

Emmanuel FLOTTARD  
Mehdi MAHJOUB  
Aurélie MARTINEAU

Jérémie MOTIN  
Timothée PERDRIZET  
Olivier RUNAVOT

## **DOSSIER TECHNIQUE – AXE PROCÉDES**



# **Analyse et arts**

<b>Introduction .....</b>	<b>4</b>
<b>I- Analyse des materiaux.....</b>	<b>6</b>
I-1 Introduction.....	6
I-2 Le papier .....	6
I-2 La peinture .....	8
I-3 La céramique.....	9
I-4 La pierre.....	10
I-5 Le textile .....	12
I-6 Les vitraux .....	13
I-7 Les peintures murales .....	14
I-8 Conclusion .....	16
<b>II- Les techniques de datation.....</b>	<b>17</b>
<b>III- Analyse et couleurs .....</b>	<b>17</b>
III-1.Introduction .....	17
III-2 Quelques exemples de modification de couleurs.....	19
III-3 Nettoyage et couleurs.....	20
III-4 Le mélange optique.....	24
III-5 Analyse d'un pigment : exemple de la pourpre de l'ère punique en Tunisie .....	26
III-6 Etude des papiers bleus par spectrométrie Raman .....	28
<b>IV- Moyens d'investigation du dessin sous-jacent .....</b>	<b>30</b>
<b>V- Restauration et conservation des œuvres d'art .....</b>	<b>31</b>
V-1 Introduction à la conservation/restauration .....	31
V-2 Le papier :.....	31
V-3 Le bois.....	35
V-4 La peinture :.....	36
V-5 La pierre : .....	38
V-6 Les vitraux :.....	40
<b>VI- La reconstitution 3D à l'aide d'éléments partiels ou complets.....</b>	<b>42</b>
<b>VII-Conclusion.....</b>	<b>56</b>
<b>Bibliographie.....</b>	<b>58</b>
<b>ANNEXES .....</b>	<b>59</b>

Rappel des techniques de reproduction colorée.....	59
La spectrométrie Raman .....	61
La colorimétrie.....	61
La chromatographie sur couche mince (source : <a href="http://www.cnam.fr/depts/mpca/ccm/ccm.htm">http://www.cnam.fr/depts/mpca/ccm/ccm.htm</a> ).....	63
La radiographie X.....	66
Photographie à infrarouge .....	76
Analyse par activation neutronique.....	78
La spectrométrie d'absorption atomique .....	85
La chromatographie .....	88
Diffraction des rayons X.....	90
La fluorescence X.....	91
La microscopie électronique à balayage .....	93
La méthode PIXE .....	96
La spectrométrie de masse .....	98

## ***Introduction***

Le thème, « Analyse et art », repose sur des bases non seulement scientifiques, mais aussi culturelles. Quel rapport a priori entre la science et l'art ? Il y a quelques années de cela, beaucoup auraient répondu « aucun », sans vraiment réfléchir... Pourtant, depuis déjà de nombreuses années, les progrès scientifiques servent à valoriser ou à mieux connaître les oeuvres d'art. Ce développement des rapports entre les sciences et l'art est allé de pair avec le sentiment profond que le patrimoine, en grande partie fragile et dispersé, doit être sauvé et mis en valeur. Comme l'explique Françoise Cachin, directrice des musées de France (*in Connaissance des Arts*), « pour les sociétés actuelles (...) les références patrimoniales constituent une source de stabilité, mais aussi de curiosité et de compréhension des phénomènes esthétiques, moraux et sociaux ».

Comme le prouve la création du Laboratoire de Recherche des Musées de France (LRMF) dès 1931, la France a voulu tôt rassembler les compétences pluridisciplinaires (histoire des techniques artistiques et archéologiques, sciences physiques et chimiques) pour aider dans leurs recherches sur les collections et sur la restauration les musées du monde entier. Il faut savoir que notre patrimoine muséologique est l'un des plus riches du monde.

C'est donc tout naturellement que les techniques que nous présentons dans les pages qui suivent sont pour la plupart mises en oeuvre au LRMF, certaines d'entre elles y ont même été développées.

Les examens pratiques menés sur des oeuvres d'art peuvent aider à analyser les *matériaux* utilisés pour créer l'oeuvre. Il existe également quelques méthodes analytiques très poussées qui permettent de connaître l'*âge* d'une oeuvre, comme nous le verrons dans une deuxième partie. Les chercheurs se sont aussi attelés à étudier les *pigments* et les *couleurs* utilisés, dans différents domaines comme la peinture, la sculpture ou les tapisseries.

Des analyses ont aussi révélé sur certaines oeuvres picturales des *inscriptions* sous la couche de peinture, ceci permettant par exemple dans certains cas de connaître la genèse de l'oeuvre. Ces techniques feront l'objet de notre quatrième partie.

Les ravages du temps se faisant sentir sur de nombreuses oeuvres, et le souhait de conserver le patrimoine se faisant plus intense ces dernières années (comme évoqué plus haut), nous mettrons ensuite l'accent sur les différentes

méthodes utilisées pour *restaurer* et *conserver* les oeuvres des musées, qui ont elles aussi connu une grande évolution.

Enfin, notre travail s'achève sur l'exposé des méthodes de reconstitution en 3 dimensions d'oeuvres qui n'ont pas survécu au passage des siècles et qui ne nous sont arrivées qu'en morceaux. Les techniques informatiques modernes permettent aux scientifiques de leur donner une deuxième vie, de les faire renaître en quelque sorte.

# *I- Analyse des matériaux*

## **I-1 Introduction**

L'analyse des matériaux entre dans le cadre de l'analyse physico-chimique d'une œuvre d'art dans la mesure où il est important de caractériser l'œuvre pour permettre sa conservation.

Nous allons ici étudier comment ces analyses sont effectuées en passant en revue les différents matériaux qui sont susceptibles d'être utilisés comme support d'œuvres d'art.

## **I-2 Le papier**

### *I-2-A Composition du papier*

Le constituant principal est la cellulose, venant d'abord de chiffons (le papier était dans ce cas de très bonne qualité), puis du bois.

Il existe 3 procédés d'obtention de la pâte à bois :

- Procédé mécanique : elle contient alors une grande quantité de lignine et la conservation est limitée. Elle est obtenue en râpant des rondins de bois sur une meule abrasive en milieu humide.
- Procédé chimique : consiste en la dissolution chimique de la lignine de la lamelle mitoyenne afin de libérer les fibres.
- Procédé thermo-chimique

On ajoute de plus des produits pour donner au papier les propriétés recherchées, qui sont les suivantes :

- Aptitude à l'impression, donnée par un encollage (à la gélatine ou à l'amidon pour le papier ancien, à la colophane en milieu acide avec l'alun depuis le XIX<sup>ème</sup> siècle).  
De nos jours, on utilise des résines alkylcétènes en milieu neutre.
- Degré de blancheur, augmenté par l'adjonction d'azurants optiques (ils absorbent les UV et rayonnent dans le bleu).
- Opacité et blancheur, obtenues par charges de kaolin, de talc, de carbonate de calcium et de dioxyde de titane.

Tous ces produits ont une cinétique particulière et vieillissent chacun d'une manière différente (l'oxydation de la lignine provoque un vieillissement important par exemple).

Des facteurs externes peuvent accélérer la détérioration de ces produits : la pollution atmosphérique, les mauvaises conditions thermiques et les agents biologiques.

La recherche dans le domaine de la conservation s'appuie donc sur la caractérisation du papier, l'étude de son comportement physique et chimique au cours du vieillissement, l'action de la conservation de certains produits. Les deux premiers aspects seront étudiés dans cette partie.

### *I-2-B Analyse des constituants*

L'analyse a deux intérêts majeurs :

- Connaître les produits qui vont être efficaces pour la conservation
- Avoir des indications sur l'évolution des techniques dans l'histoire de l'art.

Les moyens d'analyse pour le papier sont les suivants :

- La microscopie optique permet de détecter la composition fibreuse
- La microanalyse par Fluorescence X (EDAX) couplée à la microscopie électronique à balayage (MEB) permet de détecter les charges. (Voir les annexes pour les techniques d'analyse).

### *I-2-C Analyse de la structure*

Le papier est formé de chaînes de cellulose, reliées entre elles par des liaisons de Van der Waals pour former des micro-fibrilles, elles-mêmes regroupées en fibres. La diffractométrie de rayons X permet de mesurer l'indice de cristallinité, qui reflète l'arrangement plus ou moins ordonné des molécules de cellulose dans les micro-fibrilles. La cristallinité de la cellulose conditionne les propriétés de la fibre, notamment sa capacité à absorber l'eau, sa résistance aux agents chimiques et sa résistance mécanique.

## **I-2 La peinture**

### *I-2-A Les techniques d'analyse*

Il est évident que ces techniques doivent respecter totalement l'intégrité de l'œuvre. Cependant, lorsque les informations obtenues sont insuffisantes, et si la nature et l'état de l'œuvre le permettent, des échantillons de taille aussi petite que possible sont prélevés.

#### Techniques non destructrices :

Il en existe 4 principales :

- Radiographie de rayon X
- Observation de la fluorescence dans le visible excitée par les UV
- Photographie avec émulsion sensible au proche infrarouge
- Observation de la surface avec une loupe binoculaire

Elles donnent accès aux caractéristiques suivantes :

- Etat de conservation de la couche picturale et du support
- Localisation des altérations
- Lacunes
- Modifications et repeints

On peut stocker ces informations sous format numérique, ce qui permet l'utilisation de logiciels pour leur stockage, leur comparaison, leur traitement ou leur analyse.

### *I-2-B Protocole expérimental d'une analyse chimique*

La matière picturale est hétérogène : elle est formée le plus souvent de 3 couches superposées (enduit de préparation, couches colorées, vernis) qui sont elles-mêmes composées d'un mélange de pigments et d'un liant organique.

Avant de commencer l'analyse de ces couches, il faut donc établir la stratigraphie de l'œuvre. Cela se fait par observation au microscope d'une coupe transversale d'un échantillon. On essaie alors de déterminer le nombre de couches, l'uniformité et la valeur de leur épaisseur, le broyage, la couleur et la dispersion des pigments. On peut ainsi éventuellement déceler des zones repeintes.

Ensuite vient l'étape de l'analyse physico-chimique proprement dite. On analyse 2 types de produits :

- Les pigments, qui peuvent être naturels ou de synthèse, et qui sont principalement minéraux jusqu'à une époque récente.
- Les liants et vernis, qui sont des produits naturels (huiles siccatives, œuf, cires ...).

Ces derniers sont identifiés par les techniques habituelles de l'analyse organique, à savoir : spectrométrie infrarouge, chromatographie sur couches minces, chromatographie en phase gazeuse avec ou sans pyrolyse, HPLC, et spectrométrie de masse (voir annexes).

La plupart des pigments contenant un ou plusieurs éléments caractéristiques, une analyse quantitative élémentaire est souvent suffisante pour les identifier :

- Un rouge contenant S et Hg témoigne de la présence de vermillon (sulfure de Mercure)
- Un blanc ne contenant que du Pb trahit la présence de blanc de Plomb ( $2 \text{ Pb CO}_3, \text{Pb(OH)}_2$ ).

### **I-3 La céramique**

La céramique est le support privilégié des œuvres archéologiques. Ses avantages sont sa stabilité et sa résistance aux agents extérieurs d'altération.

#### *I-3-A Applications de l'analyse*

Aujourd'hui, des moyens physico-chimiques existent pour analyser la céramique. Ils sont le plus souvent issus de la science de la Terre puisque la céramique est une roche artificielle dont le composant majeur est l'argile.

L'analyse d'une céramique a 3 applications :

- La datation et l'authentification, qui fait l'objet d'une partie entièrement consacrée à ce sujet
- La détermination des origines ou des provenances
- La connaissance des technologies de fabrication

#### *I-3-B Méthodes d'analyse*

Pour l'étude cristallographique, on utilise les techniques suivantes :

- Microscopie polarisante sur lame mince, associée à l'analyse d'images
- Diffractométrie des rayons X sur poudre ou sur lame mince (voir annexes)
- Microscopie électronique à balayage (voir annexes)
- Microscopie infrarouge à transformée de Fourier

Pour la composition chimique :

- Fluorescence X (voir annexes)
- Analyse par microsonde électronique
- Analyse par faisceau d'ions (PIZEX)
- Analyse thermique différentielle (prochainement)

Pour la compréhension des techniques de fabrication (et la mise en évidence de restaurations éventuelles) :

- Observation sous lumière UV
- Radiographie
- Radioscopie, scanner X (voir annexes)

### *I-3-C Exemple de détermination de la provenance*

Un tesson de quelques centimètres a été découvert sur l'île Lavret. Les nervures horizontales en échelon qu'il présentait étaient caractéristiques d'une classe particulière d'amphores ayant circulé en Europe au très haut Moyen-Age. L'analyse pétrographique en lames minces et la détermination modale de la pâte effectuée par comptage de points ont confirmé sans ambiguïté que ce tesson datait bien de cette époque.

## **I-4 La pierre**

L'altération des matériaux pierreux (pierre, mortiers, enduits) dépend de plusieurs facteurs :

- La nature chimique, minéralogique et pétrographique
- Les caractéristiques mécaniques
- L'importance et l'organisation de leur réseau poreux
- La localisation dans le bâtiment
- L'environnement

La caractérisation de tous ces paramètres nécessite une recherche historique préalable, et également la mise en œuvre de méthodes d'analyses et d'essais spécifiques.

Il faut donc faire ici appel à une grande variété de compétences : archéologie, histoire de l'art, histoire des techniques de construction, physique, chimie, géologie.

#### *I-4-A Les investigations sur le terrain*

Prenons l'exemple d'une façade.

1<sup>ère</sup> étape : inventaire des différents types de matériaux présents dans la partie de l'édifice à étudier.

Le tout est reporté sur un relevé photogramétrique. Si la connaissance in situ n'est pas satisfaisante, on prélève des échantillons pour les examiner à la loupe binoculaire ou analyse pétrographique. Cela aboutit à une carte lithographique de la façade. On obtient ainsi une mosaïque de pierres de natures très différenciées, qui reflètent l'histoire mouvementée de l'origine de ces pierres.

2<sup>ème</sup> étape : Approfondissement de l'investigation : exploration du réseau poreux des pierres.

Les principales caractérisations à effectuer sont la porosité, la perméabilité, la capillarité, la résistance en compression, flexion ou traction, les dilatations hydriques et thermiques.

3<sup>ème</sup> étape : relevé des états superficiels de la pierre et des localisations des altérations.

Ceci peut se faire par cartographie. Cela permet de définir la destinée de chaque pierre d'une façade : remplacement ou conservation en place.

4<sup>ème</sup> étape : prélèvements.

Les échantillons doivent être petits mais doivent permettre une caractérisation micromorphologique (loupe binoculaire MEB) chimique (spectrométries, fluorescence X, microanalyse), minéralogique (diffraction X) et pétrographique (au microscope optique polarisant).

#### *I-4-B Les recherches en laboratoire*

Les méthodes utilisées sont différentes selon les cas.

- La MEB analytique et la microscopie optique peuvent détecter des éléments comme le phosphore, l'aluminium ou le potassium.
- La microsonde de Castaing (qui envoie un faisceau d'électrons) permet une analyse quantitative
- L'image X est aussi utilisée

Dans tous les cas, il existe des méthodes appropriées au problème et à ce que l'on cherche à analyser.

## **I-5 Le textile**

### *I-5-A Les objectifs de l'analyse*

Les textiles sont caractérisés par leur fragilité, leur sensibilité à la lumière, à la température et à l'humidité. Cela impose qu'ils soient conservés dans un environnement adéquat.

C'est sur ce point que les recherches portent leurs efforts, à savoir :

- La conception d'un environnement adapté
- Les présentations de vêtements, de tapisseries, de broderies, doivent éliminer les tensions provoquant des déchirures, l'éclairage ne doit pas émettre d'UV, il doit être limité à 50 lux et les conditions climatiques doivent être stabilisées à 20 °C et 60% d'humidité relative.
- La connaissance des matériaux et des processus de dégradation par des méthodes d'analyse physico-chimiques.

### *I-5-B L'analyse des textiles*

- Analyse de la fibre

La nature de la fibre est déterminée par une observation au microscope optique. On utilise des critères morphologiques de surface ou de section. Un prélèvement de quelques fibres suffit.

- Analyse du fil

Si le matériau est resté souple, on peut utiliser la loupe binoculaire. Sinon, dans le cas d'un textile provenant de fouilles, l'observation au MEB est nécessaire.

La composition des spires métalliques entourant l'âme en soie d'un filé d'or ou d'argent peut-être analysée au spectrophotomètre à fluorescence X.

- Analyse de la couleur

On effectue aussi des analyses sur la couleur. Elle dépend du couple colorant-mordant utilisé pour la peinture. La nature du mordant est déterminée par spectrophotométrie de fluorescence X (analyse non destructive, voir les annexes).

Le colorant est analysé par chromatographie sur couche mince ou chromatographie liquide haute pression (HPCL).

## **I-6 Les vitraux**

C'est l'analyse des causes et des effets de la corrosion des verres et des peintures qui permet la conservation des vitraux anciens. Il est donc indispensable d'effectuer ces analyses pour décider du choix des traitements curatifs et de conservation.

### *I-6-A Analyse des processus de corrosion*

Elle dépend de l'information que l'on veut atteindre.

Si on veut juste connaître le degré et le type d'altération, on utilise les méthodes non destructrices (n'utilisant que des micro-prélèvements) suivantes :

- Spectrophotométrie infrarouge
- Spectrométrie de fluorescence X
- Diffraction RX

Des méthodes plus complexes et plus destructrices permettent de visualiser la morphologie de la corrosion. Elles sont plus destructrices car on procède à l'analyse du cœur du verre, ce qui nécessite un échantillon de plus grande taille. On utilise les méthodes suivantes :

- Observation au microscope optique et au MEB d'une coupe d'un verre
- Analyse à la microsonde électronique du verre et des zones perturbées

La connaissance de l'état de dégradation permet donc de choisir la méthode de conservation, voire de restauration, appropriée.

### *I-6-B Analyse des produits de corrosion et des dépôts*

Cela permet l'acquisition d'information supplémentaires, permettant éventuellement de comprendre le mécanisme d'apparition des dépôts, et ainsi de combattre le phénomène.

On utilise pour cela la spectrophotométrie infrarouge. On extrait quelques mg de dépôt grâce à du chloroforme à chaud. Les spectres infrarouges obtenus étant toujours complexes, on dispose d'une bibliothèque de références non seulement

de corps purs, mais aussi de mélanges (huiles, résines,...) permettant l'identification d'un composé.

Cette méthode a permis de déceler différents composés. Ainsi on trouve beaucoup d'huile de lin sur la face interne des vitraux. De même, la présence d'huile minérale a pu être mise en évidence dans des mastics de vitraux. De la résine d'Elémi a été trouvée sur la face interne des vitraux de la cathédrale de Chartre, et c'est cela qui entraîne cette couleur terne.

Les teneurs en carbone, soufre, et hydrogène sont déterminées par analyse élémentaire sur des échantillons de l'ordre du mg.

#### *I-6-C Analyse des composés cristallisés*

Cette analyse vient en complément de la première et utilise la diffraction RX. Elle permet en effet de confirmer certains résultats ou de les compléter.

Cette technique permet de mettre en évidence les composés cristallisés comme le gypse, le syngénite, la calcite et la silice.

#### *I-6-D Analyse quantitative*

On peut effectuer une analyse quantitative des éléments extraits de la matière vitreuse et présents dans les produits d'altération. On utilise pour cela la spectrophotométrie de fluorescence X. Cependant, les éléments de masse atomique inférieure à celle du silicium sont difficilement décelables car leur teneur n'excède que rarement 1%. On utilise alors des méthodes telles que la spectrophotométrie d'absorption atomique.

Cependant, toutes ces méthodes, qui permettent d'accéder à la composition des différents produits d'altération, doivent être complétées par une recherche sur la morphologie de la corrosion. Cette recherche est effectuée sur des coupes d'échantillons de verre qui permettent d'une part, une étude stratigraphique de la corrosion (par observation au microscope optique) et d'autre part, une étude du processus de corrosion (thème qui est évoqué dans la partie sur la restauration).

### **I-7 Les peintures murales**

Comme pour les autres matériaux, le principal intérêt d'une analyse est la connaissance de l'évolution du matériau et donc de l'œuvre, ce qui permet de déterminer, et si possible de supprimer les causes des altérations.

Un autre intérêt est de connaître la technique de peinture, ce qui nous renseigne sur les méthodes de l'époque et éventuellement sur les techniques d'un peintre précis.

### *I-7-A Les méthodes d'analyse*

On cherche à savoir quels matériaux sont employés, mais aussi comment ils sont utilisés, autrement dit quelle est la technique de peinture de l'artiste. Une fresque romaine de Pompéi n'a en effet pas grand chose à voir, du point de vue de l'exécution, avec les peintures du moyen-âge. Bien au delà des problèmes de conservation, ces analyses permettent donc aussi de mettre en évidence une évolution dans les techniques de peinture, ce qui présente un intérêt historique et archéologique certain. Cela peut de plus éventuellement aider quant à la datation d'une œuvre (on sait que telle technique était plutôt utilisée à telle époque).

### *I-7-B Les techniques employées*

Quelque soit l'information que l'on veuille atteindre, les techniques utilisées sont les mêmes. La détermination d'une technique de peinture suppose la connaissance de trois types d'éléments :

- La stratigraphie, c'est à dire la superposition des différentes couches
- Les pigments utilisés (qui peuvent parfois aider à une datation relative)
- Les liants, c'est à dire le produit assurant la cohésion des couches picturales (dans le cas d'une vraie fresque, c'est la réaction de carbonatation de la chaux au contact du CO<sub>2</sub> de l'atmosphère qui assure ce rôle)

Les différentes méthodes mises en œuvre sont les suivantes :

- Microscopie optique et analyse stratigraphique

On réalise des coupes épaisses à partir d'une écaille de peinture. Une observation par lumière réfléchie permet de déterminer la superposition des différentes couches.

- Fluorescence X

Cette technique met en évidence la présence des principaux éléments minéraux constitutifs des pigments : Fe, Cu, Pb, Hg, Mn, etc....

En recoupant les résultats donnés par les deux techniques précédentes, on peut en conclure la nature de chaque couche. Cependant, des analyses complémentaires au MEB sont parfois nécessaires dans les cas complexes.

- Spectrométrie infrarouge

Cette technique permet d'aider à la détermination du liant organique éventuel.

On soumet d'abord l'échantillon à une extraction dans un solvant (généralement le chloroforme), lequel est ensuite passé en analyse. L'échantillon peut aussi être broyé dans un mortier avec du bromure de potassium, puis analysé.

Les échantillons étant petits, l'analyse n'est qu'approximative et ne permettra peut-être que d'en déduire la présence de matières organiques. On utilise une bibliothèque de références pour décrypter les spectres.

Il faut noter que l'analyse par infrarouge n'est vraiment efficace que pour des composés purs. Lorsqu'il s'agit de mélanges, l'analyse par transformée de Fourier est d'un grand intérêt.

- La microchimie

Il s'agit ici de localiser les zones contenant un liant organique, pour éventuellement en déduire la technique d'exécution. On utilise des techniques microscopiques dérivées des méthodes employées en histologie : on effectue, sur des coupes minces d'échantillons de peinture (réalisées à l'aide d'un microtome), des tests de réactions microscopiques permettant de mettre en évidence différents composés organiques, notamment des protéines.

On peut aussi utiliser des platines chauffantes, permettant de déceler avec précision le point de fusion, pour mettre en évidence les huiles ou les résines. Ce point de fusion est en effet caractéristique du produit à identifier.

- Microscopie électronique et microsonde

Les analyses au MEB et à la microsonde permettent de compléter les analyses précédentes, et est indispensable pour les cas difficiles.

La microsonde permet de localiser avec précision un cristal donné, repéré sur la coupe. On peut ainsi effectuer une cartographie des éléments.

## **I-8 Conclusion**

Les méthodes présentées sont, pour la plupart, complémentaires. Elles sont choisies pour l'analyse selon 2 critères :

- les besoins exacts de l'analyse (que veut-on savoir ?)
- les difficultés rencontrées lors de l'analyse

Il n'est en effet pas utile, par exemple, d'utiliser un MEB là où une simple loupe binoculaire suffirait. De plus, les matériaux étant souvent relativement hétérogènes, une trop grande précision donnerait des résultats sans grand sens.

Enfin, l'analyse d'une œuvre d'art est quelque chose de relativement délicat dans la mesure où l'intégrité de l'œuvre doit être respectée. C'est pourquoi elle

requiert des connaissances scientifiques certaines, aussi bien que des connaissances historiques et un goût affirmé pour l'art.

## ***II- Les techniques de datation***

D'abord, nous devons signaler que celles-ci sont multiples, et l'emploi de l'une d'elle est déterminé par le type de matériau à dater et de sa « période » à priori estimée (par exemple, pour le carbone 14, on ne peut dater des objets de plus de 40 000 ans).

Le premier problème rencontré lorsque l'on cherche à dater des objets anciens, est que dans les temps préhistoriques, il n'existait pas de documents écrits qui expliquait leur culture et c'est pourquoi les archéologues se fondent sur des techniques de datation relative pour mettre les objets dans leur contexte. Malheureusement, ces techniques, comme leur nom l'indique ne permettent pas de déterminer dans l'absolu l'âge d'un objet ou d'un site .

Dans les années 40, Willard Libby découvrit comment on pouvait dater des objets grâce au carbone 14 et c'est de cette révolution que sont nées les méthodes de datation absolue.

Le thème analyse et art restreint le nombre des techniques, nous nous limiterons à celles qui peuvent dater les objets faits par les hommes (donc susceptibles d'être de l'art).

## ***III- Analyse et couleurs***

### **III-1.Introduction**

#### *Difficulté d'approche de la notion de couleur dans l'art*

Quand on s'apprête à restaurer un tableau par exemple, il faut s'entendre sur la notion de couleur : s'agit-il des couleurs perceptibles présentement, des couleurs originales ou de l'idée présumée de ce que furent celles-ci et cette idée dépend-elle de l'état actuel de nos connaissances et du goût de notre époque ? La notion de couleur d'un tableau ancien apparaît comme floue. La notion de couleur est déjà complexe par nature : des pigments, de nature chimique déterminée, enrobés dans un liant forment un film qui, observé sous un certain éclairage, renvoie une couleur analysée par l'oeil humain, dont les messages sont décodés par le cerveau. Il s'ensuit diverses manières selon les

individus, de percevoir la couleur mais aussi diverses manières de la définir et de la mesurer.

La restauration des couleurs d'un tableau peut aussi prendre diverses significations : pour certains, « restaurer un tableau » signifie « retrouver les couleurs d'antan », « combler les trous avec les mêmes pigments que ceux utilisés par l'artiste », et dans le cas d'une transformation de couleur, réaliser l'espoir de lui faire « remonter le temps ». Une réflexion a donc été faite sur la notion de restauration : celle-ci doit rester une intervention subtile, qui permet de rendre une oeuvre lisible, tant sur le plan esthétique, en supprimant les ruptures de formes et de couleur qui la perturbent, que sur le plan historique, en gardant les traces du passage normal du temps ou « patine » qui lui confère son authenticité. Restaurer suppose donc de supprimer la trahison subie par l'oeuvre mais de laisser sur ses couleurs tout ce qui constitue sa « patine » ; la différence entre trahison et « patine », quelquefois subtile, est à la source de toutes les polémiques qui jalonnent l'histoire de la restauration. On peut définir la « patine » comme l'ensemble des effets du passage normal non seulement du temps mais aussi des hommes : les traces d'usage que portent les oeuvres selon leur fonction dans une société constituent la « patine d'utilisation ».

