

Physico-chimie des matériaux du patrimoine culturel. Partie 1

par **Martine REGERT**

*HdR en Chimie, Docteur en Archéologie, Agrégée de Chimie – Chargée de recherche CNRS
Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France,
Paris (UMR 171 CNRS et GdR 2114 ChimArt)*

Maria-Filomena GUERRA

*HdR et Docteur en Physique – Chargée de recherche CNRS
Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France,
Paris (UMR 171 CNRS et GdR 2114 ChimArt)*

et **Ina REICHE**

*Docteur en Science des matériaux – Chargée de recherche CNRS
Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France,
Paris (UMR 171 CNRS, GdR 2114 et 2762)*

1. Les problématiques dans le domaine de la science des matériaux du patrimoine	P 3 780 – 4
2. Philosophie de l'analyse : quelles stratégies analytiques pour les matériaux du patrimoine ?	— 5
2.1 Spécificités et contraintes de l'analyse des matériaux du patrimoine culturel.....	— 5
2.2 Stratégies analytiques pour les matériaux du patrimoine.....	— 5
3. Les méthodes d'examen.....	— 7
3.1 Examens macroscopiques à différentes longueurs d'onde.....	— 7
3.2 Observations microscopiques.....	— 7
4. L'analyse des matériaux inorganiques	— 8
4.1 Analyses élémentaires et isotopiques pour les matériaux inorganiques	— 8
4.2 Méthodes d'analyse structurale.....	— 13
4.3 Méthodes d'analyse de la spéciation chimique	— 16
4.4 Matériaux inorganiques étudiés	— 18

Les sociétés qui nous ont précédés peuvent être étudiées à partir des sources écrites lorsqu'elles existent, ou à partir des objets et œuvres d'art qui sont parvenus jusqu'à nous, que l'approche soit stylistique, historique ou technique. Dans certains cas cependant, la seule approche historique ou archéologique ne révèle qu'une partie des données scientifiques contenues dans les objets étudiés. Les matériaux constitutifs des œuvres peuvent alors être caractérisés chimiquement afin de rechercher des indices qui ne sont pas perceptibles par les méthodes d'étude les plus répandues en archéologie ou en histoire de l'art. Depuis leur formation en contexte géologique ou biologique jusqu'à leur transformation, leur utilisation et éventuellement leur abandon par l'homme, ces matériaux ont en effet pu enregistrer un certain nombre d'informations au sein de leur composition chimique, au niveau élémentaire, isotopique, moléculaire ou structural. De ce fait, la nature et l'origine géographique des matières premières exploitées dans le passé, les techniques de transformation des matériaux utilisés, les différentes étapes de restauration des objets ou encore les processus

naturels d'altération peuvent être révélés grâce à la mise en œuvre de méthodologies analytiques adéquates. Examens photographiques, radiographiques, observations microscopiques et analyses physico-chimiques sont alors de première importance pour dévoiler les multiples facettes de l'histoire des matériaux exploités par l'homme au cours du temps.

Depuis les premières analyses novatrices d'objets anciens au 19^e siècle, le développement de méthodologies destinées à l'étude des matériaux du patrimoine a donné naissance dans les années 1960 à une discipline autonome, l'**archéométrie**, qui comprend la datation, les prospections géophysiques et la caractérisation des matériaux. Actuellement, l'ensemble des acteurs gravitant dans la sphère du patrimoine culturel, que ce soit en sciences physico-chimiques, en archéologie ou dans le domaine de la conservation et de la restauration, tendent à se fédérer, notamment en France, pour créer une véritable « science des matériaux du patrimoine » [1] s'intéressant à l'ensemble des œuvres produites par l'homme. La création récente du « Journal of Cultural Heritage » témoigne de ce courant et vient compléter le panel de journaux destinés à la diffusion des recherches en archéométrie ou dans le domaine de la conservation telles que « Archaeometry », le « Journal of Archaeological Science », « Studies in Conservation », « Ancient Biomolecules », la « Revue d'archéométrie » ou « Technè ».

Présenter les recherches menées sur les matériaux du patrimoine nécessite bien sûr de décrire au lecteur les méthodologies analytiques permettant de pénétrer peu à peu les matériaux à différentes échelles. Mais il est également indispensable d'aborder les implications des résultats analytiques dans le champ de l'archéologie, de l'histoire de l'art, de la restauration ou de la conservation en fonction des problématiques interdisciplinaires préalablement définies. Aussi, nous avons choisi d'organiser ce dossier en commençant par présenter les problématiques de recherche et les caractéristiques des matériaux considérés, avant d'aborder les examens non destructifs très souvent pratiqués sur les œuvres d'art (observations à différentes échelles, photographies sous lumière visible, sous rayonnement ultraviolet et infrarouge, radiographies). La panoplie de techniques d'analyse actuellement utilisées pour l'étude des matériaux du patrimoine culturel est alors détaillée aussi bien pour l'analyse élémentaire, structurale et spectroscopique des matériaux inorganiques que pour la caractérisation des substances organiques en [P 3 781, § 1]. L'utilisation de l'ensemble des méthodes présentées est ensuite illustrée dans la dernière partie par une série d'exemples [P 3 781, § 2]. Les méthodes de datation ne sont pas abordées dans cet article dans la mesure où plusieurs ouvrages de référence y sont consacrés. De même, l'étude des biomatériaux qui relève de problématiques en relation avec l'environnement (étude des graines, des pollens, des charbons de bois, des ossements) ou avec la phylogénie (ADN), dont les méthodologies sont mises en place dans le champ des sciences naturelles ou de la biologie moléculaire, ne sera pas prise en considération.

Sigle	Signification
AAS	Atomic Absorption Spectrometry
AES	Atomic Emission Spectrometry
AGLAE	Accélérateur Grand Louvre d'Analyse Élémentaire
APCI	Atmospheric Pressure Chemical Ionization
CL	Cathodoluminescence
CPG	Chromatographie en Phase Gazeuse
CPG/SM	CPG couplée à la Spectrométrie de Masse
CT	Tomographie
EDX	Energy Dispersive X-Ray Analysis
EDXRF	Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Analysis
ESRF	European Synchrotron Radiation Facility
EXAFS	Extended X-Ray Absorption Fine Structure

Sigle	Signification
FAB-MS-MS	<i>Fast Atom Bombardment-Mass Spectrometry-Mass Spectrometry</i>
FT-IR	Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i>
IBA	<i>Ion Beam Analysis</i>
ICP	<i>Inductively Coupled Plasma</i>
ICP-AES	<i>Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry</i>
ICP-MS	<i>Inductively Coupled Plasma-Mass spectrometry</i>
ICP-OES	<i>Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry</i>
IR	Infrarouge
LA	<i>Laser Ablation</i>
LA-ICP-MS	<i>Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass spectrometry</i>
LIF	Luminescence induite par un rayonnement laser
LA-MC-ICP-MS	<i>Laser Ablation-Multi Collector-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry</i>
MC-ICP-MS	<i>Multi Collector-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry</i>
MEB	Microscope électronique à balayage
MEB-EDX	Microscope électronique à balayage- <i>Energy Dispersive X-Ray Analysis</i>
MET	Microscope électronique à transmission
MET-EDX	Microscope électronique à transmission- <i>Energy Dispersive X-Ray Analysis</i>
MET-EELS	Microscope électronique à transmission couplé à la spectroscopie de la perte d'énergie d'électrons
MS	<i>Mass Spectrometry</i>
NAA	<i>Neutron Activation Analysis</i>
NRA	<i>Nuclear Reaction Analysis</i>
PIGE	<i>Particle Induced γ-Ray Emission</i>
PIXE	<i>Particle Induced X-Ray Emission</i>
PIXE-XRF	<i>X-Ray Fluorescence induced by Particle Induced X-Ray Emission</i>
PL	Photoluminescence
Py-CPG	Pyrolyse-Chromatographie en phase gazeuse
RBS	<i>Rutherford BackScattering</i>
RPE	Résonance paramagnétique électronique
SAED-MET	<i>Selected Area Electron Diffraction</i> -Microscope électronique à transmission
SIMS	<i>Secondary Ion Mass Spectrometry</i>
Sy-XRF	Fluorescence X induite par rayonnement synchrotron
TIMS	<i>Thermal Ionization Mass Spectrometry</i>
ToF-L-SIMS	<i>Time of Flight-Liquid-Secondary Ion Mass Spectrometry</i>
TRLIF	Luminescence induite par laser résolue en temps
TXRF	<i>Total reflection X-Ray Fluorescence analysis</i>
UV-Vis	Spectroscopie UV-visible
WDXRF	<i>Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence</i>
XAFS	Spectroscopie d'Absorption de Rayons X
XANES	<i>X-Ray Absorption Near Edge Structure</i>
XRD	<i>X-Ray Diffraction</i>
XRF	<i>X-Ray Fluorescence analysis</i>

1. Les problématiques dans le domaine de la science des matériaux du patrimoine

Les recherches concernant les matériaux constitutifs des œuvres ont pour objectif d'appréhender leur histoire depuis l'acquisition des matières premières par l'homme, jusqu'à leur utilisation. Il s'agit ainsi d'identifier la nature des matériaux utilisés, de remonter aux gisements naturels des matières premières exploitées, de déter-

miner l'ensemble des étapes de transformation des matériaux et de fabrication des objets, ainsi que leur fonction et leurs modes d'utilisation (tableau 1).

Dans le cas de matériaux biologiques, les approches combinant l'étude morphologique d'ossements animaux ou humains et la teneur en éléments traces ou en isotopes de certains éléments, permettent d'étudier l'alimentation des populations, les maladies qu'elles ont développées, les climats au sein desquels elles se sont développées ou encore les migrations de groupes humains [2]. Vestiges fauniques et végétaux peuvent également être étudiés en vue de rechercher leur statut sauvage ou domestique afin de mieux comprendre les processus qui ont conduit au développement de l'élevage et de l'agriculture et à leur diffusion pendant la période néolithique, par des études d'ADN par exemple.

Tableau 1 – Tableau synthétique illustrant l'ensemble des problématiques qui peuvent être abordées (colonne « informations enregistrées ») à partir de l'étude naturaliste ou physico-chimique des matériaux du patrimoine culturel

	Phases de la « vie » du matériau	Informations enregistrées	Propriétés ou composition diagnostiques	Champ disciplinaire
Phases naturelles d'évolution des matériaux	Formation	Nature du matériau	Morphologie (graines, os)	Archéobotanique, archéozoologie
			Couleur (matières minérales)	Géologie, physique, chimie
			Éléments chimiques	Physico-chimie analytique, géochimie
			Molécules	
			Cristaux	
		Date de formation	Isotopes radioactifs	Datation
			Résonance paramagnétique électronique	
	« Vie »	Alimentation et migration des populations	Éléments-traces Isotopes stables C, N et Sr	Géochimie
		Maladies	Morphologie des ossements	Paléopathologie
			ADN (bacilles de Koch, tuberculose et Hansen, lèpre)	Biologie moléculaire, paléogénétique
		Climats	Associations fauniques	Archéozoologie
			Associations végétales	Archéobotanique
			Isotopes stables	Géochimie
		Statut des plantes et des animaux (domestique ou non)	Morphologie graines	Archéobotanique
			Morphologie ossements	Archéobotanique
			ADN	Biologie moléculaire, paléogénétique
	Mort	Date de mort	Radioactivité du ^{14}C	Datation
			Racémisation des acides aminés	Dendrochronologie
			Épaisseur des cernes des arbres	
	Diagenèse/taphonomie	Processus d'altération	Composition chimique	Géochimie
Phases d'interaction avec l'homme	Acquisition par l'homme	Localisation des sources géographiques d'approvisionnement	Éléments traces Isotopes	Géochimie
	Transformation	Par actions mécaniques (débitage, broyage, raclage, martelage...)	Morphologie macroscopique	Technologie, lithique ou osseuse, par exemple
			Morphologie microscopique	Imagerie
		Mélanges	Associations éléments chimiques, minéraux ou molécules	Physico-chimie analytique
		Traitement thermique	Phases cristallines, compositions élémentaire et moléculaire, microstructure	Physico-chimie analytique
		Date de la dernière chauffe	Thermoluminescence (TL)	Datation
	Utilisation	Modes d'utilisation	État de surface modifié	Tracéologie
	Diagenèse/taphonomie	Mécanismes d'altération en contexte sédimentaire archéologique	Composition chimique	Géochimie

Au-delà de l'identification des matériaux étudiés et de la détermination de leur état de transformation par l'homme, tout l'intérêt de ces recherches est de remonter aux modes de production et d'utilisation des matériaux, aux réseaux commerciaux, à la genèse d'une œuvre et, dans certains cas, à l'organisation des ateliers ou encore aux différents modes d'organisation socio-économique des sociétés.

En outre, dans le but de mieux conserver les œuvres, il est nécessaire de bien connaître et comprendre les processus physico-chimiques d'altération des matériaux qui les constituent. Les objets archéologiques naturellement dégradés en contexte sédimentaire pendant plusieurs millénaires peuvent alors être considérés comme des matériaux modèles pour prévoir le comportement à long terme de matériaux ayant un intérêt industriel, comme les métaux, les biomatériaux et les verres potentiellement utilisés pour le stockage des déchets nucléaires. Les processus d'altération étant fortement dépendants du contexte de conservation, il apparaît également indispensable d'étudier les relations entre un type d'environnement et les biens culturels dans le but de mieux les conserver [3]. Ces recherches relèvent d'un domaine dénommé conservation préventive en contexte muséal.

De plus, les collections conservées dans les musées ont souvent été soumises à de multiples restaurations, dont certaines, quasiment contemporaines de l'œuvre, peuvent être fort anciennes. Ces restaurations ont été réalisées au gré des connaissances de l'époque et ne correspondent pas toujours à la déontologie actuelle. Ainsi, certaines restaurations, parfois très invasives, nuisent à la lisibilité de l'œuvre ou en modifient l'aspect et l'esthétique. Les matériaux de restauration peuvent par ailleurs interagir chimiquement ou mécaniquement avec ceux qui constituent les œuvres, provoquant des altérations plus ou moins réversibles. L'étude et l'analyse des restaurations anciennes ont donc pour but de localiser leur répartition sur les œuvres, d'identifier les matériaux utilisés, de comprendre les processus d'interaction entre les différents matériaux et enfin de proposer, en collaboration avec les conservateurs responsables des collections et les restaurateurs, les protocoles de « dérestauration » les mieux adaptés à chaque situation, pour mieux restaurer ensuite. Les investigations portent sur la recherche de nouveaux matériaux présentant une bonne stabilité dans le temps, permettant des restaurations réversibles et interagissant un minimum avec les œuvres.

Enfin, une partie des recherches consiste à développer des stratégies analytiques adaptées aux spécificités des matériaux du patrimoine culturel, qu'il importe de connaître avant d'entreprendre leur étude.

2. Philosophie de l'analyse : quelles stratégies analytiques pour les matériaux du patrimoine ?

Il est illusoire de proposer une stratégie analytique type pour les matériaux du patrimoine culturel tant les objets, les matériaux, les contraintes liées aux œuvres, les problématiques et leurs combinaisons sont variés. Il est néanmoins possible de dégager une vision générale sur ces stratégies en raison des spécificités de ces matériaux.

2.1 Spécificités et contraintes de l'analyse des matériaux du patrimoine culturel

L'étude de la constitution chimique des matériaux du patrimoine représente un véritable défi d'un point de vue analytique car il s'agit de matériaux **composites** et **hétérogènes, souvent conservés en faible quantité**. Dans certains cas, il n'est pas possible de réaliser un prélèvement sur l'œuvre en raison de son caractère unique. Lorsque des prélèvements sont possibles, les échantillons obtenus sont souvent de très petite dimension (ils sont parfois invisibles à l'œil nu), ce qui ne permet de réaliser qu'une seule et unique analyse. Ces matériaux ont de plus été **transformés par l'homme** et ont ensuite été soumis à un ensemble de **dégradations naturelles**.

Une partie des matériaux exploités par le passé ne sont plus utilisés de nos jours. Le savoir-faire lié à ces matériaux a donc disparu et la connaissance même de l'utilisation de certains matériaux pour des usages bien déterminés est parfois perdue. Il devient alors particulièrement délicat, à partir d'un microéchantillon, de retrouver la nature de tels matériaux. Les connaissances dans le domaine de l'histoire, de l'histoire de l'art et de l'archéologie viennent alors nécessairement compléter celles du physico-chimiste pour interpréter les résultats.

En ce qui concerne les matériaux **organiques**, ils sont toujours constitués de **mélanges moléculaires complexes** et sont bien souvent en partie insolubles dans les solvants organiques en raison de leur **constitution partiellement polymérique**.

Dans le cas des matériaux **inorganiques**, les matières premières, souvent purifiées puis mélangées, **ont pu être réutilisées**, en particulier pour les plus précieuses d'entre elles (refonte des métaux, réutilisation de pierres précieuses, d'éléments de bâti, etc.), pendant des périodes de crise. Il en résulte une difficulté supplémentaire au niveau de l'interprétation des résultats, notamment lorsque l'on recherche l'origine géographique des matières premières exploitées.

Il va sans dire que, même si des résultats analytiques apportent souvent des informations précieuses sur l'origine et les techniques de fabrication des matériaux du patrimoine, ces données ne sauraient être pleinement interprétées sans la prise en considération des **documents écrits**. Les sources documentaires sont en effet d'une importance primordiale pour la compréhension de la circulation de la matière première et de l'identification des gisements exploités. Plusieurs auteurs anciens tels Hérodote, Strabon, Aristote, Thucydide ou Pline nous ont en effet laissé des documents témoignant des systèmes économiques anciens et des savoir-faire de leurs contemporains ou de leurs prédécesseurs.

2.2 Stratégies analytiques pour les matériaux du patrimoine

D'un point de vue analytique, il est rare de pouvoir appréhender une problématique à partir d'un seul type d'analyse du fait du caractère composite et hétérogène des matériaux. La démarche suivie comprend ainsi généralement une phase d'observation à différentes échelles et sous divers éclairages, suivie d'une série d'examen photographiques et radiographiques. Un large panel de techniques d'analyse dont le choix dépend de la nature du matériau analysé, de la possibilité de prélever et du type d'information recherchée, est alors mis en œuvre (figure 1).

En outre, les prélèvements sont peu envisageables dans le cas d'œuvres uniques et précieuses et il convient de distinguer le caractère destructif ou non des analyses par rapport à l'œuvre ou au prélèvement (figure 2).

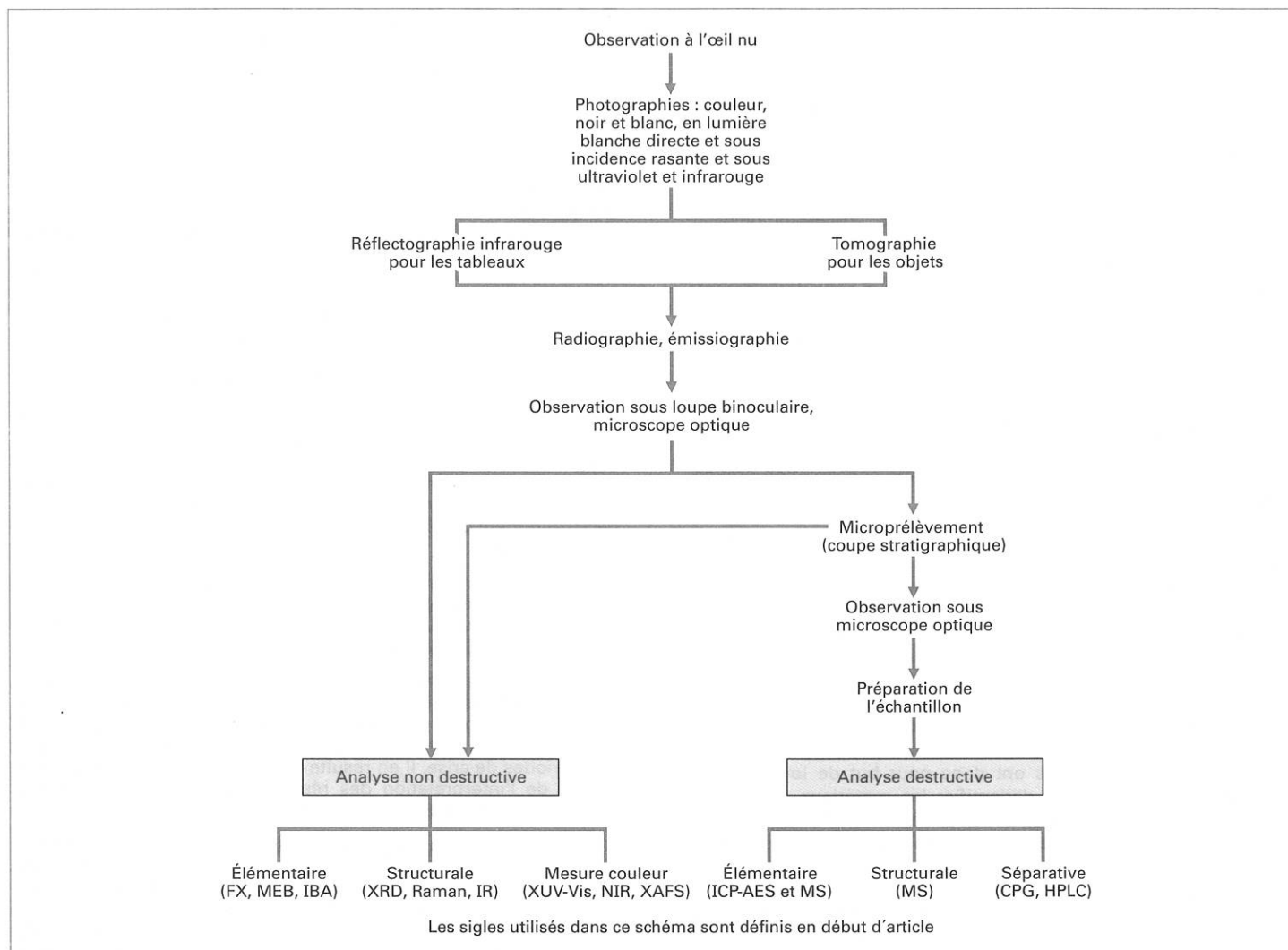


Figure 1 – Démarche généralement mise en œuvre pour l'étude et l'analyse des biens du patrimoine culturel

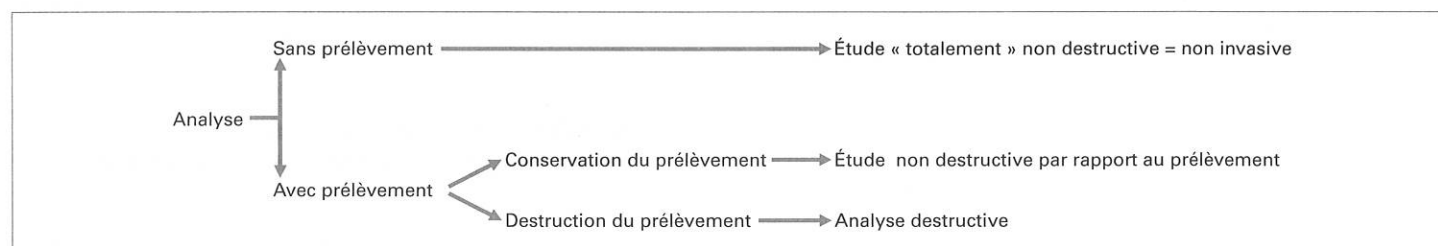


Figure 2 – Schéma du degré de destructivité d'une approche analytique par rapport aux biens culturels

Si l'ensemble des techniques analytiques utilisées pour la caractérisation de matériaux actuels est théoriquement applicable à des objets de musée, la spécificité des matériaux du patrimoine nécessite bien souvent des adaptations particulières et surtout la mise en place de stratégies analytiques multi-étapes, combinant aussi bien des méthodes d'observation et d'imagerie que des méthodes de caractérisation physico-chimique. Les recherches dans le domaine de la chimie analytique dédiées aux matériaux du patrimoine culturel s'orientent principalement vers le développement de tech-

niques d'analyse non ou micro-destructives ou encore vers la mise en place d'appareils portables pouvant être utilisés sur site (dans les musées, sur les sites archéologiques), permettant d'accéder à des seuils de détection toujours plus bas et de caractériser des matériaux complexes, altérés, composites et hétérogènes. Les stratégies à mettre en place dépendent donc :

— de la possibilité d'effectuer ou non un prélèvement et de la quantité de matière disponible ;

- du type d'objet ou de matériau à analyser ;
- de la complexité du matériau, en terme de composition moléculaire ou d'hétérogénéité ;
- de la connaissance de la présence ou non de certains matériaux ;
- de la problématique définie : recherche uniquement d'un type de matériau ou de la totalité de la composition du matériau (recherche à la fois des matériaux organiques et inorganiques) ;
- des propriétés physico-chimiques des constituants recherchés et de leur degré d'altération.

Une méthodologie synthétique peut être dégagée (figure 1). Elle correspond au cas où on est confronté à la caractérisation de matériaux constituant un objet du patrimoine dont on ignore complètement la composition. Dans ce cas, plusieurs étapes d'observation et d'analyse sont nécessairement mises en œuvre.

L'observation à l'œil nu et sous loupe binoculaire ou au microscope optique permettra d'appréhender le caractère homogène ou non de l'échantillon, de différencier certains matériaux constitutifs par leur couleur, leur aspect. Une observation sous rayonnement ultraviolet pourra révéler des épisodes de restauration ou mettre en évidence les zones dans lesquelles la concentration en matière organique est importante.

Si nécessaire, une observation plus poussée, alliée à une analyse élémentaire, peut être menée de façon non destructive sur un micrograin d'échantillon (de la taille d'une tête d'épingle), sans aucune préparation préalable avec un microscope électronique à balayage. En fonction de l'objet étudié et de la problématique définie, un ensemble de techniques analytiques complémentaires est ensuite mis en œuvre, selon que l'on s'intéresse aux phases minérales ou organiques.

3. Les méthodes d'examen

Les méthodes d'examen comprennent tout d'abord les phases d'observation macroscopique réalisées en éclairant l'œuvre dans le visible, en jouant éventuellement sur l'angle d'incidence de la lumière sur l'objet, ou en utilisant des rayonnements de diverses longueurs d'onde, afin de révéler des informations non décelables sous un simple éclairage dans le visible [4]. Une fois ces observations macroscopiques réalisées, les œuvres et/ou les échantillons font ensuite bien souvent l'objet d'observations à l'échelle submillimétrique (sous loupe binoculaire ou microscope), voire micrométrique (microscopie électronique à balayage), ou encore nanoscopique (microscopie électronique à transmission).

