



Chimie et Patrimoine culturel  
13 octobre 2003  
Colloque du GdR 2114 ChimArt  
siège du CNRS à Paris



## RESUMES

### Chimie des produits de la ruche : avancées analytiques et implications archéologiques

M. Regert<sup>1</sup> N. Garnier<sup>1</sup> O. Decavallas<sup>1</sup> C. Cren-Olivé<sup>2</sup> et C. Rolando<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire du Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France – UMR 171 CNRS, Paris

<sup>2</sup> Laboratoire de Chimie Organique et Macromoléculaire – UMR 8009 CNRS, Villeneuve d'Ascq

Les produits de la ruche sont particulièrement difficiles à détecter en contexte archéologique car ils ne laissent pas de trace visible. Des témoins archéologiques variés (peintures rupestres préhistoriques, représentations de l'antiquité égyptienne, ou éléments de ruche minoenne) peuvent pourtant être directement reliés à l'exploitation des produits de la ruche à des périodes reculées.

Ces vestiges n'apportent cependant qu'une vision très partielle du mode d'acquisition, de transformation et d'utilisation de la cire d'abeille ou du miel au cours du temps.

Or, les matériaux organiques piégés dans des céramiques archéologiques peuvent apporter un éclairage nouveau sur l'utilisation de la cire d'abeille pendant les périodes pré- ou protohistoriques.

Afin de détecter et caractériser de la cire d'abeille dans diverses poteries archéologiques, nous avons mis au point une stratégie analytique permettant d'avoir accès aussi bien à la fraction volatile qu'aux constituants non volatils conservés dans les céramiques.<sup>1,2</sup>

Nous présenterons ici les résultats de l'ensemble de ces analyses menées par impact électronique et électrobulbisation en spectrométrie de masse.<sup>3</sup> Monoesters mais surtout diesters et hydroxy-esters dont la structure exacte n'était pas connue jusqu'à présent, ont ainsi pu être caractérisés structuralement.

Nous montrerons ensuite comment ces résultats ont permis de mettre en évidence une exploitation systématique de cire d'abeille dès la période néolithique et d'appréhender l'aspect multifonctionnel de ce produit (dans le domaine technique<sup>4,5</sup> mais aussi de l'éclairage, de l'alimentation ou encore dans le champ symbolique).

<sup>1</sup> Garnier N., Cren-Olivé C., Rolando C., Regert M., 2002, Characterization of Archaeological Beeswax by Electron Ionization and Electrospray Ionization Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry* 74 : 4868-4877.

<sup>2</sup> Regert M., Colinart S., Degrand L., Decavallas O., 2001, Chemical Alteration and Use of Beeswax through Time: Accelerated Ageing Tests and Analysis of Archaeological Samples from Various Environmental Contexts. *Archaeometry*. 43 (4) : 549-569.

<sup>3</sup> Regert M., Garnier N., Decavallas O., Cren-Olivé C., Rolando C., 2003, Structural characterization of lipid constituents from natural substances preserved in archaeological environments. *Measurement Science and Technology* 14 : 1620-1630.

<sup>4</sup> Regert M., Rolando C., 2002, Identification of Archaeological Adhesives Using Direct Inlet Electron Ionization Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry* 74 : 965-975.

<sup>5</sup> Regert M., Vacher S., Moulherat C., Decavallas O., 2003, Study of Adhesive Production and Pottery Function during Iron Age at the site of Grand Anunay (Sarthe, France). *Archaeometry* 45 : 101-120.

