------|-------|--------------|----------|--------------------------|-------|--------------|
| France | <input type="checkbox"/> | 95 € | Particuliers | Étranger | <input type="checkbox"/> | 100 € | Particuliers |
| | <input type="checkbox"/> | 110 € | Lycées | | <input type="checkbox"/> | 130 € | Lycées |
| | <input type="checkbox"/> | 195 € | Institutions | | <input type="checkbox"/> | 205 € | Institutions |

Complétez votre collection de numéros spéciaux

Les numéros spéciaux sont disponibles en version électronique sur le site à un tarif préférentiel

- Chimie et patrimoine culturel, vol. II (avril 2008) : 24 €
- La photochimie pour transformer la matière (mars 2008) : 24 €
- Chimie et patrimoine culturel, vol. I (oct.-nov. 2007) : 32 €
- La photochimie pour mieux vivre (mai-juin 2007) : 32 €
- Fluor et produits fluorés à l'aube du XXI^e siècle (oct.-nov. 2006) : 32 €
- Les matériaux carbonés (mars-avril 2006) : 32 €
- Chimie moléculaire et nanosciences (oct.-nov. 2005) : 30 €
- Sciences chimiques et déchets radioactifs (avril-mai 2005) : 30 €
- Le chimiste et le profane. Partager, dialoguer, communiquer, vulgariser, enseigner... (nov.-déc. 2004) : 15 €
- Chimie et environnement (août-sept. 2004) : 15 €
- La chimie dans les sciences médicales (nov.-déc. 2003) : 15 €
- Les isotopes stables (août-sept. 2003) : 15 €
- Quoi de neuf en chimie organique ? (avril-mai 2003) : 15 €
- La chimie des substances renouvelables (nov.-déc. 2002) : format papier épuisé
- La catalyse enzymatique (août-sept. 2002) : 15 €
- Quoi de neuf en catalyse ? (mai-juin 2002) : 15 €
- Les matériaux. Du fondamental aux applications (mars 2002) : 15 €
- L'hydrogène, carburant propre ? Fabrication, stockage, conversion en énergie (décembre 2001) : 15 €
- Magnétisme moléculaire. Un hommage à Olivier Kahn (juin 2001) : 15 €
- La femtochimie (février 2001) : 15 €
- Nourrir les hommes, hier et demain. Apport de la chimie (novembre 2000) : 15 €
- La chimie combinatoire (septembre 2000) : 15 €
- Chimie et vie quotidienne (novembre 1999) : 15 €



Achat à l'unité (hors numéros spéciaux)

11 € pour les numéros avant 2005 ; 20 € à partir de 2005

(à partir de 2005, ces numéros sont également disponibles en version électronique sur le site)

Les sommaires de tous les numéros peuvent être consultés sur notre site <http://www.lactualitechimique.org>

Bon de commande

Nom Prénom Fonction

Adresse (pour les particuliers, préciser l'adresse personnelle).....

.....

Code Postal Ville Pays

.....

Tél. Fax Courriel

.....

Montant total de la commande :

Mode de règlement

sur facturation (joindre obligatoirement le bon de commande)

par chèque bancaire ou postal libellé à l'ordre de la SFC

souhaite recevoir une facture acquittée

par virement bancaire ou postal

France Société Générale Paris Seine Amont, 03081/00037265820/87

CCP Paris 30041 Compte 070786U020/90

Étranger IBAN FR7630003030810003726582087 Swift.Sogefrpp

par carte bancaire (Visa, Eurocard Mastercard) Validité

Cryptogramme visuel (les trois derniers chiffres du numéro imprimé au dos)

L'Actualité Chimique

SFC, service abonnements, 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris. Tél. : 01 40 46 71 66 - Fax : 01 40 46 71 61.

Courriel : adhesion@sfc.fr - Serveur : <http://www.lactualitechimique.org>

Colas fait prendre à la route de nouvelles voies



Avec Colas, la route avance... durablement.

Colas donne autant d'importance aux réalités environnementales qu'aux enjeux humains. La qualité de vie des riverains s'en trouve préservée, le confort des automobilistes amélioré et les conditions de travail des collaborateurs optimisées.

De nombreuses innovations soutiennent ce développement durable. Par exemple, la route se fait silence avec **Nanosoft**, devient nature avec **Végécol**, réduit la consommation énergétique avec les enrobés **3E** et limite les émissions de gaz à effet de serre avec **Végéflux**.

Ainsi Colas ouvre de nouvelles perspectives à la route : plus respectueuse de la Nature et plus respectueuse de l'Homme.

Avec Colas, la route avance... naturellement.

