

Identifier les pigments et comprendre leurs propriétés à partir de la diffraction des rayons X

Pauline Martinetto, Hélène Rousselière et Philippe Walter

Résumé Grâce à leurs performances analytiques, on observe un intérêt croissant pour l'utilisation des installations en rayonnement synchrotron et de certains appareils portables employant des sources de rayons X afin d'analyser, de révéler et de conserver les matériaux des objets du patrimoine. La diffraction des rayons X va ainsi permettre de révéler la complexité de la nature des pigments utilisés par les artistes : c'est par la structure de la matière cristalline que l'on peut comprendre certaines de leurs propriétés optiques et mécaniques ainsi que leurs modes de synthèse.

Mots-clés Cristallographie, patrimoine, pigments, analyse, diffraction des rayons X.

Abstract X-ray diffraction for analysing pigments and understanding their properties

Thanks to their analytical performance, there is a growing interest in the use of synchrotron radiation facilities and some portable X-ray devices to analyze, reveal and preserve the materials of cultural heritage objects. X-ray diffraction can reveal the complexity of the nature of the pigments used by artists because the structure of these crystalline materials is linked to some of their optical and mechanical properties and can inform us on their methods of synthesis.

Keywords Crystallography, cultural heritage, pigments, analysis, X-ray diffraction.

Une évolution remarquable des instruments de diffraction de rayons X depuis vingt ans

Le développement des performances des instruments de diffraction des rayons X dans les installations de rayonnement synchrotron et de leur utilisation pour caractériser des poudres dans différents domaines scientifiques a été particulièrement spectaculaire depuis une vingtaine d'années [1]. Ces dispositifs expérimentaux ont ainsi donné accès à des mesures de haute qualité permettant la résolution de structures de matériaux sous forme de poudre, et à l'identification et la quantification de phases présentes en faible concentration. Grâce au développement des optiques de focalisation à partir de miroirs multicouches, les analyses cristallographiques ont pu atteindre une résolution spatiale de l'ordre du micromètre [2-3].

Ces performances analytiques ont joué un rôle prépondérant dans le développement de l'utilisation du rayonnement synchrotron dans le domaine du patrimoine car il est ainsi devenu possible d'analyser plus aisément les matériaux complexes et très hétérogènes qui constituent la plupart des œuvres d'art et des objets archéologiques. L'analyse cristallographique peut désormais être réalisée à l'échelle d'une couche de peinture dans un échantillon préparé ou d'un petit amas

de grains prélevé sur un objet. En balayant le faisceau sur un échantillon ou sur une œuvre, il est également devenu possible de dresser, par diffraction des rayons X, les cartes de répartitions des différentes phases minérales et ainsi de révéler la nature des pigments mélangés par un peintre pour créer sa couleur. La *figure 1* illustre cette approche avec un faisceau millimétrique employé pour identifier les minéraux à la surface d'une fresque romaine représentant un visage [4]. Les oxydes métalliques utilisés pour les couleurs jaune, brune et rouge sont ainsi détectés non pas par la présence de l'élément fer (ce sont tous des oxydes de fer), mais par la nature minéralogique des composés (ici principalement l'hématite Fe_2O_3 et la goethite FeOOH).

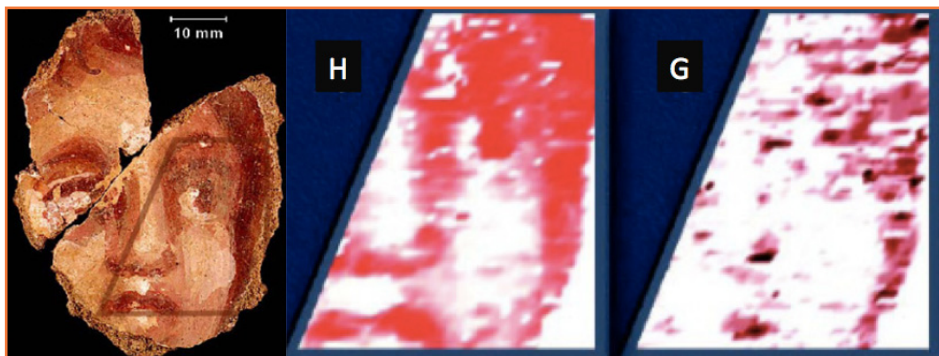


Figure 1 - Cartographie par diffraction des rayons X des pigments d'un visage sur une peinture murale découverte dans une villa romaine, rue Pierre Hardie à Metz (ESRF, ligne ID11). Cartographies de l'hématite (H) et de la goethite (G) correspondant à l'usage de deux terres de couleurs rouge brun et jaune marron employées pour peindre un visage sur une fresque romaine.