3.1 Examens macroscopiques à différentes longueurs d'onde

Les méthodes d'examen ont tout d'abord pour objectif de restituer une image fidèle de l'œuvre, de l'objet archéologique ou d'un échantillon au moment de son étude. Dans ce but, des séries de photographies générales et de détail, en couleur et en noir et blanc, **sous différents angles**, sont réalisées en **lumière blanche** [5].

En **incidence rasante**, les microreliefs présents à la surface d'une œuvre vont donner naissance à des parties ombrées, révélant un ensemble d'irrégularités de surface qui peuvent être liées à des altérations de la couche picturale (déformations du support, lacunes au niveau de la matière picturale, soulèvements de matières, craquelures, etc.), à la technique du peintre, ou encore aux traces d'outils, aux traces d'utilisation et aux altérations sur un objet.

Outre l'éclairage des objets dans le visible, il est possible d'utiliser des rayonnements plus énergétiques (rayonnements ultraviolets, rayons X) ou au contraire moins énergétiques (rayonnements infrarouges) afin de révéler des informations qui ne sont pas visibles directement par l'œil.

L'examen sous rayonnement **ultraviolet** provoque une émission de fluorescence de certains matériaux dans le visible. L'étude détaillée des zones fluorescentes, qui peuvent présenter des couleurs très diverses, permet de poser des hypothèses sur la nature de certains matériaux, de repérer, sur une peinture de chevalet dont la surface est vernie, toute altération de la couche de vernis (craquelures, repeints), ou encore de mettre en évidence des zones de restauration sur un objet.

Afin de pénétrer dans l'épaisseur de la couche picturale, il est nécessaire d'utiliser le rayonnement **infrarouge** ou les **rayons X** [6] [7] [8]. Lorsqu'un rayonnement infrarouge pénètre la matière picturale, il est soumis à un ensemble de phénomènes d'absorption, de réflexion, de réfraction, de diffraction et de diffusion. La plupart des pigments utilisés n'absorbant pas dans l'infrarouge, le rayonnement pénètre la couche picturale puis est réfléchi par la couche de préparation lorsque celle-ci est claire. Si un dessin préparatoire a été réalisé avant la peinture avec un matériau qui absorbe les rayonnements infrarouges, le dessin sous-jacent apparaît en noir. Cet examen est principalement utilisé pour l'étude des peintures de chevalet et permet d'aborder des questions relatives à la genèse de l'œuvre, aux hésitations du peintre et à ses repentirs.

Enfin, les **rayons X**, très énergétiques, pénètrent plus ou moins l'objet étudié en fonction des éléments chimiques qui le constituent et de son épaisseur. Il est ainsi possible de révéler des informations cachées sous la couche picturale : changement d'avis du peintre, tableau préexistant à l'œuvre visible aujourd'hui (figure 1 de [P 3 781]). Dans le cas d'objets, les fractures sont mises en évidence sur des vases anciens recollés. L'association des éléments métalliques agencés pour réaliser un objet peut aussi être révélée. De plus, la radiographie d'objets ayant subi de graves oxydations pendant l'enfouissement permet l'intervention plus sécurisée du restaurateur et, si une intervention n'est pas possible, la reproduction de l'objet à partir de l'image radiographique. Lorsque la radiographie ne peut pas s'appliquer, dans le cas de peintures contenant du blanc de plomb ou d'œuvres réalisées sur un support métallique, il est possible d'utiliser l'**émissiographie**, également fondée sur l'utilisation des rayons X mais qui, contrairement à la radiographie, ne fournit que des informations de surface.

Dans le cas d'objets épais ou ayant des structures tridimensionnelles complexes, il est nécessaire d'avoir recours à la **tomographie (CT)**. Cette technique consiste à radiographier l'œuvre sous différents angles. Grâce à des logiciels de traitement de données, il est ensuite possible de reconstruire l'objet en trois dimensions.

3.2 Observations microscopiques

Les outils les plus performants pour l'étude des **détails morphologiques** des matériaux du patrimoine sont la **microscopie optique** et la **microscopie électronique à balayage (MEB)** qui permettent d'observer les matériaux à différentes échelles entre le millimètre et le micromètre. Pour l'observation au MEB, l'échantillon est préparé sous forme de poudre déposée sur une pastille de carbone puis métallisée, ou par inclusion dans une résine polyester, polissage et métallisation pour obtenir des coupes. Dans des MEB dits environnementaux, la chambre d'analyse est suffisamment grande pour introduire des objets atteignant une vingtaine de centimètres. Ces microscopes permettent de travailler à pression partielle ce qui ne nécessite plus de préparation. Grâce à la microscopie électronique, l'hétérogénéité éventuelle ou la stratigraphie des échantillons peut être révélée. De plus, il est possible de localiser et d'identifier les phases majeures et mineures par l'analyse morphologique. Cette méthode est particulièrement adaptée à l'étude des modes de fabrication des céramiques, des verres, des glaçures et de leurs couches d'altération et des pigments. Le MEB permet aussi d'observer la stratigraphie des couches de peintures, la structure de biomatériaux minéralisés tel que les vestiges osseux, les fibres textiles minéralisées (figure 3) ou encore des objets métalliques présentant des patines et des couches de corrosion.

Concernant les matériaux contenant des **phases nanocristallisées**, l'outil de choix est la **microscopie électronique à transmission (MET)** caractérisée par un plus grand pouvoir de grossissement allant jusqu'à quelques dizaines d'ångström ($1\text{\AA} = 10^{-10}\text{ m}$) grâce à une tension d'accélération des électrons plus élevée. La grande difficulté de la MET réside néanmoins dans la préparation des échantillons nanocristallins qui peut s'avérer extrêmement longue et délicate (broyage, réalisation de lames ultraminces).

Cette technique a trouvé récemment des applications intéressantes dans le domaine du patrimoine culturel, en particulier pour l'étude de la cristallographie fine de pigments préhistoriques à base d'oxydes de fer ou de manganèse ou encore pour celle de matériaux osseux chauffés par l'homme [9] [10] [11] (figure 4). Cette technique a également été utilisée pour l'identification des nanoparticules métalliques dans les lustres des céramiques ou dans les verres colorés et pour l'étude des dislocations dans la galène utilisée dans les cosmétiques égyptiens.

Ainsi, l'ensemble de ces méthodes d'examen, généralement non destructives, permet d'obtenir des informations sur la surface d'un objet ou d'un tableau et son état de conservation, mais aussi sur les couches ou structures sous-jacentes invisibles à l'œil nu (tableau 2).

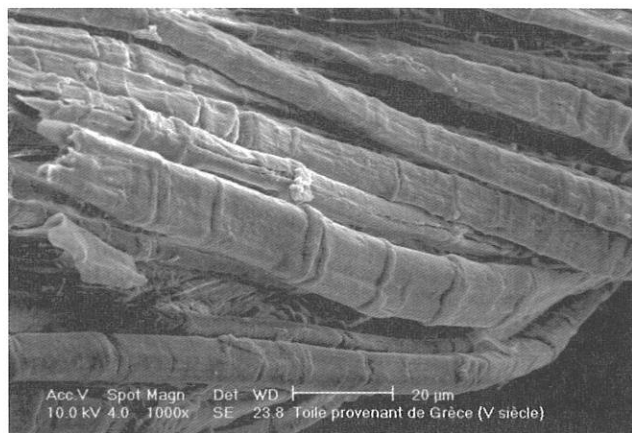
4. L'analyse des matériaux inorganiques

Les matériaux inorganiques du patrimoine comprennent principalement les métaux, les verres synthétiques et naturels, les émaux, les céramiques, la pierre, les pierres précieuses, les matériaux de construction, les biomatériaux ainsi que la plupart des pigments. Une étude récente sur les dernières publications en archéométrie [12] a montré qu'un tiers de la littérature est dédiée aux céramiques et un quart aux métaux, la **fluorescence X (FX)** et la **microscopie électronique à balayage (MEB)**, couplée ou non à un système EDX, se trouvant largement en tête des techniques utilisées.

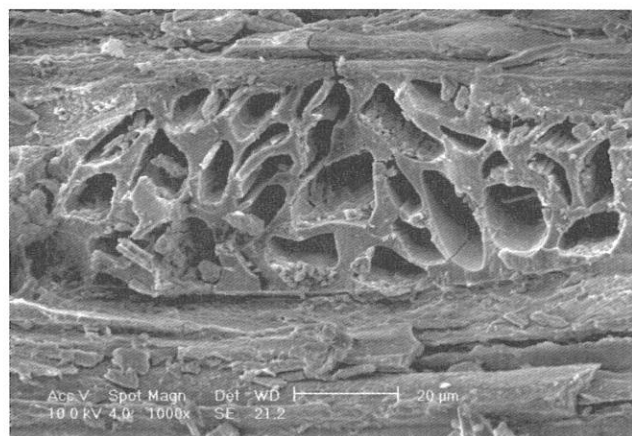
4.1 Analyses élémentaires et isotopiques pour les matériaux inorganiques

Les méthodes d'analyse mises en œuvre pour l'étude des matériaux inorganiques du patrimoine sont très variées et ce sont les méthodes d'analyse élémentaire qui sont les plus utilisées. Souvent non invasives, donnant accès à un large nombre d'éléments et offrant de bonnes limites de détection, ces techniques permettent d'appréhender les questions de provenance d'un grand nombre de matériaux mais aussi celles liées aux modes de fabrication de tout type d'objets. Si souvent une analyse qualitative suffit pour caractériser un matériau, la mesure précise des quantités de certains éléments mineurs et traces ou d'isotopes est parfois indispensable. Pour la mesure de la concentration d'éléments majeurs (> 1 à 10% massique selon les matériaux) et mineurs (10 à $0,1\%$ massique selon les matériaux), les différentes méthodes fournissent des données comparables et le choix d'une technique par rapport à une autre repose essentiellement sur la profondeur analysée, la possibilité d'effectuer des cartographies élémentaires et le nombre d'éléments accessibles. Si l'on souhaite obtenir des renseignements sur la provenance de la matière première, seules certaines techniques fournissent des informations sur les éléments caractéristiques du matériau, qu'il s'agisse des éléments présents à l'état de trace ($< 0,1\%$ massique) ou d'isotopes spécifiques dont on mesure les rapports.

Selon la technique analytique utilisée, les résultats sont généralement obtenus par comparaison avec des étalons certifiés (méthodes relatives). Quelques méthodes absolues existent cependant. Ces dernières utilisent des paramètres physiques fondamentaux et expérimentaux mesurés au préalable, insérés dans les programmes informatiques de traitement de spectres et de calcul de concentrations, permettant le passage direct de la mesure d'un phénomène physique à la concentration des éléments.



(a) fils de lin provenant d'un tissu prélevé à l'intérieur d'une urne métallique (Grèce, 5^e siècle av. J.-C.)



(b) coupe transversale d'un fil de soie minéralisé (Mongolie, nécropole Xiongnu d'Egiin Gol, 1^{er} siècle de notre ère)

Figure 3 – Micrographies électroniques, en mode électrons secondaires, de fibres textiles archéologiques (© C2RMF, C. Moulherat)

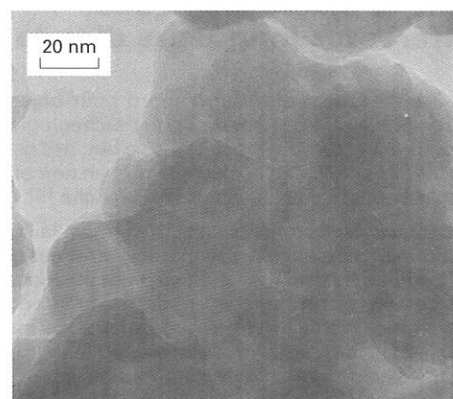


Figure 4 – Micrographie électronique en MET d'un échantillon de turquoise osseuse de la collection minéralogique du Muséum national d'histoire naturelle

Tableau 2 – Caractéristiques des examens microscopiques des matériaux du patrimoine culturel

Technique d'observation	Analyse destructive	Interaction avec le matériau « Action »	Source excitatrice	Matériaux concernés	Échantillonnage (quantité de prélèvement)	Préparation échantillon	Couplage de type d'analyse possible	Durée de l'analyse	Meilleure résolution spatiale de l'analyse
Microscopie optique (MO)	non	transmission ou réflexion de la lumière	lumière visible (polarisée ou non)	tout type de matériau	non/oui (coupe stratigraphique)	non / oui (polissage)	identification par la morphologie et la couleur des phases	15 min	quelques dizaines de μm
Microscopie électronique à balayage (MEB)	oui / non (microscope environnemental)	diffusion d'électrons	électrons (5-25 kV)	tout type de matériaux inorganique	oui (coupe stratigraphique)/non	oui (polissage)/non	avec analyse élémentaire semi-quantitative (EDX)	1 à 12 h	quelques dizaines de nm
Microscopie électronique à transmission (MET)	oui	diffraction d'électrons	électrons (0,1-1 MV)	cristallisés au moins à nanoéchelle	oui (1 mm ³)	poudres ou lames ultraminces	avec analyse élémentaire semi-quantitative (EDX) et avec diffraction électronique (SAED)	2 h	quelques dizaines d'Å

Après quantification des concentrations des éléments ou des isotopes, il est nécessaire de traiter les données pour en extraire des informations historiques ou archéologiques. Généralement, deux ou trois éléments caractéristiques suffisent pour différencier des sources distinctes d'approvisionnement ou des procédés de fabrication comme dans le cas des grenats (teneurs en Fe/Mn voir exemple figure 11, [P 3 781]). Néanmoins, dans certains cas seules les méthodes statistiques considérant plusieurs paramètres, c'est-à-dire l'analyse multivariée des concentrations élémentaires (voir par exemple Baxter, 1999 [13]), peuvent fournir des réponses aux questions archéologiques ou historiques.

Nous présentons dans le texte qui suit les techniques d'analyse les plus utilisées en archéométrie. Le tableau 3 résume quelques caractéristiques fondamentales de ces techniques. Remarquons qu'un certain nombre de livres et d'articles traitant des techniques d'analyse en géochimie (Gill, 1997 [14] par exemple) fournissent des renseignements précieux sur les protocoles analytiques utilisés pour l'étude des matériaux inorganiques. D'autres donnent une idée sur l'état de l'art des techniques et de leur application à un matériau précis (pour les métaux par exemple, consulter les actes du colloque *Metallurgy in Numismatics* organisé depuis 1980 par le laboratoire de recherche du *British Museum* dont le dernier volume a été édité par Oddy and Cowell, 1998 [15]).

4.1.1 Les techniques basées sur l'excitation par rayons X

■ La fluorescence de rayons X **dispersive en énergie (EDXRF)** est la technique non destructive la plus répandue dans le domaine du patrimoine, la moins coûteuse et la plus simple d'utilisation. Son principe repose sur l'interaction d'un photon, rayon X (s'il s'agit d'un tube) ou un rayon γ (s'il s'agit d'une source radioactive, très peu utilisée actuellement), avec un électron des couches profondes d'un atome induisant l'éjection d'un photoélectron et l'émission d'un rayon X caractéristique de l'élément chimique concerné par l'interaction.

Technique d'analyse de surface, sa profondeur de pénétration dépend de l'énergie de la radiation incidente et de la composition de la cible. Les avantages fondamentaux de cette technique sont les possibilités de choix entre une analyse globale ou ponctuelle, son caractère multiélémentaire, sa rapidité et la possibilité d'utiliser un appareil fixe ou transportable. Certains laboratoires se consacrent au développement de ces microsystèmes (μXRF) dans le domaine du patrimoine. La XRF est aujourd'hui disponible dans la majorité des laboratoires de musée. Elle est appliquée à une large panoplie de matériaux tels que les métaux, les céramiques, les verres, les émaux, les encres, la matière picturale, etc.

■ La détection des rayons X peut aussi être réalisée d'une façon **dispersive en longueurs d'onde**, la technique se nomme alors **WDXRF (Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence)**. L'énergie des rayons X émis par les cibles est mesurée à partir de leur diffraction dans un cristal. La mesure est cependant séquentielle et non simultanée. La réduction du nombre d'interférences et du bruit de fond augmente la précision de la mesure, mais cette technique utilise un instrument plus coûteux et des temps d'acquisition bien plus longs pour un même taux de comptage. Cette méthode a servi à l'analyse des surfaces de monnaies, de céramiques de l'âge de bronze final à Chypre ou encore à l'étude de coupes stratigraphiques de peinture.

■ Une autre manière d'améliorer le rapport signal sur bruit et, par conséquent, les limites de détection de la XRF est la variation de la géométrie d'analyse, en changeant l'angle de l'irradiation et de la détection des rayons X. En mesurant avec un angle rasant on réalise la **TXRF (Total reflection X-Ray Fluorescence analysis)**. Cette méthode, qui a l'avantage d'être très sensible, est bien adaptée pour l'investigation des éléments traces dans les vernis des instruments de musique ou les pigments des manuscrits historiques.

■ Un développement très récent et prometteur de la μXRF consiste en la mise au point d'un système confocal permettant l'analyse élémentaire résolue en profondeur. Ce système de **3D- μXRF** utilise deux optiques focalisantes, une dans le canal d'excitation et une autre dans le canal de détection des rayons X. La superposition des

Tableau 3 – Caractéristiques des techniques d'analyse élémentaire et isotopique couramment utilisées dans l'étude des biens culturels

Technique d'analyse	AAS	ICP-AES	EDX	Fluorescence X (XRF)	PIXE	NRA (PIGE)	RBS	Activation neutronique (NAA)	ICP-MS
Analyse destructive	oui	oui	non	non	non (à faible dose)	non	non	non (oui si sur prélèvement avec séparation chimique après irradiation)	oui
Interaction avec le matériau « action »	absorption d'une longueur d'onde spécifique dans le visible de l'élément concerné	émission d'une longueur d'onde visible spécifique	interaction des électrons accélérés avec les électrons de cœur des atomes dans le matériau, émission de RX	interaction des RX avec les électrons de cœur des atomes dans le matériau, émission de RX	interaction des particules (souvent protons) accélérées avec les électrons de cœur des atomes dans le matériau, émission de RX	interaction des particules (souvent protons) accélérées avec les noyaux des atomes dans le matériau, émission de Ry	interaction des particules accélérées avec les atomes dans le matériau, retro-diffusion	activation des atomes par des neutrons et mesure de la décroissance de la radio-activité	analyse par masse des atomes/isotopes
Matériaux concernés	matériau inorganique, surtout les métaux	tout type de matériau inorganique ($Z > 16$), surtout les métaux	tout type de matériau inorganique, $Z > 11$ (sous vide $Z > 9$)	tout type de matériau inorganique, $Z > 11$ (sous vide $Z > 9$)	tout type de matériau inorganique, $Z > 11$ (sous vide $Z > 9$)	tout type de matériau inorganique produisant des interactions de ce type	tout type de matériau inorganique	tout type de matériau inorganique	tout type de matériau stable (H-REE)
Échantillonnage (quantité de prélèvement)	10-100 mg	10-20 mg	milli- ou microprélèvement, petits objets : aucun	aucun nécessaire	aucun nécessaire	aucun nécessaire	aucun nécessaire	aucun ou 50-100 mg minimum	quelques ng (ablation laser) ou 2-20 mg
Préparation échantillon	mise en solution	mise en solution	métallisation sauf dans le cas de MEB environnemental	aucune nécessaire lors de l'analyse à l'air	aucune nécessaire lors de l'analyse à l'air, sinon métallisation	aucune nécessaire	aucune nécessaire	poudre ou aucune	aucune nécessaire si ablation laser sinon poudre ou mise en solution
Type d'analyse	analyse globale du prélèvement, chaque élément séparément	analyse globale du prélèvement	analyse de surface	analyse de surface (sauf en 3D)	analyse de surface	analyse semi globale	analyse de surface	analyse globale	analyse de surface (ablation laser) ou globale du prélèvement
Durée de l'analyse	2 h	une journée (50-100 échantillons)	quelques min	quelques min	quelques min	quelques min	quelques min	quelques heures à quelques jours	une journée (environ 100 échantillons)
Dispositif expérimental portable	non	non	non	oui	non	non	non	non	non
Meilleure résolution spatiale de l'analyse	–	–	quelques centaines de nm	quelques dizaines de μm dans l'air, sub- μm sous vide, cartographie en 2D et en 3D possible	quelques μm dans l'air, sub- μm sous vide, cartographie en 2D et en 3D possible	quelques μm dans l'air	quelques dizaines de μm dans l'air (latéral), quelques dizaines de nm (profondeur)	non	quelques dizaines de μm
Gamme de concentration analysée	10 ppm-10 %	50 ppb-5 ppm-100 % (par dilution)	0,5 – 100 %, éléments majeurs et mineurs	quelques dizaines de ppm-100 % éléments majeurs, mineurs et traces	quelques dizaines de ppm-100 %, éléments majeurs, mineurs et traces	quelques centaines de ppm-100 %, éléments majeurs et mineurs	1 000 ppm-100 %	1 ppm-100 %, éléments majeurs, mineurs et traces	1 ppb-quelques % éléments mineurs, traces et ultratracés
Précision analytique	$\pm 2 \%$	± 2 à 5%	$\pm 5 \%$	$\pm 5 \%$	± 5 à 10%	$\pm 5 \%$	± 5 à 10%	± 2 à 5%	± 2 à 5%

foyers des deux optiques permet de créer un microvolume d'analyse avec une résolution spatiale d'une dizaine de μm . Les premières expériences sur des couches picturales de peintures indiennes ont montré que ce dispositif était parfaitement adapté à l'analyse non destructive des matériaux hétérogènes et lamellaires [16] et qu'il permettait notamment d'étudier les techniques picturales anciennes.

■ Enfin, la fluorescence X induite par rayonnement synchrotron (**Sy-XRF**) utilise la radiation X obtenue avec une source synchrotron au lieu d'une source classique constituée d'un tube de rayons X. L'accélération d'électrons (ou de positrons) dans des accélérateurs circulaires produit une intense émission de photons qui, après envoi dans des lignes de lumières, sont utilisés pour de nombreuses

études spectroscopiques. Par rapport aux sources de rayons X utilisées en laboratoire, la Sy-XRF présente plusieurs avantages. Une source synchrotron produit une radiation avec une intensité d'au moins deux ou trois ordres de grandeurs plus élevée que les tubes de rayons X. Cette radiation est pure, accordable, peu divergente et permet donc aisément une focalisation. De plus, elle a une polarisation linéaire qui permet de réduire le bruit de fond. Grâce à l'utilisation des monochromateurs, il est possible de choisir une énergie précise et d'atteindre pour certains systèmes des énergies autour de 100 keV [17], permettant ainsi de produire l'effet photoélectrique pour les couches L mais aussi K, même des éléments lourds. Par le choix de l'énergie incidente, cette technique permet d'optimiser les limites de détection des éléments et donc de mesurer, d'une façon totalement non destructive, les éléments majeurs, mineurs et traces de beaucoup de matériaux du patrimoine. Avec une excellente résolution spatiale, la Sy-XRF donne accès à l'analyse des microrégions, aux balayages lignes et aux cartographies élémentaires, mais reste, malgré une intensité forte sauf dans le cas de la 3D μ XRF, une technique essentiellement de surface surtout pour les matrices de numéro atomique élevé.

■ Un résumé actuel sur l'analyse par fluorescence X et ses applications dans le domaine du patrimoine culturel est présenté par Stege *et al.* dans le chapitre *Archaeology and Arts* dans le *Handbook of Practical X-Ray spectrometry* [18] ainsi que dans certains chapitres de l'ouvrage récent *Cultural Heritage Conservation and Environmental Impact Assessment by Non-Destructive Testing and Micro-Analysis*, édité en 2005 par Van Grieken et K. Janssens [19].

4.1.2 Technique basée sur l'excitation par des électrons

■ La MEB-EDX, qui utilise un microscope électronique associé à un analyseur X **dispersif en énergie**, permet l'analyse élémentaire de détails des objets jusqu'à l'échelle du micromètre, mais l'analyse ne concerne que les tout premiers micromètres et les éléments majeurs et mineurs à partir du fluor. S'il s'agit de l'objet même qui est analysé, la MEB-EDX fournira des résultats sur sa surface, par exemple sur la patine, la dorure, les assemblages, etc. [20]. Quand il s'agit de prélèvements, cette technique est très adaptée aux études stratigraphiques, comme les couches de peinture, la distribution de matériaux dans des creusets de fonte ou encore la distribution des éléments à l'interface de différentes couches de matériaux vitreux. Remarquons que pour les matrices non conductrices, il faut métalliser la surface.

Pour étudier des détails de dimension inférieure au micromètre, il est nécessaire d'utiliser la **MET-EDX** (Microscope Électronique à Transmission couplé à un système d'analyse X), comme pour l'étude de colloïdes dans des verres ou pour l'analyse du fluor dans des matériaux nanocristallisés comme les vestiges osseux [21].

■ Dans le cas de la microsonde électronique ou microsonde de Castaing, la détection des RX est réalisée avec un dispositif **dispersif en longueur d'onde (WDX)** qui permet de détecter tous les éléments, du béryllium jusqu'à l'uranium. L'analyse quantitative élémentaire se fait par rapport à des témoins calibrés mesurés dans les mêmes conditions expérimentales. La limite de détection de cette technique est meilleure que celle du MEB-EDX et on peut détecter les éléments légers tels que le carbone ou l'azote. En effet, la limite de détection d'un élément particulier qui peut être mesuré dans un échantillon donné dépend de la matrice environnante. Nous indiquons ci-dessous l'ordre de grandeur des limites de détection :

- 0,05 % massique si le numéro atomique de l'élément (Z) est supérieur à 20 ;
- 0,1 % massique si Z est compris entre 10 et 20 ;
- 1 % massique et plus pour les éléments légers dont Z est inférieur à 10.

Les échantillons doivent être polis et ceux peu conducteurs doivent être métallisés pour assurer l'écoulement des charges apportées par le faisceau d'électrons. Cette technique a été utilisée pour étudier une méthode de stabilisation des objets corrodés en bronze contenant du plomb.

4.1.3 Les techniques par faisceau d'ions

■ La technique **PIXE** (*Particle Induced X-ray Emission*), reposant dans la majorité des cas sur l'utilisation d'un accélérateur Van de Graaff, utilise couramment les faisceaux de protons d'une énergie comprise entre 2 et 4 MeV comme radiation incidente. À haute énergie, la profondeur analysée sera toujours limitée par le parcours de la radiation X émise par la cible et, à basse énergie, par le parcours des particules incidentes dans la cible. Même si le PIXE reste une méthode de surface, la profondeur de l'analyse dépend de l'énergie du faisceau incident, de la particule utilisée et de l'élément à mesurer en fonction de la matrice.