La notion de patine englobe les variations de couleur des pigments, la transparence accrue de la couche picturale, le blondissement du vernis original et les poussières fixées dans celui-ci ou accumulées dans les craquelures. L'intervention de restauration a pour but de supprimer le fort jaunissement et le noircissement des vernis, qui ont une incidence sur les couleurs d'un tableau, les usures ou les microlacunes ou les lacunes importantes mais de garder ce que la peinture a acquis de positif avec le temps, la part d'harmonie ou « patine ». Un problème complexe est celui des repeints apportés par les hommes au cours du temps : ils peuvent dépasser leur strict rôle et modifier les couleurs dans un but iconographique ou de mise au goût du jour dans un style différent : avant sa restauration, une étude approfondie de l'oeuvre a pour but de comparer les poids esthétique et historique respectifs de l'original et du repeint afin de proposer, de manière argumentée, que les hommes d'aujourd'hui conservent ou suppriment cette transformation que leurs prédécesseurs ont apportée à une époque plus ancienne.

*L'espace chromatique* (in *Réflexions*, article « Modernisation d'un espace de couleurs »)

Le système de classification des couleurs utilisé jusqu'à nos jours a été mis au point par Chevreul, chimiste français du XIX<sup>ème</sup> siècle. Ce système, sous la forme d'un espace hémisphérique, présente à sa base un cercle de 72 tonalités dont

chaque gamme chromatique est composée de 200 tons, ce qui donne un ensemble de 14 400 tons.

### III-2 Quelques exemples de modification de couleurs

Les altérations irréversibles de couleur sont caractéristiques de l'usage historique de certains pigments : par exemple, les plages d'azurite noircissent en raison du brunissement du liant interstitiel dans lequel a probablement diffusé l'ion cuivrique, alors que subsistent d'un bleu vif les grains de carbonate de cuivre ; le lapis lazuli dans l'huile blanchit en raison de l'acidité de celle-ci qui dissout partiellement le lapis ; les glacis verts à l'acétate de cuivre brunissent par oxydation du cuivre souvent accompagnée de diffusion de couleur brune dans les plages huileuses claires avoisinantes en raison de l'affinité de l'huile avec l'ion cuivrique ; certaines laques rouges (excepté l'une d'elles, le kermès, étonnamment stable) s'évanouissent ; les jaunes de stil de grain, colorant à peine fixé sur de la craie, se décolorent.

Des variations de couleur sont aussi dues à la transparence accrue de la peinture au fur et à mesure qu'elle vieillit : l'indice de réfraction du liant (souvent l'huile), inférieur à celui des pigments, augmente en vieillissant de sorte que le couple pigment-liant devient au cours du temps plus homogène vis-à-vis de la pénétration de la lumière qu'à l'origine. Les « repentirs », ou reprises par l'artiste, deviennent perceptibles, les tons des sous-couches sont dits « remonter », ce qui explique la nuance sombre des tableaux peints sur une préparation brun-rouge (peinture caravagesque, certaines toiles de Poussin) et la perception des fibres du support de chêne des paysagistes hollandais du XVII<sup>ème</sup> siècle, sous une mince préparation beige de craie et d'huile devenue translucide. La transparence accrue apporte à l'ensemble de l'oeuvre, à l'insu de l'artiste, soit une composante générale colorée nouvelle, soit des couleurs locales qui révèlent certains processus créateurs.

Une variation de couleur apportée par le temps peut être due au léger grisaillement dû aux poussières qui se sont fixées lors du séchage de la peinture, dans l'atelier de l'artiste avant et après la pose de la couche protectrice (soit du blanc d'oeuf pour présenter rapidement l'oeuvre au Salon avec ses tons saturés, soit le vernis final posé en général un an après la fin du travail). Un autre léger grisaillement est dû aux poussières plus ou moins grasses incrustées dans les craquelures d'âge de la peinture, ce qui forme un réseau sombre, de loin perceptible comme un voile gris.

Une variation de couleur très fréquente est due au jaunissement du vernis, qui, surchargé au cours du temps des multiples vernis apportés ultérieurement à titre d'entretien, transforme les bleus en verts, des tons changeants roses et bleus en couleur brune et des linges blancs en tissus jaunes ; quelquefois ce vernis a pu

roussir plutôt que jaunir quand il se trouve en présence de protéines et de fer ou même noircir en cas de présence de sels de manganèse, fréquemment utilisés comme siccatifs (c'est-à-dire qu'ils permettent d'accélérer le séchage des peintures et des vernis).

### III-3 Nettoyage et couleurs

Il appartient à la restauration, à travers l'opération de nettoyage, de respecter le jaunissement du vernis original qui fait partie de la « patine » : l'allègement du vernis consiste à amincir les couches de vernis qui trahissent les couleurs de l'oeuvre afin de garder un mince film de ces vernis pour ne pas dénuder la matière et éviter ainsi la mise en évidence non seulement de ses usures et de ses accidents, mais aussi des altérations irréversibles que les couleurs ont acquises au cours du temps, dans des sens variés. Le *dévernissage*, contrairement à ce que certains croient un peu vite, ne permet pas de retrouver les « couleurs d'origine et les contrastes voulus par l'artiste » mais l'état actuel des couleurs anciennes et de nouveaux contrastes acquis au cours du temps : l'allègement des vernis a pour justification de laisser sur la peinture un voile unificateur de ces discordances acquises ; une mince couche de vernis doit subsister sur les couleurs, soit le vernis original s'il existe encore, soit l'équivalent de celui-ci dans le cas le plus courant où le vernis original a disparu. Le nettoyage a ainsi un rôle essentiel mais subjectif vis-à-vis de l'appréciation des couleurs d'une oeuvre : il dépend de l'idée que l'on se fait de la « patine ».

#### III-3-A Méthode d'apport de couleur dans une lacune

S'il existe dans l'oeuvre des manques ou des lacunes de peinture qui perturbent sa lisibilité, on peut apporter une matière picturale afin de rétablir la continuité de la forme et de la couleur. L'éthique de la restauration veut que cet apport soit minimal afin de limiter les risques tant techniques d'évolution de la matière que d'interprétation ; le but est de rendre à l'oeuvre sa vraie place esthétique (en cachant les lacunes) et historique (en laissant les usures facteurs d'authenticité de l'oeuvre), ce qui se traduit par le mot *réintégrer*. Le terme de réintégration est différent de celui de retouche, car il correspond aussi bien à un peu de salissure ajoutée qu'à une véritable couche colorée apportée, et met plutôt l'accent sur le résultat.

Les méthodes diffèrent selon la taille des lacunes et le type d'oeuvre (peinture monumentale ou de chevalet). Souvent aussi, comme la peinture est stratifiée, le niveau final souhaitable, choisi pour assurer la continuité esthétique, est variable depuis la perception acceptable du support de bois quelquefois laissé nu jusqu'à la prise en compte de l'aspect final y compris la patine, en passant par

les niveaux intermédiaires de la préparation laissée nue et de diverses sous-couches colorées que l'on a pu accepter aussi bien qu'orphelines de leur glacis.

On définit le degré de réintégration entre celui, faible, de la présentation archéologique souvent souhaitable pour les oeuvres antiques, et celui, élevé, qu'exige l'apparente excellente conservation d'une oeuvre sans usure ni guère de transformation des couleurs comme celles d'oeuvres modernes ou contemporaines.

### *III-3-B La matière de retouche*

Une fois que tous les problèmes de pertinence et de degré de réintégration sont réglés, il convient de choisir un matériau à apporter et une manière de le poser sur le tableau. Un des principes qui régissent la restauration est la triple règle, telle que Paul Philippot l'a synthétisée vers 1970-1971 : **stabilité**, **réversibilité** et **lisibilité**.

La **stabilité** est depuis longtemps acquise : depuis toujours les artistes-restaurateurs souhaitaient que la matière de retouche, apportée à l'original lorsqu'ils la posaient, fût durable tant du point de vue de son liant que de ses pigments ; c'est pourquoi a été mise au point à Venise chez Pietro Edwards au XVIII<sup>ème</sup> siècle la retouche au vernis sur les tableaux (le liant de résine est plus stable que l'huile qui jaunit) et à Rome la cire-résine sur les fresques. A partir de 1945, on commença à préférer l'aquarelle (ou la gouache pour les fonds) dont le liant de gomme arabique est stable.

La **réversibilité** requise depuis 1945 signifie que la retouche doit pouvoir être enlevée à tout moment sans dommage pour l'original. En effet, toute restauration n'est pas neutre et porte la marque de son époque, ce qui peut apporter une trahison par rapport à l'oeuvre : on doit donc pouvoir recouvrer, dans toute son intégrité, la situation préalable à l'intervention. Une des qualités essentielles de la restauration réside en fait dans son caractère éphémère. C'est pourquoi une retouche à l'aquarelle ou au vernis convient parfaitement pour restaurer de la peinture à l'huile ou à l'oeuf : ces deux liants de restauration, la gomme arabique et les résines de vernis, sont beaucoup plus fragiles que l'oeuf et l'huile et permettent aisément la suppression de la retouche sans dommage pour l'original.

Le couple pigment-liant de la retouche ne peut être le même que le couple pigment-liant original : le liant différent (pour deux raisons : stabilité et réversibilité) induit le plus souvent un pigment différent. Ainsi une figure blanche peinte au blanc de plomb à l'huile ne peut être réintégrée au blanc de plomb : celui-ci forme à l'origine un couple stable avec l'huile, mais en revanche noircit et brunit dans un liant aqueux.

En outre, de nombreuses plages colorées aux XIX<sup>ème</sup> et XX<sup>ème</sup> siècles sont obtenues avec des pigments soit inconnus, soit peu aisément détectables et par définition non reproductibles, ou encore avec des mélanges complexes peu reproductibles ; leur réintégration est faite avec un choix précis de pigments existants et commercialisés au XX<sup>ème</sup> siècle, différents de ceux d'origine. Mais il y a un risque : deux couleurs obtenues avec des pigments de natures chimiques différentes apparaissent accordées sous une certaine lumière et désaccordées sous une autre ; ce phénomène est d'autant plus évident que nos tolérances visuelles sont plus grandes, ce qui est le cas dans les bleus. La lumière du jour, variable du matin au soir, de composition différente en proportion de longueurs d'ondes courtes et longues, met par exemple en évidence une réponse différente de deux pigments de natures différentes.

### *III-3-C Le principe de la retouche*

Le principe de la retouche a entraîné dès le début du XIX<sup>ème</sup> siècle le souhait de ne pas mélanger les couleurs sur la palette afin d'éviter des risques bien connus, comme le noircissement du rouge de cinabre par exemple : certains ont pensé devoir faire une retouche « pointillée » à la manière du travail des miniaturistes de la fin du XVIII<sup>ème</sup> siècle. Ce principe, codifié à l'époque des néo-impressionnistes, va connaître une grande fortune au XX<sup>ème</sup> siècle, d'autant plus que cette manière de déposer la couleur par points juxtaposés permet de distinguer la zone de retouche de la zone originale et ainsi de vérifier le principe moderne de « lisibilité » exprimé après 1945.

Le souhait qu'un tableau lacunaire apparaisse de loin complet, pour satisfaire à l'exigence esthétique, et de près dans sa proportion réellement existante de manière originale, pour satisfaire à l'exigence historique, a entraîné une recherche de plusieurs types de retouche « visible » : s'appuyant sur la décomposition des couleurs en trois couleurs primaires et sur la persistance des images rétiniennes, des retouches dites « visibles » ont été mises au point afin d'obtenir, par juxtaposition de couleurs (traits, points...) l'équivalence chromatique par rapport à l'original ; à côté de ces méthodes exceptionnelles la retouche traditionnelle, réalisée par superposition de tons, et dite « illusionniste » parce qu'elle fait illusion sur l'état général de l'oeuvre, est encore le procédé le plus couramment utilisé et s'impose quand les lacunes sont de faible étendue.

- Retouche par superposition

Il y a deux méthodes de superposition en vigueur :

- ⇒ *l'identité chromatique* permet d'obtenir une retouche légère, transparente et pratiquement pas reconnaissable à l'oeil nu. Le principe de continuité de structure entre l'original et la retouche consiste dans ce cas à superposer les mêmes couleurs que l'original et dans le même ordre.
- ⇒ La superposition de glacis sur des tons de fond consiste à apposer des glacis transparents, chauds et sombres, sur des tons de fond opaques, clairs et froids : dans ce sens, sombre sur clair, la retouche est considérée comme le mieux assurée, on parle dans ce cas plutôt d' *égalisation chromatique*.

- Retouche par juxtaposition

La retouche par juxtaposition dérive notamment de l'Impressionnisme où les couleurs sont obtenues par des couches juxtaposées, et plus précisément du néo-Impressionnisme qui a codifié le principe de la décomposition des couleurs en juxtaposant des points de couleurs en principe pures, l'effet visuel obtenu étant dû à la persistance des images rétinienne selon la sensibilité en général à trois couleurs chez l'être humain, de plusieurs types de cellules en cônes de nos yeux.

La retouche « visible » est parfois préconisée, au nom de la stabilité qui exclut le mélange et de la lisibilité de la retouche qui juxtapose des couleurs. Son type, soit de traits, soit de points, doit s'inspirer de la technique originale de l'oeuvre à restaurer. Ainsi le « *tratteggio* », réseau de traits parallèles, verticaux, de couleurs pures juxtaposées sur un mastic blanc, a été mis au point en Italie vers 1946 par P. et L.Mora pour réintégrer les fresques et les tableaux peints à l'oeuf ; le choix de la verticale est induit par le souhait de disposer d'un code de lecture, immédiatement décryptable à l'oeil nu par le visiteur moyen. Le « *tratteggio* », dont le choix est induit par l'oeuvre à restaurer, choisi après une réflexion rigoureuse et une analyse sensible de l'art, est exclu sur un tableau postérieur au XVI<sup>ème</sup> siècle. En outre il ne doit pas entrer en compétition avec l'original, ce qui empêche de restaurer par cette technique des visages ou des formes essentielles. C'est en revanche une très bonne manière de réaliser une teinte neutre, qui, en toute rigueur, n'existe pas mais est seulement définie comme permettant de faire passer à l'arrière-plan la lacune ainsi réintégré.

Le *pointillisme* est une méthode plus souple, car il peut évoluer depuis le pointillisme strict constitué de petits points de couleurs pures posés sur un fond blanc vers de larges points plus ou moins réguliers, utiles pour réintégrer de grandes surfaces dans des conditions économiques raisonnables.

### *III-3-D Craquelures de « couleur » et réintégration*

Des craquelures dites « de couleur » peuvent apparaître si la couche picturale présente un défaut de séchage. Elles sont appelées ainsi par opposition aux craquelures « d'âge » qui affectent toute la matière picturale, y compris les couches profondes. La matière colorée, apte à sécher vite en surface, forme une peau au contact de l'air et de la lumière puis, en séchant dans toute son épaisseur, se rétracte, fait se rompre la peau de surface et glisse sur la couche sous-jacente. Ce phénomène est habituel dans la peinture française du premier tiers du XIX<sup>ème</sup> siècle en raison de l'usage dans les ombres de couches riches en huile siccativée avec un excès de plomb. Il se produit aussi quand la sous-couche n'est pas assez poreuse ou lorsque le pigment contient des anti-siccatisifs de l'huile et qu'il est utilisé en couche épaisse, comme au XV<sup>ème</sup> siècle le lapis lazuli.

Si le phénomène est très prononcé, les craquelures sont appelées **gerçures** et perturbent la lecture de l'oeuvre par la rupture de la couche colorée finale qui laisse apparaître la sous-couche d'une autre couleur .

La restauration consiste donc à réduire cette gêne. Si la couche colorée claire a glissé sur une sous-couche sombre, la retouche par glacis, sombre sur clair, n'est pas possible ; on peut alors poser au centre de la gerçure une matière colorée identique à celle dans laquelle s'est produite la craquelure prématurée, mais en laissant de minces liserés en réserve, de part et d'autre, sur les bords de la gerçure : cette retouche à « liserés en réserve » a été mise au point au Louvre en 1987. Dans le cas où une couche sombre a glissé sur une sous-couche claire, on peut poser un glacis sombre, de la même teinte et translucide, pour éteindre l'éclat perturbateur de la sous-couche. Ces méthodes, qui laissent perceptibles la technique originale dans tous ses aléas, sont plus subtiles que le masquage pur et simple des gerçures par masticage et mise en couleurs.

### **III-4 Le mélange optique**

Il existe deux moyens d'obtenir un mélange optique des couleurs : les disques tournants et la technique pointilliste de Seurat. Nous n'allons pas traiter le premier, mais nous pencher sur la technique pointilliste.

#### *La technique picturale pointilliste*

##### **Historique**

Georges Seurat a inventé une technique picturale (pointillisme), basée sur la juxtaposition de fines touches de couleurs différentes. Deux, trois ou quatre couleurs voisines, judicieusement choisies, vont fusionner optiquement pour en créer une nouvelle: non pas au niveau de l'œil de l'observateur (rétine), ni même au niveau de la scissure calcarine, lieu de convergence des neurones de la voie visuelle mais au delà, dans des zones spécialisées du lobe occipital.

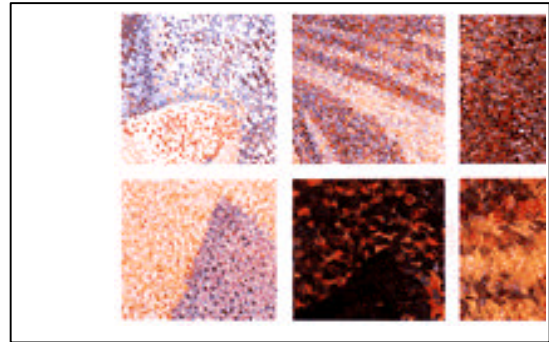
### **Critique du terme "pointillisme"**

Le terme «pointillisme» est consacré par l'usage. Il n'est pas faux, mais ne correspond qu'à un aspect de la méthode. Seurat lui-même le déplorait. En effet, un peintre peut fort bien utiliser une technique basée sur de fines touches de couleur identiques, groupées par zones.

Il en est ainsi du superbe tableau de Henry Van de Velde : plage de Blankenberghe (1888), comme le montre la comparaison photo, de loin et de près (fig. 10 et 11).



*Figure 10 : Van de Velde : Plage de Blankenberghe (vu de loin).*



*Figure 11 : Plage de Blankenberghe (vu de près, en bas et à gauche de la photo).*

Des spécialistes l'affirment : «Van de Velde applique le petit point pour lui-même et non pour diviser». Le terme de divisionnisme est préférable. Le peintre «divise» sur la toile la couleur qu'il désire représenter. Pour être tout à fait précis, il faut parler de «division - fusion optique». Pour être complet, signalons que Seurat se dénommait «divisionniste luministe». Par ailleurs, son école a été appelée «néo-impressionniste», appellation qui n'est pas fautive, mais peu précise.

### **Examen d'un tableau de Seurat**

Pour examiner un tableau de Seurat ou d'un peintre de son école, il faut se reculer suffisamment pour que soit visible, par fusion optique, la couleur voulue par le peintre. Il est bon également de se rapprocher du tableau pour connaître les couleurs «divisées». Si nous n'avons pas la chance d'examiner le tableau, un livre d'art peut nous mettre dans les mêmes conditions, sous réserve de nous présenter deux types de reproductions : celle du tableau dans son ensemble, celle d'un fragment de celui-ci, vu de près, permettant l'appréciation de la technique picturale.

### **Paternité du mélange optique**

Il est certain que Seurat n'a pas été le premier à décomposer la couleur. Eugène Delacroix et surtout les impressionnistes ont tenté de substituer le mélange optique à celui de la palette. Mais c'est à Seurat que revient le mérite de l'utilisation du mélange optique, rationnelle et systématique pour l'ensemble des couleurs de ses œuvres. La paternité de cette technique ne peut donc lui être contestée.

### **III-5 Analyse d'un pigment : exemple de la pourpre de l'ère punique en Tunisie**

#### *Différence entre colorants et pigments*

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 400 à 700 nm). Tous les composés répondant à cette définition se différencient par leur structure chimique, organique ou inorganique, ou par leur origine, naturelle ou synthétique. Cependant, la distinction faite entre les colorants et les pigments est bien plus importante puisqu'elle tient compte de l'interaction entre la matière colorante et le substrat. Les pigments ont la particularité d'être insolubles dans le milieu où ils sont appliqués, ce qui nécessite de faire appel à des produits auxiliaires, comme certains polymères dans la peinture, pour assurer la cohérence du support. En revanche, les colorants doivent présenter vis-à-vis des matériaux à teindre, tels que les textiles, le cuir, le papier, une certaine affinité qui se traduit par une montée progressive, suivie d'une fixation de la substance colorante sur le substrat.

Un ensemble de méthodes analytiques est employé pour identifier la matière colorante imprégnée dans une terre argileuse, de couleur pourpre et provenant de l'île de Zembra (Tunisie, III<sup>ème</sup> siècle avant J.C.). Ces techniques (spectroscopie d'absorption atomique, chromatographie sur couche mince) fournissent des résultats en accord avec les propriétés oxydo-réductrices et de solubilité manifestées par ce colorant. Nous allons détailler ces techniques dans les paragraphes suivants.

1\* tests de détermination de la nature du colorant organique naturelle de la terre de Zembra

la couleur pourpre de cette terre est un premier indice de la présence d'une matière tinctoriale dont l'origine pourrait correspondre à celle de pigments naturels rouge violet.

- test d'hydrolyse acide : ce test permet de distinguer les colorants à mordant (cochenille, henné...) des colorants à cuve (indigo, pourpre...). Les premiers sont extraits en milieu acide (acide chlorhydrique) à 100°C pendant 10 minutes. Ce traitement acide vient après l'extraction des colorants de la cuve. L'extrait est filtré pour éliminer la terre et les particules en suspension et le filtrat est séché sous vide. L'extrait solide est solubilisé dans un petit volume de mélange de méthanol et d'eau et cette solution est chromatographiée sur couche mince en vue de déceler l'éventuelle présence de colorants à mordant. Les résultats obtenus montrent que cette terre ne renferme pas de colorants à mordant, mais qu'il s'agit plutôt d'un colorant à cuve de type indigoïque.
- Test de colorant de cuve : ce deuxième test spécifique au colorant rouge naturel utilise le bisulfite de sodium comme réducteur en milieu alcalin : un développement d'une coloration jaune verdâtre, sous atmosphère d'azote, est observé. Ce phénomène d'oxydo-réduction caractérise les colorants de cuve et spécialement les dérivés de l'indigotine. Seulement la couleur de l'échantillon (pourpre) ne pourrait pas correspondre à l'indigo seul, qui est bleu. Ce sont plutôt des isomères dérivés de celui-ci qui donnent la note chromatique rouge violacée. Afin de préciser la composition de ce cocktail de pigments, les scientifiques du Laboratoire de Recherche des Musées de France (LRMF) ont été amenés à faire de nombreux autres tests se basant sur la solubilité sélective des différents pigments ainsi que sur les comportements spécifiques des dérivés indigoïques susceptibles de faire partie du colorant complexe étudié.

2\* tests d'identification des constituants du cocktail tinctorial de la terre Pourpre de Zembra

Le colorant punique de Zembra serait constitué de pourpre selon les tests effectués précédemment. Les scientifiques du LRMF ont décidé, pour vérifier cette hypothèse, d'isoler sélectivement les colorants indigoïques constituant les formes tinctoriales et à les identifier par chromatographie sur couche mince.

- les pigments de la pourpre

Si la terre de Zembra renfermait un colorant de type indigoïque, ce dernier serait formé d'un mélange de trois ou quatre pigments. En effet, dans la pourpre naturelle, il y a développement de plusieurs isomères de l'indigo et de leurs dérivés bromés. Des travaux ont montré la présence au plus de quatre pigments dérivés de l'indigotine.

- extraction des pigments par les solvants sélectifs et leur identification par chromatographie sur couche mince

A part l'indirubine soluble dans l'acétate d'éthyle et dans l'éther, le comportement des autres composants de ce colorant exprime celui d'un dérivé indigoïque sous forme oxydée (en effet, les autres pigments sont insolubles dans les solvants minéraux usuels –soude, acide chlorhydrique,...- et dans les solvants organiques –acétone, éther,...-). Le 6,6-dibromoindogotine, qui est le principe majeur de la pourpre, donnant sa couleur à la terre de Zembra, est difficilement soluble dans la pyridine et le tétrachloroéthane bouillants. Les tests de solubilité conduits avec l'échantillon de terre pourpre de Zembra ont permis d'extraire l'indirubine avec l'éther, l'indigotine avec le dichlorométhane, la 6,6-dibromoindigotine avec la pyridine. Ces tests peuvent représenter un premier indice appuyant l'hypothèse de la pourpre. La chromatographie sur couche mince (voir annexe) des extraits à l'éther puis au dichlorométhane a été opérée sur une plaque de silice 60F. Elle a permis d'identifier dans l'échantillon l'indirubine et l'indigotine.

Plusieurs autres analyses ont été menées sur l'échantillon, que nous ne détaillerons pas ici, et qui ont permis d'en arriver à la conclusion que l'identification du colorant et la caractérisation de son support donnent des résultats en accord avec les propriétés oxydo-réductrices, de solubilité et tinctoriales manifestées par le colorant analysé, qui est de nature indigotine bromée.

### **III-6 Etude des papiers bleus par spectrométrie Raman**

Si, de nos jours, la gamme de papiers colorés disponibles dans les papeteries recouvre une palette presque infinie de couleurs, pendant longtemps, l'éventail des couleurs proposées se limitait aux blancs, bruns, gris et... bleus. Du XV<sup>ème</sup> au début du XIX<sup>ème</sup> siècle, c'était la seule possibilité pour un papier plus « coloré » ; cela s'explique par les procédés de fabrication du papier. Autrefois, la matière première du papier était les chiffons (de lin et de chanvre en Europe). C'est donc la couleur des chiffons utilisés qui déterminait la couleur du papier obtenu, et, de toutes les couleurs de tissus de l'époque, seul le bleu était suffisamment résistant. Voilà pourquoi les chiffons étaient bleus (le seul colorant assez stable utilisé pour la teinture des tissus était l'indigo), et par conséquent les papiers colorés aussi. Un certain nombre d'artistes utilisèrent le papier bleu comme support de leurs oeuvres : il fut largement utilisé par exemple par les artistes italiens du XVI<sup>ème</sup> siècle, comme le Titien, Léonard de Vinci ou Vittore Carpaccio. Son usage se répandit au cours des siècles suivants.

Ajouter directement un colorant à la cuve ne fut pas possible jusqu'au milieu du XVII<sup>ème</sup> siècle, où l'indigo devint plus accessible et sans doute moins onéreux. A la fin du XVIII<sup>ème</sup> siècle, les papetiers avaient plus de choix que dans le passé pour produire des papiers bleus et pouvaient réaliser une gamme d'intensité plus étendue, du bleu clair traditionnel au bleu profond. Les papiers bleu clair trouvèrent une nouvelle application avec l'apparition des pastels. Une autre découverte importante au début du XVIII<sup>ème</sup> siècle fut celle du bleu de Prusse. Son faible prix de revient, sa facilité de préparation et son pouvoir tinctorial important entraînèrent sa large utilisation dans la seconde moitié du siècle par les artistes.

Le XIX<sup>ème</sup> siècle fut témoin d'innovations capitales pour les techniques comme pour les produits utilisés dans la fabrication du papier. La découverte du pigment bleu outremer synthétique et du jaune de chrome notamment aboutirent à une explosion dans les couleurs proposées. Cette augmentation spectaculaire dans les variétés de papiers ne permet pas au scientifique d'identifier les colorants utilisés par simple examen visuel. Jusqu'à présent, peu de techniques analytiques permettent d'obtenir avec certitude une identification des colorants même les plus traditionnels sans recourir à la destruction complète de l'échantillon analysé. Aussi, la technique analytique utilisée par les chercheurs du LRMF présente un considérable avantage pour celui qui se préoccupe d'en savoir plus sur cet important matériel pour l'artiste qu'est le papier bleu.