Aujourd'hui, des approches comparables peuvent être réalisées en laboratoire grâce aux mêmes optiques pour rayons X composées de miroirs multicouches et à l'utilisation de détecteurs de rayons X à deux dimensions qui rendent la durée d'acquisition d'une mesure relativement courte. Des objets peuvent être caractérisés sans prélèvement et des échantillons de très petite dimension analysés.

Forts de ces expériences, de nouveaux appareils portables de diffraction des rayons X ont été construits depuis moins de dix ans et ils ont vu leurs performances considérablement augmenter pour devenir proches, voire équivalentes, à des appareils de laboratoire classiques [5-6]. Ces dispositifs portables sont particulièrement adaptés à l'étude d'œuvres du patrimoine car ils peuvent être utilisés *in situ* dans le monument, le site archéologique ou le musée, et les analyses sont totalement non invasives (figure 2).

Nous allons ici mettre l'accent sur le couplage au sein d'un même instrument portable des méthodes de diffraction et de spectrométrie de fluorescence des rayons X. Nous avons en effet développé un concept associant ces deux techniques et qui a été mis en œuvre depuis 2007 dans des musées, des monuments et des ateliers de restauration en France, Italie, Espagne, Slovénie ou encore Pologne pour étudier des peintures, mais aussi des manuscrits, des céramiques glaçurées ou bien des alliages métalliques. L'association de ces deux méthodes d'analyse élémentaire et structurale permet d'identifier plus facilement les matériaux ainsi que leurs produits de dégradation. La fluorescence et la diffraction des rayons X sont effectuées en réflexion en un même point de l'œuvre avec un faisceau tombant avec une incidence de 6 à 10° sur la surface. Ce système est constitué d'un tube IMOXS (IFG-GmbH) avec une anode de cuivre et de lentilles polycapillaires pour obtenir un faisceau quasi parallèle, d'un détecteur SDD (AmpTek) pour collecter le signal de fluorescence et d'une plaque photosensible pour enregistrer les diffractogrammes. La taille du faisceau sur l'objet est de 4 x 3 mm², fournissant une résolution spatiale qui permet aisément l'identification des différentes phases à l'origine de chaque zone colorée d'une peinture. Signalons qu'un instrument reposant sur des concepts analogues au nôtre a été construit (« X-Duetto », développé par la société inXitu) dans le cadre d'une opération initiée par la NASA et menée avec le Getty Institute à Los Angeles, États-Unis [7]. Nous sommes actuellement en cours de développement d'un nouvel instrument plus résolu spatialement.

Pourquoi identifier la nature des pigments ?

La détermination de la liste des pigments employés pour la réalisation d'un tableau nous renseigne sur les matières qui étaient disponibles sur la palette d'un artiste à un moment donné de son existence, et de là, sur la motivation des choix techniques et esthétiques qu'il a pu faire au moment de la création de son œuvre [8]. Certaines impuretés, c'est-à-dire certaines phases présentes en faible quantité et qui ne modifient pas la couleur de la peinture, sont également caractéristiques des sources de matières et peuvent permettre d'identifier les échanges ou le commerce des matériaux. La microstructure des grains de pigments cristallins met quant à elle en évidence leurs méthodes de préparation, telles que le broyage, la synthèse par des voies thermiques ou de chimie douce, le recuit, etc. Ces différents aspects peuvent être étudiés par diffraction des rayons X.

