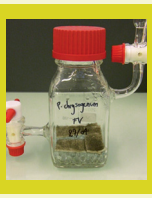


Programme national de recherche
sur la connaissance et la conservation des matériaux
du patrimoine culturel
2e cycle : appels à projets 2008-2011

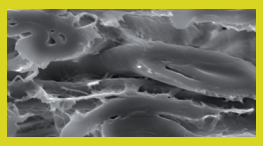
Actes du colloque

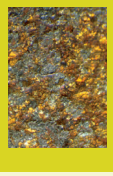
Sciences des matériaux du patrimoine culturel

Paris, 20 et 21 novembre 2012







Ministère de la Culture et de la Communication
Secrétariat général
Service de la coordination des politiques culturelles et de l'innovation
Département de la recherche, de l'enseignement supérieur et de la technologie



Programme national de recherche
sur la connaissance et la conservation des matériaux
du patrimoine culturel (PNRCC)
2e cycle : appels à projets 2008-2011

Actes du colloque

Sciences des matériaux du patrimoine culturel

20 et 21 novembre 2012
Paris, Institut national d'histoire de l'art

Liberté • Égalité • Fraternité
RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
Ministère Culture Communication

Ministère de la Culture et de la Communication
Secrétariat général
Service de la coordination des politiques culturelles et de l'innovation
Département de la recherche, de l'enseignement supérieur et de la technologie

À tous ceux qui ont porté l'idée d'un programme national de recherche dédié à la connaissance et la conservation du patrimoine culturel matériel.
À tous ceux qui se sont impliqués afin que ce programme prenne de l'ampleur tout au long de ses huit années d'existence.
À tous ceux qui ont fait vivre ce programme en répondant aux appels à projets de recherche.

Remerciements
Que soient ici remerciées Anne Chabas, maître de conférences (LISA, UMR 7583 CNRS), et Laurence Galoisy, maitre de conférences (IMPMC UMR 7590 CNRS) qui ont participé à l'organisation du colloque.
Merci également à Antoinette Lenormand, directrice de l'INHA, qui a accueilli ce colloque, et à Frédérique Desbuissons qui a introduit les deux jours de communication.

Coordination : Sylvie Max-Colinart (MCC / SG / SCPCI / DREST)
Secrétariat d'édition : Dominique Jourdy (MCC / SG / SCPCI / DREST)
Conception graphique et réalisation : Callipage / M.-Ch. Gaffory / callipage@orange.fr
Impression : Imprimerie Chirat (42540 Saint-Just-la-Pendue)

ISBN version imprimée : 978-2-11-138533-7
ISBN version PDF : 978-2-11-138534-4

© Ministère de la Culture et de la Communication, Paris, 2013

Préface

Le Programme national de recherche sur la connaissance et la conservation des matériaux du patrimoine culturel (PNRCC) a été conçu il y a dix ans. Il a permis, par ses appels à projets annuels, de fédérer les laboratoires de recherche, les institutions culturelles et les professionnels, dans un esprit interdisciplinaire et innovant rapprochant sciences appliquées et sciences humaines au service de la préservation du patrimoine culturel matériel.

Le colloque « Sciences des matériaux du patrimoine culturel, 2e édition », dont les actes sont publiés ici, a clôturé le second cycle d'appels à projets de recherche couvrant la période 2008-2011 du programme.
Les matériaux y ont été abordés sous des angles multiples, qu'il s'agisse d'une approche archéométrique, de l'étude des effets de l'environnement naturel ou anthropisé, ou encore de la mise au point de protocoles de conservation… Des matériaux traditionnellement utilisés, comme le verre ou le papier, des matériaux provenant de ressources épuisables, ou dangereux pour la santé, parfois même voués à disparaître, ont été explorés dans ces travaux de recherche qui reflètent la dynamique impulsée par le programme.

Cette dynamique et les acquis qui en ont découlé ont été reconnus au-delà de nos frontières par la communauté des chercheurs européens et internationaux. Ceci a facilité l'intégration du programme au sein de l'initiative de programmation conjointe de la recherche « Patrimoine culturel et changement global », mise en place en mai 2010 par décision du Conseil européen sur recommandation de la Commission européenne. L'objectif de cette initiative est de mieux coordonner les efforts de recherche dans le domaine du patrimoine culturel, élargi désormais au patrimoine immatériel et numérique, notamment avec des appels à projets transnationaux incitant les équipes à travailler ensemble sur des problématiques partagées.

Il s'agit ainsi de passer à une autre échelle et de renforcer la présence de la recherche française dédiée au patrimoine culturel dans l'espace européen de la recherche, en décloisonnant les équipes et les thématiques, et en favorisant les collaborations entre secteur public et secteur privé.

La France n'aurait pas pu se positionner comme elle le fait aujourd'hui dans cette nouvelle initiative de programmation conjointe de la recherche au niveau européen sans la forte implication de la communauté des différents acteurs du patrimoine qui ont contribué à la réussite du PNRCC.

Astrid Brandt-Grau
Chef du département de la recherche,
de l'enseignement supérieur et de la technologie
Service de la coordination des politiques culturelles et de l'innovation
Secrétariat général
Ministère de la Culture et de la Communication

Sommaire

3 **Préface,** *Astrid Brandt-Grau*

6 **Le Programme national de recherche sur la connaissance et la conservation des matériaux du patrimoine culturel (PNRCC).** Histoire, bilan, évolution
Sylvie Max-Colinart

Articles

12 **Potentiel informatif des ossements chauffés en contexte archéologique :** imagerie chimique, moléculaire et cristallographique à micro-échelle et analyses isotopiques (OsIRIs)
Ina Reiche, Matthieu Lebon, Ludovic Bellot-Gurlet, Aurélien Gourrier, Antoine Zazzo

18 **Approche des liens entre statut social, nutrition et état sanitaire à l'époque moderne**
Application aux individus exhumés de la collégiale Saint-Amé, Douai, France
Pierre Demolon, Benoît Bertrand, William Devriendt, Sophie Vatteoni, Étienne Louis, Tarek Oueslati

23 **La conservation des collections d'histoire naturelle en fluide**
Amandine Péquignot, Francis Duranthon, Émeline Sarot, Marie-Françoise Carillo-Baraglioli

28 **La conservation des squelettes gras dans les collections muséales d'histoire naturelle**
Mise au point d'un traitement de dégraissage des squelettes de baleine
Élodie Guilminot, Gwenaël Lemoine, Charlène Pelé, Laurent Poisson, Michel Surbled, Luc Rémy, Marie-Laure Guérin, Isabelle Louvet, Jean-Yves Mevellec

33 **Numérisation de films argentiques et conservation des effets visuels**
Clotilde Boust, Cécile Dazord

40 **Évaluation de la contamination fongique de dix centres d'archives en France**
Sandrine Roussel, Gabriel Reboux, Marie-Dominique Parchas, Laurence Millon, Malalanirina S. Rakotonirainy

44 **DECAGRAPH : détection précoce des contaminants des collections graphiques**
Thi-Phuong Nguyen, Stéphane Moularat, Romain Berardo, Tony Basset, Faisl Bousta, Caroline Laffont, Anne Lama, Geneviève Orial, Patricia Ramond, Enric Robine

50 **Caractérisation, compréhension des mécanismes d'altération et conservation des laques asiatiques issues de contexte archéologique et muséal**
Anne-Solenn Le Ho, Chloé Duhamel, Olivier Marescot, Juliette Langlois, Michel Sablier, Martine Regert, Céline Daher, Paul Dumas, Ludovic Bellot-Gurlet, Céline Paris, Danielle Jaillard, Anne Jacquin, Guilhem André, Jean-Paul Desroches

57 **Datation radiocarbone des alliages ferreux anciens**
Stéphanie Leroy, Emmanuelle Delque-Kolic, Jean-Pascal Dumoulin, Christophe Moreau, Philippe Dillmann

64 **Chambre d'interactions matériaux-environnement (CIME)**
Anne Chabas, Noel Grand, Pascal Zapf, Romain Berardo, Maroussia Duranton, Mandana Saheb, Cécile Gaimoz, Régine Durand-Jolibois, Agnès Lattuati-Derieux, Anne-Laurence Dupont, Bertrand Lavédrine, Jean-Jacques Correia

68 **Altération des objets en celluloïd dans les collections : étude des mécanismes de vieillissement**
Sandrine Thérias, Pierre-Olivier Bussière, Mélanie Gardette, Jean-Luc Gardette, Agnès Lattuati-Derieux, Bertrand Lavédrine, Quoc Khôi Tran, Gilles Barabant, Nathalie Balcar, Alain Colombini

74 **Étude de l'altération atmosphérique des verres de type médiéval**
Tiziana Lombardo, Lucile Gentaz, Aurélie Verney-Carron, Anne Chabas, Claudine Loisel, Delphine Neff, Isabelle Pallot-Frossard

79 Prévention de l'acidification des objets archéologiques humides issus de fouilles sous-marines par extraction des composés soufrés
Quoc Khôi Tran, Céline Remazeilles, Élodie Guilminot

86 Prévention des risques associés au plomb en conservation-restauration : de l'atelier de restauration au musée
Élodie Guilminot, Loretta Rossetti, Delphine Teigne, Nathalie Faisant, Josselin Pichon, Alain Pineau, Yannick François, Anne-Laure Carre, Sylvie Maillard, Hélène Chew

90 Apport des hydroxydes doubles lamellaires à la conservation de grottes (projet APACH)
Stéphanie Touron, Alain Seron, Charlotte Leclaire, Alexandre François, Stéphane Konik, Frédérick Gal, Faisl Bousta, Geneviève Orial

95 Désacidification et renforcement simultanés des papiers très dégradés par les polysiloxanes
Anne-Laurence Dupont, Zied Souguir, Gérard Mortha, Stéphane Ipert, Hervé Cheradame

100 Conservation de manuscrits altérés par les encres ferrogalliques : faisabilité d'un traitement antioxydant par contact en milieu humide
Véronique Rouchon, Maroussia Duranton, Oulfa Belhadj, Nelly Cauliez, Olivier Joly, Charlotte Walbert, Birgit Vinther Hansen

Posters

106 Développement de méthodologies analytiques des matériaux du patrimoine par LIBS (MAPALIBS)
Vincent Detalle, Claudine Loisel, Annick Texier, Delphine Syvilay, Élisabeth Marie-Victoire, Stéphanie Duchêne, Myriam Bouichou, David Giovannacci, Fabrice Surma, Jean-Louis Heitz

111 Précontraintes de fabrication dans les tables d'harmonie d'instruments de musique en bois
Julien Colmars, Sandie Leconte, Mathieu Vion, Christopher Clarke, Emmanuelle Marconi

115 Étude du phénomène de brunissement de vitraux médiévaux
Élisabeth Venault de Bourleuf, Jessica Ferrand, Stéphanie Rossano, Claudine Loisel, Fanny Bauchau, Faisl Bousta, Geneviève Orial, Alexandre François, Éric Van Hullebusch, Nicolas Trcera, Isabelle Pallot-Frossard

120 Traitements de protection à base de dérivés d'huiles végétales pour les objets ferreux corrodés : cas de couches épaisses de « rouille »
Emmanuel Rocca, François Mirambet, Philippe Dillmann, Michel Folzan, Solenn Reguer

126 Optimisation des stratégies de décodage des disques optiques numériques (projet ODON)
Application à la caractérisation de leur durée de vie par corrélation des erreurs à l'analyse chimique
Olivier Adam, Jean-Marc Fontaine, François Bertholon, Jean-Dominique Polack, Steeve Collin, Sandrine Thérias, Pierre-Olivier Bussière, Jean-Luc Gardette

131 Rupture en déformation plane des murs de soutènement en pierre sèche par approche discrète
James J. Oetomo, Éric Vincens, Fabian Dedecker, Jean-Claude Morel

135 Protection et conservation du patrimoine architectural en terre par des stabilisants naturels, d'origine animale et végétale
Interactions argiles/biopolymères (projet PaTerre +)
Aurélie Vissac, Estel Colas, Laetitia Fontaine, Ann Bourges, Thierry Joffroy, David Gandreau, Romain Anger

140 Faut-il jeter les boîtes d'archives anciennes en bois ?
Marie-Dominique Parchas, Victoria Asensi Amorós, Stéphane Bouvet, Isabelle Colson, Anne-Laurence Dupont, Agnès Lattuati-Derieux, Catherine Lavier, Émilie Le Bourg, Éric Masson, Thi-Phuong Nguyen, Caroline Rogaume, Valentin Rottier, Michel Dubus

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

Histoire, bilan, évolution

Sylvie Max-Colinart,
coordinatrice du PNRCC,
adjointe au chef du département de la recherche, de l'enseignement supérieur et de la technologie
Ministère de la Culture et de la Communication / Secrétariat général / Service de la coordination des politiques culturelles et de l'innovation
sylvie.max-colinart@culture.gouv.fr

Créé en 2003 par le ministère de la Culture et de la Communication, le Programme national de recherche sur la connaissance et la conservation des matériaux du patrimoine culturel (PNRCC) soutient des recherches en sciences exactes appliquées à la connaissance et à la conservation des matériaux du patrimoine culturel, avec une forte volonté de promouvoir une démarche interdisciplinaire. Il vise à structurer la recherche liée à la préservation du patrimoine culturel matériel tout en encourageant l'innovation et le partenariat public-privé (équipes du ministère, organismes de la recherche nationale, professions libérales, PME…).

Depuis sa création, ce programme national s'est développé durant deux cycles de quatre ans bâtis autour d'un appel à projets de recherche annuel.

Historique du programme

Au début des années 2000, la mission de la recherche et de la technologie (MRT) du ministère de la Culture et de la Communication constate que les acteurs menant des recherches sur les matériaux du patrimoine forment une communauté très active mais qu'ils sont peu nombreux et dispersés au sein de divers organismes de recherche. Leurs travaux sont de ce fait peu visibles. De plus, la pluridisciplinarité nécessaire au développement de ces recherches s'avère pénalisante, car elle n'est pas propice à la « levée » de financement.

Il faut rappeler qu'en 2000, l'Agence nationale de la recherche (ANR) n'est pas encore créée[1] et qu'il n'existe que trois programmes nationaux dans lesquels les projets de recherche sur le patrimoine culturel peuvent parfois prendre place : Primequal[2], Eclispe[3], EVS[4].

C'est dans ce contexte qu'en 2002, la MRT présente au Conseil ministériel de la recherche (CMR) du ministère de la Culture et de la Communication, le projet de création d'un programme national de recherche sur les matériaux du patrimoine culturel qui aurait pour objectifs :

- d'améliorer la coordination des travaux de recherche des laboratoires du ministère de la Culture, du Centre national de la recherche scientifique (CNRS), des universités… et des centres techniques actifs dans le domaine, en favorisant les travaux interdisciplinaires et entre organismes ;
- de parvenir à un meilleur affichage des activités de recherche dans ce domaine ;
- de lancer des programmes de recherche bénéficiant de financements interministériels ou interorganismes au niveau national, et permettant d'accéder aux financements européens.

Le CMR ayant validé cette proposition, la MRT organise durant le premier semestre 2002 une réflexion collective associant les laboratoires travaillant dans ce domaine et les centres du Réseau national de restauration. Cette réflexion s'appuie sur l'expérience déjà forte du groupement de recherche CHIMART, soutenu par le CNRS et le ministère. Elle sera menée dans le cadre du comité scientifique « Analyse, conservation, restauration des biens culturels » du CMR, avec une quinzaine d'experts représentatifs de la diversité des acteurs du patrimoine : chercheurs, ingé-

1. L'Agence nationale de la recherche a été créée le 7 février 2007.
2. Primequal, lancé en 1995, www.primequal.developpement-durable.gouv.fr/
3. Eclipse (Environnement et climat du passé), programme du CNRS à partir de 2000, www.insu.cnrs.fr/actions-sur-projets/eclipse-0
4. EVS, programme Environnement, vie et sociétés, lancé en 2000 par le CNRS.

nieurs, conservateurs, restaurateurs du patrimoine, responsables de formation. Elle aboutira à un rapport dressant l'état des lieux de la recherche et des formations en sciences exactes appliquées à la connaissance et à la conservation des matériaux du patrimoine, ainsi que des formations[5] uniquement dédiées à la conservation-restauration. Le rapport proposera également que le programme national de recherche s'articule autour d'un appel à projets de recherche annuel reposant sur quatre grands axes de recherche :

- Connaissance des matériaux du patrimoine culturel,
- Interprétation des processus d'altération et mise au point des cahiers de charges d'intervention,
- Impact de l'environnement sur la dégradation et la conservation du patrimoine culturel,
- Recherches en conservation du patrimoine culturel.

D'octobre 2002 à février 2003, la MRT travaille sur cette proposition, définissant et mettant en place le mode de fonctionnement du programme pour une période de quatre ans.
Un comité de pilotage est constitué, qui associe les différents départements ministériels concernés par le suivi du programme. Ce comité devra choisir chaque année les thèmes qui seront ouverts dans l'appel à projets, et sélectionner les projets à partir de leur évaluation faite par un conseil scientifique composé d'une vingtaine d'experts (chercheurs, conservateurs, architectes, restaurateurs...) issus des principaux domaines de recherche du programme. Si nécessaire, des experts extérieurs au conseil seront sollicités afin de couvrir toutes les propositions de recherche. Les projets retenus seront financés pour une durée maximum de deux ans.

Lors du conseil ministériel de la recherche du 17 janvier 2003, la mise en œuvre du programme est présentée à Jean-Jacques Aillagon, ministre de la Culture et de la communication, qui la valide.

De 2003 à 2011

Cycle 2003-2006

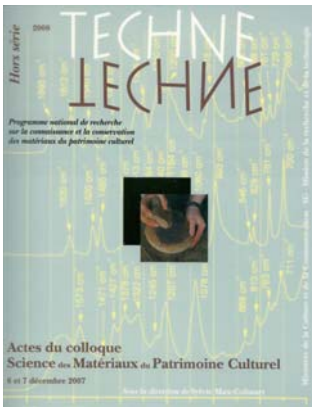
Le 7 mars 2003 est lancé le premier appel à projets de recherche. Tous les axes du programme sont ouverts. Les deux années suivantes, les thèmes proposés sont restreints, mais celui sur la conservation-restauration est toujours présent. En 2006, tous les axes sont de nouveau proposés.
Durant cette première phase du programme, 110 projets sont soumis et, parmi eux, 27 sont sélectionnés pour un financement moyen allant de 70 à 80 % de la demande initiale (figure 1), soit un financement global du ministère de 1,22 million d'euros.

La pierre, le métal et la matière picturale sont les matériaux les plus étudiés dans ces projets néanmoins très variés, qui traitent aussi bien des matières colorantes au début du Paléolithique [1] que de la compatibilité entre des mortiers à base de chaux aérienne ou de chaux de coquilles d'œuf [2], ou encore de la compréhension de l'altération des matériaux du patrimoine en aluminium [3], pour ne citer que quelques exemples.

▼ **Figure 1.** Résultats et budget du 1er cycle.

Grands thèmes	2003	2004	2005	2006
Adaptation et optimisation de techniques de caractérisation et de diagnostic hors laboratoire	X			
Connaissance des matériaux		X		X
Processus d'altération	X			X
Impact de l'environnement		X	X	X
Conservation–restauration	X	X	X	X
Nombre de projets soumis	31	30	21	28
Nombre de projets retenus	6	6	6	6
Budget alloué en k€	260	253	297	301

Cette première phase du PNRCC a été clôturée, fin 2007, par la présentation des résultats des projets à la communauté des acteurs travaillant sur le patrimoine culturel matériel, lors du colloque de restitution « Sciences des matériaux du patrimoine culturel » tenu les 6 et 7 décembre à l'Institut national du Patrimoine (Paris). Les actes de ce colloque ont été publiés en 2008 dans un numéro hors-série de la revue *TECHNE*[6] (figure 2).



◀ **Figure 2.** *TECHNE* hors série, 2008.

Cycle 2008-2011

Le bilan de la première série d'appels à projets a conduit à poursuivre la dynamique impulsée par le PNRCC, et à introduire un cinquième axe de recherche, dédié au transfert de technologie, à la mise au point de nouvelles techniques d'examen et d'analyse, ainsi que de protocoles analytiques appliqués aux matériaux du patrimoine. En effet, il est apparu nécessaire d'afficher séparément ces sujets, initiale-

5. www.culturecommunication.gouv.fr/Politiques-ministerielles/Recherche-Enseignement-superieur-Technologies/La-recherche/Programme-de-recherche-sur-les-materiaux-du-patrimoine/Rapport-2002-Programme-national-de-recherche-sur-le-patrimoine-culturel

6. Les résumés des conférences et des posters de ce premier colloque sont disponibles en ligne : www.culturecommunication.gouv.fr/Politiques-ministerielles/Recherche-Enseignement-superieur-Technologies/La-recherche/Programme-de-recherche-sur-les-materiaux-du-patrimoine

ment intégrés dans les quatre axes du premier cycle du programme, afin de permettre leur développement à part entière. Car si les « outils » nécessaires ne sont pas à niveau, la recherche sur les matériaux ne peut se faire.
Un second cycle d'appels à projets de recherche est mis en place dès 2008, à nouveau pour une durée de quatre ans, avec le même mode d'organisation et de financement (comité de pilotage, conseil scientifique, financement sur deux ans, première et quatrième année avec ouverture de tous les axes, années intermédiaires avec thèmes restreints). Des thèmes nouveaux, non abordés dans le cycle précédent, sont proposés à la réflexion des chercheurs par le comité de pilotage : par exemple, en 2009, les ressources épuisables ou l'impact des matériaux du patrimoine sur la santé.
89 projets ont été soumis durant cette seconde phase, et 25 projets ont été financés, avec une légère augmentation du budget global qui atteint 1,43 million d'euros (figure 3).

▼ **Figure 3.** Résultats et budget du 2e cycle.

Grands thèmes	2008	2009	2010	2011
Transfert de technologie, mise au point de nouvelles techniques d'examen et d'analyse…	X			X
Connaissance des matériaux	X	X		X
Processus d'altération	X			X
Impact de l'environnement	X	X	X	X
Conservation–restauration	X	X	X	X
Nombre de projets soumis	23	23	15	28
Nombre de projets retenus	6	7	5	7
Budget alloué en k€	325	300	349	401

Le PNRCC : un mécanisme incitatif

Le PNRCC est un dispositif qui a su vivre en évoluant, depuis sa création, au travers des deux cycles d'appels à projets. Ceux-ci ont permis le développement de projets de recherche correspondant aux attentes du ministère de la Culture et de la Communication, tant au plan des connaissances que de la conservation, et tout en intégrant une démarche de développement durable.
Un budget global de 2,65 millions d'euros aura été ainsi engagé sur les 52 projets de recherche sélectionnés au cours des deux cycles (figure 4). Même si certains ont pu juger que ce soutien financier était insuffisant, le bilan du PNRCC montre qu'il a joué son rôle de mécanisme incitatif, permettant de mener des travaux de recherche exploratoire ou très appliquée qui, de part leur spécificité, n'auraient pas trouvé leur place dans le cadre d'autres appels à projets de recherche.
Pour certains de ces projets, le PNRCC a agi également comme un catalyseur, en renforçant le partenariat entre les différents acteurs qui œuvrent pour mieux préserver le patrimoine culturel, et en constituant une première étape de maturation de la recherche avant le dépôt d'un nouveau projet en réponse à d'autres appels aux financements plus importants.

Évolution

Dès 2008, le programme est identifié au niveau européen, ce qui amène le ministère de la Culture et de la Communication à participer, pour la France, au projet NET-HERITAGE[7], réseau européen de recherche appliquée à la préservation du patrimoine culturel matériel, ERA-Net financé dans le cadre du 7e programme-cadre de recherche et développement (PCRD) d'octobre 2008 à septembre 2011. Quatorze États membres, regroupés dans ce projet coordonné par le ministère italien de la culture[8], contribueront à la naissance de l'Initiative de programmation conjointe (*Joint Programming Initiative* – JPI) de la recherche dédiée au patrimoine culturel qui voit le jour en février 2011[9].
Cette initiative, intitulée « Patrimoine culturel et changement global : un nouveau défi pour l'Europe » et qui associe 17 pays dont la France, prévoyait le lancement, dès 2013, d'un premier appel à projets de recherche transnational. Dans cette perspective, l'appel du PNRCC a été reconduit exceptionnellement en 2012 pour une année afin d'être en phase avec ce calendrier. Tous les axes du programme ont été ouverts, et six nouveaux projets ont été sélectionnés et soutenus à hauteur de 360 000 euros (figure 5).
À l'avenir, les financements français initialement attribués au PNRCC devraient soutenir les actions qui se développe-

7. www.netheritage.eu/
8. Ministero dei beni e delle attività culturali e del turismo, MIBAC
9. *Joint Programming Initiative (JPI), « Cultural Heritage and global change: challenge for Europe »*, www.jpi-culturalheritage.eu/

▼ **Figure 4.** Bilan du financement apporté aux projets.

	2003	2004	2005	2006	2007*	2008	2009	2010	2011
Projet 1	47 483	51 326	33 109	33 627	48 495	76 146	63 118	62 599	56 760
Projet 2	35 881	41 600	51 462	40 002	50 336	72 336	64 158	89 790	45 344
Projet 3	59 800	44 344	53 018	49 246	69 034	53 493	44 792	60 000	55 309
Projet 4	40 824	46 914	61 460	42 668		55 437	51 448	60 001	56 279
Projet 5	50 112	44 293	47 343	30 600		46 086	23 403	76 500	63 608
Projet 6	26 900	24 523	50 517	49 529		21 891	59 175		72 702
Projet 7							37 869		60 000
Total par an	**261 000**	**253 000**	**296 909**	**245 672**	**167 865**	**325 389**	**343 962**	**348 890**	**410 000**

*Sélectionnés en 2006, financés en 2007

Intitulé du projet	Responsable du projet	Partenaires
Stratégie d'acquisition et traitement des datations Radiocarbone et Uranium/Thorium dans les grottes ornées du Paléolithique supérieur	Hélène Valladas (UMR 8212 CNRS/CEA – LSCE)	UMS 2572 – LMC14 ; Centre national de la Préhistoire ; Immadras Sarl ; Facultad de Filosofía y Letras, Cordoue
Rôle des contraintes hygromécaniques dans la dégradation des pierres calcaires, caractérisation expérimentale et modélisation numérique	Philippe Bromblet (CICRP)	UMR 5508 – LMGC ; ENSA Marseille
JAPILA : Jaunissement de la pierre par laser, mécanismes et remèdes	Véronique Verges-Belmin (LRMH)	UPMC (INSP et IMPMC) ; CICRP ; restaurateur indépendant ; DRAC Centre (CRMH) ; STAP Eure-et-Loir
Analyse *in situ* de vernis d'instruments de musique : développements analytiques pour l'histoire matérielle et la conservation-restauration des revêtements organiques	Jean-Philippe Échard (Laboratoire de recherche du musée de la Musique)	UMR 7075 – LADIR ; USR 3224 – CRCC ; musée de la Musique ; musée de la Lutherie et de l'Archèterie françaises
CAVIAR : Calcaires et vitraux : applications des outils isotopiques (^{2}H, ^{18}O, ^{29}Si) pour l'étude des mécanismes d'altération des matériaux du patrimoine	Aurélie Verney-Carron (UMR 7583 – LISA / UPEC)	LRMH ; UMR 7327 – ISTO
Argiles et TEOS ou la consolidation des tablettes en terre crue mésopotamiennes	Anne Bouquillon (C2RMF)	LRMH ; UMR 8217 – Géosystèmes ; UMR 7635 ; Musée du Louvre / Département des antiquités orientales

▲ **Figure 5.** Liste des projets sélectionnés suite à l'appel à projets de recherche 2012.

ront dans le nouveau cadre de cette initiative. Les thèmes de recherche explorés par le PNRCC y trouveront naturellement leur place.

Conclusion

Ce rapide bilan confirme que le PNRCC a pleinement joué le rôle que ces initiateurs avaient imaginé dès 2000 lorsqu'ils ont proposé sa création au sein du ministère de la Culture et de la Communication. Il a de toute évidence contribué à la progression de la recherche sur les matériaux du patrimoine culturel. Dans le contexte actuel d'évolution constante du paysage de la recherche d'une part, et de contraintes qui pèsent sur le choix des domaines de recherche à financer d'autre part, il est essentiel de veiller à ce que, aujourd'hui et dans les années à venir, une place soit toujours réservée à la recherche sur le patrimoine culturel matériel dans le cadre d'un programme dédié ou plus large. La préservation de ce patrimoine ne saurait être dissociée de la recherche liée à la connaissance et à la conservation de ses matériaux. ▼

Bibliographie

1. Salomon H., et *al.*, Les Matières colorantes au début du Paléolithique supérieur : caractérisation, état de transformation et valeur symbolique, *TECHNE* hors-série, 2008, p. 17-23.

2. Al-Mukhtar M., Beck K., Mertz J.-D., Bigas J.-P., Brunetaud X., Mortier de restauration à base de coquilles d'œufs adapté au tuffeau blanc, *TECHNE* hors-série, 2008, p. 130-135.

3. Rocca E., Barchiche E.-C., Mirambet F., Dubus M., Tilatti C., Étude de la corrosion des matériaux du patrimoine aéronautique en aluminium, *TECHNE* hors-série, 2008, p. 43-49.

Articles

Potentiel informatif des ossements chauffés en contexte archéologique : imagerie chimique, moléculaire et cristallographique à micro-échelle et analyses isotopiques (OsIRIs)

Informative potential of heated bones in archaeological contexts: chemical, molecular and crystallographic imaging at micro-scale and isotopic analyses (OsIRIs)

Ina Reiche[1,2], Matthieu Lebon[1,2,3], Ludovic Bellot-Gurlet[4], Aurélien Gourrier[5,6], Antoine Zazzo[7]

1. Laboratoire d'archéologie moléculaire et structurale (LAMS), UMR 8220 CNRS / Université Pierre-et-Marie-Curie Paris VI, 3 rue Galilée, 94200 Ivry-sur-Seine
2. Laboratoire du Centre de recherche et de restauration des musées de France (LC2RMF), UMR 171 CNRS / MCC, 14 quai François-Mitterrand, 75001 Paris (UMR fermée le 31/12/2011)
3. Laboratoire Histoire naturelle de l'Homme préhistorique, UMR 7194 CNRS / MNHN, 1 rue René-Panhard, 75013 Paris
4. Laboratoire de dynamique, interactions et réactivité (LADIR), UMR 7075 CNRS / Université Pierre-et-Marie-Curie Paris VI, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05
5. Laboratoire interdisciplinaire de physique (LIPhy), UMR 5588 CNRS / Université Joseph-Fourrier, Grenoble
6. European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), Grenoble
7. Archéozoologie, archéobotanique : sociétés, pratiques et environnements, UMR 7209 CNRS / MNHN, CP 56, 55 rue Buffon, 75231 Paris Cedex 05

Responsable du projet : Ina Reiche, ina.reiche@upmc.fr
Projet sélectionné par le PNRCC en 2010

Résumé

Les matériaux osseux archéologiques ont enregistré de nombreuses informations climatiques, environnementales et sur les habitudes alimentaires dans leur composition chimique et isotopique. Ils représentent, plus particulièrement pour les périodes préhistoriques, une source d'information extrêmement importante. Ces marqueurs environnementaux et comportementaux contenus dans les vestiges osseux sont cependant susceptibles d'être modifiés au cours de l'enfouissement ou d'une chauffe anthropique.

Afin de mieux évaluer l'influence de tels processus d'altération sur le potentiel informatif des vestiges osseux archéologiques chauffés ou non chauffés, nous avons travaillé sur du matériel expérimental et sur du matériel archéologique (Bize-Tournal, France, 15000 BP ; Abri Pataud, France, 22000-33000 BP ; Song Terus, Indonésie, 5000-70000 BP), sur lesquels nous avons développé une stratégie analytique de l'échelle globale à la micro-échelle (analyses IRTF, IRTF-ATR, Raman, MEB, µPIXE-PIGE, µSAXS et isotopiques). L'application de cette stratégie analytique permet de mieux comprendre les résultats archéologiques, notamment dans le cadre d'informations géochronologiques obtenues par ^{14}C sur ossements calcinés (cas de l'Abri Pataud, Dordogne). Les protocoles ainsi établis permettront, à terme, de mieux choisir les échantillons ou parties d'échantillons susceptibles de fournir des données archéologiques plus fiables, tout en minimisant la quantité de prélèvements réalisés.

Mots clés : vestiges osseux archéologiques, microanalyses, géochimie isotopique, traces de chauffage, diagenèse

Abstract

Archaeological bone materials have registered a wealth of information on climatic and environmental conditions, as well as on diets, in their chemical and isotopic composition. They represent, particularly for prehistoric periods, a key source of information. However, such markers of the environment and the human behaviour can be modified during their burial time and anthropogenic transformations by heating for instance.

Modern experimental and archaeological heated as well as unheated bone material (Bize-Tournal, France, 15000 BP; Abri Pataud, France, 22000-33000 BP; Song Terus, Indonésie, 5000-70000 BP) have been studied using a top-down analytical strategy from the macro- to the microscale (FTIR, FTIR -ATR, Raman, SEM, µPIXE-PIGE, µSAXS and isotopic analyses) in order to better assess the influence of such alteration processes on the informative potential of archaeological bone remains. The application of the established methodology provided a better understanding of archaeological data, particularly in the framework of geochronological information obtained by ^{14}C dating of calcined bones (case of Abri Pataud, Dordogne). It is, therefore, expected that the new analytical protocols will allow to better select the samples in order to extract more reliable archaeological information while minimising the amount of necessary material.

Keywords: *archaeological bone materials, microanalysis, isotopic geochemistry, heat evidence, diagenesis*

Introduction

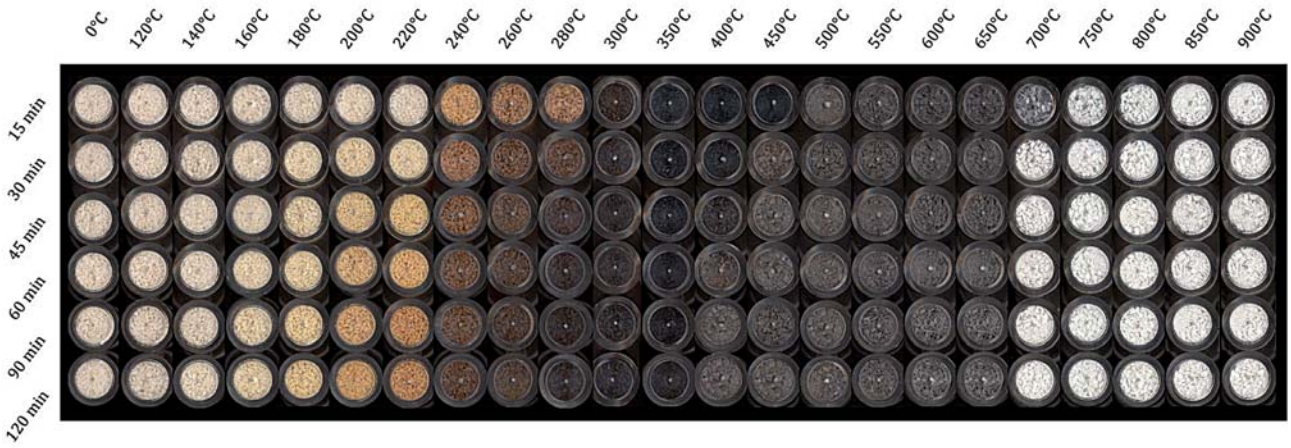
La composition élémentaire et isotopique des ossements fossiles contient de nombreuses informations paléoclimatiques, paléoenvironnementales, paléoalimentaires ou géochronologiques. Différents processus peuvent cependant modifier la composition du matériel archéologique fossile et les signaux élémentaires et isotopiques enregistrés au cours de la vie de l'organisme. En contexte archéologique, deux processus majeurs peuvent conduire à de telles modifications : le chauffage du matériel osseux, souvent d'origine anthropique, et les processus naturels diagénétiques intervenant au cours de l'enfouissement. L'obtention d'informations archéologiques fiables sur l'évolution de l'homme et de ses comportements par une approche géochimique nécessite donc de mieux comprendre ces deux processus d'altération. Le programme de recherche OsIRIs développé entre 2010 et 2012 a eu pour objectif de mieux comprendre l'impact de ces deux processus taphonomiques sur les informations bio- et géochimiques contenues dans les ossements, et de développer des protocoles analytiques adaptés à la micro-échelle. En nous basant sur du matériel expérimental et archéologique, les efforts entrepris depuis plusieurs années ont été poursuivis pour élaborer des protocoles d'analyse adaptés aux spécificités du matériel osseux fossile, très hétérogène, en les étendant à la caractérisation de matériel chauffé. Ces développements sont principalement centrés sur des méthodes d'imagerie structurale, moléculaire et élémentaire à micro-échelle telles que les microspectrométries infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et Raman, la diffusion des rayons X (SAXS) ou encore l'analyse par faisceau d'ions. Dans un deuxième temps, ces protocoles d'étude chimique et isotopique des os calcinés ont été appliqués à des cas d'études archéologiques, notamment pour vérifier la fiabilité de la datation radiocarbone d'ossements paléolithiques calcinés.

Matériel étudié

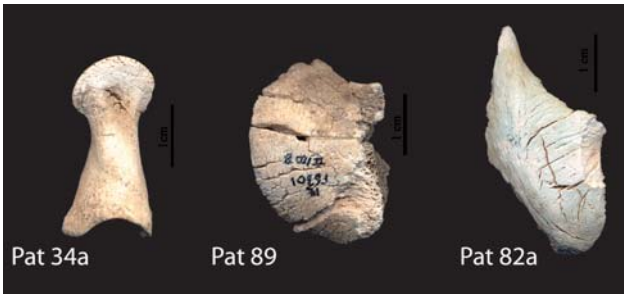
Du matériel moderne a été analysé, puis comparé au même matériel expérimentalement chauffé, et à du matériel archéologique. L'ensemble de ces échantillons est décrit dans le tableau 1.

▼ **Tableau 1.** Échantillons modernes et archéologiques étudiés dans le cadre du programme OsIRIs.

Matériel moderne			
Nature de l'échantillon	*Préparation*	*Chauffe*	*État*
Bœuf, Cheval, Mouton	Sans traitement	Non chauffé	Poudres / Coupes
Bœuf	Traitement hydrazine (élimination du collagène)	100–960 °C	Poudres
Bœuf (figure 1)	Sans traitement	100–960 °C	Poudres
Bœuf	Sans traitement	100–300 °C	Coupes
Matériel archéologique			
Provenance de l'échantillon	*Datation*	*Chauffe*	*État*
Bize-Tournal (France)	Magdalénien (15000 BP)	Chauffés / Non chauffés	Bonne préservation [1 à 3]
Song Terus (Indonésie)	Holocène (5000–70000 BP)	Chauffés / Non chauffés	Mauvaise préservation [1 à 3]
Abri Pataud (France) (figure 2)	Gravettien à Aurignacien (22000–36000 BP)	Chauffés / Non chauffés	Bonne préservation



▲ **Figure 1.** Référentiel d'os de bœuf moderne chauffé à différentes températures et différentes durées.



▲ **Figure 2.** Exemple d'ossements calcinés provenant de l'Abri Pataud.

Développements méthodologiques pour l'analyse des os archéologiques chauffés : d'une méthode globale vers une approche d'imagerie

Les critères d'évaluation de l'état de préservation global des échantillons osseux archéologiques les plus classiquement utilisés sont :

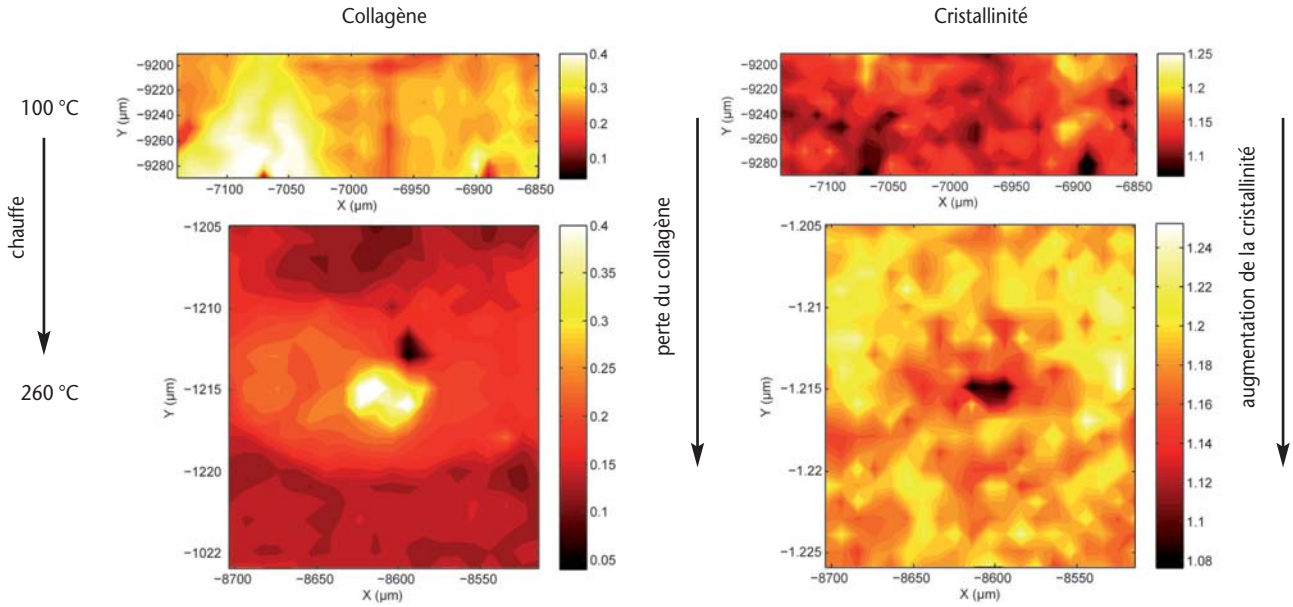
– pour la matière organique, l'altération du collagène préservé dans l'os : elle peut être évaluée de façon qualitative ou quantitative par la mesure du taux d'azote dans l'os par spectrométrie de masse, ou de façon semi-quantitative en spectrométrie IRTF et Raman, par la mesure de l'intensité relative des bandes attribuées au collagène, par rapport à celle des phosphates représentant la phase minérale [1, 3, 4] ;

– pour la phase minérale, la cristallinité et le taux de carbonate de l'apatite osseuse : la cristallinité peut être évaluée directement par diffraction des rayons X (DRX) ou, indirectement, par spectroscopie IRTF et Raman. La part relative de carbonates dans la phase minérale osseuse peut être déduite par spectrométrie IRTF et Raman. Cependant, ces méthodes ne permettent pas de prendre en compte l'importante hétérogénéité intrinsèque des échantillons qui présentent une structure très hiérarchisée de la macro- à la nano-échelle, ni celle induite par les phénomènes taphonomiques et par le chauffage. Les développements récents des méthodes de micro- et de nano-analyses permettent de surmonter cet obstacle. Les méthodes d'imagerie structurale, moléculaire et élémentaire à la micro-échelle, qui se sont avérées particulièrement efficaces sur du matériel moderne dans le domaine biomédical, ont pu être transposées au matériel archéologique non chauffé afin de mettre en évidence l'hétérogénéité de ces altérations post-dépositionnelles (taphonomiques) et de mieux comprendre les processus mis en œuvre [1, 5, 6]. L'enjeu consistait donc à transférer cette méthodologie à l'étude des ossements archéologiques chauffés.

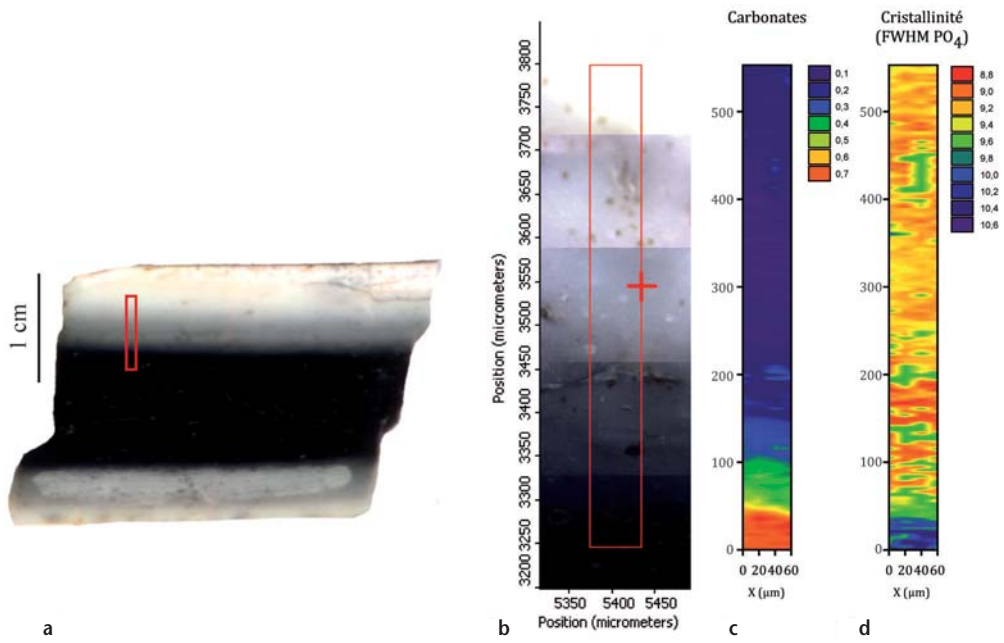
Nous avons donc commencé cette étude sur l'impact à la micro-échelle du chauffage à basse température (< 300 °C) sur un référentiel d'os modernes chauffés artificiellement. L'imagerie par µIRTF, µRaman et µSAXS a permis de mettre en évidence des modifications induites par le chauffage à micro-échelle.

Imagerie µIRTF au synchrotron sur du matériel osseux moderne chauffé

Après avoir été chauffés expérimentalement, les échantillons ont été préparés sous forme de coupes fines (2 µm d'épaisseur) par imprégnation dans une résine PMMA, puis découpés par microtomie, ce qui a permis de conserver la microstructure des échantillons [5]. L'analyse par µIRTF synchrotron sur la ligne IRIS au synchrotron BESSY II (Berlin, Allemagne) a montré que des modifications de composition intervenaient dès les températures avoisinant 200 °C, principalement par une perturbation de la trame collagénique et une augmentation sensible de la cristallinité de la phase minérale. La figure 3 montre les variations locales à micro-échelle de la teneur en collagène et de la cristallinité pour des échantillons chauffés respectivement à 100 °C et 260 °C. Une analyse statistique des données µIRTF sur les modifications induites par un chauffage à basses températures est en cours de réalisation.



▲ **Figure 3.** Exemple de cartographies µIRTF obtenues pour des échantillons chauffés à 100 °C et 260 °C. On peut observer la dégradation du collagène et l'augmentation de la cristallinité intervenant lors d'une chauffe à faible température.



▲ **Figure 4.** Section polie d'un échantillon partiellement calciné étudié par spectrométrie Raman (a). Vue optique de la zone d'analyse (b) et distribution des teneurs relatives en carbonates (c) et des valeurs de cristallinité (d) pour l'échantillon ST-Ta-3 analysé par microspectrométrie Raman (532 nm). Le gradient de composition induit par le chauffage est clairement identifiable par la diminution de la quantité de carbonates et l'augmentation de la cristallinité dans la partie calcinée.

Imagerie µRaman et µIRTF-ATR sur du matériel moderne chauffé et archéologique

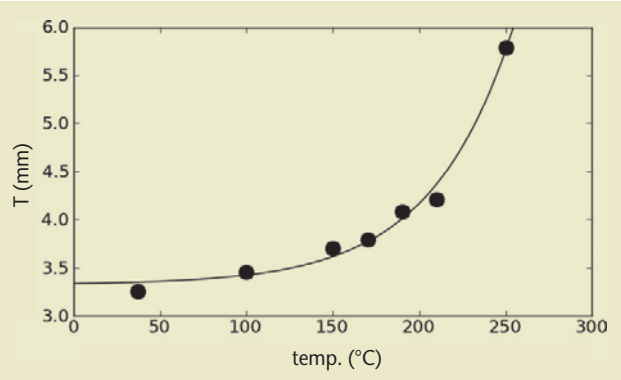
La méthode d'imagerie par µIRTF s'est révélée adaptée à la caractérisation des ossements chauffés à basse température. Cependant, la préparation de coupes minces d'une épaisseur d'environ 2 µm s'avère plus complexe pour des échantillons friables tels que les ossements chauffés à plus haute température (> 300 °C) ou pour certains échantillons anciens fortement altérés diagénétiquement.

Une nouvelle approche utilisant la spectrométrie µIRTF en mode ATR et la spectrométrie µRaman a donc été développée afin de pouvoir procéder à des analyses directement à la surface d'échantillons préparés sous forme de coupes épaisses polies (figure 4). Des tests ont ensuite été réalisés sur différents matériaux osseux et dentaires afin de valider cette approche. Les premiers résultats sont concluants, mais nécessitent de nouveaux développements, en vue de permettre une utilisation en routine de cette technique pour l'étude de l'état d'altération des échantillons.

Imagerie µSAXS au synchrotron sur du matériel moderne chauffé

Des expériences complémentaires ont été réalisées sur des sections transverses (~ 100 µm d'épaisseur) d'os bovin cortical prélevé dans la diaphyse fémorale par µSAXS au synchrotron afin d'analyser la morphologie, l'organisation et la structure des nanoparticules minérales. Une première étude isochrone (1 heure de chauffage à des températures comprises entre 27 et 270 °C) a permis de mettre en évidence une croissance de type exponentiel de l'épaisseur des nanoparticules avec un doublement (~ 3 → 6 nm) entre la température ambiante et 270 °C comme indiqué figure 5 [7].

Contrairement à l'acception générale, ceci confirme qu'il existe des modifications structurales relativement importantes



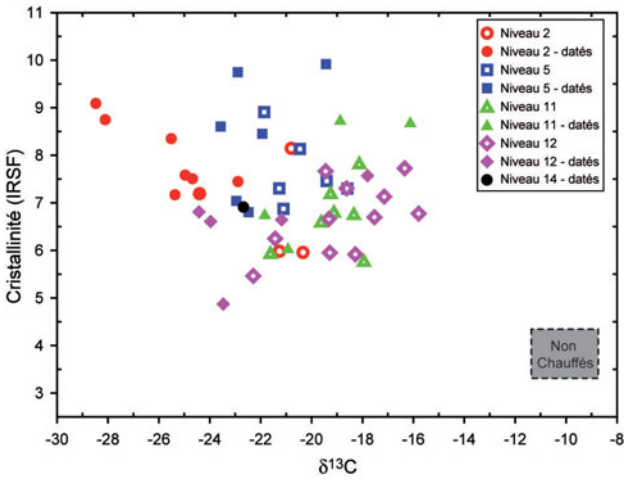
▲ **Figure 5.** Évolution de l'épaisseur des particules minérales T (nm) en fonction de la température.

à la nano-échelle, même à des températures inférieures à 200-250 °C. Ces modifications structurales constatées par des analyses sur synchrotron devraient, par ailleurs, être tout à fait détectables avec un dispositif analytique de laboratoire adapté. Ces résultats sont résumés dans une publication commune [7]. Les contradictions apparentes avec les nombreuses données de la littérature tiennent essentiellement à un problème de méthodologie, à savoir que la taille des particules est souvent estimée par analyse de profil de raies de diffraction X. Or, le calcul de la taille des particules cristal-

lines basé sur des mesures de largeur de pics de diffraction n'est généralement correct qu'au-delà d'une taille critique, estimée à ~ 50 nm. Cette taille critique est nettement supérieure à celle des particules minérales osseuses, ce qui rend l'utilisation de la diffraction assez inadaptée pour la caractérisation dimensionnelle des particules osseuses dans les ossements chauffés à faible température (en dessous de 200-250 °C) (Gourrier *et al.*, en préparation).

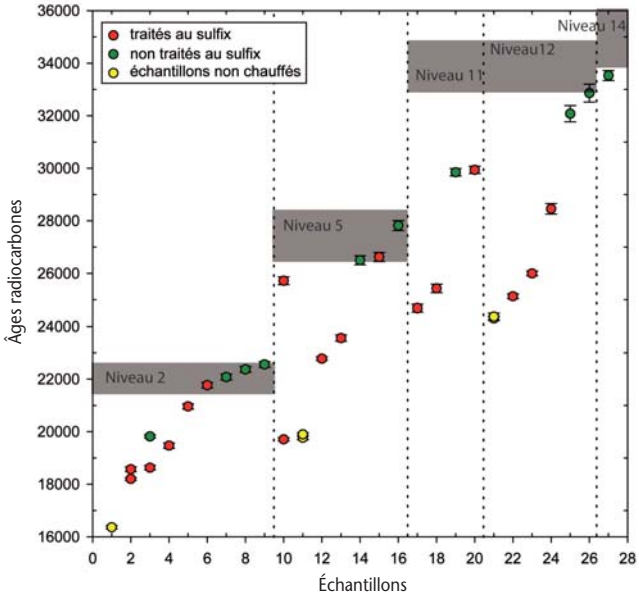
Application archéologique : meilleure évaluation de la fiabilité de la datation des os paléolithiques calcinés de l'Abri Pataud (Dordogne, France) par la combinaison des analyses chimiques et isotopiques

Les travaux réalisés sur les échantillons osseux de l'Abri Pataud visaient à tester l'application de la méthode du ^{14}C à des ossements calcinés provenant de niveaux paléolithiques, ce qui n'avait jamais été fait pour des périodes aussi anciennes [8]. Un effort particulier a été porté sur la sélection des échantillons et le protocole de préparation. Une soixantaine d'ossements présentant des marques manifestes de calcination ont été sélectionnés au sein des collections de l'Abri Pataud. Pour chaque échantillon, l'impact du chauffage a été évalué sur la base de leur état de cristallinité par spectrométrie IRTF, et leur valeur de $\delta^{13}C$ déterminé par spectrométrie de masse (figure 6). Les échantillons présentant les valeurs de $\delta^{13}C$ les plus basses et les valeurs de cristallinité les plus élevées ont été privilégiés. Ces échantillons sont ceux susceptibles d'avoir été chauffés à plus haute température, et donc d'offrir une meilleure résistance à l'altération diagénétique. L'approche combinée par spectrométrie de masse et spectrométrie IRTF a montré tout son intérêt pour la sélection des échantillons osseux calcinés plus aptes à la datation ^{14}C [9]. En parallèle, des échantillons moins bien recristallisés et présentant des valeurs de $\delta^{13}C$ élevées ont également été sélectionnés pour comparaison, tout comme plusieurs échantillons non chauffés.



▲ **Figure 6.** Résultat des analyses isotopiques ($\delta^{13}C$) et IRTF (cristallinité, IRSF) réalisées sur les échantillons de l'Abri Pataud. Les échantillons présentant les plus forts taux de cristallinité et les valeurs de $\delta^{13}C$ les plus basses sont les plus aptes à la datation ^{14}C.

Un total de 27 échantillons a ainsi été retenu dans les niveaux datés de 22000 et 33000 ans BP[1] et datés ^{14}C via ARTEMIS (figure 7). La graphitisation du CO_2 obtenu au cours de la phase d'extraction des carbonates de l'os s'est révélée problématique pour 17 des 27 échantillons osseux datés. Ce phénomène, qui ne concerne que les ossements calcinés, a nécessité une étape supplémentaire de purification dite au « sulfix » effectuée préalablement à la graphitisation. Les analyses par spectrométrie IRTF ont montré que



▲ **Figure 7.** Âges radiocarbones obtenus pour les échantillons de l'Abri Pataud et intervalles chronologiques définis par datation AMS réalisée indépendamment sur collagène par Higham *et al.* [11] dans les mêmes niveaux.

cette étape de purification était rendue nécessaire par la présence de composés azotés (cyanamide) dans certains échantillons. Les résultats obtenus ont montré que la phase minérale des ossements calcinés résistait mieux aux altérations diagénétiques que celle des ossements non chauffés puisque les dates obtenues sur ces derniers sont beaucoup plus récentes que celles attendues. En ce qui concerne les échantillons calcinés, la plupart des échantillons « non sulfixés » présentent des âges cohérents. Les échantillons ayant subi cette étape de traitement supplémentaire fournissent des âges généralement plus récents, traduisant une contamination des échantillons dont l'origine n'a pas pu être déterminée pour le moment. Cependant, les premiers résultats obtenus sur les échantillons non pollués sont très encourageants et les protocoles de préparation sont en cours d'amélioration afin de permettre une meilleure purification avant analyse ^{14}C [10].

1. BP : *before present*. Les dates avant le présent correspondent à une chronologie prenant pour origine 1950, date à laquelle apparaît la datation par le carbone 14.

Conclusions

Au cours de ce programme de recherche, un important référentiel moderne et archéologique a été établi qui a permis de nouveaux développements pour une meilleure caractérisation de l'état d'altération diagénétique d'ossements archéologiques chauffés ou non chauffés. D'un point de vue méthodologique, il a été possible d'observer plus finement les modifications des propriétés de l'os à la micro-échelle au cours d'un traitement thermique, notamment à faible température, grâce à l'imagerie en microspectrométrie IRTF, Raman et SAXS.

Au-delà des développements méthodologiques, plusieurs problématiques archéologiques ont été abordées, qu'il s'agisse de l'identification de marqueurs spécifiques des chauffes à basses températures (< 300 °C) ou encore de la datation d'ossements calcinés par la méthode ^{14}C (cas de l'Abri Pataud). Pour la datation des os paléolithiques calcinés, les protocoles expérimentaux ont été testés avec succès et ont montré l'importance de combiner les approches chimiques et isotopiques pour la compréhension des processus impliqués et l'interprétation des données bio- et géochimiques obtenues. ▼

Bibliographie

1. Lebon M., Müller K., Bellot-Gurlet L., Paris C., Reiche I., 2011, Application des micro-spectrométries infrarouge et Raman à l'étude des processus diagénétiques altérant les ossements paléolithiques, *ArchéoSciences*, 35, p. 179-190.

2. Lebon M., Reiche I., Bahain J.-J., Chadefaux C., Moigne A.-M., Fröhlich F., Sémah F., Schwarcz H.P., Falguères C., 2010, New parameters for the characterization of diagenetic alterations and heat-induced changes of fossil bone mineral using Fourier transform infrared spectrometry, *Journal of Archaeological Science*, 37, 9, p. 2265-2276.

3. Lebon M., Reiche I., Fröhlich F., Bahain J.-J., Falguères C., 2008, Characterization of archaeological burnt bones: contribution of a new analytical protocol based on derivative FTIR spectroscopy and curve fitting of the $\nu_1\nu_3PO_4$ domain, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 392, 7, p. 1479-1488.

4. Chadefaux C., Le Hô A.-S., Bellot-Gurlet L., Reiche I., 2009, Curve-fitting Micro-ATR-FTIR Studies of the Amide I and II Bands of Type I collagen in Archaeological Bone Materials, *e-Preservation Science*, 6, p. 129-137.

5. Lebon M., Müller K., Bahain J.-J., Fröhlich F., Falguères C., Bertrand L., Sandt C., Reiche I., 2011, Imaging fossil bone alterations at the microscale by SR-FTIR microspectroscopy, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26, 5, p. 922-929.

6. Reiche I., Lebon M., Chadefaux C., Müller K., Le Hô A.-S., Gensch M., Schade U., 2010, Microscale imaging of the state of preservation of 5000-years-old archaeological bones by synchrotron infrared microspectroscopy, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 394, 6, p. 2491-2499.

7. Gourrier A., Bunk O., Müller K., Reiche I., 2011, Artificially Heated Bone at Low Temperatures: A Quantitative Scanning-small-angle X-Ray Scattering Imaging Study of the Mineral Particle Size, *ArchéoSciences*, 35, p. 191-199.

8. Zazzo A., Saliège J.-F., 2011, Radiocarbon dating of biological apatites: A review, *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 310, 1-2, p. 52-61.

9. Zazzo A., Saliège J.-F., Lebon M., Lepetz S., Moreau C., 2012, Radiocarbon Dating of Calcined Bones: Insights from Combustion Experiments Under Natural Conditions, *Radiocarbon*, 54, 3-4, p. 855-866.

10. Zazzo A., Lebon M., Delqué-Kolic E., Chiotti L., Comby C., Nespoulet R., Reiche I., 2013, Can we use calcined bones for radiocarbon dating the Palaeolithic?, *Radiocarbon*, 55, 2-3, p. 1403-1421.

11. Higham T., *et al.*, 2011, Precision dating of the Palaeolithic: a new radiocarbon chronology for the Abri Pataud (France), a key Aurignacian sequence, *Journal of Human Evolution*, 61, 5, p. 549-563.

Remerciements

Nous tenons à remercier l'ensemble des personnes qui ont participé à ce programme de recherche : notamment K. Müller et M. Cossé du LC2RMF/LAMS, A. Sow du MNHN, Joël Ughetto (UMR 7209-SSMIM) et toute l'équipe du LMC14 pour leur aide lors de la réalisation des analyses. Nous remercions également R. Nespoulet et L. Chiotti pour leur aide dans la sélection des échantillons de l'Abri Pataud. Le synchrotron BESSY II (HBZ, Berlin, Allemagne) et les équipes des lignes MySpot et IRIS sont remerciés pour l'aide apportée dans la réalisation des analyses µFTIR et µSAXS (n° de projet : 2008_1_70810, 2011_1_101310, et 2011_2_110446 ; EU grant n° 226716 FP7/2007-2013), ainsi que le synchrotron SLS (Villigen, Suisse) et le personnel de la ligne cSAXS pour les analyses µSAXS.

Approche des liens entre statut social, nutrition et état sanitaire à l'époque moderne.

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

Approach to links between social status, nutrition and health at the early modern period. Application to the individuals excavated from the Saint-Amé collegiate church, Douai, France

Pierre Demolon[1], Benoît Bertrand[1], William Devriendt[1], Sophie Vatteoni[1], Étienne Louis[1], Tarek Oueslati[2]

1. Communauté d'agglomération du Douaisis, Direction de l'archéologie préventive (CAD-DAP), 227 rue Jean-Perrin, Parc d'activités de Douai-Dorignies, 59500 Douai
2. Histoire, archéologie, littérature des mondes anciens, Institut de papyrologie et d'égyptologie de Lille (HALMA-IPEL), UMR 8164 CNRS / Université de Lille 3 / MCC, Université Lille 3, Pont de Bois, BP 60149, 59653 Villeneuve d'Ascq Cedex

Responsable du projet : Pierre Demolon, pdemolon@douaisis-agglo.com
Projet sélectionné par le PNRCC en 2010

Résumé

Dans le domaine de l'archéologie, l'existence de liens entre nutrition, paléopathologie et statut social constitue une problématique originale émergente. La mobilisation d'une équipe pluridisciplinaire (archéozoologues, anthropologues, paléopathologistes, paléobiochimistes, historiens) autour de la collection de squelettes modernes de la collégiale Saint-Amé (Douai, France) a été nécessaire pour appréhender ces liens. Les données obtenues montrent une nette différence entre les groupes d'individus considérés (inhumés à l'intérieur de l'église ou dans le cimetière extérieur) en termes d'état sanitaire, de nutrition et de mortalité, qui traduit de profondes disparités sociales dans la société moderne douaisienne.

Mots clés : anthropologie, paléopathologie, paléonutrition, statut social

Abstract

In the field of archaeology, relations between nutrition, paleopathology and social status constitute an emerging problematic. The collaboration of a multidisciplinary team (archéozoologists, anthropologists, paleopathologists, paléobiochimists, historians) around the collection of modern individual from the Saint-Amé collegiate church (Douai, France) was necessary to appreciate these links. The data show a clear difference between the groups studied (buried inside the church and outside in the cemetery) considering the health, nutrition and mortality, and betray deep social disparities in the douaisian modern society.

Keywords: *anthropology, paleopathology, paleodiet, social status*

Matériel et méthodes

Douai et la collégiale Saint-Amé : potentiel archéo-anthropologique et archivistique

La collégiale Saint-Amé (950-1798) a été le noyau originel de l'agglomération douaisienne et a constitué le lieu de culte primitif et unique de la ville. À la fois église paroissiale et collégiale, elle a reçu les dépouilles de Douaisiens de « pure souche », de chanoines et de notables, reflétant une grande variété de statuts sociaux. Entre juin 2004 et novembre 2005, 987 sépultures ont été mises au jour. Dans leur grande majorité, il s'agissait de sépultures individuelles en fosses simplement creusées dans le substrat. Au sein de l'église, les tombes les plus récentes (XVII^{e}-XVIII^{e} s.) disposaient de coffrages en briques. La plupart des individus semblent avoir été inhumés en cercueils de bois[1] et/ou enveloppés d'un linceul[2]. La position d'inhumation privilégiée est le décubitus dorsal, mains croisées sur la poitrine ou sur le bassin, la tête orientée à l'ouest. Le mobilier au sein des tombes est rare, ce qui est conforme aux pratiques funéraires de cette époque.

Dans le cadre de ce projet, l'étude anthropologique a ciblé les individus de la période moderne (N = 560 dont 334 dans l'église et 226 dans le cimetière), période la mieux documentée par les archives. L'état de conservation de la collection était relativement satisfaisant quoique la fonction funéraire du site, qui perdura pendant huit siècles en continu, ait généré d'intenses intrications de sépultures et des milliers d'ossements épars issus des sépultures remaniées.

En ce qui concerne les archives, le chapitre de Saint-Amé a laissé une masse considérable de documents à même de fournir des indications dans des domaines aussi variés que l'architecture de la collégiale, sa topographie, la démographie de la paroisse ou la sphère funéraire. En outre, les archives de Douai conservent les documents produits et reçus par l'administration communale depuis le XII^{e} s.

Méthodes : acquisition des données

Afin d'appréhender les liens qui unissent statut social, état sanitaire et nutrition, différentes sources de données ont été examinées : archives, anthropologie, paléopathologie, archéozoologie et paléobiochimie.

▼ Les archives : les principaux documents examinés ont été les registres paroissiaux et les registres de capitation, les comptes de la fabrique et les registres capitulaires. En complément, certaines archives municipales, comptes hospitaliers et cours céréaliers ont été consultés pour disposer de données relatives à l'alimentation et à l'état sanitaire des Douaisiens au cours des XVII^{e} et XVIII^{e} s.

▼ L'étude anthropologique : l'échantillon de squelettes a été examiné à partir des méthodes classiques en anthropologie[3]. L'objectif était de disposer de profils paléodémographiques en fonction des lieux d'inhumation des groupes d'individus.

▼ L'étude paléopathologique : seules les maladies potentiellement liées à l'alimentation ont été ciblées, telles que les avitaminoses (scorbut, rachitisme et ostéomalacie) et les marqueurs de « stress » (*cribra orbitalia* et hypoplasie de l'émail dentaire) [1 à 5]. En opposition à ces signes de carences alimentaires, les pathologies potentiellement liées à une surnutrition ont été ciblées, telles que la maladie hyperostosique ou « DISH », l'artériosclérose et la goutte [6 à 10].

▼ L'étude archéozoologique : elle avait pour objectif de préciser les composantes de l'alimentation carnée des Douaisiens à l'époque moderne. Les données ont été obtenues à partir des rejets de consommation issus de quatre sites d'habitat contemporains de la collégiale Saint-Amé.

▼ La paléobiochimie : 147 squelettes humains, dont 53 individus qualifiés de « sains » et 53 sujets paléopathologiques, ont été ponctionnés pour des dosages des isotopes stables du carbone et de l'azote. Dans la mesure du possible, deux prélèvements ont été réalisés pour chaque squelette : une racine de molaire afin d'accéder au signal enregistré au jeune âge de l'individu et un fragment de fémur afin d'accéder à un signal enregistré plus proche du décès. Les dosages isotopiques ont été effectués sur la phase organique ainsi que sur la phase minérale d'échantillons osseux[4]. Par ailleurs, 44 échantillons de faune ont été prélevés, correspondant à 21 espèces différentes, et servent de référence pour l'identification des apports protéiques humains.

Résultats

Statuts sociaux

Plus des trois quarts des individus de l'échantillon moderne sont des adultes. Ces données indiquent une sous-représentation importante des sujets immatures, très fréquente dans les sites funéraires archéologiques et dont les causes sont multiples (taphonomie, recrutement funéraire spécifique, raisons sociales). Cette disproportion est particulièrement importante dans l'église avec une population composée à plus de 90 % d'adultes. Au sein du cimetière, la proportion d'immatures semble se rapprocher des proportions de décédés communément admises pour des populations naturelles préjennériennes[5] (figure 1).

Les profils paléodémographiques montrent des tendances différentes selon les groupes considérés : le groupe inhumé au sein de l'église comporte moins de décès dans les classes

1. Présence de clous répartis autour des squelettes, voire dans certains cas présence de restes de bois.
2. Présence, dans de très nombreuses sépultures, d'épingles en bronze.
3. Examen macroscopique de la ceinture pelvienne et des crânes [11] pour la détermination du sexe des sujets adultes ; longueur diaphysaire des os longs pour l'estimation de l'âge des fœtus et nourrissons [12] ; stades d'éruption et de calcification dentaire pour les enfants dont l'âge est compris entre 1 et 14 ans [13] ; examen des points d'ossification secondaires [14], examen des sutures crâniennes dans le cadre de la construction des profils paléodémographiques adultes [15].
4. L'os est constitué d'une fraction organique, principalement du collagène de type I, et d'une fraction minérale constituée essentiellement de cristaux d'hydroxyapatite.
5. Dans toutes les populations non dépourvues de connaissances médicales mais pratiquant peu l'hygiène et vivant antérieurement à la vaccination (l'apparition de la vaccination se fait, en Europe, à l'extrême fin du XVIII^{e} s. avec les travaux de Jenner), environ la moitié des enfants mourait avant l'âge de 18 ans. Une fois cet âge atteint, la probabilité d'atteindre un âge avancé était de 50 % [16,17].

d'âges jeunes et une plus grande proportion des classes âgées ; le groupe inhumé dans le cimetière, par contre, montre les classes d'âges jeunes très fortement touchées. Malgré le faible effectif pris en compte (27 femmes et 18 hommes à l'extérieur, 52 femmes et 87 hommes à l'intérieur), il apparaît que la mortalité a touché plus durement et plus tôt les individus ayant été enterrés hors de l'église (figure 2).

Le statut privilégié de la population inhumée au sein de l'église a, par ailleurs, été confirmé par l'analyse des archives : les individus au statut social supérieur sont significativement inhumés dans l'édifice tandis que les sujets au statut social inférieur sont majoritairement inhumés au cimetière.

État sanitaire

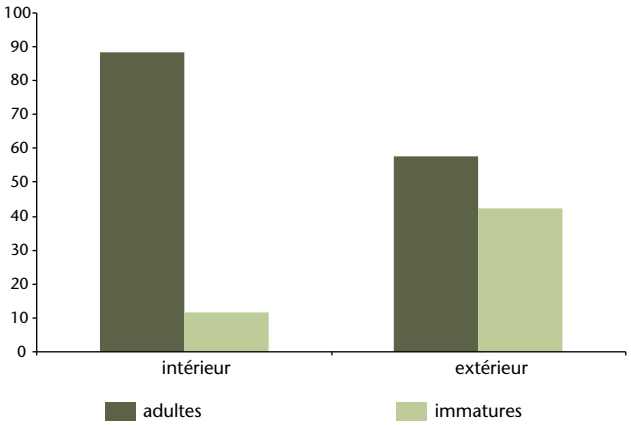
Les registres paroissiaux de la collégiale Saint-Amé témoignent de plusieurs crises de subsistance auxquelles la population a dû faire face[6] (figure 3). Les comptabilités hospitalières, les archives municipales et les cours céréaliers permettent d'attribuer ces crises à de mauvaises conditions climatiques responsables de mauvaises récoltes et, par extension, d'une augmentation excessive du prix des denrées constituant la base de l'alimentation. Ces crises sont particulièrement aggravées par la présence, quasi permanente durant tout l'Ancien Régime, de zones de combat dans la région[7].

Sur le plan paléopathologique, les individus atteints de lésions liées à des carences alimentaires se situent majoritairement dans le cimetière extérieur. En revanche, la très grande majorité d'individus atteints d'une maladie liée à une surnutrition se localise dans l'église.

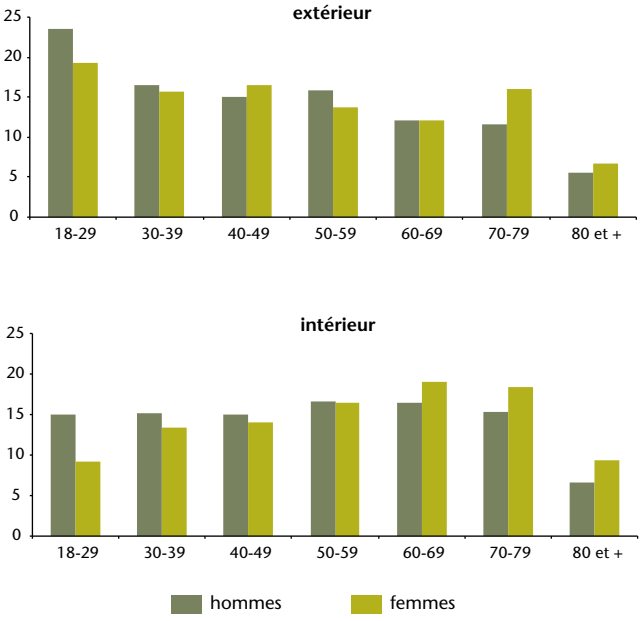
Nutrition

Sous l'Ancien Régime, Douai est située sur des terres économiquement riches et capables de produire la plupart des denrées alimentaires en usage. Le dépouillement des comptes hospitaliers montre que si les Douaisiens ne souffrent pas de la faim en temps normal, la diversité de leur alimentation est fonction de leurs ressources : les produits rares et/ou importés sont réservés à l'élite de la société. D'après l'étude archéozoologique, la triade domestique bœuf-porc-capriné assure l'essentiel de l'apport carné, puis vient la basse-cour, les poissons d'eau de mer et secondairement d'eau douce.

Les principaux résultats paléobiochimiques ont été obtenus à partir des individus atteints de DISH. Ceux-ci laissent apparaître une différence significative des valeurs de $\delta^{15}N$[8] entre le groupe sain et le groupe atteint de la maladie hyperostosique ($p = 0{,}0184$)[9]. Ces résultats montrent qu'un régime riche en protéines animales est soupçonné. Les valeurs isotopiques du carbone du collagène, renseignant l'apport protéique de l'alimentation, font également état d'une différence significative entre les DISH et les non-DISH ($p = 0{,}0191$). Au travers de l'analyse de l'apatite nous nous attendions à un argument supplémentaire pour lier le DISH à l'alimentation. Cependant cette phase minérale, renvoyant pourtant à l'alimentation dans sa totalité, ne confirme pas de différenciation.



▲ **Figure 1.** Proportions adultes/immatures selon la localisation.



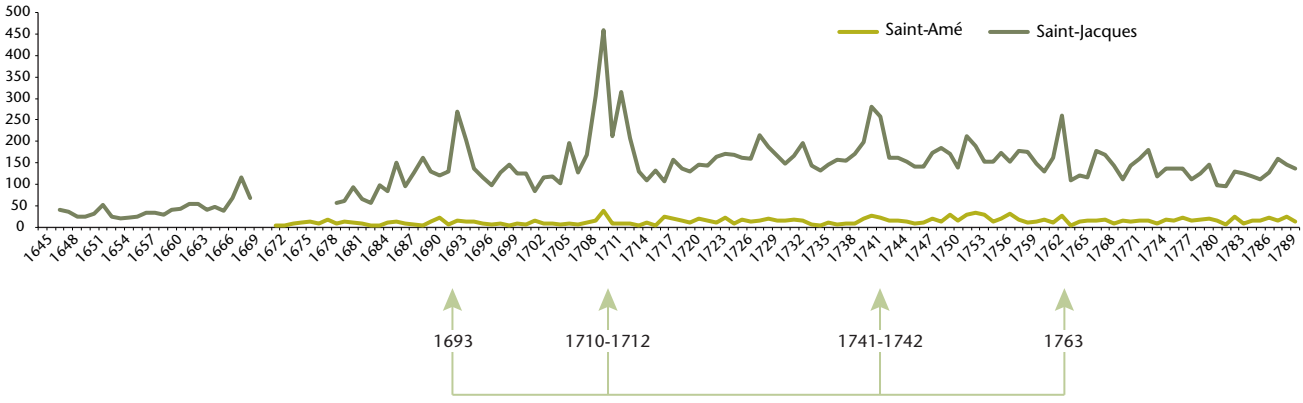
▲ **Figure 2.** Profils démographiques des adultes selon la localisation.

6. Des crises de mortalité ont été enregistrées pour les années 1693, 1710-1712, 1741-1742 et 1763.

7. Entre 1600 et 1750, six conflits se sont succédé dans la région (guerre de 30 ans, 1618-1648 ; guerre de 80 ans, 1568-1648 ; guerre de Dévolution, 1667-1668 ; guerre de Hollande, 1672-1678 ; guerre de la ligue d'Augsbourg, 1688-1697 ; guerre de succession d'Espagne, 1701-1714).

8. Les mesures isotopiques correspondent au rapport de l'isotope lourd sur l'isotope léger et sont exprimées en delta pour mille (δ ‰) afin de mettre en évidence les très faibles variations liées à l'alimentation.

9. La valeur p est la probabilité de rejeter à tort l'hypothèse selon laquelle il n'y a pas d'écart significatif entre les deux échantillons. Lorsque la valeur p est inférieure à celle du seuil défini de 5 %, on peut rejeter cette hypothèse avec un faible risque de se tromper.



▲ **Figure 3.** Nombre de décès annuels pour les paroisses Saint-Amé et Saint-Jacques de Douai, de 1647 à 1790, et mise en évidence des crises majeures de subsistance du XVII^e^ et du XVIII^e^ s.

Synthèse et conclusion

De manière générale, la population douaisienne des XVII^e^-XVIII^e^ s. semble bénéficier de conditions de vie relativement bonnes. En effet, la grande majorité des produits alimentaires consommés provient des environs immédiats, dans la limite de 22 km. Cependant, la cité subit de nombreuses crises de subsistance, responsables de hausses substantielles de la mortalité.