## Analyse protéomique des liants de peintures de la Renaissance

C. Tokarski<sup>1</sup> C. Cren-Olivé<sup>1</sup> E. Martin<sup>2</sup> et C. Rolando<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Chimie organique et macromoléculaire UMR 8009

<sup>2</sup>Centre de recherche et de restauration des musées de France UMR 171

La caractérisation des protéines dans les liants de peinture d'art se révèle être un véritable défi analytique vu les faibles quantités d'échantillons à analyser, la complexité moléculaire du milieu dans lequel les protéines sont présentes, et les détériorations auxquelles elles peuvent être soumises tant lors du séchage de la peinture que lors des processus de vieillissement. Ces liants sont traditionnellement constitués d'un mélange de protéines naturelles ayant des propriétés émulsifiantes provenant par exemple de jaune d'œuf, d'huile siccative comme l'huile de lin et de pigments comme le blanc de plomb. Différentes techniques ont été développées afin de localiser ou caractériser les protéines dans les peintures d'art mais aucune ne permet leur identification précise. L'analyse protéomique, basée sur la complémentarité de diverses techniques (électrophorèse bidimensionnelle, spectrométrie de masse, bioinformatique), permet l'identification et la quantification des protéines exprimées dans une cellule ou un tissu. L'objectif que nous nous sommes fixés a été de mettre au point une technique d'extraction douce et une méthode d'analyse basée sur les techniques de protéomique afin d'identifier les protéines présentes dans les liants de peinture. Les développements méthodologiques ont été réalisés sur une reconstitution de peinture ancienne, puis appliqués à une oeuvre d'art du XV<sup>e</sup> siècle: le triptyque de Benedetto Bonfigli «La Vierge et l'Enfant, Saint Jean-Baptiste, Saint Sébastien».

## Dégradations photochimiques et thermiques de polyéthers pour la restauration d'objets humides

Sandrine Morlat<sup>1</sup>, Khoi Tran<sup>2</sup>, Philippe Gérardin<sup>3</sup> et Jean-Luc Gardette<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire  
UMR Université Blaise Pascal / CNRS 6505, 63177 Aubière Cedex

<sup>2</sup>ARC Nucléart, 17, rue des Martyrs 38054 Grenoble Cedex 09

<sup>3</sup>LERMAB, UMR Université Henri Poincaré / INRA 1093

BP 239, 54506 Vandoeuvre les Nancy Cedex

La restauration d'objets humides fait largement appel à l'utilisation de polymères, comme le polyéthylène glycol (PEG) dans le cas de la consolidation de bois archéologiques. La pérennité des traitements peut toutefois être limitée en raison de la sensibilité que les polymères présentent lors de leur exposition aux contraintes de l'environnement (lumière, température, humidité ou oxygène...). Sous l'impact de ces contraintes, les polymères voient leurs propriétés technologiques se dégrader, ce qui à terme peut les rendre impropres à l'utilisation en tant que matériaux de consolidation ou de restauration. Un effort particulier doit donc porter sur la caractérisation du comportement de ces matériaux, avec comme objectif de proposer des produits de durabilité accrue.

Dans le cadre du GdR Chimart, nous avons abordé, en collaboration avec ARC-Nucléart et le LERMAB, l'étude du comportement photochimique et thermique du PEG. L'étude a été étendue à un autre polyéther, le polyglycérol (PG), dont l'utilisation peut être envisagée pour les traitements de restauration. Cette activité de recherche avait comme but d'élucider les mécanismes de vieillissement de ces deux polyéthers, et de les comparer en terme de durabilité.

Le vieillissement du PEG et du PG a été réalisé dans des conditions de photooxydation et de thermooxydation [1-4]. Les produits ont été identifiés par spectrométrie infrarouge couplée à des traitements chimiques et la phase gaz analysée par spectrométrie de masse. Sur la base de ces identifications, les mécanismes rendant compte des principales voies d'évolution

ont pu être proposés. Il apparaît ainsi clairement que l'oxydation entraîne des coupures des chaînes macromoléculaires, liées à la formation de formiates. Ces coupures de chaînes provoquent la dégradation des propriétés de consolidation de ces polymères.