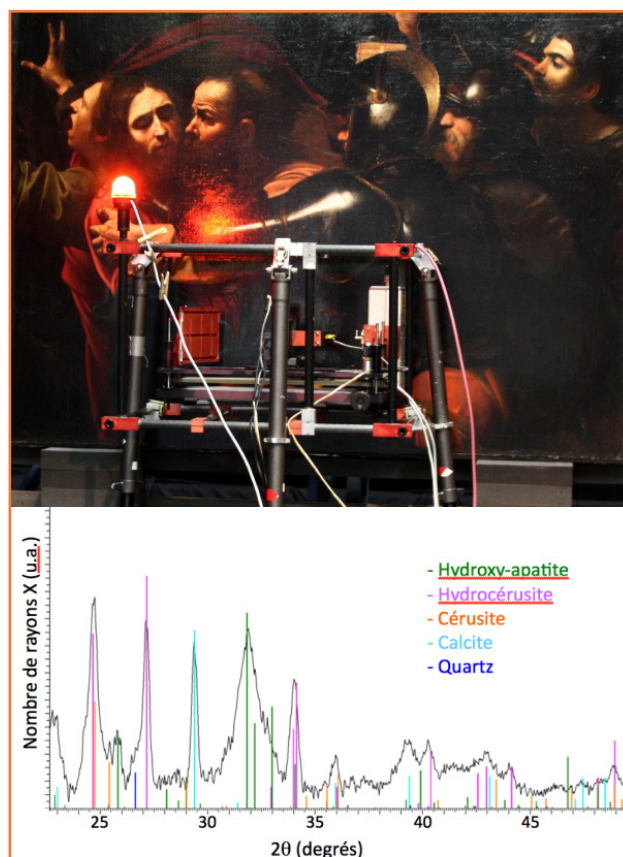


Figure 2 - Dispositif de diffraction et fluorescence des rayons X durant l'analyse du tableau *L'arrestation du Christ*, peint par le Caravage vers 1602 (Galerie nationale d'Irlande, Dublin), et détermination de la nature des pigments dans la zone de l'armure du soldat central. On observe la présence d'hydroxyapatite correspondant à du noir d'os ou d'ivoire ; d'hydrocérusite, de calcite et d'un peu de cérusite qui forment le blanc de plomb de la couche de préparation étalée sur le tableau ; d'une impureté de quartz. On note que le pic principal de l'hydroxyapatite est très élargi car les cristaux sont de dimension nanométrique.

À titre d'exemple, nous pouvons souligner l'intérêt qui existe à comprendre la nature des pigments blancs [9-10]. Jusqu'au XIX^e siècle, le principal pigment blanc utilisé par les peintres était le blanc de plomb synthétisé artificiellement (à base de plomb et de vinaigre) depuis l'Antiquité, à la fois à des fins de maquillage et d'art. Ce blanc de plomb pouvait être un mélange en diverses proportions d'hydrocérusite ($\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$) et de cérusite (PbCO_3). Toutefois, en raison de sa toxicité et de son coût de production, il fut en partie remplacé à partir de la fin du XVIII^e siècle par le blanc de zinc (ZnO , dont la production industrielle fut lancée à partir de 1845), puis par le blanc de titane (TiO_2) sous forme d'anatase à partir des années 1920, et enfin après la seconde guerre mondiale sous forme de rutile. Il existe également des mélanges de composés tels que le blanc de lithopone (ZnS et BaSO_4), développé dans les années 1870 afin d'obtenir un blanc brillant avec une texture fine.

Cette forte évolution de la nature d'un pigment de même couleur est très intéressante lorsqu'il s'agit de rechercher si une œuvre est authentique, contrefaite ou restaurée, car chaque variété place la zone étudiée de l'œuvre dans une période déterminée de l'histoire. L'observation de blanc de titane dans certains tableaux a récemment permis de découvrir de nombreuses contrefaçons [11]. Elle révèle aussi parfois plus simplement les localisations de zones restaurées et repeintes récemment.

Dans ce cas des pigments blancs, une simple étude par fluorescence des rayons X peut être suffisante, dans la mesure où certains éléments chimiques (Pb, Zn, Ba, Ti) sont caractéristiques de la nature de chaque pigment [12]. Cependant, la possibilité d'avoir deux types d'oxyde de titane ne peut être révélée que par l'analyse structurale, comme également la nature des mélanges de carbonates de plomb constitutifs du blanc de plomb. Des analyses par diffraction des rayons X en rayonnement synchrotron ont ainsi montré qu'un artiste comme Matthias Grünewald n'avait pas employé la même qualité de blanc pour réaliser la couche d'impression du retable d'Issenheim (musée de Colmar) ou pour éclaircir ses couleurs [10]. Le règlement de la Guilde de Tournai des peintres et verriers précisait presque à la même époque, en 1480, l'existence de *blancq de plonc*, de *chéruse* et de *blanc commun*. Différents autres documents font généralement penser que le *blanc de plomb* était le produit du plus beau blanc pour la peinture alors que la variété *céruse* pouvait à cette époque contenir un ajout de craie ou de marne [13]. Aujourd'hui, on considère souvent que les deux termes sont des synonymes, alors qu'ils peuvent correspondre à des pigments de qualités variées. Nous reviendrons dans la suite de l'article sur le lien qui peut exister entre la structure cristalline des carbonates de plomb et la qualité d'un pigment.