Les paramètres paléodémographiques semblent démontrer une inégalité face à la mort entre le groupe inhumé à l'intérieur de l'église et celui inhumé dans le cimetière extérieur : dans le premier, on constate une population vieillissante dominée par les individus âgés tandis que le second semble plus durement touché par la mortalité, notamment en ce qui concerne les adultes les plus jeunes. Ces résultats évoquent des conditions de vie plus favorables pour la population située à l'intérieur de l'église. Cette hypothèse est d'ailleurs confirmée par les archives : ce groupe bénéficie d'un statut social supérieur qui le distingue de la population du cimetière. Les données paléopathologiques sont également évocatrices de cet état de fait. De manière quasi caricaturale, les sujets atteints de maladies potentiellement liées à une surnutrition (DISH, artériosclérose, goutte) sont majoritairement localisés dans l'édifice tandis que les sujets carencés, souffrant du rachitisme et du scorbut, se concentrent à l'extérieur. Bien que ces dernières données soient fortement influencées par des phénomènes de recrutements spécifiques réalisés en fonction des zones d'inhumation (l'échantillon immature, très affecté par les pathologies carentielles, se répartit essentiellement dans le cimetière), elles contribuent à marquer une dichotomie claire entre les groupes.

La survenue de ces pathologies est-elle clairement associée à un régime alimentaire spécifique ? Sur un échantillon de DISH définis et de non-DISH, les dosages isotopiques laissent apparaître une différence significative des valeurs de $\delta^{15}N$ entre ces deux groupes et tendent à montrer qu'un régime riche en protéines animales est envisageable pour les sujets atteints de la maladie hyperostosique. Les valeurs isotopiques du carbone du collagène font également état d'une différence significative entre les DISH et les non-DISH. Ainsi, sur la base de ces résultats, l'alimentation paraît bien être un facteur aggravant la maladie. Cependant, l'analyse de la phase minérale (apatite) renvoyant à l'alimentation dans sa totalité ne confirme pas une telle différenciation. La condition pathologique elle-même pourrait-elle affecter les valeurs isotopiques ? La condition physiologique, à savoir le renouvellement osseux, pourrait-elle être responsable des fortes valeurs isotopiques à défaut d'être liée à une alimentation riche ? Les analyses isotopiques actuellement menées sur les individus exhumés de la collégiale Saint-Amé devraient permettre de tester une signature biochimique liée aux manifestations des maladies et par extension, de mesurer l'impact de l'alimentation sur la santé humaine. ▼

Bibliographie

1. Brickley M., Ives R., 2006, Skeletal manifestations of infantile scurvy, *American Journal of Physical Anthropology*, 129, 2, p. 163-172.

2. Brickley M., Ives R., 2008, *Bioarchaeology of Metabolic Bone Disease*, San Diego, Academic Press, 333 p.

3. Ortner D.J., Kimmerle E.H., Diez M., 1999, Probable evidence of scurvy in subadults from archeological sites in Peru. *American Journal of Physical Anthropology*, 108, 3, p. 321-331.

4. Ortner D.J., 2003. Identification of pathological conditions in human skeletal remains, San Diego, Academic Press, 645 p.

5. Ortner D.J., Mays S., 1998, Dry-bone manifestations of rickets and early childhood, *International Journal of Osteoarchaeology*, 8, p. 45-55.

6. Resnick D., 1996, *Bone and joint imaging*, 2nd, Philadelphia, W.B. Saunders Company.

7. Waldron T., 1985, DISH at Merton Priory : evidence for a "new" occupational disease?, *British Medical Journal*, 291, 6511, p. 1762-1763.

8. Jankaukas R., 2003, The incidence of diffuse idiopathic skeletal hyperostosis and social status correlations in Lithuanian skeletal materials, *International Journal of Osteoarchaeology*, 13, 5, p. 289-293.

9. Thillaud P.L., 1996, *Paléopathologie humaine*, Sceaux, Kronos éditions, 238 p.

10. Aufderheide A.C., Rodríguez-Martín C., 1998, *Human Paleopathology*, Cambridge, Cambridge University Press, 478 p.

11. Ferembach D., Schwidetzky L., Stloukal M., 1979, Recommandations pour déterminer l'âge et le sexe sur le squelette, *Bulletins et Mémoires de la Société d'anthropologie de Paris*, 13, 6, p. 7-45.

12. Alduc-Le Bagousse A., 1988, Estimation de l'âge des non-adultes : maturation dentaire et croissance osseuse. Données comparatives pour deux populations médiévales bas-normandes, *in* Buchet L., (dir.), *Anthropologie et histoire ou anthropologie historique ?*, Notes et monographies techniques du CRA, 24, p. 81-103.

13. Ubelaker D.H., 1989, *Human Skeletal Remains*, Washington D.C., 2nd Edition.

14. Brothwell D., 1981, *Digging up Bones.* New York, Cornell University Press, 3rd Edition, 208 p.

15. Masset C., 1982, *Estimation de l'âge au décès par les sutures crâniennes*, thèse de doctorat es Sciences, Université de Paris VII, 301 p.

16. Buchet L., Séguy I., 2002, La paléodémographie, bilan et perspectives, *Annales de démographie historique*, 1, p. 161-212.

17. Crubézy E., Duchesne S., Arlaud C., 2006, *La mort, les morts et la ville (Montpellier - Xe-XVIe siècles)*, Paris, Errance, 450 p.

La conservation des collections d'histoire naturelle en fluide

Conservation of natural history collections in fluid

Amandine Péquignot[1], Francis Duranthon[2,3], Émeline Sarot[2,4], Marie-Françoise Carillo-Baraglioli[3]

1. Muséum national d'Histoire naturelle, Patrimoines locaux (PALOC), UMR 208 IRD / MNHN, département Hommes, natures, sociétés, 36 rue Geoffroy-Saint-Hilaire, 75005 Paris
2. Laboratoire d'anthropologie moléculaire et imagerie de synthèse, UMR 5288, Toulouse
3. Muséum d'histoire naturelle, Toulouse
4. Institut de médecine moléculaire de Rangueil, département Cancer, INSERM U858, I2MR, Toulouse

Responsable du projet : Amandine Péquignot, apeq@mnhn.fr
Projet sélectionné par le PNRCC en 2008

Résumé

Dans la vaste gamme de préparations d'histoire naturelle, les collections en fluide sont largement utilisées par les scientifiques pour mener des études phylogénétiques en exploitant les données anatomiques, chimiques et/ou moléculaires. La recherche de substituts au formol a été motivée par sa classification récente comme substance cancérogène ; son utilisation commence à être limitée dans les préparations pour les musées ainsi que pour les universités et les laboratoires. De plus, le formol compromet la restitution complète de l'ADN, essentielle pour les recherches en biologie moléculaire. Ce projet a eu pour objectif d'étudier le processus de fixation au formol et de tester des substituts afin de mieux comprendre leur action sur les tissus et les biomolécules, et préserver les collections.

Mots clés : collections d'histoire naturelle, formol, muséum, alcool, ADN

Abstract

In the large diversity of natural history preparations, fluid collections are actually widely used by scientists for phylogeny studies through the exploitation of anatomical, chemical or molecular information. The quest for formalin substitutes has been motivated by its recent recognition as a carcinogenic agent; its use is beginning to be limited in museum as well as in university and laboratory preparations. In addition, formalin compromises a complete DNA recovery, essential to molecular biology investigations. The goal of this project was to understand the formalin and its subsitutes on specimens in order to better understand its actions on tissue and biomolecules, and to better preserve collections.

Keywords: *natural history collections, formalin, museum, alcohol, DNA*

Depuis les cabinets d'histoire naturelle, les muséums d'histoire naturelle exercent une fonction scientifique et patrimoniale majeure : celle d'acquérir, de conserver et d'exposer des spécimens. Les collections sont avant tout des outils de recherche, que ce soit dès le XVIIIe siècle pour recenser, nommer et inventorier les organismes présents dans la nature ou, de nos jours, pour asseoir davantage la systématique autrefois fondée sur les seuls critères morpho-anatomiques de l'organisme. Avec les progrès techniques et le questionnement phylogénitique, les facteurs cytogénétiques et biochimiques sont désormais pris en compte, mettant ainsi en avant le potentiel informatif croissant des spécimens conservés dans les muséums. Depuis les années 1980, les techniques moléculaires (extraction, amplification, séquençage de l'ADN) exploitant les spécimens de collection ont été rendues possibles, ce qui confère un rôle significatif aux collections.

À l'heure où les préoccupations grandissent sur la préservation de la biodiversité et l'extinction de certaines espèces, les collections d'histoire naturelle constituent un conservatoire d'une valeur inestimable. La recherche en conservation de ce patrimoine particulier est un enjeu très récent pour les communautés scientifique et muséale dans le monde [1].

Les collections d'histoire naturelle en fluide : une double problématique

Parmi la grande diversité de méthodes de préparation des collections d'histoire naturelle, la « conservation en fluide » est l'une des plus anciennes dans les muséums et demeure la plus utilisée pour préserver tous les embranchements du règne vivant (figure 1). La facilité du procédé de préparation et son « universalité » expliquent que ce type de collections soit un matériel privilégié pour les études scientifiques et soit très présent dans les muséums, mais également dans les établissements éducatifs (universités [2], lycées), ce qui donne un caractère très large à la problématique de leur conservation. Depuis le XVIe siècle, époque où la nature et la recette de ces fluides étaient sous le sceau du secret, le *modus operandi* n'a cessé d'évoluer. Depuis quelques années, la préparation « classique » est une fixation au formol 10 %, puis une conservation à long terme en éthanol 80 % et/ou formol. La prise en compte de ce contexte typiquement naturaliste est primordiale dans la compréhension du patrimoine scientifique et de sa conservation. La préparation des collections en fluide fut, et est toujours très aléatoire ; de ce fait, elle ne peut être généralisée d'une collection à une autre, voire d'un spécimen à un autre.



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

Aujourd'hui, il est mis en évidence que les spécimens en fluide subissent des altérations clairement visibles, telles que leur décoloration et leur torsion, la présence de résidus de dégradation flottant ou sédimentant au fond de la fiole, la coloration jaunâtre voire brunâtre du fluide, accompagnée d'une odeur particulière [3]. Les interactions physico-chimiques entre les biomatériaux et le(s) fluide(s) ne sont pas totalement élucidées. La compréhension des phénomènes de dégradation de ce processus complexe reste à compléter au regard des recherches initiées par von Endt *et al.* sur le sujet [1, 4, 5, 6]. En addition aux aspects de conservation exposés, le formol pose, depuis quelques années, des problèmes de santé publique. Le formaldéhyde a été classé cancérogène du groupe 1 par le CIRC[1] en 2004, et cancérogène de catégorie 3 par l'Union européenne [7, 8]. Depuis janvier 2007, les autorités françaises ont décidé de soumettre toutes les activités exposant au formaldéhyde aux règles particulières de prévention des risques d'exposition aux agents cancérogènes, mutagènes et toxiques pour la reproduction (CMR) de catégorie 1 ou 2. Cette législation, imposant l'arrêt de l'utilisation du formol, a des répercussions directes sur les établissements possédant des collections d'histoire naturelle formolées, muséums ou établissements scolaires. Pour ces derniers, une directive ministérielle[2] adressée aux différents recteurs d'académie informe « que les établissements scolaires doivent procéder à l'élimination du formol » et « en conséquence, [les] collections de pièces anatomiques, dès lors qu'elles utilisent le formol, ne peuvent plus être conservées dans l'établissement ».

En 2008, le Programme national de recherche sur la connaissance et la conservation des matériaux du patrimoine culturel (PNRCC) du ministère de la Culture et de la Communication a permis de financer un premier projet de recherche sur la conservation des collections d'histoire naturelle, afin d'analyser et d'évaluer les altérations des spécimens, de mieux comprendre le binôme fluide/spécimen, et de tester des substituts au formol pour tenter de répondre au contexte particulier.

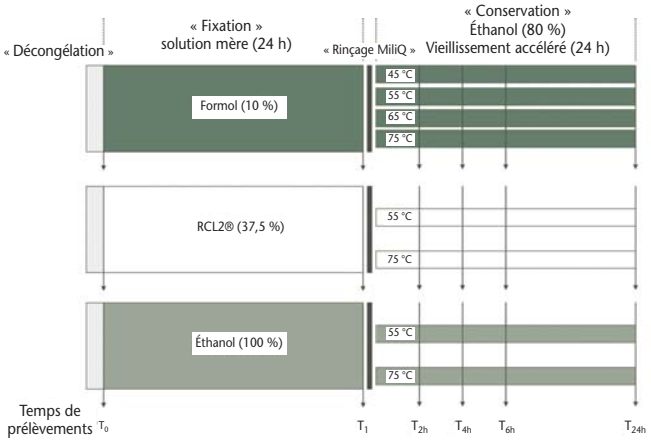
Matériel et méthode

Le choix a été de ne pas utiliser les spécimens de muséums, mais de réaliser une collection d'étude afin de fixer les différents paramètres de préparation et d'observer réellement l'effet des fluides sur les organismes. Le rat (Long Evans,

1. Centre international de recherche sur le cancer.
2. Lettre du ministre de l'Éducation nationale aux recteurs et rectrices d'académie, 29 février 2008.

▼ **Tableau 1.** Présentation des trois solutions fixatrices de l'étude.

Solutions fixatrices	Formol	RCL2©	Éthanol
Fluide	37 % Formaldéhyde 10–15 % %Méthanol Sigma–Aldrich	17.9 Acide acétique 3.12 mol/L Aldephys	Éthanol absolu GPR Rectapur VWR
Nature	Aldéhyde	Acide acétique	Alcool
Concentration solution mère	10 % Formol Eau MiliQ	37.5 % RCL2© Éthanol absolu	100 %
pH	7–7.2	3	
Volume (ml) : Masse organisme (g)	10 : 1		
Température	Température ambiante (18–20 °C)		
Temps de fixation	24 heures		



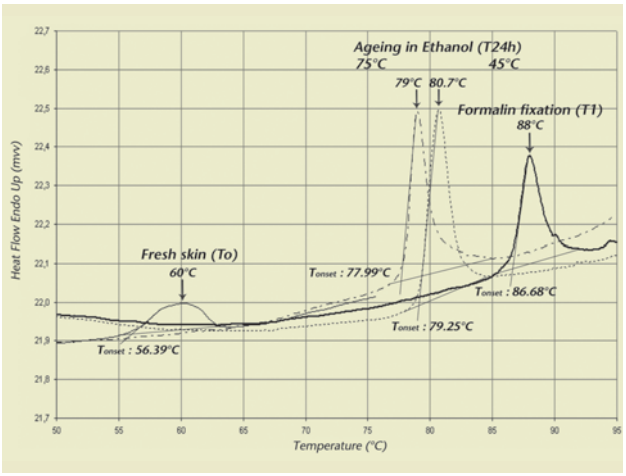
▲ **Figure 2.** Étapes de préparation de la collection d'étude et des différents prélèvements tissulaires. (D'après [11])

RjOrl:LE) a été choisi comme spécimen modèle. Le protocole de préparation et les conditions d'analyses effectuées ne sont pas présentés ici dans leur détail [7]. Les rats fraîchement morts ont été fixés avec trois fluides différents selon des concentrations précises (formol, éthanol et RCL2® CS100) (tableau 1) pendant 24 h et ont été artificiellement vieillis à différentes températures (45, 55, 65 et 75 °C) dans un fluide conservateur (éthanol). Des prélèvements tissulaires (peau et queue) ont été réalisés à T_0 « Décongélation », à T_1 « 24 h Fixation », puis à T_{2h}, T_{4h}, T_{6h}, T_{24h} « Conservation », et stockés à – 20 °C dans l'attente de leur analyse (figure 2). Différents aspects ont été pris en compte pour comprendre l'effet de la fixation et de la conservation à long terme : les changements morpho-anatomique des spécimens, la résistance du collagène selon les traitements (analyse par calorimétrie différentielle à balayage, DSC) et la modification de sa structure secondaire (analyse par FTIR-ATR[3]). Du point de vue moléculaire, le rendement d'extraction des acides nucléiques et la pureté des extraits ont été analysés ainsi que l'intégrité de l'ADN et la capacité à amplifier des séquences d'intérêt au moyen de la méthode de réaction en chaîne par polymérase (PCR et PCRq) (résultats non présentés ici).

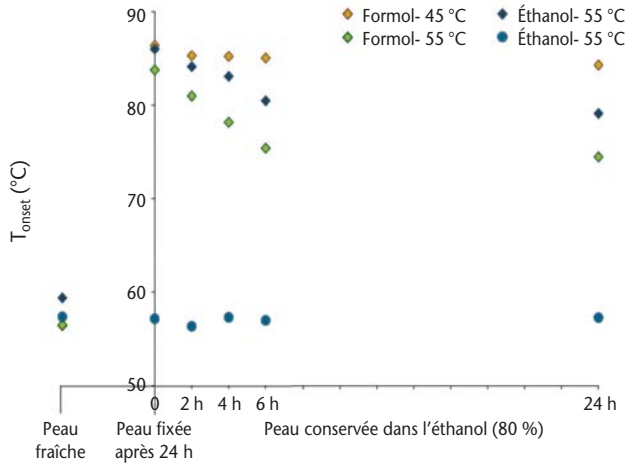
3. FTIR-ATR : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier à réflectance totale atténuée.
4. T_{onset} : température correspondant à l'intersection de la tangente du pic dans les températures basses avec la ligne de base [9, 10].

Résultats généraux

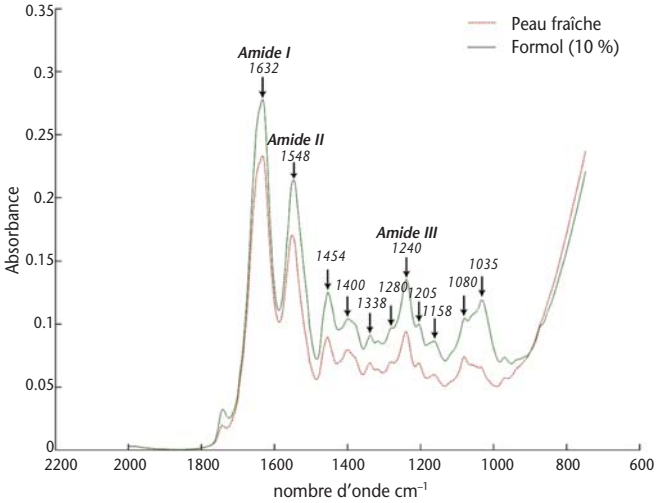
Les analyses par DSC montrent que le traitement au formol augmente de près de 30 °C la température de dénaturation du collagène et confère, de ce fait, une très grande résistance même lorsque les spécimens sont soumis à des conditions drastiques de vieillissement (24 h à 75 °C) (figure 3). Au cours de la conservation dans l'éthanol, le T_{onset}[4] du collagène préalablement fixé au formol baisse proportionnellement au cours du temps selon la température imposée (figure 4). Les peaux fixées à l'éthanol présentent la même température de dénaturation qu'un collagène frais, montrant que le fluide n'augmente pas la résistance. La fixation dans l'éthanol pur présente un effet stabilisateur jouant sur la polarité et précipitant les chaînes protéiques. Cependant, ne créant pas de liaison forte, à l'instar du formol, la dénaturation du collagène s'engage dans des conditions drastiques de vieillissement accéléré (figure 4). Les tests réalisés sur les peaux traitées avec le RCL2® ne produisent aucun thermogramme. Le RCL2® n'est pas un fixateur au sens strict, il jouerait davantage sur la polarité et les interactions ioniques des chaînes polypeptidiques. Mais le pH très acide de la solution et la concentra-



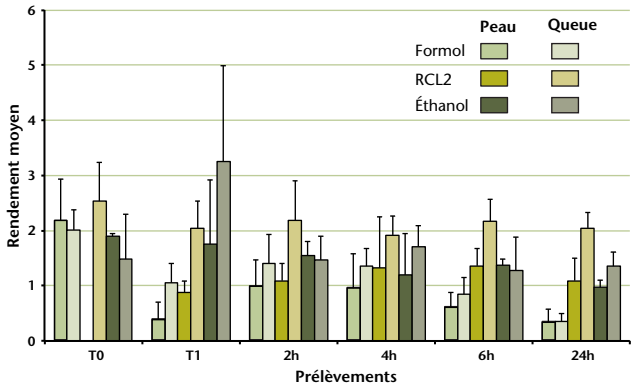
▲ **Figure 3.** Thermogrammes obtenus par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) des peaux fraîche (T_0), puis formolée (T_1) et soumises à deux vieillissements accélérés dans l'éthanol ($T_{24h\text{-}45°C}$, $T_{24h\text{-}75°C}$). (D'après [11])



▲ **Figure 4.** Résultats des T_{onset} obtenues par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) pour les séries de peaux fixées dans le formol 10 % et l'éthanol 100 %. (D'après [11])



▲ **Figure 5.** Spectres FTIR-ATR [Finger-print region 2000-800 cm^{-1}] de peaux fraîches de rat (rouge), puis fixées 24 h au formol (10 %) (vert) présentant les bandes caractéristiques d'amides I, II et III du collagène. (D'après [11])



▲ **Figure 6.** Comparaison des rendements d'extraction de l'ADN des peaux fraîches (T_0), puis fixées avec les trois différents fluides (T_1) et vieillies artificiellement ($T_{2\text{-}24h}$) à 55 et 75 °C. (D'après [11])

tion recommandée par l'entreprise (tableau 1) provoquent la dissolution des fibres de collagène et/ou du réseau structurel, et initient la dénaturation du collagène se trouvant à l'état de gélatine après 24 h de fixation.

Les résultats des analyses FTIR-ATR montrent que le formol est un « vrai » fixateur conservant et renforçant la structure secondaire du collagène originel (figure 5). Les mêmes résultats ont été observés lorsque l'on diminue la concentration du formol (10 %, 5 % et 2 %), corroborant les résultats d'une précédente étude menée sur la résistance mécanique des peaux formolées [8]. Les spectres FTIR-ATR obtenus pour la fixation RCL2® montrent l'effet dénaturant du fluide sur la structure secondaire du collagène, similaire à celui de la gélatine hydratée. En revanche, la conservation à long terme dans l'éthanol à 80 % redéfinit progressivement le spectre caractéristique du collagène, ce qui traduit un effet « restructurant » du solvant.

Les analyses moléculaires, quant à elles, montrent que la fixation au formol a un effet néfaste sur le rendement d'extraction (chute entre T_0 et T_1) traduisant une difficulté dans la capacité de libération des ADN par les tissus ainsi fixés, quel que soit le tissu (queue ou peau) (figure 6). En revanche, les fixations au RCL2® ou à l'éthanol pur présentent un meilleur rendement avec une variabilité tissulaire constatée (queue > peau). Les rendements obtenus après fixation au RCL2® ou à l'éthanol sont relativement stables au cours de la cinétique de traitement dans l'éthanol 80 % (T_{2h} à T_{24h}), contrairement au formol et ce quel que soit le tissu analysé. Aucun des trois fixateurs n'induit de contamination protéique de l'ADN, mais nous avons noté une meilleure purification des ADN provenant des tissus fixés au RCL2® et à l'éthanol.

Conclusion

Ce projet de recherche sur les collections d'histoire naturelle conservées en fluide a permis de caractériser et de mieux comprendre leurs processus d'altération [11]. Tout abord, le « spécimen en fluide » est un système très complexe à étudier en termes d'interactions entre le milieu (liquide) et le spécimen (multiplicité de la nature chimique). L'option a été prise de conserver ce système (spécimen entier/fluide) et non de réduire l'étude à une pièce de peau conservée dans différents fluides et de modéliser. Cette réduction aurait été, à notre avis, dangereuse et non concluante, étant donné la réalité des collections dans les muséums.

La compilation des résultats (tableau 2) montre clairement la qualité du formol pour conserver l'intégrité structurelle du spécimen et du collagène, grâce à son action de pontage. Cet atout se trouve être un réel désavantage, voire néfaste pour la conservation de l'information génétique. À l'inverse, le RCL2® modifie les interactions ioniques au sein des protéines. Leur non-fixation permet aux molécules d'être moins structurées et liées, et donc d'extraire plus facilement l'ADN ou de « dévoiler » favorablement des sites des molécules pour des réactions histochimiques. Le RCL2®,

▼ **Tableau 2.** Tableau récapitulatif des résultats de l'étude pour les trois fixateurs testés.

Critères de la conservation			Formol	RCL2©	Éthanol
Anatomie et morphologie du spécimen	Taille	Observation Mesures	+++	+	++
	Couleur du pelage				
	Texture de peau				
Collagène	Température de dénaturation	DSC	+++	–	+
Structure secondaire	Spectre	FTIR–ATR	+++	–	++
	Ratio IAI/IAII et Dv		+++	–	++
	Composantes structurelles		++(+)	–	++
Information moléculaire (ADN)	Rendement d'extraction	DO260/masse tissulaire	+	++(+)	++
	Pureté	DO260/DO280	+	+	+
		DO260/DO230	+	++	++
	Intégrité	Migration électrophorétique	+	++	++
	Capacité d'amplification	PCR standard	+	++(+)	++
		PCR quantitative	+	++(+)	++

vendu comme substitut au formol, remplit les critères de conservation du patrimoine génétique des spécimens. En ce sens, il peut être recommandé pour cet unique aspect biomoléculaire. En revanche, ce fluide n'assure en rien la pérennité du spécimen et donc d'une collection patrimoniale. L'éthanol, utilisé depuis près de quatre siècles, semble remplir les critères recherchés, à savoir la conservation de l'intégrité du spécimen et de son potentiel génétique. Mais il est nécessaire de rappeler que ce fluide est par nature un pseudo-fixateur[5].

Trouver un substitut au formol s'avère ardu ; chaque fluide, de par sa nature chimique, a des effets antagonistes selon les niveaux d'informations que l'on souhaite pérenniser, et des actions différentes selon l'organisme à préserver (invertébré marin, mammifère, plante, etc.). Nos futures recherches devraient s'orienter sur d'autres substituts et sur l'adaptation des utilisations du formol, avec un abaissement de sa concentration qui permettrait de réduire le taux d'exposition à ce cancérogène. ▼

Liste du matériel utilisé

RCL2® CS 100 (Alphelys)
Formalin '37 % Formaldehyde / 10-15 % Methanol' (Sigma-Aldrich)
Absolute ethanol GPR Rectapur (VWR)
Rat 'Long Evans, RjOrl:LE' / AFAQ Iso 9001:2000 (Janvier S.A.)

5. Stoddard (1989) considère les alcools comme des pseudo-fixatifs en ce sens qu'ils ne créent pas de liaisons fortes mais des liaisons hydrogènes et éliminent l'eau présente au sein des protéines causant leur déroulement et leur instabilité.

Bibliographie

1. Marte F., Péquignot A., Endt D.W. von, 2004, *Preserving Natural Science Collections*, Natural Science Collections Alliance – A Collections Summit, National Museum of Natural History, Smithsonian Institution, Washington DC-US.

2. Mille A., Péquignot A., Aragón S., 2013, La gestion d'une collection en fluide, *La Lettre de l'OCIM*, 145, p. 25-32.

3. Péquignot A., 2009, *Conservación de las colecciones preservadas en fluido: Análisis y evaluación de las alteraciones de los especímenes*, III Congreso Argentino de Arqueometría / II Jornadas Nacionales para el estudio de Bienes Culturales, 22-25 de septiembre, 2009, Córdoba, Argentina.

4. Endt D.W. von, Yourd E.R., Hare P.E., 1991, Spirit Collections: Accelerated Aging Studies Concerning the Stability of Keratin in Ethanol and Formalin, *Collection Forum*, 14, p. 66-77.

5. Endt D.W. von, 1994, Spirit collections: A preliminary analysis of some organic materials found in the storage fluids of mammals, *Collection Forum*, 10, 1, p. 10-19.

6. Péquignot A., Tumosa Ch., Endt D.W. von, 2006, The Effects of tanning and fixing processes on the properties of taxidermy skins, *Collection Forum*, 21, 1-2, p. 133-142.

7. INRS, 2008, Fiche toxicologique. Le formaldéhyde ED5032.

8. INERIS, 2010, Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. Formaldéhyde.

9. Loke W.K., Khor E., 1995, Validation of the shrinkage temperature of animal tissue for bioprosthetic heart valve application by differential scanning calorimetry, *Biomaterials*, 16, 3, p. 251-258.

10. Chahine C., 2000, Change in hydrothermal stability of leather and parchments with deterioration: a. DSC study, *Thermochimica Acta*, 365, 1-2, p. 101-110.

11. Péquignot A., Sarot E., Duranthon F., Pensel A., Carillo-Baraglioli M.-F., 2011, Fixation specimen without formalin in natural history collections: Utopia or Reality?, ICOM-CC, 16th Triennial Conference, September 19-23, Lisbon, p. 1-10.

12. Stoddard R.W, 1989, Fixatives and preservatives: their effects on tissue., *in* Horie C.V., (ed.), *Conservation of Natural History Specimens: Spirit Collections,* The Manchester Museum and Department of Environmental Biology, The University of Manchester, Manchester, p. 1-26.

La conservation des squelettes gras dans les collections muséales d'histoire naturelle.

Mise au point d'un traitement de dégraissage des squelettes de baleine

Fat skeleton conservation in Natural History museum.

Development of a degreasing treatment for whale skeletons

Élodie Guilminot[1], Gwenaël Lemoine[1], Charlène Pelé[1], Laurent Poisson[2], Michel Surbled[3], Luc Rémy[4], Marie-Laure Guérin[4], Isabelle Louvet[5], Jean-Yves Mevellec[6]

1. Laboratoire Arc'Antique, 26 rue de la Haute-Forêt, 44300 Nantes
2. Archimex, Vannes
3. Équipe Mer, molécules, santé (MMS) du département Génie biologique de l'IUT de Laval
4. Muséum d'histoire naturelle de Nantes
5. Laboratoire Chimie et interdisciplinarité : synthèse, analyse, modélisation (CEISAM), UMR 6230 CNRS / Université de Nantes
6. Institut des matériaux Jean Rouxel (IMN), UMR 6502 CNRS / Université de Nantes

Responsable du projet : Élodie Guilminot, Elodie.guilminot@arcantique.org
Projet sélectionné par le PNRCC en 2009

Résumé

Dans le cadre de la problématique du retraitement du squelette gras de rorqual commun exposé au Muséum d'histoire naturelle de Nantes, un programme de recherche a été réalisé en regroupant différents spécialistes : conservateurs, restaurateurs et scientifiques. Plusieurs types de traitements ont été envisagés : voie enzymatique, CO_2 supercritique, solvants verts ou organiques. Parmi toutes ces solutions, seule l'utilisation d'un solvant organique s'est avérée efficace. La méthode retenue est une macération dans un bain d'heptane à température ambiante. La majorité des acides gras (AG) insaturés sont extraits dans les premiers bains. Les analyses par chromatographie en phase gazeuse (CPG) montrent que les graisses encore présentes dans l'os sont principalement les AG saturés (graisse blanche et solide à température ambiante). D'après les analyses, ces traitements en immersion dans l'heptane ne provoquent aucune dégradation de la partie organique de l'os.

Mots clés : conservation, os gras, dégraissage, solvants organiques, lipases

Abstract

This research program focused on the retreatment of fatty whale skeleton exposed to Natural History Museum of Nantes. Different specialists had been involved in this program: curators, conservators and scientists. Several treatments were considered: enzymatic treatment, supercritical CO2, green or organic solvents. Among all these solutions, only organic solvents have been effective and more precisely an immersion in heptane at room temperature. The majority of unsaturated fatty acids is extracted in the first baths. GC analyses show that the saturated fatty acids are still present in the bone (saturated fatty acids match the white solid fat at room temperature). According to the analysis, these treatments in heptane don't degrade the organic part of bones.

Keywords: *conservation, fatty bones, degreasing , organic solvents, lipases*

Introduction

Le laboratoire Arc'Antique a été sollicité par le Muséum d'histoire naturelle de Nantes pour le traitement du squelette d'un rorqual commun. Malgré un traitement initial, en 1993, par immersion dans une solution à base de trichloroéthane et de chloroforme, certains os présentent actuellement des dépôts de matière grasse brune suintant et dégageant une odeur rance à des températures estivales. La présence de graisses dans l'os et à sa surface pose deux problèmes majeurs : l'un esthétique, l'autre pour la conservation de l'os. La graisse favorise le développement de microorganismes et son évolution chimique peut altérer l'os. Un traitement de dégraissage s'avérait donc de nouveau nécessaire. Après le recensement des méthodes traditionnelles de préparation des squelettes, aucune ne nous est apparue efficace et sans danger pour des os déjà traités. Pour retraiter des os gras fragilisés, le laboratoire Arc'Antique a cherché à développer une nouvelle solution nettoyante sélective avec un pouvoir dégraissant élevé et qui respecte l'intégrité des constituants de l'os. Plusieurs voies ont été explorées : la voie enzymatique, le CO_2 supercritique et le nettoyage dans différents solvants. Les tests réalisés ont été couplés à des analyses afin d'évaluer l'extraction des graisses et l'altération de l'os après traitement. Les principaux résultats obtenus sont synthétisés ici.

État des os à traiter

Composition des os de rorqual

L'os est un « biomatériau nanocomposite complexe » [1] : il est constitué d'une matrice de fibrilles de collagène rigidifiée par un remplissage extrêmement serré de cristaux d'hydroxyapatite. La fraction organique, composée d'environ 95 % de collagène, confère à l'os sa cohésion et sa flexibilité. En l'absence de collagène, l'os devient friable [2].

La grande porosité des os de rorqual permet de stocker les graisses. Les lipides des cétacés contiennent des triglycérides, des acides gras (AG) libres, du cholestérol libre, des cires, mais aussi d'autres lipides complexes. Ces AG sont principalement insaturés et ont une longueur de chaine de 14 à 22 carbones. Les composants majoritaires sont l'acide oléique (C18:1) et l'acide palmitoléique (C16:1).

Constat d'état du squelette de rorqual du muséum de Nantes

Malgré plusieurs semaines de dégraissage dans des solvants organiques, certains os, notamment une omoplate, des vertèbres et des côtes contiennent encore des graisses qui ont migré à la surface, formant un dépôt brun (figure 1). La raison de ce dégraissage incomplet tient au fait que le niveau des solvants dans la cuve était insuffisant, ne couvrant pas certaines parties du squelette. La nageoire pectorale senestre de l'animal, conservée dans sa graisse jusqu'en 2006, s'est fortement détériorée (figure 2). Sur le squelette exposé au muséum de Nantes, elle est remplacée par un moulage de la nageoire en chair.



▲ **Figure 1.** Omoplate grasse du squelette de rorqual exposé au Muséum d'histoire naturelle de Nantes (2007).



▲ **Figure 2.** Nageoire pectorale non traitée du squelette de rorqual exposé au Muséum d'histoire naturelle de Nantes (2007).

Le squelette du rorqual de Nantes présente de nombreuses fractures ; les fragments ont été recollés à l'époxy. Les os les plus fragiles ont été consolidés avec plusieurs produits : résine époxy, mortier de collage pour Placoplatre (Map®) et résine polyuréthane. Des chevilles métalliques internes et des agrafes maintiennent les fragments entre eux. Lors du dernier remontage du squelette en 2007, des essais de dégraissage de surface ont été réalisés à l'acétone sur l'omoplate senestre.

Composition des graisses en présence

Les graisses encore présentes dans le squelette ont évolué. Les résultats des analyses de ces graisses par chromatographie (CCM et CPG) montrent qu'elles sont dégradées en AG libres. Les principaux AG sont, par ordre d'importance, C18:1 (acide oléique), C16:0 (acide palmitique), C16:1 (acide palmitoléique), C14:0 (acide myristique), C20:1 (acide gadoléique), C18:0 (acide stéarique).

État des os du squelette de rorqual du muséum de Nantes

Un fragment d'os du squelette a été analysé par spectroscopie Raman. Ces analyses ont montré que par endroits, les pics associés au collagène ne sont pas détectés (ou très faiblement) et les pics associés aux graisses sont toujours présents

mais en faible proportion. Le traitement subi par le squelette a permis d'extraire efficacement la graisse sur certains os mais a entraîné une forte altération de la partie organique. Cette altération est à l'origine de la friabilité de ces os.

Corpus

Des échantillons d'os de balénéidés, déjà traités mais présentant de nouveau des suintements de graisses en surface, ont été collectés (figure 3). Les résultats obtenus par chromatographie en phase gazeuse (CPG) montrent que la composition des graisses est assez proche de celle obtenue pour le squelette du rorqual de Nantes. Les mêmes pics sont identifiés mais leurs proportions varient : l'AG majoritaire est le C16:0 (acide palmitique) au lieu du C18:1 (acide oléique) pour le rorqual de Nantes. La majorité des tests est réalisée sur des cubes d'os découpés dans les vertèbres de balénéidés provenant du Centre de recherche sur les mammifères marins (La Rochelle). Quelques tests ont été menés sur des os entiers (métacarpes de rorqual fournis par P.-H. Fontaine, musée du Squelette de l'Île-Verte, Québec).

Solutions envisagées

L'objectif du projet de recherche était le développement d'un procédé de dégraissage des os gras de rorqual déjà traités, en respectant certaines contraintes : simplicité, rapidité, coût faible, inocuité pour les personnes et respect de l'intégrité du matériau de l'os.

Pour répondre à ces critères, plusieurs solutions ont été envisagées : les enzymes, le CO_2 supercritique comme solvant, les solvants (végétaux ou organiques) avec ou sans moteur d'extraction. Plusieurs moteurs d'extraction peuvent être proposés : micro-ondes, mise sous pression, agitation, chauffage…

Les enzymes

L'objectif initial était d'utiliser des enzymes spécifiques, les lipases, pour dégrader les triglycérides en AG libres afin de les rendre plus solubles. Mais comme dans notre cas, les graisses sont déjà dégradées, une autre option a été envisagée : utiliser la réaction inverse, l'estérification des AG, catalysée par les lipases :

$$\text{R-COOH} + \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH} \underset{\text{Hydrolyse}}{\overset{\text{Estérification}}{\rightleftharpoons}} \text{R-COO-CH}_2\text{-CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$$

L'intérêt réside dans le fait que les esters éthyliques sont plus solubles que les AG libres dans l'éthanol. Un criblage d'enzymes a permis de sélectionner, parmi onze préparations commerciales, la lipase DF « Amano » 15 qui donne les meilleurs résultats d'estérification d'AG dans l'éthanol. Cette préparation enzymatique a été testée sur des échantillons d'os mais elle s'est avérée peu concluante, vraisemblablement à cause de l'incapacité de l'enzyme à pénétrer au cœur de l'os. Le traitement enzymatique ne semble pas adapté à notre problématique. Toutefois ce traitement offre des perspectives intéressantes pour un dégraissage de surface. L'utilisation des lipases sur des graisses non dégradées reste aussi possible lors de la préparation des squelettes frais.



▲ **Figure 3.** Échantillons : (a) vertèbres de balénéidés provenant du Centre de recherche sur les mammifères marins (La Rochelle), (b) métacarpes de rorqual fournis par P.-H. Fontaine, musée du Squelette de l'Île-Verte, Québec.

Le CO_2 supercritique

Les capacités dégraissantes du CO_2 supercritique sont exploitées dans le nettoyage industriel de pièces métalliques. Les triglycérides sont en effet solubles dans le CO_2 supercritique : solubilité de 1 % à 250-300 bar et à 35-40 °C, qui s'élève à 10 % en présence d'un cosolvant, tel que l'éthanol. Mais les essais menés sur des cubes d'os de balénéidés ont montré l'inefficacité du CO_2 supercritique, avec ou sans cosolvant, pour extraire les graisses dégradées de l'os.

Les solvants végétaux

Les solvants végétaux, dits biosolvants, possèdent les mêmes fonctionnalités que les solvants organiques. Ils proviennent d'amidon, d'oléagineux ou d'autres végétaux tels que les agrumes, le pin, le colza déjà couramment utili-

sés comme dégraissants. Parmi les solvants testés (ex. : le limonène), aucun n'a été retenu. Ils sont en fait peu efficaces sur les os et sont peu volatils. Ils nécessiteraient donc l'utilisation d'un second solvant volatil afin de les extraire de l'os après le traitement.

Les solvants organiques

Comme les solutions alternatives envisagées se sont avérées peu concluantes, l'étude s'est concentrée sur l'utilisation de solvants organiques. Les solvants qui ont permis d'extraire les graisses dégradées de ces os de baleine sont : l'hexane, l'heptane, les mélanges alcane/alcool, le dichlorométhane, les mélanges chloroforme/méthanol dont le mélange azéotropique est très efficace, volatil et facile à recycler.

Plusieurs paramètres de la méthode d'extraction ont été modifiés afin d'améliorer l'efficacité du transfert de matière : sous micro-ondes, sous pression, sous agitation, en chauffant (~ 75 °C).

Le principe du traitement sous micro-ondes est d'imprégner l'os en profondeur. Le solvant est chauffé jusqu'à ébullition afin de créer une surpression interne qui expulse le solvant chargé de graisses. La température d'ébullition des solvants doit être faible (ex. : éthers de pétrole, pentane, dichlorométhane). Cette voie de traitement a été abandonnée à cause du manque de maîtrise de la température au cœur de l'os et de l'inadaptabilité des appareillages pour le traitement d'os de grande taille. La méthode par pressurisation, avec pression pulsée, a alors été privilégiée. Les oscillations de pression créent des turbulences qui favorisent l'extraction des graisses. Le dégraissage est rapide (quelques heures) et très efficace. Malgré ces résultats probants, l'utilisation d'un autoclave pour des os entiers reste peu envisageable (conditions de sécurité et coût d'un autoclave de grandes dimensions trop importants). D'autres facteurs d'amélioration de l'extraction ont alors été étudiés : le chauffage, l'agitation notamment grâce à l'utilisation d'un extracteur de Soxhlet. L'heptane, l'hexane ou les mélanges alcanes/alcool à chaud (60-80 °C) en immersion ou en Soxhlet sont très efficaces mais, pour des raisons de sécurité et de coût d'installation, l'agitation et le chauffage de solvants organiques en grande quantité ont été abandonnés. L'utilisation de l'hexane ou de l'heptane en simple immersion à température ambiante reste efficace, mais le dégraissage n'est pas total, seuls 2/3 de la graisse sont extraits. Les solvants chlorés restent les solvants les plus efficaces mais leur utilisation est très risquée pour l'intégrité de l'os. Le mélange chloroforme/méthanol a été utilisé en Soxhlet à 45-50 °C comme finition afin de pouvoir établir des bilans massiques lors des essais.

Les quantités de graisse à extraire sont très importantes, elles représentent 30 à 50 % de la masse des échantillons. Les premières graisses fluides et marron extraites sont constituées d'AG insaturés, elles correspondent aux 2/3 du contenu lipidique total de l'os. Le tiers restant est un résidu de graisse blanche poudreuse qui contient majoritairement des AG saturés. Il parait préférable de limiter le dégraissage à l'élimination de la graisse brune. Le résidu de graisse blanche dans l'os ne semble pas dommageable pour la conservation de l'os, il semble au contraire contribuer à sa tenue mécanique. Un critère visuel a donc été établi à partir de ces résultats. La couleur des extraits détermine l'arrêt du traitement : tant que l'extrait est de couleur brune, le traitement est poursuivi.

Solution adoptée

La solution retenue est une immersion dans l'heptane à température ambiante (figure 4). Des tests complémentaires ont montré que quels que soient la durée ou le nombre de renouvellements de bains, les résultats obtenus sont similaires : pour les échantillons d'os (cubes), la graisse extraite représente 30 % de la masse initiale de l'échantillon et la majorité de cette graisse (environ 85 %) est extraite lors du premier bain. Le dégraissage est jugé satisfaisant. Lorsque l'os est entier (cas des métacarpes), quel que soit le traitement subi, les derniers extraits contiennent plus de 50 % d'AG insaturés et la perte de masse de ces échantillons est limitée (entre 10 et 16 %). Le traitement ne peut être considéré comme terminé. Dans ce cas, le transfert de matière est limité par la présence du périoste mais aussi à cause de la nature même de la graisse. Sur un os entier, la graisse semble « polymérisée » en surface. Ce film formé pourrait en effet provenir du séchage des huiles [3].

L'impact des traitements a été évalué à partir des analyses des os par diffusion Raman et résonance magnétique nucléaire (RMN). Les spectres Raman sont difficilement interprétables : à cause de la très forte présence des graisses avant traitement, les pics associés aux graisses masquent partiellement les pics caractéristiques de la partie organique. Les spectres RMN des extraits ne détectent que la présence



▲ **Figure 4.** Essais de traitement de dégraissage en immersion dans l'heptane de cubes d'os (vertèbres de balénéidés du Centre de recherche sur les mammifères marins, La Rochelle) : avant (a) et après (b) ; ou d'os entiers (métacarpes de rorqual fournis par P.-H. Fontaine, musée du Squelette de l'Île-Verte, Québec) : avant (c) et après (d).

des AG libres ; aucun signal correspondant à des liaisons peptidiques, caractéristiques du collagène, n'est visible. L'absence de liaisons peptidiques prouve que ces traitements dans des solvants organiques (heptane ou hexane) n'altèrent pas la partie organique de l'os.

Conclusion

Dans le cadre de la mise au point d'un retraitement du squelette du rorqual exposé au muséum de Nantes, plusieurs expériences ont été menées sur des os gras de baleine. Les graisses encore présentes dans le squelette sont dégradées. Elles sont principalement constituées d'AG libres insaturés et saturés. Les analyses CPG ont montré que les graisses brunes huileuses, que nous souhaitons extraire, sont majoritairement composées d'AG libres insaturés. L'utilisation d'enzymes, de CO_2 supercritique ou de solvants verts s'est révélée peu efficace. Seuls les solvants organiques nous ont permis d'obtenir l'extraction de ces graisses. L'extraction est très importante dans le cas des échantillons découpés en cube. Le rendement chute lorsque le traitement est appliqué à un os entier. Les meilleurs résultats de dégraissage sont obtenus lors des traitements en immersion dans l'hexane ou l'heptane. La majorité des AG insaturés est extraite dès les premiers bains. Les analyses ont montré que ces traitements n'altèrent pas la partie organique de l'os.



▲ **Figure 5.** Photographie de groupe lors de la table ronde « La conservation des squelettes gras : méthodes de dégraissage », 7 et 8 février 2012, Muséum d'histoire naturelle de Nantes.

Toutefois ces traitements doivent être améliorés afin d'augmenter leur efficacité sur les os entiers. Un prétraitement est à envisager pour éliminer la graisse « polymérisée » à la surface de l'os.

L'ensemble de ces résultats a été diffusé à la communauté concernée par cette problématique lors de la table ronde « La conservation des squelettes gras », tenue le 7 et 8 février 2012 au muséum de Nantes (figure 5). ▼

Bibliographie

1. Reiche I., Chadefaux C., Vignaud C., Menu M., 2007, Les matériaux osseux archéologiques. Des biomatériaux nanocomposites complexes, *L'actualité chimique,* 312-313, p. 86-92.

2. Williams S.L., 1999, *Destructive preservation: a Review of the Effect of Standard Preservation Practices on the Future Use of Natural History Collections*, Göteborg Studies in conservation 6, Acta Universitatis Gothoburgensis, 206 p.

3. Mills J., White R., 1987, Oils and fats, in *The organic chemistry of museum objects*, Butterworths, p. 26-40.

Remerciements

Ce projet a pu être mené grâce au soutien financier du ministère de la Culture et de la Communication dans le cadre de son Programme national sur la connaissance et la conservation des matériaux du patrimoine. Nous tenons aussi à remercier les personnes qui ont mis à notre disposition des os de rorqual ou de balénéidés : Willy Dabin (Centre de recherche sur les mammifères marins, La Rochelle), et Pierre-Henri Fontaine (musée du Squelette de l'Île-Verte, Québec), ainsi que tous les stagiaires qui ont participé au projet : Claire Musso, Sabine Le Blond, Thibaut Foucher, Laurence Dubreuil et Delphine Morvan.

Numérisation de films argentiques et conservation des effets visuels

Digitisation of films and preservation of visual effects

Clotilde Boust[1], Cécile Dazord[1]

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

Responsable du projet : Cécile Dazord, cecile.dazord@culture.gouv.fr
Projet sélectionné par le PNRCC en 2009

Résumé

À l'heure des plans de numérisation de masse des collections patrimoniales, cette recherche tente de répondre à une question générale : qu'est-ce qu'induit un changement de technologie, le passage de l'argentique au numérique ? En partant de l'idée que ce qui est important est le rendu du film vu par un spectateur, nous avons voulu savoir si les différences de rendu entre un film et sa version numérique étaient quantifiables ? évitables ? acceptables ? et ainsi nourrir une réflexion générale sur les œuvres audiovisuelles confrontées à l'obsolescence des machines de lecture, et donc aux transcodages vers les technologies actuellement disponibles. Ce travail s'appuie sur le corpus particulier des films d'avant-garde et expérimentaux. En effet, ces œuvres sont souvent fondées sur des effets visuels créés spécifiquement pour le médium film, et le passage en numérique peut altérer le rendu du film au point d'en perdre le sens. Les principes sont valables pour ce corpus comme pour l'ensemble des films sur supports argentiques. Nous avons testé deux attributs visuels majeurs : la couleur et le papillotement (flicker : variation temporelle rapide de luminance) en reliant plusieurs domaines, de l'histoire de l'art à la vision en passant par les techniques de films, et en respectant l'angle particulier de la conservation/restauration des œuvres patrimoniales.

Mots clés : film d'artiste, obsolescence, effets visuels, préservation, numérisation

Abstract

As film museum collections are actually digitized, this research tries to find out what are the consequences of the technological change from film to digital. We investigated the differences between the visual rendering of a film and its digital version: could the differences be measured? Avoided? are they acceptable? We focused on visuals attributes that are the color and the flicker and choose the corpus of avant-garde and experimental films as the subject of those films are often visual effects specially created with the film medium.

Keywords: *artist movie, obsolescence, visual effects, preservation, digitisation*

Introduction

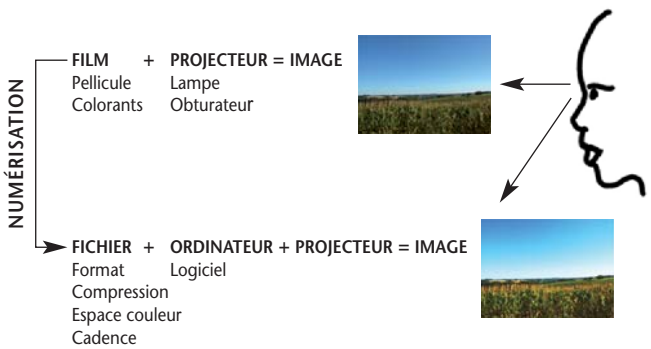
Depuis la fin des années 1960, un nombre important et sans cesse croissant d'œuvres conservées dans des collections d'art contemporain est constitué d'images en mouvement. Un certain nombre de ces images existe aujourd'hui sur des supports et dans des formats obsolètes, ce qui a essentiellement pour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

Si la situation est critique actuellement pour la vidéo, elle est aussi problématique pour les films argentiques dont les supports sont en voie de disparition et pour lesquels l'accessibilité est compromise par l'obsolescence des matériels.

Face à cette obsolescence, les responsables de collections procèdent fréquemment à la numérisation des fonds concernés. La raison première évoquée est celle de l'accessibilité et de la diffusion mais, de fait, ces versions numériques tendent à devenir le nouvel original. Or, ce changement de support et de technologie est inédit dans l'histoire des politiques de conservation muséales et nous nous sommes demandé quelles en étaient les conséquences.

Le groupe « art contemporain » [1] associé au groupe « couleur » du département recherche du Centre de recherche et de restauration des musées de France (C2RMF) a initié une étude concernant les modifications induites par ce changement de technologie et tenté d'évaluer les différences entre une version argentique et une version numérique d'un même film. Considérant que c'est la version projetée du film qu'un spectateur connaît et apprécie, et donc qui fait œuvre, nous avons étudié tous les maillons de la chaîne image jusqu'à la projection (figure 1).

Nous nous sommes concentrés sur les deux effets visuels majeurs que sont la couleur et le papillotement. Le papillotement (*flicker* en anglais) apparaît lors d'une variation très rapide de clarté. En cinéma, il est principalement produit par deux phénomènes : l'obturateur de projection argentique d'une part, un montage des images particulier choisi par l'auteur du film d'autre part (figure 2). Du point de vue de la vision humaine, ce phénomène est perçu en fonction du contraste entre deux images successives, de la fréquence d'affichage de ces images, du niveau lumineux des images, de la taille des images et enfin du niveau d'adaptation lumineux général de l'observateur [2].



▲ **Figure 1.** Les images vues par le spectateur sont la résultante de tous les paramètres techniques qui constituent la chaîne. (Image C. Boust)



▲ **Figure 2.** Photogrammes du film *Sparkill Avenue* de Robert Breer. Le montage faisant se succéder des images très différentes produit du papillotement (*flicker*). (Image C. Boust)

Corpus d'étude : cinéma d'avant-garde ou expérimental

Nous avons choisi d'appuyer nos recherches sur un corpus particulier : le cinéma d'avant-garde ou expérimental. En effet, cette cinématographie en marge des circuits commerciaux de production et de distribution fait de la technique un usage volontiers déviant ou détourné, posant de ce fait des problèmes accrus lors de la numérisation. Jouant largement des effets visuels couleurs et temporels [3, 4], cette cinématographie constitue un cas d'école dont les conclusions peuvent être généralisées à tous les films argentiques. Le tableau 1 présente la liste des films choisis dans la collection du musée national d'Art moderne – Centre Pompidou, avec les effets visuels principaux. Certains de ces films posent des problèmes très particuliers : par exemple *Straight and Narrow* de Tony Conrad, film noir et blanc 16 mm, a la particularité d'avoir été conçu pour produire des couleurs subjectives lorsqu'on le regarde à 18 images par seconde (i/s). Les couleurs subjectives [5] sont créées dans notre cerveau devant certains motifs géométriques vus à une fréquence précise.

Numérisations

La couleur

Nous avons fait numériser une quinzaine de films d'artistes en couleur, par plusieurs entreprises de postproduction cinéma recourant à différentes technologies [6], avec comme consigne d'effectuer une numérisation au plus proche de l'original, soit une reproduction exacte des couleurs.

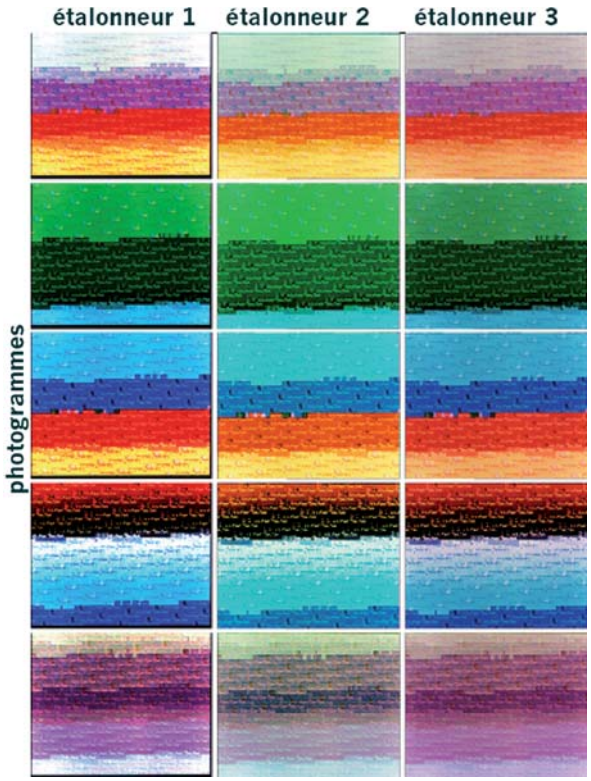
▼ **Tableau 1.** Liste des films sélectionnés dans la collection du musée national d'Art moderne – Centre Pompidou.

	Année	Durée (mn)	Format (mm)	N&B ou couleur	Effet visuel
CONRAD Tony & Beverly, Straight and Narrow	1970	10	16	NB	Couleurs subjectives
GRANT Dwinell, Color Sequence	1943	2,3	16	Couleur	Couleurs
MACIUNAS George, Fluxfilm n°20 ARTYPE (pts)	1966	4,2	16	NB	Couleurs subjectives
SHARITS Paul, T,O,U,C,H,I,N,G	1968	12	16	Couleur	Post couleurs
BREER Robert, Sparkill Ave	1992	5,24	16	Couleur	Flicker, couleur
BREER Robert, Rubber Cement	1974	9,5	16	Couleur	Flicker, couleur
SHARITS Paul, Fluxfilm n°29 WORDMOVIE	1966	4	16	Couleur	Flicker
MAC LAREN Norman, Synchromy	1971	7,3	35	Couleur	Couleur
BREER Robert, BURCH Noël (texte), Recreation	1956	1	16	Couleur	Flicker, couleur
MAC LAREN Norman, Stars and Stripes	1940	2,05	35	Couleur	Flicker, couleur
CONRAD Tony, The Flicker	1966	30	16	NB	Flicker
LOWDER Rose, Bouquets	1994	11	16	Couleur	Flicker, couleur

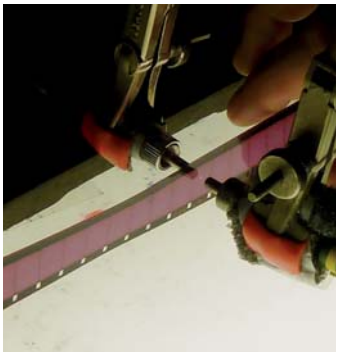
Les numérisations des trois premiers films d'artistes (collection Light Cone), réalisées au télécinéma, furent plutôt mauvaises du point de vue de la reproduction des couleurs (figure 3) [7]. La raison principale est que les étalonneurs ne disposent pas des outils techniques pour réaliser une numérisation exacte des couleurs. En effet, leur travail habituel est d'interpréter les couleurs issues des pellicules de tournage pour donner une ambiance au film, en collaboration avec le réalisateur. La reproduction exacte des couleurs d'un film donné à partir d'une copie de référence est une problématique spécifique de musée et d'archive ; les machines de postproduction télécinéma classiques ne sont pas équipées pour cela.

Les acquisitions suivantes, effectuées avec un scanner dernière génération plus performant, ont révélé un autre problème concernant la numérisation à des fins patrimoniales. Les films conservés par les musées sont le plus souvent sur supports anciens obsolètes dont les caractéristiques techniques ont été perdues. Les fonds patrimoniaux n'ont pas gardé ces données techniques. Quant aux fabricants, soit ils ont disparu (ces cinq dernières années furent catastrophiques pour les fabricants traditionnels de pellicules argentiques), soit ils ont également perdu ces informations concernant des supports dont l'usage n'est plus d'actualité (les entreprises n'ont aucune obligation d'archivage de leurs données).

Or, l'obtention d'une image numérique de qualité requiert un minimum d'informations sur la pellicule analysée (type de colorants, contraste, etc.). Dans un flux classique avec des pellicules récentes (moins de 10 ans), ces informations sont lues par le scanner via un code-barres inscrit directement sur l'émulsion. Dans le cas de nos films, aucune des 12 émulsions n'a été reconnue par le scanner qui a donc appliqué des paramètres par défaut, inadéquats pour l'obtention d'images de qualité. Pour pallier ce problème, nous avons développé une méthode de calibrage couleur des pellicules positives obsolètes, en utilisant une charte couleur imagée sur pellicule récente, des mesures spectrocolorimétriques des films (figure 4) et des algorithmes informatiques de recalage [8].



▲ **Figure 3.** Cinq photogrammes du film *Vincit Veritas* de reMI (2002) ; et les trois versions numérisées par trois étalonneurs différents. Les couleurs ne sont pas identiques entre étalonneurs et ne sont pas non plus proches du photogramme argentique original. (Image M. Dubail)



▶ **Figure 4.** Mesures spectrocolorimétriques par transmission. (Image C. Boust)

Une telle méthode n'existait pas car les laboratoires travaillent peu sur pellicules positives et le marché muséal est trop petit commercialement pour qu'ils investissent dans de tels développements. Cependant, un des grands laboratoires de postproduction cinéma en région parisienne a ouvert une branche « patrimoine » qui, si elle se développe, pourrait pallier partiellement les problèmes que nous avons rencontrés.

Une fois l'acquisition faite, la gestion des couleurs dans la suite de la chaîne fut aussi problématique car, contrairement à la photographie ou à la presse numérique, les outils de gestion de la couleur ne sont pas encore installés en routine dans les chaînes cinéma. Cependant, les prestataires de cinéma numérique, aux États-Unis comme en l'Europe, modifient actuellement leurs chaînes pour prendre en compte de nouvelles normes [9]. Nos problématiques devraient ainsi s'intégrer plus facilement dans leurs travaux. Au-delà de ces difficultés de procédures et de l'inadéquation des outils du cinéma commercial à nos besoins, une autre difficulté doit être surmontée, inhérente à tout changement de technologie de production d'image : la différence de gamut (c'est-à-dire l'ensemble des couleurs reproductibles) entre les périphériques argentiques et numériques. Chaque film a un gamut propre qui, couplé à celui d'un projecteur, donne le nombre de couleurs visibles à la projection. De même, un fichier numérique vu via un logiciel et un périphérique d'affichage a un nombre de couleurs limité, qui sera différent de celui d'un autre système numérique ou d'une chaîne argentique. Certaines couleurs très saturées peuvent ne pas être vues en numérique ; cela dépend du matériel utilisé (figure 5) [10]. Il faut donc prévoir cela pour la numérisation et faire des choix de transformation de couleurs.

Format d'images

Les films argentiques présentent différents formats d'images (largeur, hauteur) en fonction de la taille de la pellicule (les plus standardisés : 8, 16, 35 ou 70 mm) mais aussi en fonction de la taille du photogramme enregistré sur chaque pellicule.

▼ **Tableau 2.** Formats d'images argentiques et numériques.

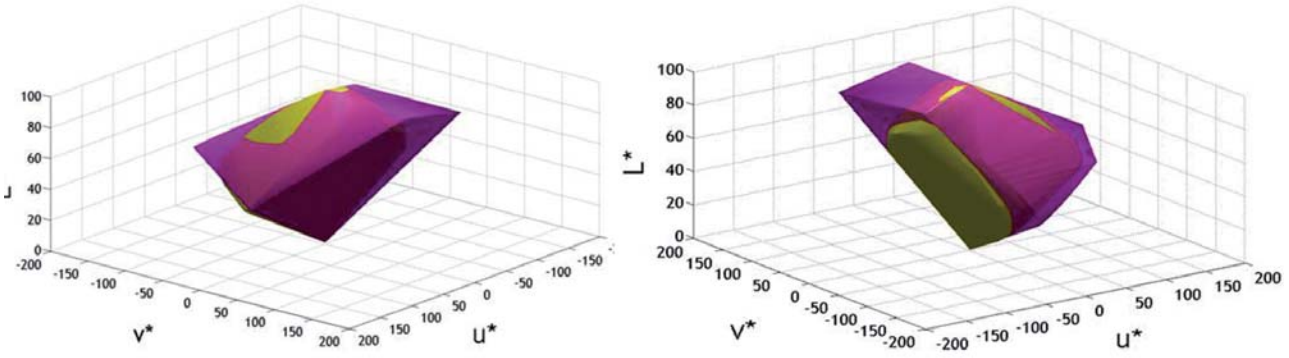
Catégories	Format	Ratio	Définition en pixels
Cinéma argentique	16 mm	1.33 /1	
	35 mm	1.33 /1	
	35 mm standard USA	1.85 /1	
	35 mm cinémascope	2.35:/1	
	70 mm	2.2 /1	
Vidéo numérique	SD PAL	4/3	768 x 576
Vidéo numérique	HD	16/9	1920 x 1080
Cinéma numérique	2K	1/1,32	2048 x 1556
Cinéma numérique	4K	1/1,32	4096 x 3112

La numérisation acquiert une image argentique en la « découpant » virtuellement en un certain nombre de pixels verticaux et horizontaux, qui dépend de la définition du capteur du scanner utilisé. Ensuite, chaque format de fichier numérique enregistre une définition précise, dont le rapport largeur/longueur est fixe et généralement différent du ratio argentique de départ. Il faut donc faire des choix de format d'image, soit rogner dans l'image originale pour pouvoir la voir en plein écran numérique, soit garder des bandes noires pour respecter le format original.

En ce qui concerne la définition des acquisitions numériques, plus elle est grande, meilleure est la précision des détails de l'image finale. En numérique, la définition a posé problème jusqu'à très récemment, mais l'augmentation constante de la qualité des numériseurs, des formats de fichiers, des projecteurs, etc., rend aujourd'hui possible une qualité quasiment égale entre argentique et numérique (notamment avec les images 6K et plus pour du 35 mm). Cela suppose cependant d'utiliser les toutes dernières technologies haut de gamme mises sur le marché (scanner, logiciel et projecteur), ce qui implique un coût important, souvent prohibitif pour les institutions. Cependant, un tel investissement peut être judicieux sur le long terme, si l'on considère qu'une qualité insuffisante appellera une renumérisation des films.

Temporalités

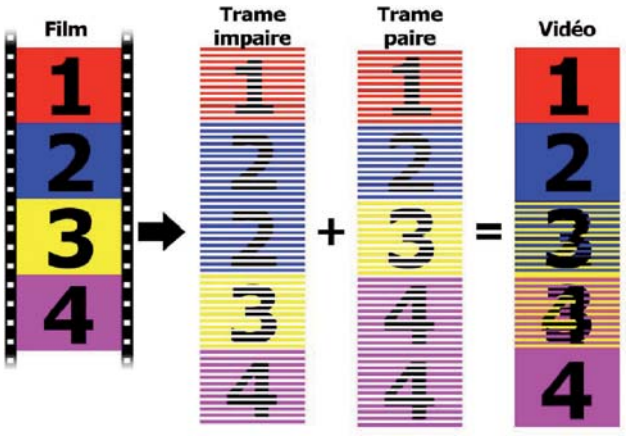
Les films argentiques ont traditionnellement une cadence de projection de 24 images par seconde (i/s) mais on rencontre fréquemment dans les musées d'autres cadences, par



▲ **Figure 5.** En jaune : gamut d'un film argentique (c'est-à-dire ensemble des couleurs reproductibles) ; en violet : gamut d'un écran à tube cathodique (dit CRT). (Image M. Dubail)

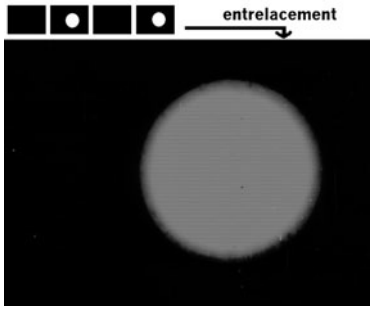
exemple 18 ou 16 i/s. En numérique, les cadences sont diverses et dépendent principalement du format de fichier d'enregistrement, lui-même choisi pour la destination de diffusion.

Historiquement, les formats de fichiers numériques cinéma ont été élaborés pour la télévision (c'est-à-dire avec compression pour un faible poids d'image à passer via les réseaux de l'époque, et pour respecter des normes de diffusion télévision développées indépendamment des normes cinéma). Le format de cadence télévision était de 25 i/s en régions PAL/SECAM (dont la France) et 30 i/s en régions NTSC (dont les États-Unis). Pour passer de la cadence cinéma 24 i/s à la cadence vidéo télévision, il fallait inventer des images au film argentique. Ce fut réalisé grâce au procédé appelé « entrelacement », qui consiste à découper certains photogrammes en lignes paires et impaires et à créer une nouvelle image à partir d'une trame paire du premier photogramme alternée avec la trame impaire du deuxième photogramme [6] (figure 6). Si ce procédé permet d'obtenir le bon nombre d'images télévision ou de minimiser le poids de fichier d'une séquence, il produit une qualité d'image acceptable mais uniquement pour des films narratifs classiques, où les images se suivent sans changements abrupts et constants de contenus. Pour des films d'avant-garde et expérimentaux, où les images changent à chaque photogramme, cela fabrique des artefacts très visibles qui ne permettent pas de préserver des effets visuels tels que les post-images couleur ou le *flicker* (figure 7).



▲ **Figure 6.** Exemple d'entrelacement : invention d'une nouvelle image à partir de quatre photogrammes (source M. Dubail).

▶ **Figure 7.** Arrêt sur image du film *Artype* de George Maciunas (1966) numérisé avec entrelacement. Le cercle blanc sur fond noir a été transformé en cercle blanc à rayures grises par le format de fichier MPEG 2, qui était la norme il y a 15 ans. (Image C. Boust)



Les numérisations de films du patrimoine furent pendant longtemps faites via les seuls formats télévision et vidéo alors disponibles (MPEG 1, 2, 4), mais qui ne conservaient pas la temporalité, donc les effets visuels, à cause de l'entrelacement en particulier. Leur qualité est très insuffisante, même pour des besoins de simple consultation. Aujourd'hui, avec l'augmentation de capacité des réseaux TV et du cinéma numérique, des formats de films image par image non compressés sont désormais accessibles (MJPEG 2000, par exemple, qui est le nouveau format cinéma numérique, image par image et réglable en fréquence). Évidemment le coût de numérisation est supérieur ainsi que le coût d'archivage (un film au format MJPEG 2000 pèse environ 100 Go contre 10 au format MPEG 4). L'idéal est une numérisation avec une définition proche de l'argentique en fonction du format de départ, un format d'image numérique non compressé, réglable en fréquence et si possible non propriétaire pour pouvoir retrouver toutes les caractéristiques du fichier même après l'abandon de ce dernier par les industries, et enfin un système de sauvegarde performant.

Restitutions des images : écrans et projecteurs

Si une numérisation correcte est faite avec un bon format d'enregistrement pour la cadence, reste la question des écrans et des projecteurs qu'il faut choisir avec soin, tous n'étant pas compatibles avec un rendu de type cinéma.

Le domaine des écrans de visualisation et des projecteurs numériques est particulièrement concerné par les phénomènes d'obsolescence technologique. Les technologies se succèdent rapidement : les écrans à cristaux liquides (LCD) sont passés de 11 % de part de marché en 2005 à 55 % en 2010. Depuis 2009, les écrans LED ont fait une arrivée spectaculaire, détrônant tous les écrans précités pour atteindre 50 % des ventes en 2012. Pour les projecteurs, les technologies LCD sont encore majoritaires, sauf pour les salles de cinéma où la technologie DLP a pris le monopole.

Or, chaque technologie offre des avantages et des inconvénients [11] dont certains sont incompatibles avec notre objectif de rendu correct des films d'artistes numérisés. L'écran LCD consomme peu d'énergie mais est limité en terme de couleur. De plus son faible taux de rafraichissement temporel entraîne parfois l'apparition d'images fantômes, ce qui en fait un écran de piètre qualité (figure 8).

▶ **Figure 8.** Image fantôme d'écran LCD, ou *ghosting*. (Source : lesnumeriques.com)



Abordables, ces écrans ont rencontré un succès certain dans les expositions et les musées. Cependant, leurs médiocres rendus couleur et temporel font que les films expérimentaux ne sont pas visualisables correctement.
Quant aux projecteurs, les LCD sont généralement de qualité moyenne à cause d'un faible contraste, d'une non-uniformité spatiale et de la grille de pixels très visible. De plus, on ne peut pas choisir la cadence de projection des images, qui est toujours fixe. Pour les salles de cinéma numérique, les projecteurs DLP sont de très bonne qualité couleur et temporelle mais nous avons constaté qu'ils embarquent dans leurs circuits un algorithme anti-flicker [12], car cet effet est considéré comme un défaut à éliminer dans les films commerciaux classiques. L'algorithme change donc automatique la fréquence d'affichage de chaque pixel si un risque de papillotement est détecté ! Il est impossible de désactiver cette fonction actuellement… ce qui nous renvoie à notre position marginale face aux technologies développées par les industries aujourd'hui.

Conclusion

L'étude du passage vers le numérique de films d'avant-garde et expérimentaux a révélé plus de problèmes que prévus pour conserver les effets visuels constitutifs des films. Certaines difficultés peuvent être considérées comme temporaires si on prend en compte les avancées technologiques rapides du domaine des images et du cinéma. D'autres sont plus problématiques et demandent une réflexion de la part des chargés de collections (en terme de qualité couleur en particulier, de coût, d'archivage).
Dans tous les cas, le changement de technologie n'est pas une opération transparente et simple à confier aux seules entreprises ; les musées ont leur rôle à jouer. Les professionnels du patrimoine sont encore peu préparés à tous ces changements technologiques et aux problématiques de conservation qui en découlent. Le développement de la formation et le recrutement de spécialistes des archives d'images argentique/numérique s'avèrent indispensables.
Quelles que soient les technologies utilisées, la documentation précise des paramètres techniques et des décisions de conservation qui ont sous-tendu ces choix est importante. En effet, dans ce domaine, le manque de documentation peut rendre l'objet inexploitable et compromettre sa préservation future via la génération de format qui suivra.

Bibliographie

1. Dazord C., Boust C., Carnet de recherche en ligne du groupe Art contemporain du C2RMF : http://obsolescence.hypotheses.org/

2. Denieul P., Brettel H., Monot A., Vienot F., 1992-2002, Vision et visualisation, Collection de la Société française d'optique, Ecole d'été, Systèmes optiques, Cours rédigé. 23 p. / Systèmes optiques, G. Roblin, éditeur scientifique, EDP Sciences.

3. Chevalier F., 2011, Le flicker : une notion à la croisée de plusieurs disciplines, Rapport C2RMF, http://obsolescence.hypotheses.org/1117

4. De Filippis M., 2012, Parcours de couleur dans le cinéma d'artistes et expérimental : aspects techniques et perspectives esthétiques, Mémoire de Master II, Corso di Laurea magistrale in discipline della musica, dello spettacolo e del cinema / Études cinématographiques et audiovisuelles, Université de Udine, sous la direction de S. Venturini, http://obsolescence.hypotheses.org/1112

5. Le Rohellec J., 1999, Les couleurs subjectives : l'illusion d'une illusion, *Techné,* 9-10.

6. Dubail M., 2011, Systèmes de numérisation des films, Rapport C2RMF, http://obsolescence.hypotheses.org/1012

7. Dubail M., Dazord C., Boust C., 2010, Study of Contemporary Art Preservation with Digitization, Archiving conference, Washington, p. 47-52.

8. Thomas J.-B., Boust C., 2011, Colorimetric Characterization of a Positive Film Scanner Using an Extremely Reduced Training Data Set, Color Imaging conference, San Jose.

9. Blog de recherche en postproduction de films sur la couleur : http://colorpipe.mikrosimage.eu/category/documents/

10. Association of video and cinéma laboratories, 2005, Color rendering of photographed images, http://www.acvl.org/digital_intermediates/dicompanion/ch06.html

11. Thomas J.-B., Les technologies d'écrans, Rapport C2RMF, 2011, http://obsolescence.hypotheses.org/1106

12. Hewlett G., Pettitt G., 2001, DLP Cinema projection: A hybrid frame-rate technique for flicker-free performance, *Journal of the Society for Information Display*, 9, 3, p. 219-224.

Remerciements

Ce projet de recherche a été soutenu par l'Institut des sciences de la communication du CNRS et par le ministère de la Culture et de la Communication, dans le cadre de son Programme national de recherche sur la connaissance et la conservation des matériaux du patrimoine culturel (PNRCC). Il n'aurait pu se faire sans l'aide de nos partenaires principaux : le musée national d'Art moderne - Centre Pompidou ainsi que les sociétés de postproduction cinéma Télétota, Mikros Image et Éclair. Nous tenons à remercier également les personnes qui ont apporté leur savoir sur un sujet spécifique : Mathieu Dubail, ingénieur vidéo, Jean-Baptiste Thomas, maître de conférences en informatique graphique, Fleur Chevalier, doctorante en histoire de l'art, Jean Le Rohellec, chercheur en vision, Alexis Constantin, chargé des collections film et Alice Moscoso, spécialiste de la conservation des médias.

Évaluation de la contamination fongique de dix centres d'archives en France

Fungal contamination of ten French archives

Sandrine Roussel[1], Gabriel Reboux[1], Marie-Dominique Parchas[2], L. Millon[1], Malalanirina S. Rakotonirainy[3]

1. Laboratoire de chrono-environnement, UMR 6249 CNRS / Université de Franche-Comté, Besançon
2. Direction générale des patrimoines, Service interministériel des Archives de France, bureau des traitements et de la conservation, Paris
3. Centre de recherche sur la conservation des collections (CRCC), USR 3224 MNHN / CNRS / MCC, Paris

Responsable du projet : Malalanirina S. Rakotonirainy, malalanirina.rakotonirainy@mnhn.fr
Projet sélectionné par le PNRCC en 2008

Résumé

Les moisissures qui dégradent les documents dans les centres d'archives peuvent avoir un impact sur la santé du personnel, selon les niveaux d'exposition, les espèces présentes et les facteurs individuels. L'objectif de cette étude était d'identifier et de quantifier les moisissures présentes dans les archives et d'établir si possible un lien avec les symptômes ressentis par le personnel. Des prélèvements d'air, de surfaces et de documents ont été réalisés dans dix centres d'archives. Les symptômes de type allergique ont été recueillis par un auto-questionnaire de santé. Les trois principales moisissures isolées des prélèvements étaient *Penicillium chrysogenum*, *Cladosporium sphaerospermum* et *Aspergillus versicolor*. La médiane des concentrations dans l'air des magasins était de 30 à 465 UFC/m^3. Ainsi, les archives ne sont pas des environnements plus contaminés que des logements « standards », sauf pour environ 3 % des magasins de stockage qui doivent alors être gérés individuellement (> 1 000 UFC/m^3). Les personnes travaillant directement au contact des documents moisis ont montré un risque accru d'irritation oculaire. Cette étude a permis l'évaluation de la contamination fongique d'un environnement peu étudié et la comparaison de différentes méthodes de prélèvements dans les archives.

Mots clés : moisissures, archives, humidité, allergies, conservation du patrimoine

Abstract

Fungi that damage documents in archives may harm workers' health, depending on which mold species are inhaled, the concentrations of fungal species inhaled, and individual factors. Our aim was to identify and quantify fungi in archives and to investigate possible links with the symptoms experienced by workers. In ten French archives, air, surfaces and documents samples were done. Allergies symptoms felt by workers were reported using a self-report questionnaire. Penicillium chrysogenum, Cladosporium sphaerospermum *and* Aspergillus versicolor *were the three main species isolated. Median fungal concentrations in storage areas were ranged from 30 to 465 CFU/m^3. In this way, archives aren't more contaminated that standard houses, except for 3 % of storage areas which need particular examination. However, workers in contact with moldy documents reported more eyes irritation. This study provides microbiological data in an environment few studied and comparison for different sampling methods.*

Keywords: *fungi, archives, humidity, allergies, conservation of cultural heritage*

Introduction

La masse d'archives à conserver en France et dans le monde est immense et augmente tous les jours. Ces documents sont soumis à de multiples agressions et la présence de moisissures est l'un des problèmes les plus récurrents. En effet, ces micro-organismes peuvent détériorer, dégrader, voire détruire les matériaux constitutifs des documents qui, de part leur nature organique, sont des substrats idéaux pour leur développement. Si on se préoccupe souvent de la conservation des collections et des dommages que peut entraîner la présence de moisissures, leurs éventuelles actions sur les utilisateurs sont rarement prises en compte. En effet, les moisissures sont néfastes pour la santé et peuvent causer un large éventail de pathologies parmi lesquelles les manifestations allergiques occupent une place prépondérante [1, 2]. Dans le souci de l'amélioration sanitaire de l'environnement des collections, du personnel mais aussi des lecteurs dans les centres d'archivages, nous avons évalué la contamination microbiologique de dix centres d'archives répartis dans différentes régions de France, ainsi que les symptômes ressentis par leur personnel.