## **Analyse des papiers bleus par spectrométrie Raman**

Les chercheurs ont travaillé sur des échantillons prélevés sur les papiers étudiés, placés sur la platine du microscope et éclairés directement. Pour chaque domaine coloré observé, plusieurs impacts ont été étudiés afin de confirmer les résultats.

Des papiers dont le colorant était connu ont d'abord été étudiés, afin de compléter les spectres de référence des produits susceptibles d'avoir été utilisés (la banque de données des chercheurs comportait les spectres de l'indigo, du bleu d'outremer et du bleu de Prusse, mais pas ceux d'un pigment appelé smalt, et du colorant extrait du bois de campêche et fixé sur une fibre).

Les spectres des deux échantillons colorés avec le bleu de Prusse et le bleu d'outremer, obtenus très aisément en focalisant le faisceau incident sur les grains de couleur, sont caractéristiques de ces produits. Pour le bleu de Prusse (ferrocyanure de fer) par exemple, on observe principalement la raie intense d'élongation du groupement C=N à  $2154\text{ cm}^{-1}$ .

Ces analyses menées sur des papiers bleus de date, d'origine et de provenance différentes ont permis de mieux comprendre l'utilisation des différents colorants à travers les siècles. Elles ont permis d'établir que le colorant le plus utilisé pour bleuir des papiers est l'indigo, ajouté pur à la pâte ou provenant de chiffons. Sur huit échantillons provenant des XVIII<sup>ème</sup> et XIX<sup>ème</sup> siècles, cinq contiennent de l'indigo, seul ou en mélange ; trois sont un mélange de fibres de couleur différente dont le bleu, ce qui suggère une fabrication à partir de chiffons teints à l'indigo. Le bleu de Prusse est aussi présent dans trois papiers ; dans l'un d'eux, il est associé à l'indigo. Deux sont datés du XVIII<sup>ème</sup> siècle et montrent donc une utilisation assez rapide de ce produit. Enfin le bleu d'outremer signe un produit contemporain, en tout cas postérieur à sa fabrication industrielle en 1832 et l'abaissement spectaculaire de son prix.

## ***IV- Moyens d'investigation du dessin sous-jacent***

Pour être observée, photographiée ou analysée, une œuvre d'art est examinée dans les laboratoires au travers d'images réalisées à différentes longueurs d'ondes pour enrichir notre perception du visible et prolonger l'investigation dans l'invisible. Deux méthodes en particulier livrent des informations complémentaires et donc une perception nouvelle de l'œuvre, la réflectographie infrarouge, en traversant les couches de pigment qu'elle transforme en un voile transparent, et la radiographie qui pénètre encore plus loin, jusqu'au support du tableau.

L'avantage de ces deux méthodes est qu'elle ne nécessite ni prélèvement, ni échantillon de l'œuvre. On peut ainsi analyser le tableau sans l'abîmer, tout en conservant une grande sensibilité.

## ***V- Restauration et conservation des œuvres d'art***

### **V-1 Introduction à la conservation/restauration**

« Restauration » est le terme que l'on emploie encore pour désigner les interventions tendant à restituer une vie à une œuvre d'art. Mais, aujourd'hui, on définit cette opération par rapport à la « conservation ». Par « conservation » on entend toutes les opérations indispensables à la survie de l'œuvre : élimination des causes et des produits d'altération, renforcement, consolidation des supports, refixages des couches picturales, protections préventives. Par « restauration », on désigne les opérations complémentaires touchant à l'aspect de l'objet : réintégration des lacunes, retouches, restitutions... qui semblent servir à redonner son sens à l'objet, à améliorer son esthétique. Dans la pratique actuelle, attentive à l'état initial de l'œuvre, conservation et restauration sont des opérations axées l'une sur la recherche, l'autre sur la mise en valeur des matières originales.

Même limitée aux opérations tendant à éliminer les altérations, la conservation a toujours une incidence sur l'aspect de l'objet. Le nettoyage des sels sur une peinture murale, des dépôts minéraux et végétaux sur le verre d'un vitrail, d'un chanci (moisissure) sur une peinture de chevalet, n'est pas un opération invisible. La conservation comme la restauration des métaux exigent l'élimination des produits d'altération, et le choix que l'on fait alors entre patine agent de corrosion que l'on enlève, et patine noble, que l'on garde, est très révélateur. Inhérent à l'essence de l'œuvre d'art, le plaisir de sa contemplation modifie inévitablement la finalité de l'intervention. Le retour au chatolement des couleurs, la révélation de nouveaux rapports colorés, d'éléments perdus de la composition, outrepassent le but « pur » du conservateur prudent. La restriction volontaire des opérations à la stricte conservation ne garantit pas à elle seule le respect de l'œuvre.

Nous allons donc nous attacher dans tout ce qui va suivre à présenter les différentes techniques de conservation et de restauration des œuvres d'art, classifiées par types de supports et agrémentées d'exemples. Avant de décrire une quelconque technique de conservation ou de restauration, nous essaierons dans un premier temps de rechercher les causes et les effets des altérations qui affectent les œuvres.

### **V-2 Le papier :**

## V-2-A Dégradation du papier

L'acidité est la cause principale de la dégradation des papiers. L'hydrolyse acide de la cellulose provoque une coupure des liaisons glucosidiques et par conséquent une chute du degré de polymérisation de la molécule (mise évidence par des mesures viscosimétriques de solutions cuivriques capables de dissoudre la cellulose) et de la résistance mécanique de la fibre. Les réactions d'hydrolyse peuvent être fortement freinées par l'application de techniques de désacidification consistant à imprégner le matériau avec une solution alcaline. Les nombreuses méthodes existantes diffèrent par le type de solvants (aqueux ou alcooliques), de sels (Mg, Ca, Ba...) et par le mode opératoire (par trempage, pulvérisation ou sous pression en autoclave). La résistance du papier aux attaques acides ultérieures est fonction de la quantité d'alcalins introduite, et également de l'homogénéité et de la reproductibilité de la répartition des sels à la surface du papier. L'étude de la répartition des cations dans une même feuille (homogénéité) ou dans plusieurs feuilles traitées à des moments différents (reproductibilité) est menée par spectrométrie d'absorption atomique avec flamme.

Ce type d'étude a en particulier permis de montrer que les papiers traités par la méthode de désacidification de masse française (200 livres traités chaque jour dans l'autoclave du centre de restauration de la Bibliothèque Nationale à Sablé s/Sarthe) comportent des taux de sels de magnésium beaucoup plus élevés sur les bords qu'au centre des feuilles. Il est probable que toute méthode utilisant un liquide posera ces problèmes d'hétérogénéité en raison de la migration de la solution au moment du séchage.

Grâce à la spectrométrie d'absorption atomique, il est également possible de doser les impuretés métalliques ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$  notamment), présentes dans le papier, qui ont une action catalytique pour les processus d'hydrolyse de la cellulose.

Les réactions d'oxydation prenant naissance sur les groupes hydroxyles de la cellulose conduisent à la formation d'aldéhydes, cétones et acides carboxyliques. Ces réactions induisent un jaunissement des papiers qui peut altérer la lisibilité du document, et qui est le signe d'un état de dégradation de la molécule. Grâce à la mesure de l'indice de cuivre, dosant les groupes réducteurs de la cellulose (aldéhydes et cétones) formés au cours de l'oxydation, il est possible d'étudier les phénomènes produits au cours du vieillissement. La spectrométrie InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF) permet d'observer la variation des bandes d'absorption correspondant à ces groupes fonctionnels, de déterminer des caractères physiques comme le degré de cristallinité, et d'identifier les additifs (charges ou encollage).

Il faut également noter que l'hydrolyse et l'oxydation de la cellulose peuvent être induites par des réactions photochimiques impliquant deux phénomènes : la photolyse directe et la photosensibilisation. Dans le premier cas,

si l'énergie lumineuse absorbée par la cellulose est suffisante, la rupture des liaisons chimiques est possible. Dans le second cas interviennent des transferts d'énergie électronique intermoléculaires : une substance sensibilisatrice (agent de collage ou de blanchiment, charges comme le dioxyde de titane, lignine...) absorbe la radiation puis transmet son énergie à la cellulose.

Enfin, le papier peut être soumis aux attaques biologiques d'insectes ou de champignons. Ces derniers, en particulier, se développent aux dépens du substrat, provoquant d'une part, une détérioration de la cellulose par hydrolyse enzymatique et, d'autre part, une coloration intense et difficilement réversible par la diffusion des produits qu'ils sécrètent. La nécessité de désinfecter les documents par des procédés gazeux comme l'oxyde d'éthylène a conduit à se poser la question de l'innocuité de ces traitements pour le matériau et de sa toxicité pour les utilisateurs. C'est ainsi que la chromatographie en phase gazeuse a permis de quantifier les quantités de gaz retenues dans les différents matériaux constitutifs des documents et leur temps de désorption. Les conclusions de cette étude indiquaient notamment que le taux résiduel d'oxyde d'éthylène dans le papier tombait très rapidement au dessous de la dose maximum tolérée (5 à 10 ppm). Par contre, les films plastiques (susceptibles de recouvrir certains livres) ont un pouvoir de rétention élevé, incompatible avec la sécurité des personnels.

#### *V-2-B Mesures préventives*

La connaissance du matériau permet d'envisager des mesures préventives toujours plus simples et moins coûteuses, pour les responsables de collections, que les actions curatives. C'est ainsi que la définition des meilleures conditions de stockage, et le contrôle de l'atmosphère des locaux réduit efficacement les processus de dégradation. En ce qui concerne le papier, les meilleures conditions thermohygrométriques sont de 18°C et 50%HR. Par ailleurs, ces études ont rendu possible la détermination des caractéristiques d'un papier de durée de vie élevée. Ce papier, dit « permanent », doit contenir une réserve alcaline équivalente à 2% de carbonate de calcium, avoir un taux de lignine faible (inférieur à 5%) et être encollé en milieu neutre.

La normalisation d'un tel matériau et la prise de conscience croissante de la fragilité du support de notre héritage culturel doivent être mises à l'actif des recherches sur la conservation du papier.

### *V-2-C La désacidification :*

La première technique étudiée a été mise au point en 1977 par Richard Smith de la Société américaine Weit'o, qui a installé une station pilote aux Archives publiques d'Ottawa, opérationnelle depuis 1981. Le principe de cette désacidification est fondé sur le fait que le carbonate de méthyl magnésium déposé sur les fibres du papier réagit avec l'atmosphère pour former un mélange de sels (hydroxydes, carbonates et oxydes) qui neutralisent les acides présents dans le papier et lui confèrent une réserve alcaline.

Les documents doivent être au préalable sommairement sélectionnés puis déshydratés pour assurer une bonne pénétration du produit, et éviter que celui-ci ne précipite en laissant en surface un inesthétique dépôt blanc d'oxyde de magnésium. Ce procédé paraît très prometteur tant par sa relative facilité d'emploi que par son efficacité. Des études ont été effectuées au début des années 1980 afin de l'améliorer, d'une part en remplaçant le méthanol par de l'éthanol qui n'est pas toxique et ne risque pas de faire dégorger les tracés, d'autre part en définissant les concentrations en produits actifs et les temps d'exposition.

La seconde technique de désacidification de masse a été mise au point en 1978 par J. Williams et G. Kelly de la Bibliothèque du Congrès de Washington, puis développée par la Société américaine Akzo Chemicals. Il s'agit d'un procédé gazeux de désacidification utilisant le zinc diéthyl (DEZ). Le DEZ réagit avec les différents acides présents dans le papier, en particulier les acides sulfurique et acétique, pour les convertir en sulfates et en acétates neutres non volatils, et en libérant de l'éthane, gaz inflammable et asphyxiant. Il réagit également avec l'eau contenue dans le papier pour donner naissance à de l'éthane et à de l'oxyde de zinc. Celui-ci se dépose immédiatement sur les fibres en conférant au papier une réserve alcaline pouvant atteindre 1.5% de ZnO. Néanmoins, ce procédé de désacidification présente quelques inconvénients. Le DEZ est pyrophorique, c'est-à-dire qu'il s'enflamme spontanément au simple contact de l'air. C'est pourquoi le traitement doit obligatoirement se faire sous basse pression et sous courant d'azote. L'opération s'effectue dans un autoclave sous vide de très grande dimension, sans pré-sélection des documents, mais après les avoir déshydratés. L'installation de Texas Alkyls située à Houston, au Texas, peut traiter trois cents livres par opération, qui dure quarante-cinq à cinquante heures.

Une troisième technique consiste à désacidifier les papiers avec du butoxytriglycolate de magnésium. Ce procédé, développé actuellement par la société américaine Lithco-FMC, est assez proche de celui qui est utilisé en France à la Bibliothèque nationale. Le produit actif est un composé alcoylé, solubilisé dans du chlorofluorocarbure, qui a un double effet de neutralisation et

de renforcement du papier. Une déshydratation préalable des documents est nécessaire.

### **V-3 Le bois**

#### *V-3-A La consolidation des bois gorgés d'eau :*

Les matériaux organiques (bois, cuirs, vanneries...) issus des fouilles en milieu humide ou aquatique semblent bien conservés, mais leur structure est en fait modifiée. Un bois qui a séjourné plusieurs siècles dans l'eau est altéré par une désorganisation préférentielle de la cellulose ; les parois cellulaires sont très dégradées, même si l'eau qui les imprègne et les entoure maintient le volume et la forme de l'objet. La conservation vise donc à maintenir la pièce archéologique dans sa forme, ses dimensions et son aspect.

Pour éviter tout séchage anarchique, il convient, dès la fouille, de conditionner l'objet dans un milieu stable, aqueux, à basse température, à l'abri de la lumière. Le nettoyage, les dessins, les photos, sont effectués en laboratoire. Au même titre que la détermination de l'essence, les renseignements sur l'état de la pièce permettent de sélectionner le mode de traitement le mieux adapté. En effet, l'essence et l'emplacement du débitage de l'objet dans le bois vont influencer les réactions au traitement (fentes ou vrillages) ; de même, les taux de dureté et de dégradation du bois, la présence de sels métalliques, sont à analyser. Enfin, la méthode du traitement sera aussi fonction de la nécessité d'une restauration plus ou moins importante et des conditions de conservation ultérieure.

Les méthodes les plus couramment mises en œuvre sont l'imprégnation/irradiation gamma et la lyophilisation.

#### *V-3-B L'imprégnation/irradiation gamma :*

Cette méthode consiste à remplacer, par bains successifs, l'eau du bois par un solvant puis par une résine synthétique liquide. L'échange dure de plusieurs semaines à plusieurs mois. Enfin, la résine est durcie par irradiation gamma. Cette technique, qui fait appel à des équipements sophistiqués, donne des résultats de plus en plus satisfaisants. Elle confère aux pièces très dégradées une résistance qui en permet la manipulation tout en conservant leurs qualités esthétiques. Elle convient parfaitement aux objets comportant des parties métalliques.

Cette méthode de traitement est détaillée en annexe.

#### *V-3-C La lyophilisation :*

Dans une phase préliminaire, l'eau est partiellement remplacée par un (ou des) produits(s) qui, lors de la congélation, évite(nt) l'expansion volumique du liquide.

Les polyéthylèneglycols, solubles dans l'eau, sont retenus pour leur facilité de mise en œuvre, leur capacité d'échange, leur compatibilité avec le bois. En ajustant les poids moléculaires des polyéthylèneglycols (de 200 à 4000 pour les plus fréquemment utilisés) aux caractéristiques des bois à consolider – faibles poids moléculaires pour les bois denses – on optimise le résultat, l'agitation des bains successifs et le chauffage aidant la pénétration des produits.

La congélation est opérée de  $-25$  à  $-40^{\circ}\text{C}$  ; la sublimation s'obtient sous vide partiel ; l'eau congelée est extraite en phase vapeur.

Une imprégnation à saturation de polyéthylèneglycol est également possible, avec évaporation de l'eau résiduelle, par contrôle, par séchage.

Exemples de traitements par polyéthylèneglycols/lyophilisation :

\* sarcophage de Landevennec et son couvercle (Finistère) : 11<sup>ème</sup> siècle de dimensions (m):  $2.46*0.55*0.75$  ; fouille A, Bardel, laboratoire d'Archéologie ; Institut Armoricain, Rennes ; musée attributaire : musée départemental breton ;

\* pirogue du lac de Paladru (Isère) : 14<sup>ème</sup> siècle de dimensions (m) :  $4.17*0.70*0.45$  ; découverte en 1962 par le groupe d'activités de la MJC de Villeurbanne ; N Musée Dauphinois, Grenoble.

#### **V-4 La peinture :**

##### *V-4-A La restauration du portrait de Philippe Soupault :*

Robert Delaunay peint en 1922 le portrait du poète surréaliste Philippe Soupault. En 1978, désigné comme peinture à l'huile, le tableau est acquis par le Musée national d'Art Moderne, mais son aspect est très jauni à cause des vernis de surface.

Une restauration du tableau est décidée pour alléger ces vernis, c'est-à-dire supprimer la plus grande partie de leur épaisseur. Des solvants polaires comme l'isopropanol, normalement efficaces, ne parviennent qu'à éliminer la partie la plus externe, le reste épais et responsable du jaunissement étant inhabituellement résistant.

L'étude stratigraphique a révélé un ensemble de trois vernis ou couches translucides posées sur la matière picturale. La couche la plus récente aisément dissoute a été identifiée par l'analyse comme une polyméthacrylate de n-butyle, polymère couramment utilisé dans la formulation de vernis pour artistes. On trouve ensuite un épais encollage protéinique, qui est la cause principale de l'obscurcissement des couleurs. Enfin, une matière peu colorée est au contact de la couche picturale. Après estérification, elle a été analysée par CPG.

L'abondance d'acide phtalique et la présence d'acides gras saturés indiquent une résine glycérophtalique.

Le spectre infra-rouge comporte de nombreuses bandes communes avec celles du polystyrène, dont la présence a été confirmée par pyrolyse et CPG : le même pic de styrène monomère apparaît sur le pyrogramme de la résine et sur celui d'un polystyrène de référence. Une bande d'absorption à  $2237\text{ cm}^{-1}$  caractéristique d'un nitrile apparaît aussi sur le spectre infra-rouge. L'ensemble de ces analyses montre que la matière au contact de la couche picturale est une résine glycérophtalique modifiée au styrène et à l'acrylonitrile, matériau non recommandé pour l'usage des artistes ou restaurateurs. Sa réticulation explique les essais infructueux de dissolution, mais les raisons de sa présence n'ont pu être élucidées.

Par ailleurs, l'analyse de la matière picturale a montré que, contrairement à la description de l'inventaire, les couleurs et la préparation originales ne contiennent pas d'huile mais un liant à la colle animale.

La résine glycérophtalique insoluble s'étant avérée solidaire de la couche de colle jaunie, il n'a pas été possible d'ôter l'une sans l'autre. L'affaiblissement de la résine par gonflement avec de l'acétone est envisageable, puisque ce solvant est sans danger pour la matière picturale originale, ce qui ne serait pas le cas si le tableau était peint à l'huile. Un gel à base d'hydroxypropylcellulose contenant de l'acétone a été mis au point dans ce but. Les couches superficielles, jaunâtres, indésirables, ont pu être enlevées par grattage, après application du gel sur de petites surfaces. Après cette opération, une nouvelle couche protectrice respectant la matité originale de l'œuvre, ne jaunissant pas et aisément réversible, a été recherchée. Après essais de vieillissement accéléré, une éthylcellulose organosoluble a été choisie.

La restauration du tableau, rendue difficile par la présence d'une résine glycérophtalique, a pu bénéficier de la collaboration du laboratoire à divers stades du déroulement des travaux. Les analyses d'identification des matériaux originaux et de restaurations anciennes ont été effectuées avant et au début de l'intervention. Cet accompagnement s'est poursuivi au cours de la mise au point du procédé par l'enlèvement des couches jaunies, et enfin par la formulation d'une nouvelle protection de surface.

## **V-5 La pierre :**

### *V-5-A Les altérations de la pierre :*

L'étude des pierres en œuvre et de leur altération est excessivement complexe du fait de la grande hétérogénéité de la nature des roches, de leur mise en œuvre, de leur situation à l'extérieur du bâtiment, et des contraintes de l'environnement.

En effet, les études fondamentales engagées depuis peu par le CNRS révèlent qu'au delà de quelques grands types descriptifs d'altérations, il existe une multitude de cas particuliers qui demandent à être clairement élucidés avant de mettre au point des produits ou procédés de conservation.

Par rapport au bois ou même au vitrail, la pierre se caractérise par une extraordinaire diversité de qualité. Constituée par un assemblage de minéraux souvent poreux, ses propriétés intrinsèques varient beaucoup en fonction de la porosité (nombre de pores, dimension des pores et des canaux qui les relient...), elle-même variable en fonction de très faibles changements dans la composition ou l'agencement minéralogique.

Une fois mise en œuvre dans une construction, ses propriétés, notamment celles de transport de l'eau et de substances solubles, peuvent être modifiées par la présence du liant (mortier), ou par la juxtaposition d'une pierre de même nature, extraite d'une même carrière, mais d'un banc différent, a fortiori si elle contiguë à une pierre de nature très différente. De plus, l'exposition en plein air, la verticalité, l'orientation, l'utilisation en saillie (corniche, encorbellement), le type de climat, tout ceci place la pierre en œuvre dans une situation d'aberration géologique par rapport à la roche naturelle.

C'est-à-dire qu'il n'y a pas de situation universelle, mais une multitude de cas particuliers dans lesquels peuvent se trouver les pierres en œuvre.

Face à cela, on peut dire que la pierre va s'adapter aux conditions extérieures et tendre vers un équilibre. Deux types de réactions sont possibles selon que ses modifications superficielles aboutissent à une destruction de la structure et une perte de matière ou non. L'évolution non destructive, sur un calcaire par exemple, entraîne la formation d'un revêtement extérieur plus riche en calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) sur une épaisseur d'environ 50 micromètres : c'est le « calcin » au sens strict. La migration du carbonate de calcium s'accompagne souvent de celle d'oxydes et d'hydroxydes de fer, ce qui donne par exemple une coloration ocre au calcaire parisien ou au grès de la cathédrale de Strasbourg.

L'évolution destructive, c'est-à-dire l'altération, peut se faire selon un processus physique, chimique ou biologique. Il s'agit là du processus que l'on considère comme étant prédominant, différents désordres pouvant être

étroitement associés. Les processus physiques sont le gel (la gélifraction est fonction notamment du diamètre des capillaires), mais aussi du ravinement dû au lessivage des eaux de pluie, et à la dilatation hydrique et thermique. Sur ces deux derniers points, les mécanismes sont très peu connus, et de nombreuses études sont encore nécessaires.

Les processus chimiques englobent la dissolution, l'encroûtement, l'alvéolisation et la formation de plaques. Ces trois derniers désordres, liés au bilan hydrique de la pierre, résultent de la forme et de l'emplacement des sels par rapport à la surface de la roche.

Soit, par exemple, une roche caractérisée par des remontées capillaires provenant du sol. Si la quantité d'eau (solution) évaporée est supérieure à celle amenée par capillarité, il y a précipitation des sels. Selon que cette évaporation ait lieu de manière homogène en surface, ou en profondeur (jusqu'à 2cm), on parle d'encroûtement ou de débit en plaques. Si la roche est hétérogène, il se produit une évaporation différentielle qui donne lieu à une alvéolisation.

Ces processus sont en partie expliqués. Ainsi, l'encroûtement se développe dans des zones humides non lessivées : le gypse ( $\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ ) agglomère les poussières et les suies qui se déposent à la surface et l'encroûtement, et prend alors une couleur noirâtre. L'encroûtement peut atteindre une épaisseur de plusieurs centimètres et la pierre sous-jacente devient souvent pulvérulente. Par contre, les plaques se forment dans des zones humides lessivées et les alvéoles dans des zones abritées des lessivages.

Enfin, il faut citer les altérations de type biologique (bactéries des cycles de la sulfatation et de la nitrification, champignons, lichens, mousses, déjections d'oiseaux...) qui favorisent le maintien de l'humidité et peuvent sécréter des acides.

#### *V-5-B La restauration de Notre-Dame-la-Grande de Poitiers :*

Les méthodes analytiques sont dans tous les cas adaptées aux problèmes spécifiques d'un édifice. Dans le cas de l'église Notre-Dame-la-Grande, à Poitiers, de graves altérations, liées à des remontées capillaires, affectent toutes les parties basses de la façade ouest. Une première phase d'investigation avait montré que de la halite ( $\text{NaCl}$ ), du gypse ( $\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ ) et dans une moindre mesure du nitrate de sodium sont présents dans ces altérations.

Mais pour prévoir d'éventuels dessalements ou remplacements de pierres, l'architecte avait besoin de savoir jusqu'où les sels étaient présents en hauteur et jusqu'à quelle profondeur ils pénétraient dans la pierre. Pour répondre à ces questions, des prélèvements séquentiels sur une zone test de la façade furent effectués en surface et à quelques centimètres de profondeur.

Une simple analyse quantitative des anions  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  et  $\text{NO}_3^-$  solubles dans l'eau fut faite par spectrométrie. Les résultats montrent clairement que les sulfates

sont concentrés très près de la surface de la pierre (moins de 1cm de pénétration) alors que nitrates et chlorures imprègnent profondément les pierres jusqu'à environ 6 à 7 mètres de hauteur. Par ailleurs, les sulfates ne présentent aucun gradient de teneur, alors que nitrates et chlorures montrent une augmentation de teneurs jusque dans la zone des altérations maximales, puis décroissent pour revenir à des taux très faibles au dessus. D'autre part, les sulfates sont absents à l'intérieur de l'église, sur le revers de la façade, alors que nitrates et chlorures abondent de bas en haut, analogue à celui de l'extérieur de la façade.

Ces données montrent bien que les sulfates ne peuvent provenir que de l'atmosphère polluée (pluies, gaz) : ils s'accumulent sous forme de gypse dans les zones protégées du lessivage par les eaux de pluie, piégeant généralement des suies et autres poussières qui confèrent à leurs accumulations une teinte noirâtre. Nitrates et chlorures proviennent du sol et sont probablement issus d'une pollution anthropique : une saunerie, c'est-à-dire une boutique où l'on vend du sel, était implantée jadis contre la première travée sud de l'église.

Une conséquence immédiate de ces investigations est que certaines pierres devront probablement être extraites pour être dessalées, car de simples applications de compresses ne parviendront pas à en extraire les chlorures et nitrates présents à cœur.

## **V-6 Les vitraux :**

Aujourd'hui les vitraux de l'art médiéval sont souvent très altérées, soit par décohéson du réseau de plomb (le réseau de plomb est l'ensemble de fines tiges de plomb dotées de rainures dans lesquelles s'insère le morceau de verre) , soit par le départ de la grisaille (la grisaille est une peinture, noire ou brun foncé, résultant de l'application à la surface intérieure de verre au plomb pulvérisé, d'un mélange d'oxydes colorants (cuivre ou fer), et d'un liant tel qu'un mélange de vinaigre et de gomme arabique extraite de l'acacia. Le verre est cuit à environ 600°C, température à laquelle la peinture déposée en surface fusionne avec le verre ramolli. Parfois, on renforce les nuances de la grisaille en peignant aussi la surface extérieure du verre), cette peinture à base d'oxydes colorants incorporés au vitrail, soit encore par la corrosion proprement dite.