L'évolution des couleurs au cours du temps peut aussi être étudiée à partir de données cristallographiques. Dans ce cas, les mesures de compositions élémentaires n'ont plus de signification car les pigments ont interagi entre eux, souvent en présence d'humidité, de lumière, de sels solubles ou d'oxygène, pour créer de nouveaux composés à la surface d'une fresque ou d'une peinture de chevalet. Les principaux éléments chimiques détectables restent les mêmes, dans les mêmes proportions. Seule la nature de leurs associations cristallographiques est modifiée. Ce type de constat a été révélé dans le cas de la modification de couleur de zones peintes en vermillon avec du cinabre (α -HgS) qui s'est avéré

être transformé, en présence de chlore et de lumière, en de complexes phases d'apparence grise ou noire comme la cor-deroite (α -Hg₃S₂Cl₂), la kenhsuite (γ -Hg₃S₂Cl₂) et le calomel (Hg₂Cl₂) [14]. La figure 3 illustre ce phénomène dans le cas de la transformation de la couleur du manteau rouge de Marie-Madeleine dans un tableau de Bernardo Daddi. Il en est de même dans le cas des pigments jaunes à base de cadmium (sulfure et séléniure) ou de chromate de plomb qui forment différents composés nouveaux, souvent plus ternes d'aspect [15]. Ces données permettent d'imaginer ce que pouvaient être les couleurs originelles de l'œuvre et aident à déterminer les meilleures conditions de leur conservation.

Comprendre les propriétés des pigments

C'est en connaissant la structure cristalline de certains pigments que l'on peut aussi parfois mieux comprendre leurs propriétés. Des modélisations de l'interaction de la lumière avec des cristaux peuvent être obtenues par différentes méthodes *ab initio* de chimie quantique et de calcul de structure électronique dans le solide. Tomczak *et coll.* ont ainsi pu calculer l'absorption et la diffusion de la lumière dans le pigment à base de terres rares CeSF et dans le cinabre α -HgS [16]. La difficulté dans ce travail réside notamment de la nécessité d'obtenir des précisions remarquables dans le calcul du gap de tels semi-conducteurs car le modèle doit être valide vis-à-vis de la sensibilité de l'œil, c'est à dire de fournir des données avec des résolutions meilleures que 100 meV car le spectre visible ne s'étend qu'entre 3,2 et 1,7 eV et les changements de couleurs ne correspondent qu'à de faibles variations d'énergie. La mise en place de telles méthodologies permet de mieux comprendre comment la couleur d'un film peint peut dépendre de son épaisseur, de la concentration en pigment et de la granularité de la matière. Ainsi, la physique du solide et la chimie théorique permettent d'introduire aujourd'hui des critères quantitatifs de performance d'un pigment qui conduiront peut-être dans l'avenir à mieux comprendre le vocabulaire artistique ou poétique décrivant sa couleur comme intense, vive, pure, étrange, ou sachant séduire par l'éclat dont la matière brille.

D'un autre point de vue, la forme de la maille cristalline joue un rôle souvent très important dans la croissance des cristallites de pigments lorsqu'ils sont synthétisés en solution. C'est en particulier le cas pour les carbonates de plomb constitutifs du blanc de plomb. La compréhension de la structure de l'hydrocérusite [17] et la détermination de la forme des cristaux présents dans des pigments blancs de la Renaissance ont ainsi révélé que cette phase était présente sous la forme de plaquettes très fines, au contraire des cristaux de cérusite, de forme plus régulière et ovoïde (figure 4). Cette différence de morphologie des grains de taille sub-micrométrique peut être considérée comme étant à l'origine des différences de pouvoir couvrant de la matière et de là, de la considération par un artiste de la plus ou moins grande qualité intrinsèque du pigment.