Méthodologie

Dans chaque centre, des prélèvements d'air (par impaction), de surface (par écouvillonnage) et de fragments de documents fortement détériorés sont réalisés pour évaluer la contamination microbiologique. Les prélèvements sont analysés par ensemencement sur quatre milieux de culture (Malt Agar supplémenté en NaCl et Chloramphénicol incubé à 15 °C, Malt Agar supplémenté en Chloramphénicol à 20 °C, Dichloran-glycerol à 30 °C et un milieu composé de 0,5 % de cellulose incubé à 15 °C). L'identification des souches développées est réalisée après 5, 7, 15 et 21 jours d'incubation. Les résultats sont exprimés en « unité formant colonies » (UFC) par mètre cube d'air (UFC/m^3) ou par centimètre carré (UFC/cm^2). Dans chaque centre sont distribués des auto-questionnaires de santé principalement axés sur les problèmes d'allergies.

Résultats

Selon les centres et au jour de la visite, la température dans les magasins était comprise entre 14 et 24 °C et l'humidité relative entre 35,5 et 44 %. L'origine des problèmes de contamination rencontrés était : inondation (6 centres), dysfonctionnement du système de climatisation (1 centre), problème de construction du bâtiment (1 centre) ou présence de moisissures sur les documents au moment de leur versement aux archives (2 centres).

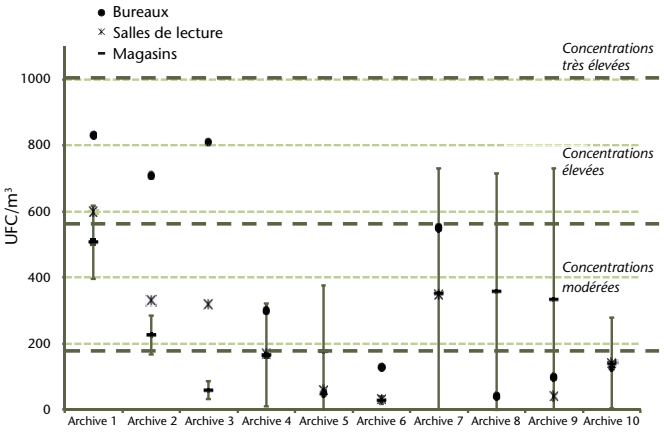
Prélèvements d'air

Profils de la contamination fongique globale de l'air

Au total, pour l'ensemble des 10 centres, les prélèvements d'air sont réalisés dans 148 magasins d'archives et 37 autres pièces (salles de lecture, bureaux, ateliers, salles de tri, remises). Les espèces les plus fréquemment collectées sont

▼ **Tableau 1.** Fréquence des différentes moisissures dans les prélèvements. Seules les espèces présentes dans au moins 5 prélèvements ont été rapportées. Quarante-trois autres espèces ont été isolées des prélèvements.

Espèces	Air (n=185)	Écouvillons (n=251)	Documents (n=36)
Espèces présentes dans plus de 5 % des prélèvements			
Penicillium chrysogenum	114	101	15
Cladosporium sphaerospermum	119	31	2
Aspergillus versicolor	59	31	14
Eurotium spp.	31	21	3
Alternaria spp.	37	18	0
Levures	36	8	0
Rhodotorula sp.	33	10	0
Aspergillus niger	12	4	9
Basidiomycetes	29	8	0
Penicillium crustosum	5	1	17
Wallemia sebi	31	2	1
Aspergillus fumigatus	14	10	5
Penicillium corylophilum	16	11	0
Aureobasidium pullulans	17	5	0
Mycelia sterila	19	7	0
Espèces présentes dans moins de 5 % des prélèvements			
Acremonium spp.	17	2	1
Cladosporium cladosporioides	17	5	0
Ulocladium spp.	10	9	0
Penicillium spp.	11	2	3
Rhizopus spp.	8	6	0
Trichoderma spp.	4	9	0
Dematiae	12	3	1
Cladosporium herbarum	11	4	0
Stachybotrys chartarum	1	4	11
Penicillium citreonigrum	2	2	3
Penicillium citrinum	7	2	0
Rhodotorula glutinis	5	4	0
Aspergillus ochraceus	7	1	0
Aspergillus chevalieri	5	3	0
Chaetomium globosum	1	5	1
Paecilomyces lilacinus	2	1	0
Botrytis cinerea	4	1	0
Phoma sp.	5	1	0
Penicillium olsonii	4	1	0
Aspergillus flavus	2	1	2



▲ **Figure 1.** Biocontamination globale de l'air dans les centres d'archives. Pour chaque centre, sont représentées la concentration moyenne en moisissures dans l'air des magasins (avec l'intervalle de confiance à 95 %) ainsi que la concentration observée dans la salle de lecture et dans un bureau.

Cladosporium sphaerospermum, *Penicillium chrysogenum*, *Aspergillus versicolor* et *Alternaria spp.* (tableau 1). La concentration fongique moyenne dans l'air des magasins est de 310 UFC/m³. Les concentrations par centre sont présentées sur la figure 1.

Profils particuliers des salles très fortement contaminées

Lors d'une précédente étude [3], quatre niveaux de concentration ont été définis, le dernier (très élevé) étant considéré comme potentiellement à risque pour la santé :

- faible < 170 UFC/m³ ;
- 170 < modéré < 560 UFC/m³ ;
- 560 < élevé < 1 000 UFC/m³ ;
- très élevé > 1 000 UFC/m³.

Les prélèvements d'une salle de lecture, de trois bureaux et de huit magasins se situent dans la zone « concentration élevée » (6,5 %) et cinq prélèvements d'air dans les magasins se situent dans la zone « concentrations très élevées » (2,7 %). La plupart des prélèvements (90,8 %) montrent des « concentrations faibles » ou « modérées ».

Cette situation plutôt favorable n'empêche pas des disparités au sein d'un même bâtiment. Le risque doit prendre en compte, pour les 3 % de locaux très fortement contaminés, la durée du séjour, le type de protection utilisé par les employés ainsi que la nature des activités effectuées dans ce local, le seul passage dans ces zones ne pouvant provoquer une exposition importante.

Parmi les cinq prélèvements qui étaient supérieurs à 1 000 UFC/m³, il s'agissait à chaque fois d'une histoire particulière de la contamination.

▼ Dans le centre 5, l'espèce majoritaire était *Stachybotrys chartarum* (> 3 000 UFC/m³). Dans ce magasin étaient entreposés des documents fortement moisis, issus d'une administration ayant elle-même subi un dégât des eaux et qui avait versé les documents aux archives en l'état. L'odeur de moisi était forte. Par son aspect toxique (production de Satratoxines) cette espèce présente des risques plus importants que d'autres pour la santé.

▼ Dans le centre 7, l'espèce principalement isolée dans une cave inondable était *P. chrysogenum* (2 860 UFC/m³). Aucune odeur particulière n'émanait de ce magasin. Il n'y avait pas de traces de moisissures sur les boîtes d'archives, mais les documents à l'intérieur des boîtes étaient moisis. *P. chrysogenum* peut présenter des risques allergiques chez des personnes sensibilisées. En revanche, les mycotoxines produites par cette espèce ne sont pas connues comme particulièrement dangereuses.

▼ Dans le centre 8, le prélèvement de concentration très élevée en *P. chrysogenum* (1 070 UFC/m³) a été réalisé à proximité d'une broyeuse à papier. L'utilisation d'un appareil pouvant disperser les spores accroit le risque d'une aérosolisation temporaire encore plus importante. Le temps de sédimentation des spores du type *Penicillium* est estimé à 5 heures par mètre.

▼ Dans le centre 9, deux magasins avaient de très fortes concentrations en *P. chrysogenum* (2 010 et 3 000 UFC/m³). Aucune cause particulière n'a été déterminée.

Aucun lien statistique n'a pu être établi entre ces quelques rares salles très fortement contaminées et la santé des travailleurs de ces centres.

Auto-questionnaire de santé

Sur les 268 auto-questionnaires de santé distribués, 144 réponses ont été reçues. Quatre-vingt-dix-neuf employés (69 %) déclarent être en contact avec des documents contaminés (5 non précisés). Parmi ces employés, 78 utilisent des systèmes de protection individuels pour manipuler les documents contaminés (gants et blouse) et 14 ne se protègent pas (7 réponses manquantes). Seulement 57 % des employés manipulant des documents contaminés portent un masque de protection respiratoire.

Le calcul des rapports de cotes (Odds Ratio) a été utilisé pour déterminer les symptômes plus ressentis par les personnes au contact avec les documents moisis que par les autres [4]. Les symptômes significatifs sont des maux de tête, la fatigue, l'irritation des yeux et la toux. Ces quatre symptômes ont été testés dans une régression multivariée ajustée (âge, sexe et tabagisme), et seule l'irritation des yeux reste significativement associée au contact avec les documents moisis.

Conclusions

Lors de cette étude, nous avons constaté différentes causes à la présence des moisissures dans les centres d'archives. Ces micro-organismes ont besoin d'un substrat nutritif et d'humidité pour se développer. Ainsi un dégât des eaux, un manque d'aération ou un dysfonctionnement de la climatisation peuvent être à l'origine de leur développement dans les archives. Certains documents, stockés dans des caves ou des greniers, arrivent dans les centres nettement contaminés. Ces documents sont envoyés pour la désinfection à l'oxyde d'éthylène et parfois restaurés sur place ou dans des entreprises spécialisées. Dans les centres ayant subi des dégâts des eaux, les documents atteints sont le plus souvent séchés mais la réparation des locaux peut prendre plusieurs mois ou plusieurs années. L'absence de remédiation contribue alors à maintenir une ambiance humide dans les magasins, parfois associée à une forte contamination fongique de l'air.

Nous avons isolé une cinquantaine de genres de moisissures. Les plus courants, comme les *Penicillium* et les *Aspergillus*, ont été identifiés jusqu'à l'espèce par des méthodes de culture ou de biologie moléculaire. Mis à part *Myxotrichum deflexeum* (3 % des documents), les moisissures identifiées sont des contaminants fréquents de l'environnement et des archives [5, 6]. Elles ont une température optimale de croissance située entre 18 et 30 °C (excepté *Aspergillus fumigatus*). Si on compare avec la microflore normale des maisons, on observe dans l'air des magasins d'archives des quantités plus importantes en levures. Ces micro-organismes ont des



▲ **Figure 2.** Tranche d'un registre contaminé par des moisissures.

besoins importants en eau pour se développer (activité en eau Aw > 0,90) et leur présence peut être expliquée par une hygrométrie élevée dans les archives.

Les principales moisissures présentes dans les archives sont *Penicillium chrysogenum*, *Cladosporium sphaerospermum* et *Aspergillus versicolor*, aussi bien dans l'air, dans la poussière que sur les documents. Ces trois espèces sont impliquées dans des pathologies allergiques respiratoires (asthme) ou ORL (rhinite, conjonctivite). Aucune relation dose/effet n'a encore été établie formellement pour ces espèces mais dans les cas où la concentration dépasse 10^3 UFC/m^3, il conviendrait d'entreprendre des opérations de remédiation ou de décontamination de l'air. Cette situation n'a été retrouvée que dans moins de 3 % des prélèvements et principalement pour *Penicillium*.

Les problèmes de santé des employés ont été relevés à l'aide d'auto-questionnaires. Cette méthode a des limites : étant basée sur le déclaratif, les réponses peuvent manquer d'objectivité et refléter le ressenti (positif ou négatif) de la personne sur sa santé. De plus, en l'absence d'investigations biologiques et médicales (auscultation, prick test, sérologie), il n'est pas possible d'apporter une preuve formelle de la réalité de ces pathologies ni du lien entre les symptômes et l'exposition aux moisissures. L'étude des réponses des 144 employés semble montrer un risque accru de fatigue, maux de tête, irritation des yeux et toux chez les personnes directement en contact avec les documents moisis. Ces symptômes peuvent néanmoins avoir des origines diverses (climatisation, température basse, niveau d'empoussièrement élevé, manque de lumière, colles, composés organiques volatils [COV] émanant des matériaux constitutifs des documents…) et des investigations supplémentaires, en collaboration avec les médecins du travail et avec des dosages supplémentaires seront nécessaires pour préciser l'origine et l'importance de ces symptômes. ▼

Bibliographie

1. Flannigan B., Samson R.A., Miller J.D., 2001, *Microorganisms in home and indoor work environments. Diversity, Health Impacts, Investigation and Control*, Taylor & Francis, London, UK, Harwood Academic Press.

2. Bush R.K., Portnoy J.M., Saxon A., Terr A.I., Wood R.A., 2006, The medical effects of mold exposure, *Journal of Allergy and Clinical Immunology*, 117, p. 326-333.

3. Reboux G., Bellanger A.P., Roussel S., Grenouillet F., Sornin S., Piarroux R., Dalphin J.C., Millon L., 2009, Indoor mold concentration in Eastern France, *Indoor air,* 19, p. 446-453.

4. Roussel S., Reboux G., Millon L., Parchas M.D., Boudih S., Skana F., Delaforge M., Rakotonirainy M.S., 2012, Microbiological evaluation of ten French archives and link to occupational symptoms, *Indoor Air*, 22, p. 514-522.

5. Gallo F., Valenti P., Colaizzi P., Scocchi M.C., Pasquerello G., Scorrano M., Maggi O., Persiani A., 1999, Research on the viability of fungal spores in relation to different microclimates and different materials, in *Conference on Conservation and Restoration of Archives and Library materials,* Palumbo Editore, p. 213-230.

6. Singh A., Ganguli M., Singh A.B., 1995, Fungal spores are an important component of library air, *Aerobiologia*, 11, p. 231-237.

Remerciements

Cette étude s'intègre dans le projet intitulé : « Mise au point d'une méthodologie pour l'identification et la quantification des mycotoxines sur les papiers moisis », soutenu par le ministère de la Culture et de la Communication dans le cadre de son Programme national de recherche sur la connaissance et la conservation des matériaux du patrimoine culturel 2008-2010.

DECAGRAPH : détection précoce des contaminants des collections graphiques

DECAGRAPH: Early detection of biological and chemical contaminants of paper based cultural heritage

Thi-Phuong Nguyen[1], Stéphane Moularat[2], Romain Berardo[2], Tony Basset[3], Faisl Bousta[4], Caroline Laffont[1], Anne Lama[5], Geneviève Orial[4], Patricia Ramond[5], Enric Robine[2]

1. Bibliothèque nationale de France (BnF), Parc G.-Eiffel, 14 avenue Gutenberg, 77600 Bussy-Saint-Georges
2. Centre scientifique et technique du bâtiment (CSTB), 84 avenue Jean-Jaurès, Champs-sur-Marne, 77447 Marne-la-Vallée Cedex 2
3. Musée du Centre national des arts et métiers (CNAM), Paris
4. Laboratoire de recherche des monuments historiques (LRMH), 29 rue de Paris, 77420 Champs-sur-Marne
5. Archives nationales, 60 rue des Francs-Bourgeois, 75141 Paris Cedex 03

Responsable du projet : Thi-Phuong Nguyen, Thi-Phuong.Nguyen@cnc.fr
Projet sélectionné par le PNRCC en 2009

Résumé

Le programme de recherche DECAGRAPH a pour principal objectif de développer, pour les institutions conservant des collections patrimoniales sur support papier, une méthodologie mise au point par le CSTB et le LRMH permettant une détection précoce des contaminants biologiques dans l'habitat et les monuments historiques. Basés sur la détection des composés organiques émis par les moisissures dès les premiers stades de développement (COVm), les résultats de ce projet serviront à paramétrer un capteur chimique autonome, aujourd'hui en cours de développement. Cet appareil assurera la surveillance en continu de la qualité biologique de l'air des bibliothèques et des services d'archives, et pourra donner l'alerte en cas d'atteinte des seuils nuisibles pour les collections sur support papier.

Mots clés : COVm, qualité biologique de l'air, collections papier, indice de contamination fongique

Abstract

The main aim of DECAGRAPH project is to apply a methodology already developed by the CSTB and the LRMH for dwelling houses and historical buildings, to an early detection of biological contaminants specifically found on paper based collections. Based on the detection of organic volatiles emitted by fungi in their early stage of development (VOCm), the results of this project will be used to parameterize a sensor for continuous monitoring of biological indoor air quality in paper based collections storage facilities. This sensor, which is now in development, will be equipped with a warning device. Thanks to it, the collection keepers could be warned about a contamination from its very beginning and take rapidly the actions necessary to prevent the contamination from being invasive and harmful to the documents.

Keywords: *VOCm, biological air quality, paper collections, fungi contamination indicator*

Problématique

La contamination fongique dans les réserves conservant des documents sur support cellulosique est un problème majeur et récurrent qui ne touche pas seulement les bibliothèques et les services d'archives mais bien tous les établissements patrimoniaux en charge de la conservation des collections graphiques ou photographiques.

À ce jour, le contrôle des conditions climatiques, combiné avec celui de l'état sanitaire des locaux et des collections, reste sans doute l'une des armes les plus efficaces pour éviter la prolifération des moisissures. Malheureusement, ce contrôle n'est pas toujours possible, il peut être défaillant ou parfois insuffisant. En cas de sinistre ou de dérive des conditions climatiques, les moisissures se développent ; et parce qu'il n'existe aucun outil fiable permettant la détection précoce d'une telle contamination, on ne la découvre généralement que tardivement, lorsqu'elle se manifeste de manière évidente sur les collections et les matériaux du bâtiment. À ce stade, il est souvent déjà trop tard et les moyens nécessaires à son éradication et à la sauvegarde des collections deviennent prohibitifs.

Depuis quelques années, le Centre scientifique et technique du bâtiment (CSTB) s'est engagé dans un programme de recherche ambitieux sur la surveillance de la qualité microbiologique de l'air des environnements intérieurs. L'objectif de ce programme est de développer un outil permettant la détection précoce des moisissures dans l'habitat, les bureaux, les écoles, les crèches [1, 2, 3]…

La méthodologie développée par le CSTB est basée sur la recherche dans l'air de composés organiques volatils d'origine microbienne (COVm) émis par les moisissures dès leurs premiers stades de développement. L'objectivation d'une croissance fongique dans un environnement s'appuie sur des prélèvements par adsorption, une analyse chromatographique au laboratoire (GC/MS) et le calcul d'un indice de contamination fongique (ICF), qui fait depuis 2007 l'objet d'un brevet [3].

Le Laboratoire de recherche des monuments historiques (LRMH) fut la première institution patrimoniale à faire appel au CSTB pour appliquer cette méthodologie aux environnements intérieurs des monuments historiques [4]. Également concernés par les problèmes de contaminations biologiques, certaines bibliothèques et certains services d'archives ont décidé de poursuivre cette recherche et de l'appliquer aux collections dont elles ont la charge, en particulier celles sur support papier.

Matériels et méthodes

Un programme en trois phases

L'étude menée dans le cadre de DECAGRAPH s'est déroulée en trois phases.

▼ La première phase avait essentiellement un but prospectif. Il s'agissait, après sélection des papiers, des moisissures et des sites à retenir pour l'étude, de mener des campagnes d'analyse de l'air dans deux sites récemment contaminés. L'objectif était d'affiner les protocoles de prélèvements biologiques, d'étudier la diffusion spatiale des COVm et de préciser la nature des contaminants biologiques et chimiques.

▼ Une étude en laboratoire a ensuite été menée dans le but d'identifier les COVm émis par les couples moisissures/substrat retenus, de caractériser ceux qui sont spécifiques d'une croissance fongique et de calculer un indice de contamination fongique (ICF) adapté aux collections sur support papier.

▼ Enfin, et sur la base des protocoles définis lors de la première phase, d'autres campagnes de prélèvement de COV et de spores ont été réalisées dans trois catégories de magasins de conservation : contaminés, non contaminés et anciennement contaminés. Par le croisement des données obtenues par les deux méthodes de prélèvement, l'ICF calculé en laboratoire a pu être validé et affiné.

Matériel biologique et supports de croissance

Trois moisissures cellulolytiques fréquemment rencontrées dans l'environnement des collections de bibliothèques et des archives ont été retenues pour l'étude : *Aspergillus restrictus*, *Penicillium chrysogenum* et *Aspergillus versicolor*.

Les matériaux employés pour servir de support de croissance étaient les suivants :

- un support référence peu émissif : fibre de verre compressée, filtre en fibre de verre GF/B, Whatman ;
- un papier chiffon encollé à la gélatine ;
- un papier bois acide sans lignine encollé à la colophane ;
- un papier bois acide avec lignine encollé à la colophane ;
- un papier bois alcalin sans lignine encollé à l'AKD[1].

Dispositif expérimental dédié au prélèvement des COVm

Le dispositif comporte trois pièces maîtresses (figure 1) :

- une chaîne de filtration composée de charbon actif, d'un filtre anti-particulaire (HEPA) et d'un adsorbant Tenax TA ; cette chaîne est située en amont de la chambre d'émission et assure un renouvellement d'air « propre » ;
- une chambre d'émission en verre de 300 mL, inerte vis-à-vis des COV, dans laquelle est placé le support contaminé ou non ;
- un adsorbant (Tenax TA) situé en sortie de chambre, qui assure le piégeage des COV ; il est raccordé à une pompe FLEC qui permet le prélèvement d'air à un débit constant.

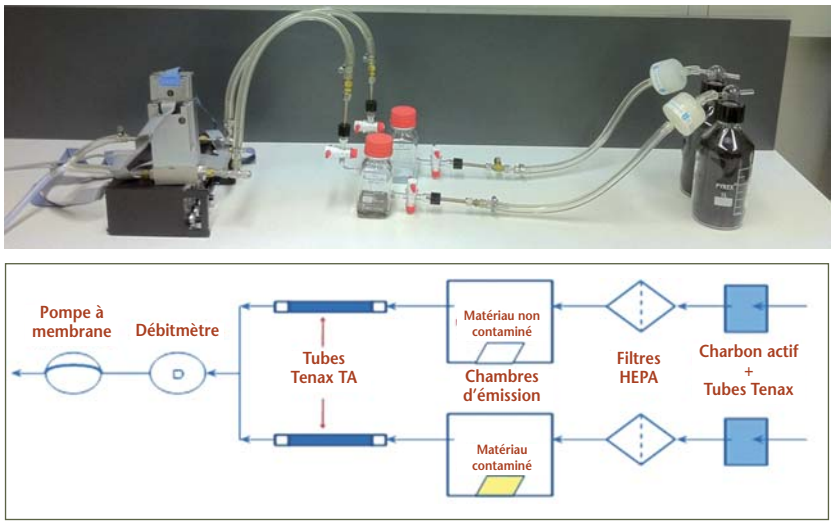
L'ensemble des connexions (tubes, raccords) sont en PTFE non émissif. L'humidité de la chambre est maintenue à saturation durant l'essai.

Prélèvements et analyses des COV

Prélèvements

Les COV sont piégés dans des tubes en acier inoxydable de 9 cm de long, 5 mm de diamètre interne, remplis de

1. AKD : *alkyl ketene dimer*, dimère de cétène d'alkyle.



▲ **Figure 1.** Dispositif expérimental utilisé pour le prélèvement des composés organiques volatils d'origine microbienne (COVm).

Tenax TA (15 g). Les échantillonnages sont effectués en dynamique avec un débit de 150 mL/min durant 30 min.
Ces paramètres permettent d'obtenir un taux de renouvellement de 30 volumes par heure pour les chambres d'émission. On s'assure ainsi que l'air des chambres est entièrement renouvelé durant l'essai (volume renouvelé 15 fois).
Pour les prélèvements réalisés *in situ*, le protocole d'échantillonnage est le même.

Analyse des COV

Les caractéristiques de la chaîne analytique sont précisées dans le tableau 1.
Après l'analyse des chromatogrammes et spectres associés, les résultats sont comparés à une bibliothèque de spectres de masse (NIST, 1998). Chaque analyse est répétée 3 fois et les mesures de matériaux contaminés sont systématiquement reproduites avec le même support non contaminé (témoin).

▼ **Tableau 1.** Analyses CG-SM des composés organiques volatils (COV) : conditions analytiques.

Paramètres	Conditions analytiques
Thermo-désorbeur	Perkin Elmer ATD 400
Débit d'azote	50 mL/min
Température du piège secondaire	de – 30 à 280 °C
Chromatographe gaz / Spectromètre de masse	VARIAN GC 3800 / MS Saturn 2000
Colonne capillaire	DB-5ms longueur : 60 m diamètre interne : 0,25 mm épaisseur de la phase : 1 µm

Prélèvements et analyses des moisissures par les méthodes « classiques »

Prélèvements d'air

Les prélèvements microbiologiques ont été réalisés à l'aide d'un préleveur d'air MAS-100 (Merck). Pour les magasins très contaminés, le volume prélevé pour déterminer le nombre de germes en suspension dans l'air est de 60 L, il est de 120 L pour les magasins faiblement contaminés. Afin que la plus grande diversité des moisissures se développe, les milieux utilisés ont été le DG18, le MEA et le Sabouraud. Les milieux ont été incubés à 24 °C, deux comptages ont été réalisés à 3 et 7 jours d'incubation. Après repiquage pour isoler les souches, celles-ci ont été identifiées au microscope optique.

Prélèvements de surface

Des écouvillons stériles ont été utilisés pour les prélèvements de surface, boîtes et reliures. Ces prélèvements ont été ensemencés sur quatre milieux différents : DG18, MEA, DOX et Sabouraud, ce dernier étant utilisé pour détecter les levures et moisissures, notamment pathogènes et dermatophites.

Résultats

Test de croissance fongique

Afin de vérifier la croissance des trois moisissures sur les quatre papiers, des observations macroscopiques ont été réalisées après 7, 14, 23 et 35 jours (figure 2).
Comme attendu, toutes les souches étudiées présentent un développement fort dès la première semaine sur le matériau référence (fibre de verre + solution nutritive). En comparant les observations macroscopiques réalisées sur fibre de verre avec celles réalisées sur les différents papiers testés, il est possible d'associer des espèces à chaque papier. Ainsi, dans ces conditions d'essai, *Aspergillus versicolor* ne se développe que sur les papiers alcalins, *A. restrictus* se déve-



◀ **Figure 2.** Une chambre contaminée après 35 jours d'incubation.

loppe préférentiellement sur du papier contenant de la lignine, contrairement à *A. versicolor* et *P. chrysogenum*, et les croissances de *A. restrictus* et *P. chrysogenum* sont anti-corrélées.

Ces conclusions doivent néanmoins être confirmées par d'autres essais faisant intervenir plus de souches fongiques.

Recherche en laboratoire des COVm et traceurs spécifiques, détermination de l'ICF

Les émissions des trois souches se développant sur les quatre papiers retenus et le matériau référence ont été étudiées. Les seize essais ont tous été réalisés en triplicata, chaque souche a été testée indépendamment. Les chromatogrammes des matériaux présentant un développement fongique ont été comparés systématiquement à ceux du même matériau hors contamination.

Cette étude a permis de dégager 51 COVm d'intérêt, susceptibles d'être des traceurs d'une contamination fongique. Ils appartiennent à de nombreuses familles chimiques, alcènes, alcools, cétones, esters, terpènes, composés sulfurés et aromatiques. Ces COVm ont été classés en trois catégories :

- **Type 1 :** COVm issus du métabolisme fongique indépendants de l'espèce et du substrat : leur présence rend probable l'existence d'un développement fongique alors que leur absence la rend peu probable.
- **Type 2 :** COVm issus du métabolisme fongique dépendants de l'espèce et/ou du matériau : leur présence implique l'existence d'un développement fongique alors que leur absence ne permet pas de conclure.
- **Type 3 :** COVm issus du métabolisme fongique indépendants de l'espèce et du substrat mais dont d'autres sources sont connues (matériaux du bâtiment, contaminant commun de l'air) : leur présence n'implique pas l'existence d'un développement fongique alors que leur absence l'exclut.

La liste des traceurs retenue et leur origine identifiée, l'ICF est calculé pour chaque papier. Cet indice est construit sur la base de celui défini pour les habitats. Sous brevet, la méthodologie permettant son calcul n'est pas développée dans cet article.

Vérification de la validité de l'ICF en conditions réelles

Démarche

Pour statuer sur l'existence ou non d'une contamination fongique dans un magasin de conservation, une analyse de la composition en COV de l'air est réalisée. Les données obtenues sont confrontées aux indices de contamination définis en laboratoire pour les 4 types de papier. Ceux-ci s'incrémentent de 1, 0 ou – 1 en fonction de la présence ou de l'absence de traceurs et de la nature de ces derniers (type 1, 2 ou 3). Un résultat final positif rend probable la présence d'un développement fongique actif tandis qu'un indice négatif ou nul l'exclut. Retenons qu'il s'agit uniquement d'une réponse binaire (absence ou présence de marqueurs d'activité fongique) non quantitative.

En outre, cette étude en laboratoire permet de déterminer des indices provisoires qui doivent être vérifiés et ajustés en fonction des résultats obtenus par les différentes campagnes de détection *in situ*. Les prélèvements « classiques » de spores de moisissures dans l'air et sur les surfaces ont contribué à cet ajustement, les résultats obtenus par ces analyses ont permis notamment de valider ou d'invalider la contamination biologique des magasins de conservation.

À l'issue des campagnes de détection *in situ*, un indice général spécifique aux réserves conservant des documents sur support papier a été construit à partir des quatre indices définis en laboratoire.

Description des sites investigués

- **Archives nationales, site de Paris**

Les magasins sont localisés en sous-sol, ils sont ouverts sur l'extérieur par des soupiraux. Les collections conservées sont diverses : documents contemporains conservés dans des boîtes d'archives, registres anciens à couverture parcheminée. La présence manifeste de moisissures actives sur les boîtes d'archives retient l'attention.

- **Bibliothèque Jean-Macé, Château-Thierry**

Les deux magasins choisis ont été contaminés en septembre 2009 suite à un problème de dérèglement du système de climatisation qui, depuis lors, a été réparé. Au jour du prélèvement, le magasin 1 était encore manifestement contaminé tandis que le magasin 2 semblait plutôt sain. Les documents conservés sont essentiellement des monographies du XVIII^{e} au XX^{e} siècle.

- **Archives nationales, site de Fontainebleau**

Le magasin, localisé au 5^{e} sous-sol, n'était au jour de la campagne ni climatisé, ni ventilé. La poussière y est importante et la présence humaine, rare. Les conditions climatiques relevées le jour de la campagne de prélèvement étaient de 19 °C et 33 % d'humidité relative (HR).

- **Bibliothèque nationale de France, site Richelieu, Paris**

Le magasin est situé en 3^{e} sous-sol d'un bâtiment historique ancien. L'air y est climatisé, filtré et ventilé. Une ancienne contamination causée par une fuite d'eau le long d'un mur, très localisée, a touché un certain nombre de documents qui

ont fait l'objet d'un séchage et d'un dépoussiérage complets au moins un an avant la campagne. Les documents conservés sont essentiellement des livres anciens.

■ **Bibliothèque nationale de France, site Tolbiac, Paris**

Le magasin retenu comme témoin non contaminé a été choisi dans le nouveau bâtiment de la BnF. L'air y est climatisé, filtré et ventilé. Les collections conservées consistent pour l'essentiel en des monographies du XXe siècle.

Résultats des prélèvements

En multipliant les points d'analyse dans le magasin de la médiathèque de Château-Thierry (figure 3), il s'avère que l'ensemble des traceurs fongiques présents dans cet environnement a été retrouvé quel que soit le point de prélèvement. Les COVm semblent donc diffuser dans l'ensemble de l'espace du magasin, ce qui permet de conclure qu'un seul point de prélèvement est suffisant pour statuer de la présence ou non d'une contamination fongique. Ce point peut être localisé n'importe où et à n'importe quelle hauteur du magasin.

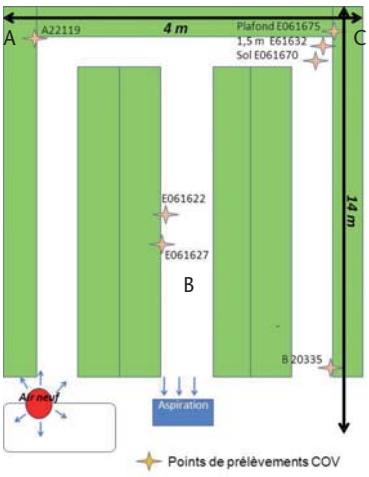
Parmi les 51 cibles identifiées en laboratoire, 19 ont été retrouvées lors des prélèvements *in situ*, dont 5 ont été détectées dans l'environnement non contaminé (BnF, Tolbiac). Ces 5 dernières cibles, bien qu'issues du métabolisme fongique, ne sont donc pas spécifiques et ne peuvent être retenues comme cibles d'un développement fongique. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 2.

Conclusions et perspectives

À l'issue du programme de recherche DECAGRAPH, une liste de COVm cibles spécifiques d'une contamination fongique des collections papier a pu être établie, et un indice de contamination spécifique, calculé. La présence effective d'une partie de ces COVm cibles a été confirmée dans tous les magasins de conservation contaminés retenus pour ce projet. Combinée à l'utilisation de l'ICF, la détection de ces COVm cibles pourra dorénavant être utilisée pour mettre en place une stratégie de surveillance de l'état sanitaire des collections de bibliothèques et d'archives en particulier. Dans cette optique, un prototype de capteur autonome adapté aux lieux d'habitation a d'ores et déjà été développé pendant toute la durée du projet DECAGRAPH dans le cadre d'une thèse, soutenue par Y. Joblin en septembre 2011 [5]. Une amélioration et une miniaturisation du prototype sont à l'étude et nous espérons une commercialisation pour les années à venir. On retiendra que parmi les COVm émis par les moisissures cellulolytiques sélectionnées

▼ **Figure 3.** Magasin 1 de la médiathèque de Château-Thierry, et schéma des points de prélèvement à 1,5 m (A, B, C), au plafond (B, C) et au sol (C) dans le magasin.





▼ **Tableau 2.** Résultats des campagnes d'analyse de l'air des sites investigués.

Site	État	Nombre de cibles	Conclusion
BnF, Tolbiac	Sain	0	5 COV issus du métabolisme fongique ont été retrouvés mais ne sont pas spécifiques => ce ne sont pas des cibles
Château-Thierry	Contaminé	10	Contamination détectée
Archives nationales, Fontainebleau	Contaminé	7	Contamination détectée
Archives nationales, Paris	Contaminé	5	Contamination détectée
BnF, Richelieu	Anciennement contaminé	4	Bien que le nombre de cibles spécifiques soit plus faible, l'analyse des cibles ne permet pas de formellement distinguer cet environnement des autres contaminés. L'absence de persistance des COV du métabolisme ayant été démontrée dans une étude de Joblin *et al.*, il est probable que cet environnement comporte toujours une contamination active de moisissures [4]

pour ce projet, certains sont communs aux COVm rencontrés dans les lieux d'habitation, les hôpitaux et les monuments historiques. Outre celui déterminé spécifiquement pour les collections de bibliothèques et d'archives, un indice de contamination plus général peut donc être défini, qui pourra s'appliquer à tous les types de bâtiment et réserve. Il ne permettra pas de discriminer les infestations d'ordre commun de celles spécifiquement dangereuses pour les collections papier, mais le capteur chimique autonome développé à partir de cet indice de contamination général pourra être utilisé partout. Les avantages : un moindre coût et une grande souplesse d'utilisation. ▼

Bibliographie

1. Moularat S., Robine E., Ramalho O., Oturan M., 2008, Detection of fungal development in closed spaces through the determination of specific chemical targets, *Chemosphere*, 72, 2, p. 224-232.

2. Moularat S., Robine E., Ramalho O., Oturan M., 2008, Detection of fungal development in a closed environment through the identification of specific VOC: Demonstration of a specific VOC fingerprint for fungal development, *Science of the Total Environment*, 407, p. 139-146.

3. Moularat S., 2005, Étude de la contamination fongique des environnements intérieurs par la détermination et la mesure de traceurs chimiques spécifiques : application à l'hygiène de l'habitat, Thèse de l'université de Marne-la-Vallée, Champs-sur-Marne, 158 p.

4. Joblin Y., Moularat S., Anton R., Bousta F., Orial G., Robine E., Picon O., Bourouina S., 2010, Detection of moulds by volatile organic compounds: Application to heritage conservation, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 64, 3, p. 210-217.

5. Joblin Y., 2011, Élaboration d'un microsystème d'analyse de l'air destiné à la détection rapide d'un développement fongique dans les espaces clos, Thèse de l'ESIEE.

Caractérisation, compréhension des mécanismes d'altération et conservation des laques asiatiques

issues de contexte archéologique et muséal

Characterization, understanding of alteration mechanisms and conservation of Asian lacquers issued from archaeological and museum context

Anne-Solenn Le Hô[1], Chloé Duhamel[1], Olivier Marescot[1], Juliette Langlois[1], Michel Sablier[2], Martine Regert[3], Céline Daher[4], Ludovic Bellot-Gurlet[4], Céline Paris[4], Danielle Jaillard[5], Anne Jacquin[6], Paul Dumas[7], Guilhem André[8], Jean-Paul Desroches[8]

1. Centre de recherche et de restauration des musées de France (C2RMF), Palais du Louvre, Porte des Lions, 14 quai François-Mitterrand, 75001 Paris
2. Centre de recherche sur la conservation des collections (CRCC), USR 3224 CNRS / MCC / MNHN, 31 rue Geoffroy-Saint-Hilaire, CP 21, 75005 Paris
3. Cultures et environnements. Préhistoire, Antiquité, Moyen Âge (CEPAM), UMR 7264 CNRS / Université de Nice-Sophia Antipolis, Campus St-Jean-d'Angély 3, 24 avenue des Diables-Bleus, 06357 Nice
4. Laboratoire de dynamique, interactions et réactivité (LADIR) UMR 7075 CNRS / Université Pierre et Marie Curie Paris 6, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05
5. Centre commun de microscopie électronique (CCME), UMR 8080-8620 CNRS / Université Paris XI, Bât. 440bis, 91405 Orsay Cedex
6. Atelier de restauration de mobilier d'art – objet et mobilier en laque, 9ter rue Auguste-Barbier, 75011 Paris
7. Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, BP 48, 91192 Gif-sur-Yvette
8. Mission archéologique française en Mongolie (MAFM), musée national des Arts asiatiques Guimet, 6 place d'Iéna, 75116 Paris

Responsable du projet : Anne-Solenn Le Hô, anne-solenn.leho@culture.gouv.fr
Projet sélectionné par le PNRCC en 2008

Résumé

Matériau d'exception, la laque asiatique est un biomatériau naturel étonnant et unique. Les musées français regorgent d'objets laqués, à la suite de nombreuses importations depuis l'Asie, dès la fin du XV^e^ siècle. Malgré l'occurrence des laques asiatiques dans les collections muséales françaises, très peu d'études ont été menées jusqu'à présent sur ces objets. Leurs spécificités, leur dimension patrimoniale et leur conservation restent peu investiguées et mal connues. Ce projet de recherche a permis de développer une méthodologie analytique pour identifier des marqueurs biomoléculaires des espèces végétales productrices de la laque, de corréler celles-ci à leur provenance géographique et de retracer ainsi une partie de l'histoire des objets laqués. Il s'est également attaché à étudier l'interaction des laques avec leur environnement, afin de déterminer les mécanismes d'altération et les facteurs contre lesquels elles doivent être protégées. En effet, les objets laqués se dégradent sous l'effet de conditions environnementales inadaptées (température, humidité). Ces problèmes de conservation des laques se posent d'autant plus en Occident, où les conditions climatiques sont différentes de celles existant en Asie. Ce projet a conduit à la proposition de critères multi-échelles de reconnaissance visuelle et physico-chimique de l'altération de laques asiatiques, dès les premiers stades.

Mots clés : laque, conservation, altération, provenance, multi-échelle

Abstract

Asian lacquer is an exceptionally unique natural biomaterial. French museums host a large number of lacquered objects, originating from numerous importations from Asia, from the end of the fifteenth century. Despite the occurrence of lacquerwares in French museum collections, an insufficient amount of studies have been carried on them out up to now. Their specificity, their heritage characteristics and their conservation are little investigated and poorly known. This research project enables to develop an analytical methodology to identify biomolecular markers of vegetal species from which lacquers are harvested, correlate them to their geographic provenance and so trace a part of the history of lacquered objects. It also deals with the study of interaction of lacquers with their environment in order to determinate the factors from which they have to be protected. In fact, Asian lacquer wares are subject to damages due to poor environmental conditions (temperature, humidity). These problems of lacquer conservation are the most frequent one found in the West, since climate conditions are different than in Asia. This project leads to the proposition of visual and physico-chemical criteria of Asian lacquer alteration, at the muti-scale and from the earliest levels of damages.

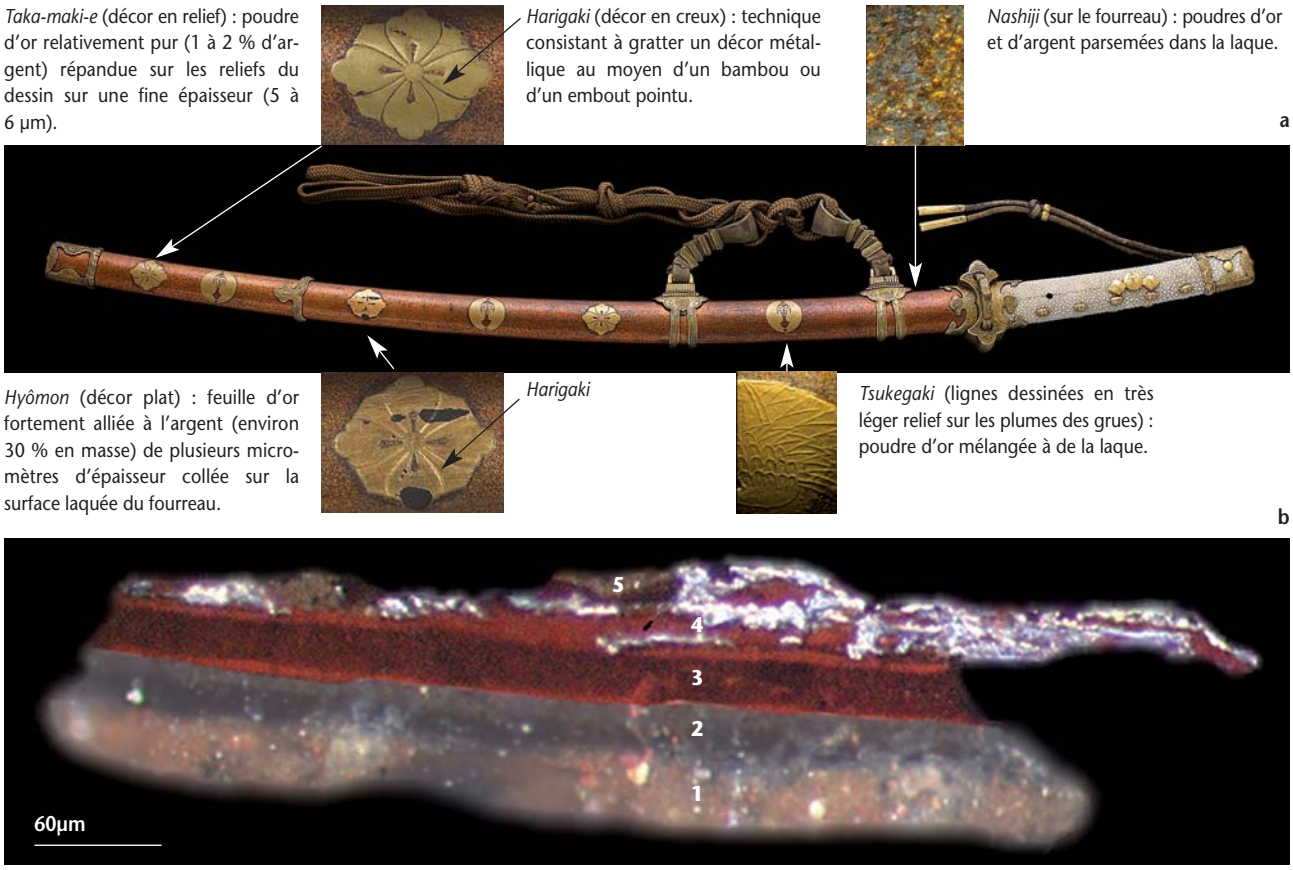
Keywords: *lacquer, conservation, alteration, provenance, multi-scale*

Contexte et problématiques

Ce projet a été initié suite aux questionnements récurrents sur l'authentification et la conservation de laques asiatiques formulés par les musées de France depuis quelques années. La prise en compte de la spécificité de ces objets, corrélée à la formation de professionnels de la restauration spécialisés en laque, sont les deux raisons majeures qui ont conduit à entreprendre cette recherche.

La technique du laquage trouve ses origines en Asie où les plus anciens artefacts retrouvés datent du Néolithique [1, 2]. Utilisée comme revêtement, pour ses propriétés adhésives intrinsèques mais également pour son intérêt décoratif, la laque est le seul matériau qui présente une si grande diversité de fonctions, d'applications et une telle longévité d'utilisation. Les vestiges d'objets utilitaires, d'œuvres d'art ou d'éléments architecturaux en laque qui nous sont parvenus constituent autant de témoignages de la diversité de ses utilisations (peinture, revêtement décoratif ou adhésif), de la variété des supports utilisés (bois, métal, papier, bambou, textile, argile, porcelaine …) [3]. Lorsque ce matériau, issu de la sève d'arbres à laque de la famille des *Anacardiacea* poussant en Asie, est appliqué en fines couches micrométriques (parfois jusqu'à plusieurs dizaines), il polymérise pour former un revêtement durable d'une grande beauté et d'une brillance inégalée. La laque peut être gravée, incrustée, appliquée en relief, utilisée seule ou mélangée à des pigments, ou encore associée à des feuilles ou des poudres métalliques parsemées dans de la laque fraîche (figure 1) [4].

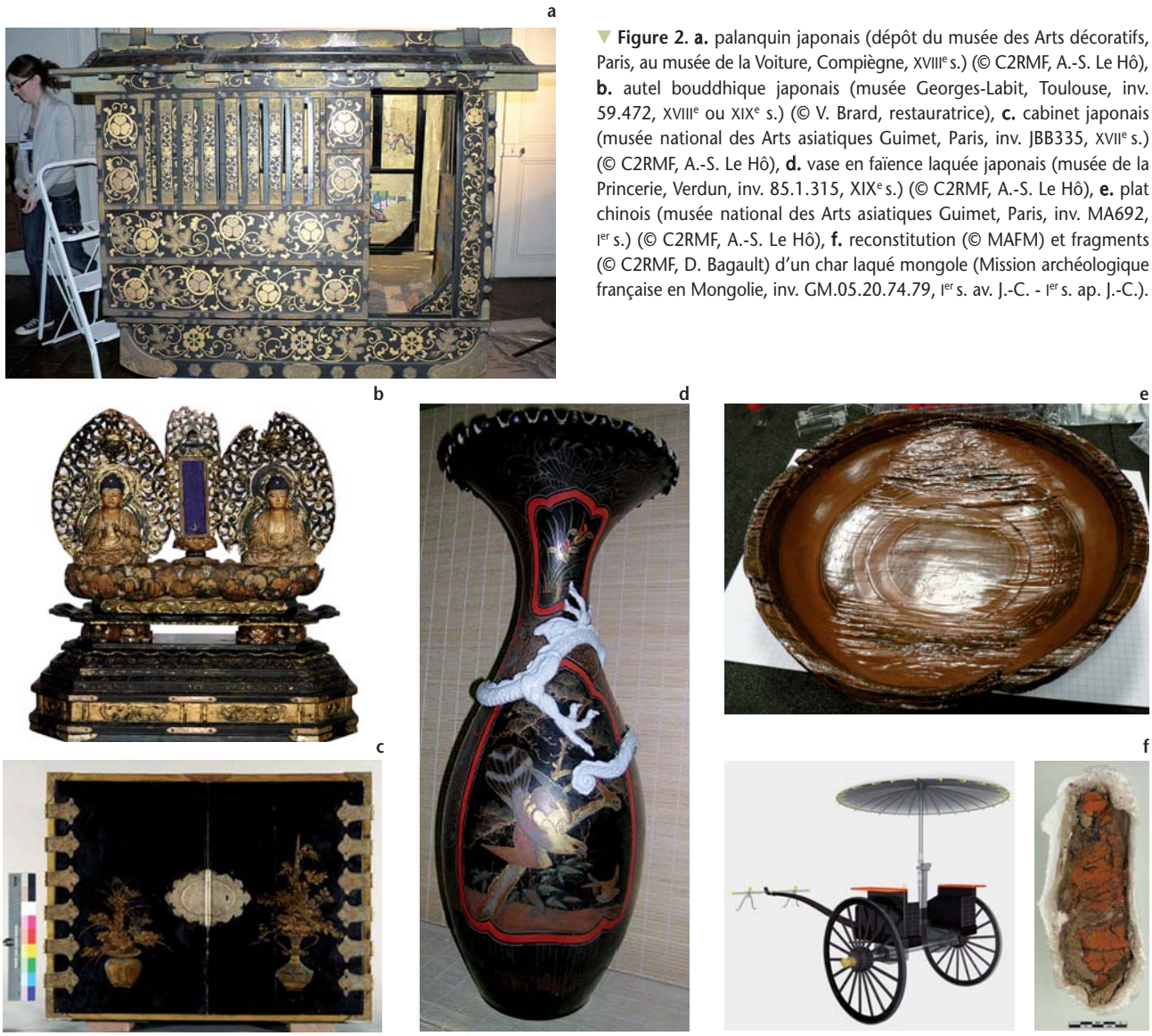
L'ouverture des routes maritimes entre l'Asie et l'Occident à partir de la fin du XV^e^ siècle ainsi que la fascination des Européens pour la laque, jusque-là inconnue en Europe, ont suscité de nombreuses importations d'objets laqués. Bien qu'ils soient élaborés à partir d'un matériau exogène, les objets laqués sont ainsi largement présents dans les collections de nombreux musées occidentaux : musées d'art asiatique, des beaux-arts, d'art et d'histoire, de la voiture, de la céramique… Par ailleurs, au XVII^e^ et au XVIII^e^ siècle, face à l'engouement des Occidentaux pour ces objets aux décors riches et exotiques, des artisans, en particulier français, anglais, allemands et italiens, imitèrent puis créèrent un style de laque européenne affranchie des modèles orientaux,



▲ **Figure 1.** Sabre japonais *tachi* (musée national des Arts asiatiques Guimet, Paris, inv. MG 538, XVIII^e^ s.) dont le fourreau recouvert de laque brune (*urushi*) est décoré d'armoiries réalisées à l'aide de poudre et de feuilles métalliques. D'après [4].
a) Vue d'ensemble du sabre (face *ura*) et détails des techniques de laquage du fourreau et des armoiries.
b) Coupe stratigraphique d'un microéchantillon prélevé sur le fourreau montrant la superposition des couches de laques et leur hétérogénéité matérielle. Les couches sont numérotées comme suit : 1. *shitaji* (laque *urushi* et aluminosilicates), 2. *nuri* (laque *urushi* teintée avec du noir de carbone), 3. *e-urushi* (laque *urushi* teintée d'oxydes de fer), 4. alternance de feuilles d'étain et *e-urushi* parsemés de particules d'or et d'argent, 5. *nashiji-urushi* (laque *urushi* de grande qualité). © Guimet, T. Olivier (vue d'ensemble), © C2RMF, A.-S. Le Hô (coupe stratigraphique), © C2RMF, D. Bagault (détails).

à partir de substances disponibles sur le marché telles que des résines terpéniques, des huiles siccatives ou des huiles essentielles [5, 6].

Dès lors, les laques asiatiques peuvent être difficiles à authentifier sur la base des seules observations visuelles, de nombreux substituts ayant été utilisés. Cette difficulté est particulièrement marquée dans le cas d'objets ayant subi des interventions ou des remaniements. Seule l'étude technique et matérielle permet de distinguer les laques asiatiques de leurs réinterprétations occidentales. Une optimisation méthodologique et une interprétation systématique des marqueurs moléculaires ont été entreprises afin d'abaisser le seuil de détection et d'analyser, pour la première fois, des échantillons de laque de l'ordre d'une dizaine de microgrammes. En outre, au-delà de la recherche des marqueurs géobotaniques de provenance, il est apparu nécessaire, à la suite d'échanges avec les responsables de collection, d'estimer l'interaction des laques avec leur environnement et leur milieu de conservation. En effet, jusqu'à présent leur spécificité en termes de conservation n'avait été que peu envisagée dans les musées occidentaux. Même si la résistance de la laque a été démontrée, comme en témoigne l'excellent état de conservation de certains vestiges archéologiques, elle peut se dégrader sous l'effet de conditions inadaptées d'humidité relative (HR) et d'exposition à la lumière, ce qui conduit à une décoloration, un affadissement, une décohésion des couches de laques ou encore à des craquelures. Ces problèmes de préservation des laques sont fréquemment rencontrés en Europe, dans la mesure où les conditions climatiques sont différentes – généralement plus sèches – de celles relevées en Asie. La compréhension des mécanismes d'altération est donc essentielle pour déterminer les facteurs contre lesquels elles doivent être protégées [7, 8]. Or, dans de nombreux cas, l'altération des laques est identifiée sur la seule base d'observations visuelles. Il est primordial de corréler ces examens à une approche physico-chimique garantissant la détection des premiers stades d'altération. Ce point est fondamental, car les premiers stades n'affectent pas toujours l'apparence des laques, alors que la dégradation est déjà opérante.



▼ **Figure 2. a.** palanquin japonais (dépôt du musée des Arts décoratifs, Paris, au musée de la Voiture, Compiègne, XVIII^e s.) (© C2RMF, A.-S. Le Hô), **b.** autel bouddhique japonais (musée Georges-Labit, Toulouse, inv. 59.472, XVIII^e ou XIX^e s.) (© V. Brard, restauratrice), **c.** cabinet japonais (musée national des Arts asiatiques Guimet, Paris, inv. JBB335, XVII^e s.) (© C2RMF, A.-S. Le Hô), **d.** vase en faïence laquée japonais (musée de la Princerie, Verdun, inv. 85.1.315, XIX^e s.) (© C2RMF, A.-S. Le Hô), **e.** plat chinois (musée national des Arts asiatiques Guimet, Paris, inv. MA692, I^er s.) (© C2RMF, A.-S. Le Hô), **f.** reconstitution (© MAFM) et fragments (© C2RMF, D. Bagault) d'un char laqué mongole (Mission archéologique française en Mongolie, inv. GM.05.20.74.79, I^er s. av. J.-C. - I^er s. ap. J.-C.).

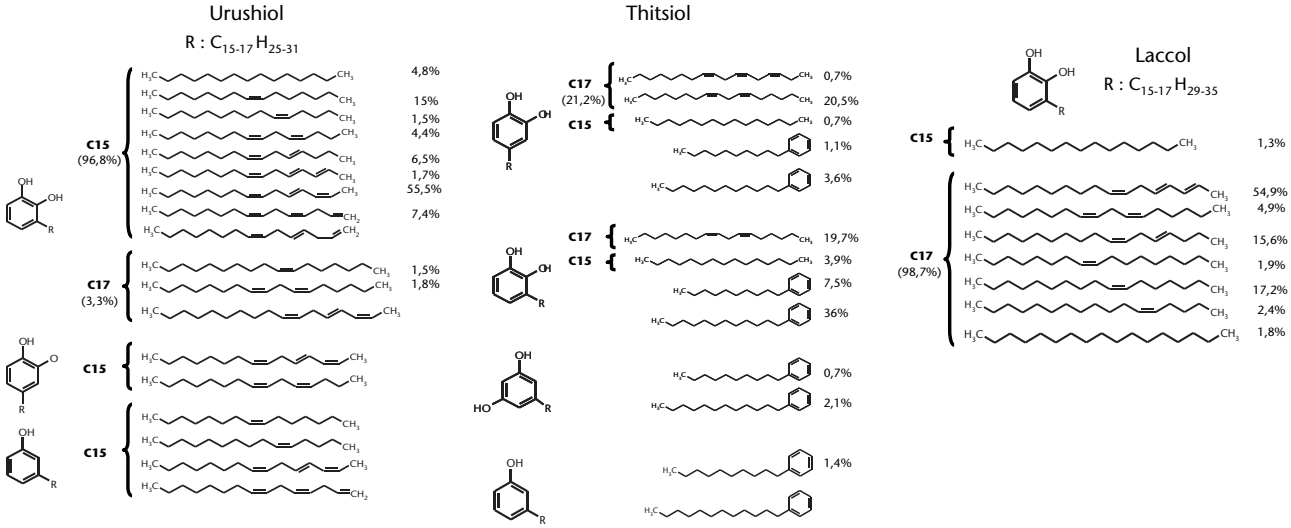
Ce projet a permis de développer une méthodologie multi-analytique pour investiguer les modifications optiques, chimiques et structurales de laques dégradées et évaluer le degré d'altération de laques modèles artificiellement vieillies. Une dizaine d'objets laqués muséaux et archéologiques, parfois âgés de plus de 2000 ans, a également été analysée (figure 2). Un ensemble de techniques non destructives (MEB-EDS, microtopographie) ou microdestructive (micro-FTIR avec source synchrotron) a été mis en œuvre. Par ailleurs, des échantillons de référence de laques multi-couches appliquées sur un support de bois ont été préparés et soumis à un vieillissement accéléré à la lumière. L'originalité de ce travail réside dans une approche stratigraphique et multi-échelle, au niveau macroscopique, microscopique et moléculaire [9].

Authentification et recherche de marqueurs chimiques de provenance des laques

Les constituants de la laque varient selon les espèces d'arbres dont la sève est récoltée, les conditions climatiques lors de la collecte et le sol. On peut considérer que la laque se présente comme une émulsion d'eau dans l'huile. La fraction organique représente 70 % en volume et est principalement composée de catéchols (60 à 65 %), c'est-à-dire de dihydroxybenzènes substitués en position 3 ou 4 par des chaînes aliphatiques linéaires saturées ou non. La fraction aqueuse (environ 30 %) est composée de sucres (5 à 7 %), principalement des polysaccharides, et d'enzymes (laccases, stellacyanines) responsables de la polymérisation de la sève et de sa transformation au cours de ce processus en un réseau réticulé [10].

Par ailleurs, la nature et la longueur de la chaine latérale aliphatique des catéchols, composants majoritaires de la fraction huileuse, sont fortement dépendantes de l'espèce végétale dont la laque est extraite (figure 3).

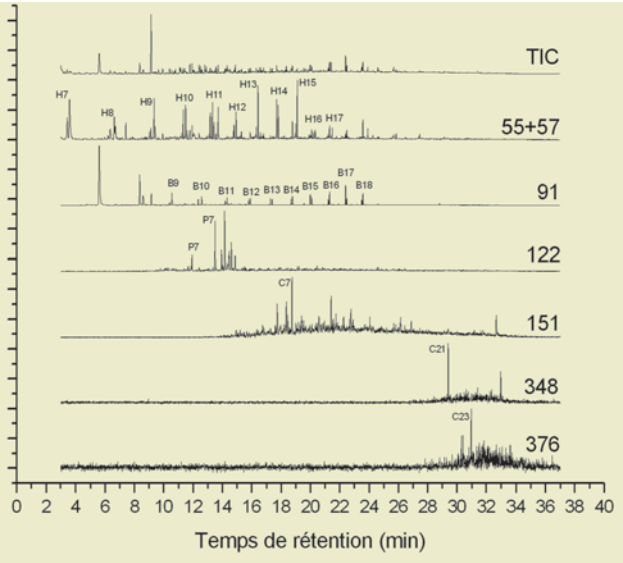
Les laques asiatiques sont des systèmes chimiques complexes dont la caractérisation chimique est difficile du fait de leur structure polymérisée hautement réticulée. Ainsi, elles sont insolubles dans la plupart des solvants. La pyrolyse couplée à la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (Py-GC/MS) est donc une technique adaptée à l'investigation de leur structure moléculaire.



▲ **Figure 3.** Structure moléculaire de la fraction catéchol (appelée urushiol pour l'espèce *Rhus verniciflua*, laccol pour l'espèce *Rhus succedanea*, thitsiol pour l'espèce *Melanorrhoea Usitata*) des espèces végétales productrices de laque. D'après [9].

Espèces de laque Monomère	*Rhus verniciflua* Urushiol	*Rhus succedanea* Laccol	*Melanorrhoea usitata* Thitsiol
Alcanes	Les plus abondants : tridécane, pentadécane Les plus longs : heptadécane	Les plus abondants : nonane, pentadécane, heptadécane Les plus longs : heptadécane	Les plus abondants : tridécane, pentadécane Les plus longs : heptadécane
Alcènes	Les plus abondants : heptène, tétradécène Les plus longs : heptadécène	Les plus abondants : nonène, hexadécène Les plus longs : heptadécène	Les plus abondants : nonène, tétradécène Les plus longs : heptadécène
Alkylbenzènes	Décroissance en proportion du méthylbenzène au dodécènyl–, dodécylbenzène	Décroissance en proportion du méthylbenzène à l'undécylbenzène	Distribution hétérogène Les plus abondants : méthyl–, undécènylbenzène
Alkylphénols	Les plus abondants : méthylphénol, heptylphénol Les plus longs : pentadécylphénol	Les plus abondants : méthylphénol, nonylphénol Les plus longs : heptadécénylphénol	Les plus abondants : méthylphénol, Les plus longs : pentadécylphénol
Alkylcatéchols	Les plus longs : pentadécylcatéchol	Les plus longs : heptadécylcatéchol	Les plus longs : heptdécylcatéchol

▲ **Tableau 1.** Critères d'identification des espèces végétales de laques à partir des produits de pyrolyse-chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse. D'après [10].



▲ **Figure 4.** Courant ionique total (TIC) et chromatogrammes pour les ions m/z 55+57 (fragments caractéristiques des alcènes et alcanes), m/z 91 (alkylbenzènes), m/z 122 (alkylphénols dérivés), m/z 151 (alkylcatéchols dérivés), m/z 348 (pentadécylcatéchols dérivés) d'un microfragment de l'autel bouddhique japonais (musée Georges-Labit, Toulouse, inv. 59.472).
Les résultats montrent que cet autel japonais a été laqué avec une laque d'importation d'origine birmane (espèce *Melanorrhoea usitata*). La faible production de laque au Japon et des raisons économiques – les laques birmanes polymérisent plus lentement que celles récoltées au Japon, du fait de leur composition chimique, et sont ainsi moins chères – peuvent expliquer l'importation de laque exogène. D'après [10].

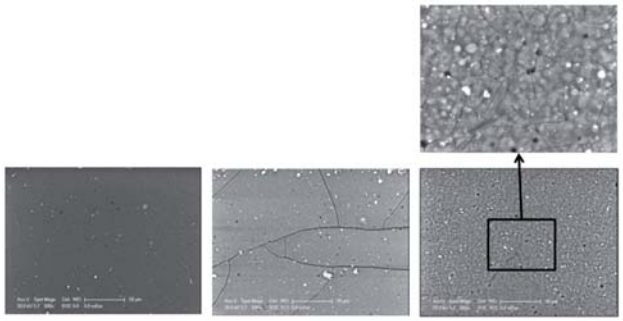
L'optimisation des conditions d'analyses par Py-GC/MS a permis la miniaturisation de la taille des prélèvements nécessaire à l'analyse (réduction de la masse d'échantillon d'un facteur 100 pour atteindre la dizaine de microgrammes) [11]. Autre point marquant de ces travaux, il est dorénavant possible de proposer de nouveaux marqueurs biochimiques des espèces d'arbres à laque, basés sur l'ensemble des produits de pyrolyse répartis en cinq groupes de composés moléculaires (série d'homologues d'alcanes, d'alcènes, d'alkyl- et d'alkénylbenzènes, d'alkyl- et d'alkénylphénols, et d'alkyl- et d'alkénylcatechol) ainsi que sur leur distribution (tableau 1). Ces nouveaux critères permettent ainsi d'établir l'origine végétale et la provenance géographique d'objets laqués, même si ces derniers sont altérés (figure 4).

Altération des laques

Des échantillons de référence de laques multicouches ont été exposés à la lumière dans une enceinte pendant quatre semaines. Tous les six jours, ils ont été examinés et analysés. Au cours de ces essais de vieillissement, une perte de la brillance (figure 5) corrélée au développement d'un réseau de fissures a été observée (figure 6) [12, 13]. L'exposition aux ultraviolets entraine une détérioration de la structure de la laque, constituée d'un réseau dense de grains de polysaccharides liés à des glycoprotéines enveloppant les catéchols



▲ **Figure 5.** Photographie de la surface de laques de référence multicouches appliquées sur support de bois après un vieillissement artificiel de quatre semaines, simulant une exposition de 320 ans à 50 lux (enceinte Servathin, lampe à halogénures métalliques Osram, source Atlas Solar, 1 500 W, 22 °C, 50 % d'humidité relative). © C2RMF, A.-S. Le Hô
De g. à dr. : laque protégée par une feuille d'aluminium (témoin), laque exposée, laque protégée par un filtre UV (*cut-off* à 400 nm).

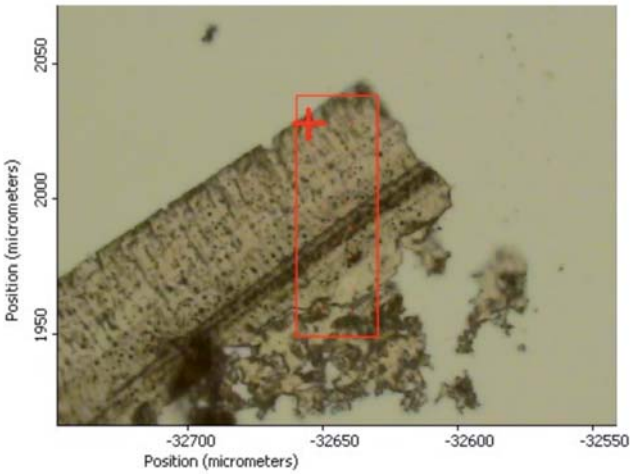


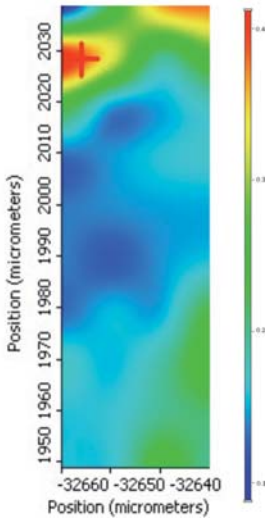
▲ **Figure 6.** Faciès d'altération de laques de référence multicouches appliquées sur support de bois après un vieillissement artificiel de quatre semaines, observations au MEB (conditions de vieillissement identiques à celles de la figure 5). © C2RMF, C. Duhamel
De g. à dr. : laque protégée (témoin), laque protégée par un filtre UV, laque non protégée.
Dans l'encart : particules circulaires de polysaccharides (1 à 2 µm de diamètre).

[14]. Cette détérioration est marquée par une rupture du réseau et une dispersion des polysaccharides (figure 6, encart à droite).
La microtopographie a été utilisée pour quantifier ces observations grâce à la mesure de rugosité et à l'extraction de profils de rugosité, renseignant sur la profondeur des fissures (tableau 2). Cette technique est performante pour le suivi de phénomènes de vieillissement (perte de brillance, densification de réseau de craquelures…) à l'échelle micro- et submicrométrique, non détectables à l'œil. On note ainsi une augmentation de 160 % de la rugosité lors d'une exposition de laque à la lumière par rapport à une laque non exposée, et une amplitude verticale des fissures de 2,5 µm. L'augmentation de rugosité est également sensible (30 %) dans le cas d'une laque protégée par un filtre UV, témoignant de la responsabilité de la composante visible et infrarouge de la lumière dans l'altération des laques.
L'analyse chimique et la caractérisation de modifications de la structure moléculaire de laques présentant différents états de conservation ont été également entreprises par microscopie IRTF en utilisant un rayonnement synchrotron (RS µ-FTIR). Trois phénomènes d'altération ont été identifiés à

	Nombre de surfaces mesurées	Sq (µm)			Amplitude verticale des fissures (µm)
		Moyenne	Distribution	Écart type	
Laque protégée par aluminium (témoin)	12	0,099	0,058–0,141	0,054	0,6
Laque protégée par un filtre UV	12	0,138	0,105–0,219	0,031	0,8
Laque non protégée	12	0,28	0,212–0,352	0,046	2,5

▲ **Tableau 2.** Paramètre de rugosité S_q - écart-type de la rugosité d'une surface, et amplitude verticale des fissures de laques de référence multicouches appliquées sur support de bois après un vieillissement artificiel de quatre semaines (conditions de vieillissement identiques à celles de la figure 5).





◀ **Figure 7.** Analyses en microscopie IRTF avec source synchrotron d'une laque de référence multicouche sur support de bois après un vieillissement artificiel de quatre semaines (conditions de vieillissement identiques à celles de la figure 5).
À g., image optique d'une section mince (2 µm d'épaisseur) préparée par microtomie. À dr., image IRTF de la bande à 1 716 cm^{-1}, montrant la distribution spatiale des produits d'oxydation. Une échelle de couleurs est reportée allant du rouge (forte intensité) au bleu (faible intensité).
Images par microscope Continuum XL (Thermo Nicolet) sur la ligne SMIS (synchrotron SOLEIL) montrant la zone d'analyse 10 x 10 $µm^2$.

l'échelle moléculaire sur les laques modernes exposées à la lumière. Sous l'effet de la lumière, l'oxydation des chaînes latérales des catéchols conduit à la formation d'aldéhydes, de cétones et d'acides carboxyliques [15]. La photo-oxydation des laques entraîne également une perte des fonctions hydroxyles des noyaux catéchols. Enfin, on constate une décomposition du réseau du polymère formant le film de laque, avec une disparition de la fraction des catéchols et une augmentation concomitante du signal infrarouge de la fraction polysaccharidique [16].
La distribution spatiale des produits d'oxydation de laque est reportée sur la figure 7. Ils sont clairement localisés dans les 20 premiers microns depuis la surface, ce qui représente l'épaisseur du front l'altération.
Des laques archéologiques provenant d'un char d'apparat en bois laqué ont également été analysées par RS µ-FTIR. Ces laques sont datées entre le Ier siècle av. J.-C. et le Ier siècle ap. J.-C. Elles ont été retrouvées dans une nécropole du site de Gol Mod en Mongolie [17]. Les résultats sont en concordance avec ceux obtenus pour des laques modernes vieillies artificiellement. Pour les stades avancés d'altération, comme c'est le cas pour ces artefacts, apparaît même une oxydation complète des chaînes latérales des catéchols.

Conclusion

Les laques asiatiques sont présentes dans un grand nombre de collections muséales occidentales, qu'il s'agisse d'objets utilitaires (vaisselle, mobilier…) ou décoratifs (sculptures, statuaires, bijoux…). Leur conservation passe par une détermination de la nature des matériaux présents dans ces objets et par une caractérisation précise de leur composition, mais aussi par la compréhension des mécanismes d'altération qui peuvent les affecter.
Ce projet de recherche démontre les avancées possibles dans la connaissance de ces objets grâce au travail pluridisciplinaire entre scientifiques, restaurateurs et responsables de collections et grâce à la mise en place d'une méthodologie analytique multi-échelle. De nouveaux critères géobotaniques ont été identifiés afin de déterminer l'espèce végétale de la laque et son origine géographique.
L'altération et l'état de conservation de laques de référence et archéologiques ont été évalués par un examen visuel et optique corrélé à une caractérisation physico-chimique. Des variations de la microstructure des laques et de leur composition moléculaire ont pu être détectées lors d'une exposition à la lumière. Ces modifications ont été mises en évidence sous l'effet des composantes visibles et infrarouges de la lumière, montrant que les ultraviolets ne sont pas les seuls responsables de l'altération des laques.
L'approche proposée permet d'évaluer et d'imager chimiquement l'état d'altération de laques de l'échelle macroscopique à l'échelle moléculaire. Elle est parfaitement adaptée à l'investigation des processus de vieillissement et de dégradation d'œuvres du patrimoine culturel. ▼

Bibliographie

1. Zhou Bao Zhong, 1988, The Protection of Ancient Chinese Lacquerware, *in* Urushi, Proceedings of the Urushi Study Group, June 10-27, 1985, Tokyo, The Getty Conservation Institute, p. 71-78.

2. Masakazu M., Torihama Kaizuka, 1979, An examination of bog sites of the Early Jomon period, Fukui prefecture, Board of education, 1.

3. Webb M., 2000, *Lacquer: Technology and Conservation*, Butterworth Heinemann, Oxford, 182 p.

4. Jacquin A., Le Hô A.-S., Samuel A., 2007, Étude et conservation-restauration d'un fourreau laqué de sabre japonais *tachi* du musée Guimet, *Technè*, 25, p. 69-73.

5. Impey O., 2000, *in* Kühlenthal M., (ed.), *East Asian and European Lacquer Techniques*, Bayerischen Landesamt für Denkmalpflege, Munich, p. 15-30.

6. Le Hô A.-S., Ravaud E., Langlois J., Mathieu-Daudé A., Laval E., Jacquin A., Chochod I., Begue M., Mertens J., Deschamps M.-L., Forray-Carlier A., 2011, 18th century lacquer art in Paris: green Japanned panels from a Chinese cabinet in the Duke of Richelieu's townhouse, Preprints of ICOM-CC, 16th Triennial Conference, Lisbon, 19-23 September 2011. (Publié sur CD.)

7. Mc Sharry C., Faulkner R., Rivers S., Shaffer M.S.P., Welton T., 2007, The chemistry of East Asian lacquer: A review of the scientific literature, *Reviews in Conservation*, 8, p. 29-40.

8. Le Hô A.-S., Regert M., Duhamel C., Marescot O., Langlois J., Sablier M., 2012, Museal and archaeological lacquerware: technical and material studies, Proceedings of French-Japanese workshop, 4-5 November 2010, Science for conservation of cultural heritage, Hermann, p. 117-130.

9. Le Hô A.-S., Duhamel C., Daher C., Bellot-Gurlet L., Paris C., Regert M., Sablier M., André G., Desroches J.-P., Dumas P., 2013, Alteration of Asian lacquer: in-depth insight using a physico-chemical multiscale approach, *Analyst*, 138, p. 5685-5696.

10. Kumanotani J., 1995, Urushi (oriental lacquer) – a natural aesthetic durable and future promising coating, *Progress in Organic Coatings*, 26, p. 163-195.

11. Le Hô A.-S., Regert M., Marescot O., Duhamel C., Langlois J., Miyakoshi T., Genty C., Sablier M., 2012, Molecular criteria for discriminating museum Asian lacquerware from different vegetal origins by pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 710, p. 9-16.

12. Kamiya Y., Lu R., Kumamoto T., Honda T., Miyakoshi T., 2006, Deterioration of surface structure of lacquer films due to ultraviolet irradiation. *Surface Interface Analysis*, 38, p. 1311-1315.

13. Keneghan B., 2011, Developing a methodology for the artificial ageing of urushi and a preliminary examination of urushi-based conservation options, *in* Rivers S., Faulkner R., Pretzel B., (eds.), *East Asian Lacquer*, Archetype publications Ltd, in association with the Victoria and Albert Museum, London, p. 51-59.

14. Kumanotani J., 1998, Enzyme catalyzed durable and authentic oriental lacquer: a natural microgel-printable coating by polysaccharide-glycoprotein-phenolic lipid complexes, *Progress in Organic Coatings*, 34, p. 135-146.

15. Hong J.-W., Park M.-Y, Kim H.-K., Choi J.-O., 2000, UV-degradation chemistry of Oriental lacquer coating containing hindered amine light stabilizer, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 21, 1, p. 61-64.

16. Jin C., Sano C., Jumanotani J., 2000, A study on the deterioration of urushi (Oriental lacquer) by micro FT-IR ATR spectroscopy – strategies for the judgement of urushi in Ancient cultural properties. *in* Kühlenthal M. ed., *East Asian and European Lacquer Techniques*, Bayerischen Landesamt für Denkmalpflege, Munich, p. 149-160.

17. Desroches J.-P., André G., (ed.), 2007, *Mongolie, les Xiognu de l'Arkangaï*, Mission archéologique française en Mongolie (MAFM), Oulan-Bator, 93 p.

Remerciements

Les auteurs remercient les musées associés à ce travail pour leur confiance. De nombreuses personnes ont nourri ce projet, qu'elles en soient toutes remerciées. Merci également à Jean-Jacques Ezrati (C2RMF) pour son aide en microtopographie. Les essais de vieillissement artificiel ont été réalisés au Centre de recherche sur la conservation des collections (CRCC). Merci à son directeur, Bertrand Lavédrine, ainsi qu'à Martine Gillet et Chantal Garnier pour leur assistance et leurs suggestions. Le synchrotron SOLEIL est remercié pour l'allocation de temps de faisceau sur la ligne SMIS (projet 20090527). Merci à Ibraheem Youssef pour son accompagnement pendant les analyses sur SMIS. Enfin, merci à Martine Rey, laqueuse plasticienne, pour son aide à la préparation de fac-similés, sa générosité et sa quête poétique.

Datation radiocarbone des alliages ferreux anciens

Radiocarbon dating of ancient iron alloys

Stéphanie Leroy[1], Emmanuelle Delque-Kolic[2], Jean-Pascal Dumoulin[2], Christophe Moreau[2], Philippe Dillmann[1]

1. Laboratoire Archéomatériaux et prévision de l'altération (LAPA), IRAMAT LMC UMR 5060 CNRS, et SIS2M UMR 3299 CEA / CNRS, CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette
2. Laboratoire de mesure du carbone 14 (LMC14), UMS 2572 CNRS, CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette

Responsable du projet : Philippe Dillmann, philippe.dillmann@cea.fr
Projet sélectionné par le PNRCC en 2010

Résumé

La datation des objets ferreux archéologiques est une donnée incontournable pour traiter les problématiques fondamentales pour l'histoire de la sidérurgie, des techniques et des sociétés anciennes. Néanmoins, les objets ne sont pas toujours trouvés dans des contextes datant. Une datation de l'artefact lui-même peut alors s'avérer très intéressante. Puisque le charbon de bois était utilisé pour réduire le minerai en métal et qu'une partie du carbone qu'il contient passe dans le métal lors de cette opération, il est envisageable, en utilisant les techniques de spectrométrie de masse par accélérateur, de dater de manière absolue ces objets. Ainsi, ce projet a permis des avancées méthodologiques importantes pour atteindre une datation radiocarbone fiable des matériaux ferreux archéologiques. Nous avons développé une stratégie spécifique de prélèvement sur l'alliage ferreux et testé l'ensemble des outils et paramètres que nous avons choisi d'appliquer à la fois pour les techniques d'extraction et de combustion. L'ensemble du protocole opératoire a été validé grâce à la datation radiocarbone d'objets bien situés chronologiquement. De manière complémentaire, nous avons pu lever le doute sur une éventuelle contamination apportée par le carbone géologique des minerais carbonatés ($FeCO_3$). Par ces résultats, ce programme de recherche dote la communauté française d'une compétence nouvelle.