Le PIXE a certains avantages par rapport à la XRF malgré le coût d'un accélérateur. En effet, même si la gamme d'éléments chimiques analysés est équivalente (Na-K à U-L), les limites de détection sont bien meilleures surtout pour des éléments de numéro atomique plutôt faible et moyen dans des matrices légères. La possibilité d'utiliser des μ -faisceaux, même à l'air ou sous hélium, permet d'obtenir la composition élémentaire, à partir du sodium, de détails de l'ordre de 10 à 30 μ m [22]. De plus, par simple déplacement des objets devant le faisceau, au moyen d'une table motorisée x-y-z, il est possible d'effectuer des mesures de profils de concentration ou des cartographies élémentaires de surface. Ainsi, avec cette technique, il est possible d'aborder les questions de fabrication de l'objet ou des altérations mais aussi de provenance de la matière première. Depuis les années 1980, cette technique occupe une place croissante dans le domaine du patrimoine pour l'étude de verres et céramiques, des obsidiennes, des ossements archéologiques, des métaux, des pigments, des matériaux graphiques comme les tracés d'argent et les encres, etc.

■ Le couplage d'autres techniques avec le PIXE permet, par analyse simultanée, d'obtenir un nombre important d'informations complémentaires sur la cible.

Dans le cas des métaux, le **couplage PIXE et PIGE** (*Particle Induced Gamma-ray Emission*) détermine, par la mesure des rayons gamma émis par la cible, la composition en surface et en profondeur et nous pouvons alors nous affranchir des problèmes liés aux éventuelles hétérogénéités de surface [23]. Ce couplage permet encore la détermination simultanée d'éléments lourds et légers, le PIXE mesurant difficilement des éléments tels F, Li, Be, Na, dans des matrices siliceuses par exemple [24] et [25] ou dans les ivoires fossilisés [21].

● Le **couplage des techniques PIXE et RBS** (*Rutherford BackScattering*) fournit, en plus de la composition de la couche de surface et de celle du substrat, l'épaisseur de cette couche. Ainsi, ces techniques par faisceaux d'ions permettent d'effectuer des mesures de profils élémentaires en profondeur.

● Une technique utilisée plus épisodiquement est le **PIXE-XRF** (*X-Ray Fluorescence induced by Particle Induced X-ray Emission*) qui ne correspond qu'à une EDXF très puissante, similaire à la Sy-XRF. La technique utilise des cibles primaires qui, par impact d'un faisceau de particules incidentes (habituellement des protons) de grande intensité (μ -faisceaux de quelques μ A), émettent des rayons X quasi monochromatiques caractéristiques de la cible. Par le choix de la cible, il est possible d'accorder l'énergie d'excitation des rayons X. La radiation X obtenue est utilisée comme radiation incidente pour l'analyse de l'échantillon. L'énergie de ce faisceau secondaire peut être choisie selon les éléments à mesurer et les matrices concernées. Néanmoins, le choix est limité par les éléments ou composés existant sous forme solide, pouvant produire une cible non friable. Cette technique mesure, avec de très bonnes

limites de détection (ppm), un ou deux éléments par cible primaire [26] [27], avec l'avantage d'une absence de dépôt d'énergie, contrairement aux faisceaux de protons, permettant ainsi l'analyse élémentaire de matrices fragiles.

4.1.4 L'AAS et les techniques basées sur un plasma inductif

■ La spectroscopie d'absorption atomique (AAS), qui utilise l'absorption par un élément chimique de sa propre émission, a commencé à être utilisée dans le domaine du patrimoine pendant les années 1970. Utilisant une lampe à cathode creuse, constituée de l'élément à mesurer, et un prélèvement dissous puis vaporisé par l'intermédiaire d'une flamme (il est aussi possible d'utiliser un four graphite pour les échantillons solides – GFAAS – si seuls les éléments traces sont à mesurer), l'AAS mesure des éléments en séquence (selon la longueur d'onde de la cathode de la lampe) et non en simultané. Bien que présentant de bonnes limites de détection pour un grand nombre d'éléments, l'analyse est longue dès que l'on souhaite mesurer un grand nombre d'éléments et elle nécessite un prélèvement important.

Bien qu'utilisée pour l'analyse d'une large gamme de matrices archéologiques dans les 1970 et 1980, cette technique a été remplacée avec succès par celles utilisant un plasma inductif comme source d'ionisation.

■ Qu'il s'agisse d'ICP-OES (*Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry*), ou d'ICP-AES (*Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission spectroscopy*) ou d'ICP-MS (*Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry*), ces techniques permettent la détection et la quantification d'une vaste gamme d'éléments majeurs, mineurs, traces et ultratrace lorsqu'il est possible de prélever et de détruire l'échantillon au cours de l'analyse.

Toutes ces techniques se basent sur l'utilisation d'une source de plasma inductif à des températures très élevées, entre 6 000 et 10 000 °C, minimisant les interférences chimiques et le bruit de fond et permettant la mesure simultanée d'éléments majeurs et traces grâce aux calibrages linéaires. Ceci améliore les limites de détection. Les méthodes avec un ICP utilisent un prélèvement plus ou moins important, dissous au préalable. La difficulté réside dans la dissolution du prélèvement qui peut être longue et fastidieuse : environ 2 jours pour un alliage d'or ou d'argent, 3 jours pour un verre. En contrepartie, la mesure dure de 1 à 5 minutes et le protocole peut être développé de façon à réduire la taille du prélèvement.

● L'ICP-OES utilise la détection de la lumière visible émise lors de l'ionisation de la matière dans le plasma, les photons étant recueillis par des détecteurs optiques. Cette technique présente de mauvaises limites de détection pour certains éléments légers comme le chlore, le soufre ou le phosphore, ce qui limite les matrices analysables. Par contre, elle permet l'analyse du bore. Cet élément est intéressant dans les études de verres, car il permet de différencier les verres anciens des récents. Les autres applications concernent la provenance de métaux, ainsi que celle de certains verres et céramiques.

● L'ICP-AES utilise le principe de l'émission atomique : la longueur d'onde de la lumière émise dans l'ultraviolet et le visible est caractéristique de l'élément émetteur, alors que l'intensité correspond à la quantité présente dans l'échantillon. La mesure simultanée de 20 à 30 éléments est possible pour une panoplie de matrices. L'utilisation de la technique de l'étalon interne, par addition d'un élément non interférant avec les éléments à mesurer, augmente la précision et la justesse des résultats. Les limites de détection sont variables mais se situent dans l'ordre du µg/g. L'ICP-AES est largement utilisé dans les sciences du patrimoine, qu'il s'agisse d'études de verres et céramiques [28], de métaux [29], ou encore de marbres.

4.1.5 Les techniques de spectrométrie de masse

■ L'ICP-MS remplace peu à peu l'ICP-AES dans les laboratoires, dans la mesure où il combine la linéarité de l'ICP-AES avec la sensibilité et la sélectivité de la MS, permettant de balayer un large spectre d'éléments grâce à un très faible bruit de fond. Ces caractéristiques permettent de mesurer la majorité des éléments chimiques avec une très bonne sensibilité et des limites de détection qui peuvent atteindre moins de 0,01 ng/mL (c'est-à-dire environ 50 ng/g en solide). La possibilité d'utiliser deux modes de détection permet à l'ICP-MS de déterminer en quelques minutes 30 à 40 éléments avec des concentrations entre 0,01 ng/mL et 1 µg/mL [30].

En pratique, pour les objets du patrimoine, la différence entre l'ICP-AES et l'ICP-MS demeure principalement dans la taille de l'échantillon nécessaire, les limites de détection et la possibilité d'introduire l'échantillon en mode solide, à partir du couplage d'une ablation laser (LA). Si la technique LA-ICP-MS est assez répandue à présent, le couplage de la LA avec un ICP-AES reste très mal connu, l'ICP-MS nécessitant un échantillon 5 à 10 fois moins important pour des limites de détection environ 10 à 100 fois meilleures. Ainsi, dans le cas des métaux précieux par exemple, l'échantillon peut descendre à 2 mg pour l'ICP-MS (pour un alliage d'or, ceci correspond au volume d'une tête d'épingle) et à quelques ng pour le LA-ICP-MS [31]. Le couplage de l'ICP-MS à une ablation laser permet, pour certains matériaux (ceux qui ont un point de fusion élevé comme les matériaux siliceux), de s'affranchir de l'étape de préparation chimique mais pour d'autres, surtout ceux qui ont un bas point de fusion, les problèmes rencontrés par les ablations sélectives et le transport non linéaire de certains éléments dans le flux d'argon rendent difficile l'analyse quantitative.

La technique ICP-MS avec ou sans LA a été appliquée, à partir des années 1990, à l'étude de provenance d'un grand nombre de matériaux du patrimoine (verres, obsidiennes et céramiques, métaux, etc.).

■ Parallèlement à l'ICP-MS, une autre méthode de spectrométrie de masse, le SIMS (*Secondary Ion Mass Spectrometry*), commence à être utilisée dans le domaine du patrimoine. Frappée par un faisceau d'ions d'une dizaine de keV, la surface d'une cible émet des ions secondaires qui sont analysés par spectrométrie de masse.

Ainsi, en avançant en profondeur dans l'échantillon ou l'objet, on enregistre le spectre de masse. Le SIMS combine les avantages d'une analyse extrêmement sensible, multiélémentaire, avec une très bonne résolution spatiale latéralement et en profondeur d'au moins quelques dizaines de nm. La difficulté de la quantification des résultats par SIMS résulte des variations des rendements d'ionisation des espèces contenues dans l'échantillon. Bien que largement utilisé en géochimie, le SIMS reste d'application irrégulière dans le domaine du patrimoine. Un petit nombre d'articles concernent les études des céramiques, des verres et des pigments.

4.1.6 Les rapports isotopiques

■ L'analyse isotopique ne concerne qu'un faible nombre de matériaux et les techniques d'analyse ne sont accessibles que dans un nombre réduit de laboratoires. L'élément qui possède un grand nombre d'isotopes, dont les rapports sont particulièrement informatifs sur la provenance des objets anciens, est sans aucun doute le plomb. En général, les rapports isotopiques ($^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ et $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) sont mesurés par TIMS (*Thermal Ionization Mass Spectrometry*). Le plomb est séparé chimiquement des autres éléments avant mesure, en salle blanche, et placé, sous forme de filament, dans la source de la machine. Chauffé par un courant électrique, il s'évapore et s'ionise. Le spectromètre de masse sépare les ions par accélération sur une trajectoire courbe dans un champ électromagnétique. Malgré son excellente précision (inférieure à 0,05 %), il faut considérer les trois désavantages immédiats de cette approche : sa destructivité, la lenteur de la préparation chimique, et

la quantité d'échantillon trop importante pour certains matériaux. En effet, pour garder une bonne précision, la quantité de plomb minimale nécessaire pour l'analyse étant fixée à environ 100 ng [32], la taille du prélèvement varie selon la quantité de plomb présent dans l'objet.

Les développements récents de l'ICP-MS ont débouché sur l'utilisation de cette technique dans le domaine de l'analyse isotopique. L'introduction de la technique **LA-MC-ICP-MS** (*Laser Ablation-Multi Collector-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry*) permet de pratiquer, avec une très bonne précision, la mesure des rapports isotopiques directement sur les objets, évitant ainsi toutes les étapes chimiques préalables [33]. Le remplacement des ICP-MS avec quadripôle, pratiquant une mesure séquentielle des masses, par un système de collection d'ions multiple, qui mesure simultanément plusieurs isotopes, permet d'atteindre une précision proche de celle citée pour le TIMS.

Globalement, les rapports isotopiques du plomb sont largement utilisés pour déterminer la provenance d'alliages cuivreux et d'argent, de glaçures, d'émaux, de majoliques, etc.

■ Il est aussi intéressant de noter l'utilisation d'autres rapports isotopiques. C'est le cas du carbone dans le rapport $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ et de l'oxygène $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ pour déterminer la provenance de marbres ou des rapports isotopiques du soufre pour rechercher les provenances des plâtres. Plus récemment, par LA-MC-ICP-MS, la mesure des rapports isotopiques de l'**étain** a été appliquée à l'étude des sources de ce métal pendant l'âge du bronze alors que la mesure des rapports isotopiques de l'**osmium** (^{186}Os , ^{187}Os et ^{188}Os) a été utilisée pour les études de la provenance de l'or.

Les isotopes du **strontium** (^{84}Sr , ^{86}Sr , ^{87}Sr ...) sont utilisés pour étudier les migrations des populations préhistoriques. En effet, en fonction des conditions de formation géologique d'une région, les roches sont caractérisées par différents rapports isotopiques de cet élément. Ces rapports se retrouvent ensuite sans fractionnement dans l'eau de la région, qui est ensuite assimilée par les individus et le strontium ainsi absorbé fixé dans les os, ou les dents s'il s'agit d'enfant. Une étude comparative des rapports isotopiques du strontium des adultes et des enfants permet ensuite de déterminer, dans les cas où les rapports isotopiques entre différentes régions sont suffisamment différents, s'il y a eu un fort taux de mobilité dans ces populations ou non. Un premier travail sur l'utilisation conjointe des isotopes du plomb et du strontium ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$), a aussi été effectué en 2004 pour déceler la provenance de verres fabriqués avec des cendres de plantes. Les rapports isotopiques et élémentaires peuvent aussi être exploités conjointement, mais cette possibilité est très peu utilisée.

4.1.7 Les techniques de réactions nucléaires

Les techniques se basant sur les réactions nucléaires avec particules chargées peuvent être classées **en fonction de l'énergie du faisceau incident**. Les faisceaux de basse énergie sont obtenus au moyen de petits accélérateurs, alors que les faisceaux de haute énergie utilisent de grands accélérateurs, comme les cyclotrons. À ces techniques vient s'ajouter l'**activation neutronique** (NAA, *Neutron Activation Analysis*) au moyen d'un réacteur nucléaire.

Dans le domaine du patrimoine, citons les techniques qui utilisent les réactions nucléaires induites par faisceaux d'ions légers (proton, deuton et alpha essentiellement) de basse énergie (typiquement de 2 à 6 MeV), nommées **NRA** (*Nuclear Reaction Analysis*). Parmi ces techniques, le PIGE, considéré ci-dessus, utilise les réactions (ion, gamma), l'ion étant le plus souvent un proton. Ces réactions nucléaires sont obtenues par l'interaction d'un faisceau issu d'un accélérateur de particules avec une cible ; l'interaction produit l'émission par le noyau de l'atome d'un rayon gamma. Des réactions nucléaires de type (ion, ion), comme les (d, p), peuvent aussi être produites. La production de réactions nucléaires dépend du type de particule incidente et du dispositif expérimental autour de

l'accélérateur (des neutrons peuvent aussi être produits par réaction nucléaire sur une cible primaire). La détection des particules émises par les noyaux excités fournira des informations qui sont surtout complémentaires de celles obtenues par les autres techniques de faisceaux d'ions : les réactions nucléaires ne sont en général pas des techniques multiélémentaires mais elles permettent le dosage d'éléments précis selon les conditions expérimentales définies au préalable.

Si la radioactivité est induite, nous entrons dans un système de détection qui n'est plus en ligne mais différé. Dans ce cas, les radio-isotopes sont induits par l'irradiation sous faisceaux d'ions ou de neutrons d'énergie et d'intensité généralement plus élevées que pour la NRA. La mesure des rayons gamma émis est ensuite réalisée après irradiation, le temps de refroidissement de la cible variant en fonction de la période de l'isotope à mesurer.

Dans le domaine de l'activation nucléaire, le choix du type de faisceau incident (proton, neutron, particule alpha, etc.) et de son énergie dépend de la matrice et de l'élément à mesurer. Ces techniques permettent d'atteindre des limites de détection de l'ordre de la ppm ou moins et leur pénétration va de la surface (pour les faisceaux moins énergétiques et utilisant des particules plus lourdes) jusqu'à la globalité de l'objet dans le cas d'une irradiation aux neutrons d'un petit volume.

Ces techniques se résument actuellement à un nombre limité d'applications. Ceci est certainement dû aux nouvelles règles de sécurité, sachant que l'objet reste radioactif pendant 10 fois la période des radio-isotopes produits. Néanmoins, l'activation neutronique pour l'analyse de prélèvements de céramiques (et même de verres) reste encore très répandue, même si la WDXRF absorbe une partie des mesures en céramologie et si, peu à peu, les autres techniques citées ci-dessus émergent dans ce domaine. Actuellement, la NAA est essentiellement dédiée à l'analyse de céramiques et autres matériaux siliceux, pour lesquels elle fournit plus de 20 éléments majeurs, mineurs et traces.

4.2 Méthodes d'analyse structurale

La caractérisation structurale des matériaux du patrimoine est essentielle pour la détermination de leur nature exacte car il existe plusieurs types de matériaux présentant une composition élémentaire très similaire ou identique (polymorphes). De plus, ces matériaux complexes présentent souvent des hétérogénéités ou sont des composites constitués de différentes phases minérales et organiques. Ces hétérogénéités peuvent être liées à des processus naturels d'altération ou provenir de transformations anthropiques. En effet, la taille des cristaux, le nombre de défauts structuraux, les contraintes et la perfection des cristaux constituent parfois un indicateur des modifications anthropiques des matériaux ou des dégradations.

Les analyses structurales concernent quasiment tout type de matériau du domaine du patrimoine culturel. Citons néanmoins plus particulièrement les pigments, les couches de corrosion des métaux, les céramiques, les verres, les biomatériaux minéralisés ou encore les pierres et les gemmes.

De même que les analyses élémentaires, les méthodes d'analyse structurale sont très variées et leur emploi dépend principalement de la nature des matériaux et de la possibilité ou non de faire un prélèvement.

Le tableau 4 présente, pour chacune des techniques, la quantité de matière nécessaire, les conditions d'analyse, les seuils de détection, le temps d'analyse, l'évaluation et l'interprétation des données expérimentales. De plus, les informations obtenues à partir de l'analyse structurale des matériaux inorganiques sont détaillées.

Tableau 4 – Caractéristiques des techniques d'analyse structurale des matériaux inorganiques couramment utilisées dans l'étude des biens culturels

Technique d'analyse	Diffraction des RX (DRX)	Diffraction des électrons SAED	Diffraction des neutrons	Spectrométrie Raman	Spectrométrie infrarouge
Analyse destructive	non	non	modèle : non/oui (sur objet entier)	non	oui (pastille KBr), non (en réflexion)
Interaction avec le matériau « Action »	diffraction des rayons X, sonde de la position atomique	diffraction électronique, sonde de la position atomique	diffraction des noyaux, sonde des moments nucléaires et magnétiques	interaction inélastique de la lumière avec les constituants moléculaires du matériau (spectroscopie vibrationnelle) : effet Raman	absorption de la lumière IR due aux vibrations des groupements moléculaires
Source excitatrice	RX (tube ou rayonnement synchrotron)	électrons	neutrons	laser (UV, vis, NIR)	IR
Matériaux concernés	matériaux cristallisés	matériaux nanocristallisés	matériaux cristallisés (même les positions de l'H)	tout type de matériau sauf métaux (restrictions : matériau fluorescent sous le faisceau laser)	matériaux organiques et minéraux amorphes ou cristallisés
Échantillonnage (quantité de prélèvement)	non (petit objet avec surface plane)/oui (dans le cas contraire)	oui (1 mm ³)	non	non	1-2 mg (pastille KBr), aucune pour mesure en réflexion
Préparation échantillon	poudre ou sous forme de coupes stratigraphiques	poudre ou sous forme de lame ultramince	non ou poudre (capillaire : h : 80 mm × 8 mm Ø)	aucun	pastille KBr, solution, en cellule diamant, sur lame mince ou sur coupe (en réflexion)
Type d'analyse	analyse de surface	analyse très localisée	analyse globale	analyse globale et locale	analyse globale ou locale (en réflexion)
Durée de l'analyse	30 min à 48 h en fonction de la cristallinité du matériau	quelques s	1 à 10 h	quelques min	quelques min
Dispositif expérimental portable	oui	non	non	oui	non
Meilleure résolution spatiale de l'analyse	quelques μm ²	quelques Å	quelques mm ³	1 μm ² (possibilité de balayage ligne et de cartographie)	quelques μm ² (synchrotron)
Gamme de concentrations analysée	0,1 % (source synchrotron)-100 %	1-100 %	0,1-100 %	5-100 %	5-100 %
Précision analytique	± 5 %	± 10 %	± 1 %	analyse quantitative difficile	± 10 %

4.2.1 Identification des phases majeures

Les méthodes d'analyse structurale les plus couramment utilisées dans le domaine du patrimoine culturel sont la **diffraction des rayons X (DRX)**, la **spectrométrie infrarouge (IR)** et plus récemment la **spectrométrie Raman**. Ces méthodes reposent sur différents phénomènes d'interactions physiques, notamment la diffraction, l'absorption et la diffusion de la lumière.

■ Méthodes basées sur la diffraction (des rayons X, des électrons et des neutrons)

- La **diffraction des RX** est basée sur l'observation d'interférences constructives des rayons X réfléchis par les différents plans (*hkl*) des structures cristallines. Le mode de DRX le plus courant est la diffraction sur poudre en variant l'angle des rayons X incidents. Il est possible par cette technique de déterminer les phases cristallines présentes avec une limite de détection d'environ 5 % massique. L'identification des phases se fait par comparaison à une base de données de standards

internationaux JCPDS. L'analyse semi-quantitative peut être réalisée en ajustant la hauteur des raies de diffraction de chaque composante. Une analyse quantitative plus fine est possible grâce à l'étude des diagrammes par la méthode Rietveld.

La diffraction de RX (XRD) sur poudre est disponible dans la plupart des laboratoires travaillant dans le domaine du patrimoine culturel et est aisée à mettre en œuvre sur une large gamme de matériaux. Elle est seulement limitée pour les échantillons peu cristallisés comme les verres ou les biomatériaux. Généralement, il est nécessaire de prélever un microéchantillon puis de le broyer pour effectuer l'analyse. Les exemples d'application sont très variés et concernent les pigments, les métaux, les céramiques et les biomatériaux minéralisés.

- La **diffraction électronique (SAED)** en MET est également utilisée pour identifier des phases à nanoéchelle [11] (figure 4).

- Dans certains cas, la **diffraction des neutrons** est aussi utilisée pour différencier les céramiques anciennes selon les phases cristallines présentes et pour déterminer les conditions de chauffe. Elle a l'avantage

tage d'être globale et non destructive et ne nécessite aucune préparation préalable. Elle est donc utilisable sur des objets entiers. De même que la XRD, elle permet l'analyse qualitative et quantitative des phases cristallines présentes dans l'objet. Elle nécessite néanmoins un réacteur qui n'est pas toujours accessible pour les laboratoires des musées.

■ Méthodes spectroscopiques vibrationnelles (IR et Raman)

● La méthode la plus employée pour la caractérisation des structures moléculaires est la **spectrométrie infrarouge** (FT-IR). Dans l'IR, les vibrations des liaisons moléculaires sont excitées par absorption de lumière à des longueurs d'ondes discrètes dans le domaine de l'infrarouge (généralement entre 4 000 à 200 cm^{-1}). Cela permet d'analyser les groupements chimiques d'un composé cristallin ou amorphe, minéral ou organique avec une limite de détection d'environ 5 % massique. L'avantage de cette technique est de permettre une analyse structurale moyenne des phases minérales et organiques simultanément, sans que ces phases ne soient séparées ou bien cristallisées. Deux modes de mesure sont possibles, en transmission et en réflexion. Pour la plupart des analyses, l'échantillon est préparé sous la forme d'une pastille transparente pressée à base d'un mélange du produit et d'un sel transparent dans ce domaine optique avec un rapport de 1/100 (par exemple du KBr) ou sous forme de solution ; l'analyse s'effectue ensuite en mode transmission. La spectrométrie IR est très utilisée pour l'identification des pigments, l'étude des produits de corrosion ou l'altération des biomatériaux (figure 5), des pigments ou des matériaux composites. À l'heure actuelle, les spectres IR sont de plus en plus fréquemment mesurés en mode de réflexion. Même si ce mode est plus difficile à mettre en œuvre car il nécessite un fort pouvoir réfléchissant du matériau, il présente l'avantage important pour les objets du patrimoine culturel de conduire à une analyse non destructive.

● La **spectrométrie** et la **microscopie Raman** sont, quant à elles, de plus en plus utilisées dans le domaine du patrimoine culturel car elles sont extrêmement performantes pour des μ -analyses non invasives. Leur principe est basé sur l'effet Raman découvert au début du 20^e siècle. Il consiste en la diffusion de la lumière monochromatique par des molécules produisant, à côté de la diffusion élastique Rayleigh, des raies Stokes et anti-Stokes. Ces dernières sont caractéristiques de la structure des molécules. Des développements techniques récents ont permis de mettre au point des appareils compacts, commodés pour les utilisateurs, très sensibles et flexibles, adaptés aux laboratoires de recherche des musées. Le seul inconvénient de cette méthode est que certains matériaux présentant une forte fluorescence sous le faisceau laser incident ne peuvent pas être ou ne sont que difficilement identifiables par spectrométrie Raman. Cependant, la spectrométrie Raman a déjà fait ses preuves sur de nombreux types de matériaux dont surtout les pigments, mais aussi les glaçures, les verres, les gemmes et les pierres précieuses ainsi que les produits de corrosion et les patines des métaux.

4.2.2 Identification des phases mineures. Empreinte d'une origine ou d'un procédé de fabrication

De même que dans le cas de la microanalyse élémentaire, de nombreuses informations peuvent être obtenues en reliant l'analyse structurale à l'imagerie et en utilisant des **μ -faisceaux pour l'analyse**. Des développements techniques récents permettent d'effectuer des analyses ponctuelles extrêmement fines à l'échelle microscopique et de mettre en évidence des hétérogénéités ou des variations de répartition des différentes phases contenues dans un matériau. Ces phases secondaires ou mineures sont la plupart du temps présentes sous forme d'inclusions dans les matériaux. Elles se sont formées en fonction des conditions de genèse particulières, ont été produites par des transformations anthropiques, ou résultent de processus d'altération. Leur présence est donc liée à une origine spécifique, à des conditions de formation, à un procédé de fabrication particulier ou encore à un contexte de conservation.

Récemment, les méthodes classiques d'analyse structurale comme la XRD, la FT-IR ou la spectrométrie Raman ont été couplées à l'imagerie et adaptées pour effectuer des μ -analyses. Ainsi, il est désormais possible d'effectuer des analyses ponctuelles à l'échelle du micromètre ou de la dizaine de μm . Grâce à des supports μ -motorisés il est même possible de cartographier directement les différentes phases contenues dans les matériaux. En XRD, des résolutions de l'ordre d'une centaine de μm peuvent être obtenues avec des appareils de laboratoire en utilisant des lentilles focalisantes des RX (μXRD). De meilleures résolutions latérales peuvent être atteintes en utilisant le rayonnement synchrotron comme source de RX comme l'ont montré certains auteurs sur des cosmétiques égyptiennes [34]. D'autres exemples d'utilisation de la μXRD sont l'étude de la corrosion des objets ferreux [35] et l'étude des coupes stratigraphiques de peintures [36]. Les μ -spectrométries Raman et infrarouge ont également été développées et se sont montrées très performantes, dans le cas du μ -Raman, pour l'analyse de minéraux tels que les inclusions dans les gemmes ou les phases mineures des pigments (figure 6) ou celles contenues dans des alliages métalliques [37] [38] [39].