Un autre aspect concerne cette fois les propriétés de résistance au temps d'un

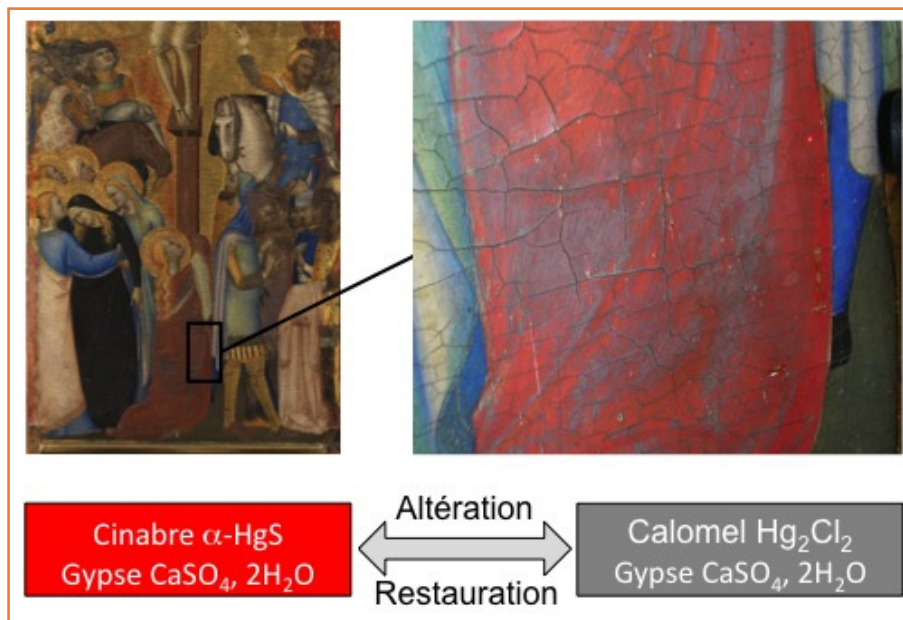


Figure 3 - Étude de l'altération du pigment rouge à base de cinabre du manteau sur le polyptyque de Bernardo Daddi, *Crucifixion avec huit Saints*, peint vers 1348 (The Courtauld Gallery, Londres).

La diffraction des rayons X montre la transformation du cinabre en calomel. La peinture a été réalisée *a tempera* sur une couche de préparation à base de gypse. Cette transformation est aujourd'hui considérée irréversible. Un enjeu futur serait de trouver le moyen de reformer *in situ* du cinabre à la place du calomel pour restaurer les couleurs originelles de la peinture.

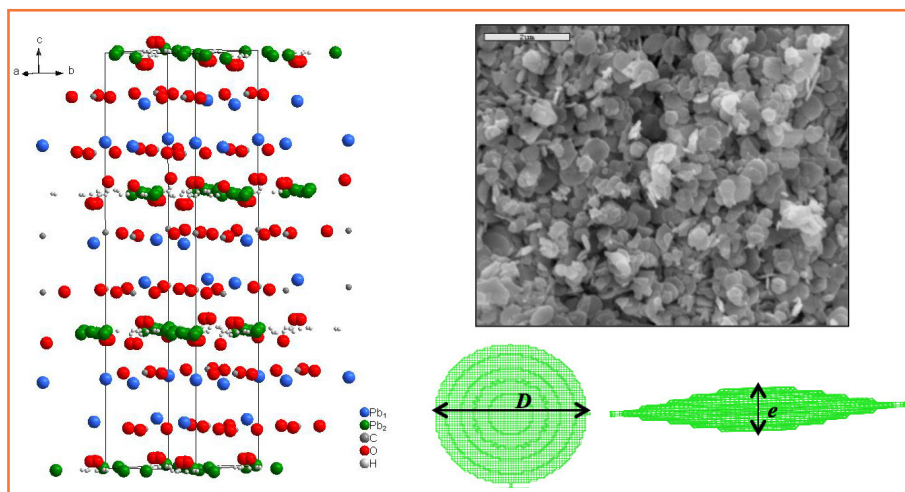


Figure 4 - Structure cristalline de l'hydrocérusite $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ montrant une répétition de couches BAABAA... avec la couche A composée de Pb et CO_3 et la couche B de Pb et OH. Observation au microscope électronique à balayage des cristaux d'hydrocérusite formés par synthèse en solution et modélisation de la forme des cristallites par étude des profils anisotropes des raies de diffraction (mesures effectuées à l'ESRF, ligne ID31).