Mots clés : datation radiocarbone, acier, extraction

Abstract

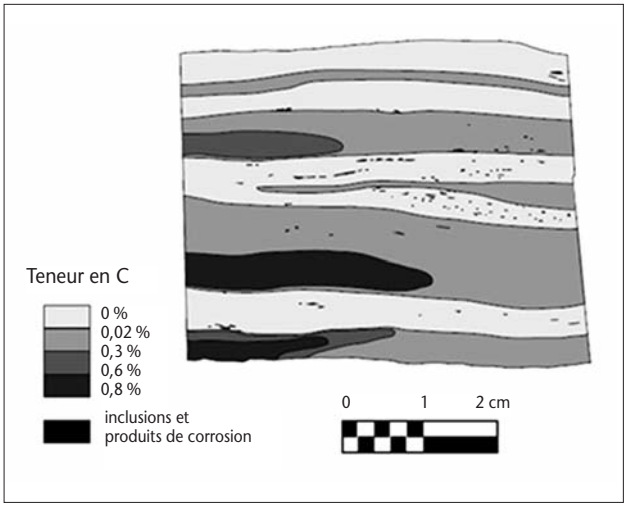
The dating of archaeological iron objects is crucial to address issues fundamental for the history of techniques and ancient societies. However, objects are not always discovered in dating environments. A dating of the artefact itself can therefore be very interesting. Because charcoal was used to reduce the ore into metal, part of the carbon it contains is entrapped in the metal during the smelting. Thus, it is possible using the techniques of accelerator mass spectrometry to propose an absolute dating of the objects. This project has enabled the development of advanced methodologies to achieve reliable radiocarbon dating of archaeological ferrous materials. We developed a specific strategy for sampling the ferrous alloy and we tested a set of tools and settings that we chose to apply both for the carbon extraction and the combustion. The entire test procedure has been validated through radiocarbon dating of well known objects. In a complementary manner, we raised the question of a possible contamination introduced by the geological carbon from carbonated ores ($FeCO_3$). This research program equips the French community of a new skill.

Keywords: *radiocarbon dating, steel, extraction*

Introduction

Les métaux ferreux peuvent être datés de manière indirecte et archéologique dans certains contextes (datation d'éléments ou de stratigraphies associés). Cependant, dans un nombre de cas non négligeable, les objets métalliques sont trouvés sans lien évident avec un quelconque élément datant, ou dans des contextes pour lesquels la chronologie est sujette à caution. Il est alors d'un intérêt crucial de trouver des méthodes physico-chimiques permettant de préciser cette datation. Dès l'âge du fer, la réduction du minerai (oxydes et oxyhydroxydes, carbonates de fer) se déroule dans un bas fourneau au-dessous de la température de fusion du métal (1 535 °C). Il s'agit du procédé direct. Il nécessite la présence de composés réducteurs, notamment le carbone (C) et le monoxyde de carbone (CO), fournis par le charbon de bois, le coke (carbone géologique) et le calcaire, exclusivement utilisé au moins jusqu'au Moyen Âge. Pendant cette opération, à température élevée (au-dessus de 1 350 °C quel que soit le procédé), une partie du carbone du charbon de bois diffuse dans le métal et se retrouve incorporé dans le métal sous forme de cémentite (Fe_3C). En raison de l'hétérogénéité des conditions thermodynamiques qui règnent dans le fourneau, la distribution en carbone est hétérogène dans le produit de la réduction. Les teneurs peuvent varier, sur des distances millimétriques, de celles d'un fer doux (< 0,05 % C), à celles des aciers très carburés (0,8 à 2 % C), voire, localement, de la fonte (> 2 %). Dans la mesure où le charbon était habituellement produit à partir du bois fraîchement coupé [1], il semble possible de dater les matériaux ferreux par la mesure isotopique du carbone de la matrice métallique grâce à la spectrométrie de masse par accélérateur (SMA) [2].

L'idée de dater ces alliages par radiocarbone a été émise dès les années soixante. Néanmoins, notons qu'une centaine d'objets en fer tout au plus ont été datés par cette méthode [3 à 5], ce qui est relativement peu. Dans tous ces travaux, les échantillons sont considérés de manière macroscopique. Ils sont nettoyés chimiquement à l'acide nitrique ou mécaniquement par abrasion avant d'être coupés ou broyés [6 à 8]. Ces études ont montré que les résultats de datation, avec cette approche macroscopique, n'étaient pas toujours fiables, soulignant leurs limites, l'une des principales étant liée à la très faible teneur moyenne en carbone des fers et des aciers anciens (souvent < 0,5 %). En effet, nous avons vu que la distribution de cet élément dans les aciers issus du procédé direct est très hétérogène, et les teneurs en carbone les plus élevées sont très localisées dans la matrice métallique (figure 1). À cela peuvent s'ajouter les sources éventuelles de pollution directement liées à la chaîne de production du fer (utilisation d'autres sources de carbone dans les opérations de post-réduction telles que la forge ou la cémentation, recyclage). L'usage de carbonates ($CaCO_3$) comme ajouts éventuels dans le fourneau et de la sidérite ($FeCO_3$) comme minerai a également été souvent mentionné comme sources de pollution potentielles. Ce cas de contamination n'a pour autant jamais été prouvé. Enfin, toutes les procédures de préparation appliquées jusqu'ici macroscopiquement ne permettent pas de s'affranchir des phénomènes de pollution directement liés aux produits de corrosion du fer, très poreux, qui peuvent intégrer du carbone exogène (calcite) [4, 7, 12]. Les limites que nous venons de citer sont nombreuses et soulignent ainsi la difficulté d'atteindre une date fiable pour ce type de matériau, et la nécessité de mettre au point une méthodologie analytique adaptée. C'était l'objectif de ce projet, mené en collaboration avec le Laboratoire Archéomatériaux et prévision de l'altération (LAPA) et le Laboratoire de mesure du carbone 14 (LMC14) qui nous a permis de lever les interrogations qui persistaient encore sur la potentialité de la méthode radiocarbone appliquée aux objets ferreux anciens.



▲ **Figure 1.** Distribution hétérogène du carbone dans un acier du procédé direct. Exemple d'une attache de statue provenant de la façade de la cathédrale de Rouen [9].

Protocole opératoire

Très peu d'études sur la datation d'objets ferreux archéologiques ont été mises en œuvre dans un contexte historique et archéologique bien balisé et avec des connaissances précises de la chaîne opératoire potentielle. Il nous a semblé indispensable, avant toute analyse radiocarbone d'un objet ferreux, de procéder à une étude complète de sa structure métallographique suivant les méthodes couramment appliquées dans les laboratoires d'archéométrie.

Préparation de l'échantillon et prélèvement

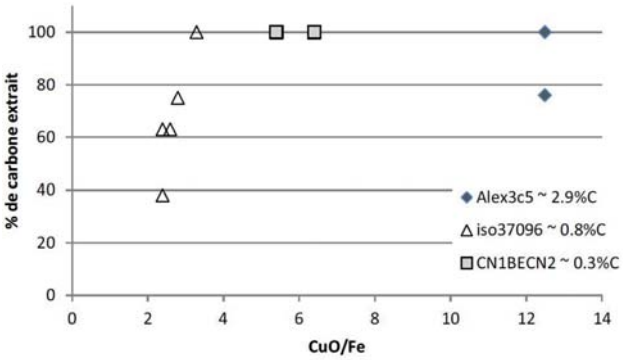
La principale particularité de notre approche consiste à réaliser une coupe transversale de l'objet pour exposer à la fois la matrice métallique et ses hétérogénéités (teneur en carbone, particules de seconde phase). Cette étape permet dans un premier temps de réaliser une étude inclusionnaire et dans un second temps de repérer les zones les plus carburées. En effet, le métal des objets issus du procédé direct contient un grand nombre d'impuretés piégées sous la forme d'inclusions de scories formées par les composés non réduits

provenant du système de réduction : minerai, cendres de charbon de bois, parois du fourneau, ajouts éventuels. Ces dernières années, l'équipe du LAPA a montré que ces inclusions contiennent des informations cruciales sur la facture de l'objet [10] et [11]. Les caractériser d'un point de vue chimique permet en effet de distinguer un atelier et ses pratiques, et donc de caractériser en partie les techniques de fabrication de l'objet étudié, en particulier son procédé de fabrication [10]. Nous proposons donc, avant toute mesure radiocarbone, d'appliquer cette approche d'analyse inclusionnaire pour déterminer le procédé de fabrication du métal si besoin (direct ou plus tardif) et de détecter les cas de recyclage de métal plus ancien et les ajouts éventuellement utilisés pendant l'opération de réduction. La démarche consiste ensuite à attaquer chimiquement les sections au réactif Nital 4 % (HNO_3) pour permettre l'étude métallographique. Par la même occasion, cette attaque à l'acide nitrique assure le nettoyage de la surface exposée en décapant la couche externe, éliminant ainsi toute source de pollution carbonée éventuellement apportée par la coupe de l'objet ou le polissage. Cette approche permet de directement sélectionner, sur les coupes métallographiques transversales, les zones les plus carburées et de les prélever localement en utilisant des forets de diamètre millimétrique (Ø 2 mm, Ø 3,5 mm, Ø 4 mm). Nous avons utilisé trois types de foret : foret en céramique, non aciéré, et foret en acier avec un revêtement TiN (nitrure de titane) ou CoB (cobalt-bore), afin d'éviter toute pollution en carbone. Avec cette approche, nous avons pu travailler sur des teneurs en carbone locales significativement plus importantes que la teneur moyenne de l'objet étudié. Prélever au sein de la matrice garantit également l'élimination de la rouille et des contaminations du terrain dans lequel a séjourné l'échantillon. Enfin, cette étape a l'avantage de restituer la manufacture de l'objet en révélant les lignes de soudure ainsi que les parties éventuellement constituées de matériaux d'origines différentes. (Pour le détail des paramètres et conditions expérimentales appliqués au cours de ces différentes étapes, cf. [13].)

Ainsi, ce n'est qu'à la suite de ces analyses inclusionnaire et métallographique que les zones les plus pertinentes pour le prélèvement seront déterminées afin de réaliser la mesure radiocarbone. Toute datation sans cette étude préalable s'avérera des plus hasardeuses.

Extraction du carbone par combustion

Le carbone présent dans l'échantillon métallique prélevé est extrait par combustion. Entre 50 et 300 mg de métal sont scellés dans un tube en quartz avec un excès d'oxyde de cuivre (CuO) en grains jouant le rôle d'oxydant et un fil d'argent (Ag) qui sert à piéger des éléments tels que les halogènes susceptibles d'empoisonner la réaction suivante de graphitisation (transformation du CO_2 en graphite pur). Le CuO et l'Ag sont préalablement débarrassés de toute trace de carbone en étant placés sous flux d'oxygène, pendant 4 heures à 815 °C avant utilisation. Le tube contenant l'échantillon est porté à 850 °C pendant 5 heures et le CO_2 produit est collecté dans une ampoule en verre après avoir été déshydraté sur un piège carboglace/alcool à – 80 °C. L'efficacité de l'extraction du carbone en fonction de l'excès d'oxygène fourni par le CuO dans le tube a été testée sur des aciers et des échantillons de fonte (de 0,2 % à 3 % C). En effet, certains prélèvements étant pauvres en carbone ou de faible masse, il est indispensable que l'étape de combustion permette d'extraire le plus complètement possible le carbone présent dans l'échantillon. Les résultats ont montré que l'extraction du carbone était complète lorsque la combustion des échantillons est réalisée avec un excès d'oxygène tel que CuO/Fe = 5 (figure 2) [7, 13].



▲ **Figure 2.** Pourcentage de carbone extrait en fonction de la valeur du rapport oxyde de cuivre / fer (CuO/Fe) pour des échantillons faiblement (0,3 %) à fortement (2,9 %) aciérés.

Finalement, les échantillons de CO_2 sont réduits en graphite et mesurés par SMA au LMC14 [14]. Les dates radiocarbones obtenues sont transformées en âges calendaires grâce au logiciel Oxcal 4.1 [15] qui utilise la courbe de calibration IntCal 09 [16].

Principaux résultats : validation sur des objets d'âge connu

Afin de valider l'ensemble de notre protocole expérimental, des objets archéologiques bien situés chronologiquement ont été préparés et mesurés dans les conditions préalablement décrites. Nous avons sélectionné trois échantillons de référence à teneurs en carbone variables (de 0,1 à 2 %) (tableau 1) : un clou de charpente du site archéologique de Castel-Minier (Ariège) [17], une barre des Saintes-Maries-de-la-Mer [18] et des fers provenant du triforium de la cathédrale de Bourges [19]. Plusieurs prélèvements ont été réalisés pour le clou (iso37096) et la barre (SM2.1/1). Après avoir vérifié que l'ensemble des mesures associées à chacun de ces objets était statistiquement cohérent en tant que groupe datant un même événement (test du χ^2), nous avons combiné les résultats afin d'obtenir une densité d'âge par objet [13]. Le tableau 2 rassemble les données relatives à la masse de carbone extraite, les valeurs du $\delta^{13}C$ (facteur de correction qui tient compte des effets de fractionnement isotopique), les âges calibrés et les âges combinés pour l'ensemble des échantillons.

Site	Nom de l'échantillon	Description	Âge archéologique
Saintes-Maries-de-la Mer (Bouches-du-Rhône, France)	SM2.1/1	lingot	fin Ier s. BC.– Ier s.AD
Castel-Minier (Ariège, France)	iso37096	clou de charpente	1500 AD–1580 AD
Cathédrale de Bourges (Cher, France)	BOU CH 5S95	chaînons du triforium	1195 AD– 1214 AD
	BOU CH 2N33		
	BOU CH 5N10W		
	BOU CH 6N1		
	BOU CH 4N15		
	BOU CH 4N13E		

▲ **Tableau 1.** Liste des échantillons de référence sélectionnés pour tester le protocole expérimental mis en place.

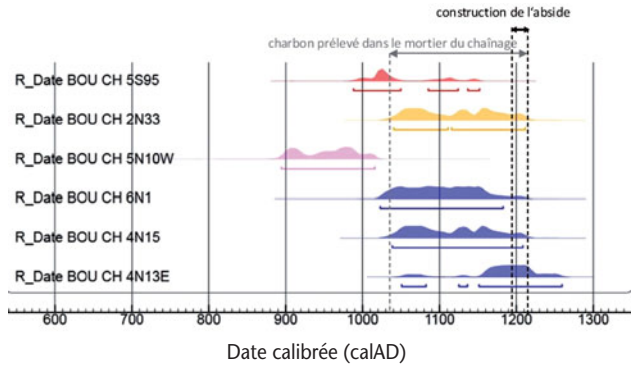
Échantillon	Code Lab. SacA	%C	Masse de carbone extraite (mg)	$\delta^{13}C$ (‰)	Âge radiocarbone BP	Âge calibré	Âge archéologique
SM2.1.1–0	19725	0,7–0,8	1,2	–27,3	1961 ± 25	43 BC – 22 AD*	fin Ier s. BC.– Ier s. AD
SM2.1.1–a	26489		1,15	–26,2	2051 ± 23		
SM2.1.1–b	26490		0,79	–25,6	1997 ± 24		
SM2.1.1–c	26491		1,4	–26,9	2006 ± 21		
SM2.1.1–d	26492		1,03	–30	2042 ± 24		
SM2.1.1–f	26494		1,27	–30,9	1993 ± 24		
SM2.1.1–g	26495		1,28	–23	2006 ± 25		
SM2.1.1–h	26496		0,89	–31	1969 ± 23		
SM2.1.1–i	26497		1,07	–25,2	1995 ± 24		
SM2.1.1–j	26498		1,42	–23,9	2001 ± 27		
SM2.1.1–k	26499		1,46	–24,8	2011 ± 28		
SM2.1.1–l	26500		0,84	–21,8	2080 ± 27		
iso37096–i 1	23176	0,8	0,56	–14.9	391 ± 20	1456–1512 AD**	1500–1580 AD
iso37096–i 3	23178		1	–24.7	356 ± 25		
iso37096–i 4	23179		0,98	–26.0	381 ± 20		
iso37096–i 5	23180		0,84	–24.9	365 ± 20		
iso37096–i 7	23182		1,32	–24.4	359 ± 25		
iso37096–i 10	23185	<0,05	0,24	–4.2	365 ± 20		
BOU CH 5S95	24855	0,2–0,3	1,08	–20.8	995 ± 25	1015–1155 AD	1195– 1214 AD
BOU CH 2N33	24856		0,92	–27.9	900 ± 30	1046–1220 AD	
BOU CH 5N10W	24857	0,4–0,8	0,39	–21.8	1085 ± 30	895–1020 AD	
BOU CH 6N1	24859	0–0,4	0,2	–28.3	930 ± 35	1027–1179 AD	
BOU CH 4N15	24860	0,2–0,3	0,49	–26.2	905 ± 30	1042–1218 AD	
BOU CH 4N13E	24861		0,52	–23.1	855 ± 30	1161–1260 AD	

*Résultats issus de la combinaison statistique des 12 mesures obtenues sur SM2.1/1.

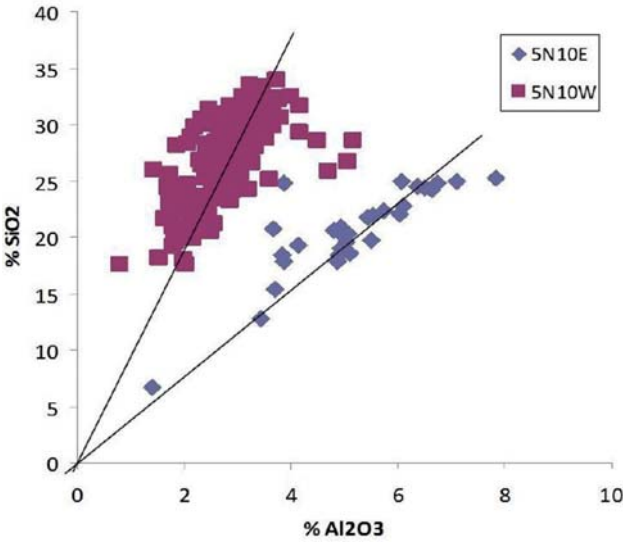
**Résultats issus de la combinaison statistique des 6 mesures obtenues sur iso37096.

▲ **Tableau 2.** Résultats des datations réalisées au Laboratoire de mesure du carbone 14 (LMC14), sur les échantillons bien situés chronologiquement.

Pour chacun des deux objets iso37096 (clou) et SM2.1/1 (barre), les dates archéologiques et radiocarbones se recoupent. Aucune contamination n'a donc été apportée par les étapes de préparation et de combustion. Quant aux âges obtenus sur les chaînons de la cathédrale de Bourges (figure 3), ils sont contemporains et s'étalent sur une période allant de 1015 calAD (date calibrée) à 1260 calAD, à l'exception de l'échantillon BOU CH N10W qui est significativement plus ancien (de 895 à 1020 calAD) (en gris dans le tableau 2). Si l'on exclut dans un premier temps ce dernier échantillon, trois dates recoupent la fourchette chronologique de la construction de l'abside, tandis que deux dates sont un peu plus anciennes, de 15 ans (pour l'échantillon CH 6N1) à 40 ans (pour l'échantillon CH 5S95). Ce décalage de quelques dizaines d'années vers des dates plus anciennes peut être expliqué par un effet « vieux bois ». Cette interprétation paraît d'autant plus acceptable qu'elle est confirmée par la datation obtenue sur un charbon prélevé dans le mortier du chaînage (daté de 1033 à 1212 calAD), contemporaine des âges mesurés pour les chaînons [19]. Les murs n'étant pas construits avant 1195, le mortier n'était donc pas encore posé à cette date. Enfin, concernant l'échantillon BOU CH N10W, plus ancien, il fait partie des cas de recyclage mis en évidence d'une part, par la présence d'une ligne de soudure dans l'échantillon et, d'autre part, par l'analyse chimique des inclusions montrant une origine différente pour chacune des deux parties séparées par la soudure (figure 4). La date obtenue reste donc tout à fait compatible avec l'utilisation d'un fer d'une époque plus ancienne.



▲ **Figure 3.** Âge mesuré sur les chaînons du chaînage du triforium de la cathédrale de Bourges. La couleur est relative à la provenance de l'échantillon.



▲ **Figure 4.** Composition des inclusions dans les deux parties de l'échantillon BOU CH N10W (chaînon du triforium de la cathédrale de Bourges). Mise en évidence de deux rapports chimiques distincts caractérisant les cas de recyclage [19].

▼ **Tableau 3.** Résultats des activités mesurées au Laboratoire de mesure du carbone 14 (LMC14) sur la fonte GL03-24 du site de Glinet (Seine-Maritime) et sur la loupe expérimentale (RED2) issue de la réduction avec de la sidérite non grillée et du charbon de bois de moins de 10 ans.

Échantillon	Code Lab.	Masse de carbone extraite (mg)	$\delta^{13}C$ (‰)	Âge radiocarbone BP	Âge calibré
GL03-24-1	26699	0,85	-30,3	394 ± 29	1440-1626 AD
GL03-24-2	26700	0,48	-27	367 ± 28	1449-1633 AD
GL03-24-3	26701	0,67	-29,4	298 ± 29	1490-1655 AD
GL03-24-4	26702	0,76	-26,3	324 ± 28	1481-1644 AD
GL03-24-5	26703	0,54	-18,1	324 ± 34	1474-1645 AD
RED2-2	28465	0,36	-17,8	postérieur à 2003	
RED2-3	28466	Pas suffisamment de carbone pour être mesuré			
RED2-4	28979	0,23	-26,3	postérieur à 2004	

En révélant une cohérence avec les âges archéologiques déterminés par d'autres approches, les résultats de datation démontrent ici la robustesse de notre approche méthodologique. À travers ces exemples, nous montrons également qu'il est indispensable que la datation radiocarbone d'alliages ferreux soit combinée à une démarche intégrant une étude complète de la structure métallographique de l'objet (détermination des hétérogénéités de distribution du carbone) et une analyse des inclusions (identification de recyclages d'aciers anciens) telle qu'elle est développée au LAPA, afin de déterminer les hétérogénéités de distribution du carbone et d'obtenir des éléments d'information sur la façon dont l'objet a été réalisé (origine, recyclage, cémentation, etc.). Ce n'est qu'en appliquant ce protocole qu'il sera possible d'atteindre des résultats de datation fiables.

Le cas des aciers produits à partir de minerai de fer carbonaté

Dans certaines régions, l'usage d'un minerai de fer carbonaté (sidérite $FeCO_3$), contenant donc du carbone d'âge géologique, est possible. Plusieurs auteurs ont évoqué la possibilité d'un vieillissement de l'acier produit par ce carbone géologique [1, 4, 8]. Pourtant, la température de dissociation thermique des carbonates de fer étant de 520 °C, le carbone géologique des carbonates serait éliminé très rapidement sous forme de CO_2 sans participer au processus de réduction du métal qui a lieu à température plus élevée et plus tardivement dans le fourneau. Nous avons néanmoins trouvé crucial de vérifier ce point en réalisant la datation :

- d'une fonte archéologique (GL03-24) provenant d'un site de réduction ayant utilisé des minerais carbonatés et des ajouts de chaux ; il s'agit du site de Glinet (Seine-Maritime) dont les fouilles archéologiques ont livré de grandes quantités de fonte de la fin du XV^e^ siècle [20] ;
- du métal issu d'une réduction expérimentale que nous avons réalisée dans un bas fourneau en utilisant du minerai carbonaté et du charbon de bois jeune de dix années.

Le tableau 3 présente les données relatives à chaque mesure réalisée pour les différents prélèvements. Les dates obtenues pour GL03-24 sont homogènes entre elles et contemporaines des phases d'activité du site de Glinet. Les dates concernant le métal de la loupe expérimentale produite en utilisant du minerai carbonaté sont, pour leur part, modernes et correspondent à ces dix dernières années, c'est-à-dire à l'âge du bois

utilisé pour la réduction. Dans ces deux cas, les datations sont donc cohérentes avec les âges attendus, ce qui nous permet d'exclure un effet de vieillissement de l'échantillon par du carbone géologique lors de la réduction de minerai carbonaté.

Conclusion

Ce projet a permis de mettre au point un cadre analytique rigoureux pour la datation radiocarbone des alliages ferreux. Nous avons montré qu'un examen métallographique et une analyse inclusionnaire des objets à dater sont indispensables pour déterminer les zones de prélèvement les plus pertinentes pour l'analyse par carbone 14 et pour établir la fiabilité des résultats de datation. Les outils et paramètres que nous avons choisi d'appliquer, à la fois pour le prélèvement et l'extraction du carbone par combustion, ont été testés afin de valider l'ensemble du protocole opératoire. La datation radiocarbone d'objets bien situés chronologiquement a permis de vérifier de façon statistique la fiabilité des résultats radiocarbones ainsi obtenus. De plus, il a été possible de montrer que l'éventuel vieillissement par du carbone géologique dans le cas d'une réduction réalisée avec un minerai carbonaté est très peu probable. L'application de cette méthode et le croisement de ses résultats avec les données de l'archéologie ouvrent, ainsi, des perspectives inédites pour les études archéologiques et historiques. ▼

Bibliographie

1. Forbes R. J., 1964, *Studies in Ancient Technology 9*, Leiden, E. J. Brill, 295 p.

2. Cook A.C., *et al.*, 2003, AMS Radiocarbon Dating of Rusty Iron, *Journal of Archaeological Science*, 30, 1, p. 95-101.

3. Van der Merwe N.J., Stuiver M., 1968, Dating Iron by the Carbon-14 Method, *Current Anthropology*, 9, 1, p. 48-53.

4. Cresswell R.G., 1992, Radiocarbon dating of iron artefacts, *Radiocarbon*, 34, 3, p. 898-905.

5. Beukens R.P., Pavlish L.A., Wilson G.C., Farquhar R.M., 1999, *Metals in Antiquity*, Young S.M.M., Pollard A.M., Budd P., Ixer R.A. (eds.), BAR International Series 792, Archaeopress, Oxford, 297 p.

6. Cook A. C., Southon, J. R., Wadsworth J., 2003, Using radiocarbon dating to establish the age of iron-based artifacts, *Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, 55, p. 15-22.

7. Hüls C.M., *et al.*, 2004, AMS radiocarbon dating of iron artefacts, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 223-224, p. 709-715.

8. Oinonen M., *et al.*, 2009, Radiocarbon dating of iron: a northern contribution, *Radiocarbon*, 51, 2, p. 873-881.

9. L'Héritier M., 2007, L'utilisation du fer dans l'architecture gothique. Les cas de Troyes et de Rouen, Thèse d'archéologie de l'université Paris 1 Panthéon-Sorbonne, Paris, 5 vol., 1 285 p.

10. Dillmann P., L'Héritier M., 2007, Slag inclusion analyses for studying ferrous alloys employed in French medieval buildings: supply of materials and diffusion of smelting processes, *Journal of Archaeological Science*, 34, 11, p. 1810-1823.

11. Leroy S., Cohen S.-X., Verna C., Gratuze B., Téreygeol F., Fluzin P., Bertrand L., Dillmann P., 2012, The medieval iron market in Ariège (France). Multidisciplinary analytical approach and multivariate analyses, *Journal of Archaeological Science*, 39, p. 1080-1093.

12. Scharf A., *et al.*, 2005, Radiocarbon dating of iron artefacts at the Erlangen AMS-facility, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 240, 1-2, p. 478-482.

13. Leroy S., Delque-Kolic E., L'Héritier M., Dumoulin J.-P., Dillmann P., Iron radiocarbon dating enlightens the master building strategy of Gothic cathedrals, *Proceedings of the National Academy of Sciences,* en préparation.

14. Cottereau E., Arnold M., Moreau C., Baqué D., Bavay D., Caffy I., Comby C., Dumoulin J.-P., Hain S., Perron M., Salomon J., Setti V., 2007, Artemis, the New 14C AMS at LMC14 in Saclay, France, *Radiocarbon*, 49, 2, p. 291-299.

15. Bronk Ramsey C., 2009, Bayesian analysis of radiocarbon dates, *Radiocarbon*, 51, 1, p. 337-360.

16. Reimer P. J., *et al.*, 2009, IntCal09 and Marine09 radiocarbon age calibration curves, 0-50,000 years cal BP, *Radiocarbon*, 51, 4, p. 1111-1150.

17. Téreygeol F., (dir), 2009, Le Castel-Minier (Aulus-les-Bains). Rapport intermédiaire, tapuscrit, SRA Midi-Pyrénées, 91 p.

18. Pagès G., Dillmann P., Fluzin P., Long L., 2011, A study of the roman half-products of Saintes-Maries-de-la-Mer (Bouches-du-Rhône, France). A proposal for a comprehensive metallographic approach, *Journal of Archaeological Science*, 38, p. 1234-1252.

19. L'Héritier M., Leroy S., Gratuze B., sous presse, Characterisation of slag inclusion in iron objects, *in* Dussubieux L., Golitko M., Gratuze B., (eds.), *Recent Advances in Laser Ablation ICP-MS for Archaeology*, Springer.

20. Desaulty A.-M., 2008, *Apport des analyses chimiques multi technique à la compréhension du comportement des éléments traces dans les filières sidérurgiques anciennes. Application aux études de provenance et à la distinction des procédés. Le cas du Pays de Bray normand*, UTBM, Belfort, 300 p.

Remerciements

Nous tenons à remercier le ministère de la Culture et de la Communication pour le soutien financier apporté à ce projet. Nous remercions également les archéologues qui nous ont confié les échantillons : M. L'Héritier, F. Téreygeol, G. Pagès et D. Arribet Deroin. Remerciements à l'ensemble des membres du LMC14 qui ont participé à ce projet, notamment S. Hain. Enfin, merci à C. Colliou (ARKEMINE), J.-C. Méaudre (UMR 5060 IRAMAT), Cl. L'Hyver et S. Pellequer pour la réalisation des réductions expérimentales, ainsi qu'à C. Oberlin (UMR 5138 CDRC Lyon) pour les mesures radiocarbones réalisées à Lyon.

Chambre d'interactions matériaux-environnement (CIME)

Environment-material interaction chamber (CIME)

Anne Chabas[1], Noel Grand[1], Pascal Zapf[1], Romain Berardo[1],Maroussia Duranton[1], Mandana Saheb[1], Cécile Gaimoz[1], Régine Durand-Jolibois[1], Agnès Lattuati-Derieux[2], Anne-Laurence Dupont[2], Bertrand Lavédrine[2], Jean-Jacques Correia[3]

1. Laboratoire interuniversitaire des systèmes atmosphériques (LISA), UMR 7583 Université Paris-Est Créteil / Université Paris-Diderot / CNRS, 61 avenue du Général-de-Gaulle, 94010 Créteil
2. Centre de recherche sur la conservation des collections (CRCC), USR 3224 CNRS / MNHN / MCC, 36 rue Geoffroy-Saint-Hilaire, 75005 Paris
3. Laboratoire Atmosphères, milieux, observations spatiales (LATMOS), UMR 8190 CNRS / Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines / Université Pierre-et-Marie-Curie

Responsable du projet : Anne Chabas, anne.chabas@lisa.u-pec.fr
Projet sélectionné par le PNRCC en 2010

Résumé

La compréhension des mécanismes d'altération des matériaux du patrimoine repose sur l'acquisition de connaissances issues d'expérimentations in situ et en laboratoire. Cependant, la simulation en laboratoire de conditions environnementales réelles est une tâche complexe qui nécessite de reproduire des conditions réalistes de dépôt.

L'objectif de CIME est de mettre en œuvre une chambre environnementale d'altération des matériaux du patrimoine. Son originalité est de développer un système évolutif et modulable permettant de simuler des altérations dans des contextes climatiques et environnementaux variés, ayant la capacité d'intégrer les paramètres climatiques (température, humidité relative, rayonnement) et les polluants gazeux (SO_2, NO_2, O_3, CO_2, COV) et particulaires. Une fois validé, CIME sera mise à la disposition de la communauté scientifique nationale et européenne.

Mots clés : altération, matériaux, simulation, gaz, particules

Abstract

The understanding of weathering mechanisms of the cultural heritage materials is based on the acquisition of knowledge from in situ and laboratory experiments. However, the simulation in laboratory of real environmental conditions is a very complex task which requires to reproduce realistic conditions of atmospheric deposit.

The objective of CIME project is to develop an environmental chamber to simulate ageing of cultural heritage materials. Its originality is to build and validate a scalable and modular system for simulating varied climatic and environmental contexts, with the ability to integrate the climatic parameters (temperature, relative humidity, radiation), gaseous pollutants (SO_2, NO_2, O_3, CO_2, VOC) and particulate matter. Once validated, CIME will be available to the national and European scientific community.

Keywords: *weathering, materials, simulation, gas, particles*

Contexte

Dès leur mise en œuvre, les matériaux du patrimoine sont assujettis à des processus physico-chimiques de vieillissement dus à leurs interactions avec des agents agressifs tels que les polluants primaires (dioxyde de soufre, SO_2 ; dioxyde d'azote, NO_2), secondaires (ozone, O_3) ou volatils (COV) et les aérosols de sources diverses (naturelles ou anthropiques). Les synthèses proposées par [1 à 5] s'accordent sur le fait que ces gaz engendrent des dépôts acides par voie sèche. Ces dépôts entrainent des dissolutions préférentielles des matériaux minéraux et la croissance de produits néoformés (néocristallisations salines) qui coalescent et peuvent développer des encroûtements (carbonate, sulfate, nitrate, acétate, formate) selon le gaz précurseur (CO_2, SO_2, NO_2, COV). L'ozone est particulièrement impliqué dans les processus d'oxydation de matériaux organiques. Les aérosols peuvent catalyser des réactions de sulfatation [6], servir de noyau de condensation [7] ou noircir les surfaces [8 à 12] minérales ou organiques. Bien entendu, les paramètres climatiques tels que le rayonnement global, la température et l'humidité ont été clairement identifiés depuis longtemps comme des agents responsables des altérations thermiques ou photochimiques qui augmentent grandement les cinétiques d'altération.

Pour appréhender l'influence de facteurs climatiques et environnementaux impliqués dans le vieillissement prématuré de certains matériaux, les chambres d'altération sont des outils adaptés. Elles apportent la possibilité de faire varier un facteur, ou plusieurs en synergie pour tenter de recréer plus fidèlement une chimie environnementale complexe. Elles permettent d'identifier les différents mécanismes d'altération, leur succession dans le temps, d'alimenter des modèles physico-chimiques capables d'intégrer les transformations multiphasiques touchant la surface et la subsurface des matériaux ou des altérations chimiques complexes dans la masse pour les matériaux organiques poreux.

Les chambres expérimentales d'altération et leurs limites

L'idée des chambres d'altération n'est pas nouvelle et les laboratoires travaillant sur la durabilité des matériaux disposent habituellement de ce moyen instrumental. Les chambres à polluants primaires se sont beaucoup développées depuis les années 1970. Mais les concentrations appliquées pouvaient être jusqu'à 2 500 fois plus fortes que dans l'air ambiant [13]. Elles ont alors été critiquées comme n'étant pas représentatives de la réalité. De nouvelles chambres ont vu le jour [14, 15], qui proposent des simulations plus réalistes tout en restant limitées à deux polluants au plus.

Avec la diversification des sources de pollution, les COV sont apparus et la constatation de leur action néfaste, notamment en environnement intérieur, a suscité l'intérêt des responsables de collections. Des chambres à COV ont alors été construites [16, 17] sans que l'on réussisse toutefois à contourner la difficulté d'assurer un suivi, tant dans l'injection que dans le contrôle des concentrations, étant donné le caractère volatil de ces composés et les équilibres d'absorption/désorption de certains matériaux.

En termes de bilan, ces différents dispositifs sont réducteurs pour deux raisons principales : d'une part, la simulation de conditions multifactorielles n'est pas accessible ; d'autre part, aucune de ces chambres n'est capable de reproduire les dépôts particulaires. Dans les recherches atmosphériques, des chambres à particules ont certes été construites. Cependant, elles utilisent des proxys de particules (billes de latex, particules d'encre…), éloignés des particules réelles, et la finalité vise à paramétrer des modèles physiques de dépôts atmosphériques [18, 19] et non à comprendre les processus d'altération des matériaux du patrimoine.

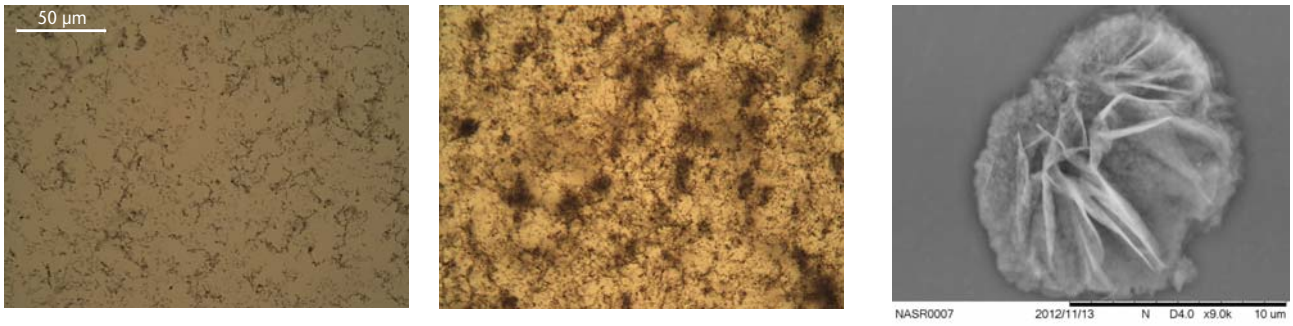
CIME, une chambre d'altération nouvelle génération

Le projet CIME (chambre d'interactions matériaux-environnement) vise à rassembler les atouts et les fonctionnalités des dispositifs décrits ci-dessus en un seul appareil modulable à façon. Son objectif est de développer une chambre expérimentale à vocation nationale capable de reproduire le plus fidèlement possible les interactions entre l'environnement et les matériaux du patrimoine. L'originalité du projet repose sur l'identification, la maîtrise et le contrôle de l'injection des polluants gazeux (primaire ou volatil) et particulaires en enceinte climatique.

CIME (figure 1) est une chambre climatique accueillant une enceinte cylindrique en inox (100 L) et des porte-échantillons adaptés à l'épaisseur du matériau à altérer (papier 0,1 mm, verre 2 mm, verre 5 mm, pierre 1 cm…). L'enceinte comporte un dispositif de rayonnement accueillant deux lampes exposées dans un tube et refroidies par un flux continu d'air afin de limiter l'augmentation de température dans l'enceinte lors du rayonnement. Un rayonnement global (source HMI), jusqu'à 200 000 lux est



▲ **Figure 1.** La chambre CIME en janvier 2013.



▲ **Figure 2.** Tests de dépôts de suies de combustion sur un verre durable (à gauche, une séquence d'injection correspond à 27 ± 12 % de surface couverte ; à droite, sept séquences d'injection correspondant à 60 % ± 3 % de surface couverte).

▲ **Figure 3.** Néocristallisation de strontianite ($SrCO_3$) issue de l'interaction gaz-verre dans CIME.

assuré. Un système de régulation externe permet d'assurer la mise à l'équilibre T, P, HR (température, pression, humidité relative) de l'enceinte qui précède l'injection des gaz et des particules et le réajustement T, P, HR qui lui succède. Dans sa partie haute et basse, l'enceinte dispose d'entrées et de sorties nécessaires à l'introduction et à l'analyse des fluides (air pur pour le conditionnement T-HR, buses d'injection individuelles dédiées à chaque polluant gazeux). Des buses plus élargies sont destinées à l'injection des aérosols ou au *flush* de l'enceinte après chaque cycle d'altération.

Le montage expérimental de CIME prévoit l'injection de polluants gazeux primaires comme le CO_2, le SO_2, le NO_2 d'une part, et secondaires tels que l'O_3, l'acide acétique et l'acide formique d'autre part.

Les sources de polluants sont des bouteilles de gaz purs sous pression (pour CO_2, SO_2 et NO_2)ou des générateurs propres (pour O_3, COV) reliés à un circuit de distribution comportant des électrovannes permettant d'injecter de manière pulsée des quantités reproductibles de gaz dans l'enceinte. Le contrôle de la concentration en CO_2, SO_2, NO_2 et O_3 s'effectue au moyen d'un analyseur dédié. En revanche, la mesure des concentrations en COV se fera, dans un premier temps, en différé (tubes Radiello ou fibres SPME).

CIME est également équipée de générateurs d'aérosols capables d'injecter, par séquences, des particules anthropiques telles que des suies de combustion ou des particules salines (sulfate, nitrate, carbonate, chlorure). La mesure instantanée des concentrations en aérosols est réalisée au moyen d'un analyseur à chambre d'ionisation.

Enfin, CIME bénéficie d'un système de pilotage informatique dédié à l'asservissement et à l'enregistrement des données environnementales.

CIME, premiers résultats et conclusions

À ce jour, le contrôle climatique est fonctionnel. Les tests d'injection du CO_2, du SO_2 et du NO_2 ont été réalisés pour des concentrations jusqu'à 10 fois supérieures à l'air ambiant. L'injection d'aérosols salins et de suies est opérationnelle et procède par séquences répétées. Des tests d'impaction d'aérosols salins (sulfate, nitrate, carbonate) et de suies ont été conduits à 20 °C et 50 %. Le pourcentage de surface couverte par ces dépôts sur substrats vitreux (verre durable silico-calco-sodique) est reproductible. Pour les suies en particulier, une altération maîtrisée par encrassement a été réalisée sur substrats minéraux lisses (verre durable, figure 2) et rugueux (calcaire de Saint-Maximin). Concernant l'impact des gaz, un premier test d'altération a été conduit sur une semaine, à 23 °C, 80 %, 280 ppb de NO_2, 2 000 ppm de CO_2 sur des échantillons de verres peu durables silico-sodiques au strontium. Il a permis d'observer les toutes premières phases d'altération de ce verre par la néoformation de strontianite (figure 3). Ces tests préliminaires d'altération montrent la capacité de CIME à reproduire des dépôts atmosphériques secs d'aérosols et de gaz en conditions thermohygriques contrôlées. Les prochaines opérations concerneront l'installation d'un système de génération d'aérosols terrigènes, de COV et d'O_3. Les essais d'altération seront par la suite programmés avec notamment des matériaux comme le papier, pour lequel les COV sont particulièrement agressifs [20].

Enfin, de nombreux tests seront encore nécessaires à la qualification de CIME de façon à assurer un contrôle et une validation longue durée puisque CIME doit garantir des cycles d'altération environnementale de matériaux d'une semaine à plusieurs mois. L'utilisation de méthodes d'analyses non destructives des échantillons sera privilégiée afin de documenter pas à pas les différentes phases et processus d'altération. ▼

Bibliographie

1. Hanef S. J., Johnson J.B., Dickinson C., Thompson G.E., Wood G.C., 1992, Effect of dry deposition of NOx and SO_2 gaseous pollutants on the degradation of calcareous building stones, *Atmospheric Environment*, 26A, 16, p. 2963-2974.

2. Steiger, M., 2003, Salts and crusts, *in* Brimblecombe P. (ed.), *Air Pollution reviews. The effects of air pollution on the built environment,* Imperial College Press, London, UK, p. 133-181.

3. Sabbioni C., 2003, Mechanisms of air pollution damage to stone, *in* Brimblecombe P. (ed.), *Air Pollution reviews. The effects of air pollution on the built environment,* Imperial College Press, London, UK, p. 63-106.

4. Grzywacz C.M., 2006, *Monitoring for gaseous pollutants in museum environment,* Tools for conservation, The Getty Conservation Institute, J. Paul Getty Trust, 176 p.

5. **Lavédrine B.,** 2007, Polluants intérieurs et objets de musées, d'archives et de bibliothèques, *Pollution atmosphérique*, p. 63-71.

6. Ausset P., Monte M. del, Lefèvre R., 1999, Embryonic sulphated black crusts in atmospheric simulation chamber and in the field: role of the carbonaceous fly-ash, *Atmospheric Environment*, 30, 18, p. 3197-3207.

7. Chabas A., Jeannette D., Lefèvre R., 2000, Crystallization and dissolution of airborne sea-salts on weathered marble in a coastal environment, *Atmospheric Environment*, 34, 2, p. 219-224

8. Lanting R.W., 1986, Black smoke and soiling, *in* Lee S.D., Grant L.D., Verkerk P.J., (eds), . *Aerosols,* Chelsea, Michigan, USA, Lewis Publisher, p. 923-932.

9. Grossi C.M., Esber R.M., Diaz-Pache F., Alonso F.J., 2003, Soiling of building stones in urban environments, *Building and Environment*, 38, p. 147-159.

10. Pio C.A., Ramos M.M., Duarte A.C., 1998, Atmospheric aerosol and soiling of external surface in urban environment, *Atmospheric Environment*, 32, 11, p. 1979-1989.

11. Kucera V., 2005, Model for multi-pollutant impact and assessment of threshold levels for cultural heritage, EU 5FP RTD Project EVK-4-CT-2001-00044, Publishable final Report, 52 p.

12. Ghedini N., Ozga I., Bonazza A., Dilillo M., Cachier H., Sabbioni C., 2011, Atmospheric aerosol monitoring as a strategy for the preventive conservation of urban monumental heritage: The Florence Baptistery, *Atmospheric Environment*, 45, 33, p. 5979-5987.

13. Rodriguez-Navarro C., Sebastian E.,1996, Role of particulate matter from vehicle exhaust on porous building stones (limestone) sulphation, *The Science of the Total Environment*, 187, p. 79-91.

14. Ausset P., Crovisier J.L., Monte M. del, Furlan V., Girardet F., Hammecker C., Jeannette D., Lefevre R., 1996, Experimental study of limestone and sandstone sulphation in polluted realistic conditions: the Lausanne atmospheric simulation chamber (LASC), *Atmospheric Environment*, 30, 18, p. 3197-3207.

15. Unterwurzacher M., Mirwald P., 2008, Initial stages of carbonate weathering: climate chamber studies under realistic pollution conditions, *Environmental geology*, 56, p. 507-519.

16. Robinet L., Eremin K., Coupry C., Hall C., Lacome N., 2007, Effect of organic vapors on the alteration of soda silicate glass, *Journal of non crystalline solids*, 353, p. 1546-1559.

17. Torge M., Wilke O., Brödner D., 2008, Effects of emissions of materials for wrapping, transportation and storage on stained glass windows and on glass objects in show cases in museums. 9th International Conference on NDT of Art, Jerusalem Israel, 25-30 May 2008.

18. Pesava P., Aksu R., Toprak S., Horvath H., Seidl S., 1999, Dry deposition of particles to building surfaces and soiling, *The Science of the Total Environment*, 235, p. 25-35.

19. Hussein T., Hruska A., Dohanyosova P., Dzumbova L., Hemerka J., Kulmala M., Smolik J., 2009, Deposition rates on smooth surfaces and coagulation of aerosol particles inside a test chamber, *Atmospheric Environment*, 43, p. 905-914.

20. Tétreault J., Dupont A.-L., Bégin P., Paris S., 2013, The impact of carbonyl and hydrogen peroxide vapours on cellulose degradation under ambient hygrothermal conditions, *Polymer Degradation and Stability*, 98, p. 1827-1837.

Remerciements

Les auteurs remercient le ministère de la Culture et de la Communication, l'Ademe et le service de la recherche de l'université Paris Est Créteil qui ont soutenu ce projet instrumental, ainsi que R. Decombe (Elexience) et T. Lombardo pour les clichés MEB sur le verre Na-Sr.

Altération des objets en celluloïd dans les collections : étude des mécanismes de vieillissement

Degradation of celluloid in art works: a study of the mechanisms

Sandrine Thérias[1,2], Pierre-Olivier Bussière[1,3], Mélanie Gardette[1,2], Jean-Luc Gardette[1,2], Agnès Lattuati-Derieux[4], Bertrand Lavédrine[4], Quoc Khôi Tran[5], Gilles Barabant[6], Nathalie Balcar[6], Alain Colombini[7]

1. Clermont Université, Université Blaise-Pascal, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF), Équipe Photochimie, BP 10448, 63000 Clermont-Ferrand
2. Clermont Université, École nationale supérieure de Chimie, ICCF, Équipe Photochimie, BP 10448, 63000 Clermont-Ferrand
3. CNRS, UMR 6296, ICCF, Équipe Photochimie, BP 80026, 63171 Aubière Cedex
4. Centre de recherche sur la conservation des collections (CRCC), USR 3224 CNRS / MNHN / MCC, 36 rue Geoffroy-Saint-Hilaire, 75005 Paris
5. ARC-Nucléart, 17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble Cedex 09
6. Centre de recherche et de restauration des musées de France (C2RMF), site Petite Écurie du Roi, 2 avenue Rockefeller, 78007 Versailles Cedex
7. Centre interdisciplinaire de conservation et de restauration du patrimoine (CICRP), 21 rue Guibal, 13003 Marseille

Responsable du projet : Jean-Luc Gardette, luc.gardette@univ-bpclermont.fr
Projet sélectionné par le PNRCC en 2009

Résumé

Ce projet de recherche visait un matériau largement utilisé par le passé, le celluloïd, mais dont l'usage est tombé en désuétude en raison des risques associés à son utilisation et à sa mise en œuvre, et de son instabilité. Le celluloïd tend en effet à se dégrader après quelques décennies, en libérant des polluants particulièrement agressifs et dangereux pour l'environnement de l'objet. Un rapport de recherche documentaire établi en 2006 pour le C2RMF révélait l'abondance des objets en celluloïd dans les collections et l'état d'altération avancé des pièces dont certaines ne dataient que des années 1960-1970. Il est donc impératif et urgent de définir des stratégies de conservation, qui ne peuvent être fondées que sur la maîtrise des mécanismes primaires d'altération du celluloïd. L'analyse de la littérature montre que les études de la dégradation du celluloïd publiées ne constituent pas une base sur laquelle on peut s'appuyer. L'objectif de ces travaux était double : d'une part élucider les mécanismes de dégradation du celluloïd en conditions de vieillissement photochimique et thermique et identifier des marqueurs de dégradation pertinents, d'autre part tester un procédé original de préservation par des revêtements appropriés.

Mots clés : collections, nitrate de cellulose, celluloïd, dégradation, vieillissement artificiel

Abstract

Celluloid made materials are known to rapidly degrade in only a few decades, with the release of various kinds of gaseous pollutants that are particularly aggressive for the items in the immediate environment, since they can catalyse further degradation of nearby materials. Recently published studies have shown that lots of celluloid items are currently present in collections, many of them being in advanced states of degradation, despite these materials were from a recent past. It appears then that strategies for proposing appropriated stabilisations are required to ensure the preservation of these items. Defining proper strategies requires the degradation mechanisms of celluloid to be known. The analysis of the existing literature does not allow a sounding basis to be defined. The objective of the work reported here was on one side to study the mechanisms by which celluloid degrades, and on the other side to test the effect of specific coatings on the materials.

Keywords: *collections, cellulose nitrate, celluloid, alteration, artificial ageing*

Introduction

Depuis le XIXe siècle, des polymères artificiels, puis synthétiques, ont été utilisés pour créer des pièces aujourd'hui culturellement importantes dans les musées, mais dont certaines se dégradent très vite ; leur conservation à moyen et long terme est un véritable défi pour ceux qui en ont la charge. Un des principaux objectifs en matière de conservation du patrimoine culturel est d'essayer d'identifier des traitements physico-chimiques capables de ralentir la dégradation naturelle des matériaux constitutifs des collections. Dans la plupart des cas, la dégradation naturelle de ces matériaux est relativement neutre par rapport à leur environnement proche ; le principal impact du vieillissement des objets se limite « seulement » à l'intégrité des objets eux-mêmes. En revanche, le celluloïd fait partie des matériaux « sensibles » dont la dégradation agit fortement sur l'environnement des collections : libération d'acide nitrique sous forme d'exsudats liquides très corrosifs, libération dans l'air de vapeurs nitreuses toxiques et de camphre. En outre, la présence de ces vapeurs dans des lieux confinés augmente les risques. Ces phénomènes de contamination de l'ambiance par les objets posent des problèmes importants, voire insolubles, en termes de conservation et de présentation des collections. Il devient par conséquent très urgent d'identifier des solutions de conservation des collections d'objets en celluloïd fiables et efficaces sur le long terme.

Introduit par les frères Hyatt dès 1870, le celluloïd fut le premier polymère artificiel et le seul polymère de synthèse jusqu'en 1900. Il est constitué de nitrate de cellulose mélangé à un plastifiant, le camphre. Le nitrate de cellulose est obtenu par traitement à l'acide nitrique d'une macromolécule naturelle, la cellulose. Le celluloïd va se substituer aux matériaux naturels, tels que l'ivoire, la corne, l'écaille… et son usage s'étend à la production de divers objets, accessoires et ustensiles à usage domestique (jouets, lunettes, peignes, étuis…), mais aussi de films cinématographiques, de vernis, etc.

Le celluloïd tend à se dégrader après quelques décennies. On note tout d'abord des jaunissements, des décolorations, et l'apparition de taches, d'efflorescences et d'accrétions à la surface des objets. Ils viennent à se déformer, à se rétracter, à se fissurer puis à se casser. Cette détérioration s'accompagne d'émanation d'oxydes d'azote qui formeront de l'acide nitrique. La dégradation peut être considérée comme le résultat de réactions déclenchées par les nombreux facteurs d'agression auxquels le matériau est exposé dans son environnement. Ces réactions modifient la structure chimique des macromolécules, avec comme conséquence à terme l'altération des propriétés macroscopiques du matériau polymère, comme l'aspect, la couleur, la tenue mécanique…[1, 2]. Des recherches ont déjà été réalisées sur les films photographiques et cinématographiques qui, bien que présentant des similitudes dans la composition, ont des structures et des usages différents [3, 4].

Il convient donc de définir des stratégies visant à ralentir la dégradation [5]. Dans ce domaine où règne souvent un certain empirisme, il apparaît que ces stratégies ne peuvent se fonder que sur une meilleure compréhension des mécanismes primaires d'altération du celluloïd [6, 7]. Dans cette perspective, il est pertinent de considérer plusieurs des aspects liés à l'environnement, en raison des applications directes qu'ils peuvent avoir sur la pratique de la conservation. Citons par exemple :

- le rôle de l'oxygène, afin de définir si l'appauvrissement en oxygène peut, ou non, améliorer la conservation ;
- le rôle de l'humidité, en vue de définir les conditions hygrométriques optimales ;
- le rôle de la pression de vapeur de camphre dans l'environnement de l'objet ;
- le rôle de la lumière, avec en particulier celui du rayonnement UV, sans oublier celui du rayonnement visible.

Le projet comportait plusieurs objectifs : étudier le vieillissement du nitrate de cellulose sous différentes conditions, en enceinte de photovieillissement accéléré et en étuve à 60 °C, étudier le vieillissement du celluloïd dans les mêmes conditions, analyser des échantillons recouverts de silice (SiO_2) pour étudier l'efficacité de ce type de protection contre le vieillissement [8, 9].

Partie expérimentale

Les polymères choisis pour l'étude sont un nitrate de cellulose et un celluloïd. Les échantillons proviennent :

- de membranes de nitrate de cellulose (origine GE Healthcare, USA) dont l'épaisseur est de 110 µm, et de films obtenus à partir des membranes de nitrate de cellulose (origine GE Healthcare) et dont les épaisseurs varient entre 35 et 70 µm ;
- de balles de ping-pong (Artengo, Decathlon FR) représentatives d'un objet commercial en celluloïd et dont l'épaisseur est de 400 µm, et de films obtenus par pressage à partir de ces balles et dont les épaisseurs varient entre 30 et 70 µm ;
- des films de celluloïd obtenus par un mélange de membranes de nitrate de cellulose avec du camphre commercial (Aldrich) (70/30 ; m/m) et dont les épaisseurs varient entre 60 et 80 µm (dissolution du nitrate de cellulose dans le THF, en chauffant à 45 °C pendant 90 minutes et par ajout de camphre Aldrich) ;
- des supports photographiques en celluloïd naturellement vieillis (datant de 1944) disponibles au Centre de recherche sur la conservation des collections (CRCC) et dont l'épaisseur est d'environ 180 µm ;
- des échantillons de films en nitrate de cellulose et de films réalisés à partir des balles de ping-pong, recouverts d'un revêtement (environ 10 µm) de SiO_2 proposés par ARC-Nucléart. Le procédé de dépôt par plasma froid sous micro-ondes a été testé, permettant de réaliser des revêtements transparents protecteurs d'une épaisseur variant de quelques microns à plusieurs centaines de microns.

Les échantillons ont été caractérisés par un ensemble de techniques analytiques : spectrométrie infrarouge (spectrophotomètre Thermo Scientific) et spectrométrie UV-visible (spectrophotomètre Shimadzu UV-2550, équipé d'une sphère d'intégration).

Le photovieillissement des échantillons a été réalisé dans une enceinte SEPAP 12.24, à des longueurs d'ondes > 300 nm, à 60 °C et en présence d'oxygène, et les vieillissements thermiques en étuves ventilées à différentes températures.

Le camphre volatil a été piégé en exposant une fibre SPME de type DVB-CAR/PDMS, pendant 2 heures à température ambiante, à 10 mg d'un échantillon de celluloïd. Le camphre résiduel a été extrait par dissolution du même échantillon de celluloïd dans un solvant, la 2-butanone. Les données quantitatives obtenues pour le camphre volatil avec celles obtenues pour le camphre résiduel sont exprimées en équivalent nombre de moles de $nC_{15:0}$.

Résultats expérimentaux et discussion

Étude des mécanismes de vieillissement du nitrate de cellulose

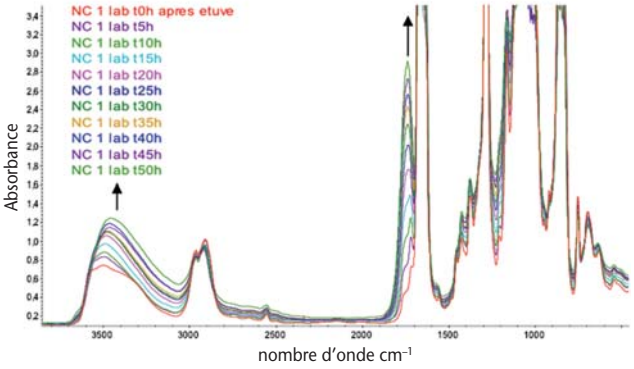
Photooxydation

- Caractérisation par spectroscopie infrarouge : la figure 1 montre l'évolution du spectre infrarouge d'échantillons de nitrate de cellulose au cours du vieillissement photochimique.
- Caractérisation par spectroscopie UV-visible : on observe un déplacement du spectre vers les grandes longueurs d'onde, traduisant la formation de composés insaturés (figure 2).
- Identification des photoproduits : différents traitements ont été mis en œuvre, afin d'identifier les produits d'oxydation [10] : traitement par SF_4, caractérisant les acides ; traitement par NH_3 : les acides conduisent à des carboxylates (1 550 cm^{-1}) et les esters à des amides et à des alcools (1 670 ou 1 630 cm^{-1}).
- Décomposition de la bande des carbonyles et cinétiques d'oxydation : la meilleure adéquation est obtenue en se basant sur la présence de trois bandes avec des maximums à 1 722, 1 740 et 1 766 cm^{-1}. On peut tracer sur la base de cette décomposition les cinétiques d'oxydation présentées en figure 3.

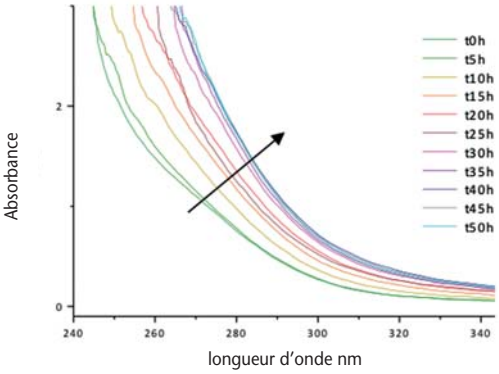
Thermooxydation

Le thermovieillissement des échantillons a été réalisé à 60 °C pour pouvoir distinguer en photooxydation l'effet de la lumière de celui de la température de l'enceinte. Les caractérisations effectuées par spectrométrie infrarouge montrent des évolutions similaires à celles observées en photooxydation, mais la bande à 1 720 cm^{-1} est absente, ce qui nous permet de conclure que cette bande n'est pas due à des fonctions cétones, celles-ci n'étant pas stables photochimiquement [11], mais stables thermiquement.

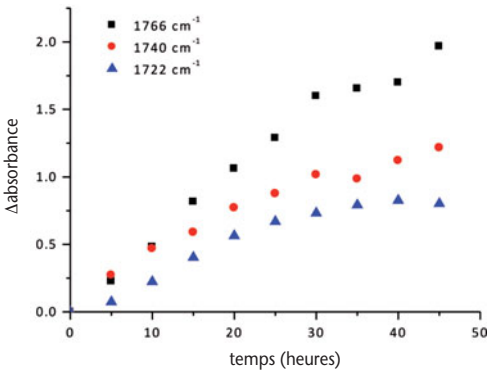
La meilleure adéquation permettant la décomposition de la bande des carbonyles est obtenue en se basant sur deux bandes avec des maximums à 1 746 et 1 766 cm^{-1}.



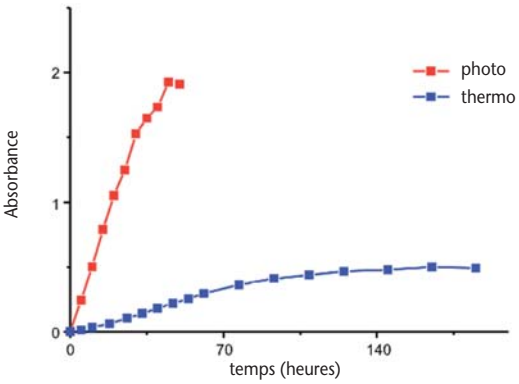
▲ **Figure 1.** Spectres infrarouges au cours du photovieillissement d'échantillons de nitrate de cellulose.



▲ **Figure 2.** Spectres UV au cours du photovieillissement d'échantillons de nitrate de cellulose.



▲ **Figure 3.** Cinétiques de photooxydation d'échantillons de nitrate de cellulose à partir des bandes déconvoluées.



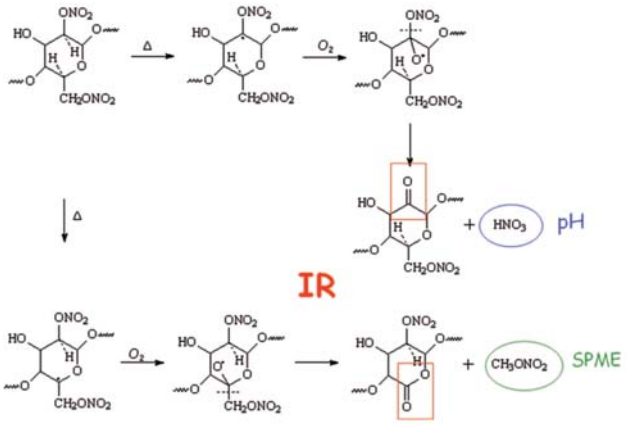
▲ **Figure 4.** Cinétiques d'oxydation d'échantillons de nitrate de cellulose en thermo- et photooxydation (absorbance à 1 766 cm^{-1}).

Comparaison photooxydation/thermooxydation (à la même température)

Comme on peut l'observer sur la figure 4, les vitesses d'oxydation thermique et photochimique sont très différentes. La photooxydation conduit ainsi à une dégradation beaucoup plus rapide des échantillons.

Mécanismes d'oxydation

Sur la base des résultats exposés et des données de la littérature, on peut proposer un mécanisme qui rende compte des principales étapes de l'oxydation du nitrate de cellulose, présenté dans les schémas 1 et 2.



▲ **Schéma 1.** Mécanisme de thermooxydation du nitrate de cellulose.

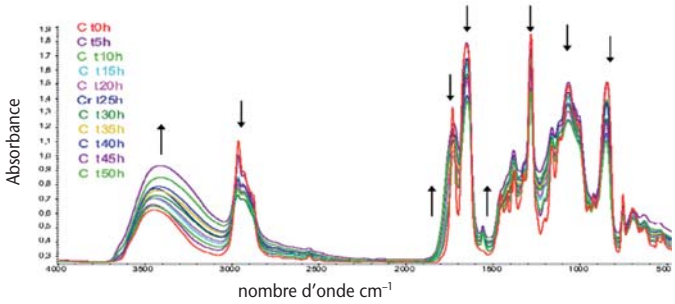
Mécanismes de vieillissement du celluloïd

Photooxydation

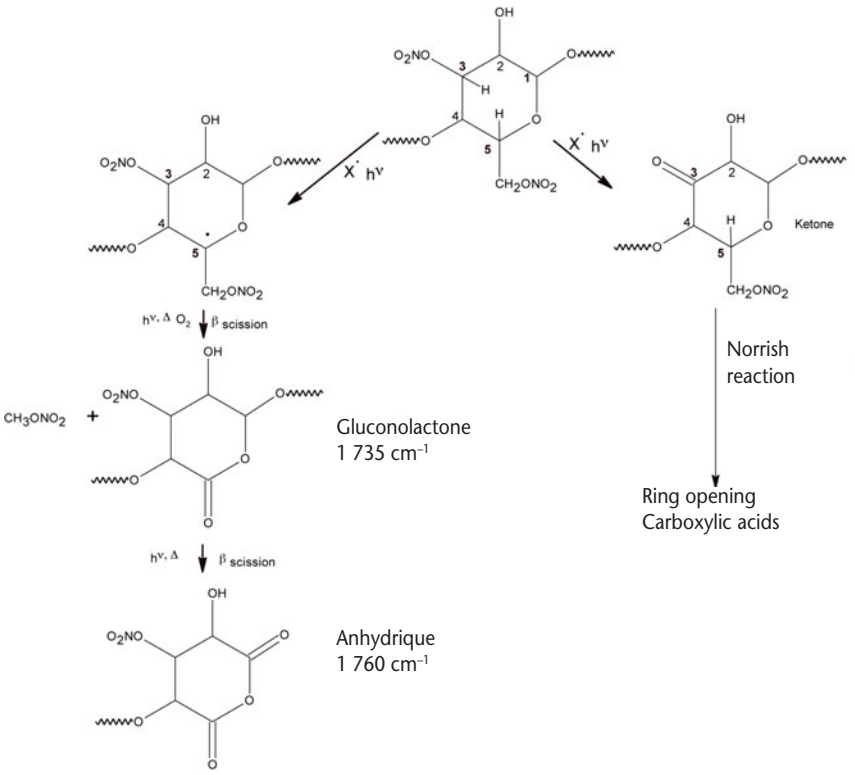
Les modifications de spectre dans la région des carbonyles sont difficiles à suivre car à l'augmentation de la bande des carbonyles due à l'apparition de photoproduits carbonylés se superpose la diminution de la bande du camphre (figure 5). La comparaison avec le comportement du nitrate de cellulose permet de mieux comprendre les évolutions des spectres. Les traitements chimiques permettent par ailleurs de montrer que les mécanismes de photooxydation du nitrate de cellulose et du celluloïd sont similaires.

Thermooxydation à 60 °C

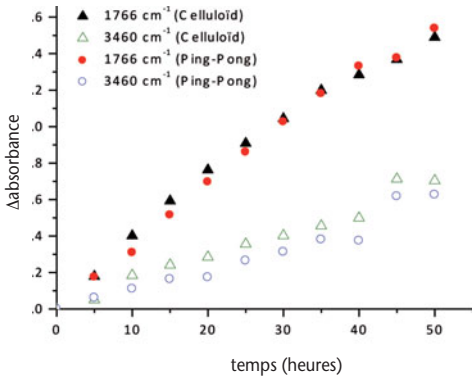
Celle-ci s'effectue dans les mêmes conditions que pour le nitrate de cellulose. Les modifications, très lentes, sont masquées par la bande liée au camphre.



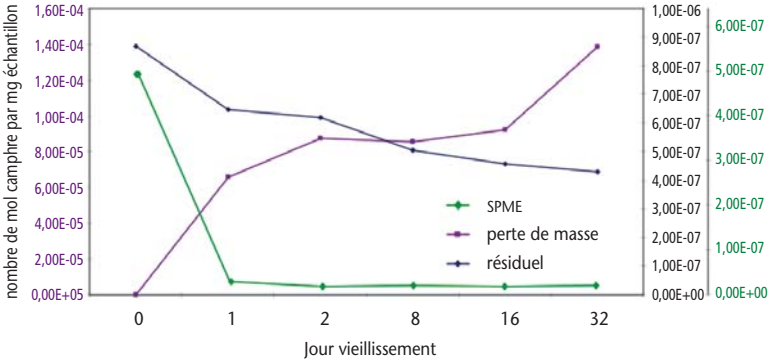
▲ **Figure 5.** Spectres infrarouges du celluloïd au cours de la photooxydation.



◀ **Schéma 2.** Mécanisme de photooxydation du nitrate de cellulose.



▲ **Figure 6.** Cinétiques de photooxydation celluloïd *vs* celluloïd « balles de ping-pong ».



▲ **Figure 9.** Camphre volatil (SPME) *vs* camphre résiduel *vs* perte de masse d'échantillons de celluloïd vieillis à 110 °C, en équivalent nombre de moles de $nC_{15:0}$.

Cinétiques d'oxydation

On peut comparer les cinétiques de photooxydation des échantillons préparés à partir des mélanges de nitrate de cellulose et de camphre, et de ceux préparés à partir des balles de ping-pong. Comme le montre la figure 6, les vitesses de formation des photoproduits sont identiques.

Vieillissement thermique à différentes températures

Des membranes de nitrate de cellulose et des échantillons de celluloïd ont été vieillis à 75, 90, 100, 110 et 130 °C. On a observé le développement d'une coloration marquée (figures 7 et 8) et l'apparition de vapeurs d'oxydes d'azote (NO_x).



▲ **Figure 7.** Échantillons de balles de ping-pong vieillies à l'air ambiant (ligne 1 : référence ; ligne 2 : 1, 2, 4, 8, 16, 32, 64 jours à 90 °C ; ligne 3 : 1, 2, 4, 8, 16, 32, 64 jours à 110 °C).



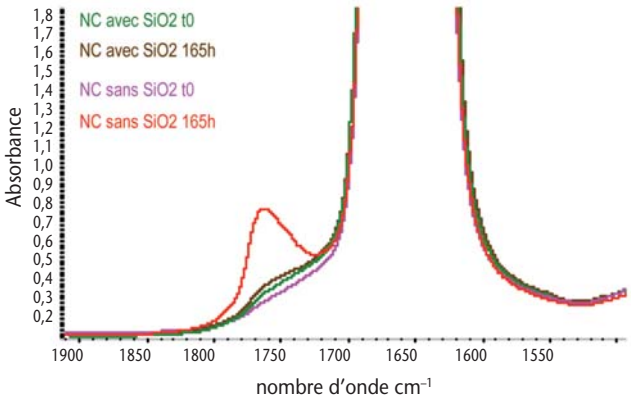
▲ **Figure 8.** Échantillons d'un support photographique vieilli à l'air ambiant à 110 °C (0, 8, 16 et 32 jours).

Pour les films fabriqués à partir de la membrane et les films de celluloïd, une très faible variation du pH est notée après 64 jours. Pour les films obtenus à partir de la balle de ping-pong, les valeurs du pH chutent de 6,32 (pour un échantillon de référence) à 4,48 (pour un échantillon vieilli 64 jours). Pour les balles de ping-pong, une diminution sensible du pH est notée après 32 jours (pH = 4,13) et s'accentue après 64 jours (pH = 3,35). Pour les supports photographiques naturellement vieillis, la valeur initiale de pH est égale à 5,26 et devient extrêmement acide après 32 jours de vieillissement (pH = 2,42). Selon la littérature, cette acidification traduit la dénitration du nitrate de cellulose et le passage dans l'eau de l'acide nitrique [12].

De plus, les échantillons réalisés à partir de balles de ping-pong perdent 20 % et 40 % de leur épaisseur après 32 jours et 64 jours de vieillissement, et les supports photographiques 34 % après 32 jours de vieillissement (soit respectivement 40 % et 50 % de diminution de la masse initiale). Les valeurs de pH et les valeurs des pertes d'épaisseur suivaient des tendances similaires.

Des analyses du camphre émis et de la teneur résiduelle en camphre d'un même échantillon de celluloïd, au cours de son vieillissement à 110 °C, ont été réalisées. Comme le montre la figure 9, la teneur en camphre résiduel dans l'échantillon reste significative et stable au cours du vieillissement (courbe bleue). Les deux courbes évoluent de manière cohérente et il semble possible d'affirmer que, après 24 heures de vieillissement à 110 °C, la concentration en camphre s'est équilibrée et que le processus de diffusion est ralenti.

La quantité de camphre volatil émis, la quantité de camphre résiduel ainsi que la perte de masse mesurée (courbe rose) sont également comparées. La perte de masse des échantillons suit les pertes de camphre volatil et de camphre résiduel. Toutefois, la perte de masse des échantillons ne peut pas s'expliquer par la seule élimination du camphre et d'autres composés sont également émis au cours de la dégradation des échantillons [13].



▲ **Figure 10.** Zoom sur la région des carbonyles : comparaison avec/sans SiO_2.

Conclusion et perspectives : impact de revêtements SiO_2 sur le vieillissement thermique du nitrate de cellulose

L'étude réalisée dans le cadre de ce projet a permis des avancées notables sur les mécanismes d'altération du nitrate de cellulose et du celluloïd exposés aux contraintes environnementales faisant intervenir lumière, température et oxygène. Les travaux effectués doivent de plus permettre de proposer des indicateurs et des méthodes d'analyse de l'état d'altération d'objets en celluloïd.

Des échantillons de nitrate de cellulose revêtus d'une fine couche de SiO_2 ont été soumis à vieillissement thermique à 60 °C et leur comportement a alors été comparé à celui d'échantillons non revêtus, en suivant le protocole d'analyse défini dans le cadre de cette étude. Comme le montre la figure 10, après environ 200 heures à 60 °C aucune trace d'oxydation du nitrate de cellulose n'est observée. Le revêtement par SiO_2 apporte donc une protection remarquablement efficace pour inhiber les phénomènes d'oxydation thermique. Ce résultat ouvre des pistes particulièrement intéressantes pour la conservation des objets en celluloïd. ▼

Bibliographie

1. Hon D.N.S., Tang Lie Gui, 1986, Photodegradation of cellulose nitrate, *Polymer Photochemistry*, 7, 4, p. 299-310.

2. Pourmortazavi S.M., Hosseinia S.G., Rahimi-Nasrabadi M., Hajimirsadeghi M, Momenian H., 2009, Effect of nitrate content on thermal decomposition of nitrocellulose, *Journal of Hazardous Materials*, 162, p. 1141-1144.

3. Edge M., Allen N.S., Hayes M., Riley P.N.K., Horie C.V., Gardette J.-L., 1990, Mechanisms of deterioration in cellulose nitrate base archival cinematograph films. *European Polymer Journal*, 26, p. 623-630.

4. Louvet A., Lavédrine B., Flieder F., 1995, Size Exclusion Chromatography and Mass Spectrometry of Photographic Base in Cellulose Nitrate Degradation. *The Journal of Photographic Science*, 43, p. 30-35.

5. Gardette J.-L., 2000, *in* Halim Hamid S. ed., *Handbook of Polymer Degradation*, Marcel Dekker, Inc., p. 699-726.

6. Kluzina S.I., Mikhailov A.I., 1990, Oxidation of macroradicals in celluloses and cellulose nitrate, *Polymer Science U.S.S.R.*, 32, 4, p. 619-625.

7. Margolin A.L., Menendes Tomassevich M.A., Shlyapintokh V.Ya., 1990, Kinetics of the accumulation and decay of radicals on photooxidation of cellulose, *Polymer Science U.S.S.R.*, 32, p. 194-201.

8. Rivaton A., Gardette J.-L., Morlat-Thérias S., Mailhot B., Tomasella E., Awitor O., Komvopoulos K., Fabbri P., 2008, Enhancement of Photoprotection and Mechanical Properties of Polymers by Deposition of Thin Coatings, *in* Martin J.W., Ryntz R.A., Chin J., Dickie R., eds., *Service Life Prediction of Polymeric Materials: Global Perspectives*, p. 327-345.

9. Fabbri P., Leonelli C., Messori M., Pilati F., Toselli M., Veronesi P., Thérias S., Rivaton A., Gardette J.-L., 2008, Improvement of the surface properties of polycarbonate by organic-inorganic hybrid coatings, *Journal of Applied Polymer Science*, 108, p. 1426-1436.

10. Wilhelm C., Gardette J.-L., 1994, Infrared identification of carboxylic acids formed in polymer photooxidation, *Journal of Applied Polymer Science*, 51, p. 1411-1420.

11. Carlsson D.J., Wiles D.M., 1969, The photodegradation of polypropylene films. II. Photolysis of ketonic oxidation products. *Macromolecules*, 2, 6, p. 587-597.

12. Moniruzzaman M., Bellerby J.M., 2008, Use of UV-visible spectroscopy to monitor nitrocellulose degradation in thin films, *Polymer Degradation and Stability*, 93, p. 1067-1072.

13. Philippart J.L., Posada F., Gardette J.-L., 1995, Mass spectroscopy analysis of volatile photoproducts in photooxidation of polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*, 49, p. 285-290.