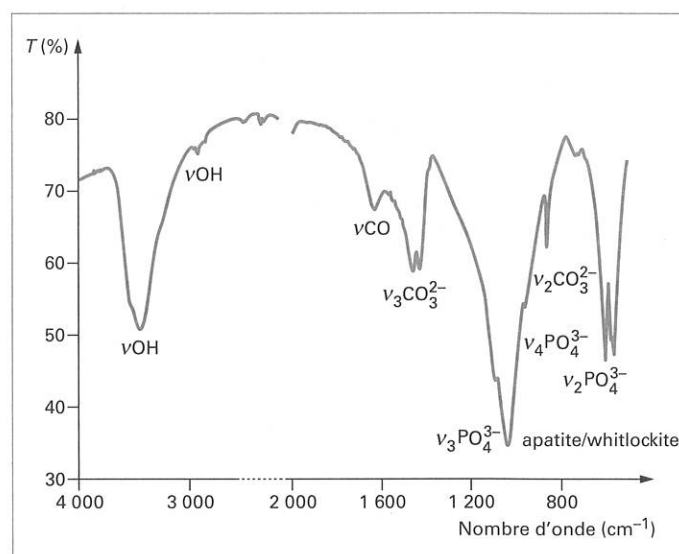


Figure 5 – Spectre infrarouge d'un échantillon d'ivoire fossile chauffé à 550 °C de la collection paléontologique du Muséum national d'histoire naturelle avec l'attribution des différentes bandes d'absorption, enregistré avec un spectromètre Perkin-Elmer Spectrum 2000 sur une pastille KBr

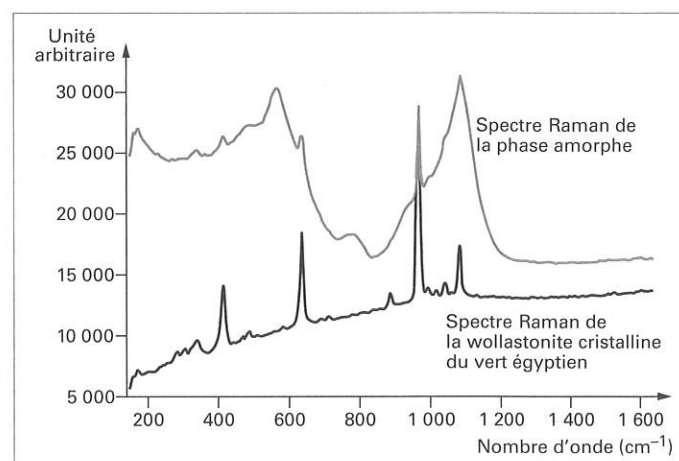


Figure 6 – Spectres Raman enregistrés avec un microspectromètre Jobin-Yvon LabRam (© C2RMF, S. Pagès-Camagna)

Ces inclusions peuvent indiquer une provenance particulière ou être caractéristiques d'un certain procédé de fabrication. La microscopie IR a permis, entre autres, d'étudier les biomatériaux comme la peau ou les méthodes de désacidification des papiers.

Dans le cas des objets des musées ou pour l'étude de matériaux découverts en contexte archéologique, de nombreuses applications sont aussi à attendre des appareillages mobiles. Il en existe déjà un certain nombre de types différents pour la microscopie Raman ou la spectroscopie optique. Ainsi, l'utilisation d'un appareil portable en μ XRD a permis l'étude *in situ* des plâtres et de pigments sur les parois des tombes de l'Égypte ancienne [40].

4.3 Méthodes d'analyse de la spéciation chimique

Les méthodes d'analyse de la spéciation chimique qui sondent la structure électronique des solides sont apparues dans les dernières années parmi les méthodes d'analyse des matériaux du patrimoine. Elles sont importantes car elles permettent non seulement une étude détaillée des phénomènes de la coloration des matériaux mais également la mise en évidence des modifications des matériaux dues à l'altération chimique ou la caractérisation d'une empreinte d'un procédé de fabrication particulier (tableau 5).

4.3.1 Méthodes basées sur l'absorption de la lumière

Les principales méthodes sont la spectroscopie d'absorption optique (UV-Vis-NIR), la spectroscopie d'absorption des RX, plus particulièrement le XANES et la luminescence induite par un rayonnement laser (LIF).

■ La spectroscopie d'absorption optique est un des outils de choix pour l'étude de l'environnement des ions métalliques de la série de transition, souvent présents à l'état mineur ou de trace dans les pigments minéraux, qui sont, avec les anions très polarisables, responsables de la couleur dans la majorité des cas. Cette méthode utilise la propriété des constituants des minéraux d'absorber sélectivement la lumière optique (entre 4 000 et 50 000 cm^{-1} – 250 nm et 2 500 nm [41]). Elle est aisée à mettre en œuvre et fournit des renseignements satisfaisants, dans la plupart des cas simples, sur la structure atomique et électronique locale des minéraux. En revanche, il est difficile d'attribuer les bandes d'absorption à des espèces présentes en différents sites dans un minéral donné ou à des centres colorés avec un environnement peu symétrique. L'absorption optique correspond à une transition entre différents niveaux électroniques d'un atome. Il est donc possible de caractériser les propriétés électroniques et structurales des espèces constituant un matériau coloré par leur absorption optique. Un dispositif portable de la spectroscopie d'absorption optique, le goniospectrophotomètre, a été développé récemment [42]. Même s'il permet uniquement de travailler dans la gamme du visible entre 400 et 800 nm, il peut être utilisé sur place dans les musées. Ce dispositif fonctionne en réflexion et est constitué d'un système d'éclairage et d'un système de collection de la lumière renvoyé en utilisant des fibres optiques.

■ Même si la spectroscopie d'absorption de RX (XAFS) nécessite de grands instruments tels que les sources de lumière synchrotron, elle a déjà été appliquée à différents matériaux du patrimoine tels que les pigments, les gemmes, les biomatériaux et les produits de corrosion. Elle est basée sur l'absorption abrupte des RX lorsque l'on fait décroître la longueur d'onde des rayons X incidents. Cette discontinuité correspond à l'éjection d'un électron du cœur de l'atome (phénomène de photo-ionisation) et est nommée seuil d'absorption. Le nom du seuil dépend du type d'électron du cœur éjecté.

Ainsi on distingue l'étude de XAFS aux seuils K, L, ... de l'élément dont on veut étudier la spéciation. En dessous ou très près du seuil d'absorption apparaissent des pics d'absorption dus à l'excitation des électrons du cœur vers des états liés. Cette région, également nommée préseuil, contient des informations concernant l'énergie des orbitales vides, la configuration électronique et la symétrie du site de l'atome.

Après la région du préseuil, se situe le domaine du XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure). Cette structure autour du seuil correspond à des effets comme la diffusion multiple, les interactions à N corps, la distorsion des fonctions d'onde des états excités par le champ coulombien, les structures de bandes, etc. La comparaison qualitative de cette région peut fournir des informations importantes sur l'état d'oxydation et la symétrie du centre absorbeur. Le signal XANES extrait peut être utilisé pour la comparaison qualitative ou semi-quantitative du matériau étudié avec des échantillons de référence afin de déterminer l'état d'oxydation et la symétrie du site absorbeur. Cette méthode a été appliquée pour comprendre l'origine de la couleur de la turquoise osseuse*, une imitation de la turquoise minérale utilisée sur des objets religieux médiévaux (figure 7, [43]), pour étudier des pigments préhistoriques et des vitraux médiévaux à base d'oxydes de manganèse ainsi que pour l'étude des procédés de fabrication et de l'environnement chimique du Cu, responsable de la couleur, dans le vert et le bleu égyptiens.

Nota : Turquoise osseuse : voir également [P 3 781, § 2.3].

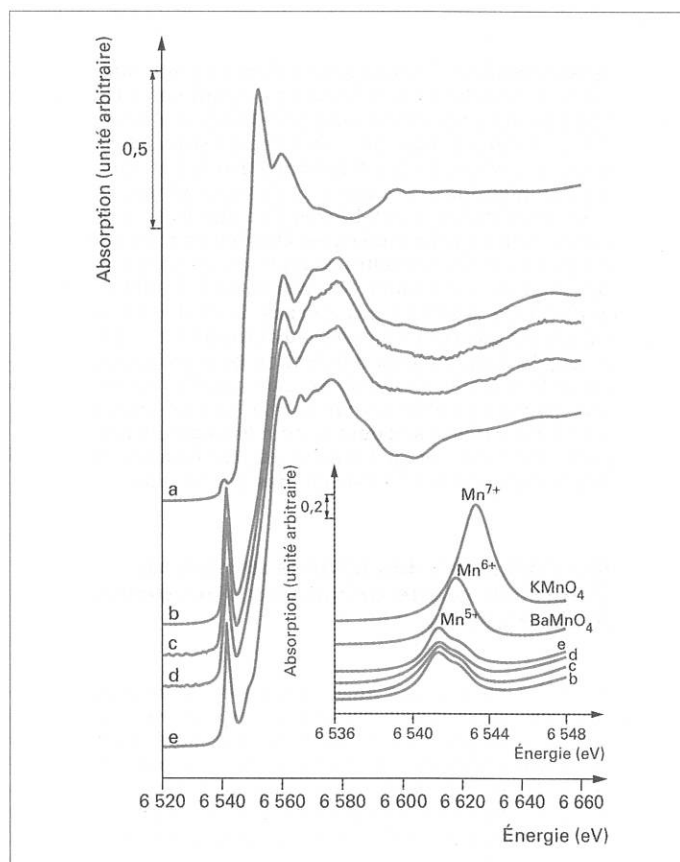


Figure 7 – Spectres XANES au seuil K du manganèse d'un ivoire fossilisé non chauffé (a), d'un ivoire chauffé à 600 °C (b), de deux échantillons de turquoise osseuse (c, d) et d'un échantillon de référence contenant du Mn^{5+} (e) (d'après Reiche *et al.*, 2001 [43]).

Tableau 5 – Caractéristiques des méthodes d'analyse courantes de la spéciation chimique des matériaux inorganiques couramment utilisées dans l'étude des biens culturels

Technique d'analyse	Spectroscopie UV-visible-IR	Spectroscopie d'absorption X (XANES/EXAFS)	EELS	Spectroscopie Mössbauer	Luminescence
Analyse destructive	non	non	oui	oui	non
Interaction avec le matériau « Action »	absorption de la lumière pour sonder la structure électronique des centres colorés	absorption des RX pour sonder la structure électronique de l'atome absorbeur	perte d'énergie des électrons	interaction hyperfine des noyaux	absorption transition électronique et émission stimulée
Source excitatrice	UV-visible-IR	rayons X	électrons	rayons gamma	UV-visible IR, électrons, ions,
Matériaux concernés	matériaux colorés (pigments et gemmes, colorants organiques)	tout type de matériau cristallisé ou quasiamorphe	matériaux nanocristallisés	contenant du Fe, du Sn, du Sb ou d'Au	matériaux luminescents
Échantillonnage (quantité de prélèvement)	non (en réflexion), oui (en transmission)	non/oui (quelques mg)	oui (1 mm ³)	oui (20-100 mg)	non
Préparation échantillon	en transmission : poudre ou sous forme de lame mince	poudre, pastille ou échantillon brut	poudre/lame ultramince	poudres/pastilles	aucune
Type d'analyse	analyse globale (en transmission)/ analyse de surface (en réflexion)	analyse globale (en transmission), analyse de la surface (en fluorescence)	analyse localisée	analyse globale	analyse globale
Durée de l'analyse	de quelques s à quelques min	de quelques s (quick XAFS) à quelques h	quelques min	1 h à quelques h	quelques μ s à quelques min
Dispositif expérimental portable	oui (goniospectrophotomètre)	non	non	non	non
Meilleure résolution spatiale de l'analyse	quelques mm ²	quelques μ m ²	quelques dizaines d'Å	quelques mm ²	quelques mm ²
Gamme de concentration analysée	10-100 %	traces-100 %	5-100 %	traces-100 %	ultratraces-100 %
Précision analytique	± 10 %	± 20 %	± 10 %	± 5 %	± 10 %

Le XANES peut être réalisé en mode d'absorption ou de fluorescence. Pour des matériaux dilués, le mode de fluorescence s'applique généralement et la mesure XANES au seuil K du fer a notamment servi à étudier les techniques de fabrication des céramiques grâce à une signature caractéristique des composés à base de fer en fonction des conditions de chauffage.

En utilisant un μ -faisceau, le XANES a servi à identifier différents composés à base de Fe²⁺ et Fe³⁺ dans des inclusions d'objets ferreux médiévaux, à distinguer les pigments préhistoriques à base d'oxyde de Mn utilisés pour orner les parois des grottes [9] puis à étudier la corrosion d'encres ferrogalliques et la répartition spatiale des composants d'encres susceptibles de dégrader le papier [44].

Après le XANES, l'*Extended X-ray Absorption Fine Structure*, la spectroscopie **EXAFS** correspond à l'analyse de l'oscillation de l'absorption de rayons X en fonction de l'énergie des photons généralement dans la région de 40 à 1000 eV au-dessus du seuil d'absorption. L'oscillation sinusoïdale de l'absorption est produite par l'interaction du photoélectron avec les atomes voisins de l'absorbeur dans la molécule ou la phase condensée. Le signal nous informe donc sur les caractéristiques de l'environnement de l'atome généralement jusqu'à environ 6 Å correspondant à une, deux ou

trois couches de coordination (nombre et type de voisins et leur distance, symétrie du site, etc.). L'amplitude de l'oscillation peut atteindre quelques dixièmes du saut au seuil.

L'analyse des spectres EXAFS pour extraire des informations structurales et sur l'état d'oxydation s'avère cependant souvent difficile et nécessite des calculs ou des ajustements fastidieux. Des résultats intéressants et prometteurs ont malgré cela été obtenus lors des études en EXAFS et μ -EXAFS des procédés de fabrication des lustres colorés, concernant la révélation de l'origine de la couleur des verres à base de cuivre et de la turquoise osseuse (voir infra).

Un autre outil apparenté à la spectroscopie d'absorption X encore peu exploité mais très prometteur est la méthode **MET-EELS** (*Microscopie électronique à transmission couplée à la spectroscopie de la perte d'énergie d'électrons*) qui consiste en la mesure de la perte d'énergie des électrons au MET. Elle a été appliquée avec succès sur des céramiques pour obtenir plus de renseignements sur leur nanostructure et la spéciation des espèces chimiques constituant l'engobe et obtenir ainsi des informations sur la couleur des glaçures.

4.3.2 Méthodes basées sur l'interaction hyperfine des noyaux

■ La résonance paramagnétique électronique (RPE), aussi utilisée comme méthode de datation, permet de mesurer des défauts créés dans certains matériaux, tels que les quartz, les carbonates, les tissus calcifiés et les silex, par les rayonnements radioactifs naturels (α , β ou γ) ou par des réactions chimiques. Il est également possible de détecter certains ions traces piégés dans les matrices. Cette méthode a l'avantage d'être non destructive et de conserver les défauts et les ions dans l'échantillon.

Elle a été appliquée à l'étude de marbres anciens, mais aussi pour comprendre des processus d'altération comme les brunissements des couches picturales à base de vert de gris (acétate de cuivre) induits par les interactions chimiques entre les pigments et les liants [45].

■ La **spectroscopie Mössbauer**, quant à elle, exploite l'effet Doppler et utilise les rayons γ de basse énergie émis par les noyaux pour étudier les propriétés des solides. Cette spectroscopie fournit notamment des renseignements sur l'état d'oxydation du noyau étudié et les propriétés magnétiques des composés contenant du fer. Les études Mössbauer dans le domaine du patrimoine portent généralement sur les céramiques, les matériaux de construction, les briques ou les fours et se basent sur les ions ^{57}Fe comme en témoigne la centaine de publications depuis une trentaine d'années, même si d'autres isotopes Mössbauer tels que le ^{119}Sn et le ^{121}Sb peuvent également servir pour analyser des bronzes ou des glaçures. L'isotope ^{197}Au a également été récemment utilisé pour étudier de l'or celtique [46].

4.3.3 Méthodes basées sur l'émission de la lumière

Les spectroscopies de luminescence les plus utilisées dans le domaine du patrimoine sont la **cathodo-** (CL), la **photo-** (PL) et parfois l'**ionoluminescence** (IL). La **thermoluminescence** (TL) est également largement utilisée mais son champ d'application concerne essentiellement la datation. Quelle que soit la méthode utilisée, les spectres d'émission et d'excitation, qui sont constitués de raies ou de bandes correspondant aux transitions entre différents niveaux électroniques, peuvent être enregistrés.

Ces méthodes spectroscopiques, qui permettent l'analyse non destructive de la spéciation chimique des éléments luminescents, sont fondées sur l'absorption d'énergie et sa réémission sous forme lumineuse, parfois différée en temps, par un ion, un défaut ou directement par la matrice.

La CL et l'IL sont très utilisées pour les analyses des roches ou pierres naturelles telles que les marbres, notamment pour définir des critères de provenance. La couleur de la luminescence spécifique des différentes espèces chimiques à l'état de trace est détectée et sert à distinguer des marbres de différentes origines.

Dans le cas de la PL, l'utilisation des lasers pulsés permet de plus de mettre en œuvre la détection de la **luminescence résolue en temps** (TRLIF) et donc d'éviter la superposition de bandes d'émission de plusieurs centres luminescents. La TRLIF permet alors de sélectionner la luminescence d'un ion spécifique en utilisant les temps de décroissance différents des centres luminescents. Cette méthode spectroscopique a notamment servi à percer le mystère de l'origine de la couleur de la turquoise osseuse* [43].

Nota : le lecteur peut également se reporter en [P 3 781, § 2.3].

4.4 Matériaux inorganiques étudiés

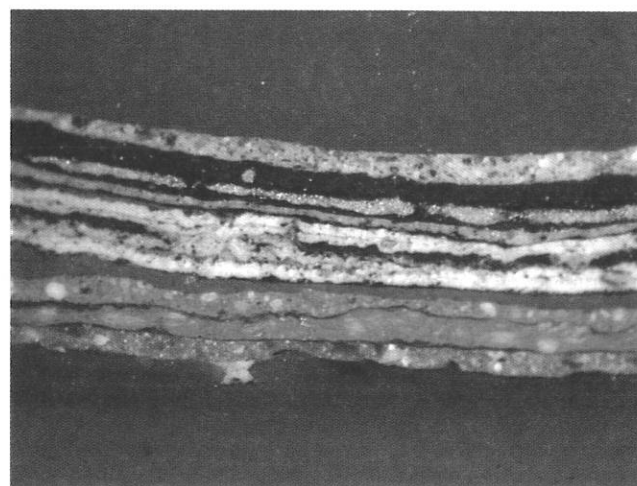
Étant donné la diversité des matériaux inorganiques du patrimoine, il nous a semblé intéressant de montrer ici, pour les principaux matériaux, la nature des informations qu'il est possible

d'obtenir en utilisant la panoplie de techniques d'analyse élémentaire, isotopique et structurale précédemment décrite. Nous présentons ainsi dans cette partie les spécificités des données scientifiques obtenues pour les pigments, les métaux, les verres et les céramiques, matériaux les plus étudiés dans le domaine du patrimoine. Notons toutefois que d'autres matériaux, tels que les mortiers, les marbres, les basaltes et certaines pierres précieuses provoquent un regain d'intérêt ces dernières années. L'étude des marbres, par exemple, fait périodiquement l'objet d'actes de colloque (*International Conference of the Association for the Study of Marble and Other Stones in Antiquity* – ASMOSIA).

4.4.1 Les pigments

Les matériaux du patrimoine sont souvent caractérisés par des colorations fortes et variées. On retrouve des surfaces colorées dans les fresques, sur les tableaux et les manuscrits, mais aussi dans les tapisseries et sur des sculptures polychromes. Généralement, la peinture est préparée par le mélange d'un pigment ou d'un colorant dans un liant comme l'huile, la gomme arabique ou le blanc d'œuf. Cette dispersion est appliquée sur des supports variés puis séchée avant l'ajout éventuel d'une ou plusieurs autres couches de peinture. L'épaisseur de ces couches peut être très variable et est souvent comprise entre quelques micromètres et un millimètre. Les pigments inorganiques les plus souvent rencontrés sur des œuvres d'art et en archéologie sont rassemblés dans le tableau 6.

Lorsqu'il est possible de réaliser un prélèvement, l'observation et l'analyse de coupes stratigraphiques permettent de mettre en évidence les couches de préparation, la matière picturale et éventuellement des repeints et des phases de restauration. Ces coupes stratigraphiques présentent parfois des « feuilletés » de plusieurs dizaines de couches différentes révélant l'évolution de l'œuvre dans le temps (figure 8).



Les analyses élémentaires en MEB-EDX et les analyses structurales en micro-Raman ont permis d'identifier les pigments dans chacune des couches : couche supérieure bleue (bleu de Prusse et blanc de plomb), couches blanches médianes (blanc de plomb) et couches rouges (vermillon et minium), par exemple. © C2RMF, S. Pagès-Camagna

Figure 8 – Coupe stratigraphique (environ 500 μm d'épaisseur, feuilleté d'une vingtaine de couches) réalisée à partir d'un prélèvement sur une sculpture anglaise en albâtre de Ste-Catherine d'Alexandrie, 15^e siècle, Église de Riantec, Bretagne
(© C2RMF, S. Pagès-Camagna)

Tableau 6 – Quelques pigments inorganiques historiques et archéologiques sélectionnés et leur formule chimique.
Les pigments modernes (apparus depuis 1700) sont listés dans la colonne de droite.
L'année entre parenthèses correspond à la première date de leur utilisation

Pigment	Formule	Nom courant	Formule du pigment moderne
Pigments rouges minium ocre rouge réalgar vermillon/cinabre	Pb_3O_4 Fe_2O_3 (hématite) + alumino-silicates As_2S_3 HgS	rouge de cadmium (1910) rouge de chrome (1809)	$CdS + CdSe$ $PbCrO_4 \times Pb(OH)_2$
Pigments blancs craie gypse blanc de plomb	$CaCO_3$ $CaSO_4 \times 2H_2O$ $2PbCO_3 \times Pb(OH)_2$	anatase (1920) blanc d'antimoine (1920) lithopone (1853) sulfate de baryum (1830) rutile (1938) blanc de zinc (1835)	TiO_2 Sb_2O_3 $ZnO + BaSO_4$ $BaSO_4$ TiO_2 ZnO
Pigments bleus azurite bleu égyptien lapis lazuli smalt	$2CuCO_3 \times Cu(OH)_2$ $CaCuSi_4O_{10}$ $Na_{8-10}Al_6Si_6O_{24}S_{2-4}$ Verre à base de Co	violet de cobalt (1775) bleu de manganèse (1907) bleu de Prusse (1704)	$CoO \times Al_2O_3$ $BaSO_4 \times Ba(MnO_4)_2$ $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$
Pigments noirs noir d'antimoine noir d'ivoire oxyde de manganèse	Sb_2O_3 $C + Ca_5(PO_4)_3OH$ $MnO_2 + Mn_2O_3$	oxyde de fer noir (1920)	Fe_3O_4 (magnétite)
Pigments jaunes orpiment jaune de plomb et d'étain massicot jaune de Naples ocre jaune	As_2S_3 Pb_2SnO_4 (type I) $PbSnO_3$ (type II) PbO $Pb(SbO_3)_2/Pb_3(SbO_4)_2$ 2- $FeOOH$ (goethite) + alumino-silicates	jaune de cadmium (1825) jaune de chrome (1797) jaune de cobalt (1848)	CdS $2PbSO_4 \times PbCrO_4$ $K_3[Co(NO_2)_6] \times H_2O$
Pigments verts malachite posnjakite vert de gris	$CuCO_3 \times Cu(OH)_2$ $CuSO_4$ $Cu(CH_3COO)_2 \times nCu(OH)_2$	vert de chrome (1809) vert de cobalt (1780) vert émeraude (1814)	Cr_2O_3 $CoO \times 5ZnO$ $Cu(CH_3COO)_2 \times 3Cu(AsO_2)_2$

En prenant en considération à la fois la couleur du pigment observé en microscopie optique, les données morphologiques obtenues au **MEB** et la composition élémentaire du matériau, tant qualitative que quantitative, il est possible d'identifier certains pigments.

S'il n'est pas possible de réaliser un prélèvement sur l'œuvre, les analyses élémentaires sont généralement menées en **XRF** ou par la méthode **PIXE**, mais dans ce cas, seules des informations de surface sont obtenues.

Quelques difficultés analytiques peuvent néanmoins être rencontrées lors de l'analyse élémentaire des pigments. Très occasionnellement, deux pigments ne peuvent se différencier que par les fractions massiques de leurs éléments constitutifs, comme pour le jaune de plomb et d'étain dont existent deux types différents. D'autres présentent la même composition chimique mais des phases cristallines différentes (exemple : les pigments blancs à base de titane, anatase et rutile). Leur identification est donc seulement possible par une **analyse structurale**.

D'autres problèmes de caractérisation basés sur l'analyse élémentaire peuvent être rencontrés lorsque les pigments ont une couleur similaire et ne se différencient que par leur constituants organiques. Dans ce cas, leur identification par le couplage de méthodes d'analyse structurale comme la **spectrométrie Raman** ou la **XRD** est indispensable.

Une autre difficulté d'ordre général est la présence de couches picturales superposées lors de l'analyse directe des œuvres. S'il n'est pas possible de travailler sur une coupe stratigraphique de peinture, il est nécessaire d'avoir recours à la caractérisation des constituants des différentes couches par **XRF** en utilisant les **rapports des raies K et L** ou de réaliser des analyses **PIXE avec plusieurs énergies incidentes** ou encore d'employer une méthode analytique récemment mise au point, la **3D μ -XRF** [16]. Ces méthodes permettent d'une façon non destructive de sonder la composition chimique des différentes couches picturales.

La recherche des phases mineures ou des éléments à l'état de trace permet, quant à elle, de tirer des conclusions sur l'origine ou les procédés de fabrication de certains pigments.

Les matériaux organiques constitutifs des œuvres font l'objet de protocoles analytiques bien spécifiques, décrits dans la partie sur les matériaux organiques.

Ainsi, même si la caractérisation des pigments par des méthodes d'analyse élémentaire est devenue un travail de routine, dans de nombreux cas, de nouveaux développements sont encore nécessaires pour résoudre des problèmes d'identification des constituants de la matière picturale.