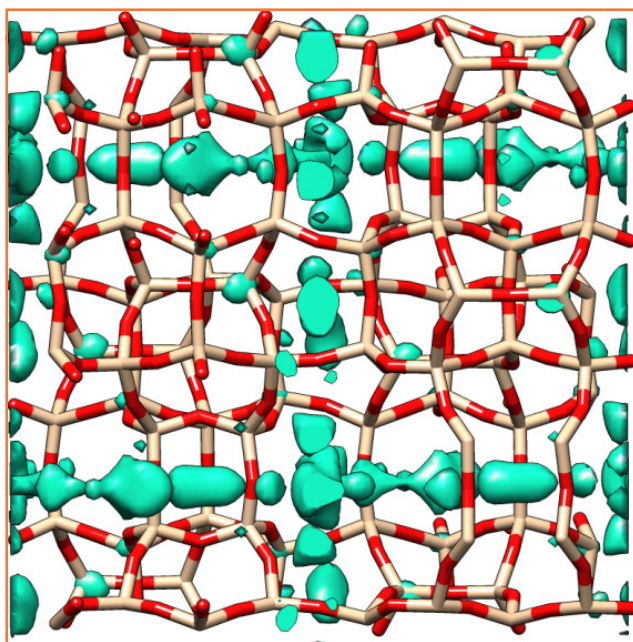


Figure 5 - Carte de densité électronique indiquant la présence de molécules d'indigo (en vert) dans les tunnels d'une zéolithe type MFI. Données enregistrées sur la ligne CRG BM2 de l'ESRF.

pigment, qui peuvent être également mieux comprises en étudiant sa structure cristalline. Le cas du bleu Maya est particulièrement intéressant car cette matière, issue de l'association entre un composé organique (l'indigo) avec une argile blanche fibreuse (la palygorskite), est connue pour sa stabilité dans le temps et sa résistance à certains traitements chimiques et thermiques lorsque les deux ingrédients sont préalablement mis en contact et chauffés à une température supérieure à 100 °C [18]. Il est maintenant bien établi que seules les argiles fibreuses, dont les structures cristallines présentent des canaux et tunnels nanoporeux (remplis de molécules d'eau dans les conditions normales de pression et température) permettent de piéger les molécules d'indigo pendant l'étape de chauffage et d'obtenir des pigments stables [19].

En combinant des résultats issus d'expériences de thermodiffraction, d'analyse thermique et des calculs de dynamique moléculaire, nous avons identifié trois sites de piégeage possibles pour les molécules d'indigo (entrée, intérieur des tunnels et canaux de surface de l'argile) dont les occupations dépendent des conditions d'obtention du pigment (taux initial d'indigo et température de chauffage du mélange). L'indigo qui peuple l'entrée des tunnels joue un rôle de « vanne » thermique, essentiel dans l'explication de la durabilité du pigment, en laissant diffuser les molécules d'indigo à l'intérieur des tunnels à haute température et en les piégeant à température ambiante.

L'autre particularité du bleu Maya est son extrême stabilité en milieu oxydant et la persistance de la couleur bleue après traitement dans l'acide nitrique concentré. Nos résultats mettent en évidence que dans les sites occupés par l'indigo, l'encombrement stérique induit par la matrice argileuse autour de la double liaison

centrale de la molécule l'empêche d'avoir la configuration voulue pour une attaque par l'acide nitrique. Nous avons ainsi démontré que les contraintes stériques imposées par la palygorskite sont en grande partie à l'origine de la remarquable stabilité du bleu Maya [20].

Ce nouveau modèle a inspiré l'élaboration d'un nouveau pigment hybride stable par insertion de la molécule colorante d'indigo dans des zéolithes de type MFI [21]. Le positionnement des molécules d'indigo dans la zéolithe a été déterminé à partir de données de diffraction sur poudre et par application d'une méthode de résolution de structure dans l'espace direct, qui consiste à ajuster un modèle structural d'essai (ici des molécules d'indigo considérées comme des objets rigides dans les tunnels de la zéolithe) de manière à maximiser l'accord entre les données de diffraction calculées et observées [22]. L'indigo occupe deux sites cristallographiques, le premier à l'intersection des tunnels droits et sinusoïdaux, le second dans les tunnels droits (figure 5). Là encore, les molécules d'indigo disposées de cette manière se trouvent protégées par la matrice inorganique des attaques chimiques et le complexe hybride formé imite ainsi les propriétés du pigment ancien [23].