Les nombreux résultats obtenus dans le cadre de ce GdR montrent qu'il est possible de proposer d'autres solutions adaptées à une meilleure consolidation des objets humides. Toutefois, de nombreux points sont encore à éclaircir afin d'assurer la pérennité des traitements. Ainsi l'influence d'additifs libres ou greffés devra être examinée dans la suite de ce travail. Par ailleurs, il faudra s'intéresser à d'autres types de polymères, hydrosolubles mais différents des polyéthers, qui pourraient constituer une alternative intéressante aux solutions actuellement proposées.

- 1 Phototransformation of water-soluble polymers .Part I : Photooxidation of poly(ethylene oxide) in solid state, S. Morlat and J.L. Gardette, *Polymer*, 42(14) (2001) 6071-6079.
- 2 Mechanisms of photooxidation of polyglycerol, S. Morlat, N. Cezard, B. Loubinoux, J.L. Philippart and J.L. Gardette, *Polym. Degrad. Stab.*, 72(2) (2001) 199-208.
- 3 Phototransformation of water-soluble polymers .Part II : Photooxidation of poly(ethylene oxide) in aqueous solution, S. Morlat and J.L. Gardette, accepté pour publication dans *Polymer*.
- 4 Durability of polyethers used in consolidation of waterlogged woods. S. Morlat and J-L Gardette. Accepté pour publication dans Actes du Colloque « Art et Chimie ».

## Sur les traces d'Albrecht Dürer et de Jan van Eyck- Analyse chimique des dessins à la pointe de métal par fluorescence X induite par rayonnement Synchrotron

I. Reiche<sup>1</sup> A. Duval<sup>1</sup> H. Guicharnaud<sup>1</sup> A. Berger<sup>2</sup> S. Merchel<sup>2</sup> M. Radtke<sup>2</sup> H. Riesemeier<sup>2</sup> M. Roth<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire du Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France – UMR 171 CNRS, Paris

<sup>2</sup> Bundesanstalt für Materialforschung (BAM)

<sup>3</sup> Staatliche Museen zu Berlin (SMB)

Les dessins à la pointe d'argent sont parmi les œuvres les plus précieuses et les plus délicates. C'est à la fin du Moyen-Age et surtout à la Renaissance que cette technique graphique a connu son essor le plus considérable et le plus remarquable. Elle consiste à exécuter un tracé indélébile à l'aide d'un stylet constitué d'un alliage d'argent sur un support (du parchemin ou, plus fréquemment, du papier préparé).

Peu de connaissances sont disponibles sur la nature des matériaux utilisés en art graphique. Ce fait est essentiellement lié à deux raisons : l'analyse doit être absolument non-destructive et doit être réalisée sans contact direct avec l'œuvre. De plus, très peu de matière est déposée sur le support, ce qui accroît la difficulté de l'analyse. Pour les dessins à la pointe d'argent, la quantité de matière analysable est bien inférieure à 50 ng. Pour cette raison, les méthodes analytiques utilisant le rayonnement synchrotron sont bien adaptées à l'analyse de ces dessins. Elles sont extrêmement sensibles, non-destructives et peuvent être effectuées à l'air avec un micro-faisceau.

Tandis que la recherche historique permet de manière générale de dater et d'attribuer les dessins à un artiste ou à une école, l'analyse physico-chimique ouvre de nouvelles perspectives grâce à la définition de nouveaux critères d'attribution basés sur la composition chimique à l'état de traces des matériaux utilisés.

Les premiers résultats de recherches sur des dessins d'Albrecht Dürer et de Jan van Eyck illustrent cette nouvelle approche pluridisciplinaire et montrent le potentiel des analyses physico-chimiques de donner davantage d'informations sur la genèse et l'histoire des œuvres ainsi que sur l'altération des matériaux au cours du temps.