4.4.2 Les métaux

Les métaux anciens sont généralement classés en métaux ferreux et non ferreux, ces derniers comprenant notamment les métaux précieux et les alliages cuivreux. Nous ne considérerons pas ici les métaux modernes, comme l'aluminium ou le titane, encore peu étudiés en contexte patrimonial.

Certaines études couvrent les différents aspects des chaînes opératoires des métaux, du grillage du minerai à la production du métal jusqu'à la fabrication de l'objet même. Ces études sont souvent fondées sur l'utilisation de techniques analytiques complémentaires.

Pour les objets métalliques, fabriqués très souvent à partir d'alliages de différents métaux, les études par **radiographie** et **microscopie optique**, totalement non destructives, sont primordiales pour identifier les diverses parties dont ils sont constitués, ainsi que les zones d'assemblage et les traitements de surface (dorure, patine, mise en couleur, traitement anticorrosion, etc.). Ce sont encore ces méthodes d'examen qui permettent dans la grande majorité des cas, de comprendre les détails de décoration de bijoux.

- L'utilisation d'un **microscope métallographique** permet l'**identification des phases cristallines et de la structure des grains**, ce qui apporte des indications sur les traitements thermiques (recuits, trempe...), les déformations plastiques, la coulée, les mécanismes de corrosion, en particulier dans le cas des alliages cuivreux et ferreux [47]. Pour ces derniers, il est possible de reconstituer certaines étapes métallurgiques comme le forgeage par exemple. L'analyse métallographique est moins courante pour les objets en métal précieux, en raison des difficultés liées au prélèvement.

- Pour mieux comprendre les **détails de fabrication**, notamment identifier des parties coulées séparément et appréhender les techniques de dorure ou tout autre type de traitement de surface, l'examen de l'objet ou du prélèvement devra, dans certains cas, être suivi d'une observation au **MEB**. Grâce au couplage de cette technique avec un système **EDX**, d'autres renseignements sont aussi obtenus. Par exemple, la nature d'une incrustation dorée peut être identifiée par la présence de zinc ou d'or : il s'agit alors d'un laiton ou d'un alliage précieux. C'est seulement après cette étude que d'autres analyses, sur des zones bien déterminées, vont fournir de nouveaux renseignements. Ainsi, il sera important de faire appel à des techniques qui permettent de réaliser des mesures ponctuelles, de façon à analyser les détails de décoration, les zones d'assemblage ou d'éventuelles inclusions dans l'alliage. La réalisation de profils de concentration en surface et en profondeur est aussi importante pour mieux comprendre les éventuels traitements de surface (voir par exemple Aucouturier *et al.*, 2003 [48] pour les alliages cuivreux).

- Quant aux **études de provenance**, elles sont appréhendées par la mesure d'éléments traces ou par celle de rapports isotopiques. Il est ainsi possible de déterminer la composition élémentaire ou isotopique d'un métal afin de remonter aux sources géographiques des matières premières et de reconstituer les routes commerciales ou les réseaux d'échange (par exemple [32] [49] [50] [51]).

D'une façon générale, les techniques **PIXE** avec filtre sélectif, **ICP-MS** et **ICP-AES** sont les plus utilisées actuellement pour les études de provenance des métaux. Elles permettent de mesurer un certain nombre d'éléments traces caractéristiques. Néanmoins, la technique **Sy-XRF** se développe actuellement grâce aux avantages déjà décrits. À ces approches vient se joindre la mesure des rapports isotopiques du plomb dans le cas des alliages cuivreux et des alliages d'argent.

- Il faut enfin considérer le cas particulier de la **monnaie**. Son analyse définit son titre et sa dévaluation permettant d'élaborer, avec l'étude métrologique et typologique (parfois aussi caractériscopique), la chronologie relative des émissions. Les changements d'approvisionnement d'un atelier de frappe et parfois la provenance du métal peuvent aussi être identifiés. Les légendes des monnaies portant des renseignements précieux sur leur émission (date, atelier, entité émettrice...), les études de provenance – qui concernent des problèmes socio-économiques d'une région – sont plus aisées à

réaliser [52] et [53]. L'utilisation de la technique MC-ICP-MS pour l'analyse isotopique de la monnaie a apporté de nouvelles possibilités à la numismatique [54].

4.4.3 Les verres synthétiques et naturels

Les verres synthétiques sont fabriqués par fusion de silice avec divers oxydes : des fondants, des stabilisants, des affinants, des colorants et des opacifiants [55]. L'émail est aussi un verre, mais auquel on additionne des oxydes permettant de baisser leur point de fusion.

Les fondants et les stabilisants ont une composition qui dépend de la période considérée. L'**identification des composés majeurs et mineurs** présents dans les verres (silice, alumine, chaux, magnésie, soude, potasse, oxyde de plomb) permet d'attribuer les spécimens aux cinq familles établies : calco-sodiques, calco-sodopotassiques, calco-potassiques, calciques et cristal de plomb. Cette attribution peut être faite à partir des techniques déjà citées pour les métaux, la difficulté résidant dans la mesure des éléments légers. Il faudra alors, dans certains cas, coupler deux mesures, comme pour les techniques de faisceaux d'ions où l'on peut coupler le PIXE au PIGE [24], ce qui élargit le nombre d'éléments accessibles.

La mesure élémentaire non destructive reste la plus utilisée pour l'analyse du verre. Par exemple, la présence, comme élément mineur, d'antimoine ou d'étain dans la composition d'un verre montre l'utilisation de ces oxydes comme opacifiants. La présence des éléments majeurs et mineurs peut être décelée par des analyses mesurant des rayons X, qu'il s'agisse de **MEB-EDX** et **XRF** ou de techniques de **faisceaux d'ions**. Ces techniques permettent aussi de différencier les substances colorant le verre. La présence de cobalt ou de cuivre dans la partie bleue d'un verre indique clairement l'utilisation de l'un ou l'autre colorant. Certains auteurs s'intéressent plus spécifiquement à l'étude des glaçures de céramiques [56].

Néanmoins, c'est seulement la détermination des éléments traces associés à ces colorants ou aux autres ingrédients du verre, qui permet d'identifier les changements d'approvisionnement dans le passé, mais il faut garder en mémoire que les verres ont aussi pu être re-fondus et ré-utilisés, comme les métaux [57]. Pour la mesure de ces éléments traces il est nécessaire d'utiliser des méthodes très sensibles permettant, pour l'étude d'objets composites, l'accès à l'analyse ponctuelle. Ceci peut être effectué à partir des mêmes techniques citées pour les métaux, la technique **ICP-MS** avec ablation laser trouvant ici une application intéressante, de même que les techniques **PIXE** et **Sy-XRF**, tout en présentant le désavantage de produire des cratères de plus d'une centaine de micromètres dans l'objet. La technique **NAA** a aussi été utilisée par certaines équipes.

Citons également les **problèmes liés au plomb** dans les verres et les glaçures : certaines études concernent la mesure de cet élément dans le but de comprendre les productions de glaçures au plomb dans les céramiques glaçurées tandis que d'autres s'intéressent à la simulation des processus de corrosion dans les verres au plomb [58]. Pour les verres contenant des quantités élevées de plomb, les analyses isotopiques apportent des renseignements importants sur l'origine du verre et sur les circuits commerciaux du verre et de l'émail.

Divers auteurs ont effectué des analyses élémentaires et isotopiques pour déceler l'utilisation de sous-produits de la métallurgie pour la production des premiers verres, surtout à Malkata et Lisch, en Egypte. D'autres études concernent le rapport éventuel entre l'émail et la production de céramique ainsi que la production même du verre.

Les **rapports isotopiques du strontium** sont aussi utilisés pour déceler la provenance de verres fabriqués, soit avec du natron, soit à partir de plantes marines [59]. Très récemment, nous avons vu apparaître le couplage des **rapports isotopiques du plomb et du strontium** pour déterminer la provenance des cendres de plantes utilisées dans la fabrication de verres [60], ainsi que le couplage des

rapports isotopiques du plomb et de la concentration de certains oxydes pour déterminer les changements de fabrication de verres au cours du temps. Il faut également faire état des études sur la technique du lustre qui utilise des nanoparticules de cuivre et d'argent de façon à donner du brillant à la surface des céramiques [61].

Les études qui portent sur les obsidiennes sont équivalentes aux études de provenance des verres synthétiques. L'obsidienne est un verre naturel d'origine volcanique qui a été largement exploité, surtout à partir du néolithique. L'analyse de l'obsidienne concerne tout simplement sa provenance à partir des rapports de concentrations en éléments traces présents dans la matrice et d'un traitement statistique par analyse factorielle ou par ascendant hiérarchique. Pour ces études, les techniques les plus courantes sont la **XRF**, le **PIXE**, le **NAA**, l'**ICP-AES** et l'**ICP-MS** [62] et [63]. L'analyse isotopique et, plus récemment les analyses structurales, sont également mises en œuvre.

4.4.4 Les céramiques

Le terme céramique est utilisé pour désigner un large nombre de combinaisons d'autres matériaux avec de l'argile. Nous retrouvons ainsi la porcelaine, la terracotta, les briques, le céladon, etc. [64]. Les techniques utilisées pour les études de céramologie sont très proches de celles pratiquées en géologie : la **pétrographie**, les **techniques minéralogiques**, la **spectroscopie optique**, la **XRF couplée à un système EDX ou WDX**, l'**AAS**, la **NAA**, l'**ICP-AES**, l'**ICP-MS**, etc. (voir par exemple Gill, 1997 [14]).

L'observation au microscope pétrographique polarisant d'une lame mince permet d'obtenir des informations essentielles sur la nature de la pâte, la technique de fabrication de la céramique et parfois la provenance de la matière première. En effet, les additifs peuvent être identifiés par simple observation, s'il s'agit de paille, sable, débris de roche, os pilé, etc. De plus, les mesures de granulométrie et de porosité permettent de savoir s'il y a eu lavage ou ajout de dégraissant et d'estimer l'évolution des températures de cuisson d'un même atelier. Une fois que les minéraux constitutifs de l'argile sont identifiés par la pétrographie, ces données peuvent, par comparaison avec les données géologiques des régions concernées, différencier les productions locales des productions importées.

Quand la pétrographie échoue ou que les informations ainsi obtenues ne suffisent pas à la compréhension de la céramique, reste alors l'analyse morphologique et élémentaire de la lame mince par **MEB**, ou l'analyse élémentaire de la pâte par l'intermédiaire de techniques telles que la **XRF**, l'**AAS** ou la **NAA**. Remarquons que, comme dans le cas des obsidiennes, les informations fournies par les éléments mineurs et traces sont aussi importantes que celles fournies par les éléments majeurs.

L'analyse des pâtes en céramologie est généralement effectuée sur un prélèvement mais elle peut aussi être réalisée directement sur l'objet. Le prélèvement peut être analysé directement ou après une préparation qui permettra de réaliser des mesures automatisées. Le large nombre de mesures effectuées pour les pâtes de céramiques de chaque site archéologique a mené à des développements statistiques dès l'émergence de l'archéométrie. Ces analyses statistiques sont surtout utilisées pour déterminer la provenance de la matière première.

Malgré l'utilisation très répandue de la **XRF** et de la **NAA** en céramologie, d'autres techniques d'analyse élémentaire tendent à se développer dans ce champ de recherche. Parmi les techniques qui émergent, citons le **PIXE** [25], l'**ICP-AES** et l'**ICP-MS**.

Parmi les autres techniques moins couramment utilisées en céramologie, citons les quelques applications de la **TXRF** ainsi que les études qui combinent les techniques d'analyse de façon à couvrir tous les aspects de la céramique, c'est-à-dire la pâte, les pigments, les glaçures, etc. [65]. Comme pour les autres matériaux, les techniques employant la radiation de synchrotron semblent émerger dans l'analyse de céramiques grâce à l'utilisation de la **XRF**, de la **XRD** et du **XANES**, mais les applications sont encore assez limitées.

Quant aux mesures isotopiques, rarement employées en céramologie, elles sont plutôt associées aux analyses pétrographiques. Néanmoins, grâce à la technique **MC-ICP-MS** qui permet des analyses élémentaires et isotopiques, certaines études prennent en considération ces deux types de résultats simultanément pour une même céramique. Les rapports isotopiques du strontium sont les plus indicatifs de la provenance de la matière première.

Un grand nombre d'études concerne les céramiques anciennes auxquelles on a appliqué une couverture et une deuxième cuisson. C'est le cas de la technique de la céramique lustrée, mais aussi de la majolique, de la faïence, etc. Les études concernent alors la couche vitreuse ainsi que l'interface entre cette couche et la céramique.

Physico-chimie des matériaux du patrimoine culturel. Partie 2

par **Martine REGERT**

*HdR en Chimie, Docteur en Archéologie, Agrégée de Chimie – Chargée de recherche CNRS
Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France, Paris (UMR 171 CNRS et
GdR 2114 ChimArt)*

Maria-Filomena GUERRA

*HdR et Docteur en Physique – Chargée de recherche CNRS
Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France, Paris (UMR 171 CNRS et
GdR 2114 ChimArt)*

et **Ina REICHE**

*Docteur en Science des matériaux – Chargée de recherche CNRS
Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France, Paris (UMR 171 CNRS,
GdR 2114 et 2762)*

1. L'analyse des substances naturelles organiques amorphes.....	P 3 781 – 2
1.1 Les spectroscopies vibrationnelles (infrarouge et Raman).....	— 2
1.2 La spectrométrie de masse (SM)	— 3
1.3 Les techniques chromatographiques et leur couplage avec la spectrométrie de masse.....	— 3
2. Quelques exemples d'étude	— 5
2.1 Les secrets des portraits du Fayoum révélés par les méthodes d'examen et d'analyse modernes	— 5
2.2 La longue histoire des adhésifs archéologiques à la lueur de leur composition moléculaire	— 5
2.3 Turquoise osseuse : de l'altération des os fossiles à leur utilisation dans des œuvres d'art.....	— 6
2.4 La tête égyptienne en verre bleu, l'histoire d'un faux révélée par l'analyse chimique.....	— 9
2.5 Des bijoux étrusques modifiés au 19 ^e siècle : les apports des techniques d'examen et des analyses élémentaires par faisceau d'ions.....	— 9
2.6 Pierres précieuses : les routes commerciales des grenats au Moyen Âge.....	— 10

Après avoir abordé les questions générales liées aux spécificités des matériaux du patrimoine culturel, aux méthodologies analytiques permettant de les caractériser, aux méthodes d'examen et aux techniques d'analyse des matériaux inorganiques en [P 3 780], il convient maintenant d'aborder le cas des matériaux organiques.

Dans un second temps, nous présentons quelques exemples concrets d'étude d'objets archéologiques ou de matériaux issus de pièces de musée afin de montrer comment les différentes méthodes d'examen et techniques d'analyse décrites précédemment peuvent être mises en œuvre conjointement pour répondre à des problématiques spécifiques. Portraits à l'encaustique, substances naturelles ayant servi à fabriquer des adhésifs pendant la préhistoire, imitations de pierres précieuses (turquoise osseuse), sculpture et bijoux étrusques ou médiévaux sont ainsi traités dans le but d'éclairer l'approche interdisciplinaire sur laquelle repose systématiquement l'étude de tels objets complexes, composites et anciens.

1. L'analyse des substances naturelles organiques amorphes

Les matériaux organiques du patrimoine sont extrêmement diversifiés. Ils contiennent aussi bien des substances naturelles (colorants, huiles, résines, cires, colles de peau, caséine, liants à l'œuf, etc.) que des polymères synthétiques utilisés à partir du 19^e siècle [66] [67].

Contrairement aux matériaux inorganiques, l'analyse élémentaire n'apporte que peu d'informations sur ces matériaux essentiellement constitués de quatre éléments chimiques (carbone, hydrogène, oxygène, azote). En outre, les substances naturelles étant constituées de mélanges moléculaires complexes, leur analyse implique bien souvent une première étape par une technique séparative chromatographique suivie par une analyse structurale permettant de remonter à la structure de chacun des constituants présents dans le mélange. À partir d'un ensemble de constituants moléculaires, il est alors possible de déterminer la nature du ou des matériaux constituant l'échantillon étudié, d'évaluer leur degré de transformation par l'homme et leur état d'altération.

D'un point de vue pratique, la préparation des échantillons, ainsi que la technique et les conditions d'analyse, dépendent de la nature des familles chimiques qui constituent les matériaux étudiés. De ce fait, il est souvent nécessaire de commencer par des analyses préliminaires globales (tests microchimiques, analyses par spectrométrie infrarouge ou par spectrométrie de masse) qui fournissent une empreinte de l'échantillon, pour ensuite choisir le mode opératoire adéquat suivant que l'on recherche des lipides, des polysaccharides, des protéines ou des polymères synthétiques.

Enfin, si les informations moléculaires sont souvent essentielles pour déterminer la nature d'un matériau ou son degré d'altération, certaines problématiques spécifiques peuvent être appréhendées à partir de la mesure des isotopes stables du carbone ou de l'azote [68].

Lorsque la présence de matière organique est confirmée par des examens préliminaires, il est possible de mettre en œuvre les protocoles analytiques spécifiques de ces matériaux. Des tests microchimiques permettent par exemple de déceler la présence de protéines ou de polysaccharides par colorations spécifiques [69]. Ce type de test n'est cependant possible que si le matériau est suffisamment clair pour que la coloration soit observable.

Dans le cas d'échantillons de nature totalement inconnue, l'analyse par **pyrolyse-chromatographie en phase gazeuse (Py-CPG)** ou **Py-CPG/spectrométrie de masse (Py-CPG/SM)** peut se révéler intéressante. L'étape de pyrolyse, réalisée en ligne avant la séparation chromatographique, consiste à chauffer un matériau à une température suffisante pour provoquer des ruptures de liaisons ; les fragments pyrolytiques ainsi obtenus sont alors séparés en CPG puis identifiés en SM. La pyrolyse peut s'effectuer sans aucune préparation préalable, directement sur un microéchantillon ou avec dérivation *in situ*. L'avantage de cette technique est de permettre l'analyse d'une très faible quantité d'échantillon (10 à 100 µg) sans préparation préalable. L'inconvénient principal réside dans le fait que, lors de la pyrolyse, un grand nombre de liaisons chimiques sont clivées, des réarrangements ont lieu, ce qui induit une perte d'information structurale non négligeable. De ce fait, la Py-CPG/SM peut être considérée comme une technique d'analyse préliminaire qui permet de détecter, à partir des marqueurs pyrolytiques, les principaux constituants présents dans un échantillon. Marqueurs pyrolytiques de protéines, lipides, polysaccharides, polyphénols ou polymères synthétiques peuvent ainsi être décelés. C'est en outre une technique très utile pour l'analyse de matériaux naturellement peu volatils ou insolubles ou de substances qui se sont altérées au cours du temps et sont devenues insolubles en raison des processus de polymérisation qui les ont affectées. Polymères dans des peintures [70],

résidus de vin conservés dans des amphores romaines [71], mais aussi gommes, résines et cires peuvent être identifiés par cette technique.

1.1 Les spectroscopies vibrationnelles (infrarouge et Raman)

■ La **spectrométrie infrarouge (IR)** est l'une des premières techniques analytiques à avoir été utilisée pour la caractérisation de matériaux organiques du patrimoine. Dans le courant des années 1960, plusieurs équipes ont identifié par cette technique de la cire d'abeille dans des peintures romaines à l'encaustique, du brai de bouleau* dans des adhésifs de l'âge du fer, ou encore des composés protéiques dans des colles prélevées au dos de peintures de chevalet. L'avantage de cette technique réside dans sa faible, voire sa non-destructivité. En effet, les spectres peuvent être obtenus avec des pastilles de KBr à une concentration de l'ordre de 1 % en masse. Lorsque suffisamment de matière est disponible pour l'analyse, des pastilles classiques de 13 mm de diamètre sont réalisées. Dans le cas contraire, il est possible de réaliser des pastilles de 1 à 2 mm de diamètre. Un micrograin de matière de la taille d'une tête d'épingle au plus est alors suffisant. Une extraction peut ensuite être réalisée pour une analyse en **CPG/SM**.

* **Brai de bouleau** : adhésif fabriqué par traitement thermique d'écorce de bouleau blanc utilisé tout au long des temps préhistoriques.

Il est également possible d'utiliser une **cellule diamant** : un microéchantillon est simplement placé entre deux cristaux de diamant. Cette technique fonctionne bien sur des échantillons friables qui sont « écrasés » dans la cellule diamant. Dans le cas d'échantillons précieux, le matériau peut intégralement être récupéré après l'analyse. En revanche, la cellule diamant est déconseillée dans le cas de matériaux cireux qui adhèrent à la cellule et rendent sa manipulation délicate.

Les spectres sont généralement acquis dans le domaine du moyen infrarouge à des nombres d'onde compris entre 250 et 6 000 cm⁻¹, la zone la plus informative du spectre pour les matériaux organiques étant en général comprise entre 450 et 4 000 cm⁻¹.

Enfin, les microscopes IR, qui peuvent atteindre des résolutions spatiales de l'ordre de 10 µm lorsqu'ils sont couplés à une source synchrotron et d'une cinquantaine de µm avec des appareils en laboratoire, sont maintenant également de plus en plus utilisés dans le domaine du patrimoine.

Si dans le cas de matériaux relativement purs et faiblement dégradés, la spectrométrie IR est un outil performant, son utilisation reste délicate dans le cas de mélanges complexes. En particulier, lorsqu'un matériau organique est présent en faible quantité (moins de 5 à 10 % massique) dans un mélange contenant de la matière minérale (cas des peintures), les bandes caractéristiques des matériaux organiques sont souvent trop peu intenses pour être diagnostiques. En outre, dans le cas d'échantillons contenant différents matériaux organiques, par exemple des sculptures en cire qui peuvent contenir à la fois de la cire d'abeille, des résines, de la paraffine, de la cire du Japon, une charge à base d'amidon et des pigments, seul le matériau principal est bien souvent détecté.

La spectrométrie IR pour l'analyse des matériaux organiques apparaît donc relever plutôt de l'**analyse préliminaire** que de la caractérisation fine d'un matériau. Dans le cas d'échantillons relativement purs et peu dégradés, cette technique permet néanmoins, par comparaison avec des spectres de référence, de détecter des résines di- ou triterpéniques, du brai de bouleau, des huiles ou des protéines, de la cire d'abeille ou encore des polymères de synthèse.

■ La **spectrométrie Raman**, quant à elle, a essentiellement fait ses preuves, dans le domaine du patrimoine, pour la caractérisation structurale de constituants minéraux, mais elle commence aussi à être utilisée pour les matériaux organiques. Les articles dédiés aux

matériaux du patrimoine se sont jusqu'à présent surtout focalisés sur l'élaboration de bases de données de spectres de référence sur des matériaux actuels. Un ensemble de substances susceptibles d'être retrouvées dans des objets de musée (matériaux protéiques, polysaccharides, lipides et résines) ont par exemple fourni des spectres caractéristiques avec des lasers à 780 nm mais la caractérisation de tels matériaux par cette technique dans des échantillons complexes et dégradés prélevés sur des œuvres d'art ou des objets archéologiques demeure un axe à développer même si de la cire d'abeille a pu être détectée dans un liant d'un manuscrit médiéval [72].

1.2 La spectrométrie de masse (SM)

La spectrométrie de masse est un outil d'analyse puissant pour déterminer la structure de composés moléculaires purs, le plus souvent en association avec d'autres techniques d'analyse structurale telles que la résonance magnétique nucléaire (RMN, [73]) et la spectroscopie IR. Cependant, les substances naturelles potentiellement conservées dans des œuvres d'art ou des objets archéologiques sont constituées de mélanges moléculaires complexes. Le spectre de masse obtenu sur un tel échantillon correspond donc à la somme des spectres de chacune des molécules présentes dans le mélange et demeure souvent très difficile à interpréter. De ce fait, cette technique est souvent utilisée en couplage avec la chromatographie en phase gazeuse (CPG) ou plus récemment avec la chromatographie en phase liquide (HPLC [74]).

Quelques publications depuis le début des années 1990 montrent néanmoins que la SM peut être utilisée soit comme une technique d'analyse préliminaire soit comme une technique de caractérisation à part entière en fonction des matériaux recherchés et du mode d'ionisation utilisé. Ainsi, dès 1992, l'analyse de la fraction polaire d'un échantillon de momie égyptienne par la technique FAB-MS/MS (*Fast Atom Bombardment*, spectrométrie de masse tandem) permettait d'identifier une résine de conifère oxydée. Par la suite, des analyses quasi non destructives, ne nécessitant qu'une préparation minimale de l'échantillon ont été réalisées sur des encres de papiers chinois datant du 9^e siècle de notre ère. Un microéchantillon (1 mm² minimum) de papier recouvert d'encre est enduit d'une matrice puis directement analysé par ToF-LSIMS (*Time of Flight – Liquid – Secondary Ion Mass Spectrometry*). Il est ainsi possible d'obtenir des spectres de masse permettant d'identifier la nature de colorants roses à base de garance, de colorants jaunes ou encore de colorant bleu à base d'indigo [75].

Plus récemment, plusieurs auteurs ont décrit la possibilité d'obtenir des spectres de masse diagnostiques de différentes substances naturelles telles que des résines de conifère, de pistachier, de dammar, de copal, de sandaraque, de la cire d'abeille, du brai de bouleau ou encore des huiles végétales par introduction directe d'un microéchantillon dans le spectromètre de masse avec **ionisation par impact électronique** [76] [77]. Outre des substances naturelles, cette méthode permet aussi de caractériser des polymères ou des colorants de synthèse. Analyser des microéchantillons du patrimoine culturel en introduction directe par spectrométrie de masse a l'avantage de consommer très peu de matière (quelques dizaines de µg), d'éviter toute préparation de l'échantillon et d'être particulièrement rapide (l'acquisition dure quelques min seulement).

Les techniques d'**ionisation douce** en SM (*Electrospray ESI*, *Atmospheric Pressure Chemical Ionisation APCI*, *Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation MALDI*) commencent également à être utilisées dans le domaine du patrimoine pour l'analyse de résines vieilles ou de résidus de vin ancien ou encore pour déterminer la structure des polyesters présents dans de la cire d'abeille actuelle et dans des échantillons archéologiques.

Enfin, les techniques d'imagerie en SM, par **ionisation SIMS** en mode positif ou négatif, se révèlent de puissants outils d'analyse pour la caractérisation de liants ou de vernis dans des coupes stratigraphiques de peintures de chevalet. Une étude récente démontre le potentiel de cette technique pour identifier de l'huile de lin dans un microéchantillon issu d'un tableau de Rogier van der Weyden du 15^e siècle [78].