Conclusions

Ces différents exemples montrent l'étendue des possibilités offertes par les outils de la cristallographie telle la diffraction des rayons X, pour comprendre les matières et les techniques employées dans l'art. L'innovation technologique dans le domaine permet aussi aujourd'hui la construction de nouveaux instruments qui offrent une meilleure résolution spatiale et une meilleure qualité des données pour résoudre des problèmes de plus en plus complexes de manière non invasive et *in situ*. Il faut aussi souligner que ces approches ne concernent pas que la diffraction des rayons X sur poudre. D'autres techniques, telles la microscopie électronique à transmission ou la résonance magnétique nucléaire, peuvent également apporter des données importantes pour la compréhension de la nature et du vieillissement des matériaux du patrimoine. Les exemples développés ici concernent les peintures anciennes, mais les mêmes approches peuvent être

envisagées pour l'art contemporain car les artistes utilisent encore souvent des substances cristallisées pour obtenir de belles couleurs résistantes au temps.

Les auteurs remercient toutes les personnes qui ont contribué aux travaux cités dans cet article, en particulier Catherine Dejoie, Laurence de Viguerie, Marie Radepon et Éléonore Welcomme, ainsi que celles qui les ont accueillis pour les expériences sur lignes synchrotron ou ont contribué à construire les instruments portables.

Références

- [1] Fitch A.N., The high resolution powder diffraction beam line at ESRF, *Mater. Sci. Forum*, **1996**, 228-231, p. 219, www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/StructMaterials/ID31
- [2] Janssens K., Dik J., Cotte M., Susini J., Photon-based techniques for nondestructive subsurface analysis of painted cultural heritage artifacts, *Acc. Chem. Res.*, **2010**, 43, p. 814.
- [3] Martinetto P., Anne M., Dooryhee E., Drakopoulos M., Dubus M., Salomon J., Simionovici A., Walter P., Synchrotron X-ray micro-beam studies of ancient Egyptian make-up, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **2001**, 181, p. 744.
- [4] Dooryhee E., Anne M., Bardies I., Hodeau J., Martinetto P., Rondot S., Salomon J., Vaughan G., Walter P., Non-destructive synchrotron X-ray diffraction mapping of a Roman painting, *Appl. Phys. A*, **2005**, 81, p. 663.
- [5] Gianoncelli A., Ortega L., Castaing J., Dooryhee E., Salomon J., Hodeau J.-L., Walter P., Bordet P., A portable instrument for in-situ determination of the chemical and phase compositions of cultural heritage objects, *X-Ray Spectrom.*, **2008**, 37, p. 418.
- [6] Walter P., de Viguerie L., Castaing J., Appareils portables pour l'analyse des œuvres aux rayons X, *Images de la Physique*, **2011**, p. 79.
- [7] Chiari G., Saving art in situ, *Nature*, **2008**, 453, p. 159.
- [8] *Artist' Pigments: A Handbook of their History and Characteristics*, A. Roy (dir.) National Gallery of Art, Ed. OUP USA, **1997**.
- [9] Welcomme E., Walter P., van Eslande E., Tsoucaris G., Investigation of white pigments used as make-up during the Greco-Roman period, *Appl. Phys. A*, **2006**, 83, p. 551.
- [10] Welcomme E., Walter P., Bleuet P., Hodeau J.-L., Dooryhee E., Martinetto P., Menu M., Classification of lead white pigments using synchrotron radiation micro X-ray diffraction, *Appl. Phys. A*, **2007**, 89, p. 825.
- [11] Koldehoff S., Timm T., *L'Affaire Beltracchi : enquête sur l'un des plus grands scandales de faux tableaux du siècle et sur ceux qui en ont profité*, Editions Jacqueline Chambon, **2013**.
- [12] De Viguerie L., Beck L., Salomon J., Pichon L., Walter P., Composition of Renaissance paint layers: simultaneous particle induced X-ray emission and backscattering spectrometry, *Anal. Chem.*, **2009**, 81, p. 7960.
- [13] Goovaerts A., Les ordonnances données en 1480, à Tournai, aux métiers des peintres et des verriers, *Compte rendu des séances de la Commission royale d'Histoire, ou Recueil de ses Bulletins*, **1896**, 5^e série, VI, clause 44, p. 178.
- [14] Radepon M., De Nolf W., Janssens K., Van der Snickt G., Coquinot Y., Klaassens L., Cotte M., The use of microscopic X-ray diffraction for the study of HgS and its degradation products corderoite (α -Hg₃S₂Cl₂), kenhsuite (γ -Hg₃S₂Cl₂) and calomel (Hg₂Cl₂) in historical paintings, *J. Anal. At. Spectrom.*, **2011**, 26, p. 959.
- [15] Monico L., Van der Snickt G., Janssens K., De Nolf W., Miliani C., Verbeeck J., Tian H., Tan H.Y., Dik J., Radepon M., Cotte M., Degradation process of lead chromate in paintings by Vincent van Gogh studied by means of synchrotron X-ray spectromicroscopy and related methods. 1. Artificially aged model samples, *Anal. Chem.*, **2011**, 83, p. 1214.
- [16] Tomczak J.M., Pourousski L.V., Vaugier L., Georges A., Biermann S., Rare-earth vs. heavy metal pigments and their colors from first principles, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2013**, 111, p. 904.
- [17] Martinetto P., Anne M., Dooryhee E., Walter P., Tsoucaris G., Synthetic hydrocerussite, 2PbCO₃.Pb(OH)₂, by X-ray powder diffraction, *Acta Crystallogr. C*, **2002**, 58, p. 182.
- [18] Van Olphen H., Maya blue: a clay-organic pigment?, *Science*, **1966**, 154, p. 645.
- [19] Dejoie C., Martinetto P., Dooryhee E., Brown R., Blanc S., Bordat P., Strobel P., Odier P., Porcher F., Sanchez del Rio M., Van Eslande E., Walter P., Anne M., Diffusion of indigo molecules inside the palygorskite clay channels, *MRS Proceedings*, **2011**, p. 1319.
- [20] Dejoie C., Structure et propriétés de pigments hybrides archéomimétiques, Thèse de l'Université Grenoble 1, **2009**.
- [21] Dejoie C., Martinetto P., Dooryhee E., Strobel P., Blanc S., Bordat P., Brown R., Porcher F., Sanchez del Rio M., Anne M., Indigo@silicalite: a new organic-inorganic hybrid pigment, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2010**, 2, p. 2308.
- [22] Shankland K., David W.I.F., Global optimization strategies, in *Structure Determination from Powder Diffraction Data*, W.I.F. David, K. Shankland, L.B. McCusker, C. Baerlocher (eds), IUCr Commission on Powder Diffraction, Oxford Science Publications, **2001**, 13, p. 252.
- [23] Dejoie C., Martinetto P., Dooryhee E., Van Eslande E., Blanc S., Bordat P., Brown R., Porcher F., Anne M., Association of indigo with zeolites for improved color stabilization, *Appl. Spectrosc.*, **2010**, 64, p. 1131.