Étude de l'altération atmosphérique des verres de type médiéval

Study of the atmospheric corrosion of medieval-like glasses

Tiziana Lombardo[1], Lucile Gentaz[1], Aurélie Verney-Carron[1], Anne Chabas[1], Claudine Loisel[2], Delphine Neff[3], Isabelle Pallot-Frossard[2]

1. Laboratoire interuniversitaire des systèmes atmosphériques (LISA), UMR 7583 CNRS / Université Paris-Est Créteil / Université Paris-Diderot, 61 avenue du Général-de-Gaulle, 94010 Créteil Cedex
2. Laboratoire de recherche des monuments historiques (LRMH), 29 rue de Paris, 77420 Champs-sur-Marne
3. Laboratoire Archéomatériaux et prévision de l'altération (SIS2M/LAPA), UMR 3299 CEA / CNRS, CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex

Responsable du projet : Tiziana Lombardo, tiziana.lombardo@lisa.u-pec.fr
Projet sélectionné par le PNRCC en 2008

Résumé

Les verres silico-calco-potassiques ont été très utilisés dans les vitraux du Moyen âge, surtout dans le nord de l'Europe. Ils présentent souvent un mauvais état de conservation dû aux interactions avec l'environnement atmosphérique. Afin de les préserver, il est fondamental de considérer l'ensemble des causes physico-chimiques responsables de leur dégradation. Une stratégie de recherche prenant en compte l'environnement multiphasique (eau de pluie et de condensation, polluants...) et le matériau a donc été spécifiquement mise en place. Une étude comparative de verres de vitraux (XIII^{e} et XIV^{e} siècles) présentant des couches d'altérations pluriséculaires, et de verres modèles exposés en site réel et altérés au laboratoire, a été menée en adoptant une caractérisation multi-échelle. Les principaux résultats montrent qu'en milieu atmosphérique, les verres sont soumis à un processus d'interdiffusion et à des réactions locales de dissolution/précipitation qui conduisent à la formation d'une couche altérée fortement fissurée et de phases cristallines. Ces dernières sont responsables, à leur tour, de l'apparition de piqûres et contribuent à l'écaillage et à la fissuration. Parmi les facteurs environnementaux, les pluies jouent un rôle majeur, néanmoins les polluants (gazeux et particulaires) et l'humidité ne doivent pas être négligés.

Mots clés : verres Si-K-Ca, vitraux, corrosion atmosphérique, interdiffusion, phases cristallines

Abstract

Silica-potash-glasses were widely used in the stained-glass windows in the medieval age, especially in Northern European countries. Due to their low durability and interaction with the atmosphere, they usually display a bad conservation state. To preserve these glasses, it is important to understand the physical-chemical processes leading to their degradation. In order to understand alteration mechanisms, a research strategy taking into account the atmospheric environment (rain, condensation, pollutants…) and the material was conceived. A comparative study of ancient stained-glass fragments (13th and 14th centuries), with multisecular alteration layers, and model glass, exposed in the field or altered in the laboratory, was undertaken. A multiscale, multi-technique approach was adopted. The results show that in atmospheric environment the main alteration mechanism is interdiffusion and local dissolution/precipitation reactions, leading to the formation of a modified hydrated layer, highly fractured, and of crystalline secondary phases. These last, appeared to be responsible for further alteration (craters formation) and favour the process of scaling and cracking. Among the intrinsic parameters responsible for glass degradation, rain water can be accounted as the main factor; nevertheless the effect of atmospheric pollutants (gases and particles) and relative humidity cannot be neglected.

Keywords: *Si-K-Ca glasses, stained-glass windows, atmospheric corrosion, interdiffusion, crystalline phases*

Introduction

L'altération des matériaux du patrimoine dépend de facteurs extrinsèques liés à l'environnement (atmosphère, sol, eau de mer…). En milieu atmosphérique (multiphasique, insaturé), les agents d'altération sont d'origine naturelle (hauteur, composition chimique et pH des précipitations, humidité relative, température) et anthropique (polluants gazeux et particulaires). L'eau joue un rôle prépondérant dans les processus d'altération. Elle peut se présenter à la fois sous forme de pluie (dépôt humide) ou de vapeur d'eau (dépôt sec). Elle est responsable des réactions physico-chimiques du matériau, mais elle est également le vecteur d'espèces polluantes solubles (acides des différents gaz). En milieu urbain, la pollution de l'air (CO_2, SO_2, NO_x, particules…) (dépôt sec) est également une des causes de l'altération des verres [1 à 4]. Ainsi, selon ces deux types de dépôts, les agents d'altération ont un rôle différent et induisent des mécanismes d'altération dont la contribution respective varie.

L'altération dépend aussi des facteurs intrinsèques et notamment de la composition chimique et de la structure des matériaux. Dans le cas des verres utilisés dans les vitraux (verres silicatés), leur durabilité dépend, en première approximation, des teneurs relatives en silice (SiO_2) et en oxydes des éléments alcalins (K_2O, Na_2O) et alcalino-terreux (CaO et MgO) (dits modificateurs) [5]. L'ajout d'oxydes modificateurs induit une diminution de la polymérisation du verre entraînant une baisse de sa durabilité. D'autre part, au Moyen Âge, le fondant utilisé pour abaisser la température de fusion de la silice est constitué de cendres de plantes continentales riches en potassium (11-25 % massique) et en phosphore (0,9-5,9 % massique) [6]. Ces compositions dites calco-potassiques sont peu durables et se retrouvent très souvent en mauvais état de conservation. Les études menées sur leur altération [e.g. 2, 6, 7 à 12] permettent de décrire les produits d'altération qui consistent essentiellement en une couche de verre hydraté et des phases secondaires (sulfates et carbonates). Cependant, les mécanismes de formation de la couche altérée restent actuellement mal compris. Les objectifs principaux du projet « Étude mécanistique de l'altération de verre de type médiéval », financé par le ministère de la Culture et de la Communication dans le cadre du Programme national sur la connaissance et la conservation des matériaux du patrimoine (PNRCC) sont donc de mieux comprendre les mécanismes d'altération se mettant en place en milieu atmosphérique et de quantifier le rôle spécifique de chaque paramètre environnemental.

Approche expérimentale

Ce travail repose sur l'étude parallèle de verres anciens silico-potasso-calciques et de verres modèles. En ce qui concerne les verres anciens, ont été étudiés 14 fragments de verres incolores, provenant de vitraux du XIII^{e} et du XIV^{e} siècle et collectés sur trois édifices français : l'église Saint-Ouen de Rouen (Ou), la cathédrale Notre-Dame d'Évreux (Ev) et l'église Saint-Pierre de Chartres (Sp) (cf. détails dans [11] et [12]). Les verres modèles, de composition similaire à celle des verres anciens étudiés, ont été exposés pendant 4 ans à l'atmosphère urbaine (figure 1), ou altérés en laboratoire [4, 13].



a b c

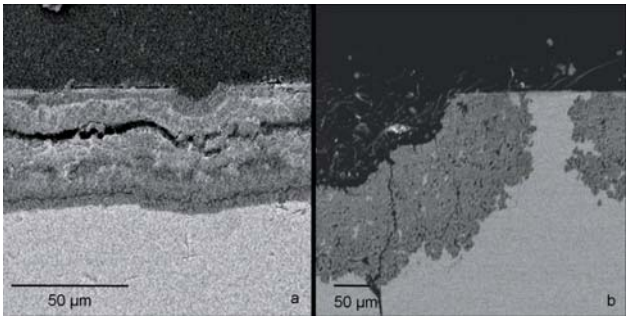
▲ **Figure 1.** Portoir (a), boîte (b) d'exposition des verres modèles, station météorologique et collecteur de précipitations (c) localisés sur le site d'exposition.

La caractérisation de l'état d'altération de ce corpus d'échantillons a nécessité une approche multi-instrumentale à différentes échelles (macro-, micro-, nano-échelle). Les modifications morphologiques, chimiques et structurales ayant lieu en subsurface ont, ainsi, été étudiées par microscopie électronique à balayage couplée à la spectrométrie à dispersion d'énergie (MEB-EDS), par microscopie électronique en transmission (MET) et par spectrométrie Raman et IRFT. La perte de matière a été quantifiée par pesée. Les changements des propriétés de surface (irisation et rugosité) ont été observés par microscopie optique (MO) et interférométrique (MI). La caractérisation des phases secondaires cristallines a été menée par diffraction des rayons X (DRX) et des électrons au MET, par spectrométrie Raman et par chromatographie ionique (CI) (analyses des eaux de rinçage des verres modèles). Les détails techniques des différentes méthodes utilisées sont exposés dans [4, 12, 13].

Principaux résultats

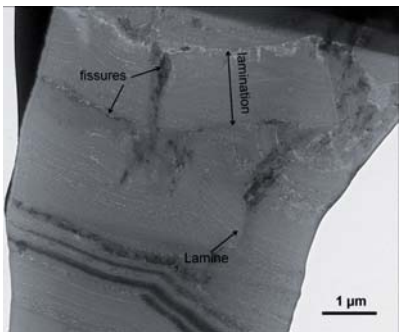
Tous les échantillons, anciens et modèles, présentent des couches d'altération (CA) en subsurface (figure 2). Du point de vue morphologique, les CA observées sur les verres

anciens sont très hétérogènes. Elles peuvent être planes et plus ou moins continues (« rectilignes ») (figure 2a) ou bien concentriques et discontinues (alternance de zones altérées en demi-cercle et zones saines) (figure 2b). Dans le cas des verres modèles, la morphologie est plutôt plane. L'épaisseur des couches d'altération varie beaucoup d'un échantillon à l'autre et au sein d'un même échantillon. Pour les verres modèles, l'épaisseur augmente au cours du temps et peut atteindre jusqu'à 37 µm (17 µm en moyenne) après 4 ans d'exposition. Dans le cas des verres anciens, l'épaisseur varie entre 1,8 et 83 µm (en moyenne sur tous les échantillons) et entre 0 et 228 µm pour le cas le plus extrême (Ou2b) [12]. En effet, même après plusieurs siècles d'exposition, des zones très altérées se trouvent juxtaposées à des « îlots » de verre sain.



▲ **Figure 2.** Images MEB en mode électrons retrodiffusés de coupes transversales (a) du verre modèle Si-K-Ca exposé 48 mois aux précipitations, (b) du verre ancien Ou2 (XIVe siècle).

L'analyse MEB-EDS montre un appauvrissement en éléments alcalins (K, Na) et alcalino-terreux (Ca, Mg) accompagné d'un enrichissement relatif en Si et Al. Le relâchement du K est quasiment complet (90 % de la valeur initiale pour les verres anciens [11]). Le comportement du Ca est, en revanche, très variable d'un échantillon à l'autre. Sa concentration diminue de 17 % à 90 % suivant les échantillons. Cette variabilité est liée au fait que, dans certains cas, le Ca se reconcentre dans des zones spécifiques de la CA en modifiant la concentration moyenne de celle-ci [11]. Dans le cas des verres modèles, les mêmes tendances sont observées avec un appauvrissement du K (– 93 %) suivi du Ca (– 14 % en moyenne, variant ponctuellement entre un appauvrissement de – 73 %, et un enrichissement de + 135 %) et un enrichissement relatif en Si, Al (+ 40 % et + 170 % respectivement). Parallèlement à la désalcalinisation, les analyses IRTF et Raman montrent que les couches d'altérations sont fortement hydratées [12, 13]. L'hydratation semble être un phénomène très rapide et débute dès le premier mois d'exposition pour les verres modèles [12]. La genèse de ces couches a donc lieu via un mécanisme d'interdiffusion ou d'échange d'ions entre les espèces hydrogénées des solutions altérantes et les éléments alcalins et alcalino-terreux du verre [14 à 16].
Tous les échantillons ont subi un phénomène généralisé de perte de matière. Sur les verres modèles, la diminution de la masse montre une évolution linéaire sur 4 ans et s'explique par la présence d'un réseau de fissures (parallèles et perpendiculaires à la surface initiale). Celles-ci isolent des portions de CA et provoquent un écaillage. Ce phénomène est observé dès le 6e mois d'exposition et augmente en fréquence et en profondeur jusqu'au 48e mois. Dans le cas des verres anciens, l'écaillage est observé sur plusieurs échantillons et dans des cas extrêmes, la surface initiale n'est plus visible.
L'étude MET des couches d'altération de deux verres anciens et d'un verre modèle exposé pendant 36 mois a montré que ces couches se présentent sous forme de bandes discrètes (laminations) micrométriques (entre 0,4 et 4 µm) (figure 3). Celles-ci se forment par la juxtaposition de bandes nanométriques, nommées lamines (20-50 nm d'épaisseur). Lamines et laminations sont généralement appauvries en K, Na, Mg, mais enrichies en P, S, C, O, Mn, Pb et parfois Ca. Cette étude a donc mis en évidence que la formation de ces bandes, et ce dès les premiers stades d'altération, est provoquée par des processus de réarrangement interne, notamment la précipitation des éléments les moins solubles (Ca, P,…) qui fait suite à des réactions d'hydrolyse locale. Ces dernières sont la conséquence de l'extraction des alcalins par interdiffusion qui induit une déstabilisation du réseau vitreux [17, 18].
Les observations ont montré la présence d'un réseau de fissures micrométriques (figure 2) et nanométriques (figure 3). Ces fissures peuvent permettre la migration des fluides atmosphériques, chargés en acides polluants (sulfurique, nitrique, carbonique) au sein de la CA. Les éléments exogènes vont alors pouvoir réagir avec les cations extraits du verre pour former des phases secondaires cristallines. Celles-ci ont été aussi observées à la surface des verres. Quelle que soit leur localisation, ces phases sont préférentiellement des carbonates, des sulfates et des phosphates [4, 18]. Ce travail a également permis de démontrer que ces phases influencent à leur tour l'altération du verre. En effet, dans les zones abritées des précipitations, les sels (en particulier K_2CO_3) présents à la surface du verre subissent des cycles de cristallisation/déliquescence, causés par les variations d'humidité relative, et induisent la formation de piqûres [4]. Dans les zones exposées aux pluies, les néocristallisations en surface sont dissoutes, alors que celles localisées au sein des fissures (principalement la calcite) persistent et contribuent à l'écaillage du verre [12].



◀ **Figure 3.** Image MET, en champ clair, de la couche d'altération du verre ancien Ou2 (XIVe siècle).

Enfin, cette étude a permis, pour la première fois, de quantifier le rôle des différents facteurs extrinsèques dans les processus d'altération [13]. Il a été ainsi démontré que l'eau de pluie, bien que jouant un rôle déterminant dans l'altération (88 % en moyenne sur 4 ans d'exposition), n'est pas l'unique facteur à prendre en compte. En effet, les polluants gazeux et particulaires contribuent pour environ 10 % aux différents mécanismes d'altération et l'eau de condensation participe à hauteur de 2 % [12].

Conclusion

Cette étude a permis de mettre en évidence les principaux mécanismes d'altération des verres de vitraux silico-potasso-calciques en contact avec le milieu atmosphérique (multiphasique et soumis à de fortes variations). Au processus d'interdiffusion qui entraîne la formation d'une couche de verre désalcalinisé, hydraté et fortement fissuré, s'ajoutent des réactions locales d'hydrolyse/précipitation qui aboutissent à une réorganisation morpho-structurale du verre (formation de lamines et de laminations). De plus, les cations extraits du verre interagissent avec les polluants atmosphériques pour former des phases secondaires cristallines, à la fois en surface et dans le réseau de fissures. Ces phénomènes d'altération ont principalement lieu au contact des pluies, mais les polluants gazeux et l'humidité relative sont aussi des facteurs à prendre en compte, notamment dans la perspective d'un plan de conservation préventive. ▼

Bibliographie

1. Leissner J., 2003, The effect of air pollution on glass, *in* Brimblecombe P. (ed.), *Air Pollution reviews. The effects of air pollution on the built environment*, Imperial College Press, London.

2. Sterpenich J., Libourel G., 2001, Using stained glass windows to understand the durability of toxic waste matrices, *Chemical Geology,* 174, p. 181-193.

3. Lombardo T., Ionescu A., Lefèvre R.A., Chabas A., Ausset P., 2005, Soiling of silica-soda-lime float glass in urban environment: measurements and modelling, *Atmospheric Environment,* 39, p. 989-997.

4. Gentaz L., Lombardo T., Chabas A., Loisel C., Verney-Carron A., 2012, Impact of neocrystallisations on the SiO_2-K_2O-CaO glass degradation due to atmospheric dry depositions, *Atmospheric Environment,* 55, p. 459-466.

5. Illife C.J., Newton R.G., 1976, Using triangular diagrams to understand the behaviour of medieval glasses, *Verres réfractaires*, 30, 1, p. 30-40.

6. Bettembourg J.M., 1991, Les verres des vitraux du Moyen-Âge. Composition et corrosion, *Actes de colloque de Namur, 20-21 octobre 1989,* Presses universitaires de Namur, p. 111-117.

7. Carmona N., Laiz L., Gonzalez J.M., Garcia-Heras M., Villegas M.A., Saiz-Jimenez C., 2006, Biodeterioration of historic stained glasses from the Cartuja de Miraflores (Spain), *International Biodeterioration and Biodegradation*, 58, p. 155-161.

8. Melcher M., Schreiner M., 2006, Leaching studies on naturally weathered potash-lime-silica glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352, p. 368-379.

9. Vilarigues M., da Silva R.C., 2006, Characterization of potash-glass corrosion in aqueous solution by ion beam and IR spectroscopy, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352, p. 5368-5375.

10. Verità M., 2001, Paintwork in Medieval stained-glass windows: composition, weathering, and conservation, in *The Art of collaboration stained-glass conservation, in the twenty-first century*, Miller H. Publishers.

11. Lombardo T., Loisel C., Gentaz C., Chabas A., Verità M., Pallot-Frossard I., 2010, Long term assessment atmospheric decay of stained glass windows, *Corrosion Engineering Science and Technology*, 45, p. 420-424.

12. Gentaz L., 2011, Simulation et modelisation de l'altération des verres de composition médiévale dans l'atmosphère urbaine, Thèse de l'université Paris Est Créteil, 236 p.

13. Gentaz L., Lombardo T., Loisel C., Chabas A., Vallotto M., 2011, Early stage of weathering of medieval-like potash-lime model glass: evaluation of key factors, *Environmental Science and Pollution Research*, 18, 2, p. 291-300.

14. Boksay Z., Bouquet G., Dobos S., 1968, The kinetics of the formation of leached layers on glass surface, *Physics and Chemistry of Glasses*, 9, 2, p. 69-71.

15. Newton R., Davison S., 1975, *Conservation of glass*, Butterworth-Heinemann Ltd, Oxford.

16. Doremus R.H., 1975, Interdiffusion of hydrogen and alkali ions in a glass surface, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 19, p. 137-144.

17. Gentaz L., Lombardo T., Verney-Carron A., Chabas A., Loisel C., Neff D., Gin S., Leroy E., 2012, Ubiquitous presence of laminae in altered layers of glass artefacts, *in* Muelebroeck W., Nys K., Vanclooster D., Thienpont H., (eds), *Proceeding of the Workshop « Integrated Approaches to the Study of Historical Glass »*, IASHG, p. 116-123.

18. Lombardo T., Gentaz L., Verney-Carron A., Chabas A., Loisel C., Neff D., Leroy E., 2013, Nano Characterisation of complex alteration layers in medieval glasses, *Corrosion Science,* 72, p. 10-19.

Remerciements

Les auteurs remercient M. Cabié du CP2M (université Aix-Marseille III) pour la réalisation des coupes FIB et E. Leroy pour la réalisation de leur analyse par MET ; M. Verità et M. Vallotto de la Stazione Sperimentale del Vetro pour la fabrication des verres modèles et pour les riches discussions scientifiques ; F. Mirambet pour l'aide à la réalisation des analyses de µDRX au C2RMF. Le GDR Chimarc et le ministère de la Culture et de la Communication sont aussi remerciés pour leurs aides financières.

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

Extraction of iron sulfur compounds from marine archaeological artefacts for preventing their acidification at dry state

Quoc Khôi Tran[1], Céline Remazeilles[2], Élodie Guilminot[3]

1. ARC-Nucléart, CEA Grenoble, 17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble
2. Laboratoire des sciences de l'ingénieur pour l'environnement (LaSIE), Université de La Rochelle, avenue Michel-Crépeau, 17042 La Rochelle
3. Arc'Antique, 26 rue de la Haute-Forêt, 44300 Nantes

Responsable du projet : Quoc Khôi Tran, quoc-khoi.tran@cea.fr
Projet sélectionné par le PNRCC en 2008

Résumé

Les objets archéologiques organiques, comme le bois, issus des fouilles sous-marines posent des problèmes de conservation de par la présence entre autres de composés soufrés, instables au contact de l'air, qui se transforment en sulfates et en acide sulfurique après mise au jour et séchage. Dans un but de conservation préventive, le projet de recherche PrévArch vise à déterminer un procédé capable d'extraire les composés soufrés, qui serait appliqué avant le traitement de conservation à proprement parler. Dans un premier temps, un travail d'analyses a été réalisé (LaSIE) sur une dizaine d'échantillons archéologiques issus de fouilles françaises et d'une épave américaine, par microspectroscopie Raman, diffraction des rayons X et microscopie électronique à balayage environnemental. Des sulfures ferreux tels que la mackinawite (FeS) et la greigite (Fe_3S_4) ont été mis en évidence à l'intérieur des pores et des vaisseaux du bois. Par la suite, trois procédés d'extraction ont été testés sur des échantillons archéologiques et de laboratoire : par oxydation chimique (ARC-Nucléart), par oxydation microbiologique (LaSIE) et par électrophorèse (Arc'Antique). Les résultats obtenus indiquent l'efficacité du persulfate de sodium pour l'oxydation chimique. Pour les deux autres procédés, plus complexes à mettre en œuvre, des pistes prometteuses restent à approfondir.

Mots clés : matériau archéologique humide, sulfure de fer, acidification, extraction

Abstract

Sulphur and iron sulphides present in wet organic archaeological artefacts from marine excavations could be transformed into sulfates and sulfuric acid after drying. To prevent this phenomenon, the project aims to extract these sulfur compounds before conservation treatment. In a first step, the LaSIE laboratory had carried out the analysis of sulphur compounds in wet archaeological samples from French marine excavations and from an American shipwreck dating the secession war. By Raman spectroscopy, X-ray diffraction and SEM, iron sulphides such as mackinawite and greigite were detected inside the wet material, whereas elemental sulphur and pyrite were so far the most characterized products in the artefacts.
In order to eliminate these sulphides from the material, three processes were tested in this project: chemical oxidation (ARC-Nucléart), microbiological oxidation (LaSIE) and electrophoresis (Arc'Antique). Results obtained with artificial samples containing iron sulphides indicated clearly the effectiveness of sodium persulfate for the chemical oxidation, while the two other processes are much more complex in their implementing and need further research.

Keywords: *wet archaeological artefacts, iron sulphide, acidification, extraction*

Introduction

L'objectif du projet de recherche PrévArch était d'étudier des méthodes physico-chimiques et microbiologiques pour extraire des objets archéologiques les sulfures de fer instables susceptibles de dégrader et d'acidifier ultérieurement le matériau, et cela avant leur traitement de conservation. La première phase a consisté à caractériser les composés soufrés qui se trouvent dans les pièces archéologiques composites (bois-fibres / fer corrodé) en provenance majoritairement de fouilles sous-marines. Pour cela, des prélèvements de concrétions et d'échantillons de bois ou de fibres ont été effectués sur des collections archéologiques conservées en eau dans les ateliers Arc'Antique et ARC-Nucléart : celles de Saint-Malo La Natière (XVIII^{e} s.) et de Tardinghen (Pas-de-Calais, époque gallo-romaine). Par ailleurs, des échantillons de bois provenant de l'épave du vaisseau de guerre l'*USS Monitor*, dont la coque est métallique, datant de la guerre de Sécession (1862, Mariner's Museum, Virginia, USA) ont aussi été étudiés.

Le Laboratoire des sciences de l'ingénieur pour l'environnement (LaSIE) de l'université de La Rochelle s'est chargé de caractériser les composés fer-soufre dans les échantillons collectés. Les résultats des analyses sont présentés ainsi que les essais de préparation d'échantillons modèles représentatifs, constitués de bois renfermant des sulfures de fer. Ces derniers sont en effet nécessaires pour la phase suivante qui consiste à transformer le composé fer-soufre à l'intérieur du matériau organique en espèces solubles plus facile à extraire, soit par la voie chimique (ARC-Nucléart), soit par la voie microbiologique (LaSIE). Dès 2004, ARC-Nucléart avait étudié la transformation des sulfures de fer en sulfates par oxydation chimique en milieu aqueux. Plusieurs oxydants furent testés tels que le peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée), les persulfates de sodium et de potassium, le permanganate de potassium. Sont présentés ici les résultats de l'action de l'oxydant sélectionné, le persulfate de sodium, sur la pyrite (FeS_2), en milieu aqueux (résultats obtenus en 2009).

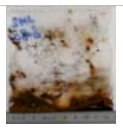
Une fois l'oxydation *in situ* supposée réalisée au sein du matériau, il faut parvenir à extraire du matériau poreux les produits d'oxydation. Arc'Antique a étudié une méthode d'extraction utilisée depuis longtemps, l'électrophorèse. Une modélisation du processus dans le matériau organique a été entreprise ; son application aux échantillons modèles est réalisée dans ce projet.

Caractérisation des composés fer-soufre dans les objets archéologiques organiques à l'état humide

Corpus d'échantillons

Le LaSIE a analysé 13 échantillons contaminés en fer pour identifier les composés fer-soufre participant au phénomène complexe de dégradation des bois archéologiques, soit sous forme de fragments, soit sous forme de concrétions (tableau 1).

▼ **Tableau 1.** Échantillons utilisés pour l'analyse des composés fer-soufre.

Fragments de bois		Concrétions	
USS Monitor	La Natière	La Natière	Tardighen
 S 0179	 2006-189	 SML 0808	 Tard
 S 0178	 2006-062	 SML 0846	
 MNMS-2002-001-6678	 2006-072	 SML 0856	
	 2006-064	 SML 0917	
	 corde		

Les fragments analysés sont les suivants :

- trois échantillons de bois (pin) provenant de l'épave de l'*USS Monitor* ; leur aspect externe laisse supposer la présence de fer, avec des zones recouvertes d'oxydes ferriques ; la partie interne des fragments est très noire ;
- quatre échantillons de bois provenant des épaves de La Natière ; il s'agit de bois très concrétionnés d'aspect gris-noir, qui se recouvrent peu à peu d'oxydes ferriques et pour lesquels il est souvent difficile de dissocier visuellement la partie organique de la partie minérale ;
- un morceau de corde, provenant également d'une épave de La Natière ; la partie externe est recouverte d'oxydes ferriques, la partie interne est très noire ; cette corde dégage une odeur caractéristique de sulfure d'hydrogène laissant supposer la présence d'une activité bactérienne.

Les « concrétions » analysées sont les suivantes :

- quatre échantillons provenant des épaves de La Natière qui présentent parfois une couleur marron révélant une oxydation du fer ;
- un échantillon prélevé sur des planches de l'épave gallo-romaine de Tardinghen ; les concrétions sont restées très noires.

Les principaux composés fer-soufre attendus

Il est a priori fort probable de rencontrer plusieurs phases fer-soufre dans ces échantillons. La pyrite Fe(II)S_2 est le plus abondant des composés fer-soufre naturels. Néanmoins, il en existe d'autres, réactifs à l'oxygène, et qui aboutissent par oxydation soit à la formation conjointe de soufre minéral et d'oxyhydroxydes de fer [1], soit à la formation de pyrite [2]. Parmi ces composés de transition, on trouve la mackinawite Fe(II)S et la greigite Fe(II)Fe(III)$_2S_4$. Le soufre α-S est considéré, en tant que produit de corrosion, comme le produit final de l'oxydation de la mackinawite en atmosphère ambiante. Le soufre minéral est alors accompagné d'un oxyhydroxyde de fer. La marcassite FeS_2 est le polymorphe orthorhombique de la pyrite.

Des sels sulfatés (gypse/sulfate de fer) peuvent aussi être présents : gypse ($CaSO_4$,$2H_2O$), sulfates de fer ($FeSO_4$, $7H_2O$; $FeSO_4$,$4H_2O$; $Fe_2(SO_4)_3$,$5H_2O$; etc.). Ces composés peuvent être issus de l'oxydation de divers composés ou de la précipitation d'espèces dissoutes.

Méthodologie d'analyse

Le protocole expérimental est conçu afin de limiter le plus possible l'exposition à l'atmosphère des composés fer-soufre susceptibles d'être présents dans les échantillons. Pour cela, de petites tranches d'environ 1 cm x 2 cm sont découpées au scalpel et seule la partie interne, non préalablement exposée à l'air, est analysée. Chaque tranche est à usage unique car les composés fer-soufre qu'elle contient sont instables et se transforment rapidement après exposition à l'air. Malgré ces précautions, les résultats des analyses montrent parfois des composés partiellement oxydés.

Après photographie et observation à la loupe binoculaire, les échantillons sont analysés en microspectroscopie Raman (Jobin Yvon, LabRAM HR) avec un laser He-Ne (632 nm) à travers un microscope Olympus avec un objectif x50. La détection est faite par un détecteur CCD et l'acquisition des spectres par le logiciel LabSpec. Cette technique est particulièrement adaptée à l'analyse des sulfures de fer, notamment pour la détection de la mackinawite dont trois formes sont différentiables par leur spectre Raman [1].

Les échantillons sont également analysés par diffraction des rayons X (DRX), soit sous forme d'une petite tranche prélevée d'un morceau, soit sous forme de poudre après broyage des concrétions (appareil Brucker AXS D8-Advance utilisant des radiations Cu K, $\lambda = 0{,}154$ nm).

L'analyse élémentaire et l'observation morphologique de la face interne des tranches de bois sont effectuées au microscope électronique à balayage en mode environnemental

▼ **Tableau 2.** Composés fer-soufre identifiés dans les échantillons.

Échantillon	Nature	Mackinawite	Greigite	Pyrite	Marcassite	Soufre	Oxyhydroxyde de fer
			USS Monitor				
S0178	Fragment	X	X			X	X
S0179	Fragment	X	X			X	X
MNMS 2002-6678	Fragment	X				X	X
			La Natière				
2006 064	Fragment		X ?			X	X
2006 189	Fragment	X				X	X
2006 072	Fragment	X	X			X	X
2006 062	Fragment	X				X	X
Corde	Fragment	X				X	X
SML 0917	Concrétions					X	X
SML 0808	Concrétions	X	X			X	X
SML 0856	Concrétions			X	X	X	X
SML 0846	Concrétions					X	X
			Tardinghen				
Tard	Concrétions			X		X	

(Quanta 200 ESEM/FEG Phillips) couplé à un détecteur EDS (Energy Dispersive Spectroscopie), vide partiel de 2 mbar, tension d'accélération de 17 à 20 kV. Les tranches ont été disposées dans la chambre d'analyse immédiatement après leur découpe, sans aucune préparation.

Résultats

Le tableau 2 montre les composés fer-soufre détectés dans les échantillons analysés.

Partie externe des fragments

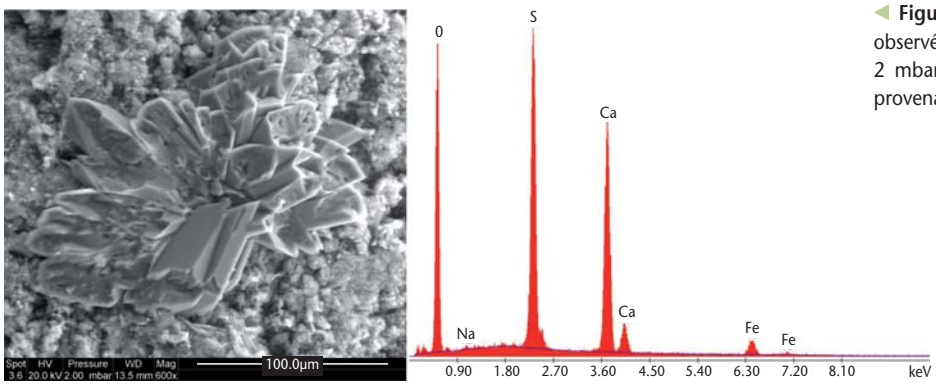
Seul l'échantillon S0178 a fait l'objet d'une étude complète de la partie externe. Les résultats ont montré la présence d'espèces résultant d'une part de l'oxydation du fer et/ou des composés fer-soufre comme la goethite, la lépidocrocite, le soufre minéral, d'autre part issus de précipitations de sels ou de sédiments comme le gypse principalement (figure 1), le carbonate de calcium et du quartz. Les surfaces des autres fragments ont juste été analysées en microspectroscopie Raman.

Partie interne des fragments

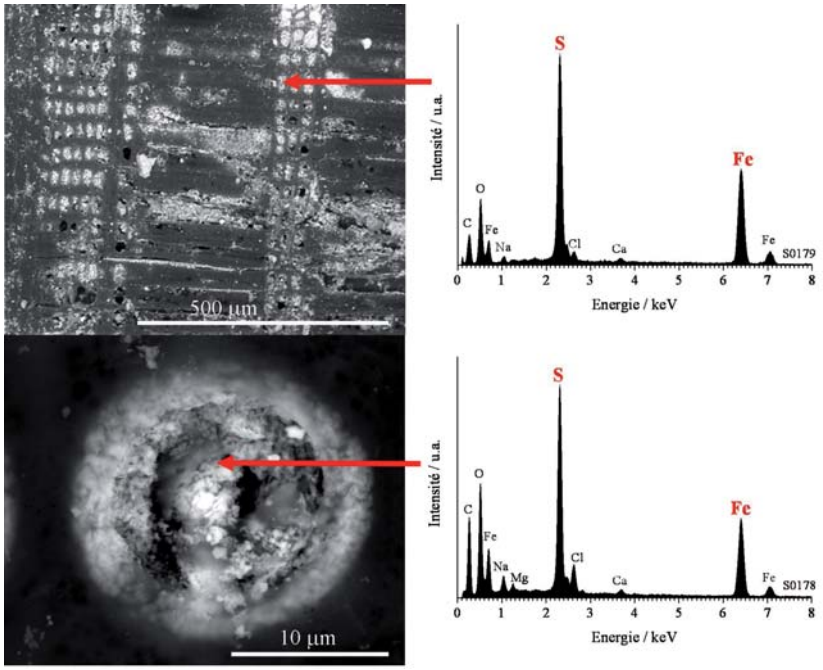
Les analyses au microscope électronique à balayage ont permis de localiser les composés fer-soufre dans le bois. Ceux-ci se situent dans les canaux et les vaisseaux du bois sous forme de cristaux de dimensions micro- voire nanométriques. La figure 2 montre les micrographies en contraste chimique de deux échantillons (S0179 et S0178). On voit les vaisseaux remplis de cristaux apparaissant très clairs et s'avérant particulièrement riches en fer et en soufre.

L'observation d'un fragment de la corde a permis de mettre en évidence la présence de colonies bactériennes (figure 3), certainement des bactéries sulfato-réductrices à l'origine de la formation des sulfures de fer. En l'occurrence, de la mackinawite a été détectée dans la corde.

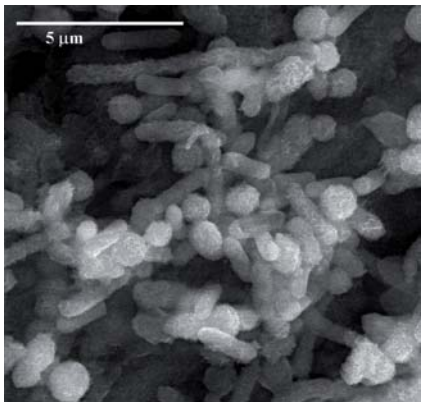
Les coupes internes des fragments de bois et de la corde contiennent toutes des sulfures de fer. La microspectroscopie Raman a révélé de la mackinawite, souvent partiellement oxydée (Fe(III) mackinawite) mais aussi de la mackinawite cristalline (S0179, S0178, 2006 062) et même



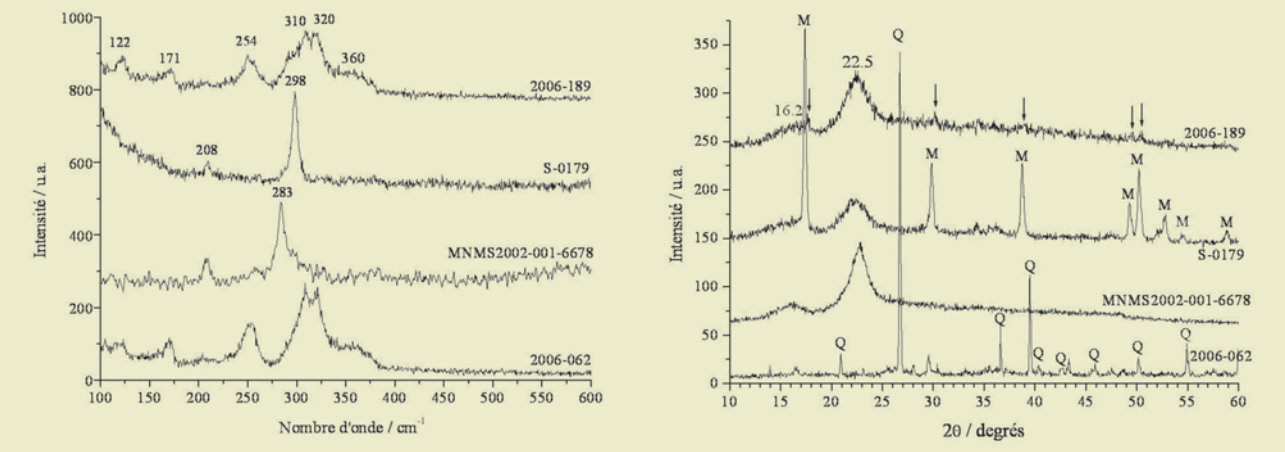
◀ **Figure 1.** Cristaux de gypse ($CaSO_4,2H_2O$) observés au MEB en mode environnemental (P = 2 mbar) sur la surface de l'échantillon S0178 provenant de l'épave de l'*USS Monitor*.



◀ **Figure 2.** Micrographies en contraste chimique et spectres EDAX obtenus au MEB en mode environnemental montrant la présence de cristaux riches en fer et en soufre dans les vaisseaux du bois de deux échantillons (S0179 et S0178 de l'*USS Monitor*).



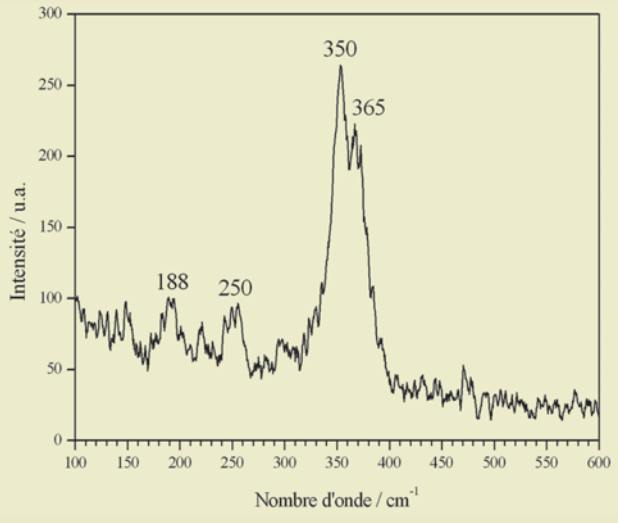
▲ **Figure 3.** Colonie bactérienne observée au MEB sur un fragment de la corde.



▲ **Figure 4.** Spectres Raman de la Fe(III)-mackinawite (échantillons 2006 189 et 2006 062), de la mackinawite cristalline (échantillon S0179) et de la mackinawite nanocristalline (échantillon MNMS 2002 001 6678), et diffractogrammes des mêmes échantillons (M = mackinawite, Q = quartz).

Échantillon	S0179	S0178	MNMS 2002-6678	2006 064	2006 189	2006 072	Corde
Rapport Fe/S	1,1	0,8	1,3	1,8	1,5	2,8	0,65

▲ **Tableau 3.** Moyennes des rapports atomiques fer/soufre déterminés au MEB.



▲ **Figure 5.** Spectre Raman de la greigite obtenu sur l'échantillon S 0179 (*USS Monitor*) (λ = 632 nm).

de la mackinawite nanocristalline (2006 062, MNMS 2002 001 6678). De la greigite et du soufre minéral ont également été détectés en microspectroscopie Raman sur quelques tranches mais en quantité moindre que la mackinawite. L'analyse par DRX a permis dans certains cas de confirmer la présence de sulfures de fer mais de manière plus aléatoire que la microspectroscopie Raman et avec des données plus difficiles à interpréter. La figure 4 montre les spectres Raman de la mackinawite comparés aux diffractogrammes de quatre échantillons. On retrouve la mackinawite sous ses trois formes (nanocristalline, bien cristallisée, partiellement oxydée) alors que seuls les diffractogrammes des échantillons 2006 0189 et S0179 ont permis de révéler la mackinawite. Celui de l'échantillon 2006 062 montre des pics difficilement identifiables complètement noyés dans le signal du quartz. Des figures de diffraction montrent également de larges bandes à 16,2° et 22,5°. Celles-ci sont attribuées au bois. C'est le cas pour le diffractogramme de l'échantillon MNMS 2002 001 6678 où n'apparaît que le signal du bois.

La greigite a régulièrement été identifiée, plutôt dans la partie interne des fragments de bois. Or il s'agit d'un composé intermédiaire dans le schéma réactionnel d'oxydation de la mackinawite. La figure 5 montre le spectre Raman caractéristique de la greigite obtenu sur l'échantillon S0179. D'un point de vue quantitatif, une moyenne de plusieurs mesures des teneurs atomiques a été calculée pour déterminer le rapport fer/soufre des cristaux, rapporté à chaque échantillon (tableau 3). On voit que les rapports Fe/S se situent entre 0,65 et 2,8. Les rapports des échantillons de l'*USS Monitor* sont proches de 1, ce qui correspond à la stœchiométrie de la mackinawite FeS.

Analyse des concrétions

Seul un échantillon (SML 0808) a montré la présence de mackinawite (sous forme partiellement oxydée) et de greigite aussi bien en spectroscopie Raman qu'en DRX. On note par contre la présence systématique de soufre et d'oxyhydroxydes de fer (lépidocrocite et goethite) caractéristiques de l'oxydation totale de la mackinawite. Il n'est pas surprenant de trouver les formes les plus oxydées sur ces concrétions qui ont été exposées à l'atmosphère ambiante. On peut donc supposer qu'à l'origine ces concrétions contenaient de la mackinawite.

Deux échantillons renferment de la pyrite (SML 0856 et Tard). L'échantillon SML 0856, contient même son poly-

morphe orthorhombique, la marcassite. Ces sulfures n'ont pas été mis en évidence à l'intérieur des échantillons sous forme de fragments. Il est surprenant que seulement deux échantillons montrent de la pyrite car ce composé, souvent mentionné dans la littérature, était a priori le plus attendu. Les analyses des concrétions ont également révélé la présence de nombreuses autres phases minérales comme la calcite, le gypse, la sidérite, le quartz et d'autres espèces silicatées.

Procédés d'extraction

Oxydation en milieu aqueux du sulfure de fer FeS_2 par le persulfate de sodium

Dans une étude antérieure, quatre oxydants puissants avaient été testés : le permanganate de potassium, l'hypochlorite de sodium, le bromate et le peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée) [3]. Ce dernier ainsi que le persulfate de sodium étaient apparus comme de bons candidats dans une optique d'oxydation puis d'extraction des composés soufrés des bois archéologiques gorgés d'eau. Le tableau 4 montre les réactions de réduction de ces deux composés à associer aux réactions d'oxydation possibles des sulfures de fer au regard de leurs potentiels standards. Dans le cadre du projet PrévArch, il s'agit de centrer les recherches sur un seul oxydant chimique pour une étude approfondie de son efficacité. C'est le persulfate de sodium ($Na_2S_2O_8$) qui a été choisi compte tenu de son pouvoir oxydant supérieur à celui du peroxyde d'hydrogène (tableau 4).

Oxydants	½ équation	E ° (en V_{ESH})
Persulfate	$S_2O_8^{2-} + 2H^+ + 2\,e^- = 2\,HSO_4^-$	2,123
Peroxyde d'hydrogène	$H_2O_2 + 2H^+ + 2\,e^- = 2\,H_2O$	1,776

▲ **Tableau 4.** ½ équations et potentiels standards du persulfate et du peroxyde d'hydrogène.

Cependant, la réduction du persulfate produit des sulfates qui pourraient éventuellement conduire à la formation de sels sulfatés supplémentaires. Des bains d'eau après traitement pourraient en principe les extraire du bois.

La réaction globale d'oxydation de la pyrite par le persulfate est :

$$FeS_2 + 7\,S_2O_8^{2-} + 8\,H_2O \rightarrow Fe^{2+} + 16\,SO_4^{2-} + 16\,H^+$$

Lors du projet PrévArch, nous avons pu démontrer le caractère oxydant du persulfate de sodium sur la pyrite. Des essais complémentaires réalisés sur un monosulfure de fer commercial FeS ont abouti au même résultat. De fait il paraît probable que le persulfate puisse aussi oxyder la mackinawite qui est une autre forme de monosulfure de fer. Néanmoins les rendements des essais d'oxydation ont été relativement faibles ; il faudra par la suite les améliorer en faisant varier les paramètres opératoires tels que la concentration en oxydant (pour se rapprocher du rapport stoechiométrique sulfure/persulfate de 1/7) et le temps de traitement. Par ailleurs le facteur pH, lors des essais, est aussi un paramètre important pour l'efficacité de la réaction de transformation des sulfures, ainsi que pour la bonne tenue du matériau organique dans le milieu. L'efficacité de l'hydrogénocarbonate comme solution tampon a été démontrée, car ce composé permet de maintenir un pH supérieur à 5. Toutefois même si l'hydrogénocarbonate de sodium a pu neutraliser le milieu réactionnel dans une première phase de la transformation, il n'a pas pu jouer le rôle d'un vrai additif tamponnant la solution, perdant son pouvoir tampon au fur et à mesure de la réaction d'oxydation de la pyrite. L'idée est donc d'ajuster l'apport en hydrogénocarbonate en cours de réaction ou éventuellement de tester un nouveau milieu tampon sans effet négatif sur la réaction d'oxydation.

Essais d'électrophorèse

Le but de cette étude était d'établir un protocole d'extraction des sels du bois archéologique par électrophorèse [4 à 10]. Afin de simplifier les paramètres existants, les expériences ont été réalisées avec des échantillons de laboratoires faits de morceaux de bois poreux imprégnés d'une solution de chlorure de fer.

Le travail s'est articulé autour d'expériences faisant varier divers paramètres : $distance_{échantillon/électrodes}$, rapport $V_{électrolyte}/V_{échantillon}$, taille des électrodes, tension, épaisseur. Les résultats ont montré que la $distance_{échantillon/électrodes}$ joue un rôle sur l'électrophorèse, car l'écartement des électrodes perturbe les différents phénomènes mis en jeu, qui ont alors un impact sur le phénomène de diffusion. Ce paramètre reste à étudier pour évaluer l'impact de la perturbation du champ sur le phénomène d'extraction électrophorétique.

Nous avons également pu conclure que, dans la limite de la masse de fer introduite dans les échantillons modèles, le paramètre $V_{électrolyte}/V_{échantillon}$ n'a pas d'influence sur l'efficacité de l'extraction. Ainsi la taille de l'objet et le volume des récipients à disposition pourront continuer à être les facteurs déterminants pour le choix de ce type de rapport.

Notre expérience sur la taille des électrodes a permis de montrer que si, en l'augmentant, on accroît l'efficacité de l'extraction par électrophorèse, elle provoque également un phénomène de précipitation plus important qui entraîne la formation de tâches orangées (oxydes de fer) sur le matériau ; ces taches sont toutefois facilement nettoyables. Le découpage préalable des électrodes à la taille de l'objet n'est donc pas nécessaire. Les restaurateurs ne seront ainsi plus obligés d'effectuer cette tâche fastidieuse.

Les expériences ont aussi permis de démontrer l'importance de l'épaisseur de l'objet qui, quand elle augmente, diminue l'efficacité de l'extraction par diffusion. Mais l'extension de cette conclusion au phénomène d'électrophorèse n'est que théorique ; de nouvelles expériences seront nécessaires pour valider cette hypothèse, avec des tensions suffisantes pour que le phénomène électrophorétique ait lieu et soit vérifié.

Enfin, nous avons pu voir, au travers des expériences sur les échantillons modèles et des expériences effectuées cette fois sur du bois archéologique, que la tension est un paramètre très important, qui joue sur l'efficacité de l'extraction

de fer. Ce paramètre influe sur les pH locaux et donc sur le pH global, qui peuvent provoquer des dégradations sur le bois. Des procédés permettant d'éviter l'impact de ce type de phénomène seraient également à tester. En effet, plusieurs solutions sont envisageables afin d'améliorer le phénomène électrophorétique et d'éviter ces dégradations : utilisation de membranes poreuses sélectives autour des électrodes pour éviter les interactions entre les ions H^+ et HO, séquences de courant pulsé, création d'un courant continu d'électrolyte, etc.
De nombreuses expériences seront donc nécessaires avant de véritablement comprendre la complexité du phénomène électrophorétique appliqué au bois archéologique.

Conclusion générale

À l'issue de ce projet de recherche, il s'avère que l'extraction des composés sulfurés instables hors du bois archéologique est beaucoup plus complexe qu'initialement prévue. Nos travaux ont constitué une première approche, en s'intéressant d'une part à la caractérisation des sulfures de fer dans les bois archéologiques, d'autre part à l'étude de procédés capables de les transformer en composés pouvant être extraits du bois par électrophorèse.
La spectroscopie Raman a permis de mettre en évidence les différents sulfures de fer présents dans les bois archéologiques et de comprendre leurs mécanismes d'évolution au contact de l'air.
L'oxydation chimique du sulfure de fer par le persulfate de sodium a donné des résultats intéressants, tant au niveau des solutions aqueuses qu'au niveau des bois modèles et archéologiques. La question de l'acidité formée en cours de réaction peut être maitrisée à l'aide du mélange tampon carbonate et hydrogénocarbonate de sodium. Les expériences ont démontré son efficacité lorsque les sulfures sont localisés dans la couche superficielle du bois ; par contre des essais d'oxydation répétée sont nécessaires pour agir en profondeur dans l'objet.
L'oxydation par voie microbiologique non développée dans cet article a été abordée mais les tests n'ont pu être menés à terme dans les délais du projet.
L'étude de faisabilité concernant le procédé d'extraction des sels par électrophorèse appliquée à un matériau présentant une structure poreuse anisotrope tel que le bois archéologique s'est révélée très complexe à mettre en œuvre afin d'obtenir de bons rendements d'extraction tout en maitrisant les variations de l'acidité à différents niveaux dans le système.
De nombreuses solutions pour améliorer le procédé sont disponibles après cette étude, et il est évident qu'un plan d'expériences incluant toutes les options techniques envisagées est nécessaire, à l'avenir, pour atteindre cet objectif. ▼

Bibliographie

1. Bourdoiseau J.A. *et al.*, 2008, *Corrosion science*, 50, 3247.

2. Hunger S., Benning L.G., 2007, *Geochemical Transactions*, 8, 1.

3. Tran K., Bertout N., Dalard F., Magnin J.F., 2004, Trials on chemical and microbiological processes for the oxidation of sulphur compounds in archaeological wood, in *Proceedings of the 9th ICOM Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference, Copenhagen 2004*, p. 227-241.

4. Audubert R., De Mende S., 1957, *Les principes de l'électrophorèse*, Paris, Presses universitaires de France, 203 p.

5. **La Baume S. de,** 1987, Dessalage de bois archéologiques par électrophorèse, in *Recherches et techniques actuelles, Paris, 15-16 oct. 198, Conservation restauration de biens culturels*, Paris, ARAAFU, p. 20-28.

6. Legrand N., 2009, Évaluation de l'efficacité de l'électrophorèse par la modélisation sur Comsol, Rapport de stage 2e année d'école d'ingénieur INP Phelma, Grenoble, 57 p.

7. Ahmed Bouh A., 2008, Modélisation sous Comsol de traitement par électrophorèse des objets archéologiques, Rapport de stage de Master recherche, INP Phelma, Grenoble, 37 p.

8. Perez A., 2007, Mise au point de traitements d'électrophorèse sur des objets archéologiques, Rapport de stage de Master 1 en physique fondamentale, Université de Bordeaux 1, 19 p.

9. D'Orlye F., 2003, Étude du dessalage des matériaux organiques par électrophorèse : description des mécanismes et optimisation des paramètres, Rapport de stage, École nationale supérieure de chimie, Montpellier, 75 p.

10. Burgot G., Burgot J.-L., 2011, Méthodes instrumentales d'analyse chimique et applications : méthodes chromatographiques, électrophorèses, méthodes spectrales et méthodes thermiques, Paris, Lavoisier, Tec. & doc, 315 p. (3e éd.).

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

Prevention of lead (Pb) risks in conservation-restoration: In the restoration workshop and at the Museum

Élodie Guilminot[1], Loretta Rossetti[1], Delphine Teigne[2], Nathalie Faisant[2], Josselin Pichon[2], Alain Pineau[3], Yannick François[3], Anne-Laure Carre[4], Sylvie Maillard[4], Hélène Chew[5]

1. Laboratoire Arc'Antique, 26 rue de la Haute-Forêt, 44300 Nantes
2. CNAM Pays de la Loire, IHIE-SSET, 18 rue de Nazareth, CS 10059, 49055 Angers Cedex 2
3. Laboratoire de toxicologie de l'université de nantes, CHU, 9 quai Moncousu, 44093 Nantes Cedex
4. Musée des Arts et Métiers, CNAM, 3MAM01, 292 rue Saint-Martin, 75141 Paris Cedex 03
5. Musée d'Archéologie nationale (MAN), Château, place Charles-de-Gaulle, 78105 Saint-Germain-en-Laye Cedex

Responsable du projet : Élodie Guilminot, Elodie.guilminot@arcantique.org
Projet sélectionné par le PNRCC en 2009

Résumé

Ce projet a abordé la problématique du plomb sous deux angles : sa toxicité pour l'homme (prévention, hygiène et sécurité) et son altération en présence de vapeurs organiques (conservation préventive). Pour les musées, les expositions aux poussières de plomb restent faibles et très occasionnelles. Pour le laboratoire Arc'Antique, les situations à risque sont plus nombreuses et les expositions aux poussières de plomb nécessitent la mise en place de protections particulières. Des mesures d'air, des analyses de surfaces et des prélèvements sur le personnel ont été réalisés. Plusieurs situations à risque ont été identifiées. Ces risques ont été pris en compte par le laboratoire qui a modifié les conditions de travail des restaurateurs.

Pour la partie conservation préventive du projet, quelques lieux potentiellement à risque pour la conservation du plomb ont été sélectionnés au CNAM (salles d'exposition et réserves), ainsi qu'au MAN. La température, le taux d'humidité relative et la quantité de vapeurs d'acide acétique ont été mesurés. La protection des plombs a aussi été étudiée en évaluant l'efficacité d'inhibiteurs verts, les carboxylates. Ces caractérisations ont montré le peu d'efficacité des carboxylates. Les résultats obtenus avec les carboxylates sont moins bons que ceux obtenus avec le Paraloïd® B72.

Mots clés : plomb, prévention, hygiène et sécurité, conservation préventive, protection

Abstract

This project addressed risks associated with lead (Pb) from two different angles: its human toxicity (prevention, health and safety) and alteration with organic vapors (preventive conservation). At the museum, the exposure to lead dust is low and very occasional. At Arc'Antique, risks are more numerous and the exposure to lead dust requires the establishment of special protections. Air measurements and surface analysis have been made. Several risky situations have been identified. Working conditions of curators have been adjusted to limit these risks.

For the preventive conservation, some risky places for lead have been selected in museums (CNAM and MAN). The temperature, the relative humidity and the quantity of acetic acid were measured in these places. The lead protection has also been studied. The effectiveness of green inhibitors (carboxylates) was evaluated. The experiments showed the poor protection of carboxylates. The layer with carboxylates is not resistant under aggressive conditions (high humidity and with acetic acid).

Keywords: *lead, prevention, health and safety, preventive conservation, protection*

Introduction

Actuellement, tous les corps de métiers cherchent à faire disparaître l'utilisation du plomb afin de diminuer les risques sanitaires au travail. Le plomb est en effet un composant toxique, classé CMR[1]. Dans le domaine de la conservation du patrimoine culturel, l'essence même du métier est de préserver tous les matériaux possibles, dont le plomb. Depuis les années 1990, le laboratoire Arc'Antique s'est intéressé à la conservation-restauration des objets en plomb, il est donc confronté à cette problématique depuis de nombreuses années. Ce projet de recherche a abordé la conservation des objets en plomb sous deux angles différents : les risques pour l'objet et les dangers pour les humains en contact avec ces objets. Un des objectifs était donc d'identifier et d'évaluer les situations à risque vis-à-vis du plomb, du musée à l'atelier de restauration. Le second volet du projet a concerné la conservation préventive, avec l'évaluation des atmosphères d'exposition ou de stockage des objets en plomb et avec l'étude de l'efficacité de nouvelles protections. Certaines publications [1] préconisent en effet l'utilisation d'inhibiteurs verts, les carboxylates, comme nouvelle protection des plombs.

hommes et 300 µg/L pour les femmes. Un dépassement de ces deux valeurs conduit à un retrait du salarié du poste de travail. Par ailleurs, le code du travail français exige une surveillance médicale renforcée (SMR) lors d'une exposition au plomb par une concentration dans l'air supérieure à 0,05 mg/m³ et/ou lors de concentrations de plomb dans le sang (plombémie) supérieures à 200 µg/L pour les hommes et 100 µg/L pour les femmes.

L'exposition par voie cutanée n'est pas prise en compte dans ces textes rglementaires. Une étude menée par la CRAMIF[2] a proposé une valeur de référence de 6 µg ; valeur obtenue sur des mains propres de sujets non exposés professionnellement [3].

Quant à la pollution au plomb des locaux professionnels, aucun texte règlementaire n'exige le respect de valeurs limites. En termes de contamination des surfaces, il est possible de se référer à la valeur de 1000 µg de plomb/m² (= 0,1 µg/cm²) qui est la valeur exigée en santé publique lors des diagnostics dans l'habitat.

L'identification des situations à risque a été réalisée sur les sites de musées (CNAM et MAN) et du laboratoire Arc'An-

a



b



▲ **Figure 1.** Présentation du montage « pompe + cassette » (a) et du positionnement de l'échantillonneur au niveau des voies respiratoires d'un restaurateur (b).



▲ **Figure 2.** Présentation de l'échantillonnage du plomb sur les surfaces.

Prévention, hygiène et sécurité

Toxicité du plomb

Le plomb se classe parmi les métaux les plus dangereux. En France, le plomb est classé toxique pour la reproduction et est soupçonné d'avoir des effets cancérogènes [2]. La prévention du risque chimique impose des valeurs limites contraignantes : la valeur limite contraignante de moyenne d'exposition professionnelle (VLEP-8 heures) dans l'air des locaux de travail à 0,10 mg/m³ de plomb, et la valeur limite biologique contraignante (VLB) de 400 µg/L pour les

tique. Des entretiens avec le personnel et des observations des pratiques professionnelles ont été réalisés par un hygiéniste du travail. Les personnes supposées exposées ont ainsi été identifiées. Il s'agit des restaurateurs et du personnel amenés à manipuler des objets en plomb et/ou amenés à travailler à proximité de tâches supposées exposantes au plomb. À partir de ces données, des mesurages de l'exposition individuelle au plomb par voie respiratoire ou par voie cutanée (mains) ont été réalisés. Les échantillonnages du plomb au niveau des voies respiratoires ont été réalisés au

1. CMR : cancérogène, mutagène et toxique pour la reproduction.

2. CRAMIF : Caisse régionale d'assurance maladie d'Île-de-France.

moyen de pompes individuelles portatives reliées à une cassette porte-filtre ø37mm Versa Trap® Cassette contenant un filtre en fibre de quartz (figure 1). La contamination des mains a été appréhendée par essuyage *via* des compresses de taille 10 x 10 cm imbibées de 5 mL de sérum physiologique (figure 2). De façon complémentaire à ces mesurages, des dosages de la teneur en plomb dans le sang des salariés ont été réalisés.

Évaluation des risques en musée

Pour les musées, les expositions aux poussières de plomb restent faibles. Des analyses de surfaces ont été réalisées au niveau de différents objets. Seule une mesure s'est révélée préoccupante, celle de la machine Verdol exposée sans vitrine au musée des Arts et Métiers (CNAM Paris). La surface au sol de cette machine doit donc être décontaminée par un nettoyage soigné. Les autres actions de prévention préconisées se limitent à l'utilisation du port de gants lors de la manipulation des objets en plomb, suivie d'un lavage de mains. Le personnel des musées doit surtout rester vigilant face à la présence des poussières de plomb provenant des altérations des objets en plomb.

Évaluation des risques en atelier de restauration

En atelier de restauration, les situations à risques sont nombreuses et les expositions aux poussières de plomb nécessitent la mise en place de protections particulières. Des mesures d'air, des analyses de surfaces hautes (murs, paillasses) et basses (sol), et des prélèvements sur le personnel (mains, gants, vêtement de travail) ont été réalisés avant et après différentes activités relatives à la restauration des objets en plomb. Les résultats ont montré que les situations les plus exposantes se rencontraient lors des activités de nettoyage mécanique des objets en plomb par microsablage (pour les grands objets en cabine avec protection individuelle ou pour les petits objets en boîte à gants non étanche). Les résultats des analyses ont aussi montré une forte contamination des mains malgré l'utilisation de gants. Pour limiter cette contamination, la substitution des gants vinyle par des gants plus résistants en nitrile semble concluante. Le port de gants à manche longue à usage unique est aussi recommandé.

Les analyses de surface ont montré que des poussières de plomb se sont disséminées dans l'ensemble du bâtiment. Pour limiter cette contamination, des procédures de nettoyage sont mises en place. Malgré ces préconisations, il est peu probable de réussir à obtenir des surfaces exemptes de particules de plomb, à cause de la nature même du sol du bâtiment (carrelage avec joints poreux). Mais cette pollution résiduelle après nettoyage des surfaces est faible et sans danger pour le personnel. Les résultats de plombémie du personnel sont bons malgré les risques d'exposition au plomb. Ce programme a permis au personnel de prendre conscience de certains risques encore non identifiés (contamination des mains malgré le port de gants).



▲ **Figure 3.** Mesure des vapeurs d'acides dans les réserves du musée d'Archéologie nationale (Saint-Germain-en-Laye).

Conservation préventive

Contrôle des atmosphères d'exposition ou de stockage

Le plomb est un matériau très stable qui normalement évolue peu dans le temps grâce à sa couche de passivation. Les seuls polluants pouvant entraîner l'altération du plomb sont les vapeurs d'acides organiques tels que l'acide acétique. Les émissions d'acide acétique générées par le bois augmentent avec la température, et la dangerosité de ces vapeurs est accentuée en présence de forte humidité. Les lieux potentiellement à risque pour les objets en plomb ont été sélectionnés dans les salles d'exposition du musée du CNAM et dans les réserves du CNAM et du MAN. Dans ces lieux, la température et le taux d'humidité relative ont été mesurés ; des mesures ponctuelles de la quantité de vapeurs d'acide acétique ont été réalisées avec des tubes de type Dräger®.

Les résultats obtenus montrent qu'au CNAM, les quantités d'acide acétique sont faibles (inférieures à 1 ppm). Ces vapeurs proviennent du bois constituant les machines et sont détectées dans les zones de confinement. Elles peuvent s'accumuler dans les vitrines, par exemple celle de l'appareil pour doser l'acide nitrique. Ces faibles quantités d'acide acétique peuvent être dangereuses, d'autant plus que le système de régulation des réserves était défaillant au moment des prises de mesures : des taux d'humidité relative (HR) de 66 % ont été observés. Cette forte humidité associée aux traces de vapeurs d'acide acétique peut générer l'altération des parties en plomb de cet appareil de dosage d'acide nitrique. Les autres objets en plomb sont stockés dans des armoires métalliques où le bois est absent : aucune trace d'acide acétique n'a été détectée. Leur conservation est donc assurée. Au MAN, les objets en plomb sont stockés dans des armoires en bois qui émettent des vapeurs d'acide acétique. Les quantités d'acide acétique détectées varient entre 0,2 et 2 ppm (figure 3). Ces variations sont principalement liées aux variations des températures extérieures (bâtiment peu isolé thermiquement). Les variations d'HR dépendent des

systèmes de conditionnement des réserves : dans la salle V qui est régulée, l'HR ne dépasse pas 35 %, alors que dans la salle VI, l'HR peut atteindre 47 %. Il serait donc préférable de stocker le mobilier métallique, dont les objets en plomb, uniquement dans la salle V, car les fortes teneurs en acide acétique associées à une HR supérieure à 40 % sont des conditions favorables pour le développement de la corrosion du plomb. Il est à noter qu'un constat d'état est établi chaque année sur l'ensemble des objets en plomb et que tout objet présentant une reprise de corrosion est retiré afin d'être restauré. Cette pratique permet de limiter le développement de la corrosion des objets et permet aussi d'aérer au moins une fois par an les armoires de stockage. Cette ventilation manuelle limite l'accumulation des vapeurs d'acide acétique dans des zones de confinement.

Pour assurer la stabilité des objets en plomb, il est possible de diminuer la quantité de vapeurs d'acide acétique en utilisant des adsorbants. Bien que non prévue dans le programme initial, une étude en conservation préventive a été initiée dans ce projet. Des adsorbants, sélectionnés à partir de la littérature (le charbon actif et la zéolithe) [4], ont été testés en zone confinée en laboratoire mais aussi dans les lieux de stockage d'objets en plomb (CNAM et MAN). Les premiers résultats obtenus sont décevants car ces adsorbants se sont avérés sensibles à l'humidité relative (surtout le charbon actif) et n'ont pas permis de diminuer les quantités d'acide acétique dans les lieux de stockage. Une étude complémentaire est indispensable avant d'envisager l'utilisation d'adsorbants.

Protection par des inhibiteurs verts, les carboxylates

Ce projet a étudié la protection par les carboxylates en réalisant des mesures d'impédance, des mesures de résistance de polarisation et des tests de corrosion accélérée sur du plomb poli et sur des objets historiques (plomb de métiers à tisser du CNAM). Ces caractérisations ont montré le faible apport des carboxylates dans la protection des plombs. La couche formée résiste mal aux conditions agressives (forte humidité, présence d'acide acétique). Les résultats obtenus avec les carboxylates sont moins bons que ceux obtenus avec le Paraloïd® B72.

Conclusion

Ce programme de recherche a permis d'identifier les principales situations à risque vis-à-vis des objets en plomb. Elles concernent essentiellement les restaurateurs qui interviennent sur ces objets ou qui travaillent à proximité. Bien que le personnel ait déjà eu conscience des risques et se soit protégé en conséquence, la collaboration avec des hygiénistes a permis d'optimiser les conditions de travail (aménagement de la cabine de sablage) et d'identifier des contaminations sous-estimées (contamination des mains malgré le port de gants à usage unique).

Le travail réalisé en musée a montré que les risques étaient faibles mais il a permis de sensibiliser le personnel et de lui rappeler les précautions simples à appliquer en présence d'objets en plomb souvent corrodés. Les mesures réalisées en réserves (au MAN et au CNAM) ont montré que les conditions de conservation n'étaient pas toujours adéquates pour les objets en plomb : présence de traces d'acide acétique et HR > 40-50 % qui favorisent la corrosion du plomb. Comme les nouvelles protections testées (carboxylates) se sont révélées inefficaces, la conservation préventive a été privilégiée. Les essais réalisés avec des adsorbants sont encore insuffisants pour être préconisés. Donc d'autres solutions ont été appliquées : les objets pouvant être déplacés ont été stockés dans des armoires métalliques. Pour les autres objets, un renouvellement d'air régulier (ouverture des armoires ou vitrines) est conseillé. ▼

Bibliographie

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

2. INRS, 2004, Le risque cancérogène du plomb, évaluation en milieux professionnels, avis d'experts, 356 p.

3. CRAMIF, 2009, Décapage de volets recouverts de peinture au plomb, Fiche d'information et de prévention (FIP) 21.

4. Cruz A.J., Pires J., Carvalho A.P., Brotas de Carvalho M., 2008, Comparison of adsorbent materials for acetic acid removal in showcases, *Journal of cultural heritage*, 9, p. 244-252.

Apport des hydroxydes doubles lamellaires à la conservation de grottes (projet APACH)

Contribution of layered double hydroxides to the conservation of caves (APACH project)

Stéphanie Touron[1], Alain Seron[3], Charlotte Leclaire[2], Alexandre François[1], Stéphane Konik[4], Frédérick Gal[3], Faisl Bousta[1], Geneviève Orial[1]

1. Laboratoire de recherche des monuments historiques (LRMH), 29 rue de Paris, 77420 Champs-sur-Marne
2. Cercle des partenaires du patrimoine (CPP), Champs-sur-Marne
3. Bureau de recherches géologiques et minières (BRGM), Orléans
4. Centre national de Préhistoire (CNP), Périgueux

Responsable du projet : Stéphanie Touron, stephanie.touron@culture.gouv.fr
Projet sélectionné par le PNRCC en 2008

Résumé

Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) ont été testés dans le cadre de la conservation des parois ornées de grottes selon deux axes : la décontamination biologique et la régulation de la teneur en CO_2. Dans le cadre de la décontamination, deux textures de HDL ont été appliquées sur les supports calcaires et argileux contaminés par deux souches de moisissures. Les résultats obtenus montrent une bonne capacité de nettoyage qui dépend des conditions de séchage, mais le potentiel fongicide n'a pas pu être clairement mis en évidence. Dans le cadre de la régulation du CO_2, les essais en laboratoire ont permis de montrer qu'une diminution durable à 12 °C était possible pour des mélanges de gaz à 5 % et 10 % de CO_2.

Mots clés : grotte, conservation, HDL, moisissure, CO_2

Abstract

The layered double hydroxides (LDH) were used in a problematic of conservation of prehistoric caves and the CO_2 control. For the biodecontamination axe, two textures of HDL were used on limestones and clays contaminated by two species of fungi. The obtained results show a good leaning ability regarding the conditions of drying down. Nevertheless the antifungal potential has not been clearly stated. In the CO_2 control axe, the laboraty tests have revealed that a durable decrease at 12°C is possible for gas mixture at 5 and 10% CO_2 content.

Keywords: *cave, conservation, LDH, fungi, CO_2*

Introduction

Les grottes ornées sont des milieux ouverts et vivants en échange constant avec leur environnement extérieur. Leur conservation est dépendante d'équilibres fragiles entre les êtres vivants qui les peuplent et les conditions climatiques (taux de CO_2, humidité relative…) qui y règnent. Des variations de ces équilibres peuvent conduire à des situations mettant en péril l'intégrité des œuvres. Le projet APACH s'intéresse au développement de nouveaux procédés simples et économiquement accessibles, utilisant des matériaux de type hydroxydes doubles lamellaires (HDL) pour remédier à deux phénomènes distincts : les proliférations biologiques sur les parois, et les concentrations élevées en CO_2 dans les grottes, qui peuvent générer des précipités minéraux et également rendre les lieux impropres aux activités humaines. Dans le cadre de la lutte contre la prolifération de microorganismes, ce projet avait pour but d'évaluer le potentiel fongicide des HDL ou de leurs dérivés. Dans le cadre de la baisse de la concentration en CO_2, ce projet poursuit les travaux déjà entrepris par le BRGM et dont les premiers résultats montrent que les oxydes mixtes amorphes obtenus par traitement thermique modéré des HDL sont de bons pièges pour le CO_2.

Matériel et méthodes

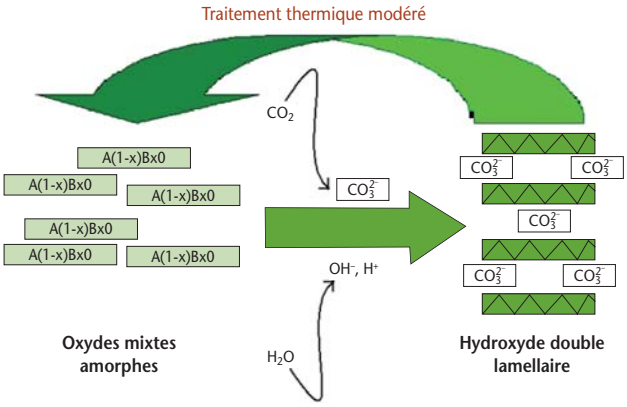
Évaluation du potentiel biocide

Afin de tester le caractère biocide des HDL et de leurs dérivés, ceux-ci ont été mis en œuvre soit sous forme de suspensions ou de poudres de HDL, soit sous forme d'oxydes mixtes amorphes (OMA) issus du traitement thermique modéré des HDL (figure 1). Des travaux ayant démontré que les groupements MgO présentent un fort caractère bactéricide [1], la composition retenue correspond au pôle le plus magnésien, type Mg/Al = 6/2, de la solution solide $[Mg_{1-x}Al_x(OH)_2]^{x+}(x/2CO_3^{2-}).mH_2O$. Les HDL sont synthétisés en mettant en œuvre une coprécipitation à pH variable à partir d'une solution de sels de magnésium et d'aluminium [2]. Les HDL ont été mis en œuvre sous la forme de suspensions présentant différentes teneurs en eau (de 0 à 0,96 g H_2O / g pulpe, tableau 1) et sous la forme de poudres sèches. Les différentes textures sont obtenues par ajout ou évaporation (séchage, lyophilisation, traitement thermique).

Le support calcaire a été prélevé sur la colline de Lascaux (commune de Montignac), dans le stock de blocs présents à l'entrée du Sondage Vouvé. Ce calcaire du Coniacien supérieur constitue l'encaissant d'une partie de la grotte de Lascaux. Le support argileux est constitué par les argiles de remplissage tertiaires. Ces argiles ne présentant pas d'intérêt archéologique, ils ont été échantillonnés dans l'Abside de la grotte de Lascaux.

Les souches fongiques choisies pour cette étude sont représentatives des moisissures rencontrées en milieu souterrain : *Fusarium sp.*, caractérisé par un aspect duveteux de couleur blanche et *Cladosporium sp.* qui présente un mycélium pigmenté par de la mélanine, responsable d'une coloration noire. Les supports rocheux imbibés d'eau ont été ensemencés avec les suspensions liquides de moisissures réalisées en milieu Sabouraud. Les éprouvettes ont été déposées dans des boîtes contenant un lit de vermiculite humide permettant de maintenir une humidité relative élevée, créant ainsi des conditions favorables pour la croissance des champignons. Les boîtes sont stockées dans une salle à température stable d'environ 13 °C.

Le potentiel de nettoyage a été déterminé par observation au microscope électronique à balayage (MEB). La viabilité des cellules après application de HDL a été déterminée par dénombrement, ATPmétrie, remise en culture et épifluorescence.



▲ **Figure 1.** Schéma de principe du procédé de capture utilisé. (BRGM)

Modalités de préparation	Dénomination	Teneur en eau mesurée
Synthèse	B1	0,96 g H_2O/g pulpe
Centrifugé	B2	0,95 g H_2O/g pulpe
Centrifugé	A1	0,91 g H_2O/g pulpe
Centrifugé	C1	0,89 g H_2O/g pulpe
Centrifugé	C2	0,80 g H_2O/g pulpe
Séché étude 105 °C	A2	0
Séché lyophilisateur	D1	0
Chauffé 350 °C/2heures	D2	0 – eau de structure

▲ **Tableau 1.** Tableau de composition des HDL.

Régulation du CO_2

L'ensemble des essais ont été menés dans un dispositif expérimental constitué d'un réacteur à double enveloppe thermostaté, étanche, permettant la mise en œuvre des matériaux sous la forme requise et leur mise en contact dans des conditions optimales avec le flux gazeux à traiter. Les débits de gaz y sont contrôlés en entrée par des régulateurs de débits massiques à effet thermique (Brooks, de type 5850S). La composition du flux gazeux en sortie de réacteur est suivie par chromatographie en phase gazeuse (Hewlett Packard P200).

Sur la base des travaux menés antérieurement au BRGM, des essais de réduction de la teneur en CO_2 dans un mélange de gaz (N_2 + CO_2) ont été réalisés par barbotage du mélange gazeux à traiter dans une pulpe d'oxyde mixte amorphe

(OMA) mis en agitation au sein du réacteur de traitement. Ces essais ont été menés dans des conditions opératoires proches de celles rencontrées soit dans la Salle des Taureaux de la grotte de Lascaux (12 °C, 0,3 % de CO_2), soit dans le Puits du Sorcier de cette même cavité (5 et 10 % de CO_2), pour un débit global respectivement de 60 L/h et de 20 L/h. Par ailleurs, un nouveau mode d'application du procédé a été testé, mettant en œuvre des poudres sèches d'OMA, en vue de mettre à profit la forte humidité relative présente dans l'atmosphère des grottes ornées. La réactivité potentielle des OMA en présence d'une humidité relative (HR) forte est de nature à conduire à la reconstruction des matériaux de type HDL, induisant consécutivement la capture du CO_2. Dans ce but, des expérimentations ont été menées à l'aide de poudres d'OMA, en faisant circuler à leur contact des mélanges de gaz présentant une humidité relative proche de 100 % dans le réacteur thermostaté à 12 °C, aux teneurs en CO_2 mentionnées précédemment.

Dans le cas de ces essais, le dispositif de traitement a été complété par un réacteur permettant l'humidification du mélange gazeux à traiter par barbotage dans un volume d'eau avant son introduction dans le réacteur de capture où le solide a été déposé.