1.3 Les techniques chromatographiques et leur couplage avec la spectrométrie de masse

Les matériaux organiques étant constitués de mélanges moléculaires complexes, les techniques chromatographiques, qui permettent la séparation des différents constituants d'un mélange, sont des techniques de choix pour leur caractérisation.

En raison du grand nombre de constituants présents dans les objets et les œuvres d'art, la plupart des recherches ont été réalisées en **CPG**, éventuellement en couplage avec la spectrométrie de masse (**CPG/SM**), le plus souvent avec ionisation en impact électronique, moins fréquemment par ionisation chimique. L'avantage de la CPG est de permettre l'analyse de composés de polarité et de masses molaires différentes (après une étape d'extraction et de dérivatisation) et l'utilisation d'un détecteur universel, le détecteur à ionisation de flamme.

La **HPLC** (chromatographie en phase liquide à haute performance) est également utilisée mais pour des cas bien spécifiques tels que l'analyse des colorants organiques ou celle des acides aminés après hydrolyse des protéines ; son couplage à des techniques de SM avec ionisation ESI ou APCI commence aussi à se développer dans le domaine du patrimoine culturel.

La **spectrométrie de masse isotopique** est également de plus en plus utilisée, mais plus en archéologie que dans le domaine des musées, afin de déterminer l'origine géographique de bitumes [79], d'appréhender les régimes alimentaires des espèces animales ou humaines du passé à partir des isotopes stables du carbone ou de l'azote dans les ossements [2], ou d'identifier le contenu de céramiques [80].

Nous donnerons dans cette partie un aperçu général des principales substances organiques naturelles étudiées à partir des techniques chromatographiques en nous focalisant sur la caractérisation moléculaire des substances naturelles amorphes contenant des lipides, des protéines, des polysaccharides ou des colorants.

1.3.1 Les lipides

Les lipides, groupe hétérogène de composés insolubles dans l'eau mais solubles dans les solvants organiques, contiennent un grand nombre de constituants qui diffèrent par leurs structures moléculaires (linéaires, ramifiées, cycliques) et par leurs propriétés chimiques. En raison de leur caractère hydrophobe, ils se conservent particulièrement bien au cours du temps. Même s'ils subissent des processus d'altération (hydrogénation des doubles liaisons, aromatisation des cycles, perte des groupements fonctionnels, oxydation des doubles liaisons, etc.), leur squelette hydrogénocarboné est généralement bien conservé, et peut être relié à une origine naturelle avec plus ou moins de précision, ce qui fait de certains constituants d'excellents biomarqueurs.

Les huiles végétales ou la matière grasse de l'œuf se rencontrent en particulier dans le liant de certaines peintures. Les résines ont été utilisées dans des vernis de peinture, mais aussi de mobilier ou d'instruments de musique. La cire d'abeille a servi à réaliser des sculptures et des peintures dites à l'encaustique. Les cires végétales (cire du Japon, carnauba, candelilla) ou minérales (ozokérite), la

stéarine ou la paraffine ont été exploitées dans la réalisation de sculptures. Les matériaux lipidiques sont également bien conservés en contexte archéologique. Huiles ou cires végétales, produits laitiers, matières grasses animales sous-cutanées, résines ou brais végétaux ont par exemple été identifiés dans de nombreux récipients en céramique remontant au néolithique, à l'âge du bronze ou à l'âge du fer. Résines, bitume, cire d'abeille et brai de bouleau ont été employés dans des adhésifs pour emmancher des outils lithiques ou osseux et réparer des céramiques (voir Boëda *et al.*, 1996 [81] et Grünberg, 2002 [82] pour les plus anciennes utilisations de bitume et de brai de bouleau). Enfin, ces nombreuses substances ont également servi, dans l'Égypte antique, à momifier les corps des défunts.

D'un point de vue analytique, le type de préparation (transestérification ou non, nature de la dérivation) ainsi que les conditions d'analyse utilisées (CPG ou HPLC, type de colonne, type d'ionisation en SM), dépendent de la polarité, de la masse molaire et donc de la volatilité des constituants recherchés. Les modes opératoires utilisés pour les analyses en CPG ou CPG/SM pour la caractérisation de lipides dans des œuvres du patrimoine culturel peuvent être classés en quatre catégories en fonction des matériaux recherchés : des liants de peinture à base d'huiles ; des matériaux cireux [83] [84] ; des échantillons à base de résines ou de brais issus de vernis ou d'adhésifs archéologiques [85] ou encore des lipides dans des céramiques archéologiques [86].

Les huiles utilisées dans les liants des peintures sont des huiles siccatives, c'est-à-dire des huiles qui se solidifient par polymérisation en raison du caractère insaturé des acides gras, et en particulier des acides linoléique ($C_{18:2}$) et linoléique ($C_{18:3}$). Les principales huiles siccatives utilisées en peinture sont l'huile de lin, de noix ou de pavot (dite aussi huile d'œillette). En raison du caractère polymérisé de ces huiles, leur analyse passe nécessairement par une phase d'hydrolyse suivie d'une dérivation des fonctions acides, ou encore par une transestérification des esters à longue chaîne. La présence ou non d'une huile dans l'échantillon est ensuite déduite de la présence des acides gras (acides myristique, palmitique et stéarique, et éventuellement oléique) et de diacides (acide azélaïque majoritaire, diacides contenant de 2 à 10 atomes de carbone présents en faible quantité) formés par polymérisation et oxydation des acides gras insaturés. La distinction entre l'huile et l'œuf repose sur le rapport entre la quantité d'acide azélaïque et celle de l'acide palmitique (rapport noté A/P : supérieur à 1 pour une huile, de l'ordre de 0,1 dans l'œuf) et sur la présence de cholestérol dans l'œuf. Certains auteurs proposent de distinguer les huiles entre elles à partir du rapport des quantités entre l'acide palmitique et l'acide stéarique, noté P/S (inférieur à 2 pour l'huile de lin, compris entre 2 et 3 pour l'huile de noix, très supérieur à 3 pour l'huile d'œillette). Dans l'œuf, ce rapport est de l'ordre de 3. Cependant, ces résultats sont à prendre avec précaution en raison de possibles mélanges, de l'influence des processus d'altération et de la variabilité naturelle de constitution des huiles.

Les matériaux cireux, quant à eux, renferment souvent des esters ou des triglycérides contenant des acides à longue chaîne hydrogénéocarbonée. La caractérisation de ces matériaux peut être réalisée après une phase d'hydrolyse, de méthanolyse ou de transestérification à partir de la répartition des alcools et des acides gras suivie de leur analyse en CPG. Dans ce cas cependant, l'information sur la structure et la répartition des esters et des triglycérides est perdue. Afin d'éviter cet inconvénient, le mieux est de procéder sur un microéchantillon à une dérivation par triméthylsilylation puis de l'analyser en CPG dans des conditions spécifiques [84].

Dans le cas de matériaux terpéniques (résines et brais), les analyses sont en général réalisées dans des conditions chromatographiques standards sur des composés dérivés [87]. Résines de pistachier, de conifère, dammar, oliban, brai de bouleau, etc., peuvent être identifiées par cette méthode.

Enfin, des lipides peuvent être conservés dans des récipients archéologiques en céramique. Dans ce cas, il est possible de procéder à l'extraction des lipides après broyage d'un échantillon (quel-

ques dizaines à quelques centaines de mg pour un encroûtement carbonisé, environ 2 g pour un tesson). L'échantillon peut ensuite être analysé en CPG dans les mêmes conditions que les matériaux cireux [88], afin d'appréhender la fonction des céramiques préhistoriques ou historiques.

1.3.2 Les protéines

Les principaux matériaux protéiques que l'on rencontre dans le domaine du patrimoine peuvent être classés en trois catégories : les colles animales à base de gélatine, la caséine et l'œuf. Ces matériaux entrent dans la composition de colles ou de liants. Le collagène, protéine contenue dans diverses substances animales (os, tendons, cartilage, peau), à partir duquel on fabrique la gélatine, est particulièrement important en contexte archéologique, soit parce qu'il est encore conservé dans des ossements permettant leur datation par la méthode du radiocarbone, soit parce qu'il témoigne de diverses pratiques alimentaires lorsqu'on en retrouve des constituants dans des céramiques. Des colles à base de collagène ont aussi été identifiées au Proche-Orient sur des échantillons remontant au néolithique en contexte sépulcral.

Si la présence de protéines peut être révélée par différents tests microchimiques, dont le test au noir amide par exemple, la caractérisation précise de ces protéines est essentiellement réalisée par **analyse chromatographique** à partir du profil en acides aminés obtenu après hydrolyse acide d'un microéchantillon. L'analyse en CPG implique ensuite une phase de dérivation [89] à [92]. Il est également possible de déterminer la composition en acides aminés des échantillons par analyse en **HPLC** après hydrolyse acide suivie d'une phase de dérivation permettant la formation de dérivés fluorescents. La détection se fait alors soit par **fluorimétrie** soit par mesure de l'**absorption UV**.

Dans tous les cas, l'identification du type de matière protéique est fondée sur la **présence de certains acides aminés** caractéristiques ou sur leurs proportions relatives : l'œuf contient un grand nombre d'acides aminés en quantité notable (alanine, leucine, sérine, acide aspartique, environ 10 % pour chacun de ces acides aminés mais aussi glycine, valine, isoleucine, thréonine, proline, lysine, de l'ordre de 5 %) tandis que le collagène se distingue par la présence d'hydroxyproline, une proportion importante de glycine (plus de 30 %) et environ 10 % d'alanine et la caséine contient plus de 10 % de leucine, proline et d'acide glutamique. Bien entendu, l'utilisation de ces rapports devient délicate en cas de mélange de deux matériaux protéiques différents ou encore suite à leur altération en particulier par interaction avec la matière pigmentaire.

Afin de proposer une méthode rapide minimisant les phases de préparation de l'échantillon et donc évitant hydrolyse et dérivation, certains auteurs ont montré que la détection de matière protéique dans de microéchantillons pouvait également être réalisée par **pyrolyse-CPG-SM**. Des pyromarqueurs de l'hydroxyproline caractéristique du collagène (pyrrole, diketopyrrole) ou encore des indoles indiquant la présence de tryptophane difficile à détecter par CPG ou HPLC peuvent ainsi être identifiés. Ainsi pyrrole et diketopyrrole seront plutôt indicatifs de l'utilisation de colle animale à base de collagène tandis que les indoles indiquent plutôt la présence d'œuf ou de caséine.

1.3.3 Les polysaccharides

Les gommes végétales, substances naturelles solubles dans l'eau et produites par certaines espèces végétales, contiennent des mélanges complexes de polysaccharides qui ont été utilisés dans les liants des peintures, mais aussi pour la confection d'encre métallurgiques et plus anciennement dans les processus de momification en Égypte antique. Miel et amidon ont aussi été exploités pour divers usages au cours des temps.

De même que les protéines, les polysaccharides sont des polymères naturels complexes. En raison de leur nature polymérique, la plupart des travaux cherchant à caractériser des matériaux saccharidiques s'appuient sur une préparation des échantillons en deux étapes comprenant une première phase de **dépolymérisation chimique** par hydrolyse acide [93] ou par méthanolyse [94], suivie d'une phase de **dérivation** par formation de dérivés acétylés ou silylés avant analyse en **CPG** ou **CPG/SM**. Récemment, des auteurs ont mis en place une méthode permettant d'analyser les monosaccharides par chromatographie ionique après hydrolyse acide et purification des échantillons [93].

Une autre possibilité afin d'éviter toute préparation de l'échantillon et de minimiser la quantité de matière nécessaire à l'analyse est de procéder à l'analyse en **pyrolyse-CPG**. Des profils pyrolytiques différents sont alors obtenus en fonction des matériaux saccharidiques contenus dans l'échantillon.

À partir de la composition en monosaccharides et de leurs proportions relatives, il est alors possible de distinguer certaines gommages entre elles [66] et ainsi d'appréhender les choix techniques réalisés par les artisans et les artistes au cours du temps.

1.3.4 Les colorants

Les colorants utilisés dans les temps anciens sont des substances naturelles issues du règne végétal ou animal tels que la garance, l'indigo, la pourpre, le kermès ou le carmin [66]. D'un point de vue chimique, ces colorants sont essentiellement constitués de composés polyphénoliques de type tannins, anthraquinones ou flavonoïdes. Leur caractérisation est majoritairement réalisée par analyse par **HPLC** sur une colonne en phase inverse, par **détection UV-visible** ou encore par **spectrofluorimétrie** [95]. Les échantillons, le plus souvent des microfragments de fibres imprégnées de matière colorante (200 ng à 3 mg), sont analysés après hydrolyse acide, centrifugation, filtration, évaporation puis reprise dans un solvant polaire. Actuellement, il est possible d'identifier dans une seule analyse HPLC une soixantaine de composants de colorants.

Récemment, des colorants coptes ont également été identifiés en **LC-MS** à partir des spectres de masse obtenus par ionisation ESI ou APCI [95].

2. Quelques exemples d'étude

2.1 Les secrets des portraits du Fayoum révélés par les méthodes d'examen et d'analyse modernes

Les portraits du Fayoum sont les plus anciens témoignages de l'art du portrait peint. Il s'agit de « portraits de momies » réalisés entre les 1^{er} et 4^e siècles de notre ère en Égypte romaine.

Afin de mieux connaître les choix des peintres en terme de matières premières utilisées mais aussi pour appréhender les techniques picturales mises en œuvre pendant l'Antiquité, une série de portraits du Fayoum a récemment été étudiée par Colinart et al. grâce à une panoplie de méthodes d'examen et de techniques d'analyse complémentaires [96].

La **radiographie** d'un portrait d'une femme au nez long, à la bouche droite, aux joues pleines et au front en partie recouvert d'une chevelure coiffée avec soin, a ainsi révélé un premier portrait d'un tout autre aspect : la femme apparaît bien plus âgée que sur le portrait définitif, son visage plus osseux présente un menton pointu et un front haut dépourvu de chevelure (figure 1). Ce changement de composition laisse supposer que l'artiste a dû s'adapter au souhait

du modèle ou du commanditaire, laissant entière la question souvent soulevée de savoir si ces portraits étaient des portraits mortuaires ou s'ils étaient réalisés du vivant des personnes.

La **photographie sous ultraviolet** (figure 1), quant à elle, a permis de révéler une zone de vive fluorescence rouge au niveau de la tunique, caractéristique de l'usage d'un colorant organique, vraisemblablement du rouge de garance. Une analyse non destructive par **spectrométrie Raman** a permis de confirmer la nature de ce colorant.

L'observation de la **stratigraphie** sur un microprélèvement révèle la présence d'une « mince couche de préparation sombre et granuleuse » dont l'analyse élémentaire par **MEB-EDX** a permis de montrer qu'elle contenait un mélange de sulfate de calcium, de charbon de bois et un peu d'ocre. Une série d'analyses élémentaires menées sur plusieurs autres portraits a permis de mieux connaître les pigments utilisés à base de blanc de plomb, d'ocres et d'oxydes de fer jaunes et rouges, de minium et de noir organique.

Enfin, l'analyse par **spectrométrie IR** d'un microprélèvement réalisé sur d'autres portraits du Fayoum confirme l'usage généralisé de la cire d'abeille comme liant de la peinture. Ce matériau, travaillé à chaud, a permis à l'artiste de jouer avec les épaisseurs, ce qui est visible sur la radiographie.

Ainsi, l'observation des documents photographiques obtenus à différentes longueurs d'onde, mais aussi des radiographies, complétée par un ensemble d'analyses élémentaires et structurales se sont révélées indispensables pour pénétrer la matière constituant les portraits du Fayoum. Ces recherches ont contribué à la mise en évidence de constantes dans l'utilisation de certains matériaux comme la cire d'abeille, mais aussi de recettes différentes en fonction des couleurs recherchées et des portraits réalisés. La genèse de certaines œuvres a également été mise en lumière révélant des changements parfois impressionnants entre une première réalisation uniquement visible en radiographie et la peinture définitive.

2.2 La longue histoire des adhésifs archéologiques à la lueur de leur composition moléculaire

À partir de quand les matériaux adhésifs ont-ils été exploités et quelles substances étaient utilisées ? Il était difficile de répondre à ces interrogations il y a seulement quelques années. Les avancées des recherches menées tant en archéologie que dans le domaine de la physico-chimie analytique permettent maintenant d'aborder ces questions avec précision. En effet, des colles sont conservées sur des sites archéologiques sous forme d'agréats dans le sédiment ou de résidus adhérent à des outils lithiques ou osseux ou encore à des récipients en céramique [85].

Des recherches récentes ont permis de montrer que les plus anciennes colles connues à ce jour ont plus de 40 000 ans et ont été fabriquées par l'homme de Néandertal en Europe [82]. Des analyses chimiques menées par l'équipe de Johann Koller à Munich par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse ont montré qu'il s'agissait de brai de bouleau, un adhésif fabriqué par chauffage contrôlé d'écorce de bouleau, qui ressemble à un goudron végétal. Il semblerait donc que ce soit l'homme de Néandertal qui soit à l'origine de l'invention des colles, tout au moins en l'état actuel des découvertes. Le brai de bouleau a ensuite été très utilisé au néolithique pour emmancher des pointes de flèche, réparer des céramiques et plus tard pour imperméabiliser des récipients ou calfeutrer des bateaux. Au Proche-Orient en revanche, c'est du bitume naturel qui était utilisé dès 40 000 avant J.-C. sur des éclats de silex moustériens, comme cela a été montré sur le site de Umm el Tlel en Syrie grâce à des analyses géochimiques [81]. Ce matériau a continué à être utilisé jusqu'à des périodes récentes.

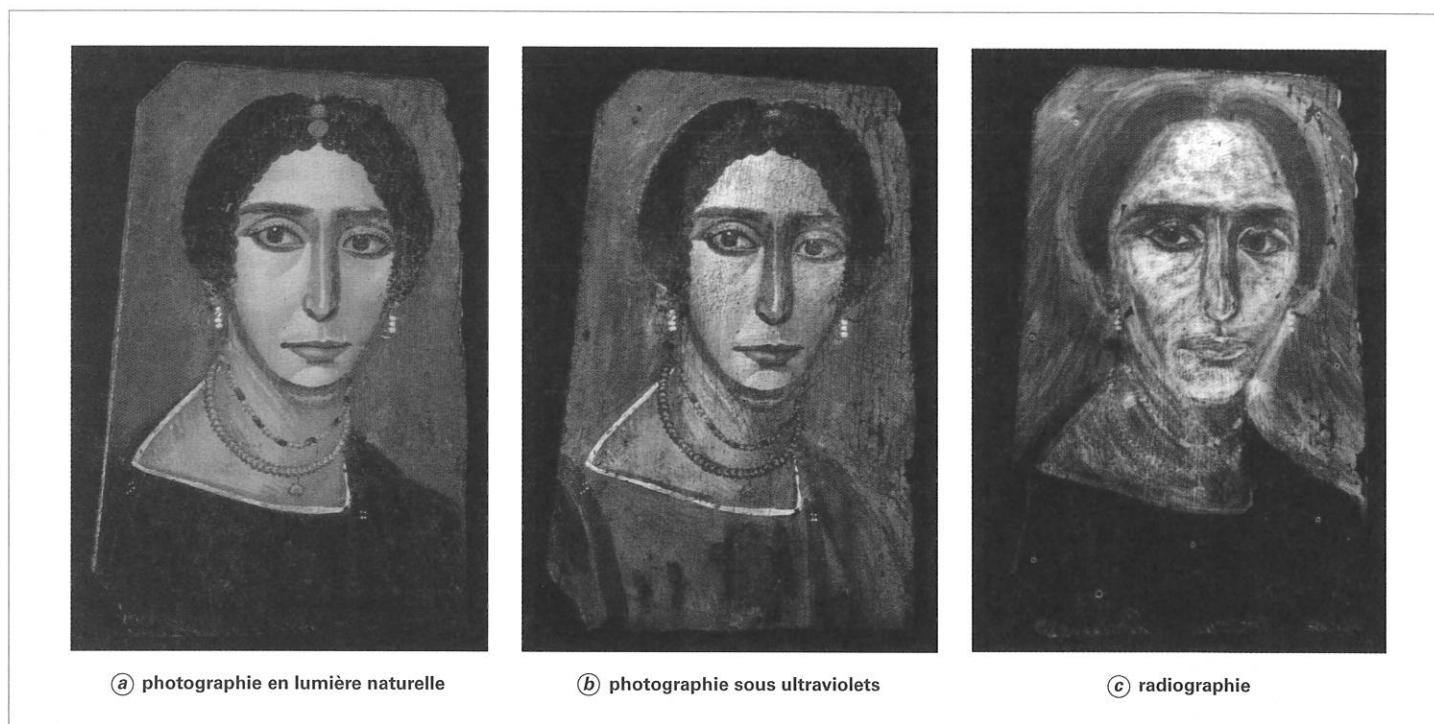


Figure 1 – Photographies d'un portrait du Fayoum (À gauche : photographie en lumière naturelle. Au milieu : photographie sous ultraviolets. À droite : radiographie. © C2RMF)

Par la suite, les substances naturelles utilisées dans la production des colles se sont diversifiées, en particulier à partir des âges des métaux, probablement en raison d'une meilleure maîtrise des arts du feu. Ainsi, les résines de conifère sont utilisées en Europe et les résines de pistachier dans le monde méditerranéen. On commence aussi à mélanger divers matériaux à partir des âges des métaux.

Ainsi, bien avant l'avènement des adhésifs synthétiques à la fin du 19^e siècle et dans le courant du 20^e siècle, un ensemble diversifié de substances naturelles étaient exploitées pour leurs propriétés adhésives. D'un point de vue chimique, il s'agit de matériaux lipidiques contenant des biomarqueurs terpéniques pour les résines et les brais (le plus souvent di- ou triterpéniques en fonction des matériaux considérés), des alcanes, des acides gras et des esters à longue chaîne hydrogénocarbonée pour la cire d'abeille ou encore des hydrocarbures dans le cas des bitumes. En raison de la diversité des matériaux employés et des mélanges possibles, la caractérisation des colles archéologiques repose bien souvent sur une stratégie multiétapes.

Un **spectre infrarouge** permet d'abord, par comparaison avec des spectres de référence, d'identifier le ou les matériaux majoritaires dans l'échantillon (figure 2).

Un **spectre de masse** complète les informations obtenues par spectrométrie IR dans la mesure où il est possible de détecter également les matériaux minoritaires intervenant dans la constitution des adhésifs (figure 3).

Ces premiers résultats permettent alors d'orienter la préparation des échantillons en vue de leur analyse en **CPG** et **CPG/SM** (figure 4).

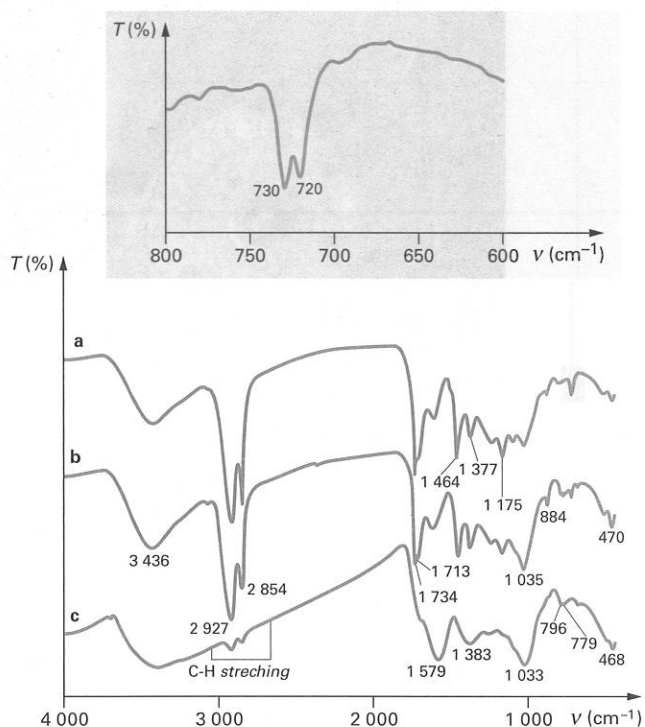
C'est grâce à cette méthodologie qu'il a été possible de mettre en évidence pour la première fois l'adjonction de cire d'abeille au brai de bouleau sur un site de l'âge du fer remontant au 2^e siècle avant Jésus-Christ [87]. La cire d'abeille a vraisemblablement été ajoutée au brai comme plastifiant afin d'en améliorer les propriétés,

témoignant du dynamisme et de l'inventivité technique de cette époque et ouvrant une nouvelle page de l'histoire des adhésifs anciens.

2.3 Turquoise osseuse : de l'altération des os fossiles à leur utilisation dans des œuvres d'art

Un phénomène controversé depuis longtemps est l'origine de la couleur du minéral connu sous le nom de turquoise osseuse ou odontolite. Il fut utilisé comme pierre semi-précieuse pour orner des objets d'art au Moyen Âge (figure 5). Cependant, il a très vite été remarqué qu'il s'agissait en fait d'os ou d'ivoire fossile chauffé. De nombreuses hypothèses sur l'origine de sa couleur ont été émises par des naturalistes réputés comme Réaumur au 18^e siècle ou par des gemmologistes contemporains. Pour clarifier les caractéristiques de ce matériau, a été récemment développée une approche méthodologique originale fondée à la fois sur des analyses physico-chimiques et spectroscopiques, qui a été appliquée à des collections médiévales du musée du Louvre et du Musée national du Moyen Âge, ainsi qu'à des « pierres » brutes du Muséum national d'histoire naturelle.