Le mécanisme global de l'altération est aujourd'hui bien connu. Le verre médiéval français caractérisé par de fortes teneurs en potassium est très vulnérable aux agressions atmosphériques. L'eau (pluie, rosée) et l'anhydride sulfureux (SO<sub>2</sub>) sont les principaux responsables des dégradations des vitraux anciens et les produits de corrosion identifiés (par diffraction de rayons X) sont essentiellement des sulfates. Suivant la teneur en potassium, on observe soit uniquement la formation de gypse CaSO<sub>4</sub>, 2H<sub>2</sub>O (teneur en K<sub>2</sub>O < 15% en poids),

soit l'apparition d'un autre sulfate, la syngénite  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  lorsque les teneurs en  $\text{K}_2\text{O}$  sont supérieures.

La corrosion débute toujours par des points d'attaque isolés (piqûres) observables au microscope électronique à balayage, et qui évoluent en cratères ou en fissures profonds de 100-150 micromètres (l'épaisseur d'un vitrail varie, selon l'époque de fabrication, de 2 à 8mm).

Les facteurs secondaires intervenant dans la dégradation sont essentiellement la température et la durée de cuisson du verre, les agents biologiques (bactéries, lichens, mousses) qui favorisent le maintien de l'humidité et peuvent être à l'origine de sécrétions acides, ainsi que les restaurations abusives effectuées notamment au 19<sup>ème</sup> siècle.

En matière de restauration, les problèmes de base sont le nettoyage, la protection des verres contre les agents atmosphériques, la consolidation des grisailles altérées et la restauration du réseau de plomb et des verres brisés. Ce dernier problème est traité par les maîtres verriers. Les pièces de verre brisées, autrefois restaurées par le traditionnel « plomb de casse », sont aujourd'hui rejointées bord à bord au moyen d'une colle silicone.

En ce qui concerne le nettoyage, les procédés chimiques ont été préférés aux procédés mécaniques (brosses, jets de microbilles de verre, polissages) trop abrasifs, ainsi qu'aux ultrasons, générateurs de fissures et dangereux quand la grisaille n'est pas en parfait état.

Le Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques (LRMH) a mis au point la technique de nettoyage des vitraux par solution aqueuse d'EDTA (acide éthylène diamine tétra-acétique + bicarbonate d'ammonium), agent complexant des sels de calcium. Les premières applications ont eu lieu sur les verrières du 13<sup>ème</sup> siècle de la cathédrale de Chartres en 1975.

La consolidation et le refixage de la peinture de grisaille est basé sur l'emploi d'une résine synthétique (résine + durcisseur) ayant subi des tests de vieillissement artificiel et s'avérant résistante à l'action des ultraviolets, de la chaleur, du froid, de l'anhydride sulfureux et de l'humidité.

Une fois la couche d'altération éliminée, un des procédés de protection consiste à doubler le vitrail ancien par un vitrage de verre blanc, l'espace entre les deux (2 à 8cm) étant ventilé soit de l'intérieur, soit de l'extérieur. Des études microclimatiques sont actuellement en cours sur ce point.

Les autres procédés de protection reposent sur le dépôt à la surface du vitrail de films transparents. Le LRMH utilise la même résine que pour la consolidation de la grisaille puisque ses propriétés chimiques, optiques, d'adhérence et de vieillissement sont satisfaisantes. Ce procédé est réversible.

Les équipes du CNRS ont entrepris des essais de protection par dépôts de films transparents (couche mince) à base soit de silice ( $\text{SiO}_2$ ), soit d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), soit de Pyrex, suivant la technique de la pulvérisation cathodique radiofréquence (La pulvérisation cathodique, obtenue dans une enceinte à

décharge électrique sous faible pression de gaz, consiste à bombarder avec des ions issus de ce gaz une cible, de laquelle sont éjectés des atomes qui se déposent sur le verre. Pour pouvoir pulvériser des matériaux isolants comme la silice, on emploie une tension radiofréquence.).

Les résultats des essais de résistance à l'abrasion et à la corrosion chimique accélérée indiquent que la silice assure une bonne protection du verre et possède une excellente adhérence au support. Cependant il pose un problème de réversibilité sur lequel des recherches sont actuellement entreprises.

## ***VI- La reconstitution 3D à l'aide d'éléments partiels ou complets.***

L'analyse d'œuvres d'art s'accompagne de plus en plus d'une production de documents intermédiaires de substitution qui décrivent, éclairent les caractéristiques ou livrent une analyse particulière, ces documents étant la restitution grandeur nature de ces œuvres d'art ou même maintenant une restitution virtuelle qui permet une analyse sous toutes ses coutures sur un ordinateur de l'œuvre en question sans la détériorer.

Ainsi ce type d'outil analytique - la reconstitution 3D- concerne aussi bien la restitution de lieux comme des grottes ou des monuments par l'informatique pour offrir une base de travail virtuelle aux chercheurs que la reconstitution de squelettes, de tableaux ou de sculptures qui ont été en partie détériorés au cours du temps toujours pour permettre aux chercheurs de mieux visualiser soit virtuellement soit matériellement l'objet tel qu'il devait ou doit être.

Nous verrons donc dans le détail un exemple d'utilisation de techniques plus classiques comme le dessin pour reconstituer à partir d'éléments partiels une œuvre d'art puis deux exemples de restitution grâce à l'outil informatique, un à l'aide d'éléments partiels (Pierres de Talatat), et un à l'aide d'éléments complets (grottes préhistoriques).

Commençons donc par relater l'histoire du Char Antique de la ville de Saintes

*Restauration du char antique de Saintes.*



Durant l'été 1990, fut découverte à Saintes une grande fosse contenant les restes incinérés d'un grand char de transport à quatre roues, d'un type encore inconnu. Le véhicule avait été sacrifié et était accompagné d'offrandes de viande, de céréales et de fruits. Il n'en reste guère aujourd'hui que les vestiges métalliques (fer et bronze), la caisse en bois et les placages d'ivoire gravé étant presque totalement calcinés. Parfois déformés intentionnellement – les bandages des roues avaient été tordus, à chaud, en forme d'épingles à cheveux avant d'être rangés au fond de la fosse – ce sont plus de 3500 fragments métalliques qu'il a fallu restaurer individuellement, puis tenter de situer les uns par rapport aux autres afin de proposer une reconstitution du char.

La restauration des fers archéologiques est une technique récente. Leur déchloruration est opérée par des bains de successifs de sulfite alcalin chauffés à 50°C puis refroidis par cycles pendant 6 à 10 mois, avant qu'un décapage mécanique sous microscope binoculaire ne permette de retrouver l'épiderme, c'est-à-dire la surface d'origine. Deux ans de travail ont été nécessaires à deux restaurateurs avant qu'il put être envisagé de reconstituer le véhicule sur le papier, puis de proposer la construction d'un fac-similé en bois, fer et bronze d'un véhicule antique aujourd'hui inconnu. C'est ce fac-similé que vous pouvez observer sur la photo qui illustre ce chapitre.

Après ce rapide exemple de reconstitution matérielle classique d'une œuvre d'art, étudions maintenant l'exemple du puzzle des Pierres de Talatat et leur reconstitution virtuelle

*Le Puzzle des Pierres de Talatat ou les restitutions virtuelles.*

(d'après R.VERGNIEUX (CNRS), responsable du Service Informatique de Recherche Archéologique de l'Université Montaigne de Bordeaux et Yannick Brocart membre de son équipe de travail).

Comme nous l'avons rappelé en introduction, une analyse des œuvres d'art peut passer par une analyse d'images. L'égyptologie n'échappe pas à cette règle d'autant que l'image était un mode d'expression omniprésent dans le monde antique.

Pour reconstituer et interpréter au mieux ces œuvres, nous allons montrer que l'utilisation de l'informatique est devenue préférable aux techniques classiques.

Ainsi, l'interprétation s'appuie, dans ces disciplines, sur des documents le plus souvent fragmentaires. Un premier travail consiste donc à établir, à stabiliser et à compléter les images qu'ils livrent.

*Les Talatat d'Akhénaton.*

A la fin de la XVIII<sup>e</sup> dynastie, vivait le pharaon Aménophis IV, plus connu du grand public sous le nom d'Akhénaton. Epoux de Nefertiti, il donna une impulsion nouvelle à la religion égyptienne. Les transformations sont connues aux travers de documents datés de la fin du règne. Tous les spécialistes s'accordent cependant pour situer ces modifications au début du règne d'Aménophis IV.

Plus de quatre vingt mille documents archéologiques (appelés Talatat), proviennent d'un ensemble architectural cohérent dédié à Aton et construit dans les premières années de ce règne. Ces pierres ont été retrouvées dans les fondations d'édifices postérieurs où ils avaient été réemployés comme simple matériaux de construction.

La principale difficulté pour le traitement de ces données réside ici dans le grand nombre de documents à manipuler ce qui équivaut à reconstituer d'immenses puzzles archéologiques dont on ne connaît ni le nombre, ni les

modèles, ni le pourcentage des pierres manquantes. De plus, les techniques anciennes de mise en œuvre de ces matériaux interdisaient la pose bord à bord, les pierres étaient jointoyées entre elles par du plâtre. Les pièces du puzzle sont donc "flottantes" et à la différence des jeux pour enfants, ne présentent pas d'éléments de comparaison qui puissent valider les rapprochements.

Après avoir regroupé un certain nombre de pierres, il faut alors proposer une "image" des pierres reassemblées. Pour ce faire plusieurs techniques sont possibles.

*L'image brute des pierres placées les unes à côté des autres.*

La première solution consiste à réaliser physiquement le puzzle. Pour cela on utilise les tirages sur papier des fragments que l'on veut assembler, puis après les avoir collés en place, les uns à côté des autres, on photographie la planche obtenue.

La seule interprétation qui intervient à ce stade est le choix des positions relatives des pierres les unes par rapport aux autres. La lisibilité iconographique du décor reste cependant difficile car, d'une part il y a un espace vierge entre les pierres qui crée une rupture visuelle et d'autre part, les tirages photographiques individuels des pierres soit n'ont pas une valeur de gris constante, soit n'ont pas le même état de conservation, ce qui crée un déséquilibre de teinte nuisant à la bonne lisibilité.

Ce dernier inconvénient peut être compensé par un traitement informatique des images : numérisation des photographies des pierres avec équilibrage des contrastes et des niveaux de gris redonnant une unité au document. Cela ne règle cependant toujours pas la difficulté de lecture due à la discontinuité du relief.

*Le dessin aux traits.*

Pour établir une meilleure lisibilité du décor retrouvé, la publication des assemblages photographiques est le plus souvent complétée par le dessin aux traits permettant à l'auteur de préciser ce qui, en fin de compte, l'a décidé à rapprocher ces pierres. Le décor se trouve prolongé aux endroits disparus. Ce complément graphique est déjà une interprétation du document.

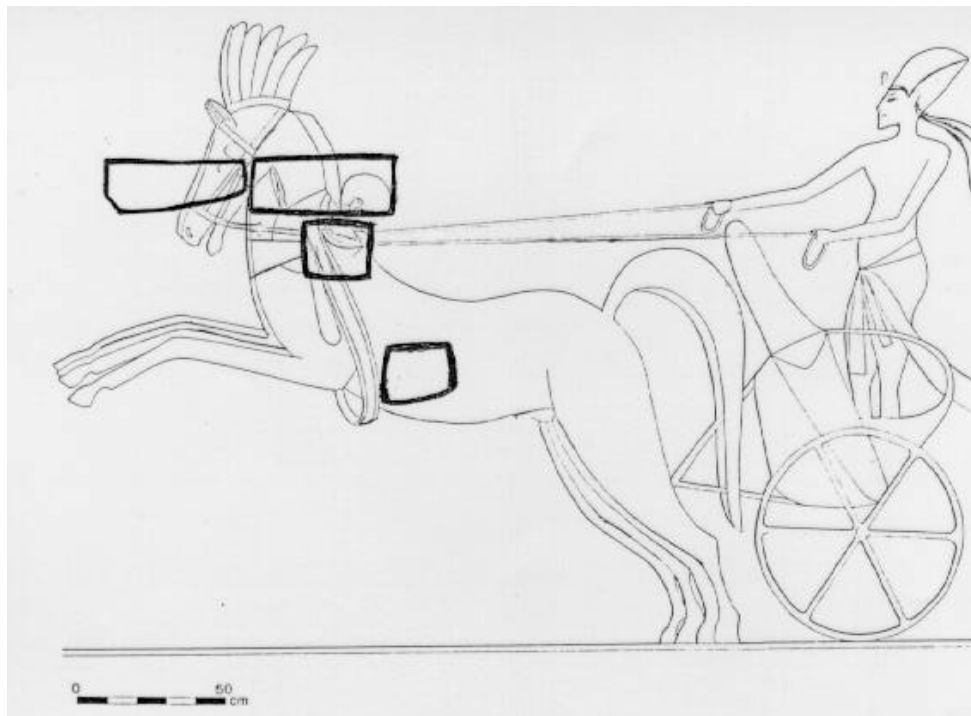
Ces ajouts facilitent le décodage visuel, mais ils laissent la porte ouverte à la production de documents erronés si la pertinence des raccords n'est pas validée avec une extrême rigueur. Ainsi certaines publications utilisant abondamment cette technique mais sans y porter l'attention scientifique minimum requise, a

généralisé toute une série de scènes où les ajouts vont bien au-delà de simples restitutions graphiques.

Le plus souvent, la photographie des pierres en place est publiée accompagnée d'un dessin au trait de la scène restituée.

Les commentaires accompagnant les planches portent sur l'interprétation de ce qui est figuré, mais jamais sur la pertinence de la restitution proposée. Ce qui pose un problème méthodologique indéniable.

Des restitutions sont parfois extrêmes comme celle proposée sur la figure ci-après[1].



La scène est censée figurer Aménophis IV conduisant un char. La représentation du roi laisse perplexe car aucune pierre n'atteste de sa présence. Les quatre pierres utilisées proviennent chacune de la représentation d'un cheval. Pour le mieux, en acceptant qu'elles soient bien issues d'une seule et unique scène (ce qui reste à démontrer), nous pouvons admettre qu'un char est certainement attelé à ce cheval, et ceci grâce au type d'arnachement visible sur l'encolure. Mais il est impossible d'argumenter ni sur le type du char, ni sur la présence ou non du roi et encore bien moins de la façon dont il est vêtu!

En fait cette scène propose 7,5 m<sup>2</sup> de paroi antique restituée alors que le dessinateur ne disposait au départ que de 0,375 m<sup>2</sup> de surface connue !

*Les restitutions virtuelles.*

Confronté à ce problème de restitution lors de recherches portant également sur les Talatat d'Aménophis IV, les chercheurs de l'équipe de R. Vergnien ont opté pour une solution s'attachant à introduire le minimum d'interprétation dans les restitutions, quitte à proposer parallèlement des hypothèses plus avancées mais en distinguant toujours le plus clairement ce qui est restitué à partir de traces visibles de ce qui n'est que pure conjecture.

Tout élément figuré doit au moins avoir une trace (même fugace) sur l'un des documents utilisés. Ces chercheurs ont développé lors de ces recherches la notion d'UNICO (unité de connaissance) [4]. Il s'agit d'une méthode d'identification et de découpage des éléments iconographiques qui constituent une scène et d'établir une liste sur laquelle il est possible d'opérer des traitements informatisés. En se basant sur cette approche informatique, il est alors possible par le dessin de ne restituer que les UNICOS qui ont été véritablement identifiés. Ces précautions permettent de ne pas mélanger l'interprétation visuelle d'un document et la proposition d'hypothèses de restitution.

Les nouveaux outils informatiques autorisent maintenant à restituer les documents avec une qualité photographique, grâce à l'utilisation des images numériques. Après avoir validé les rapprochements entre les pierres, deux images des nouveaux assemblages sont données. L'une est faite avec les photographies des blocs, traitées électroniquement pour homogénéiser les valeurs de gris et rendre l'image visuellement plus "digeste". L'autre est faite en collaboration avec un infographiste [2] (voir chapitre suivant). Les vides entre les pierres sont comblés en "image virtuelle" créant une "photographie" du relief comme s'il était devant nous. Cette méthode spectaculaire quant aux résultats est encore très lourde à mettre en œuvre, cependant elle ouvre une voie fondamentale dans le mode de présentation des données archéologiques. Elle minimise les risques d'interprétation hasardeuse car la création de telles images est identique à ce que l'on obtiendrait en plaçant physiquement les pierres les unes à côté des autres.

Enfin, l'image obtenue, que l'on peut estimer dans ce cas plus juste scientifiquement qu'un dessin, est également plus largement diffusable. Une telle image peut être lue et comprise par tout individu, quel que soit son degré de connaissance sur le domaine concerné. Elle sert autant pour la communication

que pour la diffusion scientifique, et la qualité esthétique du document permet de restituer au mieux l'original.

### *Présentation du travail de restitution virtuelle.*

Il s'agit ici de présenter la manière dont on utilise les outils informatiques pour la restitution virtuelle de parois antiques, dans le cadre des recherches archéologiques concernant le gigantesque puzzle des Talatat de Karnak.

La méthode de travail décrite ici, bien que répondant avec précision à des demandes très particulières, peut être adaptée à de nombreux autres types de travaux. Celle-ci a été mise au point progressivement, empiriquement, par essais successifs et remises en cause, jusqu'à arriver à une forte adéquation à nos besoins.

Cette technique de restitution visuelle se décompose en quatre phases distinctes :

- la numérisation des documents permettant de faire des images photographiques des fichiers informatique,
- l'homogénéisation des documents visant à créer leur unité plastique,
- l'assemblage des Talatat, c'est-à-dire le montage sur une même image des différentes pierres,
- La restauration des fragments.

#### 1) Numérisation des documents.

Le scanner effectue une exploration optique de l'image à l'aide d'un rayon lumineux qu'il réfléchit sur elle. L'image est analysée en points successifs prélevés à sa surface (échantillonnage). Ceux-ci sont repérés par une adresse (coordonnées x et y) sur l'image initiale. A chacun de ses points est associé un signal exprimant une grandeur physique (sa couleur) en valeur numérique[3].

La qualité de restitution de l'image originale dépend directement du nombre de points prélevés. Dans l'absolu, une qualité maximale s'atteindrait par le prélèvement de points plus fins que ceux discernables par nos organes visuels (d'un diamètre inférieur à la minute d'angle). Mais dans la pratique, l'échantillon contiendra moins de points que l'image source.

On travaille ici avec des photographies scannées avec une résolution de 300 points par pouce[4] (carré).

La fidélité de l'image numérisée dépend aussi de la subtilité du rendu des couleurs. Les couleurs sont exprimées par un ensemble de trois valeurs, celles de leur trois composantes de base, les couleurs élémentaires, rouge, vert et bleu (codage RVB). Chacune de ces trois couleurs peut prendre 256 valeurs[5] ; on peut donc obtenir 16,7 millions de teintes différentes[6] par leur combinaison.

L'importance du nombre de niveaux de chaque composantes conditionne la qualité du lissage des couleurs ; notre œil étant particulièrement sensible aux différences d'intensité chromatique ( **voir aussi le chapitre du dossier consacré à l'analyse des couleurs**).

2) Homogénéisation des documents.

Les nombreuses photographies à partir desquelles on travaille présentent d'importantes différences.

Les raisons en sont multiples :

- en premier lieu la diversité des types de pellicule utilisées - du à l'étalement dans le temps du travail de photographie des Talatat,

- différence d'éclairage lors des prises de vue modifiant la qualité de la lumière[7] et ses directions,

- l'irrégularité de l'échelle des Talatat, c'est-à-dire la distance les séparant de l'objectif,

- enfin la multiplicité des points de vue ne présentant que très rarement les Talatat parfaitement de face.

C'est pourquoi dans un premier temps il est nécessaire d'homogénéiser l'ensemble de ces documents [8].

D'abord modifier la coloration globale des images afin de les faire correspondre à celle d'un document étalon - choisi pour sa justesse - en ajustant les proportions de couleur élémentaires pour la totalité des points des images[9].

Puis corriger l'échelle des Talatat en jouant sur leur taille (par réduction et agrandissement) et leur perspective en les déformant pour en obtenir une vue frontale.

### 3) Assemblage des Talatat.

On isole d'abord les Talatat de leur fond en les cernant et en sélectionnant la zone ainsi délimitée de l'image. La sélection est ensuite stockée momentanément dans un fichier temporaire[10]. Enfin, les Talatat sont recopiées du presse papier vers l'image finale. Chacune d'elles est placée à l'endroit lui convenant, c'est-à-dire la place qui lui revient dans le puzzle à reconstituer.

Quelques petits réglages sont souvent nécessaires :

- ajustement de la taille des Talatat (scaling),
- rotations des blocs pour adapter leur orientation au reste de l'image.

### 4) Restauration des fragments.

Selon la procédure de travail que l'on s'est imposée, la restauration proprement dite se décompose en trois étapes principales :

- réparer des blocs endommagés,
- compléter des zones vides de l'image,
- dessiner des parties manquantes.

#### ***Remplissage des zones vides.***

Cette opération consiste à compléter les espaces compris entre chacune des pierres par un remplissage à l'aide de matière vierge, c'est-à-dire d'une matière ayant l'apparence du support [11] dans lequel furent taillées les Talatat lors de leur traitement en bas-relief. Cette étape est nécessaire :

- car les fragments n'étaient pas posés bord contre bord mais liés par un joint de plâtre aujourd'hui disparu, laissant les Talatat flottantes, séparées par des espaces vides,

- mais aussi parce que de nombreuses pièces du puzzle sont manquantes.

### ***Réparation des blocs endommagés.***

(voir aussi le chapitre consacré à la restauration d'œuvres d'art).

Il s'agit ici de faire disparaître les détériorations visibles qu'ont pu subir les blocs de pierre reassemblés au fil des temps.

Cet exercice est facilité par l'utilisation d'un outil plastique particulier à l'infographie, le tampon. Son originalité réside dans le fait qu'il s'agit en quelque sorte d'un pinceau utilisant comme médium un morceau d'image sélectionné au préalable. Grâce à lui, on masque brèches, failles et fissures par ajout de pierre neuve comme on l'aurait fait avec de la peinture, redonnant ainsi aux fragments un aspect neuf, proche de celui qu'ils eurent à l'époque où ils ornaient les murs de Karnak.

### ***Dessin des parties manquantes.***

L'étape terminale de ce travail consiste à dessiner des parties de l'image encore manquantes.

Cette opération s'effectue grâce aux nombreux outils finement paramétrables mis à notre disposition par les logiciels de retouche d'image :

- des pinceaux,
- des crayons,
- des brosses,
- des aéroglyphes,
- des tampons et une batterie d'effets destinés aux zones sélectionnées.

Le but est de compléter les personnages et le décor qui les accueille. Pour cela, il est nécessaire d'être guidé avec précision afin que l'image ainsi constituée soit de la plus grande rigueur scientifique possible :

- par des connaissances archéologiques partagées par les membres du groupe de travail (en l'occurrence celui de R.Vergnieux),

- par l'observation de nombreux documents photographiques de Talatat provenant de registres analogues à celui sur lequel on travaille - Talatat contemporaines et certainement fruit du travail des mêmes artisans,

- Par la réflexion sur la progression de l'image, qui amène à remettre en cause ou au contraire à valider l'orientation de la procédure de restitution [12]. En effet, la vision du résultat du travail permet de juger avec beaucoup de pertinence de la justesse du fac-similé, voyant ainsi concrètement l'image des pierres rassemblées. Ainsi apparaissent d'importantes incohérences ayant échappé aux réflexions préparatoires. De même, on peut découvrir par cette observation visuelle de nouvelles orientations à suivre, amenant à revoir l'idée même d'une partie de la restitution.

La principale difficulté de la restitution par le dessin est de rendre avec réalisme et subtilité l'impression de relief caractérisant les Talatat. La solution est de jouer avec les effets d'ombre et de lumière - plus simplement de clair et de foncé - pour créer le sentiment de volume, en respectant la direction principale de l'éclairage de l'image. Il est d'ailleurs souvent nécessaire d'effacer puis de redessiner les ombres (portées ou non) de certaines Talatat ne respectant pas cette fameuse unité visuelle.

Ce principe est utilisé à la fois pour la réalisation des personnages et pour celle des textes hiéroglyphiques - devant être complétés également.

A tout moment, ce travail peut être remis en question, et la décision prise de repartir soit dans une direction nouvelle, soit de revenir en arrière. L'outil informatique est pour cela très précieux, car il permet sans contraintes les repentirs et les hypothèses multiples.

- d'abord parce que des fonctions spécifiques aux logiciels utilisés ont pour rôle de permettre l'annulation - répétée - d'un certain nombre d'opérations de traitement de l'image,

- ensuite parce qu'on procède régulièrement à des sauvegardes des images aux différentes étapes de leur réalisation.

Il s'agit bien sûr du principal intérêt de cette méthode de travail.

Lorsque l'on agit directement sur les documents archéologiques, comme dans les restitutions classiques, on entraîne des modifications irréversibles qui

sont évitées avec cette méthode de restitution basée sur la virtualité, c'est-à-dire sur la génération d'images-simulacres.

A la différence des fac-similé traditionnels, on obtient un résultat beaucoup plus réaliste puisque de qualité photographique. L'image que l'on propose possède en cela énormément plus d'impact, notamment auprès du grand public, sensible à cette qualité de lisibilité.

Cependant, on doit veiller à ne pas leurrer les gens quant à la nature des documents qu'on leur propose : comme les parties restaurées sont invisibles pour le spectateur non averti, nous présentons conjointement les photographies originales et les fac-similé pour en permettre la distinction.



Photographies originales



Fac-similé

### *Notes*

- [1] Redford, Akhenaten Temple Project I (Warminster, 1976) et II (Toronto, 1988).
- [2] Y.Brocart, Quelques exemples de restitutions virtuelles, dans Informatique et Égyptologie n°ree10 (Bordeaux à paraître).
- [3]. Qui sont des combinaisons binaires (0 et 1). Il s'agit d'un code pensé par les laboratoires Bell des 1950 appelé langage machine.
- [4] 300 PPP ou Dots Per Inch (DPI).
- [5] Codage sur 8 BITS = 2 puissance 8 niveaux.
- [6] Codage sur 24 BITS = 2 puissance 8\*3 niveaux (16777216).
- [7] Intensités et valeurs chromatiques.

[8] A l'aide d'un logiciel de retouche photographique, en l'occurrence @Adobe Photoshop 2.5.

[9] Grâce à un système de curseurs et de potentiomètres virtuels.

[10] Nommé métaphoriquement presse papier, dont une des particularités est d'être accessible par l'ensemble des logiciels utilisables.

[11] En l'occurrence de la pierre granitique.

[12]. Tant au niveau méthode que résultat.

Enfin pour souligner encore plus les avantages d'une reconstitution virtuelle d'œuvres d'art et décrire des techniques du même type que celle qui vient d'être détaillée, nous allons traiter un autre exemple, celui des grottes préhistoriques.

### *Le relevé des grottes et de leur décor, leur restitution par l'informatique*

(basé sur un article paru dans "Conservation des grottes ornées", ouvrage collectif dirigé par Jacques Brunet et Jean Vouvé, CNRS Editions, Paris, 1996. Texte et illustrations publiés avec l'aimable autorisation de CNRS Editions.).

La nécessité de produire des documents intermédiaires de substitution se révèle encore plus impérative pour l'étude des peintures pariétales des grottes préhistoriques puisque à des exigences scientifiques s'ajoutent des exigences de préservation qui vont limiter la durée des études in situ ou en interdisant totalement la visite aux non-spécialistes. Le cas le plus paradoxal étant la grotte sous-marine Cosquer dont l'accès est de fait interdit aux préhistoriens non-plongeurs, qui doivent se satisfaire de documents de substitution, photographies et films, dessins et relevés pour analyser ces œuvres d'art laissées par nos lointains ancêtres.