Résultats et discussion

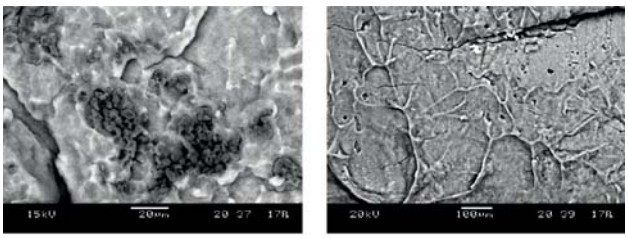
Évaluation du potentiel biocide

Des essais sur roches non contaminées ont permis de sélectionner les textures de HDL et les modes d'application (pinceau, spatule, pulvérisation) les plus adaptés à notre problématique (0,95 g et 0,80 g H_2O / g pulpe) en termes de mise en œuvre et de facilité d'élimination. Un suivi photographique journalier a été effectué pour déterminer le temps de séchage des HDL (figure 2). Sur roches contaminées, les

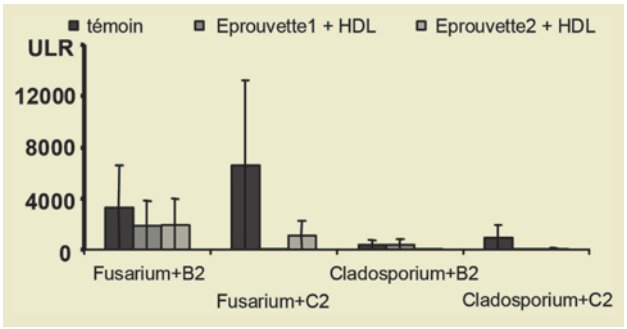


▲ **Figure 2.** Suivi photographique d'application de HDL sur éprouvette de calcaire contaminée. (LRMH)

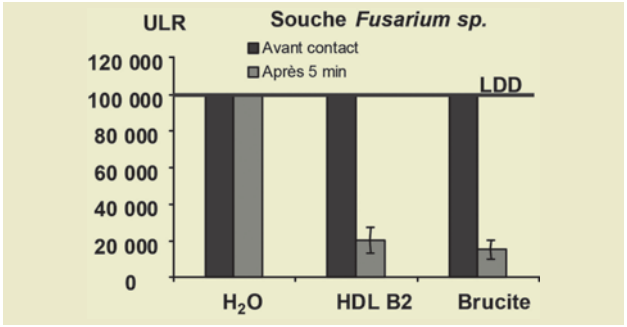
résultats obtenus montrent que l'application la plus performante est celle réalisée à l'aide de la texture la moins hydratée en couche épaisse car son retrait est facile et l'élimination des résidus organiques est important (figure 3) indiquant un bon potentiel de nettoyage. Le caractère fongicide des HDL a été également évalué sur des éprouvettes contaminées. Les résultats obtenus dépendent toutefois des conditions de séchage (variation de la température) et également du taux de contamination des éprouvettes : avec une forte contamination, donc une teneur en eau biologique importante, le séchage est moins rapide. Les mesures sur substrats calcaires et argileux contaminés puis mis en contact avec les HDL montrent des résultats peu concluants : une forte diminution de l'activité métabolique n'est pas mesurée (figure 4), le nombre de cellules viables ne diminue pas et la remise en culture indique un même taux de recouvrement. Des mesures en milieu liquide ont été effectuées afin de déterminer si un potentiel fongicide était mesurable et s'il pouvait être attribué aux HDL eux-mêmes, au groupement MgO (une solution de brucite $Mg(OH)_2$ ayant une structure proche des HDL a été utilisée). Le témoin utilisé est de l'eau stérile. Les résultats montrent qu'il existe une diminution de l'activité métabolique en présence de HDL et de brucite (figure 5). Toutefois, les remises en culture et l'observation en épifluorescence (figure 6) n'indiquent pas une diminution du nombre de cellules viables. Le caractère divergent de ces résultats est probablement à attribuer à une interférence des groupements MgO des HDL avec la technique d'ATPmétrie qui utilise le magnésium comme catalyseur.



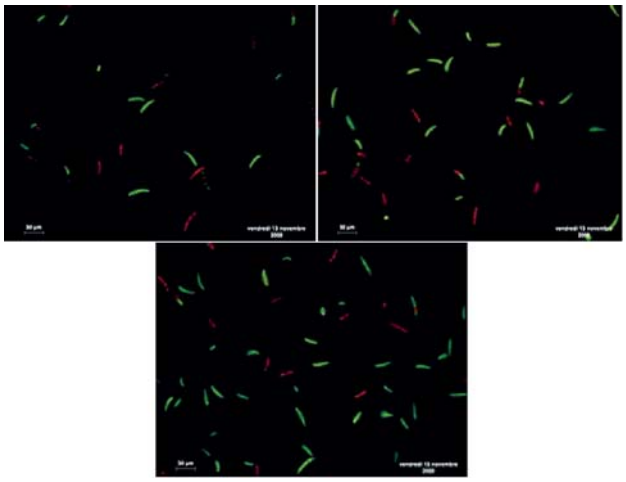
▲ **Figure 3.** Mycélium de *Fusarium sp.* (à gauche) et de *Cladosporium sp.* (à droite) sur une application de HDL. (LRMH)



▲ **Figure 4.** Résultat de l'ATPmétrie sur les éprouvettes contaminées. (LRMH)



▲ **Figure 5.** Résultats de l'ATPmétrie après contact en milieu liquide. (LRMH)



▲ **Figure 6.** Observation microscopique des spores de *Fusarium sp.* en épifluorescence. (LRMH)

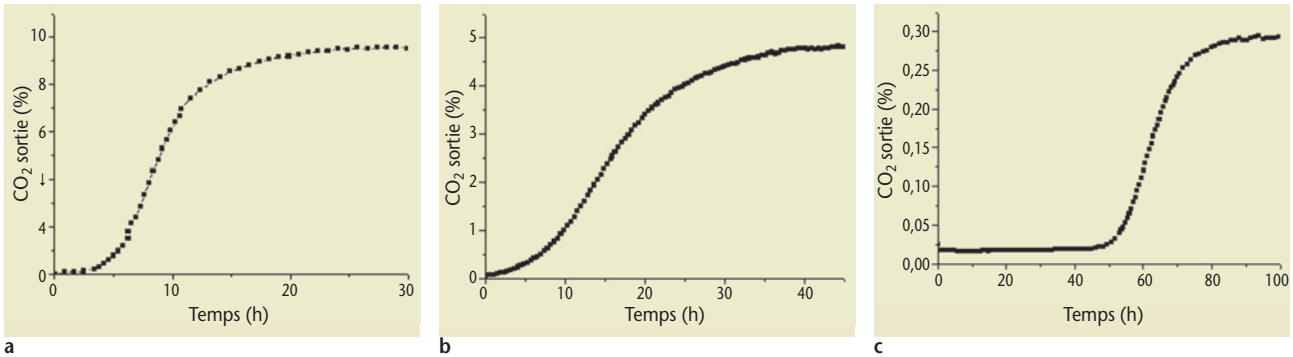
Régulation de la teneur en CO_2

Des essais de capture du CO_2 par des suspensions d'OMA, produits dérivés des HDL par traitement thermique, démontrent que le procédé permet la réduction de la teneur en CO_2 d'un mélange de gaz à basse température (12 °C) et pour des teneurs en CO_2 initiales de 10 % (figure 7a) et 5 % (figure 7b) avec un débit gazeux de 20 L/h. Pour ces deux concentrations, on observe une courte période pendant laquelle la quasi-totalité du CO_2 présent dans le mélange gazeux est captée, puis la teneur en CO_2 croit lentement pour retrouver son niveau initial d'injection. Lorsque la concentration initiale en CO_2 du mélange gazeux traité est voisine de la teneur moyenne en CO_2 observée dans la Salle des Taureaux, à savoir 0,3 %, la teneur est abaissée pendant plus de 40 heures (figure 7c).

de traitement. Le comportement observé dans ce cas peut s'expliquer par une cinétique lente de reconstruction des HDL à partir des OMA du fait d'un apport en eau faible par le mélange gazeux. En effet, la capture du CO_2 est conditionnée par le phénomène de reconstruction des HDL à partir des OMA par capture de groupements hydroxydes et hydroniums pour régénérer les couches hydroxylées de ces matériaux, et par l'intercalation dans l'espace interlamellaire de la structure brucitique chargée ainsi d'anions compensateurs de charges tels que les anions carbonates obtenus par passage en phase liquide du CO_2 gazeux.

Conclusion

Dans le cadre de la décontamination fongique, des essais sur supports rocheux caractéristiques des grottes (calcaires et argiles) ont permis de sélectionner les textures de HDL les plus adaptées à notre problématique. Les textures de HDL les plus liquides (forte teneur en eau) ainsi que les poudres ont rapidement été abandonnées, l'élimination des supports étant difficile et les résidus très importants. Les deux textures sélectionnées ont été appliquées selon différentes méthodes. Les résultats obtenus montrent que l'application la plus performante est celle de la texture contenant 0,80 g d'eau / g de pulpe en couche épaisse, car son élimination est facile et le nettoyage des résidus organiques est important. Toutefois, ces bons résultats sont dépendants des conditions de séchage. L'action fongicide des HDL (due à leur composition chimique) a été évaluée sur les substrats rocheux et les résultats sont peu concluants : la diminution de l'activité métabolique n'est pas confirmée. De même, les essais en milieu liquide n'ont pas pu mettre en évidence l'efficacité des HDL, pour la concentration testée. Le contrôle de l'efficacité a présenté



▲ **Figure 7.** Évolution de la teneur en CO_2 dans le flux de gaz en sortie de réacteur, T = 12 °C. **(a)** mélange à 10 % de CO_2. (BRGM). **(b)** mélange à 5 % de CO_2. (BRGM). **(c)** mélange à 0,3 % de CO_2. (BRGM).

De même, les essais de réduction de la teneur en CO_2 d'un mélange gazeux par une poudre sèche d'OMA en utilisant la seule humidité apportée par le flux gazeux (représentant l'humidité relative des grottes) démontrent la faisabilité d'un tel procédé. Il apparaît clairement que ce procédé permet d'abaisser durablement la teneur en CO_2 du mélange gazeux même si l'on observe dans ce cas une concentration croissante en CO_2 dès le début de la période

des résultats divergents (ATPmétrie, remise en culture et épifluorescence), démontrant la nécessité de recourir à différentes techniques d'analyse.

Les essais de capture du CO_2 par des OMA, composés dérivés des HDL par traitement thermique, mis en œuvre sous forme de suspensions ou de poudres, ont conduit à une réduction durable de la teneur en CO_2 d'un mélange de gaz à basse température (12 °C).

La régulation du taux de CO_2 présent dans l'atmosphère des grottes ornées peut donc être envisagée en mettant en œuvre ce procédé. Il apparaît clairement que l'application d'un tel procédé à une atmosphère similaire à celle de la grotte de Lascaux permet d'en réduire durablement la teneur en CO_2. Dans cette perspective, ces résultats devront être complétés afin de conduire à la mise au point d'un procédé optimisé applicable au contexte des grottes ornées. En particulier, un travail devra conduire à l'étude de la mise en forme des particules des produits dérivés des HDL utilisés, ceci afin d'éviter l'entraînement de particules ultra-fines dans la grotte traitée.

Bibliographie

1. Yamamoto O., Sawai J., Sasamoto T., 2000, Change in antibacterial characteristics with doping amount of ZnO in MgO-ZnO solid solution, *International Journal of Inorganic Material,* 2, p. 451-454.

2. Seron A., Delorme F., 2008, Synthesis of layered double hydroxides (LDHs) with varying pH: a valuable contribution to the study of Mg/Al LDH formation mechanism, *Journal of Physics and Chemistry of Solids,* 69, p. 1088-1090.

Désacidification et renforcement simultanés des papiers très dégradés par les polysiloxanes

Simultaneous deacidification and reinforcement of very degraded papers using polysiloxanes

Anne-Laurence Dupont[1], Zied Souguir[2], Gérard Mortha[3], Stéphane Ipert[4], Hervé Cheradame[5]

1. Centre de recherche sur la conservation des collections (CRCC), USR 3224 CNRS / MNHN / MCC, 36 rue Geoffroy-Saint-Hilaire, 75005 Paris
2. Université de Rouen, Laboratoire Polymères, biopolymères, surfaces (LPBS), UMR 6270 CNRS / Université de Rouen / INSA de Rouen, bd Maurice-de-Broglie, 76821 Mont-Saint-Aignan Cedex
3. INP-Pagora, Laboratoire de génie des procédés papetiers (LGP2), UMR 5518 CNRS, 461 rue de la Papeterie, BP 65, 38402 Saint-Martin-d'Hères Cedex
4. Centre de conservation du livre (CCL), Enclos St-Cézaire, Impasse des Mourgues, 13200 Arles
5. Université d'Évry, Laboratoire Analyse et modélisation pour la biologie et l'environnement (LAMBE), UMR 8587 CNRS, bd François-Mitterrand, 91025 Evry Cedex

Responsable du projet : Hervé Cheradame, herve.cheradame@univ-evry.fr
Projet sélectionné par le PNRCC en 2009

Résumé

En plus d'assurer la désacidification et le dépôt de la réserve alcaline, et contrairement aux composés utilisés dans les procédés courants de désacidification de masse, les aminoalkylalcoxysilanes permettent aussi d'améliorer les propriétés mécaniques du papier. Ce double effet simultané a été démontré pour l'AMDES et l'AEAPMDMS sur des papiers récents et anciens de diverses compositions, par la mesure de leur résistance à la traction et de leur résistance au pliage. Le second a toutefois l'avantage d'être mieux absorbé dans les fibres cellulosiques que le premier. Ainsi, une très faible concentration d'AEAPMDMS permet une bonne efficacité du traitement. Ces effets sont aussi observés pour les papiers ayant été préalablement oxydés. Il a toutefois été établi que le renforcement est moins efficace dans le cas de papiers fortement dégradés, pour lesquels un léger jaunissement a été observé.

Mots clés : aminoalkylalcoxysilanes, papier, cellulose, dégradation

Abstract

In addition to deacidification and alkaline reserve deposition, and in contrast to compounds used in current mass deacidification processes, aminoalkylakoxysilanes also improve the mechanical properties of paper. This simultaneous double effect was demonstrated with AMDES and AEAPMDMS on recent and aged papers of various composition by measuring their tensile resistance and folding endurance. The latter has the advantage over the former that it is better absorbed in the cellulosic fibres. A very low AEAPMDMS concentration was enough to achieve a good efficiency of the treatment. These beneficial effects were also found for papers that had been pre-oxidised. The strengthening was, however, found to be more modest for very highly degraded papers on which, moreover, slight yellowing was observed.

Keywords: *aminoalkylalkoxysilanes, paper, cellulose, degradation*

Introduction

L'acidité du papier est un problème majeur pour la préservation des collections graphiques. Une de ses manifestations physiques les plus pernicieuses est la fragilisation mécanique du papier. Les procédés de stabilisation par désacidification, dits « de masse », à l'échelle de collections entières (tonnes) permettent d'éliminer l'acidité et de déposer dans le papier une réserve alcaline constituée de particules minérales. Cette réserve alcaline a pour fonction d'inhiber une reprise de l'acidification pendant les processus de vieillissement du papier. Ces traitements sont principalement utilisés en mode préventif ou semi-préventif, pour les collections relativement peu acides mais qui risquent de le devenir à moyen terme (entre 20 et 50 ans). Pour les documents les plus endommagés, les institutions patrimoniales hésitent à recourir à ces procédés car ils ne procurent pas de renforcement mécanique au papier et ont un coût financier lourd à supporter. C'est le cas des pâtes de bois du début de l'industrialisation papetière jusqu'au milieu du XIX^{e} siècle, qui posent de graves problèmes de conservation, alors que les pâtes modernes répondent en général aux critères actuels de permanence. Dans ce contexte, la conservation des papiers très acides et fragiles datant de cette époque nécessite de trouver une solution complète et durable.

Le Centre de recherche sur la conservation des collections (CRCC) et l'université d'Évry, en collaboration avec divers laboratoires et institutions, travaillent au développement d'un procédé multifonctionnel de traitement des documents sur papier, basé sur l'utilisation de polysiloxanes à fonctionnalité amine (aminoalkylalcoxysilanes, AAAS). L'aspect innovant du procédé réside dans le fait qu'en plus de la désacidification et du dépôt d'une réserve alcaline, assurés par la fonctionnalité amine, les AAAS procurent un renforcement des fibres cellulosiques car ce sont des composés organiques polymérisables en conditions ambiantes. Cette polymérisation conduit à une augmentation significative de la résistance mécanique à l'état sec du papier, comme l'ont montré les nombreux essais menés avec plusieurs types d'AAAS [1 à 3]. Le solvant aprotique utilisé pour véhiculer ces molécules dans le papier, l'hexaméthyldisiloxane, est compatible avec une grande majorité des matériaux associés au papier dans les bibliothèques et archives (encres, sceaux, médias graphiques, photographies, adhésifs). Ceci permet d'éviter une présélection des documents sur la base de leur composition. Cependant, en ce qui concerne les papiers très fragilisés, bien que satisfaisant du point de vue des critères d'efficacité de la désacidification, le procédé n'amène pas l'amélioration de la résistance mécanique qui a été observée auparavant pour des papiers peu et moyennement dégradés. Dans le contexte global de la mise au point d'un procédé multifonctionnel, c'est ce problème qui a tout particulièrement été abordé lors de ce projet de recherche. Afin de mieux comprendre l'effet des AAAS en tant qu'agents de renforcement des matériaux cellulosiques, l'objectif a été d'élucider les événements chimiques et physicochimiques se déroulant entre les AAAS et les macromolécules de cellulose, afin de pouvoir concevoir des molécules de traitement spécifiquement adaptées pour des papiers dans des états de conservation variés, de moyennement à très fragiles.

Matériel et méthodes

Deux AAAS, l'AMDES (3-aminopropylméhyldiéthoxysilane) et l'AEAPMDMS (3 N-(2-aminoéthyl)-3-aminopropylméthyldiméthoxysilane)) ont été testés. Différents types de papiers ont été utilisés, papiers modèles (P2, P3) et livres anciens (B1 et B2) (tableau 1). Afin de mieux représenter des papiers anciens physiquement affaiblis, des feuilles de P2 ont été préalablement dégradées par oxydation chimique par immersion pendant 30 minutes dans de l'hypochlorite de sodium (NaClO) à 0,26 % (ox1), 0,39 % (ox2) et 0,52 % (ox3) de chlore actif, et à pH 7 (tableau 2).

▼ **Tableau 1.** Caractéristiques des papiers testés.

papier	date	pâte	charges	collage	grammage ($g\,m^{-2}$)	pH
P2	1990	> 95 % linters de coton	aucune	aucun	76	6,2
P3	1990	75 % pâte mécanique, 25 % cellulose de résineux	20 % kaolin	colophane/ alun	80	5,1
B1	1923	pâte mécanique et cellulose de résineux	kaolin	ND*	ND	5,3
B2	1946	pâte thermomécanique ou chimicothermo-mécanique	aucune	ND	ND	4,7

* Non déterminé

▼ **Tableau 2.** Papier P2 : *uptake*, pH avant et après traitement (pH_{av}, pH_{ap}), N(Cu), DP_n et ΔE_{ab}* (entre un papier traité et non traité avec l'AMDES à 10 %).

	Uptake (% poids)	pH_{av}	pH_{ap}	DP_n	N(Cu) ($g\,Cu_2O$)	ΔE_{ab}*
P2 Ref	11.2 ± 1.4	6.3 ± 0.3	9.7 ± 0.1	997 ± 11	0.28 ± 0.04	0.79 ± 0.1
P2 ox1	7.0 ± 1.7	7.1 ± 0.1	9.7 ± 0.3	789 ± 45	1.0 ± 0.1	1.08 ± 0.28
P2 ox2	6.9 ± 0.7	6.8 ± 0.2	9.7 ± 0.2	545 ± 35	4.30 ± 0.3	2.05 ± 0.93
P2 ox3	6.5 ± 1.8	6.4 ± 0.3	9.7 ± 0.2	249 ± 26	5.31 ± 0.06	2.86 ± 0.36

L'imprégnation a été faite par immersion (4 feuilles à la fois, *i.e.* approximativement 12 g de papier), les feuilles étant séparées entre elles par un film de non-tissé en polyester et placées dans 1 L de la solution de traitement (*i.e.* AMDES ou AEAPMDMS dans l'HMDS) à température ambiante et sous agitation magnétique constante. Les feuilles sont ensuite séchées sous vide pendant une heure à température ambiante afin de desolvater l'HMDS résiduel. Les concentrations sont données en pourcentage masse-volume.

L'humidité résiduelle des papiers (MC) (% poids) a été déterminée selon la norme TAPPI T 412 om-02. Le pH d'extrait aqueux à froid des papiers a été mesuré selon la norme TAPPI T509 om-88. L'*uptake* ou prise en masse

(% poids) a été mesuré par pesée avant et après traitement des papiers suite à leur conditionnement à 23 °C et 50 % d'humidité relative (HR). L'indice de cuivre N(Cu) (g Cu_2O), qui permet de doser les composés possédant des propriétés réductrices présents dans le papier (comme les fonctions carbonyles), a été déterminé selon la norme TAPPI T 430 cm-99. Les valeurs rapportées sont une moyenne des mesures effectuées sur au moins trois échantillons.

L'élongation à la rupture (*elongation at break*, EB) (%) a été mesurée selon la norme NF: Q03-004 July 1986. Les éprouvettes ont été testées à la vitesse de 10 mm min^{-1}, avec la cellule de charge de 100 DaN.

La résistance à la traction à mâchoires jointives (*zero-span tensile strength*, zsTS) a été mesurée selon la norme TAPPI T231 cm-96, avec la formule: zsTS = (P-P_0) x 5,474 (daN mm^{-1}) ; P = valeur mesurée et P_0 = 2 (constante instrumentale).

La résistance au pliage (*folding endurance*, FE) (log du nombre de doubles plis avant rupture) a été déterminée selon la norme ISO 5626:1993 avec une charge de 0,5 kg.

Les valeurs rapportées pour ces essais mécaniques sont une moyenne de 10 mesures dans le sens machine du papier.

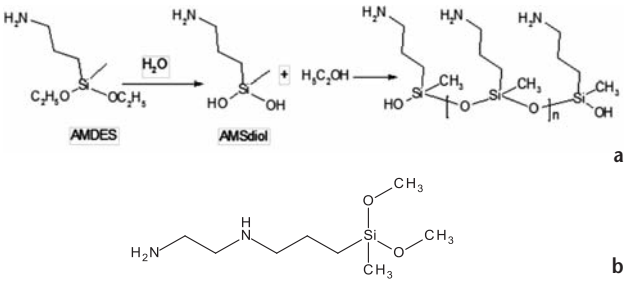
Les coordonnées trichromatiques (L,a,b)* ont été mesurées dans l'espace de couleur CIE*Lab76, avec l'illuminant standard D65 et l'observateur standard de 10°. Le changement chromatique total ΔE_{ab}^* d'un papier dû au traitement est $\Delta E_{ab}^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$. Les valeurs rapportées sont une moyenne de 10 mesures.

Les masses molaires moyennes (M_n, M_w, M_z) de la cellulose ont été mesurées par chromatographie d'exclusion stérique et double détection en diffusion de la lumière multiangulaire et réfractométrie selon une procédure établie et décrite précédemment [4]. Le degré de polymérisation moyen en nombre DP_n est égal à M_n/M_G (avec M_G = 162 g mol^{-1}, masse molaire d'un monomère). Chaque échantillon a été injecté trois fois, les valeurs moyennes sont rapportées.

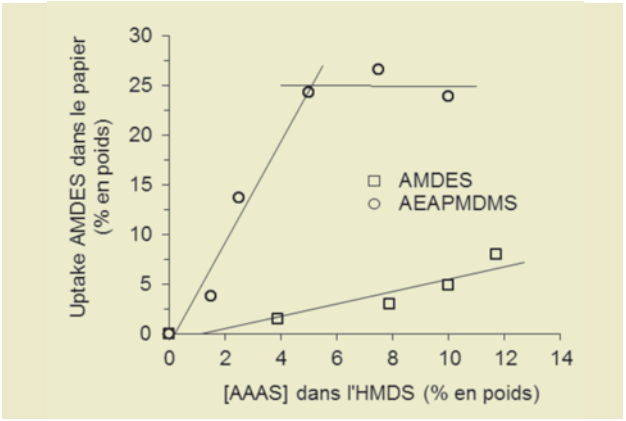
Résultats et discussion

Composés difonctionnels (dialcoxysilanes), les deux AAAS choisis polymérisent dans le papier de façon linéaire, ce qui devrait restituer de la flexibilité aux fibres endommagées. Le choix d'orienter les recherches vers des dialcoxysilanes a succédé à des essais préalables ayant montré un risque de rigidification du papier lors de l'utilisation d'AAAS trifonctionnels, polymérisant en réseau, comme l'aminopropyltriéthoxysilane [1]. La différence entre les deux AAAS choisis est la fonctionnalité amine. L'AMDES possède une fonction amine (primaire) et l'AEAPMDMS en possède deux (primaire et secondaire) (figure 1).

La figure 2 représente l'absorption dans le papier P2 des AAAS en fonction de leur concentration dans la solution de traitement. On observe qu'à concentration égale, les fibres de cellulose absorbent plus d'AEAPMDMS que d'AMDES. Les *uptakes* sont respectivement de 1,5 % et de 25 % pour des solutions à 4 % d'AAAS. Ainsi, un *uptake* de 10 %, qui

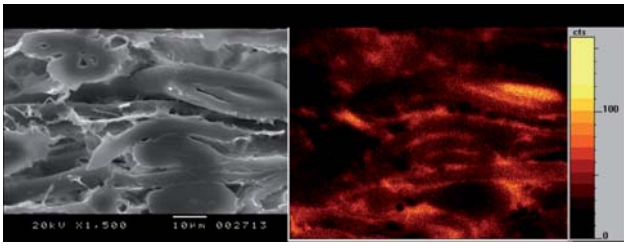


▲ **Figure 1.** (a) AMDES et réactions d'hydrolyse et de polycondensation produisant le poly-3-aminopropylmethylsilanediol (poly-AMSdiol) ; (b) AEAPMDMS.

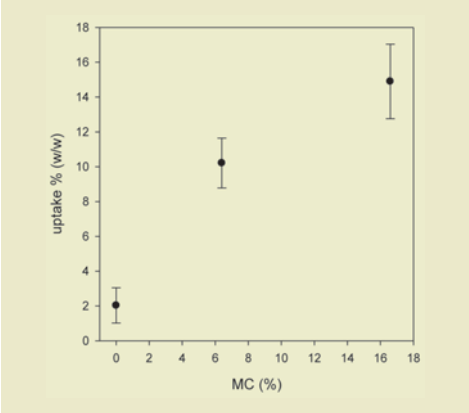


▲ **Figure 2.** *Uptake* en AAAS dans P2. Temps d'immersion de 10 mn (AMDES) et 30 min (AEAPMDMS).

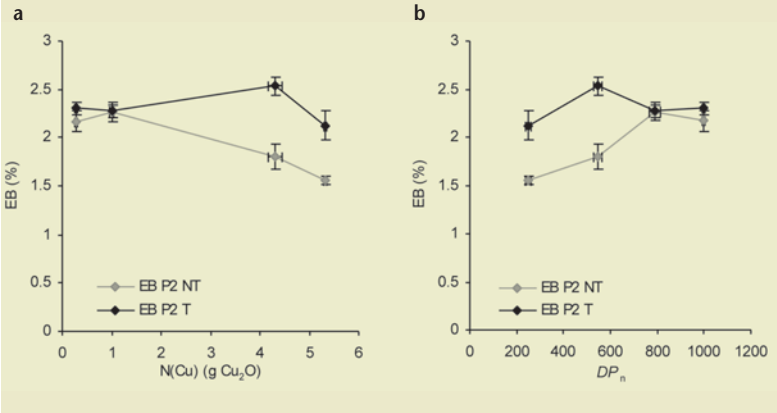
représente une prise en masse raisonnable pour un traitement de conservation, peut être obtenu avec des solutions à 1,5 % d'AEAPMDMS ou à 12 % d'AMDES. Il apparait que l'absorption est favorisée par la formation de liaisons hydrogène et/ou ioniques entre les fonctions amine de l'AAAS et les fonctions hydroxyles de la cellulose. La double fonction amine de l'AEAPMDMS explique donc la très bonne affinité de la molécule pour les fibres cellulosiques. L'analyse par MEB/EDS montre une répartition homogène des AAAS et une pénétration à travers les parois végétales de la fibre (figure 3). La polymérisation dans les fibres a en outre été confirmée par RMN et XPS [5, 6]. L'acidité et la perte de résistance mécanique étant dues à des modifications de la structure supramoléculaire engendrées au cours du vieillis-



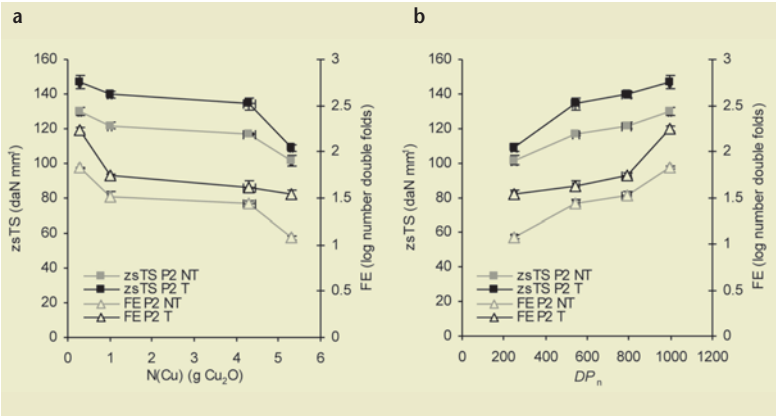
▲ **Figure 3.** Gauche : micrographie en microscopie électronique à balayage (MEB) d'une coupe transversale de P2 traité à l'AMDES. Droite : cartographie atomique du silicium dans la même zone du papier par microanalyse EDS montrant la pénétration de l'AMDES au cœur des fibres.



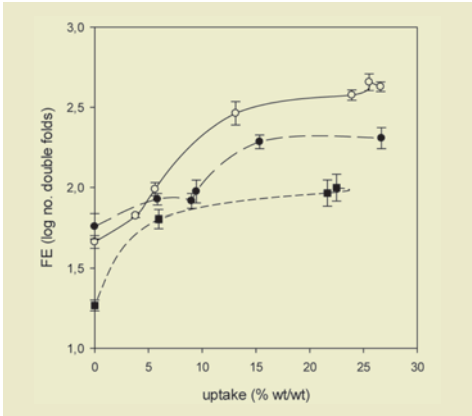
▲ **Figure 4.** *Uptake* en AMDES (10 %) dans P2 en fonction de l'humidité résiduelle (MC).



▲ **Figure 5.** EB pour P2 non traité (NT) et P2 traité à l'AMDES (10 %) (T) en fonction de N(Cu) (a) et de DP_n (b).



▲ **Figure 6.** zsTS (axe *y* gauche) et FE (axe *y* droit) pour P2 non traité (NT) et P2 traité à l'AMDES (10 %) (T) en fonction de N(Cu) (a) et de DP_n (b).



▲ **Figure 7.** FE en fonction de l'*uptake* en AEAPMDMS pour P2 (○), P3 (●), B1 (■) (FE_{B2}=0).

sement, c'est-à-dire à l'intérieur même des microfibrilles, une pénétration de l'agent de renforcement au cœur des fibres est un gage d'efficacité du traitement qui contraste avec les procédés commerciaux existants.

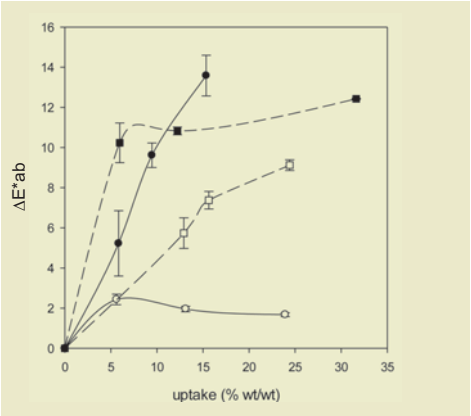
Il avait été démontré auparavant que l'acidité initiale du papier n'est pas un paramètre essentiel influençant l'*uptake* d'AAAS dans le papier [3]. Le rôle de l'eau résiduelle dans le papier, qui est nécessaire dans le procédé de polymérisation des AAAS (figure 1), a donc été exploré plus avant. Les résultats ont montré qu'en opérant un gonflement des fibres, l'eau facilite l'inclusion de l'AMDES (figure 4). Il s'agit là d'un avantage considérable pour un procédé à vocation industrielle puisque cela rend superflues les étapes de préséchage et de post-conditionnement des documents, actuellement nécessaires dans tous les procédés commerciaux.

En ce qui concerne la fonction de désacidification, il a été montré précédemment que les AAAS confèrent au papier une réserve alcaline comprise entre 25 et 40 meq(OH^-)/100 g, ce qui est conforme à la norme ISO 9706 [1, 3]. Les valeurs de pH de P2 traité à l'AMDES mesurées le confirment (tableau 2).

En ce qui concerne la fonction de renforcement, l'augmentation de EB indique une meilleure déformabilité du papier P2 traité avec l'AMDES (figure 5). L'augmentation de FE et de zsTS indique une amélioration de la résistance des fibres et des liaisons inter et intrafibres suite au traitement, et notamment le caractère plastifiant que l'AMDES confère au papier (figure 6). Les résultats montrent que le traitement s'est également montré efficace pour les papiers oxydés, à tous les degrés d'oxydation, bien que dans une moindre mesure. La figure 7 présentant la résistance au pliage (FE) des différents papiers suite au traitement avec l'AEAPMDMS confirme ces résultats. En outre, il apparait que l'efficacité de renforcement dépend largement de la fragilité initiale du papier. Pour tous les papiers, sauf pour B2 dont la résistance initiale au double pli est nulle et non mesurable, l'AEAPMDMS joue un rôle de plastifiant en permettant une augmentation de FE. Cette amélioration dépend donc fortement de la résistance initiale du papier. Il a été montré que pour bénéficier d'un renforcement en ce qui concerne sa résistance au pliage, un papier doit avoir FE > 8-10 doubles, ce qui constitue actuellement la limite du traitement.

Les mesures de couleur indiquent que les AAAS tendent à jaunir légèrement les papiers P3, B1 et B2, surtout aux *uptakes* élevés. Toutefois ceci est un inconvénient secondaire

puisque ces papiers sont déjà relativement jaunes. Le papier P2 n'a lui pas atteint un niveau de jaunissement perceptible quel que soit l'*uptake* en AEAPMDMS ($\Delta E_{ab}^* \leq 2$) (figure 8). Seul l'échantillon le plus oxydé (tableau 2) présente un ΔE_{ab}^* légèrement supérieur à 2 suite au traitement AMDES.



▲ **Figure 8.** ΔE^*_{ab} en fonction de l'*uptake* en AEAPMDMS pour P2 (○), P3 (●), B1 (■) et B2 (□).

Conclusion

Les recherches ont montré que les deux AAAS testés (AMDES et AEAPMDMS) opèrent un renforcement mécanique notable de papiers de composition et d'état de dégradation variés en plus d'une désacidification efficace selon les recommandations en vigueur. Il a cependant été montré que l'efficacité du renforcement dépendait de la fragilité initiale du papier. Ce renforcement a été attribué à la formation d'oligomères d'AAAS *in situ* dans les fibres cellulosiques. À concentration identique en solution, les *uptakes* en AEAPMDMS sont plus importants, ce qui permet une consommation moindre de composé actif lors du traitement. En outre, le traitement AAAS possède l'avantage, par rapport aux procédés commerciaux actuels de désacidification de masse, de ne nécessiter aucun prétraitement de séchage ni post-conditionnement du papier puisque l'eau résiduelle présente naturellement dans les fibres permet une inclusion à cœur des composés actifs. ▼

Bibliographie

1. Ipert S., Dupont A.-L., Lavédrine B., Bégin P., Rousset E., Cheradame H., 2006, Mass deacidification of papers and books. IV- A Study of papers treated with aminoalkylalkoxysilanes and their resistance to ageing, *Polymer Degradation and Stability*, 91, 12, p. 3448-3455.

2. Rakotonirainy M.S., Dupont A.-L., Lavédrine B,. Ipert S., Cheradame H., 2008, Mass deacidification of papers and books. V – Fungistatic properties of papers treated with aminoalkylakoxysilanes, *Journal of Cultural Heritage*, 9, p. 54-59.

3. Dupont A.-L., Lavédrine B., Cheradame H., 2010, Mass deacidification and reinforcement of papers and books VI - Study of aminopropylmethyldiethoxysilane treated papers, *Polymer Degradation and Stability*, 95, p. 2300-2308.

4. Dupont A.-L., 2003, Cellulose in lithium chloride/*N,N*-dimethylacetamide, optimisation of a dissolution method using paper substrates and stability of the solutions. *Polymer*, 44, 15, p. 4117-4126.

5. Souguir Z., Dupont A.-L., d'Espinose de Lacaillerie J.B., Lavédrine B., Cheradame H., 2011, Chemical and physicochemical investigation of an aminoalkylalkoxysilane as strengthening agent for cellulosic materials, *Biomacromolecules*, 12, p. 2082-2091.

6. Souguir Z, Dupont A.-L., Fatyeyeva K., Mortha G., Cheradame H., Ipert S., Lavédrine B., 2012, Strengthening of degraded cellulosic material using a diamine alkylalkoxysilane. *RCS Advances*, 2, p. 7470-7478.

Conservation de manuscrits altérés par les encres ferrogalliques :

faisabilité d'un traitement antioxydant par contact en milieu humide

Conservation of iron gall ink damaged papers:

feasibility of a treatment using moist and interleaves impregnated with anti-oxidants

Véronique Rouchon[1], Maroussia Duranton[1], Oulfa Belhadj[1], Nelly Cauliez[2], Olivier Joly[3], Charlotte Walbert[1], Birgit Vinther Hansen[4]

1. Centre de recherche sur la conservation des collections (CRCC), USR3224 CNRS / MNHN / MCC, CP 21, 36 rue Geoffroy-Saint-Hilaire, 75005 Paris
2. Archives nationales, département de la conservation, 60 rue des Francs-Bourgeois, 75003 Paris
3. Bibliothèque nationale de France, 11 quai François-Mauriac, 75013 Paris
4. The Royal Library, Preservation Department, P.O. Box 2149, 1016 Copenhagen, Danemark

Responsable du projet : Véronique Rouchon, rouchon@mnhn.fr
Projet sélectionné par le PNRCC en 2009

Résumé

Les traitements actuels proposés pour limiter l'altération des manuscrits par les encres ferrogalliques nécessitent l'immersion du document dans des solutions aqueuses, et produisent de ce fait de nombreux effets secondaires indésirables. Ce projet de recherche aborde la possibilité de remplacer ces immersions par des traitements de contact en milieu humide, en utilisant des intercalaires chargés en produits actifs. Le document est alors pressé entre ces intercalaires, à température ambiante et dans des conditions d'humidité élevée, pour provoquer la migration des composés actifs des intercalaires au document. Ces conditions d'humidité élevées impliquent un risque de migration de l'encre en dehors du tracé, qui est préjudiciable à la bonne conservation future du document. Des tests, réalisés sur un ensemble de 53 manuscrits originaux, nous ont permis d'estimer qu'une humidité relative de 80 % pendant 10 jours n'engendrait pas un risque substantiel. L'efficacité des traitements par contact a ensuite été évaluée sur des échantillons de papier Whatman imprégnés d'encre ferrogallique. Des intercalaires chargés en halogénures (NaCl, NaBr, $CaCl_2$, $CaBr_2$) et/ou en carbonate de calcium ont été testés. Une réserve de 2 % de carbonate de calcium s'est avérée n'avoir aucune incidence sur l'efficacité du traitement, qui dépend principalement de la concentration en halogénures, de la pression exercée et de la durée du traitement.

Mots clés : ferrogallique, halogénure, intercalaire, humidité, traitement

Abstract

Current treatments proposed to limit iron gall ink damages require the immersion of the document in aqueous anti-oxidant solutions, and thus present undesirable side effects. This work deals with the possibility of replacing these treatments by interleaving treatments performed with anti-oxidant charged papers. Interleaving treatment consists in pressing the document between two interleaves, at ambient temperature and in high humidity conditions in order to provoke the migration of active components from the interleaves to the document. The use of high humidity conditions may provoke a migration of ink components from the ink line to the paper which is prejudicial to the future conservation of the document. Tests, performed on a set of 53 original manuscripts, led us consider that a relative humidity of 80% was minimizing this risk. The efficiency of interleaving treatment was then evaluated on laboratory samples made of Whatman paper impregnated with iron gall ink. Interleaves charged with halide salts (NaCl, NaBr, $CaCl_2$, $CaBr_2$) and/or calcium carbonate were investigated. An alkaline reserve of 2% calcium carbonate in the interleaves does not impact the treatment efficiency, which is mainly dependant upon the concentration of anti-oxidant, the pressure and the duration of the treatment.

Keywords: *iron gall, halide, interleave, moist, treatment*

Contexte général du projet

La dégradation des manuscrits par les encres ferrogalliques

Depuis le Haut Moyen Âge jusqu'au XX[e] siècle, les encres ferrogalliques ont été largement employées pour l'écriture et, dans une moindre mesure, pour le dessin. Elles sont généralement fabriquées en mélangeant un sel de fer, des extraits tannants et de la gomme arabique [1]. Comme ces encres sont riches en fer et présentent de faibles valeurs de pH, (typiquement entre 1,5 et 3), elles engendrent une dégradation importante du support cellulosique qui devient brun, cassant, et s'émiette en fonction des différentes manipulations [2].

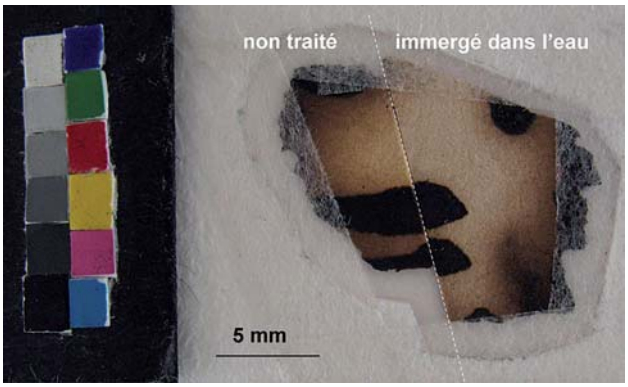
Cette dégradation est due à deux phénomènes. Le premier, de nature physique, correspond à la migration des composés acides et riches en fer, du trait d'encre au cœur du papier. Il est, entre autres, provoqué par une exposition prolongée à des conditions d'humidité élevée [3 à 6]. Le second, de nature chimique, a lieu dans les fibres de papier qui sont en contact avec ces produits acides et riches en fer. Ces mécanismes chimiques d'altération correspondent à une hydrolyse acide de la cellulose et à des phénomènes d'oxydation catalysés par la présence de fer, qui pourraient être attribuables à des radicaux hydroxyles produits par des cycles de Haber Weiss [7]. Il a été récemment démontré que l'oxydation était la force motrice de la dépolymérisation de la cellulose induite par des encres ferrogalliques [8, 9]. Il est vraisemblable que la cellulose oxydée se réorganise en donnant lieu à des scissions de chaînes avec une cinétique beaucoup plus rapide que celle de l'hydrolyse acide.

Les limites des traitements aqueux conventionnels

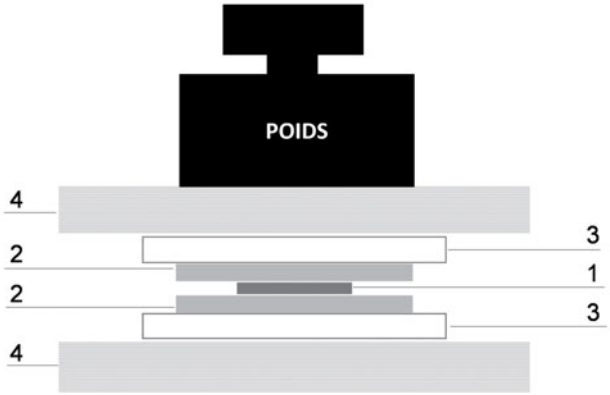
Au cours des dernières décennies, de nombreuses recherches ont été consacrées à la mise au point de traitements curatifs susceptibles de limiter les dommages engendrés par les encres ferrogalliques. Le procédé au phytate de calcium, proposé dans les années 1990 [10], a été le plus largement testé [11]. Bien que son efficacité soit établie, ce traitement reste peu utilisé, principalement parce qu'il nécessite des immersions dans des solutions aqueuses, lesquelles s'accompagnent d'effets secondaires sévères [4, 12, 13] : changements de composition, éclaircissement du papier (figure 1) et risques majeurs d'altérations mécaniques pour les documents les plus endommagés.

Les méthodes de contact en milieu humide

Les traitements par contact en milieu humide consistent à presser le document entre deux intercalaires chargés en produits actifs, l'ensemble étant porté à une humidité relative élevée pendant une période de plusieurs jours (figure 2). Ce traitement vise à provoquer la migration des produits actifs des intercalaires vers le papier d'œuvre, sans provoquer une solubilisation massive des produits de dégradation du papier ou des encres, et donc en évitant les effets secondaires des traitements aqueux par immersion.



▲ **Figure 1.** Exemple de modification d'aspect du papier provoqué par son immersion dans un bain d'eau pendant 30 minutes. La couleur brune du papier (partie gauche non traitée) disparaît en grande partie au cours du traitement (partie droite traitée).



▲ **Figure 2.** Principe du traitement par contact. Le document (1), les intercalaires (2) et les buvards (3) sont tout d'abord conditionnés à l'humidité relative souhaitée. Puis l'ensemble est pressé entre deux plaques de verre (4) et maintenu à la même humidité relative pendant toute la durée du traitement.

Les méthodes de contact ont d'abord été mises en œuvre sur les documents imprimés à des fins de désacidification. Leur efficacité à relever le pH de papiers acides a été démontrée dans le contexte d'un brevet déposé en 1993 [14], qui utilise des intercalaires fortement chargés en carbonate de calcium (10 % m/m). L'efficacité du traitement peut être améliorée par la présence de sels, et elle dépend fortement de la pression et de l'humidité relative appliquées pendant le traitement, les meilleurs résultats étant obtenus avec un taux d'humidité élevé (97 % HR) et une pression supérieure 70 kPa (l'équivalent d'une masse de 420 kg placée sur un format A4). L'utilisation de conditions moins drastiques (3 jours à 92 % HR et sous une pression de 7 kPa) ne permet pas d'obtenir une désacidification à proprement parler, mais conduit toutefois à une remontée sensible du pH de 1 à 2 points [15].

Description du projet

Démarche entreprise

Il n'est pas réaliste d'employer les méthodes de contact ci-dessus mentionnées pour le traitement de manuscrits endommagés par les encres ferrogalliques car d'une part, les produits présents dans l'encre ont une forte tendance à migrer hors du trait lorsque l'humidité est aussi élevée [3, 12], et d'autre part, la pression exercée est telle qu'elle modifie singulièrement la surface des papiers vergés, filigranés ou des timbres secs. En outre, dans le cas des manuscrits comportant des encres ferrogalliques, il est nécessaire d'ajouter une charge antioxydante dans les intercalaires. À cet égard, les composés halogénés à base de brome ou de chlore semblent prometteurs car leur capacité à limiter l'oxydation des papiers en milieu alcalin a été mise en évidence à plusieurs reprises [16 à 20].

Ce projet, dont une description plus détaillée est disponible par ailleurs [21], évalue la faisabilité des techniques de contact en milieu humide pour le traitement curatif de manuscrits endommagés par des encres ferrogalliques. La première partie de cette recherche porte sur la gestion du risque de migration des encres ferrogalliques sous l'effet d'une forte humidité. La seconde partie vise à optimiser les paramètres de mise en œuvre du traitement en utilisant des intercalaires chargés en sels d'halogénures et en faisant varier le temps d'exposition ainsi que la concentration en sels des intercalaires.

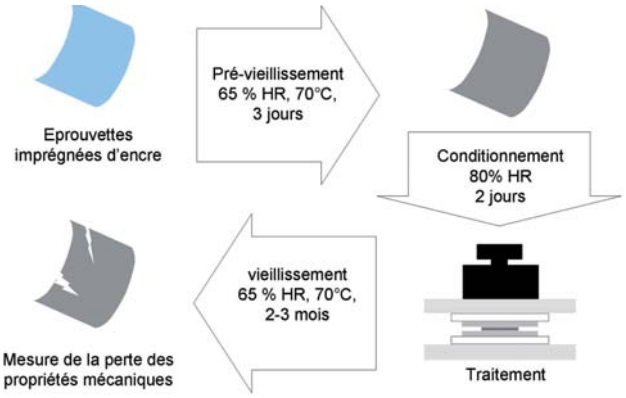
Évaluation des risques de migration

Lorsque les manuscrits sont exposés à des conditions de forte humidité, des composés bruns provenant de l'encre peuvent migrer en dehors du tracé. Cela engendre autour et au verso du trait des halos bruns plus ou moins prononcés qui sont systématiquement accompagnés d'une migration de fer. De ce fait, ces halos sont préjudiciables à la bonne conservation des documents.

Les risques de migration des encres ferrogalliques ont été évalués sur un ensemble de 53 manuscrits originaux selon une méthodologie qui consiste à comparer des macrophotographies réalisées avant et après traitement. Cette démarche, dont le détail est disponible par ailleurs [3 à 6, 21], nous a permis de constater qu'une exposition des manuscrits à 80 % d'humidité relative pendant une durée de 10 jours ne présentait pas un risque substantiel de migration.

Méthode d'évaluation de l'efficacité des traitements

Les intercalaires utilisés ont été fabriqués avec du papier Whatman n° 1 chargé de sels d'halogénures (NaBr, $CaBr_2$, $CaCl_2$ et NaCl) et/ou de carbonate de calcium [21]. La méthode expérimentale employée pour évaluer l'efficacité des traitements (figure 3) utilise des échantillons de laboratoire réalisés à partir de papier Whatman n° 1 imprégné d'encre ferrogallique diluée selon un protocole déjà utilisé [9, 21, 22]. Avant traitement, les papiers encrés sont prévieillis artificiellement dans une chambre climatique. Cette opération provoque une première dégradation du papier, de manière à se rapprocher du cas des manuscrits endommagés qui doivent être traités. Des conditions de vieillissement relativement modérées ont donc été choisies (65 % HR, 70 °C), afin d'obtenir une perte d'environ 15 % des propriétés mécaniques du papier après trois jours de prévieillissement.



▲ **Figure 3.** Schéma général de la méthodologie employée pour évaluer l'efficacité des traitements.

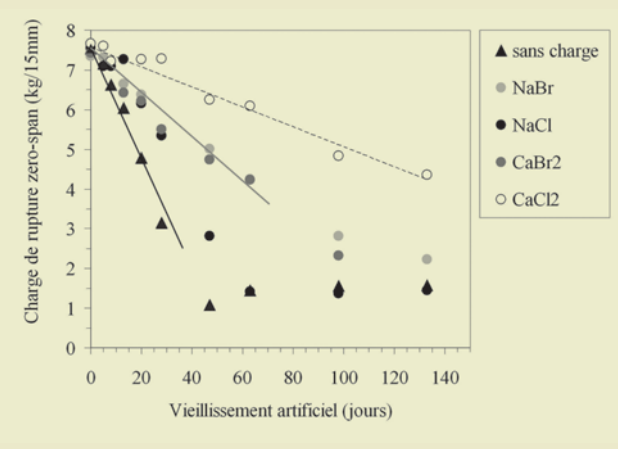
Pour garantir un bon contrôle de l'humidité au cours du traitement, tout le matériel utilisé pour le contact est préconditionné pendant au moins 2 jours au taux d'humidité souhaité. Les traitements ont ensuite été mis en œuvre en utilisant des intercalaires plus ou moins concentrés en sels, des durées de contact plus ou moins longues, et des pressions plus ou moins importantes. Après avoir été traités, les échantillons encrés sont à nouveau vieillis artificiellement. Leur comportement mécanique en fonction du temps est évalué par le suivi de la charge de rupture du test zero-span [23].

Évaluations

Les principaux résultats des tests effectués sont récapitulés dans le tableau 1. Dans un premier temps, nous avons mis en œuvre les traitements dans des conditions similaires à celles d'une précédente étude [24] (tableau 1, essai 1), à la différence près que les échantillons encrés et les intercalaires ont été placés entre deux buvards (figure 2) de manière à assurer un contrôle optimum de l'humidité. Contrairement aux résultats obtenus au cours de l'étude précédente [24], les traitements se sont avérés parfaitement inefficaces. Les buvards constituent un milieu supplémentaire dans lequel les composés halogénés peuvent migrer. Cette migration se fait probablement au détriment de celle qui a lieu dans les échantillons. Nous avons donc réitéré les traitements avec cette fois une pression plus importante de 4 kPa (tableau 1, essai 2). Cette fois, la plupart des échantillons traités se dégradaient un peu plus lentement que ceux qui n'avaient pas été traités, sans que l'on puisse toutefois qualifier les traitements de réellement efficaces. L'utilisation d'une durée de contact plus courte, ou d'intercalaires plus dilués (tableau 1, essais 3 et 4) rend les traite-

Essai	Concentration des solutions salines en halogène	Pression exercée (équivalent poids sur un format A4)	Durée (jours)	Traitement inefficace pour tous les sels	Traitement partiellement efficace pour la plupart des sels	Traitement efficace pour la plupart des sels
1	1 M	2,5 kPa (15 kg)	10	x		
2	1 M	4 kPa (25 kg)	10		x	
3	1 M	4 kPa (25 kg)	2	x		
4	0,2 M	4 kPa (25 kg)	10	x		
5	5 M	4 kPa (25 kg)	10			x
6	2 M	8 kPa (50 kg)	10			x

▲ **Tableau 1.** Synthèse des différents tests réalisés pour évaluer l'efficacité des traitements en fonction des paramètres de mise en œuvre. L'essai n° 1 correspond aux paramètres testés dans une étude antérieure [24]. Les résultats des essais 2 à 5 sont disponibles par ailleurs [21]. Les résultats de l'essai 6 sont représentés figure 4.



▲ **Figure 4.** Évolution des propriétés mécaniques (test zero-span) des papiers traités en fonction du temps. Différents types d'intercalaires ont été testés : non chargé (triangles noirs), chargé en chlorure de sodium (ronds noirs), en bromure de calcium (ronds gris foncé), en bromure de sodium (ronds gris clair) et en chlorure de calcium (ronds blancs).

ments de nouveau totalement inefficaces. En revanche l'utilisation d'intercalaires plus concentrés (tableau 1, essai 5) permet d'améliorer singulièrement l'efficacité des traitements. Cependant, dans ce cas, les charges de rupture zero-span des papiers deviennent différentes avant et après traitement, probablement du fait d'une trop forte concentration en sels qui modifie les propriétés mécaniques du papier. Nous avons donc cherché une alternative en utilisant une concentration saline intermédiaire et en augmentant la pression au cours du contact (tableau 1, essai 6). Ces derniers essais ont donné des résultats satisfaisants (figure 4) puisque le traitement permet de ralentir la dégradation mécanique d'un facteur proche de 6 dans le cas d'intercalaires chargés en $CaCl_2$, et de 3 dans le cas d'intercalaires chargés en NaBr ou $CaBr_2$.

Nous avions initialement pensé que l'incorporation dans les intercalaires d'une petite réserve alcaline de 2 % de carbonate de calcium en sus des sels halogénés permettrait d'améliorer l'efficacité des traitements [24]. Il n'en est rien. Dans la grande majorité de nos mesures, les comportements observés sont très similaires, que les intercalaires contiennent ou non du carbonate de calcium. Il est probable que la quantité testée (2 % m/m) n'était pas suffisante pour obtenir un effet notable.

Conclusions

Ce travail offre des perspectives intéressantes pour le traitement de manuscrits endommagés par les encres ferrogalliques. Toutefois, en dépit des résultats positifs obtenus, il convient de rester prudent quant à l'application de ces traitements dans un contexte d'atelier : il est en particulier nécessaire de procéder à l'évaluation complète des effets secondaires des traitements sur des échantillons originaux. On peut en effet se demander de quelle manière l'incorporation de sels dans le papier d'œuvre modifie son comportement vis-à-vis de l'humidité, s'il y a ou non des petits cristaux qui se forment au cours du traitement, si l'encollage ne limite pas la migration des sels, etc.

Ce travail est donc actuellement poursuivi sur des manuscrits originaux sans valeur patrimoniale de manière à vérifier l'efficacité des traitements et à en mesurer les effets secondaires. ▼

Remerciements

Ce travail a été soutenu par le ministère de la Culture et de la Communication dans le cadre du Programme national de recherche sur la connaissance et la conservation des matériaux du patrimoine culturel 2010-2011.

Bibliographie

1. Zerdoun Bat-Yehouda M., 1983, *Les encres noires au Moyen Âge (jusqu'à 1600)*, Paris, CNRS, 437 p.

2. Kolar J., Strilic M., (eds), 2006, *Iron Gall Inks: on Manufacture, Characterisation, Degradation and Stabilisation*, Ljubljana, National and University Library, 252 p.

3. Rouchon V., Durocher B., Pellizzi E., Stordiau-Pallot J., 2009, The Water Sensitivity of Iron Gall Ink and its Risk Assessment, *Studies in Conservation*, 54, 4, p. 236-254.

4. Rouchon V., Pellizzi E., Durocher B., Letouzey M., Stordiau-Pallot J., 2009, Restauration de manuscrits comportant des encres ferrogalliques : les risques liés à l'apport d'eau, *Support Tracé*, 9, p. 90-100.

5. Rouchon V., Durocher B., Letouzey M., Stordiau-Pallot J., 2007, Les traitements de restauration employés sur des manuscrits comportant des encres ferrogalliques. Partie 1 : examen visuel des phénomènes de migration provoqués par l'emploi d'eau, *Actualités de la conservation*, 26, p. 1-5.

6. Rouchon V., Pellizzi E., Stordiau-Pallot J., 2009, Les traitements de restauration employés sur des manuscrits comportant des encres ferrogalliques. Partie 2 : pertinence des tests préliminaires et migrations de fer provoquées par l'apport d'eau, *Actualités de la conservation*, 28, p. 1-4.

7. Strlic M., Kolar J., (eds), 2005, *Ageing and stabilisation of paper*, Ljubljana, National and University Library, 211 p.

8. Duranton M., Burgaud C., Pellizzi E., Rouchon V., 2010, Impact de l'anoxie sur la conservation des manuscrits endommagés par les encres ferrogalliques, *Support Tracé*, 10, p. 114-121.

9. Rouchon V., Duranton M., Burgaud C., Pellizzi E., Lavédrine B., Janssens K., Nolf W. de, Nuyts G., Vanmeert F., Hellemans K., 2011, Room-Temperature Study of Iron Gall Ink Impregnated Paper Degradation under Various Oxygen and Humidity Conditions: Time-Dependent Monitoring by Viscosity and X-ray Absorption Near-Edge Spectrometry Measurements, *Analytical Chemistry*, 83, 7, p. 2589-2597.

10. Neevel J.G., 1995, Phytate: a Potential Conservation Agent for the Treatment of Ink Corrosion Caused by Iron Gall Inks, *Restaurator*, 16, 3, p. 143-160.

11. Rouchon V., Pellizzi E., Duranton M., Vanmeert F., Janssens K., 2011, Combining Xanes, ICP-AES and SEM/EDS for the study of phytate chelating treatments used on iron gall ink damages manuscripts, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26, p. 2434-2441.

12. Rouchon V., Letouzey M., Desroches M., Duplat V., Duranton M., Pellizzi E., Stordiau-Pallot J., 2011, Traitement de restauration des manuscrits endommagés par les encres ferrogalliques : atouts et limites du traitement au phytate de calcium, *Support Tracé*, 11, p. 106-115.

13. Rouchon V., Desroches M., Duplat V., Letouzey M., Stordiau-Pallot J., 2012, Methods of Aqueous Treatments: the last resort for Badly Damaged Iron Gall Ink Manuscripts, *Journal of Paper Conservation*, 13, 3, p. 7-13.

14. Page D.H., Scallan M.A., Middelton S.R., Zou X., 1995, Method for the deacidification of papers and books, U.S. Patent, USA, 5, 433, 827.

15. Hanus J., Minarikova J., 2002, Deacidification without equipment and money – dream or reality? 13th Triennal Meeting, ICOM-CC, Rio de Janeiro, James and James Ltd, II, p. 603-608.

16. Malesic J., Kolar J., Strlic M., Polanc S., 2005, The use of halides for stabilisation of iron gall ink containing paper – the pronounced effect of cation, *e-PRESERVATIONScience*, 2, p. 13-18.

17. Malesic J., Kolar J., Strlic M., Polanc S., 2006, The influence of halide and pseudo-halide antioxidants in Fenton-like reaction systems, *Acta Chimica Slovenica*, 53, 4, p. 450-456.

18. Kolar J., Strlic M., Budnar M., Malesic J., Selih V.S., Simcic J., 2003, Stabilisation of corrosive iron gall inks, *Acta Chimica Slovenica*, 50, 4, p. 763-770.

19. Ceres G., Conte V., Mirruzzo V., Kolar J., Strlic M., 2008, Imidazolium-Based Ionic Liquids for the Efficient Treatment of Iron Gall Inked Papers, *ChemSusChem*, 1, p. 921-926.

20. Kolar J., Mozir A., Balazic A., Strlic M., Ceres G., Conte V., Mirruzzo V., Steemers T., De Bruin G., 2008, New Antioxidants for the Treatment of Transition Metal Containing Inks and Pigments, *Restaurator*, 29, 3, p. 184-198.

21. Rouchon V., Duranton M., Belhadj O., Bastier Desroches M., Duplat V., Walbert C., Vinther Hansen B., 2013, The use of halide charged interleaves for treatment of iron gall ink damaged papers, *Polymer Degradation and Stability*, 98, p. 1339-1347.

22. Rouchon V., Bleton J., Burgaud C., Janssens K., Refait P.,Wattiaux A., 2008, Étude du vieillissement naturel de papiers imprégnés d'encres ferrogalliques, *in* Actes du colloque Sciences des matériaux du patrimoine culturel, 6 et 7 décembre 2007, *Techne*, hors série, p. 60-67.

23. TAPPI T 231, 2007, Zero-span breaking strength of pulp (dry zero-span tensile).

24. Hansen B.V., 2005, Improving Ageing Properties of Paper with Iron Gall Ink by Interleaving with Papers Impregnated with Alkaline Buffer and Antioxidant, *Restaurator*, 26, 3, p. 190-202.

Posters

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

Development of LIBS analytical methodologies for cultural heritage materials characterization

Vincent Detalle[1], Claudine Loisel[1], Annick Texier[1], Delphine Syvilay[1], Élisabeth Marie-Victoire[1], Stéphanie Duchêne[1], Myriam Bouichou[1], David Giovannacci[2], Fabrice Surma[3], Jean-Louis Heitz[3]

1. Laboratoire de recherche des monuments historiques (LRMH – CRCC USR 3224 CNRS / MNHN / MCC), 29 rue de Paris, 77420 Champs-sur-Marne
2. Cercle des partenaires du patrimoine (CPP), 29 rue de Paris, 77420 Champs-sur-Marne
3. CRITT Matériaux Alsace, 19 rue de St-Junien, 67305 Schiltigheim

Responsable du projet : Vincent Detalle, vincent.detalle@culture.gouv.fr
Projet sélectionné par le PNRCC en 2011

Résumé

Les pratiques analytiques dans le domaine du diagnostic des matériaux du patrimoine tendent à se développer *in situ*, grâce à l'apparition de nouveaux outils. La technique LIBS appliquée à la caractérisation des pigments de peintures murales [1 à 3] a apporté une approche analytique nouvelle et performante. Ce projet de recherche a pour but d'étendre cette approche aux autres matériaux du patrimoine (verre, métal, mortiers et bétons), ainsi qu'à leurs altérations éventuelles (sels, produits de corrosion…). Il s'agit de minimiser les effets de matrice, d'optimiser et de contrôler l'interaction laser/matière en évaluant différentes longueurs d'onde laser, différents modes de focalisation et systèmes de détection en fonction des matériaux considérés. La validation des différentes méthodologies est réalisée par comparaison avec des techniques analytiques de référence.

La première partie de ce travail s'est focalisée sur l'étude des plombs anciens. On les retrouve sur les tables de couverture, les plombs de vitraux ou les scellements dans la pierre. Ils nécessitent d'obtenir des analyses quantitatives du plomb et de ses alliages (Bi, Sn, Sb, Cu, Ag, Ca, Ni, Co, As et Sr, pour le vitrail par exemple). Différents systèmes LIBS ont été calibrés à partir d'étalons de plomb afin de pouvoir valider les performances analytiques du système suivant différentes configurations.

Mots clés : LIBS, plomb, vitrail, béton, pigment

Abstract

The analytical practices are in constant evolution for cultural heritage applications and aims to be develop on site. LIBS is a new analytical technics that has been demonstrated for pigments characterization of mural paintings [1-3]. This project aims to focus on other kind of cultural heritage materials like glass, metal, mortar, concrete and alteration products (salts, corrosion products). The work will optimize and control the matrix effect due to the laser material interaction working on the different wavelengths and evaluating several focal means and detection modes. The analytical validation will be considered using classical and referent analytical technics.

The first part of this work (first year), was dedicated to the study of the ancient lead. They can be used for roof cover, stained glass assembly, and support of stone… The archeometric approach needs to control the minor elements as Bi, Sn, Sb, Cu, Ag, Ca, Ni, Co, As et Sr for stained glass for example. Different LIBS analytical set-ups were tested in order to validate the performances of the different configurations.

Keywords: *LIBS, lead, stained glass, concrete, pigment*

Introduction

Les pratiques analytiques dans le domaine du diagnostic des matériaux du patrimoine tendent à se développer *in situ,* grâce à l'apparition de nouveaux outils, relayés par les praticiens de la conservation. En effet, les maîtres d'œuvre, les maîtres d'ouvrage, les restaurateurs et les architectes ont un besoin croissant d'expertises scientifiques sur site afin de prendre les décisions appropriées en termes de stratégie de restauration et de conservation. Le développement d'outils analytiques et de méthodologies d'analyses de matériaux sur site est un enjeu majeur pour les années futures.

L'évolution instrumentale est aujourd'hui un facteur clef qui permet d'envisager de véritables analyses *in situ*. Deux avantages majeurs en découlent : d'une part, la capacité de réponse immédiate permettant une réactivité sur chantier et un dialogue avec les acteurs de la conservation-restauration, et d'autre part, une aide au prélèvement et donc une optimisation de la stratégie d'analyse débouchant sur des réponses plus complètes.

L'évolution des instrumentations portables a fait l'objet de nombreux développements parmi lesquels on peut citer la fluorescence X, le RAMAN, la spectro-colorimétrie, la diffraction des rayons X, les techniques infrarouges…

La spectroscopie d'émission optique induite par plasma, LIBS (*Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*) consiste à focaliser un laser impulsionnel sur le matériau pour créer un plasma, et à collecter l'émission du plasma (émission optique élémentaire) avec un spectromètre (résolu en temps) afin de déterminer en temps réel la nature des éléments présents et donc leur concentration. Tous les éléments chimiques, y compris les plus légers sont détectés (sensibilité de l'ordre du ppm), tous types de matériaux et tous états (solide, liquide, gaz ou aérosol) peuvent être analysés.

L'analyse par LIBS est une mesure *in situ*, en temps réel, qui ne nécessite pas de préparation d'échantillon et qui permet d'atteindre des zones généralement difficiles d'accès pour des techniques classiques. Elle présente donc l'avantage d'être facilement mise en œuvre sur le terrain, y compris sur échafaudage, et peut permettre une analyse résolue en profondeur, induisant une réponse analytique de la surface (polluée ou altérée) et du matériau sain.

Le programme de ce projet est de faire évoluer le diagnostic de différents matériaux du patrimoine : verre, bétons, peinture, métal. Cependant, l'analyse LIBS de terrain concernant le patrimoine est relativement récente (2006-2007) au niveau international : Grèce, Espagne, Allemagne, France. Des travaux de thèses ont montré que la mise en forme du faisceau laser permettait de contrôler les dimensions du cratère d'ablation et que les zones perturbées autour du cratère étaient dues à des redépositions, non gênantes dans la plupart des cas. Ils ont également montré que les méthodes chimiométriques rendaient possible l'identification « automatique » de pigments et de techniques d'exécution. Par ailleurs, des travaux menés par la communauté scientifique sur le tri d'alliages métalliques ont donné de très bons résultats. La quantification demande toujours pour l'instant d'étalonner l'appareil, mais il faut définir si l'analyse LIBS pour le patrimoine doit être envisagée comme une technique quantitative, semi-quantitative ou seulement pour de l'identification.

D'autre part, la capacité de caractérisation des produits organiques permet d'entrevoir la faisabilité d'un diagnostic plus complet (identification d'additifs organiques grâce à la prise en compte des bandes vibrationnelles présentes dans le spectre d'émission optiques) que celui obtenu par les techniques de terrain couramment employées.

Ce projet, qui s'appuie sur les compétences du CRITT Matériaux Alsace et du Laboratoire de recherche des monuments historiques (LRMH), est dédié au développement de méthodologies d'analyse multimatériaux par LIBS. Il est construit sur les compétences transverses des différents pôles du LRMH, attachés à exploiter et à développer au mieux le potentiel présenté par la technique LIBS pour ces différents matériaux du patrimoine. Bien que chaque problématique analytique soit distincte, des solutions communes sont à déterminer. Seul un projet intégré, tel que celui-ci, peut permettre d'évoluer vers des outils communs pertinents, rapides et novateurs pour le patrimoine, sur le terrain et en laboratoire. D'autre part, ce projet permettra de progresser dans la compréhension des mécanismes de l'interaction laser / matière, et de la physique du plasma.

Les matériaux concernés par ce programme sont le verre, le métal, le béton et les peintures murales. Au cours de la première année du projet, la progression des travaux a été hétérogène d'un matériau à un autre. Nous présentons ici les premiers résultats relatifs à l'analyse des plombs.

Analyse LIBS des plombs

Le corpus

Le métal est un matériau très présent dans les monuments historiques, comme dans les collections. Il est souvent patiné ou corrodé en surface, ce qui rend son identification complexe. La caractérisation de ces couches superficielles est également délicate et il est parfois difficile de distinguer une patine volontaire d'une couche d'altération.

Dans un premier temps, nous nous sommes attachés à travailler sur l'analyse quantitative des plombs de vitraux et de couverture ; ces plombs sont très peu alliés.

Pour mettre en place l'analyse, sept étalons (provenance : SYLAB SARL) ont été utilisés pour les étalonnages au LIBS. Ces étalons diffèrent dans leurs concentrations en éléments traces (cf. tableau 1).

Méthodologie d'étalonnage

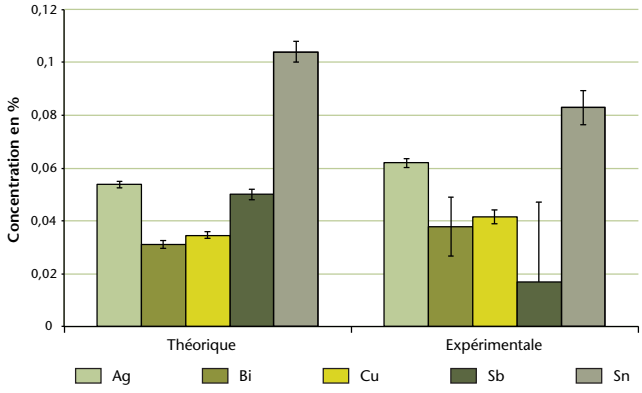
Des droites d'étalonnage ont été effectuées afin de calculer les concentrations d'échantillons inconnus. La répétabilité de l'étalonnage dans le temps, sa fidélité et sa justesse ont été évaluées. Pour cette application, il est nécessaire de procéder à un étalonnage de l'appareil avant toute analyse quantitative, car la répétabilité est limitée.

▼ **Tableau 1.** Échantillons « plombs » de référence.

Ref	Sn	Sb	Bi	Cu	As	Ag	Zn	Cd	Ni	Fe	Te	Al	In	Ca	Na	Se	Au	Dim
83 x PR1G	0,004	0,005	0,08	0,006	0,05	0,088	0,002	0,075	0,001	0,001	0,003	0,001	0,045	0,004	0,01	<0,002	0,008	40 x 15
83 x PR2E	0,095	0,053	0,0177	0,039	0,018	0,053	(0,0004)	0,0021	0,001	<0,0005	0,0064	...	0,0015	(0,001)	...	0,004	(0,0011)	41 x 15
83 x PR3E	0,048	0,09	0,193	0,057	(0,001)	0,003	0,0017	0,05	0,0024	<0,001	0,004	<0,001	0,002	0,001	(0,003)	(0,01)	(0,005)	42 x 15
83 x PR4F	0,009	0,012	0,014	0,015	(0,002)	0,014	0,005	0,01	0,013	<0,005	0,025	0,001	0,005	0,0026	0,001	0,003	0,002	43 x 15
83 x PR5B	<0,0002	<0,0001	0,0028	0,0007	(0,0001)	0,0005	<0,0001		<0,0001	<0,0001	<0,0001	...	...	<0,0001	...	<0,0001	...	52 x 14
83 x PR7A	0,21	0,84	0,5	0,22	0,049	0,3	0,002	0,49	0,005	(0,001)	0,002	(0,001)	0,077	(0,001)	0,004	(0,01)	(0,001)	45 x 15
83 x PR8A	0,59	0,25	1,13	0,083	0,17	0,55	0,007	0,26	0,003	(0,001)	(0,002)	(0,001)	0,74	<0,002	0,019	(0,012)	(0,011)	46 x 15

Cependant, une analyse en composante principale (ACP) montre que c'est pour les étalons PR7 et PR8 ayant les concentrations les plus élevées en éléments traces que l'instabilité est la plus importante dans le temps. Cette fluctuation peut être liée à l'instabilité de l'énergie du faisceau laser, et aux variations locales de concentration pouvant conduire à des modifications dans l'interaction laser / matière. Il est observé que les concentrations, calculées en fonction des étalonnages (mesures sur 4 mois, 8 étalonnages), sont semblables, avec une différence de plus ou moins 10 % maximum. Les mesures sont fidèles. Des différences de concentration peuvent être plus importantes d'un jour à l'autre que d'un mois à l'autre en fonction de l'élément.

Pour savoir si les mesures au LIBS sont exactes (fidèles et justes), il est essentiel d'évaluer également la justesse. Pour cela, la concentration de chacun des éléments de deux échantillons connus est calculée par rapport aux étalonnages effectués, et comparée avec leur concentration réelle. La justesse dépend de l'élément et de sa concentration (figures 1 et 2). Par exemple, les concentrations en bismuth paraissent justes à faible concentration, mais moins précises pour des concentrations plus élevées ce qui implique que la justesse diminue (plus grands écarts entre la concentration théorique et celle recalculée) (figure 1).



▲ **Figure 1.** Comparaison des concentrations théoriques et recalculées à partir de l'étalonnage du 19 avril 2012 des différents éléments de l'étalon PR2 ICP.

Pour conclure, les mesures au LIBS se situent dans le cas 1 (fidèles mais pas justes) ou 3 (fidèles et justes) en fonction de l'élément et de sa concentration (figure 2).



▲ **Figure 2.** Schéma définissant la fidélité, la justesse et l'exactitude des mesures LIBS.

Développement méthodologique LIBS adapté aux différentes problématiques

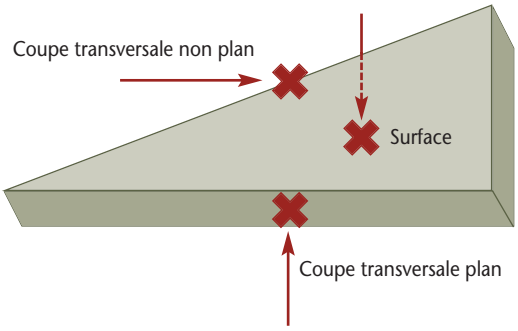
Avant de commencer les analyses quantitatives au LIBS sur des échantillons principalement composés de plomb, il est nécessaire d'optimiser certains paramètres de mesure pour un meilleur traitement des données.

Les principaux paramètres d'analyses sont : le choix des longueurs d'ondes, la préparation de l'échantillon, et le nombre de prétirs, de tirs et de zones de mesure.

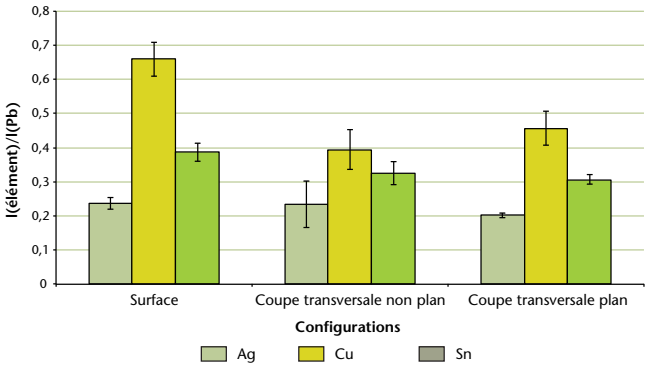
Choix de la longueur d'onde de l'élément trace

À partir du spectre obtenu au LIBS pour un échantillon, il convient de choisir une longueur d'onde parmi le spectre d'émission de l'élément trace que l'on souhaite quantifier, qui n'interférera pas avec les autres éléments traces et la matrice plomb.

Une intensité nette est donc retenue à une longueur d'onde donnée (correspondant à un élément trace). Le signal obtenu doit être traité pour s'affranchir des fluctuations du plasma : soit en normalisant l'intensité de l'élément trace par l'énergie du laser (non réalisable au LRMH), soit en normalisant l'intensité de l'élément trace par l'intensité du plomb à une longueur d'onde donnée (effectuée dans cette étude). Dans ce cas, il est essentiel de bien choisir la longueur d'onde du plomb qui sera utilisée pour la normalisation, afin d'éviter toute auto-absorption du plomb (composant largement majoritaire).



▲ **Figure 3.** Représentation schématique des différentes configurations possibles pour les analyses LIBS. En rouge, le laser incident.



▲ **Figure 4.** Exemple de comparaison des rapports I(élément) / I(Pb à 247 nm) en fonction de la configuration de l'échantillon CN H14 pour mettre en évidence l'influence de la rugosité et de la planéité.

Deux raies de l'argent normalisées avec la raie du plomb à 247 nm sont comparées. Il est observé qu'à 328 nm, l'auto-absorption est moins prononcée que pour la raie à 338 nm. En effet, celle-ci sature plus rapidement. La raie de l'argent à 328 nm est donc plus adaptée.

Choix de la longueur d'onde du plomb

Il convient aussi de choisir une normalisation où le phénomène d'auto-absorption du plomb est le moins observé, et où l'écart-type est le plus petit. Ici, la normalisation à 280 nm ne convient pas puisque rapidement, il y a saturation et donc auto-absorption du plomb. Au contraire, la normalisation à 239 nm présente le moins d'auto-absorption. Cependant, la normalisation à 247 nm, qui a la même tendance, mais avec des écarts-types plus petits, est la plus adaptée pour l'argent.

Pour conclure, après plusieurs essais, les longueurs d'ondes choisies sont celles en rouge. La normalisation à la raie 247 nm du plomb est généralement choisie quel que soit l'élément trace.

Effet de la configuration

L'influence de la rugosité (surface) et de la planéité (coupe) des échantillons sur les résultats a été testée (figure 3). Les analyses en configuration surface semblent être plus adaptées puisque parfois, la fine épaisseur (minimum 2 mm) en coupe transversale plan peut handicaper l'analyse (figure 4). On en conclut que dix prétirs seront nécessaires pour nettoyer la couche subsurfacique de l'étalon polluée par l'environnement. C'est seulement après dix prétirs qu'est atteint le plomb « sain ». Pour les échantillons, la surface est déjà préparée, mais pour être dans les mêmes conditions que les étalons, dix prétirs seront également réalisés sur chaque échantillon.