Les résultats d'analyse élémentaire au niveau des éléments majeurs, mineurs et traces par **micro-PIXE/PIGE** à AGLAE et MEB-EDX ont montré que les matériaux dénommés « turquoise osseuse » sont en réalité de deux natures différentes : il peut s'agir d'os coloré avec des sels de cuivre, et l'on parle alors de « fausse turquoise osseuse », ou d'un matériau osseux riche en fluor, sans traces de cuivre, mais contenant du fer, du manganèse et quelques autres éléments à l'état de trace, dit « vraie turquoise osseuse ». Ces deux types de turquoise osseuse se différencient également par leur cristallinité. Les os teintés en vert par des sels de cuivre présentent



- a échantillon à base de brai de bouleau et de cire d'abeille (doublet caractéristique à 730 et 720 cm^{-1})
- b spectre caractéristique du brai de bouleau
- c spectre montrant la présence de matière organique (2 927 et 2 854 cm^{-1}) non identifiable par cette méthode en raison d'une quantité importante de matière inorganique provenant du sédiment et de la céramique

Figure 2 – Spectres infrarouges de trois échantillons archéologiques du site du Grand Aunay

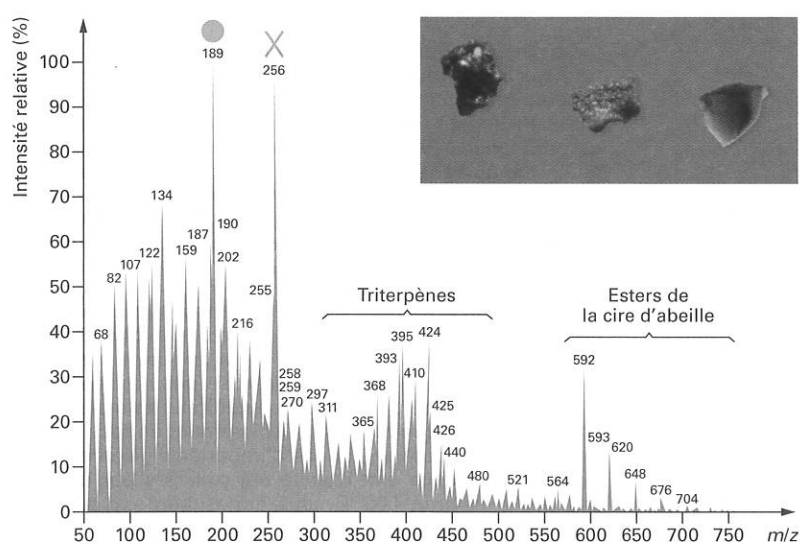


Figure 3 – Photo de trois microéchantillons (celui du centre mesure une centaine de micromètres en longueur) du site gaulois du Grand Aunay (3^e et 2^e siècles avant notre ère) qui ont été analysés en spectrométrie de masse (impact électronique à 70 eV) et spectre de masse de l'un d'eux ayant permis d'identifier un mélange de brai de bouleau à base de triterpènes (pic marqué d'un disque) et de cire d'abeille grâce aux pics moléculaires et au pic de base (pic marqué X) d'une série d'esters. (D'après Regert et Rolando, 2002 [76])

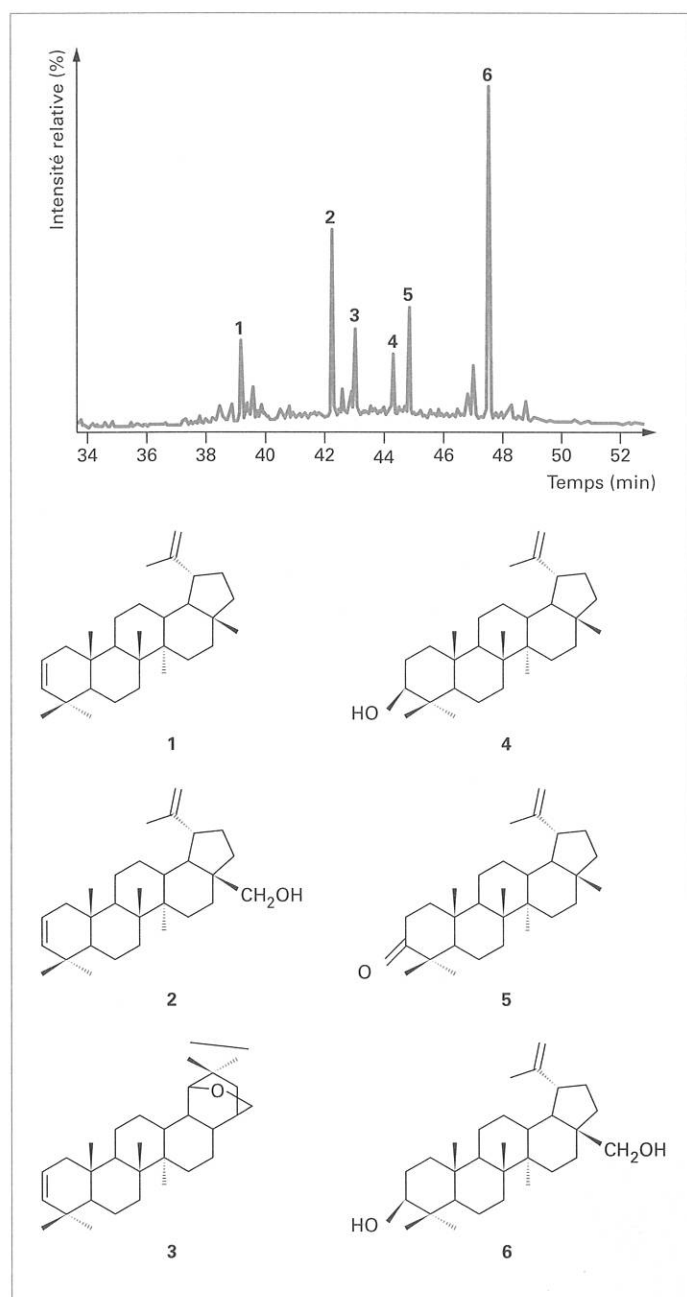


Figure 4 – Chromatogramme caractéristique de brai de bouleau et formule des principaux marqueurs triterpéniques de ce matériau

une très faible cristallinité, proche de celle de l'os moderne, contrairement aux autres échantillons, relativement bien cristallisés. Une étude en microscopie électronique à transmission (MET), combinée avec la XRD et la spectrométrie IR sur ces derniers échantillons et des vestiges osseux chauffés à différentes températures entre 300 et 940 °C, a permis de montrer que la morphologie et la taille des cristaux d'apatite des échantillons de vraie turquoise osseuse correspondent bien à des échantillons d'os chauffé à environ 600 °C [P 3 780, figure 4]. Ces échantillons ont donc subi une fossilisation qui se traduit par l'enrichissement en certains éléments traces et mineurs tels que le fluor, le fer et le manganèse puis un chauffage qui induit la formation de leur teinte.

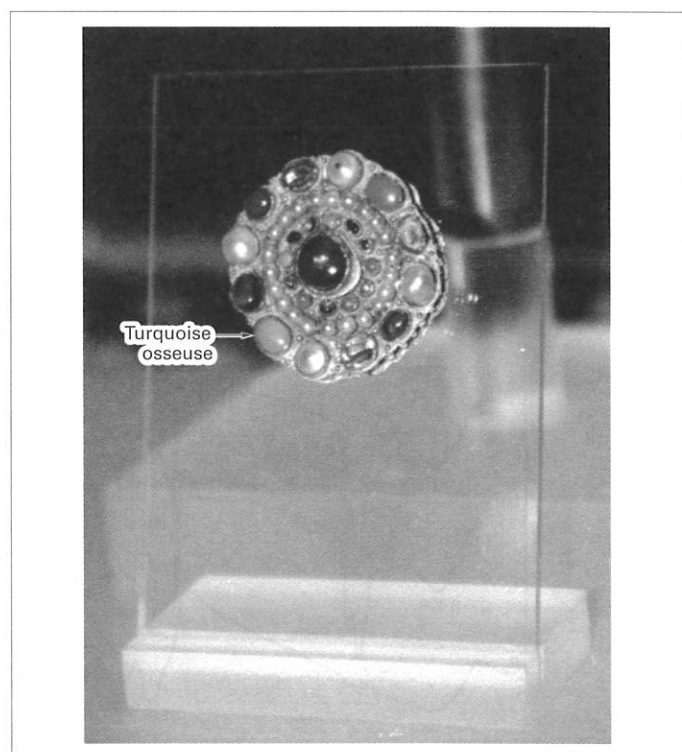


Figure 5 – Turquoise osseuse sur un objet : Anneau de St. Denis (MS85) de la collection des objets d'art du musée du Louvre. France (?), début du 13^e siècle ; Or, filigranes, granulations, pierres précieuses (© C2RMF, I. Reiche)

D'autres méthodes spectroscopiques adaptées à sonder la spéciation chimique des éléments mineurs et traces étaient nécessaires pour élucider l'origine de ce phénomène. La luminescence induite par laser (TRLIF), la spectrométrie UV-vis-NIR et la spectroscopie d'absorption X (XANES/EXAFS) ont permis de prouver sur du matériel synthétique et issu des collections que l'origine de la couleur est liée à la présence d'ions Mn^{5+} dans un certain environnement chimique (figure 7 [P 3 780, figure 7] [43]). Ces ions à l'état de trace, dans un environnement tétraédrique oxygéné, sont responsables de la couleur bleu turquoise.

De plus, des traitements thermiques ont permis de suivre l'évolution des caractéristiques physico-chimiques liées à la formation de la couleur du matériau en fonction de la température : la recristallisation de l'apatite au cours du chauffage, déjà observée par MET, est accompagnée d'une oxydation des ions de Mn^{2+} en ions Mn^{5+} et d'un changement de structure moléculaire d'un site octaédrique désordonné de Mn^{2+} à un site tétraédrique régulier de Mn^{5+} . La formation des ions Mn^{5+} , dans un site équivalent à celui du P^{5+} dans la maille apatitique, est donc responsable de l'apparition de la couleur bleu turquoise de ce matériau [97].

Ainsi, par la compréhension des phénomènes de fossilisation et de transformation lors du chauffage, il a été possible de reconstituer les différentes phases de fabrication de la turquoise osseuse au Moyen Âge. L'histoire de la turquoise osseuse débute nécessairement par une première étape de fossilisation naturelle du matériau osseux (os, ivoire, dent), qui provoque l'enrichissement en ions Mn^{2+} . Ces ossements fossiles, dont on connaît d'importants gisements dans le sud-ouest de la France, ont ensuite été collectés par des moines puis chauffés à environ 600 °C sous atmosphère oxydante. Des fours, retrouvés à proximité des gisements témoignent de ces activités médiévales. Le matériau coloré obtenu a alors été taillé et appliqué comme décoration avec d'autres gemmes sur les objets d'art.

Ces recherches permettent maintenant de déceler l'utilisation de turquoises osseuses qui étaient prises jusqu'alors pour des turquoises minérales, que ce soit dans des pièces médiévales du musée du Louvre ou encore dans des objets bien plus anciens, datant du néolithique, découverts dans le nord-ouest de la Syrie.

2.4 La tête égyptienne en verre bleu, l'histoire d'un faux révélée par l'analyse chimique

Une petite sculpture égyptienne en verre bleu a été acquise par le musée du Louvre en mai 1923, un an après la découverte et l'ouverture de la célèbre tombe de Toutânkhamon (XVIII^e dynastie, 14^e siècle avant J.-C.). Elle devint très vite un fleuron du département des antiquités égyptiennes. C'est vers la fin des années 1950 que les premiers soupçons sérieux quant à son authenticité apparaissent. Bien que la coiffure allongée en hauteur ne corresponde pas à l'étretement amarnien oblique vers l'arrière typique de cette période, le nez, les yeux et la bouche sont bien caractéristiques de la fin de la XVIII^e dynastie. Trois autres arguments soutiennent l'authenticité de cette œuvre, notamment la nature compositée des matériaux, le fait que la sculpture soit réalisée en verre et aussi le jeu des deux bleu clair et foncé très à la mode de ce temps [98].

L'analyse de la composition chimique du verre utilisé pour les œuvres d'art s'est avérée très pertinente pour distinguer des productions modernes et anciennes. Pour lever toute ambiguïté quant à son authenticité, la tête égyptienne et d'autres objets bien datés de la XVIII^e dynastie avec des couleurs proches de celles de la statue ont donc été soumis aux examens par PIXE/PIGE à AGLAE avec un faisceau de protons extrait à l'air de 2,95 MeV [99]. Les résultats d'analyse montrent que les verres bleus et turquoise des pièces de comparaison sont des silicates sodocalciques contenant principalement 10 à 20 % de Na d'origine végétale, 4 à 10 % de Ca, 2 à 5 % de Mg et 1 à 3 % de K*. Les teneurs en Pb dépassent rarement 0,5 % pour les verres turquoise et 0,06 % pour les bleu foncé. Cette composition chimique est conforme à celle des verres de la XVIII^e dynastie [100]. La couleur bleue du verre translucide provient des traces de Co tandis que les turquoise opaques sont colorées au Cu. Des cristaux d'antimoniates de Ca ($\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$) de taille variant entre quelques micromètres et quelques dizaines de micromètres servent d'opacifiant dans la matrice vitreuse. Certaines pièces présentent cependant quelques particularités, notamment au niveau des concentrations de certains éléments chimiques comme le Mg, le Fe et le Sn. Ce fait montre que les recettes de fabrication des verres n'étaient pas suivies de façon stricte par les verriers égyptiens.

* Les pourcentages présentés dans toute cette partie correspondent à des pourcentages massiques.

La composition chimique des deux verres de la tête bleue ne correspond non seulement pas à celle des verres de comparaison de la XVIII^e dynastie mais pas non plus à celle des verres anciens en général. En revanche, la forte teneur en Pb et en As ainsi que la présence d'un opacifiant à base d'arséniate de Pb sont caractéristiques des verres modernes employés à partir du 18^e siècle. Les deux verres sont colorés au Co et l'opacifiant utilisé présente des cristaux d'une taille inférieure à 0,1 μm , observés au MEB. Par diffraction de rayons X, il a été possible d'identifier une structure proche d'un arséniate de Pb, $\text{Pb}_3(\text{As}_2\text{O}_4)_2\text{PbCl}_2$. Outre la présence significative d'As et la teneur relativement élevée en Pb, l'opacification des verres turquoise avec des arséniates de Pb et leur coloration avec du Co sont tout à fait inhabituelles pour cette époque et n'ont jamais été observées sur des objets de la XVIII^e dynastie. Par ailleurs, le Na ne provient pas de sources végétales dans les verres de la tête et les impuretés présentes diffèrent en nature et en concentration de celles de verres attestés de la XVIII^e dynastie.

Des observations fines à différentes échelles sont venues compléter ces données chimiques. On observe en effet, à la surface de la statuette, la présence de bulles de grande taille dans les verres, ce qui s'expliquerait par un important dégagement gazeux pendant la coulée du verre (statuette obtenue par moulage). La technologie moderne permet normalement d'éliminer ces bulles, ce qui n'était pas le cas à l'époque de l'Égypte ancienne. En règle générale, les verres anciens contiennent des bulles de gaz, mais leurs tailles sont bien inférieures à celles observées dans la statuette.

En outre, la surface de la perruque est plutôt lisse et brillante tandis que la tête offre un aspect rugueux et mat. Le verre présente par ailleurs des teneurs significatives en fluor, ce qui indique l'emploi d'une attaque à l'acide fluorhydrique. Ce traitement chimique de surface du verre correspond clairement à une innovation des temps modernes.

L'ensemble de ces données tend à montrer que la petite tête égyptienne est en fait un faux réalisé au 20^e siècle à partir de verres de composition moderne. Les résultats obtenus mettent en évidence la virtuosité technique du faussaire, qui n'a pas hésité à modifier la surface de l'œuvre par attaque à l'acide fluorhydrique, vraisemblablement pour donner un effet de patine du temps, et qui a cherché à éviter de produire un verre trop parfait, exempt de bulles, qui aurait révélé une contrefaçon. Ainsi, tous ces indices obligent à jeter un nouveau regard sur la tête en verre bleu. Elle représente désormais un exemple d'imposture et peut maintenant servir de repère pour le dépistage d'autres têtes « douteuses ».

2.5 Des bijoux étrusques modifiés au 19^e siècle : les apports des techniques d'examen et des analyses élémentaires par faisceau d'ions

Les Étrusques ont vécu dans la région de l'actuelle Toscane (Italie) jusqu'à leur disparition au 3^e siècle av. J.-C. Leurs orfèvres ont utilisé profusément l'or filigrané et granulé pour la fabrication des bijoux. Pendant leur apogée entre le 7^e et le 5^e siècles av. J.-C., ces techniques ont atteint une perfection inégalée par la suite.

Grand collectionneur d'objets d'art, Giampietro Campana a regroupé au 19^e siècle, outre d'impressionnants ensembles de vases, terres cuites, sculptures et tableaux, une importante collection de bijoux, dont un grand nombre remonte à l'époque étrusque. Cette collection de bijoux a séjourné au 19^e siècle dans les ateliers d'une célèbre famille d'orfèvres de Rome, les Castellani. Outre des restaurations vraisemblablement réalisées sur les objets eux-mêmes, ces orfèvres ont aussi essayé de reproduire les anciennes techniques étrusques, jusqu'alors perdues, et sont même allés jusqu'à reproduire certains bijoux. Ces copies sont conservées au Musée de la Villa Giulia à Rome, tandis que la collection Campana se trouve aujourd'hui au musée du Louvre.

Tout le jeu de l'étude de cette collection consiste maintenant à distinguer les bijoux étrusques des reconstitutions 19^e siècle et à déceler les phases de restauration sur les œuvres antiques.

Grâce aux techniques d'examen, il est possible de distinguer les parties modernes des parties anciennes. Sur la figure 6, nous montrons la différence observée au microscope optique entre un chardon ancien (**a**), réalisé à partir de fil creux tordu, et un chardon fabriqué récemment (**b**), à partir de fil tréfilé, la technique de tréfilage n'étant pas utilisée à l'époque étrusque. Parfois, cette distinction est délicate à effectuer à partir d'un simple examen sous microscope optique et il est alors nécessaire d'observer les objets au MEB, ce qui permet de mieux visualiser les détails de fils tords creux ou tréfilés et de mettre en évidence cette différence technologique (figure 7).

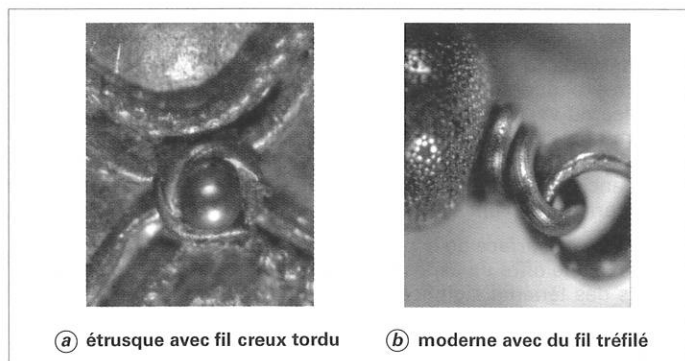


Figure 6 – Décoration de bijoux en or observés sous loupe binoculaire (© C2RMF, D. Bagault)

La radiographie apporte des renseignements complémentaires. Sur la figure 8, on peut observer un granule creux, fabriqué à partir de deux hémisphères soudés finement, qui correspond à une technique ancienne. Ce granule est appliqué sur un fil de section carrée typiquement moderne.

Quand les méthodes d'examen ne permettent pas de différencier clairement les techniques modernes des techniques anciennes (fils lisses, certains fils perlés, granules pleins, etc.), les techniques de μ -faisceaux d'ions, totalement non destructives, peuvent être utilisées pour les discerner. Dans le cas de la bague de la figure 9, si la plaque gravée et son fil de décoration sont réalisés à partir d'un alliage ancien – présentant 93 % d'or, 4 % d'argent et 3 % de cuivre –, le boîtier et l'anneau ainsi que leurs décorations sont fabriqués à partir d'un alliage plutôt moderne, d'une qualité proche de 18 carats (c'est-à-dire possédant environ 75 % d'or et une concentration d'argent proche de 17 %), utilisé couramment en bijouterie au 19^e siècle. Les filigranes sont réalisés par tréfilage et les soudures, plutôt grossières et parfois réalisées à des températures trop élevées, ont une morphologie plutôt moderne. Nous sommes alors face à un pastiche, fabriqué à partir d'une plaque gravée d'une ancienne bague étrusque.

2.6 Pierres précieuses : les routes commerciales des grenats au Moyen Âge

La singularité de l'orfèvrerie mérovingienne repose sur une décoration qui utilise à profusion la dorure sur argent, le damasquinage, le nielle et les grenats montés en cloisonné. Aucune source locale ne permettait d'approvisionner les ateliers d'orfèvrerie de l'époque en grenats, gemmes rouges appartenant à des familles différentes selon leur composition chimique.

Afin d'appréhender les circuits d'approvisionnement en grenats entre la seconde moitié du 5^e et le début du 7^e siècle ap. J-C, des grenats montés en cloisonné sur des parures et accessoires vestimentaires ont été analysés de façon totalement non destructive par la technique PIXE (figure 10), de manière à obtenir leur composition en éléments majeurs, mineurs et traces [101].

Un des sites les plus importants pour l'étude de ces bijoux est la basilique de Saint-Denis, dans laquelle ont été enterrés des personnages importants de l'aristocratie et certains rois de France.

Une première analyse des bijoux de la basilique de Saint-Denis montre l'utilisation de trois types de grenats : les pyropes ($\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$), les almandins ($\text{Fe}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$) et les rhodolites (50 % pyrope, 50 % almandin). La séparation de ces trois familles de grenats repose sur leur teneur en fer et en magnésium.

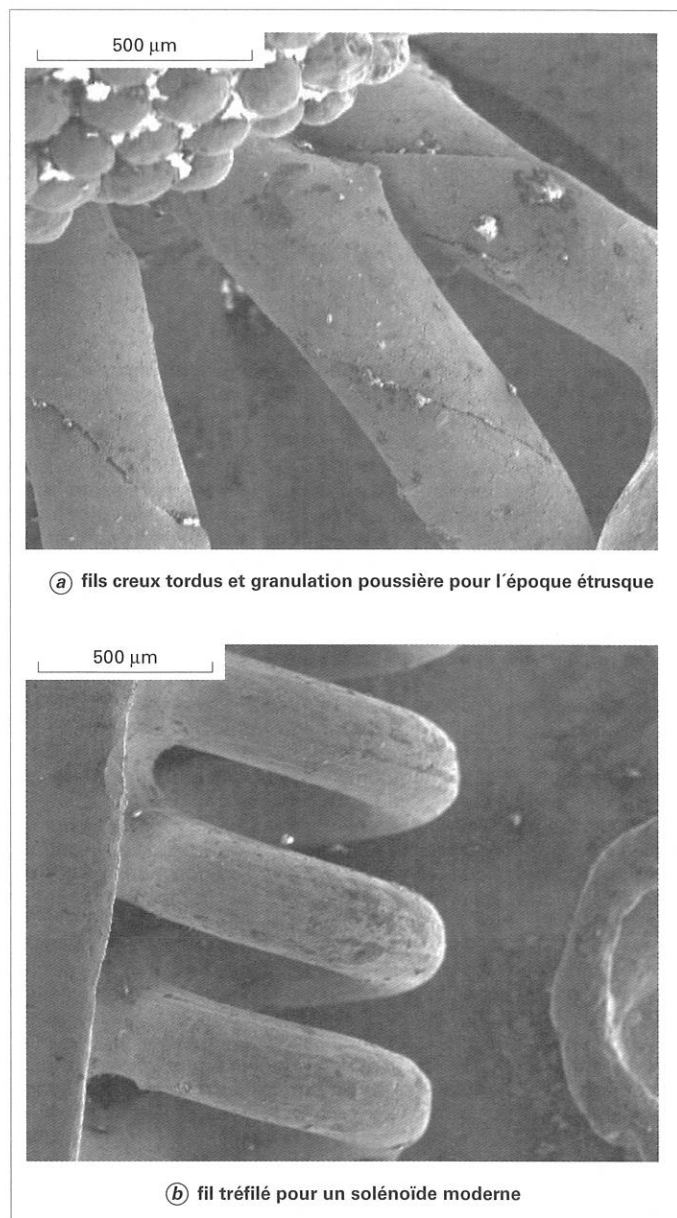


Figure 7 – Détail de fabrication au MEB (© C2RMF, M.-F. Guerra)

Un grand nombre de grenats se trouvent sur le groupe qui correspond à la composition des almandins. Si l'on considère maintenant la concentration en calcium, l'existence de deux types d'almandins est mise en évidence. Les pyropes sont aussi partagés en deux groupes si l'on considère les teneurs en yttrium (Y) et en chrome (Cr).

La comparaison des données publiées sur la composition de grenats de diverses provenances avec les résultats obtenus pour les grenats des bijoux trouvés dans la basilique de Saint-Denis, montre plusieurs changements d'approvisionnement en grenats au cours du temps (figure 11). Ainsi, entre le 5^e et le 7^e siècles, les grenats mérovingiens proviennent de deux gisements de l'Inde (les almandins) et du Sri Lanka (les rhodolites) alors qu'après le 7^e siècle, ils sont issus de Bohême (groupe des pyropes). Ce changement de source d'approvisionnement est à l'origine de modifications stylistiques et explique le passage d'un grenat plat plutôt de grandes

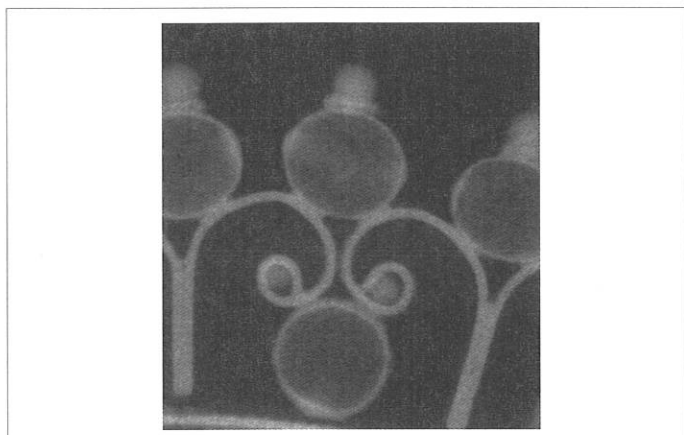


Figure 8 – Radiographie d'un granule creux obtenu par soudure de deux hémisphères et monté sur un fil moderne de section carrée (© C2RMF, T. Borel).



Figure 9 – Bague dite étrusque, composée de parties anciennes et modernes identifiées par PIXE (© C2RMF, D. Bagault)

dimensions à un petit grenat en forme de « goutte ». Issus des peuples germaniques, les rois francs, ont conservé les sources orientales des grenats et les routes commerciales traditionnelles jusqu'au 7^e siècle. Les troubles causés par le début de la crise entre les Byzantins et les Arabes leur ont par la suite imposé d'abandonner l'approvisionnement asiatique et de se tourner vers de nouvelles sources de matières premières, situées dans des territoires européens, qu'ils pouvaient mieux contrôler dans le contexte politique de l'époque.

Ainsi, la confrontation des données analytiques aux sources historiques et à l'étude typologique des bijoux mérovingiens a permis de reconstituer avec précision les routes commerciales d'acquisition en grenats et leur évolution, mais aussi d'expliquer certains changements stylistiques des bijoux.