Pourtant le relevé des grottes et des œuvres pariétales pose depuis toujours de grandes difficultés qui proviennent essentiellement de la complexité des formes naturelles, du manque des références géométriques habituelles, et de la nécessité de lier dans un seul relevé le sol, les parois et le plafond. L'exigence, parfois nécessaire, d'adopter le même ordre de précision pour relever les structures géologiques et les traces anthropiques ajoute encore à la complication des méthodes à mettre en œuvre.

Nous allons donc esquisser une méthodologie pour ces relevés et tout d'abord distinguer les relevés de la cavité elle-même, relevés généraux, des relevés de détail des traces anthropiques, nécessairement traités à plus grande échelle.

### **Les techniques traditionnelles de relevé.**

Jusqu'à ces dernières années, les méthodes de relevés généraux s'avéraient toujours aléatoires faute d'outils adéquats. S'inspirant au mieux des règles de la topographie souterraine, les orientations s'effectuaient au théodolite ou à la boussole, le double décamètre livrait les mesures de longueur quand celles-ci n'étaient pas estimées ou déduites d'un nombre de pas. La représentation dessinée devait interpoler entre quelques mesures de précisions valables et ne livrait donc qu'une image approximative des parois.

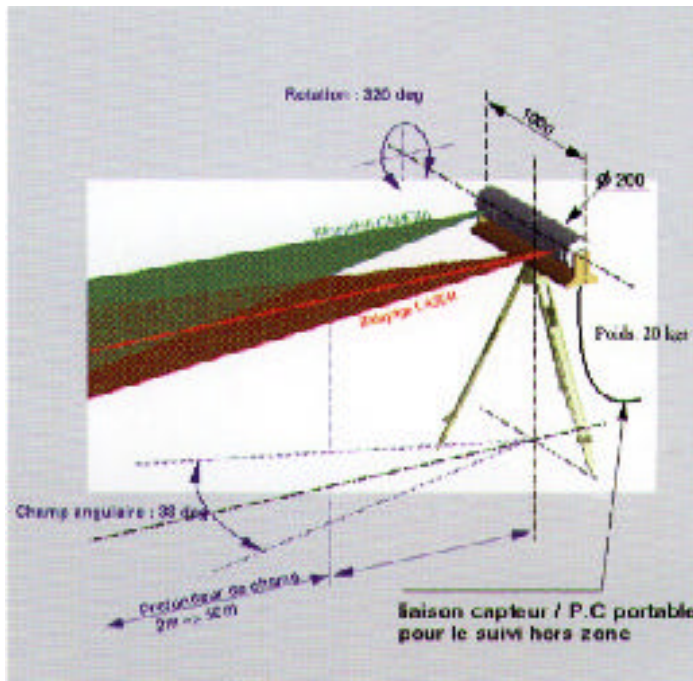
Apparemment mieux traités, les relevés des traces anthropiques sur les parois s'effectuaient soit par simple enregistrement photographique, soit par calquage ; mais dans les deux cas les références de l'espace (verticalité, horizontalité, orientation) étaient aléatoires, le plan de projection, inexistant. L'image livrait pour la photo une perspective gommant les aspérités de la roche, et pour le calquage une sorte de «développé» les épousant.

La méthode par profils photographiques successifs, améliorée par l'introduction d'appareils laser de repérage des plans, si efficace soit-elle pour le relevé des tunnels, se révélait inefficace dès que l'orientation des profils se déroulait selon les cheminements complexes d'un réseau cavernicole ; la photogrammétrie s'en était inspirée quand elle proposait la série de profils qui permirent la réalisation dans les années 80 du fac-similé de la Grotte de Lascaux.

Ces relevés pêchaient tous par la trop grande concision d'une information qui ne décrivait pas les parois mais surtout qui n'établissait pas avec une suffisante précision des relations indispensables à l'analyse scientifique et qu'il est difficile d'estimer de visu, entre la structure de la cavité et les traces anthropiques : position (distance, orientation, ...) de ces traces les unes par rapport aux autres et par rapport à la topographie de la grotte, macropositionnement de chaque trace par rapport au relief immédiat et à la configuration de la roche.

Fort heureusement de nouvelles techniques sont apparues pour tenter de résoudre ces problèmes, techniques que nous allons décrire maintenant.

## La stéréophotogrammétrie et le relevé laser.



## VII-Conclusion

On voit donc que ces diverses techniques aident à mieux connaître et préserver l'œuvre. Elles permettent de répondre à des questions basiques : qui est l'auteur de l'œuvre ? quand l'œuvre a été réalisée ? , mais elles apportent aussi des renseignements plus précis sur la façon de travailler de l'artiste, l'histoire de la conception de l'œuvre... Finalement, grâce à ces techniques, les œuvres peuvent être restaurées et apparaître dans un meilleur état aux yeux du public. Toutefois, il faut garder un œil critique sur les résultats donnés par les études scientifiques des œuvres d'art car ces méthodes ne sont pas infaillibles (notamment, l'exemple du Saint Suaire de Turin montre que la datation n'est pas toujours exacte), et il faut bien garder en mémoire qu'une œuvre d'art restaurée, même au moyen des techniques les plus pointues, ne redeviendra jamais ce qu'elle était à l'origine.

Pour résumer ceci, reprenons les mots de Michel Pastoureau (Techné, n°4 1996, p7) : « Car nous sommes des chercheurs du XX<sup>e</sup> siècle finissant. Et il est pour nous parfaitement légitime pour les chercheurs d'utiliser les savoirs et techniques d'aujourd'hui pour mieux connaître le passé, qu'il soit ancien ou récent. Renoncer à le faire serait absurde et conduirait à mutiler voire à rendre vaine toute enquête, toute recherche, toute réflexion. Chaque archéologue, chaque historien, chaque historien de l'art – le plus novateur comme le plus passéiste –

est toujours fils de son temps. Et pour être pleinement efficace, il se doit impérativement d'être « de son temps ». Il ne peut nier l'évolution des sciences ni rejeter les moyens d'investigation que lui offre les savoirs, les méthodes et les outils de son époque pour mieux comprendre les hommes et les sociétés qui ont vécu à d'autres époques. Mais il faut aussi rester lucide, ne pas accepter ces savoirs comme des vérités absolues ou intemporelles, ni ces outils comme absolument infaillibles. Il lui faut surtout, répétons-le, se garder de tout anachronisme, de tout ethnocentrisme. »

## ***Bibliographie***

### **Sites Internet :**

<http://www.cnam.fr/>  
<http://www.essilor.fr/>  
<http://www.culture.fr/>  
<http://www-sira.montaigne.u-bordeaux.fr/>  
<http://www.ville-saintes.fr/>

### **Articles et littérature :**

Analisis Magazine, 1991, v.19, n°6 (Chimie et Art)  
Techné, 1996, n°4, « La couleur et ses pigments »  
Connaissance des Arts, 1995, H.S. n°68, LRMF  
Science et Vie, 1998, numéro spécial « La vie révélée des oeuvres d'art »  
Rapport d'activité 1997 du LRMF

## ANNEXES

### Rappel des techniques de reproduction colorée.

Pour reproduire la sensation colorée, l'homme a à sa disposition deux techniques : les *techniques soustractives* et les *techniques additives*.

#### *Les techniques soustractives*

Il s'agit essentiellement de la peinture et plus accessoirement de projections lumineuses avec utilisation de filtres colorés.

#### La peinture

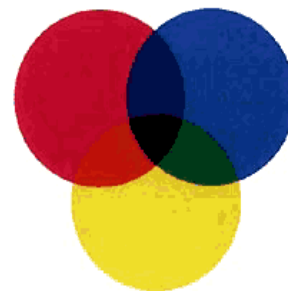
La peinture est une technique basée sur le mélange direct des pigments. Les couleurs fondamentales sont au nombre de trois : le bleu, le rouge et le jaune. Le mélange, par paire, de ces couleurs fondamentales permet au peintre d'obtenir trois nouvelles couleurs : le violet (mélange du bleu et du rouge), le vert (bleu et jaune), et l'orange (rouge et jaune).



Si nous disposons en cercle les couleurs fondamentales et leur mélange deux à deux, nous obtenons les couleurs complémentaires en traçant trois diamètres. Chaque groupe complémentaire est situé aux extrémités d'un diamètre. Les couleurs complémentaires sont donc : le vert, complémentaire du rouge, l'orange, complémentaire du bleu et le violet, complémentaire du jaune (figure 1).

Si un peintre utilise un premier pigment, celui-ci retire du spectre certains composants. Un deuxième pigment ajouté au premier, en retire d'autres, un troisième davantage encore. Au maximum, on obtient du noir. La peinture constitue bien une technique soustractive (figure 2).

**Figure 2 synthèse soustractive**  
(peinture)



#### Les filtres colorés

L'action soustractive de filtres colorés disposés sur le trajet des rayons issus d'une source lumineuse est évidente lors de la comparaison des sources primaires et secondaires. La plage colorée résultante est assombrie et cet assombrissement augmente avec le nombre de

filtres interposés. Le filtre agit de la manière suivante : il ne transmet qu'une partie de l'énergie qui le frappe, le reste étant absorbé.

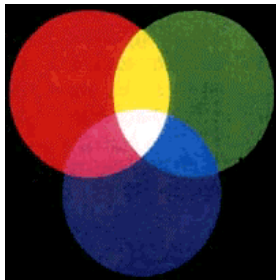
### *Les techniques additives*

Les techniques additives de reproduction des sensations colorées utilisent des mélanges de lumières colorées. Nous ferons entrer dans le groupe des techniques additives le "mélange optique" des couleurs.

#### Les sources lumineuses colorées

Le mélange de trois sources lumineuses à spectre étroit (sensiblement monochromatique), projetées sur un écran permet d'obtenir pratiquement toutes les couleurs. C'est une synthèse spectrale additive, l'énergie de chaque source se surajoutant à celle des sources voisines.

Une application en est l'image télévisuelle colorée. Les trois couleurs de base sont le bleu (en fait bleu-violet) (455,8 nm), le rouge (700 nm) et le vert (546,1 nm), selon les recommandations de la C.I.E. (Commission Internationale de l'Eclairage).



Le mélange de deux de ces couleurs donne les résultats suivants :  
bleu-violet + rouge =magenta  
rouge + vert = jaune  
bleu-violet + vert =cyan

Le mélange des trois composantes, en proportion égale, donne du blanc. Certes, il ne s'agit pas d'un blanc pur, mais l'obtention de ce résultat est déjà remarquable (figure 3).

Si l'on compare les couleurs fondamentales des deux mélanges colorés, ceux de la peinture (technique soustractive) et de la télévision (technique additive), on se rend compte que :

les couleurs fondamentales sont au nombre de trois dans les deux cas  
deux des couleurs fondamentales sont les mêmes : rouge et bleu  
mais que la troisième fondamentale diffère : jaune (peinture), vert (lumières colorées).

Cette notion de base est souvent méconnue, particulièrement de certains peintres amateurs, tellement habitués à juste titre à leurs fondamentales picturales !

Enfin, il faut savoir que les complémentaires optiques sont plus lumineuses que leurs correspondantes soustractives.

## **La spectrométrie Raman**

La spectrométrie Raman est une technique d'analyse moléculaire qui exploite une interaction lumière-matière. Lorsqu'on éclaire un échantillon, une très faible partie de la lumière est diffusée avec un changement de longueur d'onde : c'est l'effet Raman. Celui-ci peut être observé en travaillant dans la partie visible du spectre électromagnétique. Aussi, cette technique spectroscopique a-t-elle vraiment pris son essor avec l'apparition des lasers, sources lumineuses monochromatiques puissantes. Le spectre de diffusion Raman comporte un certain nombre de raies dont les fréquences (le plus souvent exprimées en nombre d'onde,  $1/\lambda$ , en  $\text{cm}^{-1}$ ) sont reliées aux vibrations se produisant dans l'échantillon et dépendent des distances et des forces interatomiques, de la masse des atomes, des structures dans lesquelles ils sont engagés... L'ensemble, caractéristique d'un composé chimique donné et de sa structure cristalline, en constitue une véritable empreinte digitale qui permet de l'identifier dans l'analyse d'un produit inconnu. L'identification se fait généralement par comparaison des spectres de produits de référence.

Cette méthode d'analyse présente deux intérêts majeurs. Comme toute observation visuelle, elle est non-destructrice et ne demande aucune préparation de l'échantillon ; de plus, l'observation peut être réalisée à travers un microscope optique classique qui focalise la lumière sur une tache dont la taille est limitée seulement par la diffraction, soit aux longueurs d'onde utilisées, de l'ordre de  $1\ \mu\text{m}$ . Ceci permet de travailler sur des microéchantillons, ou, dans un échantillon hétérogène, d'analyser sélectivement des zones microscopiques. Le choix de ces zones se fait avec le microscope éclairé en lumière blanche, donc en vraie couleur, ce qui est particulièrement intéressant pour des échantillons polychromes

## **La colorimétrie**

La couleur ne se rapporte qu'à l'un des aspects de la perception du monde extérieur que nous donne le système visuel. Les autres caractères sont nombreux et importants (mouvement, variabilité temporelle, forme et espace, texture de surface, etc). Certains de ces caractères comme la transparence et la brillance interfèrent avec la perception de couleur. L'examen de ces caractères d'apparence montrent aisément qu'ils sont liés à la physique (matière, rayonnement), à la physiologie de notre système visuel qui joue un rôle essentiel et à des aspects psychiques (connaissances, langage, émotions, etc), non moins importants.

C'est pour approfondir une hypothèse de Young, émise peu après 1800, que Maxwell entrepris quelques décennies plus tard une série d'expériences destinées à la vérifier. Son travail prouva la possibilité, pour toute lumière choisie a priori, de réaliser une équivalence visuelle colorée ne mettant en jeu avec cette lumière, que trois lumières de références, de chromaticité

constante, modulées en intensité. Cette expérience conduit à un repérage de toute lumière colorée par les intensités des trois lumières de référence, celles-ci définissant le système de référence. En même temps le repérage des lumières colorées se ramène à une évaluation de rayonnements, qui introduit la physique au coeur des méthodes colorimétriques.

Néanmoins la poursuite de cette voie et son développement exclusif conduit à des interprétations incorrectes des liens entre couleur et rayonnement. L'exemple le plus simple est celui d'une identité entre couleur et longueur d'onde qui semble évidente à beaucoup, mais ne peut expliquer ni le blanc, ni le pourpre, ni le marron et encore moins un très grand nombre de phénomènes perceptifs très importants. C'est surtout la physiologie, qui en se développant prodigieusement, devient maintenant la raison des progrès de la science des couleurs et a permis d'apporter des éléments définitifs sur l'expérience de Maxwell. Cependant la physiologie ne peut faire oublier les aspects perceptifs et cognitifs, qui après avoir été un peu négligés au début de notre siècle sont de plus en plus remis à leur juste place aujourd'hui.

L'expérience de Maxwell fonde la colorimétrie. Elle conduit à expliquer que plusieurs rayonnements physiques différents puissent donner lieu, dans des conditions fixées, à une même perception colorée. Inversement des rayonnements qui donnent une même perception colorée dans certaines conditions, pourront donner des perceptions fort différentes dans d'autres conditions. Ce sont les deux faces du phénomène de métamérisme. La colorimétrie a donc pour véritable objet la mesure des stimulus visuels, rayonnements qui donnent lieu à une réponse du système visuel, et sont envisagés essentiellement en fonction de la perception colorée qu'ils induisent et pas seulement sous leur aspect physique. Cependant les méthodes qui se développent à partir de ces prémisses se heurtent à de nombreuses difficultés quand on désire voir la colorimétrie représenter au mieux les perceptions colorées. Ces difficultés sont essentiellement liées à la trop grande disparité qui se révèle entre les phénomènes perceptifs et l'approche physique. On peut y remédier par des retouches successives qui cherchent en fait à modéliser le comportement physiologique. C'est ainsi que peut être envisagé le développement récent du système CIELAB.

Les applications de la colorimétrie sont innombrables et sont particulièrement efficaces dans le domaine de l'industrie et du commerce pour un très grand nombre de domaines : sources artificielles, peintures, plastiques, textiles, papiers, etc. Dans le domaine de la reproduction des couleurs la colorimétrie tire parti à la fois de l'optique et des mathématiques pour conduire à des méthodes extrêmement efficaces de production d'objets dont la couleur est fixée à l'avance. Dans le domaine de la photographie ou des industries graphiques où il s'agit de reproduire non plus une couleur à la fois, mais un ensemble de couleurs coordonnées, on doit d'abord s'interroger sur l'objectif réel à atteindre. On doit introduire alors des éléments psychiques et cognitifs.

En conclusion la couleur, bien qu'étant d'abord du domaine des perceptions, bénéficie d'une part des possibilités physiques d'évaluation des rayonnements et d'autre part des connaissances sur la physiologie du système visuel.

Ces deux domaines permettent l'élaboration d'une véritable science des couleurs. Celle-ci prend une place de moins en moins contournable pour toute étude sérieuse dans le domaine de la couleur. L'étude et la restauration des oeuvres d'art en bénéficieront de plus en plus. Il faut néanmoins rester attentif aux

limites de cette science, lesquelles ne sont bien perçues que par une connaissance suffisante de sa nature et de ses méthodes.

**La chromatographie sur couche mince (source : <http://www.cnam.fr/depts/mpca/ccm/ccm.htm>)**

Les techniques de chromatographie se sont développées avec une telle rapidité au cours de ces 40 dernières années que leur utilisation en chimie analytique est devenue incontournable tant en laboratoire de recherche qu'en laboratoire de contrôle. A l'origine utilisée pour la séparation de substances colorées (d'où son nom), la chromatographie est aujourd'hui une méthode puissante d'analyse qualitative et quantitative.

La Chromatographie sur Couche Mince (CCM) est une méthode simple et rapide qui permet de suivre l'évolution d'une réaction ou de tester la pureté de composés organiques.

*Principe*

La phase mobile est un solvant ou un mélange de solvants (état liquide) et la phase stationnaire est généralement un adsorbant maintenu sur une plaque soit en verre soit en plastique rigide. L'échantillon soit liquide ou solubilisé dans un solvant volatil est déposé ponctuellement sur la phase stationnaire (sur la plaque). Les constituants de l'échantillon sont élués (entraînés) par la phase mobile qui grimpe par capillarité vers le haut de la plaque. Ils peuvent être identifiés par comparaison à l'éluion simultanée de témoins.

Bien que le principe de la CCM soit connu depuis plus d'un siècle, son application en tant que méthode analytique ne date que de la fin des années 50, lorsqu'on abandonna progressivement la chromatographie sur papier pour celle réalisée sur des adsorbants déposés sur une plaque de verre pour des questions de reproductibilité, de rapidité. Cette technique de séparation est performante et certainement pleine d'avenir.

*Mode opératoire*

*Dépôt*

Il se fait linéairement de façon ponctuelle à l'aide d'une pipette capillaire à usage unique. Celle-ci doit être placée perpendiculairement (pour qu'elle ne se vide pas seule) et prudemment sur la plaque (pour ne pas l'endommager). Il est parfois nécessaire (problème de concentration) de faire plusieurs dépôts du même échantillon au même endroit. Il faut alors sécher (sèche-cheveux) entre chaque dépôt.

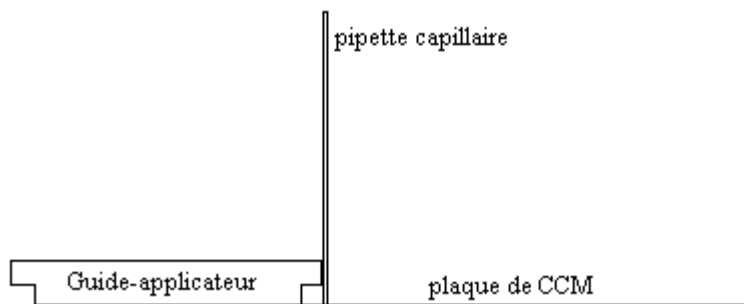


Figure 1 : dépôt de l'échantillon

### Développement des plaques

La plaque est placée dans une cuve saturée en vapeur de solvant d'éluant. Un bord de cette plaque trempe dans un fond de solvant, en prenant soin d'éviter tout contact entre le dépôt ponctuel de l'échantillon et le solvant. Ce dernier migre alors par capillarité vers le haut de la plaque.

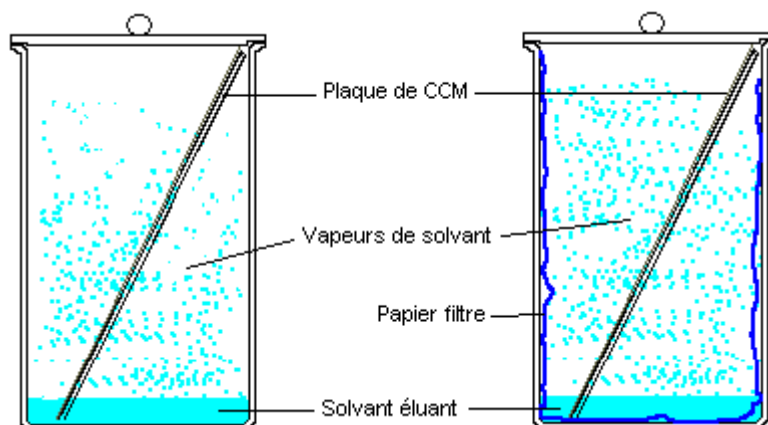


Figure 2 : cuves de CCM

Les différents constituants de l'échantillon ne migrant pas à la même vitesse le long de la plaque, on obtient alors dans le cas idéal autant de taches que de constituants sur le trajet de migration du solvant (méthode de séparation).

### Visualisation des substances séparées

En dehors du cas particulier où les composés sont visibles à l'oeil nu, il existe 2 manières de visualiser les taches.

==>Utilisation d'un réactif spécifique de coloration. Comme vous le verrez au cours des manipulations, il est souvent nécessaire de faire réagir après développement, les composés invisibles.

==>Utilisation de plaque contenant un matériau fluorescent et visualisation à l'aide d'un éclairage ultraviolet. Les constituants de l'échantillon désactivent la fluorescence du matériau de sorte que la plaque est fluorescente partout sauf aux endroits où se trouvent les constituants. Certaines plaques de CCM contiennent un indicateur fluorescent permettant une résolution dans l'UV proche (366nm) ou lointain (254nm). L'indicateur UV254 est un silicate de zinc activé au manganèse, dont le maximum d'absorption est à 254nm. Il présente une fluorescence verte. Il est sensible aux acides et sa fluorescence peut être éteinte par des solvants acides. L'indicateur UV366 est également un pigment minéral avec un le maximum d'absorption est à 366nm. Il présente une fluorescence bleue.

Après avoir été révélées, les taches sont marquées au crayon de façon à pouvoir se rappeler de leur position même après qu'elles se soient estompées.

### Interprétation

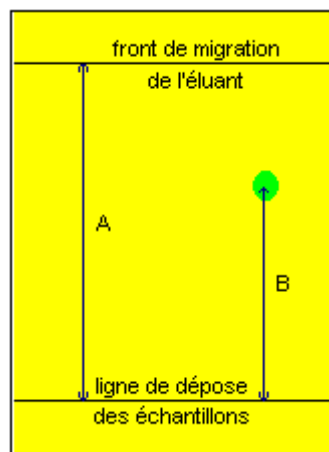


Figure 3 : migration en CCM

La Figure 3 montre le front de migration par capillarité du solvant à partir de la ligne de dépose des échantillons. La tache correspond à un produit qui a migré sur une distance B alors que le solvant a migré sur une distance A.

Le paramètre le plus utilisé pour l'analyse qualitative est le facteur de rétention  $R_f$ . La valeur de  $R_f$  est définie par le rapport de la distance parcourue par la substance sur la distance parcourue par le front de solvant soit la relation :

$$R_f = \frac{B}{A}$$

La valeur de  $R_f$  est donc comprise entre 0 et 1. Pour obtenir des  $R_f$  reproductibles, il est nécessaire d'opérer dans des conditions identiques : composition identique d'éluant, température constante, cuve saturée ...

### Analyse qualitative

Si les témoins placés à côté de l'échantillon ont été bien choisis, les taches ayant parcouru la même distance ont de grandes chances d'être de même nature que les constituants de l'échantillon.

Lorsqu'une substance a été localisée sur la plaque mais non identifiée, on peut gratter la tache et l'étudier après dissolution dans un solvant à l'aide des méthodes d'identification (spectroscopie infrarouge, UV, spectrométrie de masse...).

### Analyse quantitative

On peut à l'aide d'un spectromètre (scanner), après étalonnage, obtenir des résultats tout à fait précis. Les procédés indirects (grattage et élution) ne permettent pas une détermination quantitative aussi précise.

## **La radiographie X**

### *Historique*

Les rayons X ont été découverts en 1895 par le physicien allemand Wilhelm Conrad Roentgen lorsqu'il étudiait les rayons cathodiques émis par un tube de Crookes, vers un écran de platino-cyanure de baryum dont ils excitaient la fluorescence.

Ayant recouvert le tube émetteur d'un carton noir pour mieux observer l'extrémité du tube sur laquelle se projetaient les rayons cathodiques, Roentgen constata la brillance de l'écran disposé au-delà du carton. Il s'aperçut rapidement qu'un rayonnement inconnu, qu'il appela X, pouvait traverser des matières plus denses et plus lourdes que le carton, et il ne lui fallut ensuite que quelques semaines pour réussir à « photographier » le squelette de sa main, de celle de sa femme, l'intérieur d'une boîte en bois contenant des poids cylindriques, et même son fusil chargé, dans lequel on voit les cartouches garnies de leurs plombs.

Cette innovation s'est répandue comme une traînée de poudre, et a trouvé en l'espace de cinq années l'essentiel de ses applications courantes: la radiographie médicale (dès 1896), et le contrôle industriel.

## Principe

Les rayons X, créés par la collision d'électrons sur des atomes de matière, sont des ondes électromagnétiques, de même nature que la lumière visible ou les ondes radiophoniques, mais de longueur d'onde très courte, comprise entre  $10^{-7}$  et  $10^{-11}$  mètres, et dotées d'une grande énergie. Ces longueurs d'onde de l'ordre de l'Angström ( $10^{-10}$  m), sont proches des distances inter-atomiques, ce qui permet le passage du rayonnement à travers la matière, alors qu'un rayonnement de plus grande longueur d'onde se trouve réfléchi par la surface du matériau étudié.

## Production des rayons X

L'enveloppe externe d'un générateur de rayons X est en général une ampoule de verre ou plus récemment une association métal-céramique dans laquelle a été fait le vide (Figure 1).

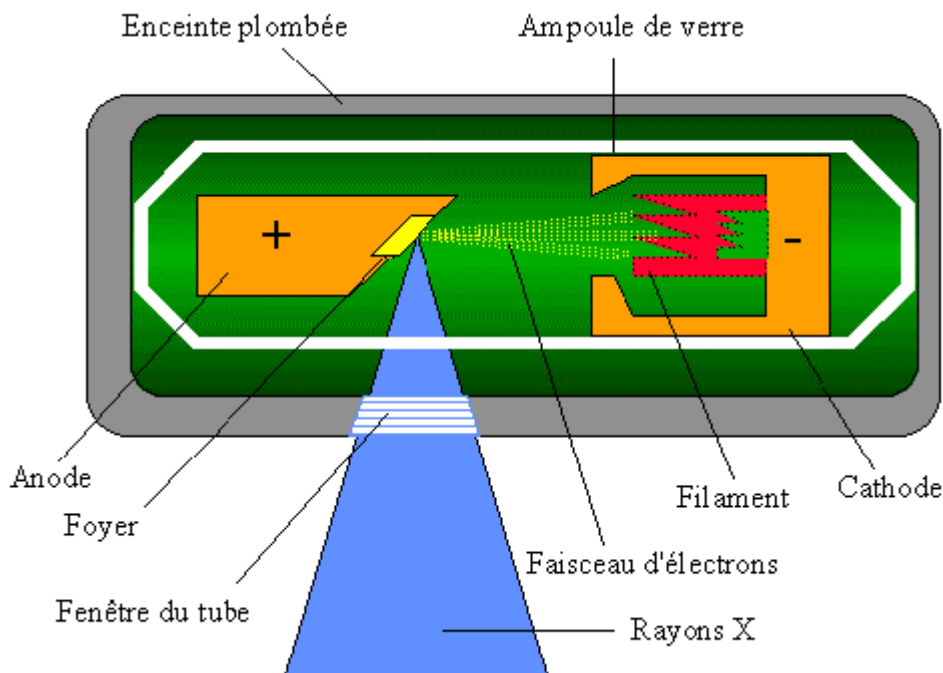


Figure 1 . Dispositif expérimental de production des rayons X

Une cathode (-), constituée d'un filament métallique chauffé par le passage d'un courant de quelques milliampères, fournit des électrons mobiles facilement accélérés par une forte différence de potentiel (de quelques kilovolts à environ 450 kilovolts pour les générateurs les plus courants).