Influence du nombre de mesures

La déviation standard relative (RSD) diminue avec le nombre de mesures. Cinq mesures ont finalement été réalisées pour chaque échantillon car c'était le meilleur compromis entre la RSD (≈ 15 %) et le temps des manipulations.

Évaluation du nombre de tirs par mesure

Pour conclure, 10 prétirs et 30 tirs par mesure, répétés 5 fois (5 mesures) sont les critères retenus par échantillon. Au total, par échantillon (étalon ou inconnu), il y aura donc 150 spectres à exploiter.

Test et validation in situ

Des analyses quantitatives au LIBS sont menées sur des échantillons prélevés sur la couverture en plomb de la cathédrale de Beauvais afin d'établir une mise en situation des analyses *in situ* et de tester la méthodologie mise en place avec le LIBS (tableau 2).

Un ensemble de prélèvements de plombs a donc été analysé par LIBS dans le but de déterminer leur composition en Ag, Bi, Cu, Sb et Sn (éléments traces).

▼ **Tableau 2.** Concentrations évaluées par étalonnage au LIBS pour un échantillon inconnu de la couverture en plomb de la cathédrale de Beauvais.

Élément	Concentration en ppm pour la droite d'étalonnage avec les étalons IVEA	Erreur de la mesure en ppm
Ag	145	35
Bi	0	115
Cu	400	40
Sb	220	300
Sn	5640	60

Conclusion et perspectives

Pour la première année du projet, un effort particulier a été porté sur les problématiques concernant le métal, et notamment sur les aspects analytiques des plombs faiblement alliés. La méthodologie mise au point sera testée sur de grandes séries d'échantillons et comparée à des analyses réalisées en ICP-AES. Ce travail a permis de conclure sur les longueurs d'ondes à employer, sur la méthodologie de mesure analytique et sur l'approche spécifique de ce type d'échantillon, et ainsi de comparer le LIBS aux autres techniques analytiques, en termes de volume échantillonné notamment.

Les tests de l'interface Microlibs ont été commencés au CRITT Matériaux Alsace sur les coupes de peinture (non

présentés ici). Cette première phase du projet a aussi été consacrée à la définition et à la fabrication des éprouvettes de verre « référence » ce qui permettra de débuter le travail concernant ce matériau très rapidement.

Le montage expérimental avec platine motorisée sera exécuté sous peu. Cette mise en place est nécessaire afin de pouvoir réaliser des cartographies sur de grands échantillons tels que les éprouvettes de béton.

Bibliographie

1. Anglos D., Couris S., Fotakis C., 1997, Laser diagnostics of painted artworks: LIBS in pigment identification, *Applied Spectroscopy*, 51, p. 1025-1030.

2. Bruder R., Detalle V., Coupry C., 2007, An example of the complementarity of laser induced breakdown spectroscopy and Raman microscopy for wall painting pigments analysis, *Journal of Raman Spectroscopy*, 38, p. 909-915.

3. Grégoire S., Boudinet M., Pelascini F., Surma F., Detalle V., Holl Y., 2011, Laser-induced breakdown spectroscopy for polymer identification, *Analytical and bioanalytical chemistry A*, vol. 400, 10, p. 3331-3340.

Précontraintes de fabrication dans les tables d'harmonie d'instruments de musique en bois

Pre-stress in wooden sounboards of musical instruments

Julien Colmars[1], Sandie Leconte[1], Mathieu Vion[2], Christopher Clarke[2], Emmanuelle Marconi[1]

1. Laboratoire de recherche et de restauration du musée de la Musique, Cité de la Musique, 221 avenue Jean-Jaurès, 75019 Paris
2. Facteur d'instruments de musique anciens à claviers, Atelier C. Clarke Maître d'art, L'Epinet, 71250 Donzy-le-National

Responsable du projet : Sandie Leconte, sleconte@cite-musique.fr
Projet sélectionné par le PNRCC en 2011

Résumé

De nombreux instruments de musique à cordes en bois sont construits en appliquant une précontrainte mécanique sur leur table d'harmonie, notamment au moyen de l'étape du barrage avec bombé qui met en œuvre tantôt des contre-formes de pliage, tantôt les propriétés hygromécaniques du bois. Quels que soient le rôle et la mise en œuvre de ces précontraintes, elles ont été imposées intentionnellement et sont le résultat de savoir-faire, de gestes, que l'on se doit de conserver ou préserver dans le contexte muséal.

Les types de barrage et leurs méthodes d'assemblage diffèrent suivant les instruments. Parce qu'elles sont en apparence très différentes du point de vue de la facture instrumentale, nous proposons de comparer ces méthodes de barrage suivant un critère mécanique, le niveau et la répartition des précontraintes qu'elles introduisent. Nous montrons comment ces états de contrainte sont susceptibles d'influencer le comportement vibratoire de l'instrument et sont, dans le cadre de leur conservation, une information précieuse sur l'état initial de l'objet. Le cas des tables d'harmonie des pianos du XIX^{e} s. et de leur barrage est abordé par l'expérimentation sur une copie d'instrument du musée de la Musique, ainsi que sur des maquettes simplifiées réalisées en laboratoire. Des simulations numériques par éléments finis permettent de modéliser l'influence des précontraintes sur le comportement dynamique (modale) de la table d'harmonie barrée.

Mots clés : bois, vibrations, instrument de musique, précontrainte, table d'harmonie

Abstract

Instrument makers generally pay specific attention in making a wooden soundboard, which consist of a large and thin plate reinforced by glued bars ; the gluing of these bars is responsible for initial pre-stress in the structure. Whatever the purpose of makers is, the pre-stress results from a know-how, a methodology which is interesting to preserve in the context of a musical instruments museum (Cité de la Musique, Paris).

Method of reinforcement by bars can be very different from one instrument to another. However it is possible to compare them in term of pre-stress they introduce in the structure. By using both experimental measurements and numerical modeling, it is possible to show how pre-stresses influence the dynamic behavior of the instrument.

The copy of a piano from the XIXth century is proposed as a study case. In order to validate the numerical simulations, dummy soundboards with smaller dimensions and one unique bar were built with various methods resulting in various pre-stress fields.

Keywords: *wood, vibrations, musical instrument, pre-stress, soundboard*

Introduction

Les instruments de musique sont des structures complexes pour lesquelles la production efficace des sons relève d'un choix optimisé des matériaux : les « meilleurs » bois sont sélectionnés sur la base d'un compromis mécanique entre rigidité et légèreté, privilégiant respectivement la bonne tenue de la structure ou l'amplitude des vibrations [1]. Les problèmes de conservation associés aux tables d'harmonie en bois (fissurations, affaissement sous l'action des cordes) sont ainsi liés aux propriétés mécaniques différées du matériau ligneux : retrait-gonflement, fluage, couplages hygro-mécaniques, etc. C'est pourquoi il est nécessaire de compléter l'approche mécanique classique de l'instrument de musique en vibration (approche dynamique) par des études quasi statiques alliant les aspects de structure (assemblage, géométrie) et une formulation adaptée pour le comportement du matériau [2].

Le travail en cours au laboratoire du musée de la Musique vise à décrire l'état mécanique initial des instruments (lors de leur fabrication), afin de mieux comprendre les enjeux d'une conservation intégrant la fonction mécanique de l'instrument de musique en situation de jeu, dont les propriétés vibratoires (et le son résultant) sont susceptibles de varier dans le temps suivant les modes de fabrication et les choix de conservation/restauration [3].

Barrage et précontraintes

De nombreux instruments de musique à cordes en bois sont construits en appliquant une précontrainte mécanique sur leur table d'harmonie, notamment au moyen de l'étape du barrage [4, 5]. En mécanique, la « précontrainte » désigne la contrainte (ou effort) initialement appliquée au matériau (bois) ou à la structure (table d'harmonie) pour le préparer à sa fonction future. La contrainte mécanique n'est pas visible ; les déformations résultantes le sont, mais leur apparition sur les instruments témoigne souvent trop tard des dégâts irréversibles (fissurations). Quel que soit le rôle de ces précontraintes, elles ont été imposées intentionnellement et sont le résultat d'un savoir-faire, d'un geste, qu'on se doit de conserver ou préserver.

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

La mécanique des solides, via l'expérimentation et la simulation numérique, permet d'associer des solutions techniques de fabrication (savoir-faire) à des états de contrainte dans le matériau. Nous souhaitons montrer dans quelle mesure ces états de contrainte sont susceptibles d'influencer le comportement vibratoire de l'instrument et par conséquent s'ils sont, dans le cadre de leur conservation, une information précieuse sur l'état initial de l'objet.

Cas d'étude

Le cas des tables d'harmonie des pianos du XIX^{e} siècle et de leur barrage est abordé par l'expérimentation sur un cas d'étude : la réalisation d'une copie du piano Brodmann 1814 des collections du musée de la Musique (n° E.982.6.1, figure 1a). La table d'harmonie de cette copie (figure 1b) a été caractérisée expérimentalement à plusieurs étapes de la fabrication (avant et après barrage) au moyen d'un marteau d'impact et d'accéléromètres. Les résultats de ces essais sont en cours de traitement.

a



b



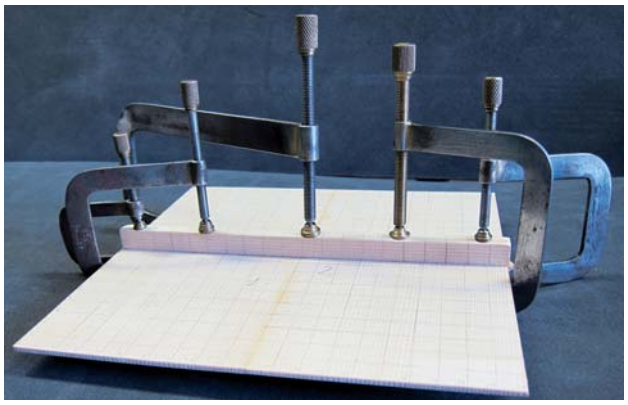
▲ **Figure 1.** (a) Piano à queue, Brodmann 1814, E.982.6.1 (© Cité de la Musique, musée de la Musique / © cl. Jean-Marc Angles) ; (b) copie de la table d'harmonie.

Dans le but de valider les modèles numériques appliqués, nous avons réalisé des maquettes simplifiées de tables d'harmonie, constituées d'une plaque carrée de 20 cm x 20 cm renforcée par une unique barre (5 x 5 x 200 mm) (figure 2a). Le comportement vibratoire (modal) de ces maquettes est mesuré à l'aide d'une technique de vibrométrie laser (figure 2b). Le résultat de ces expériences est comparé aux simulations par éléments finis prenant en compte les états de précontrainte dans la structure.

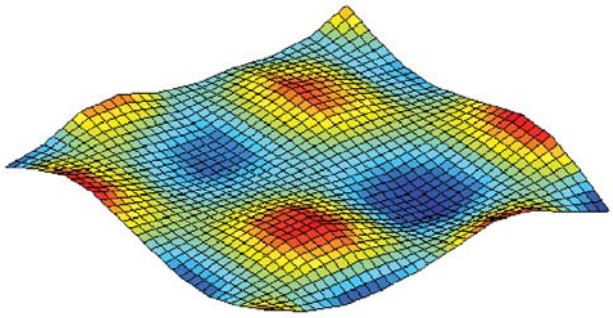
Résultats intermédiaires

Plusieurs maquettes constituées d'une table et d'une barre ont été fabriquées en utilisant des méthodes classiques de facture instrumentale. Deux tables appariées suivant des qualités de bois, et de mêmes dimensions, ont été barrées dans des états de contrainte différents ; ceci a été obtenu en collant tables et barres sur une contre-forme de courbure réglable.
La réponse libre de ces deux objets est mesurée par vibromètre laser à balayage, sous l'excitation d'un bruit blanc

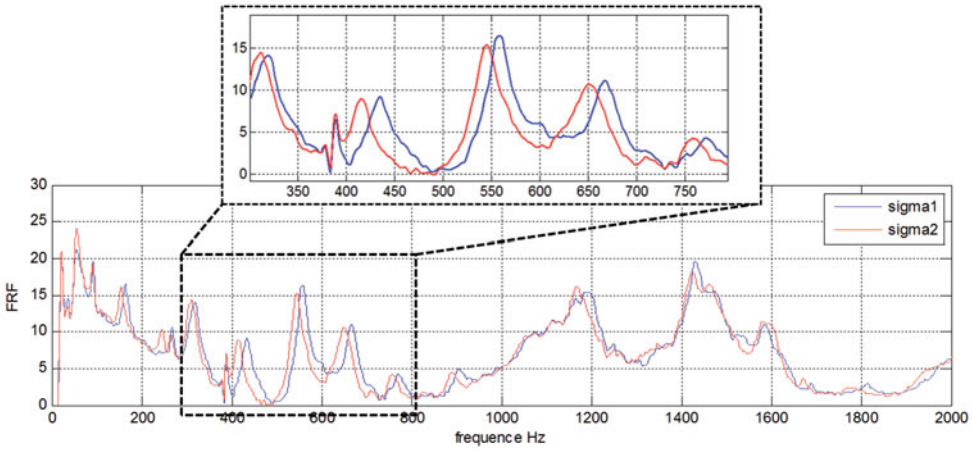
a



b



▲ **Figure 2.** Maquette de table d'harmonie : (a) plaque de 20 cm x 20 cm et barre en cours de collage ; (b) déformée opérationnelle mesurée par vibrométrie laser à environ 1 400 Hz.



◀ **Figure 3.** Spectre de réponse en fréquence, entre 0 et 2 000 Hz, de deux maquettes sous excitation par un bruit blanc (haut-parleur), avec zoom entre 300 et 800 Hz. Les tables 1 et 2 sont placées dans deux états de contrainte initiaux différents.

Durant cette étude en cours à la Cité de la Musique, on s'intéresse notamment à la courbure de la table d'harmonie du pianoforte (copie) apparaissant durant l'étape du barrage, aux précontraintes résultantes et à leurs conséquences sur la réponse vibratoire de l'ensemble. La caractérisation de l'état initial de l'instrument nous permettra de mieux évaluer les possibles évolutions au cours de la vie de l'instrument, ainsi que d'établir des préconisations pour la conservation de son état mécanique. Ci-après sont présentés les premiers résultats expérimentaux sur les maquettes de tables d'harmonie.

appliqué par un haut-parleur (voir [5] pour plus de détails sur la méthode). Les résultats préliminaires visibles sur la figure 3 montrent que l'augmentation des contraintes dues au barrage entre la table 1 et la table 2 engendre un déplacement du spectre sur l'échelle des fréquences. À ce stade de l'étude, on constate donc que le mode de réalisation du barrage influe sur la réponse vibratoire de la structure. Les analyses en cours doivent compléter cette approche en abordant qualitativement l'effet des précontraintes, d'abord d'un point de vue modal (modes propres de la structure) pour ensuite les comparer aux modes déterminés par méthode numérique (éléments finis). ▼

Bibliographie

1. Brémaud I., 2006, Diversité des bois utilisés ou utilisables en facture d'instruments de musique, Thèse de doctorat, Université Montpellier 2.

2. Colmars J., 2011, Hygromécanique du matériau bois appliquée à la conservation du patrimoine culturel : étude sur la courbure des panneaux peints, Thèse de doctorat, Université Montpellier 2.

3. Le Conte S., **Diringer B.**, **Vaiedelich S.**, 2009, Restauration harmonieuse ou dé-restauration harmonique des tables d'harmonie ?, *Techné*, 29, p. 51-55.

4. Mamou-Mani A., 2007, Précontraintes et vibrations de tables d'harmonie. Vers une modélisation du savoir-faire des fabricants d'instruments de musique, Thèse de doctorat, Université Paris VI.

5. Rodrigue A., 2010, Étude vibratoire d'un violon, Mémoire de Master, Université Paris VI.

Remerciements

Merci à François Ollivier et Joël Frelat, de l'Institut Jean-le-Rond-d'Alembert, pour leur collaboration active à ce projet.

Étude du phénomène de brunissement de vitraux médiévaux

The browning phenomenon of medieval stained-glass windows

Élisabeth Venault de Bourleuf[1], Jessica Ferrand[2], Stéphanie Rossano[2], Claudine Loisel[1], Fanny Bauchau[1], Faisl Bousta[1], Geneviève Orial[1], Alexandre François[1], Eric Van Hullebusch[2], Nicolas Trcera[3], Isabelle Pallot-Frossard[1]

1. Laboratoire de recherche des monuments historiques (LRMH – CRCC, USR 3224 CNRS / MNHN / MCC), 29 rue de Paris, 77420 Champs-sur-Marne
2. Université Paris Est, Laboratoire Géomatériaux et environnement (LGE), EA 4508, 5 bd Descartes, 77454 Marne-la-Vallée Cedex 2
3. Synchrotron Soleil, BP 48, 91192 Gif-sur-Yvette

Responsable du projet : Stéphanie Rossano, Stephanie.Rossano@univ-mlv.fr
Projet sélectionné par le PNRCC en 2011

Résumé

Sous l'effet de l'environnement, certains verres médiévaux contenant du manganèse développent une pathologie communément appelée « phénomène de brunissement » qui se révèle par l'apparition de taches brunes. Il en résulte une perte importante et parfois totale de la transparence du vitrail, ce qui rend l'œuvre illisible. Une caractérisation visuelle et chimique de vingt-deux verres historiques a été réalisée afin d'optimiser les critères permettant le diagnostic de cette pathologie. Les phases d'altération ont également été étudiées à l'échelle micrométrique afin de déterminer le degré d'oxydation et l'environnement du manganèse. En parallèle, une synthèse des traitements existants a été menée et six d'entre eux ont été testés afin de valider les protocoles mis en place lors de précédentes études et de mieux comprendre les différents effets induits par l'utilisation d'agents réducteurs.

Mots clés : manganèse, vitrail, traitements, brunissement

Abstract

The so-called "browning phenomenon" is a particular pathology that concerns Mn-bearing medieval glasses that have been exposed to weathering conditions. It leads to the appearance of brown stains that hinders, sometimes completely, light transmission through the stained-glass windows, the artefacts ending up illegible. Visual and chemical characterization of the pathology was performed as to optimize the diagnosis of darkened glasses. The leached layer and the Mn-inclusions were studied to a micrometric scale in order to identify the oxidation state and the atomic environment of manganese ions. In parallel, a review of the existing treatments was performed in order to validate different existing protocols previously applied. New tests were conducted in order to provide a better understanding of the possible effects induced on historical glasses by the application of reducing agents.

Keywords: *manganese, stained-glass windows, treatment, browning*

Introduction

Une des pathologies majeures des verres des vitraux médiévaux contenant 0,1 pds % ou plus d'oxyde de manganèse est le « phénomène de brunissement » qui entraîne parfois une perte totale de transparence du verre. Bien que cette pathologie soit fréquemment observée sur les vitraux en place et soit, de ce fait, au cœur des préoccupations des restaurateurs, ses causes ne sont pas précisément connues. Une série de verres historiques a été étudiée afin de mettre en place des critères d'identification du phénomène de brunissement, de mieux connaître la nature de la phase d'altération (degré d'oxydation et environnement atomique du manganèse), et de tester les produits et les protocoles [1 à 6] utilisés habituellement pour traiter cette pathologie.

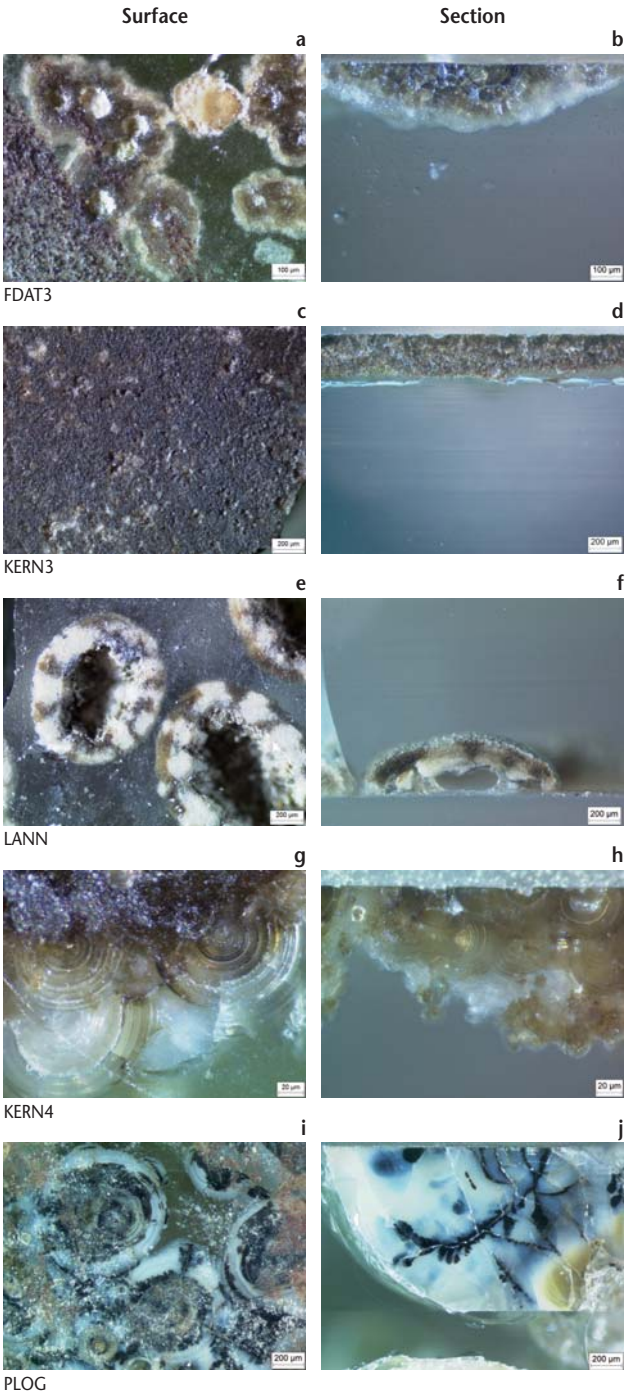
Échantillons

L'étude a été réalisée sur un corpus de vingt-deux échantillons de vitraux médiévaux (XII^{e} au XVI^{e} siècle) provenant d'ateliers français et anglais. Tous les verres sont incolores excepté les échantillons ROSC (pourpre) et TOUR (bleu). Un prélèvement de chaque échantillon a été inclus en résine (Hardclear H59, SODEMI) coupé perpendiculairement à la surface et poli. Les deux faces et la coupe de chaque échantillon ont été observées à l'aide d'une loupe binoculaire (LEICA WILD M10) et d'un microscope optique (LEICA DM-RM) en lumière transmise, réfléchie, et rasante.

Au regard d'études précédentes [1 à 6], six solutions réductrices ont été appliquées sur les pièces de verre (tableau 1). De l'hydrogénocarbonate d'ammonium (NH_4HCO_3) a été ajouté dans les solutions d'acide oxalique, de chlorhydrate d'hydroxylamine et d'hydrogénosulfite de sodium afin d'augmenter la valeur du pH. Des compresses imbibées ont été déposées sur les zones à traiter et recouvertes d'un film en polyéthylène afin de ralentir l'évaporation des solutions. Trois applications successives d'une durée de 1 heure ont été réalisées. Entre chaque compresse, des rinçages ont été effectués à l'aide de cotons roulés sur bâtonnet et imbibés d'eau déminéralisée puis d'éthanol.

Méthodes expérimentales

Les compositions chimiques des zones saines des échantillons ont été obtenues par microsonde électronique (CAMECA – SX100, Service CAMPARIS, Université Paris VI) avec un courant de sonde de 5 nA, une tension d'accélération de 30 kV et un temps de comptage de 5 s/élément. Pour chaque verre, dix mesures ont été effectuées afin de vérifier l'homogénéité de l'échantillon. Les sections des



▲ **Figure 1.** Microscopie optique en lumière réfléchie de la surface (à gauche) et de la section (à droite) de cinq échantillons représentatifs du corpus.

▼ **Tableau 1.** Concentrations et pH des solutions réductrices.

Iodure de potassium	Hydroquinone	Acide oxalique	BDG	Chlorhydrate d'hydroxylamine	Hydrogénosulfite de sodium
C = 100 g.L^{-1}	C = 20 g.L^{-1}	C = 50 g.L^{-1}	C = 200 g.L^{-1}	C = 200 g.L^{-1}	C = 100 g.L^{-1}
$pH_{initial}$ ≈ 6,1	$pH_{initial}$ ≈ 5,6	$pH_{initial}$ ≈ 0,7	$pH_{initial}$ ≈ 6,0	$pH_{initial}$ ≈ 2,1	$pH_{initial}$ ≈ 3,6
$pH_{application}$ ≈ 6,1	$pH_{application}$ ≈ 5,6	$pH_{application}$ ≈ 3,8	$pH_{application}$ ≈ 6,0	$pH_{application}$ ≈ 5,5	$pH_{application}$ ≈ 5,0

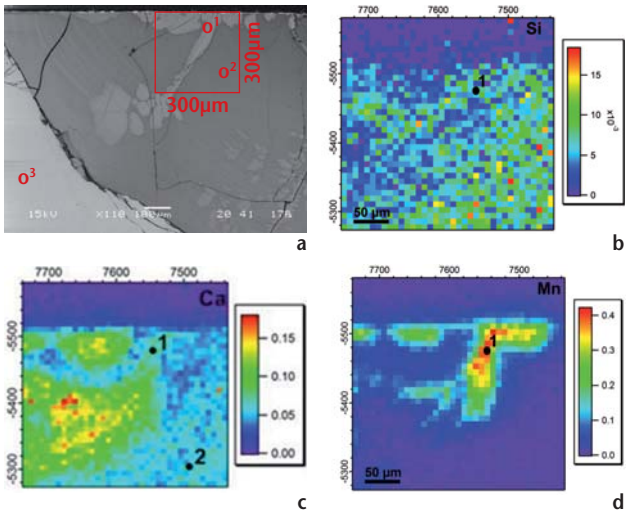
échantillons ont été observées et caractérisées par microscopie électronique à balayage (MEB) sur un microscope JEOL JSM-5600 LV à filament de tungstène équipé d'un détecteur à dispersion d'énergie EDS Oxford 6587 et avec une tension d'accélération de 15 kV. Les images et les analyses ont été acquises en vide partiel (0,17 mbar) afin d'éviter la métallisation des échantillons et en mode électrons rétrodiffusés. Les mesures par spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil K du manganèse ont été réalisées sur la ligne LUCIA [7] du synchrotron SOLEIL. Les données d'absorption des rayons X ont été acquises en mode fluorescence avec un monochromateur Si(311). Les spectres XANES ont été enregistrés avec un temps de comptage de 1s/point et avec un pas de 2 eV entre 6500 et 6530 eV, de 0,1 eV entre 6530 et 6550 eV, de 0,5 eV entre 6550 et 6580 eV, de 1 eV entre 6580 et 6630 eV et de 2 eV jusqu'à 6800 eV. Les spectres ont été normalisés en utilisant le logiciel ATHENA du package IFEFFIT [8].

Résultats et discussion

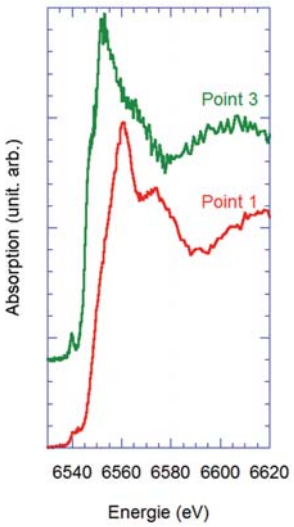
Les analyses chimiques des zones saines des verres sont données dans le tableau 2. Ces vitraux sont de nature calco-potassiques et contiennent entre 0,7 et 1,5 pds % de MnO excepté pour les verres colorés (≈ 2,6 pds % MnO). Les observations par microscopie optique des échantillons révèlent une altération constituée de taches brunes isolées (figure 1a) ou d'une couche brune continue (figure 1c). Ce réseau affecte aussi bien la face interne (figures 1a, c, g, i) que la face externe (figure 1e) du vitrail. Les taches sont parfois translucides et lisses (figures 1g, i) ou présentent un aspect plus mat et granuleux (figures 1a, c, e). Deux types de faciès (type I : figures 1a-h et type II : figures 1i-j) ont pu être définis sur la base de caractéristiques communes. Pour les échantillons du type I, les taches brunes peuvent souvent être décrites comme des anneaux constitués de cernes espacés de manière variable (figures 1a, e et g) et de teintes différentes. Majoritairement, les cernes les plus clairs se trouvent en périphérie. Le type II se caractérise par la présence de dendrites visibles en surface (figure 1i) et en coupe (figure 1j) et situées au sein de lamines concentriques dans la zone altérée du verre et le long de microfractures. Ce type d'altération est communément observé sur les verres archéologiques [2, 9] mais quelques exemples ont été recensés sur des verrières *in situ* [6]. Les zones brunes sont localisées en surface ou en subsurface de zones altérées du verre et ont des épaisseurs de l'ordre de 50 à 600 mm pour le type I et d'environ 1,2 mm pour le type II. Ces observations corroborent les hypothèses formu-

▼ **Tableau 2.** Analyses chimiques réalisées par microsonde électronique (pds % d'oxydes) des zones non altérées des pièces de verre.

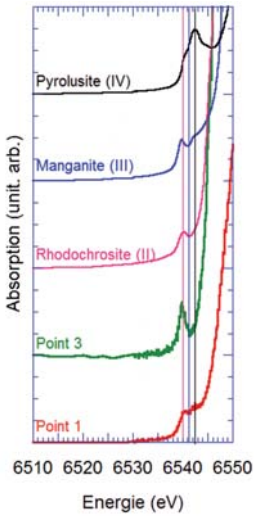
Échantillons	Na_2O	MgO	SiO_2	Al_2O_3	P_2O_5	K_2O	CaO	TiO_2	Cr_2O_3	MnO	FeO	Cl	SO_2	F	Total
FDAT1 Fond d'atelier	4.5 ± 0.1	8.8 ± 0.1	53.6 ± 0.7	0.79 ± 0.07	2.9 ± 0.1	12.7 ± 0.1	12.3 ± 0.1	0.06 ± 0.06	0.03 ± 0.03	1.5 ± 0.1	0.31 ± 0.05	0.54 ± 0.04	0.07 ± 0.05	0.06 ± 0.05	98.1 ± 0.9
FDAT3 Fond d'atelier	3.7 ± 0.2	7.6 ± 0.1	55.6 ± 0.4	1.52 ± 0.05	3.7 ± 0.1	10.5 ± 0.2	14.5 ± 0.2	0.12 ± 0.06	0.03 ± 0.04	0.8 ± 0.1	0.52 ± 0.03	0.51 ± 0.04	0.15 ± 0.05	0.02 ± 0.03	99.4 ± 0.5
FDAT4 Fond d'atelier	3.6 ± 0.2	7.4 ± 0.1	55.1 ± 0.4	1.47 ± 0.03	3.8 ± 0.1	10.3 ± 0.1	14.9 ± 0.2	0.15 ± 0.05	0.01 ± 0.02	0.8 ± 0.1	0.55 ± 0.07	0.57 ± 0.06	0.13 ± 0.05	0.04 ± 0.03	98.8 ± 0.5
FDAT5 Fond d'atelier	4.7 ± 0.1	8.2 ± 0.1	53.5 ± 0.5	1.35 ± 0.04	4.3 ± 0.1	10.8 ± 0.1	13.7 ± 0.1	0.15 ± 0.09	0.02 ± 0.03	0.7 ± 0.1	0.5 ± 0.1	0.56 ± 0.03	0.16 ± 0.04	0.08 ± 0.06	98.8 ± 0.8
GUEN Guengat	3.3 ± 0.1	7.1 ± 0.1	53.5 ± 0.4	1.09 ± 0.08	3.7 ± 0.1	14.6 ± 0.2	12.9 ± 0.2	0.12 ± 0.07	0.01 ± 0.02	1.1 ± 0.1	0.60 ± 0.06	0.47 ± 0.04	0.12 ± 0.06	0.13 ± 0.06	98.9 ± 0.7
INCO1 Inconnu	3.9 ± 0.1	4.1 ± 0.1	55.3 ± 0.6	3.02 ± 0.06	3.2 ± 0.1	5.0 ± 0.1	20.6 ± 0.3	0.23 ± 0.08	0.04 ± 0.06	0.9 ± 0.1	0.92 ± 0.09	0.60 ± 0.06	0.17 ± 0.04	0.08 ± 0.09	98.0 ± 0.9
KERN1 Kernascléden	6.4 ± 0.1	9.6 ± 0.2	53.0 ± 0.5	1.36 ± 0.04	2.4 ± 0.1	11.5 ± 0.1	12.0 ± 0.2	0.11 ± 0.06	0.02 ± 0.06	1.2 ± 0.1	0.46 ± 0.09	0.44 ± 0.03	0.07 ± 0.03	0.09 ± 0.06	98.7 ± 0.6
KERN2 Kernascléden	4.8 ± 0.1	8.2 ± 0.1	52.9 ± 0.3	1.3 ± 0.1	2.8 ± 0.1	14.4 ± 0.2	12.5 ± 0.2	0.12 ± 0.08	0.02 ± 0.03	1.3 ± 0.1	0.41 ± 0.06	0.41 ± 0.06	0.07 ± 0.03	0.08 ± 0.06	99.4 ± 0.3
KERN3 Kernascléden	6.7 ± 0.1	9.6 ± 0.2	48.8 ± 1.1	1.16 ± 0.07	2.3 ± 0.1	11.4 ± 0.2	11.8 ± 0.2	0.13 ± 0.09	0.01 ± 0.01	1.1 ± 0.1	0.37 ± 0.07	0.39 ± 0.05	0.09 ± 0.04	0.10 ± 0.07	94.1 ± 1.5
KERN4 Kernascléden	6.8 ± 0.1	9.4 ± 0.1	53.4 ± 0.4	1.21 ± 0.06	2.7 ± 0.1	11.5 ± 0.2	12.3 ± 0.1	0.08 ± 0.08	0.02 ± 0.02	1.1 ± 0.1	0.35 ± 0.06	0.36 ± 0.04	0.13 ± 0.04	0.09 ± 0.05	99.6 ± 0.6
LANN Lannélec	3.8 ± 0.1	7.4 ± 0.1	52.7 ± 0.3	1.09 ± 0.06	4.0 ± 0.1	14.7 ± 0.1	13.0 ± 0.2	0.14 ± 0.06	0.03 ± 0.05	1.1 ± 0.1	0.6 ± 0.1	0.51 ± 0.06	0.13 ± 0.05	0.1 ± 0.1	99.2 ± 0.4
LINC Lincoln	6.6 ± 0.2	9.6 ± 0.1	49.8 ± 0.3	1.07 ± 0.05	4.9 ± 0.1	10.7 ± 0.3	14.2 ± 0.2	0.05 ± 0.05	0.02 ± 0.02	1.4 ± 0.1	0.41 ± 0.05	0.50 ± 0.02	0.10 ± 0.06	0.02 ± 0.02	99.5 ± 0.6
PENI Pénity	2.4 ± 0.1	7.1 ± 0.1	55.1 ± 0.5	0.75 ± 0.04	2.6 ± 0.1	14.6 ± 0.1	12.1 ± 0.2	0.09 ± 0.05	0.04 ± 0.03	1.3 ± 0.1	0.35 ± 0.06	0.53 ± 0.04	0.09 ± 0.04	0.10 ± 0.04	97.3 ± 0.6
PERG1 Perguet	1.5 ± 0.1	4.3 ± 0.1	56.9 ± 0.5	3.1 ± 0.1	2.9 ± 0.1	7.3 ± 0.1	20.0 ± 0.2	0.25 ± 0.09	0.03 ± 0.04	1.0 ± 0.1	0.9 ± 0.1	0.24 ± 0.04	0.13 ± 0.06	0.10 ± 0.08	98.7 ± 0.6
PLOG Plogonnec	3.2 ± 0.1	7.5 ± 0.1	55.6 ± 0.5	1.27 ± 0.07	3.8 ± 0.1	10.6 ± 0.3	15.9 ± 0.2	0.11 ± 0.09	0.01 ± 0.03	0.8 ± 0.1	0.50 ± 0.09	0.47 ± 0.02	0.11 ± 0.04	0.03 ± 0.03	99.8 ± 0.4
ROSC Roscudon	3.8 ± 0.2	7.6 ± 0.3	52.5 ± 1.0	1.18 ± 0.05	4.1 ± 0.1	12.4 ± 0.5	13.8 ± 0.4	0.11 ± 0.08	0.03 ± 0.04	2.6 ± 1.6	0.6 ± 0.2	0.48 ± 0.08	0.09 ± 0.03	0.03 ± 0.04	99.3 ± 0.8
TOUR Tourch	0.32 ± 0.04	3.7 ± 0.1	56.5 ± 0.5	3.14 ± 0.06	1.3 ± 0.1	10.0 ± 0.2	18.8 ± 0.4	0.20 ± 0.07	0.02 ± 0.02	2.1 ± 0.1	0.4 ± 0.1	0.02 ± 0.01	0.20 ± 0.05	0.11 ± 0.09	96.9 ± 1.0



▲ **Figure 2.** (a) Image MEB d'une zone altérée (PLOG). Le carré rouge représente la zone cartographiée.
Cartographie de distribution élémentaire du silicium (b), du calcium (c) et du manganèse (d).

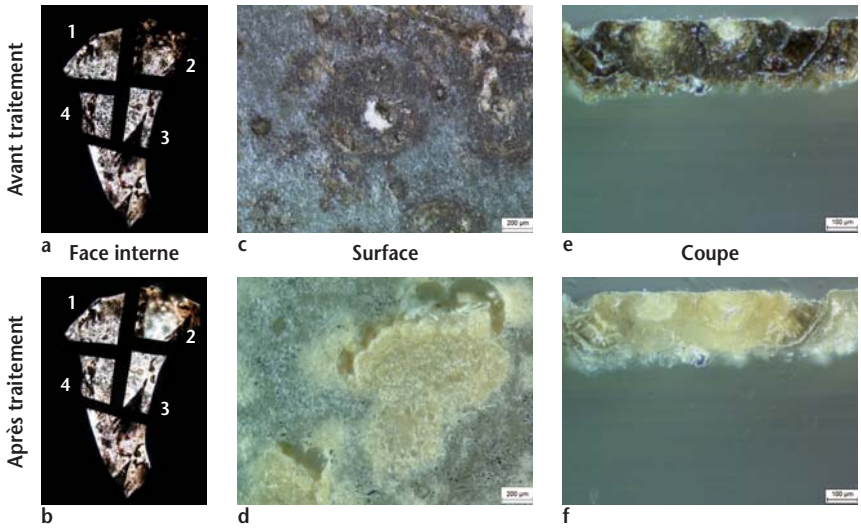


▲ **Figure 3.** Spectres d'absorption des rayons X de la zone brune (point 1) et du verre sain (point 3).



▲ **Figure 4.** Prépics du verre sain, du verre altéré et de trois références cristallines contenant du manganèse dans différents états d'oxydation.

▶ **Figure 5.** Microscopie en lumière transmise avant (a) et après (b) traitement de l'échantillon PENI par l'acide oxalique (1), le chlorhydrate d'hydroxylamine (2), l'hydrogénosulfite de sodium (3) et le BDG 86 Azzurro® (4). Microscopie optique en lumière réfléchie de la surface (c et d) et de la section (e et f) d'une zone brune avant (c et e) et après (d et f) traitement au chlorhydrate d'hydroxylamine.



lées dans la littérature [2, 3] suggérant que la formation d'inclusions de manganèse serait postérieure au processus d'altération du verre par lixiviation.

En parallèle de l'étude des faciès d'altération, des informations sur la nature de la phase porteuse du manganèse ont été obtenues par spectroscopie d'absorption des rayons X. Un exemple représentatif est illustré sur la figure 2. Une zone altérée a été repérée sur les images obtenues par MEB (figure 2a). Du fait de la petite taille des zones brunes (maximum 10 µm²), des cartographies de distribution élémentaires (figures 2b à d) de la zone d'intérêt ont été enregistrées afin de localiser le point riche en manganèse (point 1) et d'obtenir son spectre XANES. Celui-ci est présenté sur la figure 3 et comparé au spectre XANES du verre sain (point 3). Les différences observées (forme du pré-pic, position du seuil et structures des spectres) traduisent une variation du degré d'oxydation du manganèse et de son environnement au cours de l'altération. La comparaison des prépics du verre sain et de la zone brune avec ceux de références cristallines contenant du Mn^{2+}, Mn^{3+} et du Mn^{4+} (figure 4) montre que le manganèse est sous forme divalente dans le verre sain et sous une forme plus oxydée dans la zone d'altération. Si la quantification précise du degré d'oxydation du manganèse n'est pas directe, il apparaît néanmoins que le manganèse situé dans les zones altérées des vitraux historiques a un degré d'oxydation plus bas que celui mesuré pour des verres archéologiques altérés [10]. Cette différence pourrait être le signe de processus d'altération résultant de mécanismes non identiques.

Les traitements à base d'acide oxalique, de chlorhydrate d'hydroxylamine, d'hydrogénosulfite de sodium et de BDG 86 Azzurro® ont été les plus efficaces parmi les six testés (tableau 1) et seront les seuls présentés dans la suite de cet article. Les traitements ont été appliqués à la surface d'échantillons de type I. Un exemple représentatif des résultats obtenus est donné sur la figure 5 pour l'échantillon

PENI. Quel que soit le traitement choisi, les zones brunes de la pièce de verre s'éclaircissent (figure 5b). L'acide oxalique (figure 5b, 1) est moins efficace que le chlorhydrate d'hydroxylamine (figure 5b, 2) et l'hydrogénosulfite de sodium (figure 5b, 3). Le BDG 86 Azzurro® a eu un effet décevant par rapport à ce qui était escompté [6, 7]. Des essais complémentaires ont été réalisés avec le chlorhydrate d'hydroxylamine et l'hydrogénosulfite de sodium en faisant varier les valeurs de pH (pH = 5 et pH = 7) ainsi que la concentration (C = 50 gL^{-1} et C = 100 gL^{-1}). Ces deux paramètres n'augmentent pas significativement l'efficacité du traitement. Un traitement sur coupe a également été réalisé (figures 5c à f) afin de vérifier l'impact sur le verre des solutions de chlorhydrate d'hydroxylamine et d'hydrogénosulfite de sodium. Bien que les zones traitées se soient éclaircies, les analyses chimiques après traitement ne mettent en évidence aucun changement important de composition du verre sain ou de la zone altérée. Les zones analysées contiennent encore du manganèse et les alcalins et alcalino-terreux ne semblent pas avoir été lixiviés. Néanmoins, ces résultats sont difficiles à interpréter étant donnée l'hétérogénéité de la couche de gel brunie ; ils doivent donc être considérés avec prudence.

Conclusion

La présence de taches brunes ne suffit pas à signer la présence de la pathologie du brunissement. Celle-ci apparaît sur des vitraux calco-potassiques et un diagnostic assuré nécessite des analyses chimiques afin de mettre en évidence la présence de manganèse. La phase d'altération n'a pas été clairement identifiée, mais elle se caractérise par un degré d'oxydation du manganèse proche de III. Deux traitements du phénomène de brunissement (chlorhydrate d'hydroxylamine et hydrogénosulfite de sodium) ont été testés sur différentes pièces de verre et dans différentes conditions de pH et de concentration. Un éclaircissement a été observé mais l'innocuité sur les échantillons et en particulier sur le gel d'altération est incertaine. D'autre part, la durabilité des traitements doit être évaluée en suivant notamment l'apparition d'un éventuel rebrunissement.

Bibliographie

1. Bettembourg J.-M., Pivet F., 1991, Noës-près-Troyes (Les) (Aube, 10). Église : étude préalable des vitraux avant restauration, XVI^{e}, Rapport LRMH n° 861A, Champs-sur-Marne, LRMH, novembre 1991.

2. Cagno S., Nuyts G., Bugani S., De Vis K., Caen J., Van Mol W., Bongaers E., Pauwels B., Janssens K., 2011, The browning of stained glass windows: characterization of Mn-corrosion bodies and evaluation of cleaning methods, *Archeomatica*, p. 99-106.

3. Cagno S., Nuyts G., Bugani S., De Vis K., Schalm O., Caen J., Helfen L., Cotte M., Reischig P., Janssens K., 2011, Evaluation of manganese-bodies removal in historical stained glass windows via SR-μ-XANES/XRF and SR-μ-CT, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26, pp 2442-2451.

4. Müller W., Torge M., 2002, *Verbräunte Mittelalterliche Glasmalereien, Verfahren zur Aufhellung*, Edition Leipzig, Berlin, Brandenburgische Akademie der Wissenschaften, Postdam & Leipzig.

5. Pinto A., 1991, Le problème du manganèse oxydé dans les verres anciens : recherche et expérimentation, *VITREA - Vitrail, verre, architecture*, 7, 1, La restauration des vitraux, p. 27-33.

6. Vincent-Petit F., 2003, Etude de quatre produits algicides pour le traitement des vitraux colonisés, Rapport de maîtrise, Université Paris 1.

7. Flank A.-M., Cauchon G., Lagarde P., Bac S., Janousch M., Wetter R., Dubuisson J.-M., Idir M., Langlois F., Moreno T., Vantelon D., 2006, LUCIA, a microfocus soft XAS beamline, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 246, p. 269-274.

8. Ravel B., Newville M., 2005, ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT, *Journal of Synchrotron Radiation*, 12, p. 537-541.

9. Sterpenich J., 1998, Altération des vitraux médiévaux : contribution à l'étude du comportement à long terme des verres de confinement, Thèse de doctorat en Sciences appliquées, Géosciences, Université Henri-Poincaré Nancy 1, CNRS, Centre de recherches pétrographiques et géochimiques, Nancy.

10. Schalm O., Proost K., De Vis K., Cagno S., Janssens K., Mees F., Jacobs P., Caen J., 2010, Manganese staining of archaeological glass: the characterization of Mn-rich inclusions in leached layers and hypothesis of it's formation, *Archaeometry*, 53, p. 103-122.

Remerciements

Ce travail a été financé par le ministère de la Culture et de la Communication, dans le cadre du Programme national de recherche sur la connaissance et la conservation des matériaux du patrimoine 2011. Les auteurs tiennent à remercier Michel Fialin et Frédéric Couffignal pour leur aide lors des analyses quantitatives à la microsonde électronique (service CAMPARIS, Université Paris VI). Merci aussi à Manfred Torge (BAM, Berlin) pour ses discussions très instructives.

Traitements de protection à base de dérivés d'huiles végétales pour les objets ferreux corrodés :

cas de couches épaisses de « rouille »

Protection treatments based on derivatives of vegetable oils for iron corroded object:

the case of thick corrosion layers

Emmanuel Rocca[1], François Mirambet[2], Philippe Dillmann[3], Michel Folzan[4], Solenn Reguer[5]

1. Institut Jean Lamour, UMR 7198 CNRS / Université de Lorraine, Dept CP2S, Équipe Corrosion, BP 70239, 54506 Vandoeuvre-les-Nancy
2. Centre de recherche et de restauration des musées de France (C2RMF), 14 quai François-Mitterrand, 75001 Paris
3. LMC IRAMAT UMR5060 CNRS et LAPA/SIS2M UMR3299 CEA / CNRS, CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex
4. Laboratoire d'archéologie des métaux, Domaine de Montaigu, 1 avenue du Général-de-Gaulle, BP 15, 54140 Jarville-la-Malgrange
5. Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, Saint-Aubin, BP 48, 91192 Gif-sur-Yvette

Responsable du projet : Emmanuel Rocca, emmanuel.rocca@ijl.nancy-universite.fr
Projet sélectionné par le PNRCC en 2011

Résumé

La préservation du patrimoine métallique ferreux dans des environnements non contrôlés impose de développer des stratégies de conservation en utilisant des traitements simples et peu coûteux à base de carboxylates et de flavonoïdes. L'objectif de ce projet est de développer des solutions de traitement anticorrosion pour des objets ferreux corrodés présentant des couches de corrosion de quelques dizaines micromètres.

Les résultats obtenus montrent que le traitement à base d'acide décanoïque et celui à base de catéchine offrent un effet protecteur important sur le long terme dans une eau corrosive de référence. Le traitement avec le carboxylate de sodium n'apporte pas de protection suffisante car la conversion chimique des produits de corrosion en carboxylate de fer en milieu basique (pH = 8) est limitée.

Du point de vue des mécanismes d'inhibition de la corrosion, les carboxylates ont une action d'inhibiteur anodique, ce qui est en accord avec les travaux sur d'autres types de substrats. En revanche, le traitement avec la catéchine, monomère flavonoïde principal constituant les tannins, montre une action d'inhibiteur cathodique. Des travaux pour associer les deux types d'inhibiteurs, flavonoïdes et carboxylates, dans une même formulation sont en cours.

Mots clés : corrosion, fer corrodé, traitement de surface, impédance électrochimique

Abstract

The conservation of the ferrous metallic heritage in uncontrolled environments imposes to develop strategies of preservation by using simple and little expensive treatments with carboxylates and flavonoids. The objective of this project is to develop solutions of anticorrosion treatment for ferrous corroded objects with thick corrosion layers.

The results show that treatments with decanoïc acid and with the catechin offer an efficient protective effect on the long term in corrosive reference water. The treatment with the sodium carboxylate does not bring sufficient protection because the chemical conversion of the corrosion products into iron carboxylate in alkaline environment (pH = 8) is reduced.

From a point of view of the mechanisms of corrosion inhibition, carboxylates have an action of anodic inhibitor, what is in agreement with the works on other kinds of substrates. On the other hand, the treatment with catechin, the main flavonoid monomer constituting tannins, shows an action of cathodic inhibitor. Works to associate both kinds of inhibitors, flavonoides and carboxylates, in the same formulation are in progress.

Keywords: *corrosion, corroded iron, surface treatment, electrochemical impedance*

Introduction

Une des principales missions des professionnels du patrimoine est d'assurer la conservation [1] pour les générations futures des collections dont ils ont la charge. Cette mission est souvent difficile à remplir pour les matériaux métalliques, notamment pour les objets en fer qui peuvent s'altérer très rapidement si des mesures conservatoires adaptées ne sont pas mises en œuvre.

Les couches de corrosion sur les matériaux ferreux, plus ou moins épaisses en surface, nuisent dans un premier temps à l'aspect esthétique des objets ou bâtiments, puis sur le long terme peuvent avoir de graves conséquences pour l'intégrité des pièces.

De manière générale, il a été démontré que la cinétique de formation de ces couches est essentiellement contrôlée par les cycles humidification/séchage liés aux fluctuations environnementales de température et d'hygrométrie [2 à 4].

Cette situation s'est particulièrement aggravée ces dernières décennies, avec les différents changements climatiques observés qui induisent des alternances de cycles humidification/séchage de plus en plus marquées sur les bâtiments [5].

Le milieu industriel a bien entendu déjà développé de nombreuses solutions anticorrosion (procédé de conversion comme la phosphatation, les dépôts métalliques ou les films de polymères organiques). Cependant, ces solutions nécessitent de nettoyer et de préparer les surfaces avant application, ce qui impose l'élimination des produits de corrosion. Or, il est très souvent important de conserver la patine, les couches de peintures anciennes ou les produits de corrosion dans lesquels se trouvent des traces d'inscriptions, des décors susceptibles de fournir des informations sur la technique mise en œuvre ou l'histoire de l'objet. Dans le domaine patrimonial, la solution la plus souvent préconisée consiste donc à modifier les conditions de conservation (réguler la température et l'humidité relative notamment). Mais celle-ci est très difficile à mettre en œuvre dans nombre d'établissements patrimoniaux.

Une autre solution consiste à appliquer une simple couche barrière à la surface des objets, comme les vernis et les cires, pour limiter les échanges entre le métal et le milieu corrosif [6 à 8]. Ces dernières permettent de conserver la patine d'origine ; cependant, la protection est souvent limitée ; de plus, leur application et les procédures permettant leur élimination ne sont pas toujours aisées et nécessitent l'utilisation de solvants organiques lourds souvent toxiques. Cette contrainte environnementale constitue de plus en plus un facteur limitant, à la fois pour leur utilisation en atelier, mais aussi pour leur mise en œuvre sur un nombre important d'objets ou des objets volumineux.

Le second type de traitement anticorrosion est l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion en phase aqueuse sans solvant organique. Pour les objets ferreux, des solutions à base d'acide tannique sont utilisées depuis longtemps [9], mais leur application à forte concentration conduit souvent à un noircissement de la surface incompatible avec les critères esthétiques de restauration. Outre les problèmes esthétiques, l'efficacité de ces traitements est encore sujette à discussion dans la littérature.

Ce constat montre que peu de solutions sont actuellement disponibles pour une grande partie des objets ferreux, principalement conservés dans des environnements non contrôlés (réserves de musées, édifices protégés au titre des monuments historiques tels églises, châteaux, ou sites industriels).

Le but de ce projet est d'étudier le mécanisme d'inhibition des processus de corrosion dans les couches de corrosion épaisses par des composés non toxiques dérivés d'huiles végétales ou par des composés de type flavonoïdes. L'objectif final est de développer des stratégies de conservation basées sur le principe de maintenance en utilisant des traitements simples et peu coûteux de conservation permettant de ralentir les échanges entre le métal et le milieu corrosif.

Un corpus d'échantillons appartenant à des collections de musées techniques a été choisi. Les couches de corrosion épaisses observées à leur surface ont été caractérisées par métallographie. Des coupons tests reproduisant les couches corrodées observées sur les objets ont été préparés, et différentes solutions inhibitrices ont été appliquées à leur surface. L'interaction entre les composés inhibiteurs et le matériau corrodé a été étudiée par des mesures électrochimiques stationnaires et dynamiques (spectroscopie d'impédances complexes).

Matériels et méthodes

À ce stade du projet, les objets étudiés sont ceux qui ont été prélevés sur le site du musée de la mine de Petite Rosselle, en Lorraine (Carreau de Waendel). Ces objets, datés des années 1950-1960, sont des semelles en acier servant d'intercalaires entre les traverses de chemin de fer et le rail. Afin d'utiliser ces échantillons corrodés pour réaliser des mesures électrochimiques, une préparation spécifique a été mise en place pour masquer les parties métalliques. L'échantillon a ensuite été mis en résine, de manière à ne laisser en contact avec la solution que la couche de produit de corrosion (CPC) surmontant le métal. Le contact électrique a ensuite été réalisé avec la partie métallique opposée à la CPC.

Le comportement électrochimique des échantillons traités ou non traités a été évalué par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) dans un électrolyte corrosif de référence noté « eau ASTM » (ASTM standard D1384-87 : 148 mg/L de Na_2SO_4, 138 mg/L de $NaHCO_3$, 165 mg/L de NaCl ; pH = 8,5). Les solutions d'inhibiteurs sont ensuite diluées à la concentration souhaitée dans l'eau ASTM. Trois types d'inhibiteurs sont étudiés :

- décanoate de sodium : les solutions de décanoate de sodium ($CH_3(CH_2)_8COONa$ noté NaC_{10}) sont obtenues par neutralisation de l'acide décanoïque ($CH_3(CH_2)_8COOH$ noté HC_{10}) avec une solution de soude (NaOH), en solution

aqueuse suivant la réaction : HC_{10} + NaOH → NaC_{10} + H_2O ; ces solutions sont complètement transparentes, sans trace de composés non dissous ;

- catéchine : la catéchine de formule $C_{15}H_{14}O_6$ est le monomère principal des polymères naturels appelés tannins condensés ; les solutions de catéchine sont obtenues par simple dissolution du composé en solution aqueuse ;
- l'acide décanoïque : celui-ci est dissous directement dans l'eau à chaud.

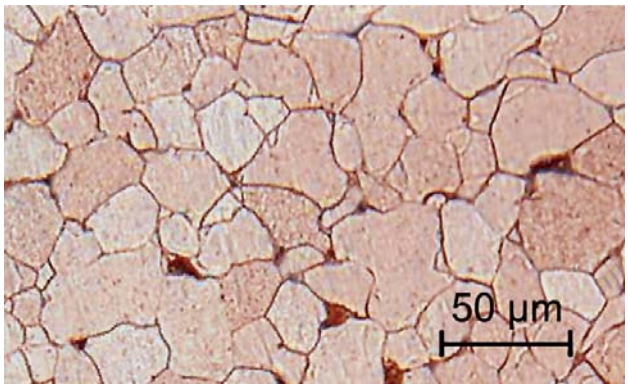
Les mesures sont conduites dans une cellule classique à trois électrodes, comprenant une électrode de travail de 3,14 cm², une électrode de référence au calomel saturé « ECS » et une contre-électrode de platine. Le cycle de mesures électrochimiques utilisé pendant 24 heures est le suivant :

- mesure de potentiel libre ou de corrosion pendant 30 minutes,
- mesure du spectre d'impédance électrochimique : de 10^6 à 10^{-3} Hz, avec 10 points/décade, Vac = 50 mV.

Résultats et discussion

Caractérisation métallographique du système métal/couche de produits de corrosion (CPC)

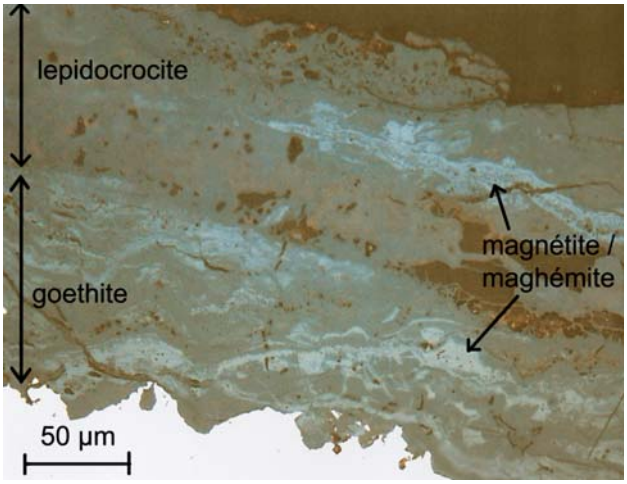
Les analyses ont été réalisées sur trois semelles différentes. Concernant la composition du métal sous-jacent, l'attaque métallographique à l'aide du réactif Nital montre que le substrat est majoritairement un acier hypoeutectoïde (% C < 0,8 % mass) avec la présence de ferrite et de zones avec des teneurs en carbone variables (figure 1). Aucun élément d'alliages n'a été détecté par spectroscopie EDS dans le métal. Notamment, le fait que le phosphore ne soit pas détecté par cette technique valide l'hypothèse d'une faible teneur en cet élément, inférieure à 1 000 ppm.



▲ **Figure 1.** Métallographie de l'acier de la semelle : zone ferritique.

La quantité d'inclusions dans le métal est variable, mais ne dépasse pas en général 5 à 7 % de la surface totale de section analysée. L'analyse de ces inclusions permet de mettre en évidence plusieurs éléments tels que l'aluminium, le silicium, le potassium, le calcium et le soufre, caractéristiques des « laitiers » présents lors de l'élaboration primaire du matériau.

En microscopie optique, la couche de produits de corrosion paraît relativement dense, mais celle-ci est traversée régulièrement par des fissures (figure 2). L'épaisseur moyenne de la CPC sur ces échantillons est de 105 µm ; l'épaisseur totale pouvant varier de 50 à 175 µm par endroits. Les analyses élémentaires en spectroscopie à dispersion d'énergie confirment la présence majoritaire de fer et d'oxygène sur l'ensemble des échantillons.

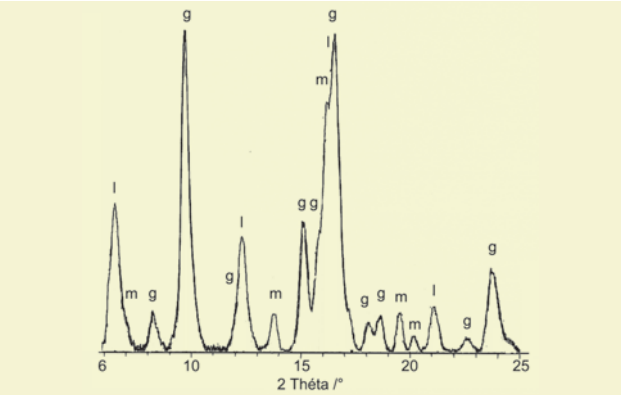


▲ **Figure 2.** Micrographie optique de la couche de produit de corrosion.

Les analyses réalisées en microspectrométrie Raman sur les CPC mettent en évidence deux couches distinctes :

- une première couche interne formée essentiellement d'une matrice de goethite, dans laquelle les marbrures claires sont composées d'un mélange de magnétite-maghémite ;
- une deuxième couche formée essentiellement de lépidocrocite présente en bordure des fissures et majoritairement à l'interface CPC/atmosphère.

Des analyses en diffraction des rayons X de la CPC grattée confirment la présence majoritaire des trois phases : goethite, lépidocrocite, maghémite (figure 3). Cependant il est difficile, dans ce type de mélange et avec cette technique, de distinguer la maghémite de la magnétite, car ces deux phases ont une structure cristalline très proche.

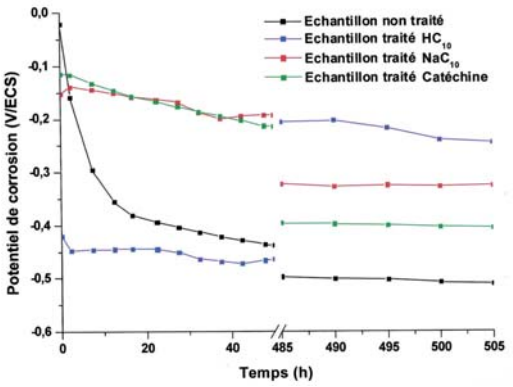


▲ **Figure 3.** Diffractogramme de rayons X de la couche des produits de corrosion grattés. g : goethite (JCPDF n° 081-0464) ; l : lépidocrocite (JCPDF n° 44-1415) ; m : maghémite/magnétite (JCPDF n° 39-1346).

Il faut noter la présence sur certaines zones, en face externe de la CPC, de composés contenant des éléments tels que l'aluminium, le silicium, le potassium, le soufre, le magnésium, caractéristiques des phases minérales observées dans des sols qui ont pu être en contact avec les pièces lors du stockage.

Caractérisation électrochimique du système de corrosion

Le système métal/CPC est ensuite étudié par spectroscopie d'impédance électrochimique dans l'eau ASTM. Pour ce système constitué par des marbrures de maghémite dans une matrice de goethite, le potentiel de corrosion se situe autour de – 0,1 V au début de l'immersion puis se stabilise autour de – 400 mV après environ 15 heures d'immersion (figure 4).



▲ **Figure 4.** Évolution du potentiel de corrosion des échantillons traités et non traités durant 20 jours d'immersion dans l'eau ASTM.

Au bout de 10 à 15 heures d'immersion, le système semble avoir atteint son état d'équilibre dans le milieu, et les diagrammes d'impédances ont des allures identiques, ce qui est conforme aux résultats des mesures de potentiel de corrosion (figure 4). L'impédance à basse fréquence, représentant majoritairement la résistance de l'électrolyte au voisinage de la surface, diminue nettement en fonction du temps d'environ 700 à 300 $\Omega \cdot cm^2$, ce qui tend à montrer que le phénomène d'hydratation-dissolution des produits de corrosion est assez lent pour ce système.

De façon générale, ces diagrammes d'impédances peuvent être décrits par trois phénomènes distincts caractérisés par trois constantes de temps :

- à très haute fréquence, le phénomène capacitif, attribuable à la présence d'un film d'oxyde, présente une fréquence caractéristique de l'ordre 5 x 10^5 Hz et une résistance de l'ordre de 1 000 Ω ; la capacité de ce film directement en contact avec le métal est très faible, environ 10^{-8} à 10^{-9} $F \cdot cm^2$, et son épaisseur peut être estimée à environ 0,1 à 1 µm ;
- à moyenne fréquence (environ 10^3 à 10^2 Hz), la deuxième constante de temps est caractérisée par une boucle très aplatie sur le diagramme de Nyquist ; elle est attribuée à l'impédance de la couche interne de produits de corrosion constituant une couche poreuse, principalement formée de goethite ;
- à basse fréquence (environ 10^{-3} à 10^{-2} Hz), la troisième constante de temps est clairement imputable à un phénomène de diffusion à travers les pores de la couche externe de lépidocrocite [10]. Cette impédance de diffusion peut être due à la diffusion des ions OH^-/H^+, liées à la réduction de l'oxygène dissous à travers la couche épaisse de produits de corrosion, comme cela est considéré par plusieurs auteurs [11], ou à la diffusion d'ions fer à travers cette même couche.

L'impédance globale du système, mesurée à basse fréquence, est assez faible, 2 à 3 kΩ, bien que les épaisseurs de couches de corrosion soient importantes. Malgré une apparente compacité visible en métallographie, le système poreux de la couche de produits de corrosion est donc assez ouvert.

Effet des traitements de conversion sur les couches corrodées

Afin de tester l'efficacité des inhibiteurs en milieu corrosif, des coupons prélevés sur les semelles ont été immergés pendant 5 jours dans trois types de solutions d'inhibiteurs :

- une solution d'acide décanoïque (HC_{10}) 10^{-1} M à pH 3,4 ;
- une solution de décanotate de sodium (NaC_{10}) 10^{-1} M à pH 7 ;
- une solution de catéchine 10^{-2} M à pH 4,5.

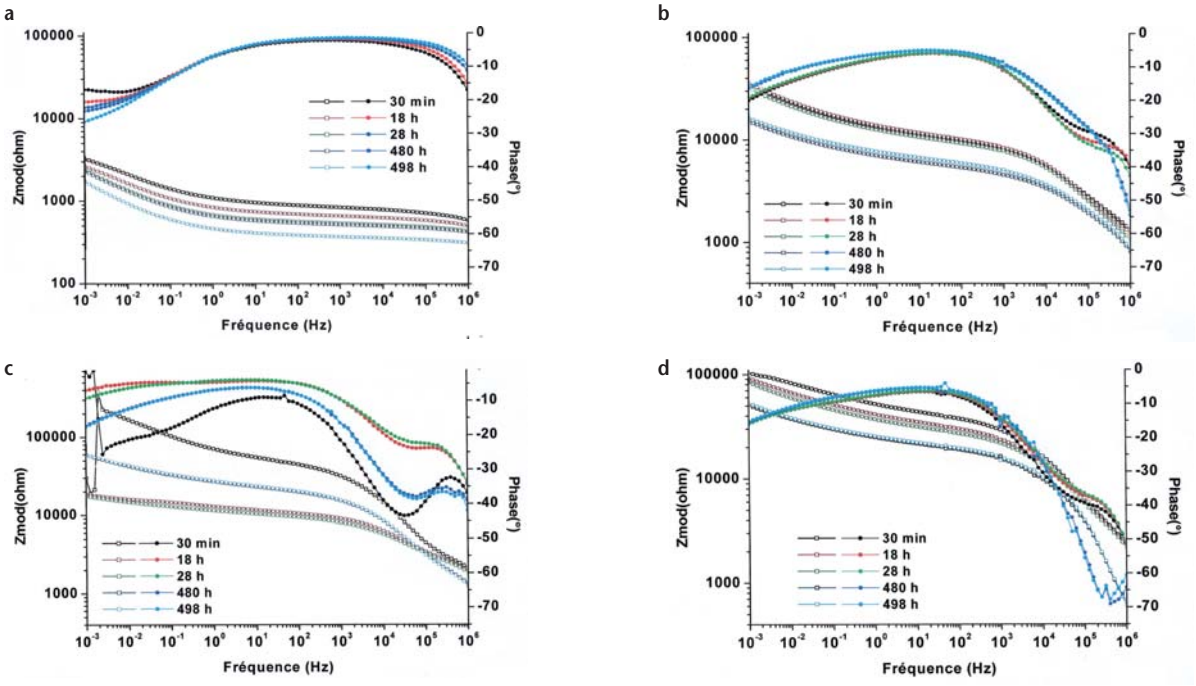
Ces coupons traités ont ensuite été immergés en condition de corrosion dans l'eau ASTM pendant 20 jours, durant lesquels le potentiel de corrosion et le diagramme d'impédance électrochimique ont été mesurés régulièrement.

Globalement, après 20 jours d'immersion tous les échantillons traités ont un potentiel de corrosion anodique par rapport à l'échantillon non traité (– 500 mV). L'examen des diagrammes de Bode (figure 5) montre également que les systèmes métal/CPC traités ou non traités présentent toujours trois phénomènes distincts caractérisés par trois constantes de temps :

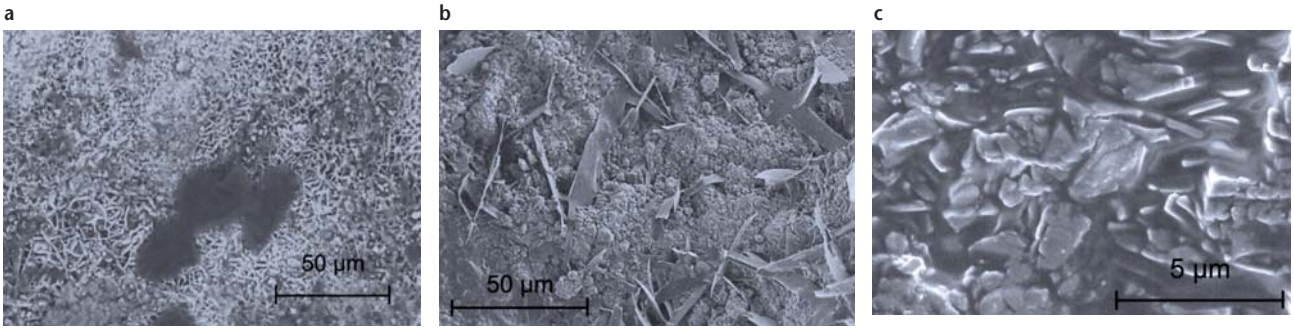
- une à haute fréquence (environ 5 x 10^5 Hz), attribuée au transfert électronique à travers une couche fine d'oxyde,
- une deuxième à moyenne fréquence (environ 10^3 à 10^2 Hz) attribuée à un phénomène de diffusion à travers la couche de goethite,
- et une troisième à basse fréquence (environ 10^{-3} à 10^{-2} Hz) traduisant un phénomène de diffusion à travers les pores de la couche externe de lépidocrocite.

Les trois traitements étudiés ont pour effet d'augmenter le module de l'impédance des trois phénomènes électrochimiques observés dans la couche de produits de corrosion.

Pour l'échantillon non traité, le potentiel de corrosion de l'échantillon se situe autour de 0 V au début de l'immersion et diminue de manière continue, pour se stabiliser autour de – 500 mV après 480 heures (figure 4). Les mesures d'impédances sur des temps longs (20 jours) confirment que ces coupons corrodés atteignent rapidement un état d'équilibre dans ce milieu avec une impédance globale faible, donc une vitesse de corrosion assez élevée malgré une couche de produit de corrosion épaisse (figure 6a).



▲ **Figure 5.** Représentation de Bode des diagrammes d'impédances électrochimiques des échantillons traités et non traités durant 20 jours d'immersion dans l'eau ASTM. a) non traité ; b) traité NaC_{10} ; c) traité HC_{10} ; d) traité catéchine.



▲ **Figure 6.** Micrographie MEB des échantillons traités après 5 jours d'immersion. a) traité NaC_{10} ; b) traité catéchine ; c) traité HC_{10}.

Pour l'échantillon traité dans la solution de catéchine, le potentiel de corrosion diminue régulièrement avec le temps d'immersion pour se stabiliser à un potentiel légèrement supérieur (– 400 mV) par rapport à l'échantillon non traité (– 500 mV). L'impédance globale de la couche traitée est multipliée par un facteur 50 pour atteindre 100 $k\Omega \cdot cm^{-2}$ (figure 5d). Au cours des 20 jours d'immersion, l'impédance de la couche traitée reste inchangée, ce qui suggère que le traitement par la catéchine maintient son efficacité malgré les conditions de corrosion dans l'eau ASTM. Les observations MEB montrent la formation de fines plaquettes cristallisées très riches en carbone (d'après les analyses EDS) et la présence d'un dépôt de matière organique d'apparence amorphe (figure 6b). Ces analyses confirment la présence d'une fine couche de conversion chimique assez homogène sur l'échantillon.

Concernant le décanoate de sodium, le traitement avec cette solution permet de fixer un potentiel de corrosion plus élevé (– 300 mV) que celui mesuré sur le coupon traité avec la catéchine (figure 4). Cependant, l'augmentation du module de l'impédance reste limitée avec ce traitement, autour de 10 $k\Omega \cdot cm^{-2}$, comparativement au traitement avec la catéchine (figure 5b). Les observations microscopiques révèlent la présence de feuillets de carboxylates de fer de taille importante (10 à 30 µm), qui n'assurent pas une couverture homogène de la surface (figure 6a).

En ce qui concerne le traitement à base d'acide décanoïque HC_{10}, un anoblissement de l'échantillon traité est observé au cours du temps d'immersion, ce qui se traduit par une augmentation du potentiel de corrosion de plus de 200 mV après 480 heures d'immersion. En effet, le potentiel mesuré est de – 460 mV après 50 heures, puis augmente pour atteindre – 220 mV après 480 heures (figure 4). L'augmentation de potentiel de corrosion est liée à l'augmentation globale de l'impédance au bout de 20 jours d'immersion dans l'eau ASTM. Le traitement avec l'acide décanoïque permet une couverture homogène de la couche de produits de corrosion. Des observations à fort grossissement permettent de constater la formation de fines plaquettes de carboxylates de fer sur toute la surface, plaquettes souvent

recouvertes de matières organiques, probablement de l'acide décanoïque simplement déposé (figure 6c). Ce dépôt d'acide décanoïque en surface semble constituer une sorte de « réserve » qui continue à réagir avec les produits de corrosion après le traitement, ce qui explique l'augmentation de potentiel observé lors de l'immersion dans l'eau ASTM.

Conclusion

Les traitements des solutions inhibitrices ont été évalués dans le but d'inhiber les processus de corrosion sur des surfaces recouvertes de couches épaisses de produits de corrosion. Les mesures d'impédance électrochimique sur les systèmes « métal/couche de produits de corrosion » nous ont permis de constater que les traitements à base de HC_{10}, NaC_{10}, ou de catéchine ne modifient pas radicalement le comportement électrochimique des CPC, c'est-à-dire les différents phénomènes de transfert d'électrons et de diffusion se produisant dans ces couches.

Cependant, le module de l'impédance des différents phénomènes, c'est-à-dire la résistance au transfert de charge et la résistance aux divers phénomènes de diffusion, augmente d'un facteur 5 à 50 avec ces traitements. Ces traitements ont donc pour principal effet un ralentissement ou un blocage des divers phénomènes conduisant à la croissance des couches épaisses de produits de corrosion.

En particulier, le traitement avec HC_{10} et celui à base de catéchine offrent un effet protecteur plus probant sur le long terme dans l'eau ASTM. Le traitement avec NaC_{10} n'apporte pas de protection suffisante car la conversion chimique des produits de corrosion en carboxylate de fer en milieu basique (pH = 8) est limitée.

Du point de vue des mécanismes d'inhibition de la corrosion, l'augmentation importante du potentiel de corrosion des CPC avec les traitements à base de carboxylates semble suggérer que les carboxylates ont une action d'inhibiteur anodique, ce qui est en accord avec les travaux sur d'autres types de substrats. En revanche, le traitement avec la catéchine, monomère flavonoïde principal constituant les tannins, montre une efficacité importante en termes d'augmentation de l'impédance des couches, malgré une augmentation de potentiel de corrosion relativement faible. Cela semble suggérer que la catéchine a une action d'inhibiteur cathodique non négligeable.

Des travaux pour associer les deux types d'inhibiteurs, flavonoides et carboxylates, dans une même formulation sont actuellement mis en œuvre à la fois sur des éprouvettes corrodées de référence et des objets du patrimoine.

Bibliographie

1. Code du patrimoine (ordonnance 2004-178 du 20 février 2004, article L. 441-2)

2. Dillmann P., Vigneau V., Mazaudier F., Blanc C., Hoerle S., 2003, Rust characterization of ancient iron artefacts exposed to indoor atmospheric corrosion, *in* Feron D., Macdonald D.D., (eds), *Prediction of Long Term Corrosion Behaviour in Nuclear Waste Systems*, European Federation of Corrosion Publications, 36, p. 316-333.

3. Marechal L., Perrin S., Dillmann P., Santarini G., 2007, Study of the atmospheric corrosion of iron by ageing historical artefacts and contemporary low-alloy steel in a climatic chamber: comparison with mechanistic modelling, *in* Dillmann P., Beranger G., Piccardo P., Matthiessen H., *Corrosion of Metallic Heritage Artefacts*, European Federation of Corrosion Publications, 48, p. 131-151.

4. Monnier J., Legrand L., Bellot-Gurlet L., Foy E., Reguer S., Rocca E., Dillmann P., Neff D., Mirambet F., Perrin S., Guillot I., 2008, Study of archeological artifacts to define the model of long-term indoor atmospheric corrosion of iron, *Journal of Nuclear Materials*, 379, 1-3, p. 105-111.

5. Roberge P.R., 2010, Impact of climate change on corrosion risks, *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 45, p. 27-33.

6. Otieno-Alego V., Neath G., Hallam D., Creagh D., 1998, Metal 98: Proceedings of the international conference on metals conservation, Draguignan, France, May 1998, London, James & James Ltd., p. 309-314.

7. Mourey W., Czerwinski E., 1993, ICOM-CC Proceedings of the 10th triennial meeting, Washington, D.C., p. 779-785.

8. Argyropoulos V., 2008, *Metals and museums in the Mediterranean*, PROMET project, TEI of Athens.

9. Turner S.J., 1985, *in* Keene S., *et al.*, *Corrosion inhibitors in Conservation*, Occasional Papers, 4, London, United Kingdom Institute for Conservation (UKIC), p. 29-30.

10. Orazem M.E., Tribollet B., 2008, *Electrochemical Impedances Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey.

11. Frateur I., Deslouis C., Orazem M.E., Tribollet B., 1999, Modeling of the cast iron/drinking water system by electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochimica Acta*, 44, 24, p. 4345-4356.