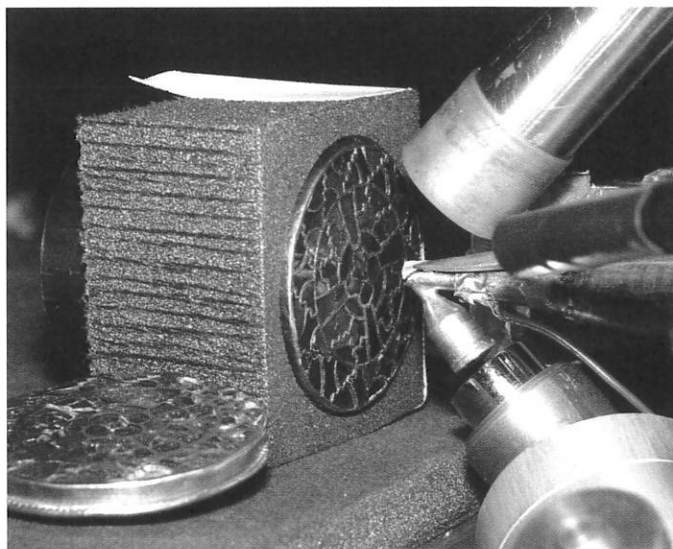
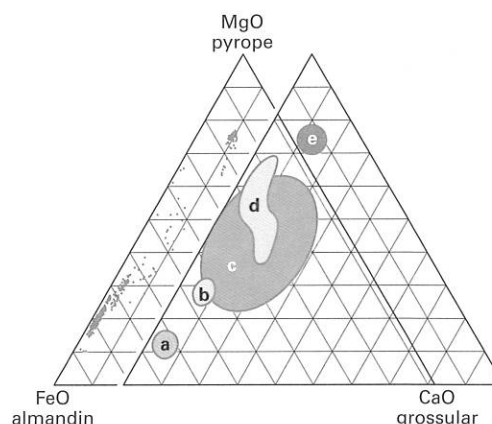


Figure 10 – Analyse d'une fibule ayant appartenu à la reine Arégonde, 505-575, dernière épouse du roi Clothaire I^{er}, fils du roi franc Clovis, fondateur de la monarchie française (© C2RMF, T. Calligaro)



- a gisement indien inconnu
- b Rajasthan
- c gisements de Ceylan
- d Orissa
- e Bohème

Figure 11 – Teneurs en MgO, CaO et FeO des grenats des bijoux de la basilique de Saint-Denis comparées aux données publiées par Calligaro et al., 2002 [101]

Physico-chimie des matériaux du patrimoine culturel

par **Martine REGERT**

*HdR en Chimie, Docteur en Archéologie, Agrégée de Chimie – Chargée de recherche CNRS
Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France, Paris (UMR 171 CNRS et
GdR 2114 ChimArt)*

Maria-Filomena GUERRA

*HdR et Docteur en Physique – Chargée de recherche CNRS
Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France, Paris (UMR 171 CNRS et
GdR 2114 ChimArt)*

et **Ina REICHE**

*Docteur en Science des matériaux – Chargée de recherche CNRS
Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France, Paris (UMR 171 CNRS, GdR
2114 et 2762)*

Références bibliographiques

- [1] MOHEN (J.P.). – *Les sciences du Patrimoine. Identifier, conserver, restaurer*. Éditions Odile Jacob, Paris (1999).
- [2] BOCHERENS (H.). – *Signatures isotopiques dans le collagène des os anciens*. Comptes-rendus de la Société de Biologie 191, 493-510 (1997).
- [3] THOMSON (G.). – *The Museum environment*. Butterworths, Londres (1986).
- [4] COLINART (S.). – *Examens et imagerie scientifiques appliqués à l'étude des décors peints muraux*. In : *La matière picturale : fresque et peinture murale*, S. Colinart et M. Menu eds., EDIPUGLIA, Bari (2001).
- [5] BAGAUT (D.) et VIGEARS (D.). – *La photographie au LRMF*. Technè 2, 139-145 (1995).
- [6] LE CHANU. – *Dessin sous-jacent et histoire de l'art*. Technè 2 165-177, (1995).
- [7] BOREL (T.). – *La radiographie des objets d'art*. Technè 2, 146-157 (1995).
- [8] MARTIN (E.) et RAVAUD (E.). – *La radiographie des peintures de chevalet*. Technè 2, 158-164 (1995).
- [9] CHALMIN (E.), MENU (M.) et VIGNAUD (C.). – *Analysis of rock art painting and technology of Palaeolithic painters*. Measurement in Science and Technology 14, 1590-1597 (2003).
- [10] POMIES (M.P.), MENU (M.) et VIGNAUD (C.). – *Red palaeolithic pigments: natural hematite or heated goethite?* Archaeometry 41, 2, 275-285 (1999).
- [11] REICHE (I.), VIGNAUD (C.) et MENU (M.). – *The crystallinity of ancient bone and dentine: New insights by transmission electron microscopy*. Archaeometry 44, 3, 447-459 (2002a).
- [12] DE LA ALEJA (E.) et MONTERO (I.). – *Archaeometry and the international evolution of the studies in metallurgy: a bibliometrical perspective*. Communication à 34th International Symposium on Archaeometry, Saragosse, Espagne (2004).
- [13] BAXTER (M.J.). – *Detecting multivariate outliers in artefact compositional data*. Archaeometry 41, 321-338 (1999).
- [14] GILL (R.) éditeur. – *Modern analytical geochemistry*, Addison Wesley Longman Limited (1997).
- [15] ODDY (W.A.) et COWELL (M.) éditeurs. – *Metallurgy in Numismatics 4*, The Royal Numismatic Society, Special Publication 30 (1998).
- [16] KANNIGIEßER (B.), MALZER (W.) et REICHE (I.). – *A New 3D Micro X-ray fluorescence analysis set-up – first archaeometric applications*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 211, 2, 259-264 (2003).
- [17] REICHE (I.), BERGER (A.), GÖRNER (W.), KETELSEN (T.), MERCHEL (S.), RADTKE (M.), RIEDERER (J.), RIESEMEIER (H.) et ROTH (M.). – *Spatially resolved synchrotron-induced X-ray fluorescence analyses of metal point drawings and their mysterious inscriptions*. Spectrochimica Acta Part B 59, 1657-1662 (2004).
- [18] STEGE (H.), HAHN (O.) et REICHE (I.). – *Archaeology and arts*. In: *Handbook of practical X-ray spectrometry*, Springer, Berlin, 687-700 (2006).
- [19] VAN GRIEKEN (R.) et JANSSENS (K.) eds. Beckhoff et al. – *Cultural heritage conservation and environmental impact assessment by non-destructive testing and micro-analysis*, Balkema, Taylor and Francis group, London (2005).
- [20] DUVAL (A.), ELUÈRE (C.) et HURTEL (L.P.). – *Joining techniques in ancient gold jewellery*. Jewellery Studies 3, 5-14 (1989).
- [21] REICHE (I.), VIGNAUD (C.), FAVRE-QUATTROPANI (L.) et MENU (M.). – *Fluorine analysis in biogenic and geological apatite by analytical transmission electron microscopy and nuclear reaction analysis*. Journal of Trace and Microprobe Techniques 20, 2, 211-232 (2002b).
- [22] DRAN (J.C.), CALLIGARO (T.) et SALOMON (J.). – *Particle-induced X-ray emission*. In: *Modern analytical methods in art and archaeology*, E. Cilibert et G. Spoto eds., Wiley-Interscience, Chemical Analysis 155, 135-166 (2000).
- [23] GUERRA (M.F.) et CALLIGARO (T.). – *Gold traces to trace gold*. Journal of Archaeological Sciences 31, 1199-1208 (2004).
- [24] BIRON (I.) et BEAUCHOUX (S.). – *Ion beam analysis of Mosan enamels*. Measurement in Science and Technology 14, 1564-1578 (2003).
- [25] BOUQUILLON (A.), CASTAING (J.), DUFURNIER (D.) et BERGERET (J.). – *Le problème particulier des « suites de Palissy » du Pré-d'Auge*. Technè 20, 83-91 (2004).
- [26] DEMORTIER (G.). – *Characterization of gold jewellery items by NRA, PIGE PIXE and PISXRF*. In: *Non-vacuum milliprobe and vacuum milliprobe assemblies New paths in the use of nuclear techniques for art and archaeology*, G. Furlan, P.C. Guida et C. Tuniz eds., AISA-ISSA, World Scientific Publishing CO Pte Ltd., 48-64 (1986).
- [27] GUERRA (M.F.). – *Trace elements fingerprinting using accelerators and ICP-MS: circulation of gold from the 6th c. BC to the 12th c. AD*. In: *Cultural heritage conservation and environmental impact assessment by non-destructive testing and micro-analysis*, R. Van Grieken et K. Janssen eds., Balkema, Taylor and Francis group, London, 223-244 (2005).
- [28] ZUCCHIATTI (A.), BOUQUILLON (A.), CASTAING (J.) et GABORIT (J.R.). – *Elemental analyses of a group of glazed terracotta angels from the Italian renaissance as a tool*

- for the reconstruction of a complex conservation history. *Archaeometry* 45, 3, 391-404 (2003).
- [29] BOURGARIT (D.) et MILLE (B.). – *The elemental analysis of ancient copper-based artefacts by inductively-coupled-plasma atomic-emission spectrometry: an optimized methodology reveals some secrets of the Vix crater*. *Measurement in Science and Technology* 14, 1538-1555 (2003).
- [30] JARVIS (K.E.). – *Inductively coupled plasma-mass spectrometry*. In: *Modern analytical geochemistry*, R. Gill éd., Longman, Harlow, 171-187 (1997).
- [31] GONDONNEAU (A.), GUERRA (M.F.) et COWELL (M.R.). – *Searching for the provenance of gold. The methodology of gold analysis by ICP-MS: first developments*, *Proceedings of Archaeometry'2000*, CD-ROM, University of Mexico (2001).
- [32] GALE et STOS-GALE (1992).
- [33] NIEDERSCHLAG (E.), PERNICKA (E.), SEIFERT (T.H.) et BARTELHEIM (M.). – *The determination of lead isotope ratios by multiple collector ICP-MS*. *Archaeometry* 45, 1, 61-100 (2003).
- [34] MARTINETTO (P.), ANNE (M.), DOORYHÉE (E.), TSOUCARIS (G.) et WALTER (P.). – *A Synchrotron X-ray diffraction study of egyptian cosmetics*. In: *Radiation in art and archaeology*, D.C. Creagh et D.A. Bradeley édés., Elsevier Science B. V., 297-316 (2000).
- [35] DILLMANN (P.), POPULUS (P.), CHEVALLIER (P.), FLUZIN (P.), BERANGER (G.) et FIRSOV (A.). – *Microdiffraction coupled with X-ray fluorescence microprobe, application in archaeometry*. *J. Trace and Microprobe Tech.* 13,3, 251-262 (1997).
- [36] SALVADÒ (N.), PRADELL (T.), PANTOS (E.), PAPIZ (M.Z.), MOLERA (J.), SECO (M.) et VENDRELL (M.). – *Identification of green pigments of gothic altarpieces by synchrotron radiation*. *Journal of Synchrotron Radiation* 9, 215-222 (2002).
- [37] NEFF (D.), REGUER (S.), BELLOT-GURLET (L.), DILLMANN (P.) et BERTHOLON (R.). – *Structural characterization of corrosion products on archaeological iron: an integrated analytical. Approach to establish corrosion forms*. *Journal of Raman Spectroscopy* 35, 739-745 (2004).
- [38] PAGÈS-CAMAGNA (S.), COLINART (S.) et COUPRY (C.). – *Fabrication processes of archaeological egyptian blue and green pigments enlightened by Raman microscopy and scanning electron microscopy*. *Journal of Raman Spectroscopy* 30, 313-317 (1999).
- [39] PAGÈS-CAMAGNA (S.) et COLINART (S.). – *The egyptian green pigment: Its manufacturing process and links to egyptian blue*. *Archaeometry* 45, 4, 637-658 (2003).
- [40] UDA (M.). – *In situ characterisation of ancient plaster and pigments on tomb walls in Egypt using energy dispersive X-ray diffraction and fluorescence*. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 226, 75-82 (2004).
- [41] BURNS (R.G.). – *Mineralogical applications of crystal field theory*. Cambridge University Press, Cambridge, (1993).
- [42] DUPUIS (G.), ELIAS (M.) et SIMONOT (L.). – *Pigment identification by fiber-optics diffuse reflectance spectroscopy*. *Applied Spectroscopy* 56, 10, 44-51 (2002).
- [43] REICHE (I.), VIGNAUD (C.), CHAMPAGNON (B.), PANCZER (G.), BROUDER (C.), MORIN (G.), SOLÉ (V.A.), CHARLET (L.) et MENU (M.). – *From mastodon ivory to gemstone: the origin of turquoise color in odontite*. *American Mineralogist* 86, 1519-1524 (2001).
- [44] KANNGIEßER (B.), HAHN (O.), WILKE (M.), NEKAT (B.), MALZER (W.) et ERKO (A.). – *Investigation of oxidation and migration processes of inorganic compounds in ink-corroded manuscripts*. *Spectrochimica Acta Part B* 59, 1511-1516 (2004).
- [45] GUNN (M.), CHOTTARD (G.), RIVIÈRE (E.), GIRERD (J.J.) et CHOTTARD (J.C.). – *Chemical reactions between copper pigments and oleoresinous media*. *Studies in Conservation* 47, 12-23 (2002).
- [46] WAGNER (F.E.) et KYEK (A.). – *Mössbauer spectroscopy in archaeology*. *Hyperfine Interactions* 154, 1, 5-33 (2004).
- [47] SCOTT (D.A.). – *Metallography and microstructure of ancient and historic metals*, Getty Publications (1992).
- [48] AUCOUTURIER (M.), KEDDAM (M.), ROBIOLA (L.) et TAKENOUTI (H.). – *Les patines des alliages de cuivre : processus naturel ou œuvre de l'homme ?* *Technè* 18, 86-94 (2003).
- [49] GUERRA (M.F.). – *The mines of Potosi: a silver Eldorado for the european economy*. In: *Ion beam study of art and archaeological objects*, G. Demortier et A. Adriaens édés., Directorate-General for Research, European Communities, 88-94 (2000).
- [50] MEYERS (P.). – *Production of silver in Antiquity: ore types identified upon elemental composition of ancient silver artifacts*, *Festschrift in Honor of Dr Edward V. Sayre*, ed. L. Van Zelst, Smithsonian Institution Press, Washington, DC, 271-288 (2003).
- [51] GUERRA (M.F.). – *Fingerprinting ancient gold with proton beams of different energy*. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 226, 185-198 (2004).
- [52] GONDONNEAU (A.) et GUERRA (M.F.). – *The circulation of precious metals in the Arabic Empire: the case of the Near and the Middle East*. *Archaeometry* 44, 4, 573-599 (2002).
- [53] GUERRA (M.F.) et ROUX (C.). – *L'or de la Péninsule Ibérique de l'Invasion à la Reconquista*, *Revue d'Archéométrie* 26, 219-232 (2002).
- [54] PONTING (M.), EVANS (J.A.) et PASHLEY (V.). – *Fingerprinting of Roman mints using laser ablation MC-ICP-MS lead isotope analysis*. *Archaeometry* 45, 4, 591-597 (2003).
- [55] HENDERSON (J.). – *The science and archaeology of materials*, routledge, Londres et New York (2000).
- [56] TITE (M.S.) et SHORTLAND (A.J.). – *Production technology for copper – and cobalt-blue vitreous materials from the New Kingdom site of Amarna – a reappraisal*. *Archaeometry* 45, 2, 285-312 (2003).
- [57] FREESTONE (I.C.), PONTING (M.) et HUGHES (M.J.). – *The origins of Byzantine glass from Maroni Petrera, Cyprus*. *Archaeometry* 44, 2, 257-272 (2002).
- [58] BONNET (C.), BOUQUILLON (A.), TURRELL (S.), DERAM (V.), MILLE (B.), SALOMON (J.), THOMASSIN (J.H.) et FIAUD (C.). – *Alteration of lead silicate glasses due to leaching in heated acid solutions*. *Journal of Non-Crystalline Solids* 323, 1-3, 214-220 (2003).
- [59] FREESTONE (I.C.), LESLIE (K.A.), THIRLWALL (M.) et GORIN-ROSEN (Y.). – *Strontium Isotopes in the investigation of early glass production: Byzantine and early islamic glass from the Near East*. *Archaeometry* 45, 1, 19-32 (2003).
- [60] HENDERSON (J.), MCLOUGHLIN (S.D.) et MCPHAIL (D.S.). – *Radical changes in Islamic glass technology: evidence for conservatism and experimentation with new glass recipes from early and middle islamic Raqqa, Syria*. *Archaeometry* 46, 3, 439-468 (2004).
- [61] PÉREZ-ARANTEGUI (J.), LARREA (A.), MOLERA (J.), PRADELL (T.) et VENDRELL-SAZ (M.). – *Some aspects of the characterization of decorations on ceramic glazes*. *Applied Physics A: Materials Science and Processing* 79, 2, 235-239 (2004).
- [62] BELLOT-GURLET (L.), POUPEAU (G.), DORIGHEL (O.), CALLIGARO (T.), DRAN (J.C.) et SALOMON (J.). – *A PIXE/fission-track dating approach to sourcing studies of obsidian artefacts in Colombia and Ecuador*. *Journal of Archaeological Science* 26, 8, 855-860 (1999).
- [63] TYKOT (R.H.). – *Chemical fingerprinting and source tracing of obsidian: the central Mediterranean trade in black gold*. *Accounts of Chemical Research* 35, 8, 618-627 (2002).
- [64] D'ANNA (A.), DESBAT (A.), GARCIA (D.), SCHMITT (A.) et VERHAEGHE (F.). – *La céramique. La poterie du Néolithique aux temps modernes*, Collection « Archéologiques », Errance (2003).
- [65] COMODI (P.), BERNARDI (M.), BENTIVOGLIO (A.), GATTA (G.D.) et ZANAZZI (P.F.). – *The production and technology of glazed ceramics from the middle ages, found in the saepinum territory (Italy): a multimethodic approach*. *Archaeometry* 46, 3, 405-419 (2004).
- [66] MILLS (J.S.) et WHITE (R.). – *The organic chemistry of museum objects*. Butterworth-Heinmann, Londres (1994).
- [67] POLLARD (A.M.) et HERON (C.). – *Archaeological chemistry*. RSC paperbacks, The Royal Society of Chemistry, Cambridge (1996).
- [68] EVERSHED (R.P.), DUDD (S.N.), COPLEY (M.S.), BERSTAN (R.), STOTT (A.W.), MOTTRAM (H.), BUCKLEY (S.A.) et GROSSMAN (Z.). – *Chemistry of archaeological animal fats*. *Accounts of Chemical Research* 35, 660-668 (2000).
- [69] ODEGAARD (N.), CARROLL (S.) et ZIMMT (W.S.). – *Material characterization tests for objects of art and archaeology*. Archetype Publications, Londres (2000).
- [70] MESTDAGH (H.), ROLANDO (C.), SABLIER (M.) et RIOUX (J.P.). – *Characterization of ketone resins by pyrolysis/gas chromatography/mass spectrometry*. *Analytical chemistry* 64, 2221-2226 (1992).
- [71] GARNIER (N.), RICHARDIN (P.), CHEYNIER (V.) et REGERT (M.). – *Characterization of thermally assisted hydrolysis and methylation products of polyphenols from modern and archaeological vine derivatives using gas chromatography-mass spectrometry*. *Analytica Chimica Acta* 493, 137-157 (2003).
- [72] VANDENABEELE (P.), WEHLING (B.), MOENS (L.), EDWARDS (H.), DE REU (M.) et VAN HOYDONCK (G.). – *Analysis with micro-Raman spectroscopy of natural organic binding media and varnishes used in art*. *Analytica Chimica Acta* 407, 261-274 (2000).
- [73] LAMBERT (J.B.), SHAWL (C.E.) et STEARDS (J.A.). – *Nuclear magnetic resonance in archaeology*. *Chem. Soc. Rev.* 29, 175-185 (2000).
- [74] KIMPE (K.), JACOBS (P.A.) et WAELEKENS (M.). – *Mass spectrometric methods prove*

- the use of beeswax and ruminant fat in late Roman cooking pots. *Journal of chromatography A* 968, 151-160 (2002).
- [75] GIBBS (P.J.) et SEDDON (K.R.). – *The in situ identification of dyes on ancient papers by mass spectrometry*. *Spectroscopy Europe* 7, 10-18 (1995).
- [76] REGERT (M.) et ROLANDO (C.). – *Identification of archaeological adhesives using direct inlet electron ionization Mass Spectrometry*. *Analytical Chemistry* 74, 965-975 (2002).
- [77] SCALARONE (D.), VAN DER HORST (J.), BOON (J.J.) et CHIANTORE (O.). – *Direct-temperature mass spectrometric detection of volatile terpenoids and natural terpenoid polymers in fresh and artificially aged resins*. *Journal of Mass Spectrometry* 38, 607-617 (2003).
- [78] KEUNE (K.) et BOON (J.J.). – *Imaging secondary ion mass spectrometry of a paint cross section taken from an early netherlandish painting by Rogier van der Weyden*. *Analytical chemistry* 76, 1374-1385 (2004).
- [79] CONNAN (J.) et DESCHESNE (O.). – *Le bitume à Suse*. Réunion des Musées Nationaux, Paris (1996).
- [80] EVERSHERD (R.P.), DUDD (S.N.), CHARTERS (S.), MOTTRAM (H.), STOTT (A.W.), RAVEN (A.), VAN BERGEN (P.) et BLAND (H.A.). – *Lipids as carriers of anthropogenic signals from prehistory*. *Philosophical Transactions of the Royal Society* 354, 1379, 19-31 (1999).
- [81] BOËDA (E.), CONNAN (J.), DESSORT (D.), MUHESEN (S.), MERCIER (N.), VALLADAS (H.) et TISNÉRAT (N.). – *Bitumen as a hafting material on middle palaeolithic artefacts*. *Nature* 380, 336-338 (1996).
- [82] GRÜNBERG (J.M.). – *Middle palaeolithic birch-bark pitch*. *Antiquity* 76, 15-16 (2002).
- [83] REGERT (M.), COLINART (S.), DEGRAND (L.) et DECAVALLAS (O.). – *Chemical alteration and use of beeswax through time: accelerated ageing tests and analysis of environmental contexts*. *Archaeometry* 43, 549-569 (2001).
- [84] REGERT (M.), LANGLOIS (J.) et COLINART (S.). – *Characterisation of wax works of art by gas chromatographic procedures*. *Journal of Chromatography A* 1091, 124-136 (2005).
- [85] REGERT (M.). – *Investigating the history of prehistoric glues through gas chromatography – mass spectrometry*. *Journal of Separation Science* 27, 244-254 (2004).
- [86] REGERT (M.), GARNIER (N.), DECAVALLAS (O.), CREN-OLIVÉ (C.) et ROLANDO (C.). – *Structural characterization of lipid constituents from natural substances preserved in archaeological environments*. *Measurement in Science and Technology* 14, 1620-1630 (2003a).
- [87] REGERT (M.), VACHER (S.), MOULHERAT (C.) et DECAVALLAS (O.). – *Adhesive production and pottery function during the Iron Age at the site of Grand Aunay (Sarthe, France)*. *Archaeometry* 45, 101-120 (2003b).
- [88] CHARTERS (S.), EVERSHERD (R.P.), BLINKHORN (P.W.) et DENHAM (V.). – *Evidence for the mixing of fats and waxes in archaeological ceramics*. *Archaeometry* 37, 113-127 (1995).
- [89] NOWIK (W.). – *Acides aminés et acides gras sur un même chromatogramme – un autre regard sur l'analyse des liants en peinture*. *Studies in Conservation* 40, 120-126 (1995).
- [90] SCHILLING (M.R.), KHANJIAN (H.P.) et SOUZA (L.A.C.). – *Gas chromatographic analysis of amino acids as ethyl chloroformate derivatives. Part 1, Composition of proteins associated with art objects and monuments*. *Journal of the American Institute for Conservation* 35, 45-59 (1996).
- [91] DERIEUX (A.), ROCHUT (S.), PAPIILLON (M.C.) et PEPE (C.). – *Identification des colles protéiques présentes dans des œuvres d'art par couplage CG/SM à trappe d'ions*. *Comptes-rendus de l'Académie des Sciences* 4, 295-300 (2001).
- [92] CASTALLEN (L.), FERRANTELLI (P.), SINIBALDI (M.) et VIGLIANO (G.). – *Identification of proteinaceous adhesives in the wooden backing of Piero della Francesca's painting of Saint Bernardino: a gas chromatographic study*. *Journal of Cultural Heritage* 2, 209-215 (2001).
- [93] COLOMBINI (M.P.), CECCARINI (A.) et CARMIGNANI (A.). – *Ion chromatography characterization of polysaccharides in ancient wall paintings*. *Journal of Chromatography A* 968, 79-88 (2002).
- [94] MÉJANELLE (P.), BLETON (J.), GOURSAUD (S.) et TCHAPLA (A.). – *Identification of phenolic acids and inositols in balms and tissues from Egyptian mummy*. *Journal of Chromatography A* 767, 177-186 (1997).
- [95] TROJANOWICZ (M.), ORSKA-GAWRYS (J.), SUROWIEC (I.), SZOSTEK (B.), URBANIAK-WALCZAK (K.), KEHL (J.) et WROBEL (M.). – *Chromatographic investigation of dyes extracted from coptic textiles from the National Museum in Warsaw*. *Studies in Conservation* 49, 115-130 (2004).
- [96] ASENSI AMORÓS (V.), COLINART (S.), FABRE (M.), GRAS (C.), GUICHARD (H.), JAUNARD (D.) et WATELET (S.). – *Survivre au-delà de la mort : les portraits funéraires égyptiens du musée des Beaux-Arts de Dijon*. *Techné* 13-14, 119-130 (2001).
- [97] REICHE (I.), MORIN (G.), BROUDER (C.), SOLÉ (V.A.), PETIT (P.E.), VIGNAUD (C.), CALLIGARO (T.) et MENU (M.). – *Manganese accomodation in fossilised mastodon ivory and heat induced colour transformation: Evidence by EXAFS*. *European Journal of Mineralogy* 14, 1069-1073 (2002c).
- [98] PIERRAT-BONNEFOIS (G.) et BIRON (I.). – *La tête égyptienne en verre bleu : la conclusion d'une enquête*. *Revue du Louvre. La revue des musées de France* 3, 27-37 (2003).
- [99] BIRON (I.) et PIERRAT-BONNEFOIS (G.). – *La tête égyptienne en verre bleu du musée du Louvre : de la XVIII^e dynastie au XX^e siècle*. *Techné* 15, 30-39 (2002).
- [100] NICHOLSON (P.T.) et SHAW (I.). – *Ancient Egyptian Materials and Technology*, University Press, Cambridge (2000).
- [101] CALLIGARO (T.), COLINART (S.), POIROT (J.P.) et SUDRES (C.). – *Combined external-beam PIXE and μ -Raman characterisation of garnets used in merovingian jewellery*. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 189, 320-327 (2002).