Ce pinceau d'électrons heurte l'anode (+), en produisant principalement de la chaleur (99 %), mais aussi des rayons X selon deux phénomènes associés :

un spectre de raies caractéristiques de l'élément composant l'anode, lorsque l'électron incident frappe un électron du cortège électronique de l'atome, obligeant cet électron cible à quitter son orbite (correspondant à un niveau d'énergie fixe pour cette matière), un photon X

est alors émis, lorsque ce niveau d'énergie originel est à nouveau occupé par un électron provenant d'une autre couche électronique,

un fond continu de rayonnement, quand l'électron incident est dévié par la masse du noyau de l'atome cible, créant ainsi un photon X dont l'énergie n'est pas déterminée par la nature du matériau.

En analyse physique, les raies caractéristiques permettent justement de caractériser les éléments et leurs composés.

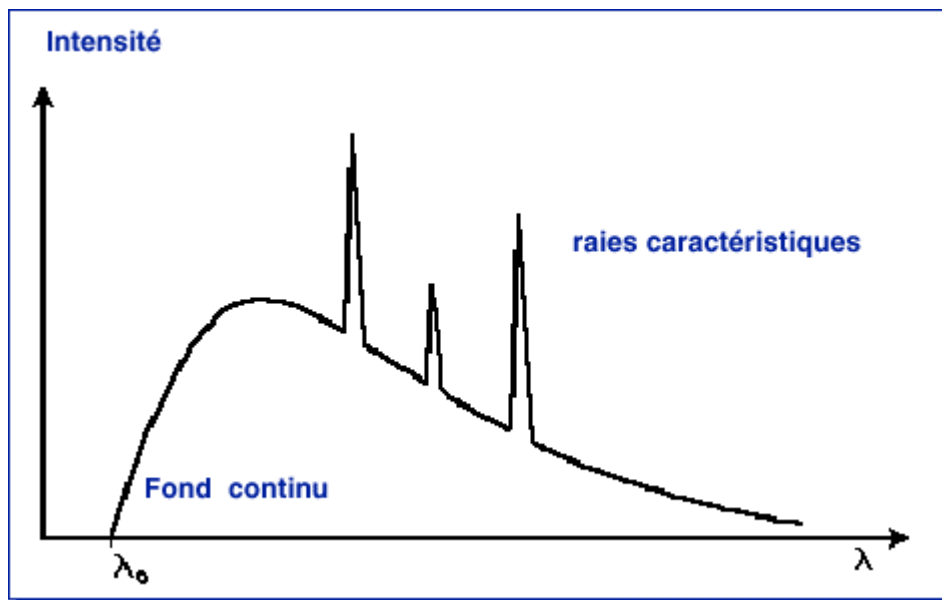


Figure 2 . Spectre d'un tube à rayons X

L'anode (appelée également anticathode) est le plus souvent en tungstène, métal de numéro atomique élevé (74), offrant une forte probabilité d'interaction des électrons incidents dans le cortège électronique de l'atome, et résistant bien à la chaleur dégagée lors de la création du rayonnement. Le refroidissement de l'anticathode, effectué par un bain d'huile qui dissipe les calories, est éventuellement complété par une circulation d'eau.

En dehors des générateurs directionnels les plus courants, divers types de tubes ont été réalisés pour des applications spécifiques :

un tube panoramique, pour la radiographie des soudures de tubes, par exemple des oléoducs,

un tube à anode longue qui peut pénétrer dans des orifices de faible diamètre,

un tube à anode tournante, utilisé en médecine: la chaleur est mieux dissipée par la grande surface totale de l'anode se déplaçant à l'emplacement du foyer, ce qui autorise la réduction du temps d'exposition grâce à une plus grande intensité de rayonnement, et permet l'élimination du flou cinétique provenant des mouvements du corps humain.

Les rayons X sortent du tube par une fenêtre pratiquée dans l'enceinte plombée qui l'entoure. Le faisceau de rayons X issus du foyer n'étant pas isotrope,

dans les tubes directionnels, on limite le rayonnement à un cône homogène d'environ 35 à 40 degrés d'ouverture.

Pour certaines applications, dont la radiographie de tableaux ou d'objets peu épais, la fenêtre de sortie est découpée dans l'enveloppe en verre du tube, remplacée par une mince feuille de béryllium, un métal plus transparent aux rayons X que ne l'est le verre du tube.

Une augmentation de la tension appliquée entre l'anode et la cathode influence sur la qualité du rayonnement :

raccourcissement des longueurs d'ondes

accroissement de la pénétration du rayonnement par élévation de l'énergie des rayons x

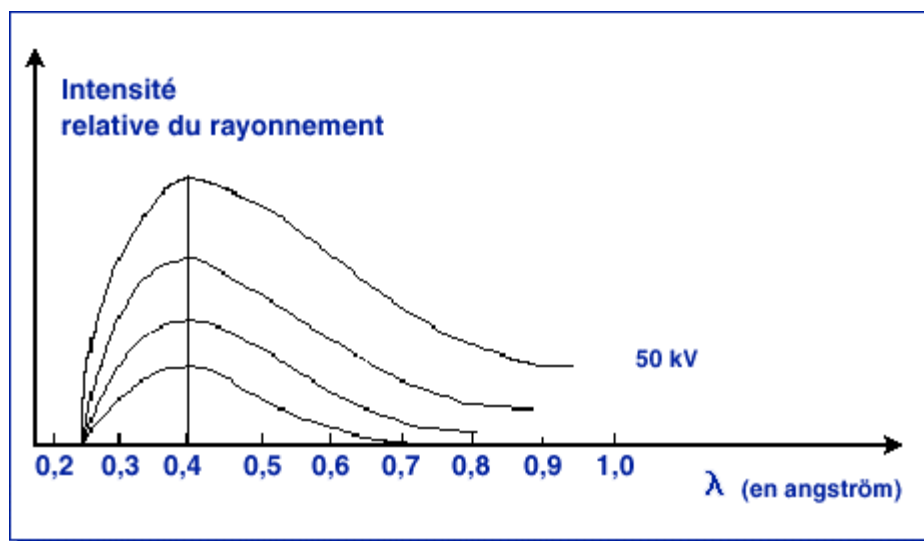


Figure 3 . Variation de la longueur d'onde des rayons X en fonction de la tension du tube

L'intensité de rayonnement émis augmente approximativement comme le carré de la tension d'excitation.

Les variations de l'intensité du courant de chauffage appliqué au filament de la cathode modifient la quantité des rayonnements émis, mais pas leur qualité: les longueurs d'ondes demeurent identiques.

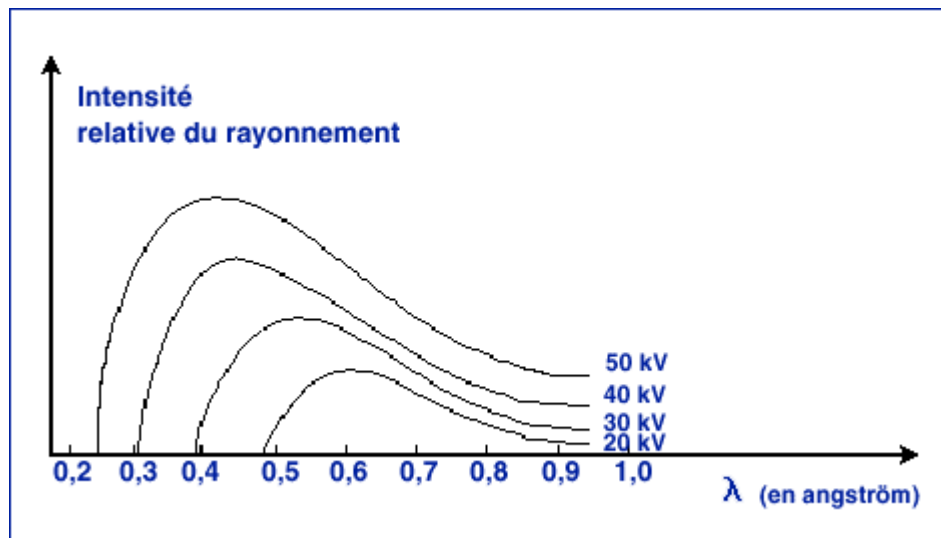


Figure 4 . Variation du rayonnement en fonction de l'intensité appliquée à la cathode

Le noircissement obtenu sur le film dépend directement du produit du temps d'exposition par l'intensité du rayonnement, par exemple en radiographie médicale l'unité d'exposition utilisée est le mAs (produit des milliampères par les secondes), pour d'autres applications (radiographie industrielle) le mAm (produit des milliampères par les minutes). Certains matériels travaillent à intensité fixe, seuls varient le temps d'exposition et la tension.

#### *Interaction des rayons X avec la matière*

Les rayons X atteignant un objet produisent des effets qui dépendent de l'énergie du rayonnement incident :

**effet photoélectrique** : un photon frappe un électron orbital en lui cédant toute son énergie, cette interaction se produit à 80% avec la couche la plus proche du noyau; l'absorption photoélectrique est proportionnelle à  $Z^3$  : cet effet est important pour des photons X de faible énergie (proche de l'énergie de liaison des électrons cibles) et pour des matériaux lourds ( $Z$  élevé).

**diffusion Compton** : c'est la collision élastique d'un photon avec un électron périphérique non lié. Une partie de l'énergie du photon étant cédée à l'électron, le photon change de direction. Le coefficient de diffusion Compton varie peu avec le numéro atomique du matériau, et dépend pratiquement de la masse de matière présente par unité de surface. C'est l'effet prépondérant entre 1 et 3 MeV (domaine des accélérateurs de particule ou des rayons gamma du cobalt).

**création de paire ou matérialisation** : quand l'énergie du photon est supérieure à 1,02 MeV, celui-ci peut disparaître dans le champ magnétique intense du noyau atomique. Il se crée

une paire d'électrons de signe opposé. Cet effet n'intervient dans la pratique que pour des énergies de plusieurs MeV, donc supérieures à celles disponibles avec les photons du cobalt 60.

Ces interactions du rayonnement sur les électrons des atomes entraînent une ionisation de la matière, qui peut perturber le fonctionnement des cellules vivantes, surtout pendant la division cellulaire. Le phénomène d'ionisation est par ailleurs utilisé dans certains appareils de détection du rayonnement.

⊗ Les rayons X sont potentiellement dangereux pour l'être humain et quelques précautions indispensables (réglementées entre autre par le décret n° 86-1103 du 2 octobre 1986) s'imposent pour assurer la protection des personnes situées à proximité (public, personnel de l'établissement), ainsi que de l'opérateur lui même :

l'idéal est de travailler dans une salle dédiée à la radiographie, dont les murs arrêtent la quasi-totalité du rayonnement, avec des ouvertures plombées et munies de dispositifs de sécurité interrompant le rayonnement en cas d'ouverture intempestive. La salle ne contenant personne permet d'utiliser les pleines possibilités du matériel.

lorsqu'on doit travailler à l'extérieur de cette enceinte spéciale, il faut calculer l'atténuation du rayonnement :

- par les murs existants, en tenant compte de leur nature : le béton absorbe plus que la brique
- par la distance (l'atténuation est fonction du carré de la distance)
- en disposant des écrans efficaces (feuilles de plomb par exemple)
- en filtrant le rayonnement à la sortie du tube pour en éliminer les rayons mous (de faible énergie, ils sont très absorbés par le corps humain)
- en limitant la puissance émise (ce qui oblige à exposer plus longtemps les radiographies)
- en évacuant la zone délimitée par les doses maximales légales

Et surtout, ne jamais se situer dans le faisceau direct de rayonnement sans protection suffisante. Une grande sécurité présentée par le mode de production du rayonnement dans les appareils de radiographie X est l'absence totale de rayonnement dès la fin de l'exposition, et à fortiori lorsque l'appareil est débranché pour le transport ou le stockage.

### *Formation de l'image radiographique*

Les rayons X sont issus d'une petite surface de l'anode appelée foyer. Etant des ondes électromagnétiques, ils se propagent en ligne droite et ne sont pas déviés par des champs magnétiques. Ils sont très difficilement réfractés, sauf par des dispositifs extrêmement complexes. L'image radiographique est donc formée uniquement par la projection conique des

rayons à partir du foyer, sans utilisation d'un système optique. L'atténuation du rayonnement est fonction du carré de la distance parcourue entre la source et le film radiographique.

L'interaction du rayonnement avec les atomes de la matière de l'objet, avec les atomes de l'air qui sépare l'objet de la source de rayonnement, et également avec les objets environnants, créent de multiples diffusions qui peuvent, dans les cas les plus défavorables, dégrader totalement l'image radiographique, au point de la rendre inexploitable. La diffusion peut être combattue dans une certaine mesure en limitant la zone irradiée (emploi d'un collimateur), en arrêtant le rayonnement à l'arrière de l'objet par des feuilles de plomb, en filtrant le rayonnement (au moyen de minces plaques de métal: aluminium, fer, cuivre,...).

La netteté de l'image dépend de la distance entre la source, l'objet et le film, de l'épaisseur de l'objet, des dimensions du foyer, et aussi de l'absence de mouvement de l'objet, du film et de la source de rayonnement (Figure 5).

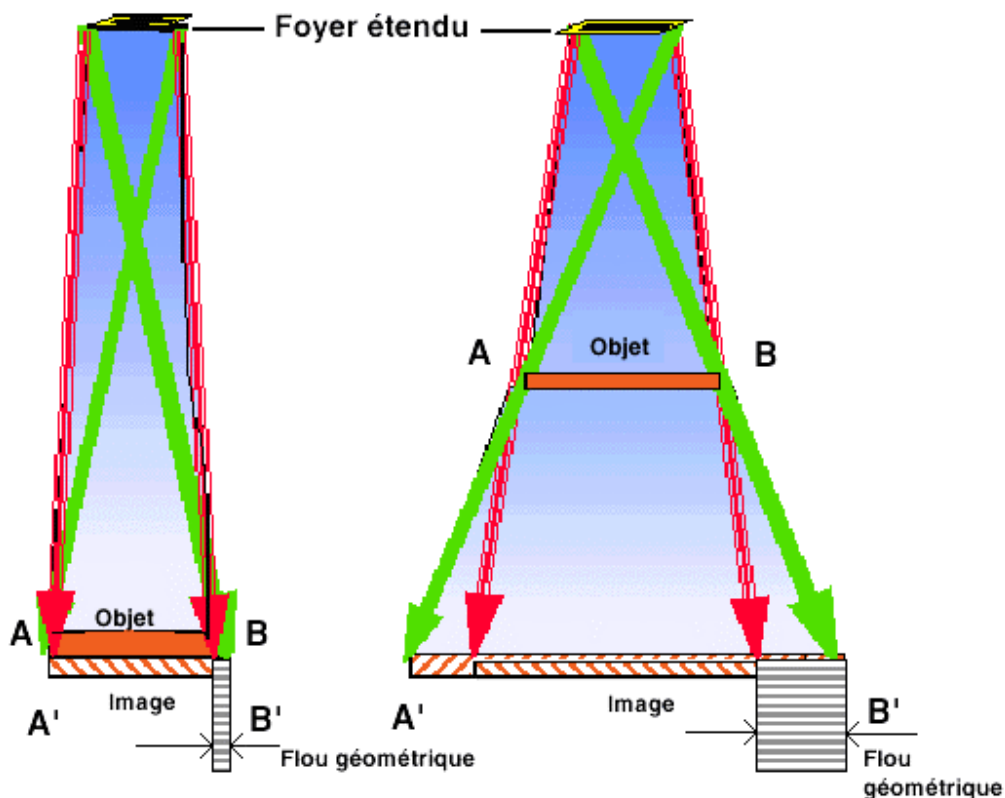


Figure 1 . Représentation schématique des paramètres influant sur la netteté de l'image

Lorsque le film est en contact direct avec l'objet, l'image A'B' est de même grandeur que l'objet (image de gauche). L'éloignement de l'objet vers la source de rayons X augmente la taille de l'image (image de droite), mais abaisse sa netteté à cause de l'étendue du foyer (comprise en général entre 0,6 mm au carré et 3 mm au carré), les rayons X issus des points extrêmes du foyer donnent des images éloignées d'un point de l'objet. L'image est considérée comme nette lorsque le flou géométrique maximal (l'étendue de la pénombre) est d'environ 0,2 mm.

L'image suivante (Figure 6) montre que la diminution des dimensions du foyer par l'utilisation d'un tube à micro-foyer (typiquement 0,015 mm au carré) rend négligeable le flou géométrique et permet de forts agrandissements directs de l'image.

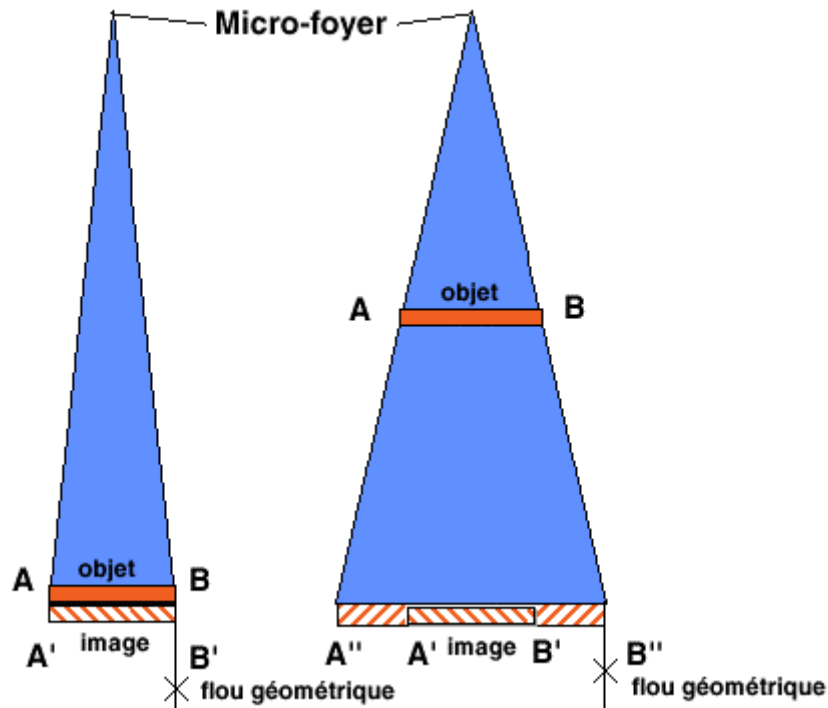


Figure 2. Flou géométrique rendu négligeable par la diminution des dimensions du foyer (utilisation d'un tube à micro-foyer)

**Pour simplifier, on peut comparer la radiographie aux ombres créées par le soleil dans un ciel limpide : si l'objet est près d'un mur, son ombre sera sombre et nette, si l'objet s'éloigne du mur, les contours de son ombre perdront progressivement leur netteté, et l'ombre s'éclaircira; si le soleil est voilé l'ombre s'atténue encore et peut disparaître totalement.**

L'absorption du rayonnement est proportionnelle à l'épaisseur de matière traversée, et à une puissance du numéro atomique de l'élément traversé. Ainsi un objet composé d'un unique matériau sera de plus en plus opaque aux rayons X quand son épaisseur augmentera. On peut schématiquement représenter l'absorption par la superposition de multiples épaisseurs de tissus translucides : une épaisseur unique n'atténue pas la lumière, dix épaisseurs l'arrêtent partiellement, vingt épaisseurs deviennent opaques.

## Enregistrement de l'image radiographique

L'image radiographique est formée par les modulations du faisceau émergent résiduel de rayons X ayant traversé l'objet. Les paramètres à prendre en compte pour l'exposition sont :

la tension, mesurée en kilovolts (kV), elle règle l'énergie du rayonnement et donc sa pénétration dans la matière,

l'intensité, en milliampères (mA), et le temps, dont le produit détermine la quantité totale de rayonnements reçus par l'objet,

la distance séparant la source de rayonnements du récepteur,

la sensibilité du récepteur

la présence éventuelle de filtration dans le faisceau, d'écrans renforçateurs disposés contre le film,

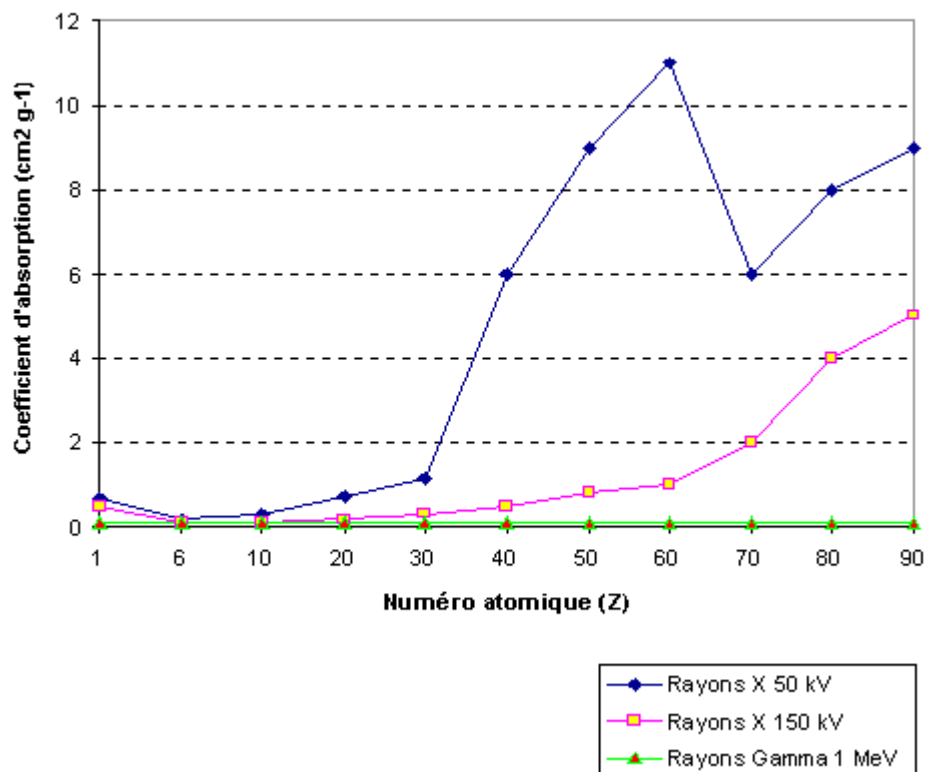
la nature de l'objet (numéro atomique des éléments constitutifs), et son (ou ses) épaisseur(s).

La plus importante restriction dans l'emploi de la radiographie est la mauvaise discrimination de deux éléments de numéro atomique très proches. Ce phénomène provient du fait que la distribution de l'absorption du rayonnement ne présente pas de discontinuité entre un élément et ses voisins immédiats. On constate sur la courbe suivante la constance du coefficient d'absorption des rayons  $\gamma$ , et les variations de plus en plus affirmées pour des rayons X de plus basse énergie.

A. La  
SAR

### Absorption des rayons X

strielle,  
Papillon



Il existe trois moyens complémentaires de visualiser et d'enregistrer l'image radiographique :

**le film radiographique :** c'est un film photographique spécial, muni d'une forte épaisseur d'émulsion sensible, très chargée en halogénures d'argent. Il est généralement bicouche (une demi-émulsion sur chaque face) pour faciliter le développement de l'image. Plus l'énergie du rayonnement est élevée, plus l'oxydation des sels métalliques contenus dans l'émulsion photographique est importante, et le noircissement du film important. Les photons ont de rares interactions, mais celles-ci produisent des électrons qui sont par contre très actifs pour le noircissement du film. On utilise souvent les films emballés dans une pochette en papier, étanche à la lumière, ou bien dans une cassette en alliage léger (transparente aux rayons X), munie d'écrans renforçateurs ou au plomb, ou encore dans un emballage plastique sous vide avec des écrans au plomb. Les écrans renforçateurs (dits salins, ou fluorométalliques) comportent un matériau fluorescent qui atténue légèrement la netteté de l'image, mais raccourcissent énormément la durée d'exposition nécessaire (jusqu'à 24 fois). Les écrans au plomb se composent d'une feuille de carton recouverte d'une fine épaisseur de plomb qui atténue l'effet des rayons diffusés et renforce l'image au dessus de 100 kV par émission d'électrons (gain sur la durée d'exposition: environ 3 fois).

**la radioscopie :** la fluorescence d'écrans sensibles aux rayons X forme l'image visible de l'objet. Cette image était naguère observée directement derrière l'écran, ce qui était très dangereux pour l'observateur non protégé, et a entraîné au début du siècle de nombreuses maladies chez les radiologues (nécrose des mains par exemple), et même plusieurs décès. De nos jours, cette image est reprise par une caméra de télévision, l'observation se fait donc loin des rayonnements dangereux. L'écran fluorescent constitue souvent la face d'entrée d'un amplificateur de brillance, dans lequel les électrons produits à la surface de l'écran par les rayons X sont accélérés puis transformés en lumière visible par un écran phosphorescent qui fournit une image lumineuse à l'objectif de la caméra. Cette amplification diminue fortement les doses de rayonnement nécessaires (c'est le type de matériel utilisé pour le contrôle des bagages). L'image de l'écran peut être enregistrée sur bande magnétique, imprimée, ou numérisée.

**la numérisation directe :** un capteur sensibilisé aux rayons X transforme l'intensité du rayonnement en valeur numérique. Deux voies parallèles existent :

les capteurs en forme de barrette, qui nécessitent l'exploration de la surface de l'image par défilement soit de l'objet, soit du support de la barrette,

les capteurs plans, en forme de matrice, qui analysent en bloc la surface de l'image. Une voie détournée consiste à effectuer la numérisation d'après un film radiographique déjà existant, ou en sortie de la radioscopie télévisée.

## Photographie à infrarouge

La photographie à infrarouge permet d'entrer dans le domaine de l'invisible. Par ce moyen, on pénètre sous le vernis et, grâce au contraste apporté par la réflexion ou l'absorption de l'infrarouge par la préparation et les différents éléments constituant les pigments, on peut mettre en évidence d'éventuels repeints profonds, le dessin préparatoire ou bien d'éventuelles inscriptions mal lisibles.

### *Principe*

C'est une technique qui utilise l'objectif d'un appareil photographique pour former une image infrarouge sur une émulsion sensibilisée aux radiations infrarouges, de façon à obtenir un enregistrement négatif noir et blanc et ensuite une épreuve positive. En photographie, on utilise les longueurs d'onde situées entre 750 et 900 nm environ qui ne peuvent être perçues par l'œil humain. Il existe des émulsions sensibilisées au moins jusqu'à 1100 nm ([Figure 1](#)).