Optimisation des stratégies de décodage des disques optiques numériques (projet ODON)

Application à la caractérisation de leur durée de vie par corrélation des erreurs à l'analyse chimique

About the life of the digital optical disc (projet ODON):

to the predictive model of the duration of their use

Olivier Adam[1], Jean-Marc Fontaine[1], François Bertholon[1], Jean-Dominique Polack[1], Steeve Collin[2,3], Sandrine Thérias[2], Pierre-Olivier Bussière[2], Jean-Luc Gardette[2]

1. Institut Jean-le-Rond-d'Alembert, équipe LAM, UMR 7190 CNRS / Université UPMC, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05
2. Équipe Photochimie, Institut de chimie de Clermont-Ferrand (ICCF), UMR 6296 Université Blaise-Pascal / CNRS / École nationale supérieure de chimie de Clermont-Ferrand, 24 avenue des Landais, BP 80026, 63171 Aubière Cedex
3. Laboratoire national de métrologie et d'essais (LNE), 29 rue Roger-Hennequin, 78197 Trappes Cedex

Responsable du projet : Olivier Adam, adam@lam.jussieu.fr
Projet sélectionné par le PNRCC en 2011

Résumé

L'utilisation des disques optiques numériques pour le stockage de données se heurte à la longévité de ces supports dont il est difficile d'avoir une idée précise sur la durée. Ils sont vendus comme étant la solution d'archivage à vie ; plusieurs études récentes ont pourtant montré que la lecture des données enregistrées sur les disques optiques pouvait, au contraire, s'avérer problématique après un certain temps. Si l'on veut proposer un modèle de vieillissement de ces disques, plusieurs paramètres sont à prendre en compte qui vont de leurs propriétés chimiques aux conditions dans lesquelles ils sont stockés. Il faut également tenir compte des performances des graveurs. Ce projet vise à mettre en évidence le processus d'apparition des erreurs, notamment par l'effet de la lumière et de l'humidité sur les supports.

Mots clés : archive, disque optique numérique, taux d'erreur, vieillissement, durée de vie

Abstract

Digital optical discs are showed as an attractive approach for long term data storage but it is difficult to know a priori information about its life duration. Recent studies showed that these discs could have a very short time for normal use. Many different parameters have to be taken in account to define a fine robust model for the prediction of the time variations of the error rate, especially light and humidity. Performance of the disc burners is important too in this process. The objective of this project is to propose a model to predict the error rate and to anticipate the end of the disc life.

Keywords: *data storage, digital optical disc, error rate, ageing, life duration*

Introduction

Depuis les années 1980, avec l'arrivée du disque compact (CD), les supports dédiés au stockage des données numériques se sont diversifiés, principalement dans le souci d'un meilleur rapport entre prix et taille de la mémoire. Même s'il s'agit d'un paramètre important, on peut douter que la durée de vie du support ait été le critère principal pour la commercialisation de tels produits et, à ce jour, leur diffusion ne s'accompagne pas d'un label spécifique pouvant servir, pour l'utilisateur, d'indicateur sur la qualité de stockage des informations.

Pourtant, la conservation des données numériques se pose, à plusieurs niveaux en fonction de leur importance pour nos sociétés. Ces niveaux vont de l'utilisation instantanée à la nécessité d'une sauvegarde sur une ou plusieurs décennies, voire au-delà. Ces besoins de conservation dépendent des applications prévues pour ces données : de l'usage personnel à la sécurité nationale par exemple.

Il faut ajouter à cela l'explosion exponentielle des données numériques, du fait de capteurs de plus en plus performants disponibles à des prix de plus en plus accessibles. Ainsi, d'un côté, sont développées des techniques générant de plus en plus de données numériques, et de l'autre, sont proposées des approches de compression pour pouvoir transférer et stocker ces données. Dans un monde tout numérique qui voit l'avènement continu de nouvelles technologies, l'intérêt de travaux sur la longévité des données est, dans bien des domaines, vital.

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

Ce projet vise à mettre en évidence le processus d'apparition d'altérations de l'information, traduites par des erreurs, notamment sous l'effet de la lumière sur les supports. Il s'agit également de mesurer les signaux de sortie des lasers des différentes plateformes pour détecter, notamment, la présence de tâches sur des disques vieillis. L'objectif est de reconstituer l'image des disques à partir de ces signaux, pour mettre en évidence d'éventuelles tâches ou d'autres défauts, et cela aussi bien pour les disques vierges que gravés. Ces défauts génèrent une chute de tension de durée proportionnelle à la grosseur de la tâche. Ces observations permettent ainsi de faire un suivi des défauts au cours du temps.

Nous nous intéressons également à des méthodes modernes de correction d'erreurs, dans le but de reculer la date de péremption de ces disques.

Questions et hypothèses scientifiques

Peut-on retrouver une donnée numérique sur un support dégradé ?

La présence d'erreurs sur un disque peut avoir des origines diverses (figure 1). Ceci étant dit, avec les archives numériques, pour la première fois, la copie peut être de meilleure qualité que l'original. Cela signifie que la présence d'erreurs sur un disque n'est pas dramatique en soi, tant qu'elles sont suffisamment faibles pour qu'au cours de l'étape de la lecture, il soit possible de reconstituer les données perdues. Par contre, à partir d'un certain seuil, qui reste à définir, la donnée sera définitivement irrécupérable. Dans le projet ODON, nous nous intéressons d'une part à l'évaluation de cette étape de transition entre le moment où une dégradation sur le support permet ou ne permet plus la récupération de la donnée, et d'autre part à la proposition d'une méthode de détection d'erreurs plus moderne que celles actuellement proposées sur les platines de lecture.



◀ **Figure 1.** Présence d'erreurs sur un CD.

Quel est le processus de dégradation d'un tel support numérique ?

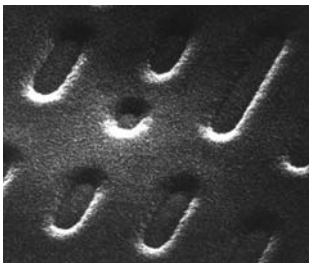
Plusieurs paramètres sont à considérer :

- le support lui-même ;
- les modalités de fabrication, qui sont probablement une des clés permettant l'explication de leur longévité : matériaux utilisés, qualité de leur mise en œuvre ;
- la précaution prise pour l'inscription des données sur ce support ;
- la manipulation (régulière ou pas) des supports gravés et leurs conditions de stockage, critères de longévité particulièrement importants ;
- enfin, les performances des lecteurs.

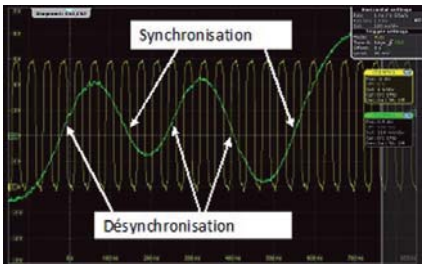
Ces paramètres doivent être intégrés conjointement pour définir un modèle de vieillissement. L'objectif d'un tel modèle est de prédire l'évolution temporelle d'un support et, idéalement, d'anticiper sa dégradation pour conserver les données qui s'y trouvent stockées.

Caractérisation des erreurs à partir de l'analyse du signal laser

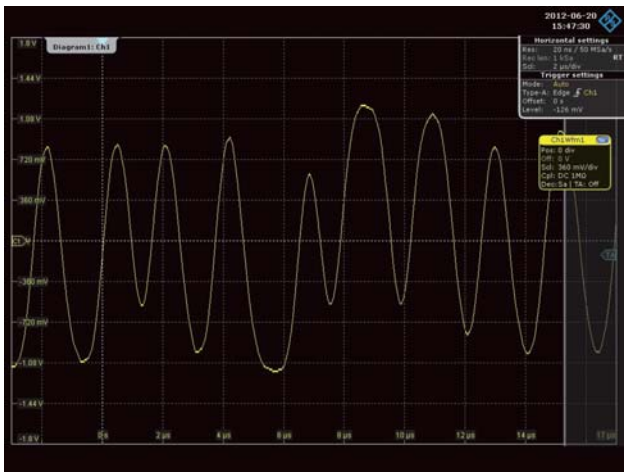
La connaissance de la présence d'erreurs est cruciale pour caractériser le vieillissement d'un disque numérique. Les analyseurs de disque donnent une information globale, intégrant un très grand nombre de trames. Dans notre projet, nous avons voulu nous focaliser au niveau de la trame par



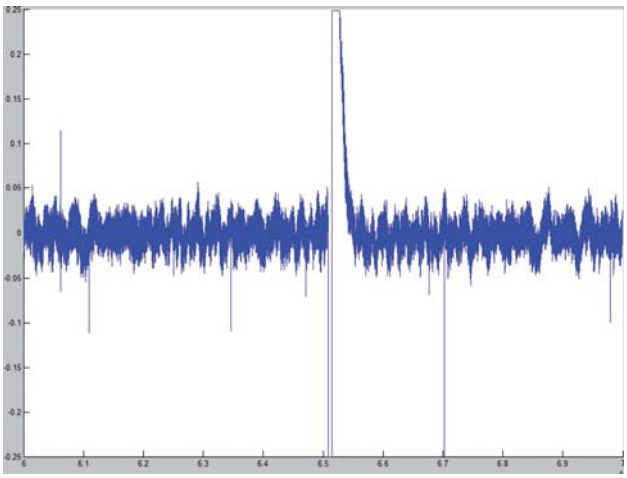
◀ **Figure 2.** Exemple de pits d'un CD pressé.



▲ **Figure 4.** Exemple de synchronisation/désynchronisation sur un CD entre le signal laser et l'horloge.



▲ **Figure 3.** Signal issu du laser du CATS pour un CD pressé.



▲ **Figure 5.** Chute de tension due à la présence d'une rayure sur un CD.

l'extraction de chaque bit. L'objectif est d'avoir une description la plus fine possible de chaque trame posée sur le disque, et d'indiquer si elle contient ou pas une ou plusieurs erreurs. La méthode retenue est donc de mesurer le signal sortie du laser des platines de lecture afin de caractériser l'accès direct aux données, en se plaçant en amont des étages de correcteurs d'erreur intégrés.

Plusieurs études ont montré la présence de défauts (dégradations, tâches) rendant difficile voire impossible la lecture des données. Car la lecture est basée sur la réflectivité du support, la performance du laser, l'asservissement mécanique de la tête de lecture qui permet de suivre les trames successives. Ceci explique que pour un même disque présentant des erreurs, certains lecteurs arrivent à le lire et d'autres non.

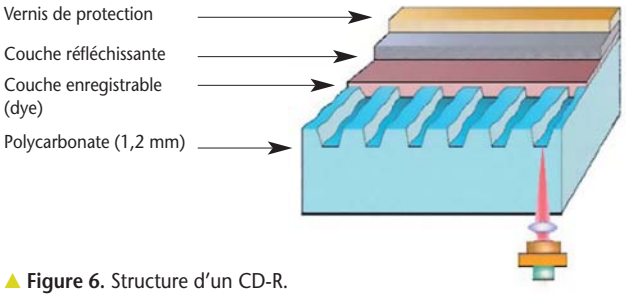
La gravure se fait sur un substrat réfléchissant des creux de différentes longueurs qu'on appelle des pits, entrecoupés par des zones plates appelées les lands (figure 2). La lecture du laser sur un pit crée des interférences avec la réflexion du signal optique sur le substrat. Il y a modulation de l'intensité du laser et c'est ce qui rend possible la lecture des données. Le symbole « 1 » est alors représenté par un changement de zones (passage d'un pit à un land ou passage d'un land à un pit) qui correspond à une variation du signal du laser, et le « 0 » est représenté par une non-variation du signal (quand on est sur un pit ou sur un land). Il s'agit du format NRZI (*Non-Return Zero Inverted*). L'acquisition de chaque symbole se fait en synchronisation avec une horloge. Le laser commence par lire sur la piste la plus à l'intérieur du disque (situé à 24 mm du centre). La distance du laser à la piste est réglée de manière à avoir un focus. Du fait de ce focus, l'observation d'un changement pit/land ou land/pit nécessite une longueur minimale, qui correspond à la lecture de deux symboles entre deux changements de zones (pit/land et land/pit), impliquant la présence d'au moins deux « 0 » entre deux « 1 ».

L'acquisition se fait via une carte analogique-numérique à des taux d'échantillonnage supérieurs à 20 MHz, pilotée par un ordinateur équipé d'un disque SSD de 200 Go. Les CD sont lus via un analyseur CATS ou un lecteur de CD audio de marque Studer (figure 3).

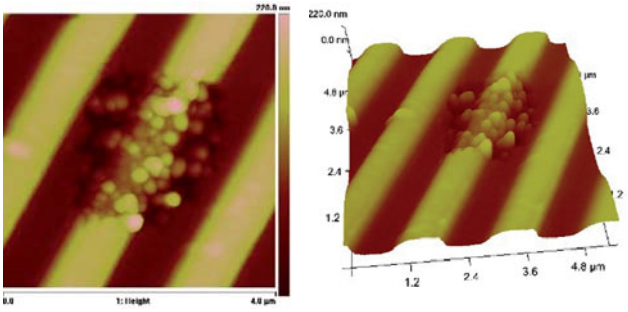
Cette méthode permet de visualiser la présence d'erreurs, dues par exemple à la désynchronisation avec l'horloge (figure 4). L'analyse du signal laser permet de reconstituer les bits contenus dans les trames posées sur les disques. Elle permet également de mettre en évidence des erreurs, comme la présence d'une rayure (figure 5).

Étude des évolutions physico-chimiques des constituants de CD-R

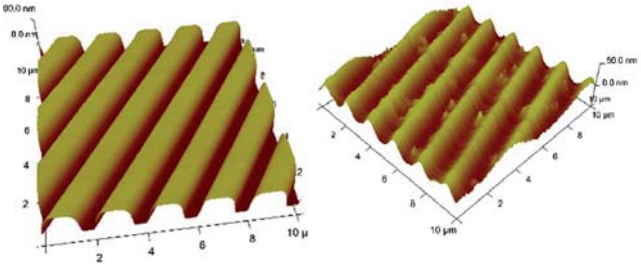
Les disques optiques numériques (CD, DVD et Blu-Ray) sont des structures multicouches obtenues par l'assemblage de différents matériaux. Un CD enregistrable (CD-R) est,



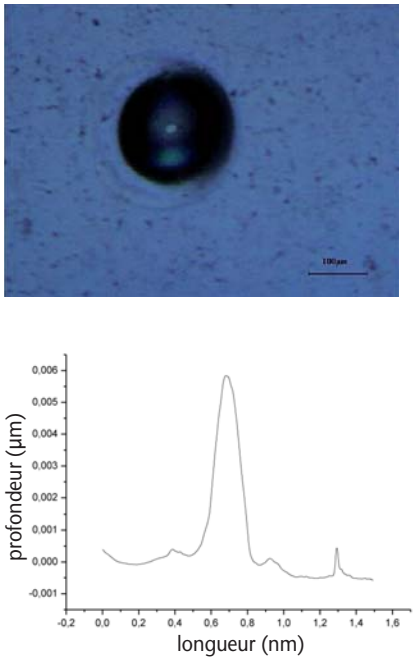
▲ **Figure 6.** Structure d'un CD-R.



▲ **Figure 7.** Analyse par AFM d'une couche réfléchissante d'un CD-R vierge stocké 8 ans (pointe silicium, mode tapping).



▲ **Figure 8.** Analyse par AFM du sillon d'un substrat en polycarbonate (mode tapping) avant vieillissement (à gauche), et après 180 heures de photovieillissement accéléré (SEPAP 12/24) (à droite).



▲ **Figure 9.** Observation au microscope du vernis de protection d'un CD-R Verbatim immergé 71 heures (en haut) et profil d'une goutte piégée dans le vernis de protection (en bas).

par exemple, constitué d'un substrat en polycarbonate, d'une couche enregistrable appelée « dye », d'une couche métallique réfléchissante et d'un vernis de protection (figure 6). Chacun de ces matériaux est susceptible de subir des réactions de vieillissement et par conséquent d'évoluer au cours du temps.

L'évolution du signal optique ou l'apparition d'erreurs numériques résultent d'évolutions physico-chimiques de l'un ou de plusieurs de ces constituants. Ces évolutions peuvent être étudiées à l'aide de différentes techniques d'analyse : microscopies, spectroscopies, mesures de dureté… Une attention particulière doit être portée aux réactions affectant directement les propriétés fonctionnelles de ces matériaux. Par exemple, une évolution topographique du polycarbonate ou de la couche réfléchissante pourrait modifier le trajet optique du laser lors de la lecture et conduire à l'apparition d'erreurs numériques. Ce type de modification a été observé dans le cas du « vieillissement naturel » (stockage) d'un modèle de CD-R pendant environ 8 ans. La caractérisation de la couche réfléchissante par microscopie à force atomique (AFM) a permis de mettre en évidence la présence de « tâches » pouvant nuire à la conservation des données (figure 7).

Le vieillissement des disques optiques intervient au cours de périodes de stockage qui ne peuvent pas être accélérées au laboratoire de façon représentative. La démarche que nous avons adoptée consiste à appliquer différentes contraintes sur les constituants de CD-R et à caractériser les évolutions physico-chimiques provoquées par ces contraintes.

Trois types de contrainte ont été choisis :

- photochimique (photovieillissements accélérés en enceintes SEPAP 12/24) ;
- thermique (vieillissement en étuves) ;
- d'humidité (tests d'immersion dans de l'eau).

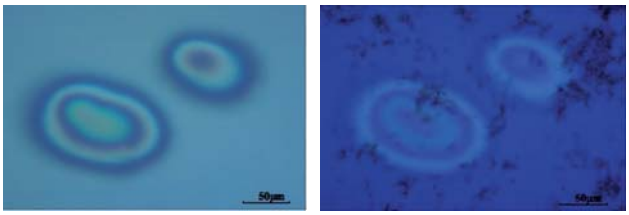
Les dyes de CD-R sont caractérisés par des propriétés d'absorption et de réfraction. De précédentes études ont montré que ces propriétés pouvaient subir des modifications importantes lors de vieillissements photochimiques en solutions [4].

Des photovieillissements de substrats en polycarbonate permettent, en particulier, de mettre en évidence une évolution topographique du sillon [5] et de révéler la réactivité du polycarbonate vis-à-vis de la lumière (figure 8).

D'autre part, les irradiations conduisent également à des évolutions importantes des propriétés mécaniques de surface du polycarbonate [6] qui sont corrélées à des modifications de structure chimique des macromolécules. Ces changements mécaniques (perte de ductilité) pourraient affecter la structure entière du CD-R.

Impact de l'humidité

L'air ambiant contient une quantité non négligeable de vapeur d'eau. Le polycarbonate est un polymère perméable à l'eau. La diffusion d'eau à l'intérieur d'un CD-R pourrait conduire à des modifications des différentes couches et ainsi



▲ **Figure 10.** Observation au microscope de la couche réfléchissante d'un CD-R Verbatim immergé durant 834 heures, en mode réflexion (à gauche) et en mode transmission (à droite).

altérer les données stockées. L'impact de l'eau peut être mécanique (érosion, déformations…) ou chimique (réactions d'hydrolyse).

Afin de déterminer une éventuelle interaction de l'eau avec les constituants de CD, des CD-R entiers ont été immergés dans de l'eau à température ambiante. Des analyses par microscopie optique ont ensuite été effectuées après différentes périodes d'immersion. L'immersion conduit, après quelques dizaines d'heures, à la formation de gouttelettes dans le vernis de protection (figure 9).

Les analyses indiquent que le vernis de protection, dont le rôle principal est d'assurer des propriétés barrières, semble très sensible à l'humidité. Elles ont également mis en évidence la formation de gouttelettes piégées à l'interface du polycarbonate et de la couche réfléchissante. Ces gouttes sont observables après quelques centaines heures d'immersion (figure 10).

Ces analyses indiquent que de l'eau peut diffuser à l'intérieur d'un CD-R. La formation de gouttelettes pourrait conduire à une altération des couches enregistrable et réfléchissante.

Conclusion

Les disques numériques sont des supports qui évoluent au cours du temps, ce qui peut mettre en péril les données numériques qui y sont gravées. Nous nous sommes intéressés, dans le cadre de cette étude, à la prédiction des dégradations pour anticiper ces éventuelles pertes. Pour cela, il nous a semblé important de focaliser l'étude d'une part sur l'exposition de ce support à l'humidité en particulier, et d'autre part sur le signal issu du laser de la platine, témoin direct de la réflectivité du disque et donc de la présence d'erreurs sur les pits et les lands. Les premiers résultats montrent une difficulté pour établir un modèle de longévité de supports numériques. L'analyse des signaux issus directement des lasers est une piste intéressante pour caractériser l'évolution du taux de réflectivité, donc de la qualité de lecture et par conséquent de la possibilité de recouvrer les données. Par ailleurs, l'analyse chimique a montré une grande disparité des comportements de ces supports, avec une sensibilité en particulier à l'humidité. ▼

Bibliographie

1. Carou A., Nguyen T.P., 2005, Contribution à l'étude du vieillissement des CD - Recherche sur les collections de la Bibliothèque nationale de France, bibnum.bnf.fr/conservation/etudecdbnfjuin2005.pdf

2. Fontaine J.-M., Poitevineau J., 2005, Are there criteria to evaluate optical disc quality that are relevant for end-users?, AES Convention Paper.

3. Hourcade J.-C., Laloe F., Spitz E., 2010, *Longévité de l'information numérique*, Editions EDP Sciences (academie-sciences.fr/activite/rapport/rc0310.htm)

4. Rollet F., Morlat-Thérias S., Gardette J.-L., Fontaine J.-M., Perdereau J., Polack J.-D., 2008, Identification of parameters involved in the photochemically induced degradation of CD-R phthalocyanine dye, *Journal of Cultural Heritage*, 9, p. 234-243.

5. Rollet F., Morlat-Thérias S., Gardette J.-L., 2009, AFM analysis of CD-R photoageing, *Polymer Degradation and Stability*, 94, p. 877-885.

6. Collin S., Bussière P.-O., Thérias S., Lambert J.-M., Perdereau J., Gardette J.-L., 2012, Physicochemical and mechanical impacts of photoageing on bisphenol A polycarbonate, *Polymer Degradation and Stability*, 97, p. 2284-2293.

Rupture en déformation plane des murs de soutènement en pierre sèche par approche discrète

Modeling of the 2D failure of dry stone retaining walls using a discrete element method

James J. Oetomo[1], Éric Vincens[1], Fabian Dedecker[2], Jean-Claude Morel[3]

1. Université de Lyon, Laboratoire de tribologie et dynamique des systèmes (LTDS), UMR 5513 CNRS, École centrale de Lyon, 36 avenue Guy-de-Collongue, 69134 Ecully Cedex
2. Itasca Consultants, SAS, 64 chemin des Mouilles, 69134 Écully Cedex
3. Université de Lyon, Laboratoire de tribologie et dynamique des systèmes (LTDS), UMR 5513 CNRS, École nationale des travaux publics de l'État (ENTPE), 3 rue Maurice-Audin, 69518 Vaulx-en-Velin Cedex

Responsable du projet : Éric Vincens, eric.vincens@ec-lyon.fr
Projet sélectionné par le PNRCC en 2011

Résumé

L'abandon, dès le début du XX[e] siècle, de la pierre sèche comme solution technologique viable pour réaliser les murs de soutènement, au profit du béton armé, s'est accompagné d'une perte de savoir chez les techniciens et les ingénieurs. L'objectif du projet RESTOR est de se réapproprier ce savoir scientifique mais aussi de le préciser afin de proposer des solutions pour le dimensionnement et la réparation des murs en pierre sèche. Nous présentons ici une étude qui s'inscrit dans ce projet ; elle vise à retrouver la rupture en déformation plane (2D) des murs de soutènement en pierre sèche obtenue lors d'expériences à l'échelle 1. Deux modes de sollicitation avaient été testés : une poussée hydrostatique qui produit une sollicitation purement horizontale et une poussée due à un remblai. Plus précisément, il s'agit de retrouver par des outils de modélisation les valeurs critiques des sollicitations ayant conduit les murs à la rupture lors des expériences.

Mots clés : mur de soutènement, pierre sèche, élément discret, stabilité

Abstract

The use of dry-stone retaining walls was abandoned in the 20th century and nowadays there is only limited technical information available to design them. The objective of PEDRA/RESTOR project is to propose a method for their design but also for their repair. We present here a plane strain (2D) numerical study of a dry-stone wall, based on real scale experiments. Two ways for loading the wall had been tested: a hydrostatic pressure and a loading provided by a granular backfill. The main objective of this work is to validate numerical tools able to model the behavior of actual dry stone retaining walls comparing results from simulations to results obtained in real scale experiments.

Keywords: *retaining wall, dry-stone, discrete element, stability*

Introduction

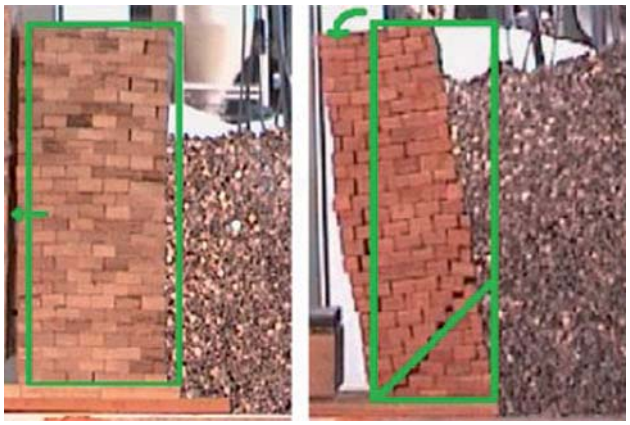
Les murs de soutènement en pierre sèche sont des ouvrages vernaculaires utilisés depuis longtemps pour faciliter la mise en culture des versants tout en diminuant le phénomène d'érosion. Cette technique a aussi été largement utilisée pendant l'âge industriel, pour le soutien des chaussées ou des talus le long des routes. Ainsi, selon l'enquête de la Direction des routes du ministère de l'Équipement en 1998 [1], 18 % des murs de soutènement routier en France sont en maçonnerie de pierre sèche, soit l'équivalent de 410 000 m² de surface. Cependant, l'émergence d'ouvrages en béton armé a mis fin à la construction des murs en pierre sèche et le savoir relatif à cette technique s'est perdu chez les techniciens et les ingénieurs.

Un mur en pierre sèche est une structure discrète composée de blocs très rigides en contact. Cette surface de contact mobilise des frottements secs, ce qui explique la stabilité globale du mur. Elle permet néanmoins des glissements irréversibles entre blocs, dissipant alors une certaine quantité d'énergie et prévenant ainsi la rupture.

Sur ces ouvrages, deux types de rupture ont pu être observés :

- une poussée excessive du remblai peut entrainer un saut de vitesse de part et d'autre d'une ligne de rupture ; cette rupture « cinématique » en déformation plane peut être du type glissement (figure 1a) ou renversement (figure 1b) ; elle peut être étudiée par une approche 2D ;
- lors d'un chargement en tête de mur par un effort concentré, modèle pour l'action d'une roue de véhicule, un ventre peut se former ; il constitue un deuxième faciès de rupture pour lequel une approche 3D est nécessaire.

a b



▲ **Figure 1.** Rupture 2D d'un mur de soutènement : (a) glissement, (b) renversement (Colas *et al.* [2]).

Durant la dernière décennie, la construction en pierre sèche a connu un regain d'intérêt car il s'agit d'une solution constructive qui consomme peu d'énergie grise et qui offre l'atout de ne pas entraver l'écoulement de l'eau, contrairement à un mur en béton armé. Certaines tentatives de modélisation du comportement de ces ouvrages ont alors émergé [3, 4, 5].

Études expérimentales

Les premières expériences à l'échelle 1 visant à comprendre le comportement des murs en pierre sèche ont été réalisées par Burgoyne en 1834 et constituent une référence bien que les résultats obtenus n'aient été que qualitatifs.

En 2007, cinq murs de 2 à 4 m, avec variation de géométrie et de matériau constitutif, ont été testés par Villemus et al. [6]. La variation de géométrie englobe différentes hauteurs, largeurs, inclinations de lit et différents fruits aval. Deux matériaux ont été utilisés : un calcaire (Φ = 36°) et un schiste (Φ = 28,5°). Ces murs ont été sollicités par une poussée hydrostatique assurant un chargement purement horizontal. La figure 2 montre un mur testé avant et après le chargement hydrostatique.

a b c



▲ **Figure 2.** Murs testés par Villemus *et al.* [6] : (a) avant chargement, (b et c) après chargement.

Plus récemment, Colas *et al.* [7] ont réalisé une campagne d'essais sur quatre murs en schiste et en calcaire (figure 3) chargés par remblai (gravier), en utilisant deux modes constructifs : l'un peu soigné, dit « paysan », et un autre où le choix et le montage des pierres donnent un ouvrage plus conforme aux règles de l'art, qu'on appellera ici mur « ingénieur ».

a b



▲ **Figure 3.** Murs testés par Colas *et al.* [7] : (a) rupture du mur « paysan », (b) rupture du mur « ingénieur ».

Ces expériences étant très documentées, elles constituent le cadre de l'étude présentée ici, qui vise à évaluer la possibilité de retrouver, au travers d'une modélisation fine de l'ouvrage, les faciès de rupture et les valeurs critiques de sollicitation conduisant à la rupture des murs.

Études numériques

Quelques auteurs ont tenté de modéliser les expériences réalisées par Burgoyne en 1834, en utilisant la méthode aux éléments discrets (MED) [8] qui permet de modéliser individuellement les objets (blocs). En utilisant UDEC (code ITASCA), un logiciel aux éléments discrets, Harkness *et al.* [9] ont retrouvé les faciès de rupture que Burgoyne avait identifiés. De même, Powrie *et al.* [10] et Claxton *et al.* [11] ont effectué une analyse montrant les paramètres influençant la rupture d'un mur.

Pour notre étude, nous utilisons le code PFC^{2D} développé par la société ITASCA [12] qui permet de modéliser individuellement les blocs du mur mais aussi les particules constituant le remblai soutenu par le mur.

Modèle de comportement pour les contacts entre objets

Les blocs sont reconstitués par assemblage de particules et sont supposés indéformables. Le contact bloc-bloc est déformable selon une loi de contact du type Coulomb moyennée sur toute la surface de contact. Le plan mécanique de contact peut alors être fixé arbitrairement et sera parallèle au plan géométrique moyen de contact. La rigidité normale et la rigidité tangentielle de la surface de contact doivent être définies, tout comme son coefficient de frottement moyen.

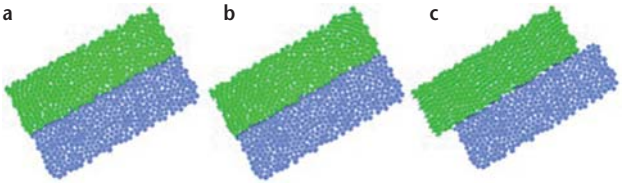
Le contact entre particules supposées indéformables du sol est déformable selon une loi de contact ponctuel du type Coulomb. Ici aussi, une rigidité normale et une rigidité tangentielle doivent être définies tout comme un coefficient de frottement.

Le contact particule-bloc est du même type que le contact particule-particule.

Les paramètres mécaniques sont identifiés à l'aide de simulations d'essais qui ont permis de caractériser le comportement des matériaux réels utilisés par Villemus *et al.* [5] et Colas *et al.* [6]. Les valeurs de rigidité sont fixées à des valeurs usuelles pour des matériaux rocheux. Une étude préliminaire a montré que dans la gamme de valeurs choisie, elles n'influencent pas les résultats généraux.

Essai de glissement sur plan incliné

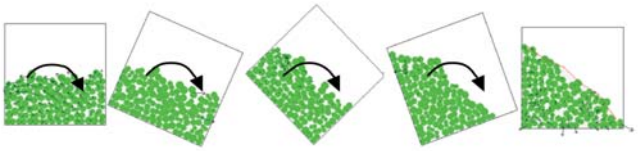
Cet essai a servi à identifier les paramètres de la loi de contact bloc-bloc moyennée. L'atteinte du critère de Coulomb conduit au glissement du bloc supérieur sur le bloc inférieur. Soit tan Φ_{local} le coefficient de frottement moyenné de la surface de contact bloc-bloc, et Φ_{global} l'inclinaison du bloc inférieur que l'on augmente progressivement. Lors de cette simulation (figure 4a), le critère de Coulomb n'est pas atteint et il y a adhérence entre les deux blocs. La figure 4b rend compte d'un état critique où le critère est atteint mais un équilibre instable est néanmoins obtenu. À cet état, Φ_{local} est alors égal à Φ_{global}. Il faut cependant une inclinaison supplémentaire très petite de Φ_{global} pour voir apparaître un glissement lors de la simulation (figure 4c). On identifie la valeur de Φ_{local} à l'inclinaison Φ_{global} correspondant à l'équilibre instable soit 30° (figure 4a, b, c).



▲ **Figure 4.** Essai de glissement sur plan incliné avec Φ_{local} = 30°. (a) Φ_{global} = 29°, (b) Φ_{global} = 30°, (c) Φ_{global} = 31°

Essai de rotation d'une boîte

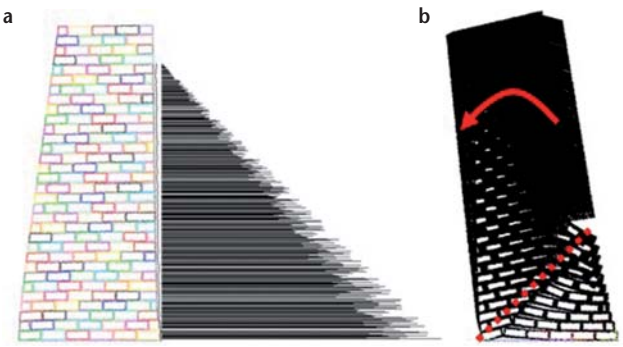
Dans l'expérience de Colas et al. [7], le gravier est déversé d'un camion benne pour former le remblai. Ce mode de déversement forme un talus dont la pente (ou angle de talus naturel) est caractéristique du frottement local entre les particules de gravier. Nous avons cherché à retrouver cette pente par tentatives successives en imposant une valeur de frottement local a priori. Pour cela, des grains allongés ont été déposés dans une boite de 75 cm x 75 cm puis cette boite a été tournée à 90° (figure 5). Le milieu s'organise naturellement selon une pente liée à l'angle de naturel. Dans l'expérience de Colas *et al.* [7], cet angle est d'environ 32°. Cette valeur est retrouvée pour un angle de frottement local de 17°.



▲ **Figure 5.** Etapes de simulation pour retrouver l'angle de talus naturel du gravier.

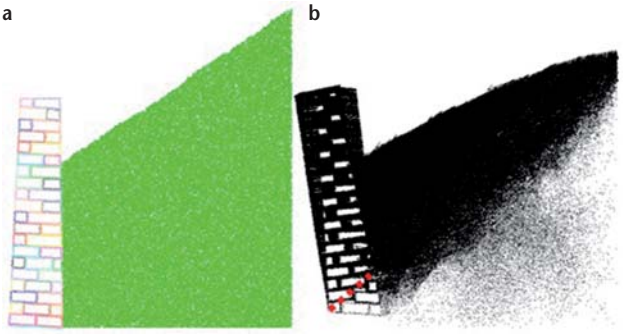
Résultats

Une vue générale de la modélisation des essais de Villemus *et al.* [6] est donnée figure 6a, avec la poussée hydrostatique. La distribution d'effort est incrémentée avec pente fixée jusqu'à la rupture du mur. La figure 6b donne le faciès de rupture obtenu en renversement, typique des murs en pierre sèche.



▲ **Figure 6.** Modèle de mur de 4 m avec la poussée hydrostatique : (a) vue générale, (b) cinématique de rupture.

Les simulations de la rupture des cinq murs testés par Villemus *et al.* [6] donnent des écarts relatifs inférieurs à 8 % avec l'expérience, ce qui est très faible. Ces résultats sont encourageants et montrent la capacité de la MED à retrouver les phénomènes observés *in situ*.



▲ **Figure 7.** Modèle de mur de 2,5 m avec le remblai : (a) vue générale, (b) cinématique de rupture.

Une première simulation des essais de Colas *et al.* [7] a été menée et une rupture par renversement est aussi obtenue. La figure 7a donne la vue générale du système et la figure 7b le faciès de rupture qui est ici aussi du type renversement. Les premiers résultats montrent un écart de 20 % avec les expériences, écart qui est en cours d'analyse.

Conclusion

Deux séries de campagnes expérimentales ont été modélisées par une méthode aux éléments discrets (MED). Le premier système étudié a été sollicité par une poussée hydrostatique. Les résultats des simulations ont montré un écart de 8 % maximum avec l'expérience, ce qui est faible et valide l'outil numérique utilisé. L'écart est bien plus important lorsque la sollicitation sur le mur est obtenue par la poussée d'un remblai ; cet écart est en cours d'étude. ▼

Bibliographie

1. Odent N., 2000, Recensement des ouvrages de soutènement en bordure du réseau routier national, Ouvrages d'art, n° 34, mai 2000, p. 15-18.

2. Colas A.S., Morel J.C., Garnier D., 2010, 2D Modelling of dry joint masonry wall retaining a pulverulent backfill, International Journal for Numerical and Analytical Methods in Geomechanics, 34, 12, p. 1237-1249.

3. Pande, *et al.*, 1989, Equivalent elastic moduli for brick masonry, Computers and Geotechnics, 8, 3, p. 243-265.

4. De Buhan P., De Felice G., 1997, A homogenization approach to the ultimate strength of brick masonry, Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 45, 7, p. 1085-1104.

5. Antoine A., 1995, Derivation of the in-plane elastic characteristics of masonry through homogenization, International Journal of Solids and Structures, 32, 2, p. 37-163.

6. Villemus B., Morel J.C., Boutin C., 2007, Experimental assessment of dry stone retaining wall stability on a rigid foundation, Engineering structures, 29, p. 2124-2132.

7. Colas A.S., Morel J.C., Garnier D., 2010, Full-scale field trials to assess dry-stone retaining wall stability, Engineering Structures, 32, p. 1215-1222.

8. Cundall P.A., 1971, A computer model for simulating progressive large-scale movements in blocky rock systems, Proceedings of the Symposium of the International Society of Rock Mechanics, paper n° II-8.

9. Harkness R.M., Powrie W., Zhang X., Brady K.C., O'Reilly M.P., 2000, Numerical modeling of full-scale tests on drystone masonry retaining wall, Géotechnique, 50, 2, p. 165-179.

10. Powrie W., Harkness R.M., Zhang X., Bush D.I., 2002, Deformation and failure modes of drystone retaining walls, Géotechnique, 52, 6, p. 435-446.

11. Claxton M., Hart R.A., McCombie P.F., Walker P.J., 2005, Rigid Block Distinct-Element Modeling of Dry-Stone Retaining Walls in Plane Strain, Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, 131, 3, 2005, p. 381-389.

12. ITASCA Consulting Group, 2008, PFC2D Particle Flow Code in 2 Dimensions - Theory and Background, 4th ed.

Remerciements

Ce travail fait partie du projet C2D2 PEDRA 10 MGC S 01 (Ouvrages en pierre faiblement maçonnés) et du projet RESTOR (Restauration des murs de soutènement en pierre sèche). Les auteurs tiennent à remercier le ministère de l'Écologie (MEDDE) et le ministère de la Culture et de la Communication (MCC) pour leur soutien financier.

Protection et conservation du patrimoine architectural en terre par des stabilisants naturels, d'origine animale et végétale.

Interactions argiles/biopolymères (projet PaTerre+)

Protection and conservation of earthen architectural heritage by natural stabilizers, from animal or vegetal origin.

Clay/biopolymers interactions (PaTerre+ project)

Aurélie Vissac[1], Estel Colas[2], Laetitia Fontaine[1], Ann Bourges[2], Thierry Joffroy[1], David Gandreau[1], Romain Anger[1]

1. Laboratoire CRAterre, École nationale supérieure d'architecture de Grenoble (ENSAG), 60 avenue de Constantine, BP 2636, 38036 Grenoble Cedex 2
2. Laboratoire de recherche des monuments historiques (LRMH), 29 rue de Paris, 77420 Champs-sur-Marne

Responsable du projet : Romain Anger, romain.anger@grenoble.archi.fr
Projet sélectionné par le PNRCC en 2011

Résumé

Les architectures de terre crue, qui abritent les hommes depuis des millénaires, sont des patrimoines particulièrement vulnérables aux phénomènes d'érosion. Cette vulnérabilité s'est accrue avec les changements climatiques qui confrontent ces patrimoines à des conditions naturelles pour lesquelles ils n'étaient pas construits à l'origine. La conservation de façon authentique des architectures de terre pose toujours la question de la durabilité des matériaux, résolue bien souvent par un entretien régulier. Il existe, à travers le monde, une diversité incroyable de recettes traditionnelles qui associent la terre à des stabilisants d'origine animale ou végétale. La plupart de ces substances organiques libèrent de longues chaînes biopolymères qui interagissent avec les plaquettes d'argile [1], renforçant certaines propriétés de la terre (cohésion, plasticité, résistance à l'eau, etc.). Ces molécules du vivant sont classées en quatre catégories : les polysaccharides (cellulose, amidon, etc.), les lipides (huiles, graisses et cires), les protéines (albumine, caséine, collagène) et enfin une catégorie comprenant d'autres composés complexes (tanins, résines).
Ce programme de recherche porte sur l'inventaire des pratiques traditionnelles, sur l'état de l'art des interactions argile-biopolymères et sur la mise au point de tests de laboratoire et de terrain afin de comprendre et d'appliquer ces recettes pour la conservation des patrimoines en terre.

Mots clés : construction en terre, enduits de protection, recettes traditionnelles, stabilisation organique, biopolymères

Abstract

Earthen architectures, which have sheltered Man for millennia, are a heritage particularly vulnerable to erosion. Vulnerability has increased due to climate change, confronting such built structures to environmental conditions different from those to which they were originally adapted. Authenticity in earth heritage conservation invariably poses the question of the durability of materials, often solved through the application of regular maintenance procedures. All over the world, an incredible variety of traditional recipes in which earth materials are combined with stabilizers of animal or vegetal origin, can be found. Some of these organic substances release long-chain biopolymers that interact with clay platelets [1], reinforcing some of the natural properties of earth (cohesion, plasticity, water resistance, etc.). These molecules of life are classified into four categories: polysaccharides (cellulose, starches, etc.), lipids (oils, fats and waxes), proteins (albumin, casein, collagen) and last, a category that includes other complex compounds (tannins, resins).
This research programme focuses on the inventory of traditional and state of the art of clay-biopolymer interactions, and on the development of laboratory and field tests aimed at understanding these recipes and applying them in the conservation of earth built heritage.

Keywords: *earth construction, protective coatings, traditional recipes, organic stabilization, biopolymers*

Introduction

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

La terre crue, matériau local par excellence, a prouvé sa durabilité dans le temps, comme le montre une partie de la muraille de Chine construite en terre il y a plusieurs siècles. Pourtant, elle est particulièrement vulnérable aux phénomènes d'érosion. Traditionnellement, un entretien régulier des constructions était suffisant. Aujourd'hui, la plupart des sites sont davantage exposés aux intempéries, notamment à cause des changements climatiques qui créent de nouvelles conditions naturelles pour lesquelles ces architectures n'étaient pas forcément conçues. La préservation de ces sites se traduit généralement par le recouvrement d'enduits en terre. C'est le cas, par exemple, de la mosquée de Djenné au Mali (figure 1) où toute la population prend part à cet entretien lors de festivités annuelles.



▲ **Figure 1.** Les maçons de Djenné (Mali) enduisent la mosquée, hissés sur les échafaudages permanents en bois. © Maya Pic / CRAterre-ENSAG

Des adjuvants organiques [2] d'origine animale ou végétale sont parfois ajoutés au matériau terre pour améliorer ses propriétés et la durabilité du bâti en terre.

Cette consolidation du matériau terre est à l'image des grandes termitières de plusieurs mètres de haut, étonnamment résistantes à la pluie. Les termites mélangent la terre avec de grandes molécules naturelles contenues dans leur salive et leurs excréments. Ce sont de véritables colles des argiles. Tout comme les termites, les hommes ont exploité ce principe. À l'échelle de la planète, il existe de très nombreuses recettes de stabilisation organique qui consolident et valorisent la terre crue. L'étude de ces pratiques traditionnelles permettra la compréhension des interactions argiles/biopolymères.

Le projet PaTerre +

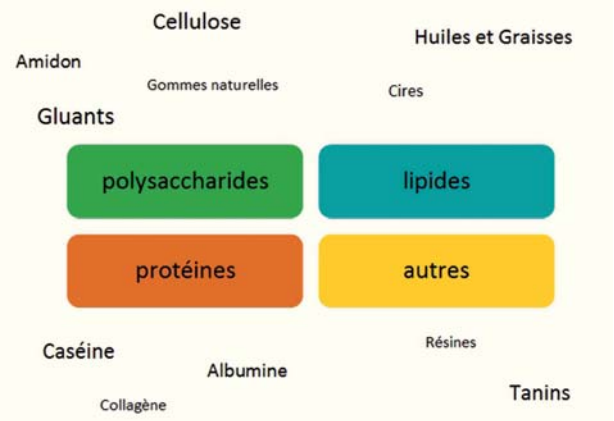
Le projet PaTerre + a pour objectif de créer puis de diffuser des outils permettant de composer, de réaliser et de tester des enduits de protection à base de terre, compatibles avec leur support et résistants aux intempéries. La première partie du projet consiste à compléter l'inventaire des pratiques traditionnelles et à les classifier en s'appuyant sur les récentes recherches menées sur les interactions argiles/biopolymères. Ce travail de bibliographie se base sur le fonds documentaire du laboratoire CRAterre, ainsi que sur les pratiques observées sur le terrain par des experts de CRAterre et des membres de la chaire UNESCO « Architectures de terre, cultures constructives et développement durable ». La seconde partie du projet vise à élaborer un protocole adapté à l'évaluation de l'ouvrabilité, de l'efficacité, de la compatibilité et de la durabilité d'enduits de protection en terre stabilisés. Les essais réalisés au Laboratoire de recherche des monuments historiques (LRMH) portent sur l'évaluation des propriétés capillaires, de la résistance mécanique à l'abrasion, et d'adhésion au support d'enduits stabilisés ou de revêtements directement appliqués sur le substrat en terre. Les propriétés de perméabilité à la vapeur d'eau et de dilatation hygrique naturelle du matériau terre sont mises en exergue. Le vieillissement naturel des enduits exposés aux conditions environnementales variables est également envisagé.

Enfin, un rapport final, écrit conjointement par les deux laboratoires, permettra l'édition d'un manuel technique à l'usage des professionnels. Il sera composé d'un catalogue de solutions permettant de stabiliser, lorsque cela est nécessaire, le matériau terre. Il décrira, également, un protocole d'essai utilisé pour sélectionner les solutions techniques et les tester afin de vérifier leurs performances et/ou d'affiner la composition avant leur utilisation à plus grande échelle.

Inventaire des pratiques de stabilisation traditionnelle

Le travail de recensement des pratiques traditionnelles a révélé une trentaine de recettes à partir de stabilisants très divers. Parmi les recettes sélectionnées, douze viennent du continent africain, onze d'Europe, six du continent américain et une d'Asie. Les sources d'information sont très variables, allant de témoignages directs d'artisans à des recettes expérimentées en laboratoire ou trouvées dans des livres et rapports. Aussi, certaines de ces recettes sont très détaillées, d'autres au contraire sont assez vagues. Par ailleurs, on peut distinguer les recettes issues de la tradition orale, fruits de siècles d'expérimentation, connues de toute une région, de celles dont la pratique est plus isolée, qui sont souvent le résultat d'une recherche individuelle et récente.

Les biopolymères qui interagissent avec les plaquettes d'argile, à une échelle invisible à nos yeux, sont regroupés en quatre grandes catégories en fonction de leur nature chimique : les polysaccharides, les lipides, les protéines et une dernière catégorie comprenant d'autres molécules complexes (figure 2).



▲ **Figure 2.** Schéma illustrant la classification des biopolymères interagissant avec les argiles.

Les polysaccharides

Les polysaccharides sont de longues chaînes de sucres qui peuvent avoir un rôle de structure (cellulose et chitine) ou de stockage de l'énergie (amidon). Cette catégorie regroupe toutes les recettes à base de fibres végétales, de bouse de vache ou crottin de cheval, de jus végétaux divers (cactus, agave, racines et feuilles gluantes, algues, etc.), de farine de céréales et de tubercules, et les gommes naturelles. La plupart des stabilisants utilisés traditionnellement font partie de la famille des polysaccharides.

Ces macromolécules sont organisées de manière très structurée et hiérarchisée, et il arrive souvent qu'elles ne soient pas directement disponibles pour consolider la terre. Une étape de préparation de ces stabilisants est nécessaire pour libérer, par exemple, les fibres élémentaires de cellulose de la paroi cellulaire ou encore l'amylose et l'amylopectine des grains d'amidons, pour que ces longues chaînes puissent se fixer aux plaquettes d'argile.

Ainsi, la plupart des recettes à base de cellulose comprennent une étape de macération durant laquelle un processus de fermentation se développe, dégradant les fibres macroscopiques et déstructurant la matière organique. De la même façon, les recettes à base de farines ou de fécule comprennent une étape de chauffage permettant la gélification complète de l'amidon (gonflement jusqu'à l'éclatement des grains).

Le groupe des jus végétaux gélatineux, ou « gluants », qui est composé de toutes sortes de feuilles particulières, racines, tiges (bananier et vigne sauvage) et pulpe (cactus, aloe vera, agave), voire de plantes entières (algues), nécessite une étape de préparation plus succincte. En effet, lorsqu'ils sont mis au contact de l'eau, ces végétaux particuliers forment instantanément un gel capable de coller les argiles (figure 3a et b) [3].

a b



▲ **Figure 3.** (a) Au Ghana, des branches sont écrasées puis trempées dans l'eau, formant ainsi un gel. (b) Cette eau gluante est utilisée avec de la bouse de vache diluée comme eau de gâchage d'un enduit. © Sébastien Moriset / CRAterre-ENSAG

Les lipides

Les lipides regroupent tous les corps gras tels que les huiles et les graisses, qu'elles soient végétales ou animales, ainsi que les cires. Ces molécules sont hydrophobes et permettent de rendre les enduits en terre plus résistants à l'eau de pluie. Le beurre de karité ainsi que les résidus et l'eau issus de son processus de fabrication sont utilisés pour stabiliser les enduits des parties des constructions en terre les plus exposées à la pluie (figures 4 et 5).

a b



▲ **Figure 4.** Beurre de karité fondu. © Laetitia Fontaine et Romain Anger / CRAterre-ENSAG



▶ **Figure 5.** Application d'un enduit à partir de terre rouge et de beurre de karité fondu à Ségou (Mali). © Laetitia Fontaine et Romain Anger / CRAterre-ENSAG

L'huile de lin est souvent utilisée dans la masse et en imprégnation des sols en terre crue. Ces recettes permettent de rendre les sols en terre plus résistants à l'eau et notamment de les laver facilement sans les altérer. Cependant, ce type de stabilisant réduit probablement la perméabilité à la vapeur d'eau, diminuant le caractère respirant de ces sols et enduits.

Les protéines

Ce sont des molécules particulières, dites amphiphiles : elles présentent une partie hydrophile et une partie hydrophobe. La caséine du lait, l'albumine du blanc d'œuf et du sang ainsi que le collagène contenu dans les colles de peau ou d'os sont les principales protéines recensées dans ce cahier de recettes traditionnelles. La caséine joue un véritable rôle de colle des argiles. La molécule d'albumine, qui représente environ 5 % du blanc d'œuf, est directement disponible pour interagir avec les argiles, sans préparation initiale [4]. C'est une colle très puissante des argiles qui rend la terre hydrophobe. En effet, les parties hydrophiles de cette molécule s'adsorbent sur les plaquettes d'argile tandis que les parties hydrophobes restent à l'extérieur de la matière et donc au contact de l'air, formant une sorte de pellicule de surface qui repousse l'eau. On peut voir que sur un enduit de terre rouge où l'eau de gâchage a été remplacée par du blanc d'œuf, des gouttes d'eau forment de petites perles et ne sont pas absorbées par la terre (figure 6).



▲ **Figure 6.** Gouttes d'eau sur un enduit de terre rouge au blanc d'œuf. © Aurélie Vissac / CRAterre-ENSAG

Autres molécules complexes

Cette catégorie regroupe les tanins et les résines, molécules complexes inclassables parmi les trois premières catégories. Les tanins, molécules très répandues dans le règne végétal, que l'on trouve en quantité importante par exemple dans l'écorce du chêne ou de l'acacia, dans les feuilles de thé ou la peau des raisins, sont utilisés comme stabilisants. Ils ont la particularité de disperser les plaquettes d'argile. La recette la plus répandue est pratiquée dans le nord du Ghana et au Burkina Faso [5]. Une décoction de cosses de néré (figure 7)



▲ **Figure 7.** Cosses de néré. © Gisèle Taxil / CRAterre-ENSAG

est préparée en faisant bouillir ces gousses, ce qui libère les tanins qu'elles contiennent. Appliqué en badigeon sur les peintures colorées qui ornent les maisons, ce liquide brun rend la surface brillante et plus dure (figure 8). Ces peintures, ainsi protégées, résistent mieux à l'eau de pluie.



▲ **Figure 8.** Application d'un badigeon de cosses de néré. © Gisèle Taxil / CRAterre-ENSAG

Conclusion

Cet inventaire non exhaustif de recettes traditionnelles de stabilisation organique révèle l'emploi d'adjuvants multiples et variés qui forment avec les argiles, à une échelle invisible à nos yeux, de véritables matériaux composites capables de consolider la terre.

Ces pratiques, pour la plupart issues de siècles d'expérimentation, propres à une terre, un lieu, un climat, une culture, un système constructif, etc., ne sauraient être adaptées dans un autre contexte sans une importante phase exploratoire et d'expérimentation.

Afin de mieux comprendre les phénomènes à l'origine du rôle de ces « colles » des argiles, la prochaine étape du projet vise l'étude des interactions physico-chimiques entre les argiles et les biopolymères cités dans ce cahier de recettes.

De premiers essais simples de laboratoire et de terrain, réali-

sés au LRMH, sont prometteurs, notamment les mesures de capillarité de surface par la méthode d'absorption d'eau à l'éponge. Cependant, d'autres essais se sont révélés difficiles à mettre en œuvre et à adapter au matériau terre, en particulier les essais d'arrachement des enduits. Les expérimentations sont toujours en cours et participeront à l'établissement du protocole final d'évaluation des surfaces en terre stabilisée.

Bibliographie

1. Fontaine L., Anger R., 2009, *Bâtir en terre. Du grain de sable à l'architecture*, Éd. Belin, 224 p.

2. Houben H., Guillaud H., 1995, *Traité de construction en terre*, Éd. Parenthèses, 355 p.

3. Joffroy T., Moriset S., 2009, *Projets situés. 10 ans d'expérience sur le terrain*, CRAterre éditions, 160 p.

4. Collectif Leonardo, 2006, Les Enduits de Terre. *Projet Leonardo da Vinci, Catalogue*, Éd. CRAterre-ENSAG, 52 p.

5. Bourgès A., Joffroy T., Taxil G., 2002, Les surfaces décorées de la cathédrale de Navrongo "Our Lady of seven sorrows" au nord du Ghana, *Coré*, 12, p. 43-50.

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

Historic wooden archival boxes: to discard or not to discard?

Marie-Dominique Parchas[1], Victoria Asensi Amorós[2], Stéphane Bouvet[7], Isabelle Colson[3], Anne-Laurence Dupont[4], Agnès Lattuati-Derieux[4], Catherine Lavier[5], Émilie Le Bourg[7], Éric Masson[6], Thi-Phuong N'Guyen[7], Caroline Rogaume[8], Valentin Rottier[7], Michel Dubus[3]

1. Service interministériel des Archives de France, 56 rue des Francs-Bourgeois, 75003 Paris
2. Xylodata (SARL), 4 place Violet, 75015 Paris
3. Centre de recherche et de restauration des musées de France (C2RMF), Palais du Louvre, Porte des Lions, 14 quai François-Mitterrand, 75001 Paris
4. Centre de recherche sur la conservation des collections (CRCC), USR 3224 CNRS / MNHN / MCC, 36 rue Geoffroy-Saint-Hilaire, CP 21, 75005 Paris
5. Laboratoire d'archéologie moléculaire et structurale (LAMS), UMR 8220 CNRS / Université Pierre et Marie Curie (UPMC), 3 rue Galilée, 94200 Ivry-sur-Seine
6. CRITT Bois, Bât. 4, 27 rue Philippe-Seguin, BP 91067, 88051 Épinal Cedex 9
7. Laboratoire du centre technique de la Bibliothèque nationale de France (CTBnF), 14 avenue Gutenberg, 77607 Bussy-Saint-Georges Cedex 03
8. Laboratoire d'étude et de recherche sur le matériau bois (LERMAB), École nationale supérieure des technologies et industries du bois, 27 rue Philippe-Seguin, BP 1041, 88051 Épinal Cedex 9

Responsables du projet : Michel Dubus, michel.dubus @culture.gouv.fr, Thi-Phuong N'Guyen, Thi-Phuong.Nguyen@cnc.fr et Stéphane Bouvet, stephane.bouvet@bnf.fr
Projet sélectionné par le PNRCC en 2010

Résumé

Les interactions entre d'anciennes boîtes en bois utilisées pour le conditionnement des archives, leur environnement et leur contenu ont été étudiées. L'objectif était de déterminer si les composés organiques volatils (COV) émis par les boîtes peuvent contribuer à diminuer la stabilité des documents cellulosiques ou des objets métalliques contenus. 288 boîtes provenant d'archives municipales et départementales ainsi que des Archives nationales de France ont été datées par dendrochronologie entre le XIVe et le XXe siècle. Ces boîtes ne sont pas étanches à l'air, les faibles concentrations en COV et leur distribution qualitative montrent que, quel que soit leur âge, elles ne semblent pas présenter de risque particulier pour les objets cellulosiques ou métalliques.

Mots clés : archives, bois, COV, dendrochronologie

Abstract

The interactions between historic wooden archival boxes, their content and the indoor environment were studied. The aim of the project was to investigate whether the volatile organic compounds (VOC) emitted by the boxes can impact the stability of the cellulosic documents and metallic artefacts they contain. Through dendrochronology analyses 288 wooden boxes from city and regional archives as well as from the French National Archives were identified as dating from the XIVth to the XXth centuries. The boxes were shown to be not airtight and to emit moderate concentrations of VOC. Regardless of their age, the boxes do not seem to represent a particular risk for cellulosic materials and metallic artefacts.

Keywords: *archives, wood, VOC, dendrochronology*

Problématique

Depuis plusieurs siècles, les trésors des chartes sont conservés dans des salles fortes construites et aménagées de meubles, de fichiers et de « boëttes », layettes ou cassettes en bois offrant une bonne protection contre la poussière et l'eau et appréciées pour leurs qualités esthétiques. Mais ces boîtes sont lourdes, leurs dimensions ne sont pas normalisées, et surtout elles sont supposées émettre des composés organiques acides pouvant dégrader les documents qu'elles sont censées conserver.

Ces inconvénients semblent l'emporter puisqu'aujourd'hui les boîtes sont en danger et, avec elles, le témoignage négligé ou perdu d'une tradition historique et d'une attention à l'esthétique mais aussi à la préservation : certains services d'archives les ont jetées, d'autres les dissocient de leurs contenus et en exposent un échantillon pour garder la mémoire d'un savoir-faire ou pour servir de décor.

Les archives et les centres de recherche se sont donc concertés pour vérifier la valeur historique des boîtes d'archives en bois anciennes, mesurer leurs émissions de composés organiques volatils (COV), vérifier qu'elles ne dépassent pas les niveaux recommandés pour les magasins d'archives, étudier les interactions entre les boîtes, leur environnement et leur contenu et analyser en particulier leur éventuelle nocivité sur les documents patrimoniaux cellulosiques.

Résultats

Valeur historique : archéodendrométrie

Lors de la consultation et des examens pratiqués dans neuf services d'archives, près de 700 boîtes en bois ont été dénombrées. En quelques mois, 288 ont pu subir des investigations archéodendrométriques, qui ont tout d'abord permis de vérifier l'intentionnalité dans le choix des bois : les essences mises en évidence révèlent un emploi délibéré du chêne et du sapin, remplacé au siècle dernier par des bois peu chers et plus légers comme le peuplier. Ces layettes sont généralement supposées récentes et considérées sans intérêt historique ; la datation par dendrochronologie du bois qui les constitue couvre en fait une période allant du XV^{e} au XVIII^{e} siècle pour la majorité d'entre elles, et indique une dendroprovenance forestière de proximité régionale, information intéressante sur l'économie et le transport des bois. L'approche dendromorphologique et l'étude des traces de fabrication et d'usages dévoilent un savoir-faire particulier, de la forêt à la mise en œuvre. La poursuite des travaux sur les quelque 400 autres boîtes permettra d'affiner ces résultats et de mettre en valeur un artisanat méconnu en Europe (figure 1).

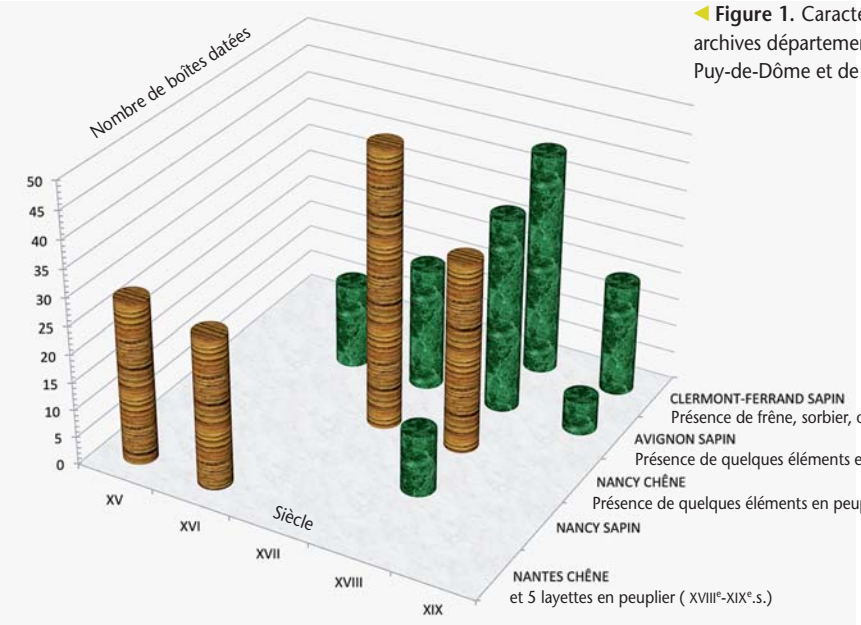
Études au laboratoire

Pendant une semaine, 4 boîtes provenant des archives départementales des Hautes-Pyrénées et du Lot ont été conditionnées dans un volume de 1 m^3 à 23 °C et 50 % d'humidité relative (HR).

Étanchéité et comportement hydrique des boîtes

Des tests, réalisés sur 5 boîtes (conditionnées à 21 °C et 50 % HR) et basés sur la méthode du taux de fuite d'un gaz traceur (CO_2), indiquent qu'elles ne sont pas étanches, quel que soit le système de fermeture. Le renouvellement d'air est de l'ordre de 1 à 2 volumes par heure. L'état de conservation (fentes, trous d'envol, lacunes…) et le mode de fermeture influent sur l'étanchéité : les systèmes à rabats semblent plus performants que ceux à glissières.

Un suivi du comportement climatique et des variations de la masse de ces boîtes en fonction de HR montre qu'elles assurent toujours des transferts de vapeur d'eau avec leurs milieux interne et environnant. Malgré une très faible étanchéité, les propriétés hygroscopiques du bois permettent toujours aux boîtes de remplir, pour les documents qu'elles contiennent, leur rôle tampon vis-à-vis des variations hygrométriques extérieures.



◀ **Figure 1.** Caractérisation des essences et datation des 288 boîtes des archives départementales de Loire-Atlantique, de Meurthe-et-Moselle, du Puy-de-Dôme et de Vaucluse. © C. Lavier

Concentrations en COV

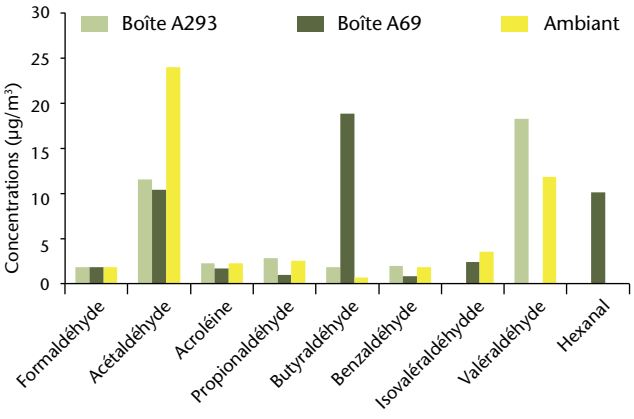
Afin de procéder aux analyses quantitatives et qualitatives des aldéhydes et des BTEX, des capteurs Radiello® ont été exposés à l'intérieur des boîtes puis dans l'air ambiant des salles. Les analyses par chromatographie liquide et chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (Radiello®-HPLC et Radiello®-CG/SM) ont ensuite été effectuées. L'analyse qualitative des COV émis par certaines des boîtes sélectionnées a été réalisée par micro-extraction sur phase solide (fibre DVB-CAR/PDMS 50/30 µm exposée durant 15 jours) couplée à la chromatographie gazeuse et à la spectrométrie de masse (SPME-CG/SM) selon un protocole développé et appliqué à des problématiques patrimoniales.

À titre d'exemples, les COV identifiés par SPME-CG/SM à partir de 3 boîtes conservées aux Archives nationales de France (A/69, A/293 et une layette de la Constitution de 1790 conservées dans le Grand dépôt de Paris) présentent une distribution comparable et appartiennent à une large gamme de familles de composés organiques dont, majoritairement :

- des alcanes linéaires *n*C11:0 à *n*C20:0, des BTEX, des hydrocarbures aromatiques polycycliques et des phtalates ; ces composés ubiquistes ne présentent que peu d'intérêt ;
- des aldéhydes linéaires *n*C6:0 à *n*C12:0 et des acides carboxyliques linéaires *n*C1:0 à *n*C9:0 présents en faibles concentrations relatives ;
- le furfural et la vanilline, composés caractéristiques du bois ;
- enfin, des dérivés cinnamiques et benzéniques spécifiques des émissions de la cire d'abeille ont été détectés pour la layette de la Constitution renfermant des sceaux en cire (figure 5).

Les données analytiques obtenues par SPME-CG/SM montrent qu'aucun COV potentiellement nocif pour les documents archivés n'a été identifié.

De même, les données obtenues par Radiello®-HPLC et Radiello®-CG/SM ont montré que les concentrations de BTEX sont toujours négligeables, celles des aldéhydes globalement faibles, et que celles de BTEX et d'aldéhydes sont équivalentes à l'intérieur des boîtes et dans l'air ambiant des salles (figure 2).



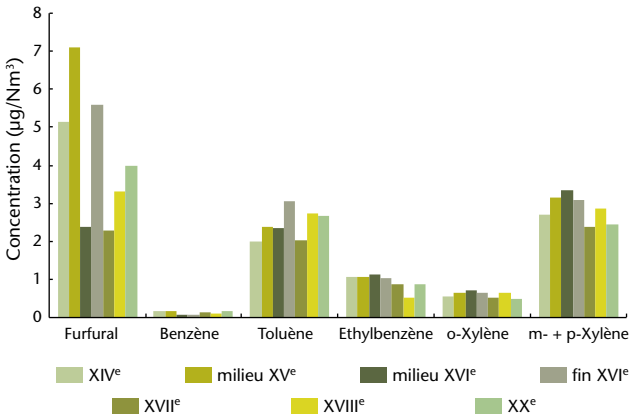
▲ **Figure 2.** Les concentrations d'aldéhydes dans les boîtes et dans l'environnement aux Archives nationales de France. © A. Lattuati-Derieux et T. P. N'Guyen

Test normalisé en chambre d'émission

Des mesures complémentaires de COV et de composés carbonylés ont été réalisées en chambre d'émissions (51 litres) sur 7 échantillons de bois de chêne (surfaces d'émission comprises entre 0,11 et 0,22 m²) datés du XIVe au XXe siècle. Des prélèvements passifs sur 28 tubes Radiello® 145 et 165 ont été menés dans des conditions climatiques constantes (25 °C / 55 % HR) selon la norme NF EN ISO 16000-9 pendant 7 jours. Les analyses ont été réalisées par TD/CG-SM (COV) et HPLC/UV (composés carbonylés).

Une quarantaine de composés organiques volatils ont été identifiés. Il s'agit principalement d'alcanes linéaires (*n*C9:0 à *n*C14:0), d'aldéhydes linéaires ($C_5H_{10}O$ à $C_9H_{18}O$), de cétones (dont l'acétone), de BTEX, de terpènes (dont l'α-pinène) et de dérivés furaniques (dont le furfural). Tous ces composés sont présents dans l'analyse à blanc de la chambre d'émission, mis à part le furfural qui est un produit de dégradation des hémicelluloses du bois de chêne (figure 3). Ce composé ne peut pas être considéré comme potentiellement dégradant pour les documents archivés.

Les émissions de composés carbonylés sont infimes voire nulles, les concentrations mesurées dans la chambre d'émission en présence des échantillons de bois sont du même ordre que celles déterminées lors de l'analyse à blanc.



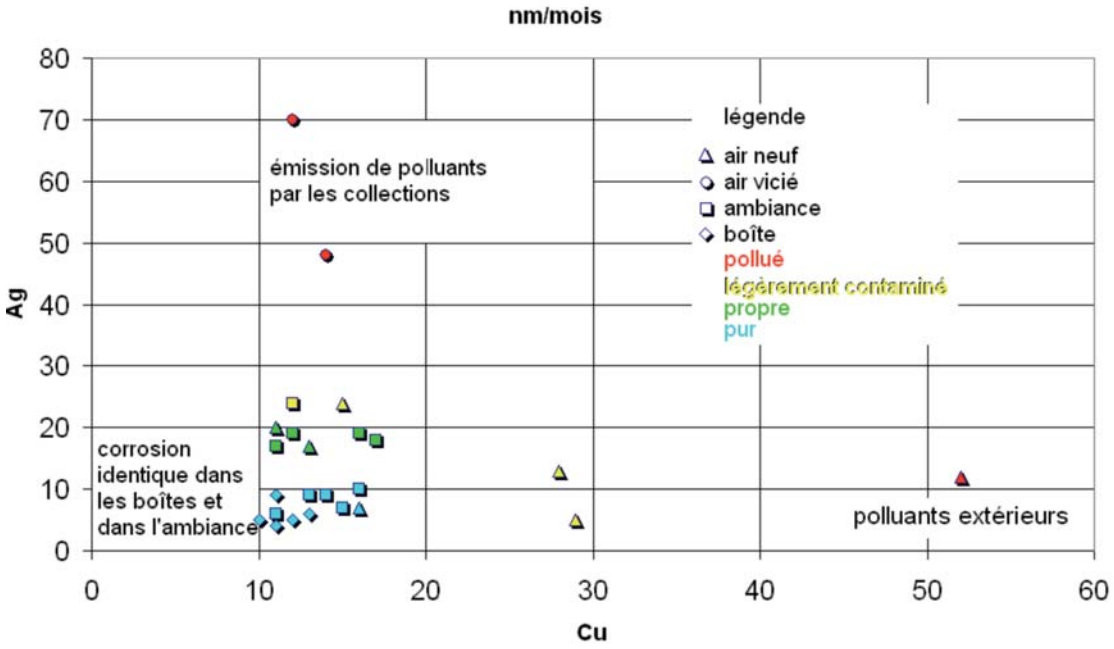
▲ **Figure 3.** Concentrations moyennes en BTEX et furfural (en équivalent toluène) dans la chambre d'émission pour les 7 échantillons de bois de chêne analysés. © C. Rogaume et E. Masson

Études *in situ*

Qualité de l'air

L'effet de l'environnement sur le cuivre (sensible aux variations d'humidité, aux acides et à la plupart des molécules et radicaux organiques) et sur l'argent (sensible aux composés soufrés et aux halogènes) a été étudié en exposant 27 coupons Purafil aux archives municipales de Charleville-Mézières, Montpellier et Toulouse, aux archives départementales des Ardennes, de Haute-Marne, des Hautes-Pyrénées, de Loire-Atlantique, du Lot, et aux Archives des musées nationaux.

Globalement la corrosivité de l'air est identique dans les boîtes et dans l'ambiance, que ce soit pour l'argent ou pour



▲ **Figure 4.** Classement des environnements en fonction de la corrosivité du cuivre et de l'argent (coupons Purafil). © M. Dubus

le cuivre. La corrosion du cuivre met en évidence une importante pollution extérieure à Toulouse. La corrosion de l'argent permet d'identifier une pollution interne par le soufre dans le magasin B5 des archives départementales des Ardennes et aux archives municipales de Montpellier (figure 4).

COV totaux

La présence des COV totaux a été mise en évidence par une lampe à décharge de gaz, dans différents locaux des Archives nationales (bibliothèque, réserve du CARAN et Grand dépôt). Les teneurs en COV totaux sont très faibles, et du même ordre de grandeur dans les boîtes et dans leur environnement immédiat. Toute comparaison directe, entre les divers locaux, des niveaux de COV est difficile en raison de l'hétérogénéité des paramètres climatiques (température, HR) et de la présence ou non de ventilation.

Aldéhydes et BTEX

Les concentrations en aldéhydes, benzène, xylène et toluène ont été quantifiées en exposant 35 tubes Radiello aux archives municipales de Montpellier et de Toulouse, aux archives départementales des Ardennes, de Haute-Marne, des Hautes-Pyrénées, de Loire-Atlantique, du Lot, du Vaucluse, et aux Archives des musées nationaux pendant une semaine. Les concentrations de BTEX sont négligeables, les concentrations d'aldéhydes sont globalement faibles, du même ordre de grandeur à l'intérieur des boîtes et dans l'air ambiant des salles.

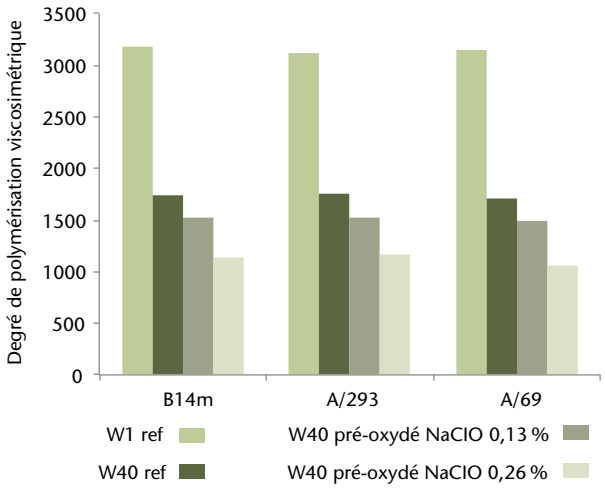
Papiers modèles

L'impact de l'environnement de boîtes en bois anciennes des Archives nationales sur des papiers modèles a été évalué par des mesures physicochimiques. Le degré de polymérisation viscosimétrique (DP_v) de la cellulose permet de quantifier les coupures de chaînes cellulosiques (norme ISO 5351) et l'indice de cuivre permet de doser l'oxydation carbonylée (norme TAPPI T 430 cm-99). Les papiers, dont certains ont été affaiblis, pour les présensibiliser, par oxydation chimique au NaClO (à 0,13 % et 0,26 % de chlore actif), ont été déposés pendant 14 mois dans les 3 boîtes datées du XVIII[e] siècle : 2 boîtes identiques en chêne, l'une vide (A/295) et l'autre remplie de papiers de pâte de chiffon en bon état de conservation et pour la plupart supportant des encres ferrogalliques (A/293) ; le contenu de la troisième boîte en peuplier (A/69) est mixte (papier, cire, métal ; figure 5).



▲ **Figure 5.** Layette de la Constitution de 1790, en peuplier, contenant papier, cire et métal. Archives nationales, salle 117, A/69, mezzanine. © A. L. Dupont

Ces boîtes sont conservées en climat non contrôlé. En guise de référence, des papiers ont aussi été placés dans une boîte



▲ **Figure 6.** Degré de polymérisation de papiers modèles préalablement vieillis. © A.-L. Dupont

en carton neutre (B) gardée à 23 °C et 50 % HR pendant la même période. À l'issue de celle-ci, il est observé que les papiers placés dans les boîtes A/293 et B, pré-oxydés ou non, n'ont pas subi de dégradation (pas de diminution de DP_v) (figure 6).

Toutefois le papier le plus pré-oxydé (NaClO 0,26 %) placé dans la boîte A/69 a subi un nombre de coupures des chaînes cellulosiques légèrement plus important que les autres (diminution du DP_v de 8 % supérieure aux autres papiers). Quant à une éventuelle oxydation de la cellulose après 14 mois, les papiers modèles pré-oxydés au NaClO (0,13 % et 0,26 %) placés dans les boîtes A/69 et A/293 apparaissent légèrement moins oxydés que ceux placés dans la boîte B. Bien que des essais d'exposition de papiers modèles sur des durées plus longues eussent été nécessaires pour les confirmer, ces résultats témoignent d'une faible agressivité de l'environnement des 3 boîtes testées pour les papiers. Néanmoins, l'hétérogénéité des boîtes et des environnements nécessite de nuancer ces résultats. En effet, des papiers pré-oxydés au NaClO 0,26 %, placés dans une boîte datée du XX^{e} siècle, ont perdu 23 % de leur DP_v, ce qui est assez considérable.

Conclusions

Les datations absolues, effectuées par dendrochronologie, montrent que les boîtes sont beaucoup plus anciennes que supposé puisqu'elles couvrent les cinq derniers siècles. Les essences sont peu variées, ce qui témoigne d'une intentionnalité essentiellement portée, suivant les régions, sur le chêne (XV^{e}-XVI^{e} s.), le sapin (XVI^{e}-XIX^{e} s.) puis le peuplier (XVII^{e}-XX^{e} s.).

Dépendant de la menuiserie, cet artisanat méticuleux et précis, spécifique et évolutif, était adapté aux documents d'archives en France. Ce savoir-faire est toutefois méconnu, oublié, voire ignoré alors qu'il semble sans équivalent en Europe.

Quel que soit leur âge, les boîtes ne semblent pas pour la plupart être un danger pour les collections constituées de papier ou de métaux car, très peu étanches à l'air, elles ne favorisent pas le confinement des COV. En revanche, des sources de pollutions intérieures ou extérieures ont été mises en évidence. ▼

Remerciements

Les auteurs remercient chaleureusement J.-M. Brarda de la société Puratech pour son aide à la mise en place des coupons Purafil, les personnels des Archives municipales et départementales ayant participé à cette étude, ainsi que N. Cauliez, A. Prévost et L. Martin des Archives nationales de France.