H. Rousselière



P. Martinetto



P. Walter

Cet article est dédié à la mémoire d'**Hélène Rousselière**, ingénieur d'étude au CNRS, qui nous a quittés très prématurément en avril 2014. Elle avait commencé sa carrière en 2002 au CNRS au sein de l'équipe de cristallographie du laboratoire CRISMAT de Caen, puis avait rejoint en 2008 la plate-forme de diffraction des rayons X rattachée à la Fédération de Chimie Moléculaire de l'UPMC à Paris. Passionnée d'archéologie et d'art, elle travaillait au Laboratoire d'archéologie moléculaire et structurale, développait de nouveaux instruments et appliquait la cristallographie pour mieux comprendre les matériaux anciens. Sa gentillesse, sa disponibilité, son sérieux et sa méticulosité ont marqué tous ceux qui ont eu l'opportunité de travailler avec elle.

Pauline Martinetto

est enseignant-chercheur à l'IUT1 de l'Université Joseph Fourier et à l'Institut Néel, Université de Grenoble*.

Philippe Walter

directeur de recherche au CNRS, est directeur du Laboratoire d'archéologie moléculaire et structurale (LAMS), Université Pierre et Marie Curie/CNRS**.

* Institut Néel, Université Grenoble Alpes, 25 rue des Martyrs, BP 166, F-38042 Grenoble.

Courriel : pauline.martinetto@grenoble.cnrs.fr

** Sorbonne Universités, Université Paris 6, Laboratoire d'archéologie moléculaire et structurale (LAMS), UMR 8220 CNRS/UPMC, Site Le Raphaël, 3 rue Galilée, F-94200 Ivry-sur-Seine.
Courriel : philippe.walter@upmc.fr



©Maksym Yemelyanov-Fotolia.com

Fête de la science 2014

Du 26 septembre au 19 octobre

Cette année encore, pour cette 23^e édition, la science vient à la rencontre de tous et investit à cette occasion les lieux publics : manipuler, tester, participer à des visites de laboratoires, dialoguer avec des chercheurs, découvrir les métiers de la recherche, stimuler son goût pour les sciences... la Fête de la science, ce sont des milliers d'animations gratuites, partout en France !

• www.fetedelascience.fr