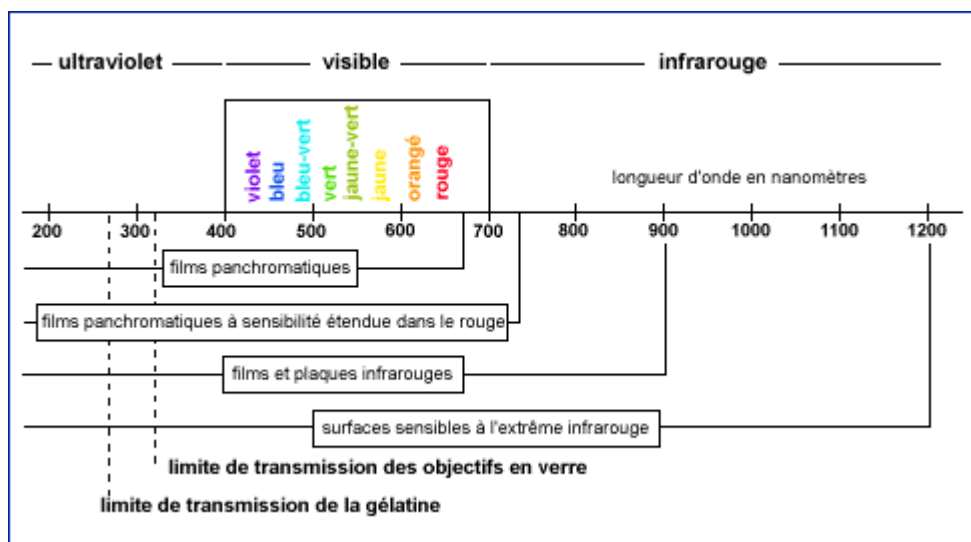


Figure 1 . Les régions photographiquement actives du spectre électromagnétique

Les sources de lumière communément employées en photographie ordinaire ou lumière normale fournissent des radiations infrarouges ou les excitent pour les prises de vue par réflexion, transmission ou émission. A l'extérieur, le soleil fournit une quantité adéquate d'infrarouge mais dont l'intensité est assez variable par suite du voile atmosphérique ou du plafond nuageux.

Les appareils de type normal ainsi que les chambres grand format peuvent être utilisés pour réaliser une photographie infrarouge.

Les films IR existent dans certaines marques et peuvent se conserver, sous réserve de congélation, au moins 15 mois. Au-delà de cette période, il faudra corriger les temps de pose

et tendre vers une sousexposition. Ces émulsions infrarouges sont sensibles aux lumières violette, bleue et rouge, aussi bien qu'à l'infrarouge.

Les filtres tiennent un rôle important dans les résultats obtenus dans la photographie infrarouge. Il faut donc utiliser un filtre sur l'objectif de l'appareil de prise de vue (parfois sur la source lumineuse) pour arrêter les rayons indésirables de lumière visible. Ce filtre laisse passer les radiations infrarouges venant du sujet. La figure ci-dessous indique les coefficients de ces filtres, leur transmission pour la photographie infrarouge noir et blanc avec indications de leur coefficient de modification de l'exposition (X) calculée sur la base d'un filtre n° 87 fourni par Kodak. Le temps de pose n'est jamais supérieur à celui d'un cliché normal ([Figure 2](#)).

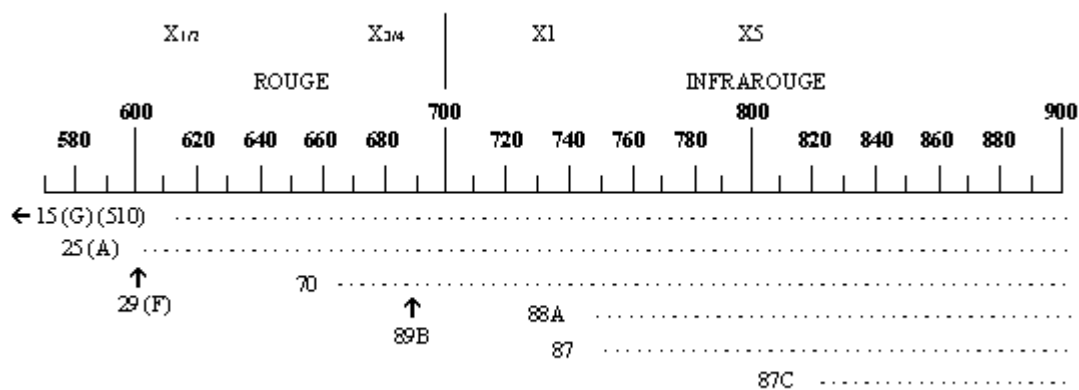


Figure 2

La photographie infrarouge couleur demande aussi des méthodes particulière de filtrage. Actuellement, on trouve deux types de films ou émulsions susceptibles de fournir une image infrarouge couleur :

le film fausse couleur "Kodak Ektachrome Infrared" qu'il faut utiliser avec un filtre jaune moyen Wratten n°12 ou avec d'autres filtres colorés utilisés en photographie noir et blanc si l'on veut réaliser certains effets de couleurs.

l'infrarouge à partir de sélections trichromes : ce procédé consiste à produire une photographie infrarouge en couleurs à partir d'une sélection trichrome et d'un négatif infrarouge. Le tirage se fait sur émulsion à trois couleurs superposées par le procédé additif. La sélection trichrome a, sur le film fausse couleur, l'avantage de la stabilité.

Le principal avantage de l'infrarouge couleur est la différenciation que la couleur permet entre l'image infrarouge noir et blanc et l'image visible. Ainsi les mêmes densités de gris observées en infrarouge noir et blanc peuvent elles se distinguer les unes des autres par la différence de leur absorption.

### *Interprétation de l'infrarouge*

Les rayons IR ont la particularité d'être absorbés et réfléchis par certaines matières autrement que la lumière visible. C'est ainsi que sur un tableau, deux matériaux différents mais de même couleur en visible peuvent être différenciés par IR. L'inverse peut se produire et deux matières bien différenciées en visible se confondent sous IR. Toute matière qui absorbe les IR

devient foncée et opaque en photographie IR, tandis que celle qui réfléchit les IR s'éclaircit et peut devenir plus ou moins transparente. C'est ainsi qu'en peinture le sous-peint peut être mis en évidence suivant le degré de transparence ou de réflexion de la couche supérieure.

### *Résultats*

Grâce aux radiations infrarouges, il est possible d'explorer l'invisible en utilisant le fait que certaines substances sont plus ou moins transparentes aux radiations. En traversant les vernis, certains glacis et pigments, les photographies obtenues dans l'infrarouge permettent d'étudier les différentes étapes de l'élaboration d'une œuvre et de mesurer son état de conservation au-delà de la surface et de révéler une étape ou une composition jusqu'ici imperceptibles.

## **Analyse par activation neutronique**

### *Principe et bref historique*

La méthode consiste à irradier un échantillon et un étalon de composition connue dans un flux de neutrons thermiques, c'est-à-dire très lents. Un noyau atomique de symbole chimique X, de numéro atomique Z et de masse atomique A capture avec une probabilité intrinsèque que l'on appelle section efficace un neutron, formant un noyau radioactif de même numéro atomique Z, mais de masse A+1. Ce noyau se transmute en général par radioactivité dans un noyau d'un autre élément de symbole Y, de numéro atomique Z+1 et l'ensemble de la chaîne de réaction est finalement :

On relève le spectre final de rayons gamma du noyau-fils. Leur énergie est caractéristique de ce noyau et donc du noyau-père. En comptant le nombre de rayons gamma émis, on obtient une mesure du nombre d'atomes du type initial, donc un dosage de l'élément X. Dans son principe, la méthode remonte à la découverte de la radioactivité artificielle par Frédéric et Irène Joliot-Curie en 1934. Ambrosino à Paris, Sayre à Brookhaven, Gordus à Ann Arbor ont fait les premières caractérisations d'objets archéologiques dans les années 50 avec des détecteurs INa et les premiers sélecteurs multicanaux à tubes. Mais la méthode n'a pris son essor pratique dans les applications à la géochimie et à l'archéologie que vers le milieu des années 60 avec le développement des semi-conducteurs, la mise au point de détecteurs de rayons gamma au germanium, apportant un progrès considérable dans la résolution des spectres, et le développement d'analyseurs multicanaux et de l'électronique à bas bruit de fonds; aussi vers la même époque avec la diffusion de l'informatique qui seule permet de traiter l'énorme quantité de données à corriger pour les temps de décroissance radioactive et résoudre les cas de chevauchement de pics dans les spectres. Isadore Perlman et son groupe du Lawrence Berkeley Laboratory dans les années 70 ont porté cette technique au très haut degré de précision qui en fait encore celle qui sert à contrôler l'étalonnage de toutes les autres pour de nombreux éléments [Perlman 72]. En France, c'est au Laboratoire Pierre-Süe à Saclay que

la méthode est appliquée dans les meilleures conditions. En particulier, le retour du coeur du réacteur des échantillons irradiés par convoyeur rapide permet d'y étudier les radioéléments de périodes très courtes.

On mesure donc à l'aide d'un détecteur semi-conducteur au germanium le spectre de rayons gamma émis lors de la désexcitation du noyau final. On choisit pour la mesure de chaque élément un pic photoélectrique le plus intense et le plus dégagé de chevauchements correspondant à l'absorption d'un rayon par le détecteur.

L'aire de ce pic est une mesure de l'abondance de l'élément initial.

Cette technique occupe une place très particulière parmi les méthodes analytiques de plusieurs points de vue.

1. par son incomparable sensibilité pour le dosage d'éléments peu abondants.

Pour la plupart des techniques analytiques physico-chimiques la variation de sensibilité d'un élément à l'autre est relativement peu importante, un ou au plus deux ordres de grandeur. En général les éléments abondants sont faciles à doser, et les limites de détection empêchent essentiellement le dosage des éléments peu abondants. La capture neutronique est le schéma le plus important pour rendre compte de la nucléogénèse, processus qui a permis la formation des planètes du système solaire, composées d'éléments lourds, de Z élevé, alors que le soleil dont elles sont issues est constitué d'éléments très légers. La probabilité de formation d'un élément est la composition des probabilités des captures successives qui ont permis, en partant des éléments légers du soleil, en passant par la chaîne des éléments intermédiaires.

Diagramme de Segré : nombre de protons en fonction du nombre de neutrons dans les noyaux. La zone des noyaux stables ou de périodes assez longues est très étroite. La formation des noyaux lourds à partir des noyaux légers est un processus de captures et transmutations successives, dont les probabilités composées entraînent une tendance à la décroissance rapide des abondances quand Z augmente.

On explique ainsi la loi, valable pour les éléments pas trop légers, qui lie l'abondance naturelle N des éléments dans les roches principales (roches volcaniques, granites, argiles par exemple) et leur section efficace de capture neutronique :

$$N. = \text{constante}$$

Ainsi, l'A.A.N. en quelque sorte compense la rareté d'un élément par une plus grande sensibilité et l'on dose sans difficulté par exemple l'iridium dans une argile, où sa teneur est en général aux environs de  $0,5 \cdot 10^{-9}$  (5 dix-milliardièmes). On y dose avec une sensibilité comparable l'aluminium dont la teneur est de 10 à 20%.

C'est la seule technique qui présente une telle gamme de dosages. Dans une autre technique, à supposer qu'un élément aussi peu abondant soit détecté, le signal de l'élément abondant couvrirait celui de l'élément faible jusqu'à le rendre indécélable.

Variation du produit N. de l'abondance naturelle des éléments par la section efficace de capture neutronique en fonction de la masse atomique A.

Hormis l'abondance naturelle, certains éléments peuvent être plus ou moins faciles à doser suivant le schéma de désintégration des niveaux du noyau descendant. Le phosphore, par exemple, ne peut être dosé par cette méthode : exceptionnellement le noyau-fils est directement produit à son état fondamental par la radioactivité. Elle n'est donc pas suivie d'émission. Le plomb ne donne qu'un radioélément de période trop courte pour être mesuré pratiquement.

2.c'est la seule méthode non-destructive qui permet une analyse de l'ensemble du volume d'un échantillon.

Ceci se comprend facilement : les neutrons ne sont pas arrêtés par les barrières de potentiel atomiques qui arrêtent les particules chargées très près de la surface d'un matériau. Après capture, les rayons qui sont des ondes électromagnétiques, en général de haute énergie, sont aussi très pénétrants. A l'aller des neutrons comme au retour des rayons vers le détecteur, l'absorption reste marginale; elle est d'ailleurs prise en compte par de petites corrections linéaires.

Les spectres enregistrés avec leurs paramètres d'accompagnement sont traités par un programme d'ordinateur qui donne les teneurs dans les éléments détectés. En général, on doit tenir compte des dispersions des teneurs dans le gisement ou la production étudiés : on constitue leur(s) groupe(s) de compositions caractéristiques définis dans des systèmes mathématiques d'agglutination-différenciation comme la classification ascendante hiérarchique, ou l'analyse factorielle discriminante [Sayre 77]. Un échantillon isolé peut alors être rattaché à un groupe défini au préalable.

Une dernière remarque. L'idée revient périodiquement dans les revues que certains éléments sont plus fréquemment discriminants que d'autres dans les problèmes habituels et que l'on pourrait gagner du temps en éliminant les éléments inutiles [Kuleff 96]. Je pense que c'est une très mauvaise idée. Si un élément, dans une famille de roches, par exemple, présente à peu près toujours la même teneur, si l'on tombe sur un gisement où il est nettement différent, c'est alors précisément cet élément qui va en représenter le meilleur discriminant. D'autre part, on a intérêt à constituer des bases de données toutes compatibles entre elles et les éléments "inutiles" ne seront pas toujours les mêmes selon ce que l'on cherche. Je crois donc qu'il vaut mieux constituer la collection d'éléments la plus large possible, y compris en conservant la case d'éléments qui ne sont pas toujours détectés.

L'Iridium n'a jamais servi en géochimie ou dans les recherches d'origine d'objets archéologiques. On aurait pu penser à l'éliminer. Dix ans après, on s'en serait mordu les doigts quand cette trace s'est révélée comme la signature de la grande météorite dont la chute a marqué la limite crétacé-tertiaire par l'extinction massive des dinosaures.

### *Application à la conservation-restauration*

#### Champs d'application

Dans le champ de la restauration, les analyses en général peuvent apporter des indications sur l'état de conservation des objets qu'il importe de bien connaître avant toute intervention. Par exemple un objet fait d'un alliage métallique peut présenter en surface une certaine composition qui ne reflète pas sa composition en volume (altération par zones). On a

ainsi montré que des monnaies celtiques dont la surface est d'argent presque pur avaient en fait été frappées dans un alliage assez pauvre, contenant environ la moitié en cuivre et quelques pourcents d'étain. La corrosion avait pratiquement fait disparaître le cuivre et laissé en surface ce qui apparaît au microscope comme une éponge d'argent. L'A.A.N. strictement non-destructive de ces monnaies a fait apparaître la différence importante de la composition en volume avec la composition de surface [Widemann 82]. On peut également citer l'autoradiographie de peintures sur chevalet par activation neutronique, comme le travail de Cotter, Olin et Sayre qui révèle des parties recouvertes et des retouches, et la distribution spatiale des éléments [Cotter 76]. Cependant la restauration en général ne me semble pas devoir faire souvent appel à cette technique à cause de la petite taille des échantillons possibles et les analyses, si elles sont nécessaires, se limiteront, sauf cas particuliers, aux éléments majeurs : une simple fluorescence X fera l'affaire. Des analyses aussi fines pourraient en revanche servir à mettre en échec les faussaires les plus habiles et à éviter des déceptions après l'achat d'objets au pedigree flou, ou habilement restaurés.

Car il entre évidemment dans les responsabilités d'un conservateur d'accompagner les objets dont il a la garde de l'enquête scientifique qui permette de les replacer dans leur histoire quand elle est perdue. Cela répond à une demande légitime du public des musées qui veut non seulement contempler, mais aussi comprendre. Les analyses physico-chimiques, et l'A.A.N. en particulier, sont des moyens très puissants de parvenir à cette réinsertion des objets dans leur histoire et dans l'histoire tout court. Quels renseignements peuvent ressortir de l'analyse des objets ? Nous ne parlerons ici que des analyses en volume, laissant les analyses de surface aux techniques qui les fournissent.

L'analyse en volume d'un objet est une analyse globale, en général moins perturbée par les altérations que les analyses de surface. Elles reflètera donc le plus souvent la composition initiale d'un objet. Si l'on peut établir une relation entre la composition donnée par un lieu de fabrication, (quel qu'il soit : mine, carrière, officine artisanale, atelier d'artiste) à ses produits et leur origine géographique, on tiendra un moyen très simple de retracer la circulation d'objets, même dans des périodes très anciennes, jusqu'à la Préhistoire. La distinction des produits authentiques importés de leur imitation locale, la reconstruction des routes commerciales, celles des influences culturelles. C'est un champ historique très riche qui ne risque pas de voir tarir sa documentation.

C'est là que se présente un dilemme dans l'interprétation des résultats: la matière dont est fait un objet, même une matière qui paraît naturelle comme l'argile, est presque toujours le résultat d'un mélange mis au point par le potier, qui lave l'argile pour en extraire les cailloux qui laisseront des trous dans les parois fines au séchage, ou qui en rajoute pour donner plus de consistance aux parois épaisses, qui ne doivent pas crouler sous leur propre poids.

C'est souvent peine perdue de rechercher la glaisière d'origine de la pâte de céramiques. L'analyse va caractériser les produits d'un atelier. C'est là que l'analyse des traces, où l'A.A.N. est très performante, présente un intérêt particulier. Un potier peut avoir modifié fortement la teneur en silicium d'une argile en ajoutant du sable, ou la teneur en sodium ou en potassium en ajoutant des feldspaths pilés. Mais ces ajouts (ou retraits par lavage) de cristaux modifient peu les teneurs en traces, très faibles dans les cristaux. En métallurgie ou dans l'analyse des verres se pose en plus le problème du caractère relativement précieux de la matière, souvent recyclée dès l'Antiquité.

Pourtant les industries à gros débit ne pouvaient se contenter de récupérations et étaient liées à un approvisionnement de matière première vierge. Les analyses permettront alors de caractériser leurs fabrications.

### *Conservation et irradiation gamma :*

L'application du rayonnement gamma à la conservation des biens du patrimoine culturel au début des années 70 a pour base les travaux menés au cours de la décennie précédente pour l'industrialisation de la radiostérilisation et la fabrication de matériaux nouveaux tels que le bois plastique ou le béton plastique.

Deux grands domaines de la conservation sont donc concernés : la désinsectisation et la désinfection d'objets contaminés ; la consolidation des matériaux dégradés tels que la pierre, le bois sec ou gorgé d'eau, par leur imprégnation avec une résine liquide radiopolymérisée in situ.

Le recours à des techniques de type industriel dans le secteur de la conservation s'inscrivant dans une recherche de « traitement de masse » a suscité à l'origine bien des interrogations.

Plusieurs laboratoires européens se sont intéressés à ces techniques. Cependant, la mise en œuvre de ces techniques nécessitant des équipements lourds, c'est un nombre restreint d'équipes qui les utilisent de façon courante et il y a deux installations qui sont exclusivement exploitées dans ce but : un irradiateur implanté au Centre d'études nucléaires de Grenoble (ARC-Nucléart), et un irradiateur se trouvant au musée de la Bohême Centrale à Rostoky (Tchécoslovaquie).

### *Le rayonnement gamma et les équipements spécifiques :*

Dans ces applications, l'équipement de base est la source de rayonnement gamma ; le radioélément très généralement utilisé est le cobalt 60 ; il a une période de 5.27 ans et il est émetteur bêta (électron de 321keV) et gamma (photons de 1.17 et 1.33 MeV). Si l'énergie des photons n'est pas assez élevée pour induire la radioactivité des matériaux irradiés, en revanche le rayonnement gamma a un pouvoir très pénétrant qui lui permet d'avoir une action au sein même de la matière traversée : c'est ce qui fait son intérêt pour le traitement d'objets épais. Le flux de rayonnement gamma subit toutefois une atténuation lors de sa pénétration dans un matériau qui dépend de plusieurs facteurs (milieu traversé, conditions expérimentales, etc). Pour fixer les idées, il est donné un ordre de grandeur de l'épaisseur demi (parcours au terme duquel 50% du rayonnement est absorbé par le matériau) avec le rayonnement gamma du cobalt 60 : 7cm pour une pierre de densité 2.1 ; 12cm pour l'eau ; 18cm pour un bois de densité 0.7.

L'activité de la source exprimée en Becquerel (Bq), qui rend compte du nombre de désintégrations par unité de temps, peut être très variable d'une installation à l'autre : de l'ordre de 1000TBq à Grenoble et 100TBq à Rostoky.

Autour de cette source, l'irradiateur est constitué de tous les équipements qui permettent son utilisation rationnelle et assure la sécurité et la protection du personnel : casemate d'irradiation, dispositif de contrôle du rayonnement dans l'installation, etc. A l'évidence, l'exploitation d'une telle installation nécessite des équipes spécialisées.

Il faut signaler qu'un équipement mobile est en cours de mise au point en Tchécoslovaquie pour des applications in situ très spécifiques (émetteur gamma : césium 137 ; activité de la source : 100TBq).

### *La désinfection :*

Il n'entre pas dans le cadre de ce texte de développer ce secteur d'activité qui a déjà donné lieu à de nombreuses applications, en particulier pour la désinsectisation du bois ou la désinfection de momies. Au moment où la réglementation est de plus en plus stricte sur l'utilisation de gaz désinfectants tel que l'oxyde d'éthylène, le recours sélectif au rayonnement gamma est appelé à se développer.

Dans la cellule vivante, essentiellement constituée de protéines, l'« information » qui préside à sa reproduction, son développement et sa fonction spécifique est concentrée dans les molécules d'ADN. Si le rayonnement interagit avec la totalité des éléments de la cellule, ce sont les lésions provoquées sur l'ADN qui ont des conséquences majeures sur les conditions de survie ou de destruction de la cellule. Les phénomènes observés au niveau cellulaire se répercutent sur l'organisme vivant tout entier.

La radiosensibilité des organismes vivants, spécifique d'une espèce, conduit à adapter la dose de rayonnement au parasite qu'il faut détruire.

### *La consolidation :*

Une application pratique mettant en œuvre la chimie sous rayonnement ne sera utilisée que si la solution proposée est vraiment spécifique et élégante : en effet, les contraintes induites par un travail sous rayonnement conduiront à préférer généralement la chimie classique lorsque cela est possible.

En quoi réside l'originalité de la polymérisation par irradiation gamma pour la consolidation d'objets du patrimoine en bois ou en pierre ?

Lorsqu'une pièce volumineuse est très dégradée, un traitement superficiel ou localisé ne saurait suffire à la consolider de façon satisfaisante.

Si la pièce à traiter est transportable dans un atelier, son imprégnation par immersion sous vide/pression est facilement réalisable. L'emploi d'une résine contenant un catalyseur pose cependant le problème de son stockage, et de la maîtrise de la polymérisation dans l'objet imprégné, compte tenu de l'exothermicité de la réaction.

L'irradiation gamma offre une solution élégante à ces questions :

la radiopolymérisation évite l'utilisation d'un catalyseur puisque la réaction en chaîne est initiée par le seul rayonnement – la stabilité du stockage est donc plus facilement assurée pour une résine sans additif.

la vitesse de polymérisation peut être contrôlée par le débit de dose auquel est soumis la pièce en traitement (sur le plan pratique, on fait varier ce débit avec la distance entre l'objet et la source d'irradiation). Lors du traitement d'un objet, la réaction est contrôlée de façon à ce que la température de l'objet ne dépasse pas 60°C.

### *Un aspect technique : la diminution des contraintes dans le matériau imprégné*

Plusieurs thèmes pourraient illustrer les recherches menées pour mieux maîtriser le traitement par imprégnation : amélioration des caractéristiques mécaniques, vieillissement des résines, possibilité d'interaction entre la résine et la polychromie, optimisation de la polymérisation. Il a été choisi de présenter les travaux concernant la diminution des contraintes dans le matériau imprégné par le choix de nouvelles formulations de résines.

Le rayonnement gamma ne peut induire une polymérisation ou une réticulation que sur des molécules possédant une double liaison vinylique ; le durcissement qui a lieu par réaction radicalaire est accompagné d'un retrait volumique spécifique des molécules concernées.

Si les acrylates et les méthacrylates offrent de nombreux avantages, leur retrait élevé lors de la polymérisation (21.1% pour le méthacrylate de méthyle, par exemple) est à l'origine de contraintes trop élevées dans le matériau pour que ces familles soient retenues.

Des résines à base de prépolymères et diluants réactifs à plus faible retrait leur sont donc préférées.

Les résines styrène-polyesters insaturées sont en particulier très utilisées. Sous l'effet du rayonnement, le diluant réactif (le styrène) va copolymériser avec les groupes insaturés se trouvant tout au long des chaînes de polyester.

Il se forme ainsi un réseau tridimensionnel, et le retrait volumique de la résine, qui dépend en particulier de la concentration du système, est de l'ordre de 9%. S'il est difficile de diminuer le retrait des résines pures utilisables pour de telles applications, en revanche, on peut espérer diminuer les contraintes dans le matériau imprégné en utilisant des résines plus souples. Cette hypothèse s'est vérifiée lors de l'imprégnation de la pierre avec une formulation à base de polyuréthanes diacrylés constituée par une séquence polymérique encadrée par deux terminaisons acryliques. Les réticulations se font donc uniquement aux extrémités du prépolymère et non tout au long de la chaîne comme lors de l'emploi de polyesters insaturés.

A titre d'exemple, un calcaire de Thénac, dont le taux d'imprégnation pondéral est de l'ordre de 18%, subira un retrait linéaire lors de la polymérisation de  $650\mu\text{m/m}$  s'il est imprégné de styrène-polyester insaturés et de  $180\mu\text{m/m}$  s'il est imprégné de polyuréthane diacrylé.

### *La consolidation de deux panneaux en bois du 17<sup>ème</sup> :*

Deux panneaux sculptés en bois, représentant Saint-Dominique et Sainte-Catherine de Sienne, de dimensions unitaires  $46*54*7\text{cm}$  avaient subi une attaque de petite vrillette (*Anobium punctatum*) particulièrement marquée dans la zone d'Aubier. Le revêtement d'origine (dorure à l'eau sur les vêtements et peinture à l'huile pour les carnations) était très lacunaire et avait subi de nombreuses restaurations dès le 18<sup>ème</sup> siècle. Un travail complémentaire a été entrepris pour consolider (ARC-Nucleart Grenoble) et restaurer (CRETOA-Avignon) cette œuvre. Les valeurs spécifiques des paramètres de la consolidation ont été les suivants :

Dépression préalable : 1h à 10-2bars ;

Imprégnation : 1h sous 2bars ;

Radiopolymérisation gamma : dose 30000Grays ; débit de dose variant entre 500 et 1500Grays/h.

Ces panneaux, traités à la demande du Conseil régional Rhône-Alpes en 1986, ont été offerts au Pape Jean-Paul2 lors d'une visite à Lyon, et sont déposés au Musée du Vatican.

### *La consolidation du tympan de la halle de Laval (Mayenne) – 17<sup>ème</sup> siècle :*

Lors de la destruction de la halle aux toiles de Laval, le tympan qui l'ornait a du être démonté et déposé au Musée de la ville. L'état de dégradation de cet ensemble en calcaire de tuffeau, de  $3.5*2\text{m}$ , était excessivement avancé : pulvérulence, écaillage, fissures profondes. Une préconsolidation sur place avant démontage a du être effectuée sur les parties les plus atteintes. Les moellons, de taille moyenne ( $50*25*20\text{cm}$ ) ont été traités à Grenoble par imprégnation/irradiation gamma pour sauver cet ensemble sculpté.

Les valeurs des paramètres du traitement, très différentes de celles retenues pour les panneaux de bois, sont les suivantes :

Dépression préalable : 8h à 10-2bars ;

Imprégnation : 48h sous 2bars ;

Dépressurisation et égouttage de la pierre : 16h ;

Radiopolymérisation gamma : 30000Grays – débit de dose variant de 500 à 1600Grays/h.

## **La spectrométrie d'absorption atomique**

### *Introduction*

La spectrométrie atomique étudie les émissions ou absorptions de lumière par l'atome libre, c'est à dire lorsque celui-ci voit son énergie varier au cours d'un passage d'un de ses électrons d'une orbite électronique à une autre.

Généralement seuls les électrons externes de l'atome sont concernés. Ce sera le cas si les énergies mises en jeu sont modérées.

Les principales techniques mettant en jeu la spectroscopie atomique utilisée en analyse chimique sont :

l'émission d'arc ou d'étincelle (analyse qualitative préalable),

l'émission de flamme et l'absorption atomique (analyse quantitative des éléments à faibles teneurs).

### *Principe*

L'absorption des radiations électromagnétiques des régions visibles et UV du spectre par les atomes libres résulte d'un changement dans la structure électronique. On l'observe lorsque la radiation caractéristique (de résonance en général) d'un élément passe dans un nuage de vapeur atomique de l'échantillon. L'échantillon est vaporisé par aspiration de la solution dans une flamme ou par évaporation d'une surface chauffée électriquement.

### **La loi d'absorption en absorption atomique**

L'intensité de l'absorption dépend directement du nombre de particules absorbant la lumière selon la loi de Beer Lambert selon laquelle l'absorbance est proportionnelle au coefficient d'absorption spécifique  $a$ , au trajet optique  $b$  et à la concentration  $c$ .

$$A = abc$$

où  $A = \log I_0/I$ .

$I$  = intensité après absorption par les atomes

$I_0$  = intensité initiale de la source lumineuse.

Cependant en pratique, cette relation n'est pas toujours vérifiée. On n'obtient pas toujours une droite d'étalonnage.

C'est le cas si la concentration devient trop élevée. La gamme de dosage est le domaine dans lequel la droite d'étalonnage est pratiquement une droite. Il est limité pour les faibles concentrations par la limite de détection et pour les fortes concentrations par l'erreur sur la fidélité : à une très forte variation de la concentration correspond une faible variation de l'absorbance. La gamme de dosage est généralement donnée par le constructeur. Elle dépend de la raie de dosage utilisée.

### *Perturbations*

Un certain nombre de phénomènes peuvent entacher d'erreurs les résultats obtenus. On leur a donné le nom général de perturbations (ou interférences ou interactions).

On peut les classer en perturbations spectrales, physiques, chimiques, d'absorption non spécifique : les perturbations spectrales : une raie d'absorption d'un composant de la matrice coïncide avec la raie d'émission de résonance de la source.

les perturbations physiques : il s'agit essentiellement des phénomènes de viscosité et de tension superficielle. Une faible viscosité et une faible tension superficielle conduiront pour une même concentration à des valeurs de l'absorbance plus élevées.

les perturbations chimiques : les atomes présents dans la flamme n'absorbent que s'ils sont à l'état fondamental. S'ils sont excités ou ionisés ils n'absorberont pas. Par ailleurs s'ils forment avec les atomes et radicaux présents dans la flamme des oxydes, hydroxydes, des hydrures, ils ne contribueront pas à l'absorption.

les perturbations d'absorption non spécifiques : elles sont dues à la présence dans la flamme de molécules qui absorbent l'énergie de la lampe à cathode creuse. Cette absorption moléculaire s'ajoute à l'absorption atomique et donne une réponse par excès.

### *Appareillage*

Le dispositif expérimental utilisé en absorption atomique se compose d'une source, la lampe à cathode creuse, d'un brûleur et un nébuliseur, d'un monochromateur et d'un détecteur relié à un amplificateur et un dispositif d'acquisition.

#### La lampe à cathode creuse

La lampe à cathode creuse est constituée par une enveloppe de verre scellée et pourvue d'une fenêtre en verre ou en quartz contenant une cathode creuse cylindrique et une anode. La cathode est constituée de l'élément que l'on veut doser. Un vide poussé est réalisé à l'intérieur

de l'ampoule qui est ensuite remplie d'un gaz rare (argon ou néon) sous une pression de quelques mm de Hg.

Lorsqu'on applique une différence de potentiel de quelques centaines de volts entre les deux électrodes, une décharge s'établit. Le gaz rare est alors ionisé et ces ions bombardent alors la cathode, arrachant des atomes à celle-ci. Ces atomes sont donc libres et sont excités par chocs : il y a émission atomique de l'élément constituant la cathode creuse.

La particularité du rayonnement ainsi émis est qu'il est constitué de raies très intenses et très fines.

## Le nébuliseur

L'échantillon à analyser est en solution. Celle-ci est aspirée au moyen d'un capillaire par le nébuliseur. A l'orifice du nébuliseur, du fait de l'éjection d'un gaz à grande vitesse, il se crée une dépression (effet Venturi). La solution d'analyse est alors aspirée dans le capillaire et à la sortie, elle est pulvérisée en un aérosol constitué de fines gouttelettes. Cet aérosol pénètre alors dans la chambre de nébulisation dont le rôle est de faire éclater les gouttelettes et d'éliminer les plus grosses. Ce brouillard homogène pénètre alors dans le brûleur.

## La flamme - atomisation

L'aérosol pénètre dans le brûleur puis dans la flamme. Au bout d'un certain parcours au seuil de la flamme, le solvant de la gouttelette est éliminé, il reste les sels ou particules solides qui sont alors fondus, vaporisés puis atomisés.

La flamme air acétylène est la plus répandue et permet de réaliser le dosage de nombreux éléments. Sa température est de 2500°C environ.

La flamme N<sub>2</sub>O/acétylène (protoxyde d'azote) est utilisée pour certains éléments qui forment des oxydes réfractaires particulièrement solides et ne sont pas atomisés par la flamme air/acétylène.

A la place d'une flamme, on peut également utiliser un four cylindrique en graphite pour atomiser l'échantillon.

## *Quelques applications*

La spectrométrie d'absorption atomique permet le dosage de nombreux matériaux inorganiques (roches et minerais, métaux et alliages... Elle est donc très adaptée à l'étude du matériel archéologique. Citons notamment :

- \* en métallurgie : l'analyse des altérations du bronze, l'effet des produits de nettoyage de l'argent

- \* l'analyse des constituants majeurs et mineurs de céramiques archéologiques,

- \* le dosage du Ca, Sr, Zn dans les os
- \* analyse des éléments traces pour identification des pierres
- \* la dégradation des verres.

L'AAS trouve aussi des applications à l'étude et la conservation des documents graphiques :

- \* dosage des charges minérales dans les papiers, en particulier pour l'étude des méthodes de désacidification

dosage des particules métalliques (Cu, Fe...) dans le papier

## **La chromatographie**

### *Historique*

En 1906, un botaniste russe Mikhail Semenovitch TSWETT purifie des pigments végétaux, comme la chlorophylle, sur une colonne de craie. Il donne alors à ce phénomène de séparation le nom de chromatographie (du grec khrôma, couleur et graphein, écrire) qu'il définit comme l'enregistrement graphique des couleurs. On assiste alors à la naissance de la chromatographie, dont la définition a fortement évolué.

### *Principe*

La chromatographie est une technique analytique qui permet la séparation des constituants d'un mélange en phase homogène liquide ou gazeuse. Le principe repose sur l'équilibre de concentrations des composés présents entre deux phases en contact : la phase stationnaire (emprisonnée dans la colonne) et la phase mobile qui se déplace. La séparation est basée sur l'entraînement différentiel des constituants présents dans la colonne.

Ces derniers la parcourent avec des temps proportionnels à leurs propriétés intrinsèques (taille, structure, ...) ou à leur affinité avec la phase stationnaire (polarité, ...). A leur arrivée en bout de colonne, le détecteur mesure en continu la quantité de chacun des constituants du mélange.

### *Classification*

Les méthodes chromatographiques peuvent être classées en fonction de la nature physique des phases (mobile et stationnaire). Parmi ces méthodes, les plus courantes sont la chromatographie en phase gazeuse (CPG) et la chromatographie liquide haute performance (CLHP).

## *Résultats*

Les analyses chromatographiques aboutissent à l'obtention d'un chromatogramme qui représente l'évolution d'un paramètre (signal électrique provenant du détecteur) lié à la concentration instantanée du constituant élué (ou soluté), en fonction du temps. Le chromatogramme est une représentation graphique où des pics émergent de la ligne de base, tracé obtenu en l'absence de composés.

## *Instrumentation*

Les appareils de chromatographie sont constitués d'un système d'injection de l'échantillon, d'une colonne, d'un détecteur et d'un système d'enregistrement et/ou d'analyse des chromatogrammes.

### **Chromatographie en phase gazeuse**

On attribue la découverte de la chromatographie en phase gazeuse (CPG) [Arpino et alii, 1995] à Archer John Porter MARTIN et Richard Laurence Millington SYNGE, qui publient dès 1941 la théorie de la chromatographie de partage [Martin, Synge, 1941]. Ils reçoivent en 1950 le prix Nobel de chimie pour cette découverte qui bouleversera le monde de l'analyse. Les progrès de l'instrumentation (colonne capillaire, détecteurs, ...) et sa relative facilité d'emploi font de la CPG une technique d'analyse de routine essentielle dans de nombreux laboratoires.

### Définition et principe

La CPG s'applique à des échantillons gazeux ou susceptibles d'être vaporisés sans décomposition dans l'injecteur. La phase mobile est alors un gaz (hélium, azote, argon ou hydrogène), appelé gaz vecteur, qui balaie en permanence la colonne. Cette dernière, placée dans un four thermostaté, est un tube de faible section enroulé sur lui-même et contenant la phase stationnaire. Un grand choix de détecteurs permet l'analyse sélective et parfois l'identification de mélanges très complexes.

Si la phase stationnaire est un liquide non ou peu volatil, possédant des propriétés de solvant vis-à-vis des composés à séparer, on parle de chromatographie gaz-liquide ou chromatographie de partage. Si la phase stationnaire est un solide absorbant (silice, alumine, zéolites ou autres polymères adsorbants), c'est de la chromatographie gaz-solide ou chromatographie d'adsorption.

## **Diffraction des rayons X**

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs.

Les atomes s'organisent donc en plans réticulaires plus ou moins denses qui sont désignés par leurs coordonnées (h, k, l) dans un système de repérage de l'espace.

La méthode permet ainsi clairement de distinguer les produits amorphes (verres ...) des produits cristallisés.

### *Applications aux œuvres d'art*

L'application de la diffractométrie à l'étude des constituants des œuvres d'art se heurte à la nécessité de prélever suffisamment de matière pour obtenir un résultat satisfaisant. Plusieurs dizaines de milligrammes de matière sont en effet nécessaires pour obtenir une analyse.

### Détermination des pierres précieuses (gemmes)

Les gemmes sont parfois difficiles à identifier car les pierres naturelles sont très difficiles à différencier des minéraux artificiels ou de simples verres colorés. La diffraction permet d'identifier le cristal sans ambiguïté.

Détermination des sels d'altération des pierres, des céramiques, des terres cuites

Les sels d'altération des matériaux pierreux sont constitués de minéraux souvent de même aspect cristallisé blanchâtre avec des teneurs fortes en calcium. La diffraction des rayons X permet de différencier facilement les différents produits d'altération : sulfates de calcium, chlorures de calcium, nitrates de calcium etc.

Détermination des pigments des peintures (de chevalet, murales...)

En association avec les méthodes d'analyse élémentaires (qui ne donne accès qu'à l'élément chimique et non à la formule complète) la diffraction permet une détermination parfaite des minéraux constitutifs des pigments. Par exemple l'azurite et la malachite ne donnent qu'un signal cuivre en analyse élémentaire. Seule la diffraction des rayons X permet de les différencier. Il en est de même des pigments à base de plomb ou de fer. Les blancs de plomb sont particulièrement bien identifiés par cette méthode, alors qu'en spectrométrie élémentaire différents éléments gênent la reconnaissance.

Les produits de corrosion des métaux dont les bronzes, qui sont des chlorures, des sulfates, des oxydes de cuivre sont bien identifiés en diffraction X alors qu'en spectrométrie d'énergie ils ne donnent qu'un signal Cu.

## **La fluorescence X**

### *Résumé*

La fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire non-destructive de l'échantillon. Elle est utilisée au LRMF pour l'analyse de la composition chimique des matériaux minéraux (céramiques, verres, glaçures, pierres,...). L'analyse quantitative sert à différencier et à caractériser les matériaux afin de connaître la technique de fabrication des objets, d'établir des classifications des collections et de retrouver les provenances à partir d'objets de fouilles découverts dans les ateliers et utilisés comme éléments de référence.

### *Méthodes expérimentales*

#### **Analyse qualitative**

L'analyse qualitative ne nécessite aucune préparation de l'échantillon. L'analyse globale peut être directement effectuée sur l'objet ou l'échantillon. Cependant, l'analyse des éléments de numéro atomique inférieur à celui du calcium doit être effectuée sous balayage de l'hélium ou sous vide, car l'air absorbe les rayonnements de longueur d'onde supérieure à 3 Å. La surface analysée varie de 20 cm<sup>2</sup> à 0,2 cm<sup>2</sup> selon la quantité d'échantillon disponible.

## Analyse quantitative

La spectrométrie de fluorescence X peut être appliquée à l'analyse de tout matériau conducteur ou non. Elle sert au Laboratoire de recherche des musées de France (LRMF) à l'analyse des matériaux minéraux (verres, céramiques, mosaïques, mortiers, pierres dures, pigments). Ces matériaux ne peuvent être analysés sans avoir subi une préparation des échantillons. En effet, la granulométrie et la nature des minéraux influent sur le rayonnement de fluorescence X, ce qui nécessite d'avoir des étalons de composition voisine.

Différents modes de préparation de l'échantillon peuvent être envisagés, mais seule la méthode de la perle au borax sera traitée ici.

### méthode de la perle au borax :

15 à 100 mg de prélèvement sont fondus dans du tétraborate de lithium contenant 15% d'oxyde de lanthane (alourdisseur). Le verre fondu est coulé dans une coupelle de platine. Il peut être étiré pour obtenir un disque de 15 mm de diamètre seulement. La fusion élimine les effets granulométriques et minéralogiques. L'alourdisseur ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) réduit les effets de la matrice pour les éléments légers.

étalons : une quarantaine d'étalons naturels servent de référence pour l'analyse élémentaire.

éléments analysés : dix-huit éléments majeurs, mineurs et traces sont analysés quantitativement dans les silicates selon leur teneur: Si, Al, Ca, K, Ti, Fe, Mn, P, Mg, Na, Pb, Cu, Sn, Sb, Rb, Zr.

### *Avantages et limites*

Avantages : c'est une technique totalement non-destructive de l'échantillon. En cas de nécessité, l'échantillon peut être réanalysé plusieurs années après sa préparation. Les étalons de référence restent les mêmes dans le temps, ce qui assure une reproductibilité de l'analyse.

Limites : les éléments de numéro atomique inférieur à celui du carbone ne peuvent pas être analysés par fluorescence X.

### *Précision et sensibilité*

La précision varie avec la quantité de matière disponible pour l'analyse . Elle dépend également des éléments recherchés et de la matrice dans laquelle se trouve cet élément.

La sensibilité dépend de la méthode de préparation de l'échantillon et du matériau analysé. Elle varie avec les éléments chimiques. Elle approche le  $\mu\text{g/g}$  quand on opère sans dilution sur un prélèvement de l'ordre du grammage.

## **La microscopie électronique à balayage**

### *Introduction*

Le pouvoir séparateur d'un microscope optique (i.e. son grossissement) est limité par la longueur d'onde de la lumière visible ; aucun détail de dimension supérieure à  $0,2 \mu\text{m}$  ne peut être observé. Aussi l'utilisation de particules accélérées de plus courte longueur d'onde associée permet-elle d'augmenter le grossissement. Le choix d'électrons accélérés, pour produire un rayonnement de courte longueur d'onde, est déterminé par plusieurs critères :

la masse faible de ces particules qui peuvent être accélérées et focalisées au moyen de champ électrique ou magnétique

une source d'électrons est aisée à mettre en œuvre

les électrons sont plus facilement focalisés que les particules plus lourdes

l'interaction des électrons avec la matière est plus faible que pour des particules plus lourdes

Il existe deux types de microscopes électroniques :

à transmission : ils ne permettent d'observer que des échantillons d'épaisseur suffisamment faible pour être transparents aux électrons (quelques dizaines de nanomètres)

à réflexion : opère à la surface d'objets massifs

Ces microscopes sont dits à balayage lorsque l'image est obtenue point par point (6 à 10 nm).

### *Historique*

Le microscope électronique à balayage (MEB) a été imaginé pour la première fois en Allemagne, dans les années 1930, par Knoll et von Ardenne et développé par Zworykin, Hillier et Snyder dans les laboratoires RCA aux Etats-Unis (1940).

Mais la microscopie électronique à balayage a connu son véritable essor entre 1948 et 1965, grâce aux progrès techniques de la télévision et des détecteurs d'électrons et grâce aux recherches d'Oatley et de ses condisciples à Cambridge. Cette nouvelle technologie a permis, du fait de sa profondeur de champ, l'observation du relief d'échantillons massifs.

### *Principe*

Le principe du balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident.

Les microscopes à balayage utilisent un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon.

### Interactions du faisceau électronique avec l'échantillon

Sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés, des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet.

### *Préparation des échantillons*

L'échantillon, placé dans la chambre du microscope, reçoit un flux d'électrons très important. Si les électrons ne sont pas écoulés, ils donnent lieu à des phénomènes de charge induisant des déplacements d'images ou des zébrures sur l'image dues à des décharges soudaines de la surface. Si la surface est conductrice, les charges électriques sont écoulées par l'intermédiaire du porte-objet. L'observation d'échantillons électriquement isolants se fait grâce à un dépôt préalable (évaporation, pulvérisation cathodique) d'une fine couche conductrice d'or ou de carbone transparente aux électrons. On distingue deux types d'échantillons :

un objet massif de petite taille peut être introduit dans la chambre du microscope, à condition bien sûr qu'il soit conducteur car il est inimaginable de métalliser une pièce de collection

un prélèvement effectué sans pollution, poli et nettoyé.

## *Applications*

La plupart des matériaux peuvent être étudiés au moyen du microscope électronique à balayage. Les laboratoires de musées s'intéressent particulièrement aux :

peintures  
examen et analyse de la matière picturale, sous la forme de coupes stratigraphiques  
caractérisation des couches, des inclusions, des feuilles métalliques sous-jacentes  
identification des grains de pigments par leur morphologie

céramiques et pierres  
observation et analyse des minéraux  
étude de la stratigraphie d'un décors de céramique (glaçures)

verres  
analyse chimique (fondants, colorants, opacifiants, ...)  
détermination des techniques de fabrication  
caractérisation des phases cristallines dans la masse vitreuse

métaux  
étude de la structure des alliages (forme des grains)  
mise en évidence des défauts de surface, des ségrégations  
étude des corrosions

textiles et bois  
identification des fibres et des essences  
analyse des colorants et des mordants

Etudes de cas

### Exemple :

Il y a 6 000 ans, des artisans de la vallée de l'Indus découvraient le principe de la glaçure sur pierre. Un enduit vitrifiable bleu vert recouvrait la quasi totalité des perles en stéatite, variété massive du talc. Cette découverte est importante, elle illustre un savoir-faire technologique déjà élaboré, premier pas vers la découverte du verre qui apparaîtra au tournant des III-IIe millénaires avant notre ère.

Ces premières glaçures contiennent de la silice, de l'oxyde de cuivre (le colorant) apparaissant sous forme de petites dendrites dans la matrice vitreuse et des oxydes de sodium et de potassium agissant comme fondants, ainsi que du fer, du calcium et du magnésium présents dans les matières premières.

Les paramètres de chauffe de ces matières vitreuses ne sont pas encore maîtrisés et l'on voit croître dans le verre des cristaux de silicates de calcium et de magnésium (Figure 6), résultats d'un refroidissement trop lent. Ces cristaux seront absents dans les perles plus tardives.

### **La methode pixe**

en anglais : ParticleInduced X-ray Emission

en français : émission de rayons X induite par particules chargées

ou aussi : fluorescence X induite par particules accélérées

En pratique, les particules dont il est question sont le plus souvent des protons, c'est-à-dire des noyaux d'hydrogène, mais il est possible d'utiliser d'autres ions accélérés. On parle ainsi de méthode HIXE pour des ions d'hélium ou DIXE pour des deutons

### *Définition*

La matière constituant un objet d'art ou d'archéologie recèle de nombreux indices très utiles pour leur étude. En particulier, la composition chimique permet d'identifier le matériau, sa provenance, les recettes de fabrication, et ses éventuelles altérations.

### **Quels éléments chimiques entrent dans la composition les objets de musées et dans quelles proportions ?**

C'est pour répondre à cette question qu'une méthode performante et non destructive - la technique d'analyse PIXE - a été implantée au LRMF. Son principe est simple : il s'agit de capter les rayons X émis par l'objet de musée

lorsqu'il est placé dans le faisceau d'un petit accélérateur de particules. En effet, stimulés par les particules du faisceau, les atomes de la matière émettent un rayonnement X caractéristique de chaque élément. Sans prélèvement ni dommage, et en quelques minutes, la méthode PIXE délivre la concentration de tous les éléments compris entre le sodium et l'uranium.

### *Historique*

Ce phénomène - la production de rayons X sous l'impact d'un faisceau de particules - a été observé dès 1912 par Chadwick. Pourtant, il a fallu attendre plus de 50 ans, avec le développement de détecteurs de rayons X à semi-conducteurs, la disponibilité de petits accélérateurs et l'avènement d'ordinateurs pour l'employer à des fins d'analyse chimique. En 1970, Johansson jette les fondements de cette technique qu'il dénomme PIXE. En 1989, le LRMF s'est équipé d'un tel accélérateur - AGLAE - pour adapter les techniques d'analyse par faisceaux d'ions aux objets de musées - dont la méthode PIXE. Depuis, la technique a été sans cesse améliorée et les analyses en mode PIXE représentent aujourd'hui plus de la moitié du temps de fonctionnement de l'installation.

### *Principe*

Le mécanisme de la méthode PIXE se déroule au niveau de l'atome et de son cortège d'électrons. Le scénario se décompose en 3 phases :

En pénétrant dans l'objet à analyser, une particule du faisceau éjecte un électron proche du noyau d'un atome. L'atome ne reste pas dans cet état instable et excité. Le trou laissé est aussitôt comblé par un électron d'une orbite plus extérieure. Lors de ce réarrangement, l'atome émet un rayon X pour libérer son excès d'énergie. Pour chaque élément chimique, l'énergie de ce rayon X unique.

Dernière étape : on détecte ces rayons X caractéristiques et on en déduit la composition de l'objet .

### *Détails pratiques*

Pour mettre en œuvre cette technique, il faut les dispositifs suivants :

- un accélérateur de particules - tel AGLAE - pour produire le faisceau
- un détecteur de rayons X capable de les compter et de mesurer leur énergie
- une chaîne électronique pour constituer des spectres de rayons X
- un ordinateur avec un logiciel de calcul pour extraire des résultats chiffrés à partir des mesures

### *Performances*

La méthode PIXE présente les caractéristiques suivantes :

Panoramique : dosage simultané des éléments compris entre le sodium (Na) et l'uranium (U)

Sensible : il est possible de détecter des très faibles teneurs, de l'ordre de la partie par million

Rapide : on obtient une analyse en quelques minutes

Quantitative : les concentrations sont obtenues avec une bonne précision

### *Avantages et inconvénients*

#### Avantages de la méthode

non destructive, sans prélèvement

panoramique : mesure simultanée du Na à l'U

sensible : mieux que 10 ppm pour  $20 < Z < 30$

rapide (quelques minutes) : rendement X élevé

précise : résultats à  $\pm 5\%$

absolue (sans étalons)

analyse de zones microscopiques (microsonde)

analyse à pression atmosphérique possible

se combine aisément à d'autres méthodes

d'analyse par faisceaux d'ions (réactions

nucléaires, rétrodiffusion coulombienne, etc.)

#### Inconvénients de la méthode

ne mesure pas le carbone, l'oxygène, l'azote

pas d'information sur les liaisons chimiques

méthode d'analyse de surface

pas d'information sur la répartition en profondeur

impose une cible homogène et plane

nécessite un accélérateur de particules et donc un investissement coûteux

## **La spectrométrie de masse**

### *Principe*

La spectrométrie de masse est une technique de détection extrêmement sensible qui permet de déterminer des structures moléculaires.

Le spectromètre de masse est souvent couplé avec un système de chromatographie en phase gazeuse, et cette association, d'une méthode séparative

et d'une méthode d'identification, permet d'étudier des mélanges complexes à l'état de traces (quelques nanogrammes de mélange).

Le principe de la spectrométrie de masse est le suivant :

Un composé organique introduit dans le spectromètre de masse est ionisé par bombardement électronique à 70 eV. L'ion ainsi obtenu, appelé ion moléculaire, permet la détermination de la masse molaire du composé.

Il peut y avoir des ruptures des liaisons chimiques au sein de l'ion moléculaire, formant ainsi des ions fragments caractéristiques puisque cette dissociation éventuelle ne se fait pas au hasard mais selon des mécanismes bien déterminés.

Ces ions fragments sont ensuite séparés en fonction de leur rapport masse/charge par l'application d'un champ magnétique et/ou électrique, puis collectés par un détecteur.

L'ensemble de ces ions fragments constitue le spectre de masse dont la lecture permet l'identification de la structure moléculaire.

### *Instrumentation*

Un spectromètre de masse est constitué de cinq parties principales :

Le système d'introduction qui fait pénétrer l'échantillon dans le spectromètre de masse.

La source d'ions dans laquelle les molécules sont ionisées après bombardement électronique. Il existe plusieurs méthodes d'ionisation, le choix de celle-ci est directement lié à la nature de l'échantillon et au type d'analyse souhaitée.

L'analyseur qui réalise le tri des ions fragments en fonction du rapport masse/charge par l'application d'un champ magnétique et/ou électrique.

Un détecteur qui collecte les ions fragments et amplifie le signal associé aux ions.

Un ensemble informatique de traitement des données qui permet de transformer les informations reçues par le détecteur en spectre de masse.

### *Application*

De nombreuses substances organiques, le plus souvent d'origine naturelle et présentes en mélanges, constitutives des objets d'art peuvent être identifiées par l'utilisation du couplage chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse.

Il est ainsi possible de mettre en évidence la présence d'huiles, de cires, de résines terpéniques, de gommes polysaccharidiques et de colles animales, à partir de micro-prélèvements effectués sur des œuvres d'art.

Préalablement à son introduction dans l'appareil, l'échantillon subit la même préparation que pour une simple analyse par chromatographie en phase gazeuse.

L'utilisation du couplage chromatographie en phase gazeuse/ spectrométrie de masse dans le domaine de l'art peut apporter de précieux renseignements tant au niveau des techniques de réalisation de certains objets d'art, que sur l'histoire de ceux-ci (anciennes restaurations, cause de dégradations, datation de l'œuvre, authenticité de l'œuvre...) et ainsi, éventuellement, de mieux préparer de futures restaurations.

L'analyse par cette technique, d'échantillons provenant d'œuvres anciennes, peut également apporter des informations concernant l'évolution des matériaux au cours du temps.

La grande sensibilité de détection de la spectrométrie de masse en fait une technique de choix pour l'étude des œuvres d'art puisqu'elle ne requiert que de micro-prélèvements.

De plus, plusieurs analyses par chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse peuvent être réalisées à partir du même prélèvement.