## Le cratère de Vix : un chef d'œuvre de l'artisanat antique du bronze

B. Mille<sup>1</sup> M. Pernot<sup>2</sup> D. Bourgarit<sup>1</sup> M. Aucouturier<sup>1</sup> et C. Rolley<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire du Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France – UMR 171 CNRS, Paris

<sup>2</sup> Institut de recherche sur les archéomatériaux-Bordeaux UMR 5060 CNRS

<sup>3</sup> Archéologies, cultures et sociétés UMR 5594 CNRS, Rennes

La tombe princière de Vix (Côte d'Or) datée du V<sup>ème</sup> siècle avant notre ère, constitue un des exemples les plus fastueux des tombes celtiques sous tumulus. Un des emblèmes de ce faste est un cratère en bronze, pièce maîtresse du service de banquet, qui représente le plus grand récipient en bronze jamais découvert pour toute l'Antiquité (1100 litres). Les études métallurgiques menées sur le cratère de Vix par plusieurs équipes réunissant archéologues et archéométallurgistes, dans le cadre du GDR CHIMART, mettent en évidence le caractère exceptionnel de la réalisation technique. On soulignera en particulier les prouesses encore jamais égalées de mise en forme par martelage de pièces aux dimensions et complexité extraordinaires. Les moyens utilisés sont à la hauteur de l'exploit, à l'image des métaux de haute pureté rigoureusement sélectionnés qui constituent, témoins matériels privilégiés, une illustration des préceptes des auteurs anciens et la preuve de l'existence, durant l'antiquité, de réseaux complexes d'approvisionnement en cuivre.

## Étude des mécanismes de corrosion à très long terme sur les objets ferreux du patrimoine

P. Dillmann<sup>1</sup> D. Neff<sup>2</sup> S. Reguer<sup>1</sup> E. Vega<sup>1</sup> L. Bellot-Gurlet<sup>3</sup> R. Bertholon<sup>4</sup> F. Mirambet<sup>5</sup> et A. Texier<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire Pierre Süe et Institut de recherche sur les archéomatériaux-Belfort UMR 5060 CNRS

<sup>2</sup> Laboratoire Pierre Süe et ANDRA

<sup>3</sup> Laboratoire de Dynamique interactions et Réactivité UMR 7075 CNRS

<sup>4</sup> Section Conservation et Restauration des Biens Culturels, Université Panthéon-Sorbonne

<sup>5</sup> Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques

Comment trouver dans un objet archéologique en fer corrodé des informations sur sa forme, sa fabrication et son utilisation? Comment prévoir l'état de dégradation des tirants de fer qui soutiennent la structure des grands bâtiments historiques en Europe, et ce depuis le Moyen-Age? Comment rendre les traitements que subissent les objets corrodés en sortie de fouille pour leur conservation plus efficaces? Enfin, comment prévoir la corrosion de matériaux ferreux dont l'emploi est prévu pour des durées multiséculaires (par exemple pour le stockage des matériaux nucléaires, ou pour la restauration des bâtiments anciens). Pour cela, l'étude et la compréhension des mécanismes de la corrosion à très long terme du fer est nécessaire. En effet, contrairement à une idée généralement admise, s'il est un fait que la dégradation de ce matériau peut être relativement bien modélisée pour une durée d'une dizaine d'années, le comportement en corrosion des alliages ferreux sur des durées séculaires voire millénaires et les systèmes de corrosion qui en résultent restent à être appréhendés.

C'est pourquoi, dans le cadre du GDR CHIMART, les différentes communautés concernées par les problématiques précédemment citées (*corrosionistes*, analystes des matériaux, restaurateurs, archéologues) se sont fédérées pour l'étude de la corrosion des objets ferreux du patrimoine dans trois types de milieux (sols, liants anciens, atmosphère). Seule la mise en commun des différentes approches, permettant de conjuguer des observations aux échelles macro et microscopique, ainsi que l'utilisation, en plus des méthodes conventionnelles de la science des matériaux (microscopies optique et électronique, spectrométries EDS et WDS) de techniques fines d'analyse de la structure à l'échelle locale (micro XRD et micro-spectrométrie Raman) ont permis dans un premier temps une description totale des systèmes de corrosion sur un certain nombre de sites de référence. Cette première étape a permis de proposer et/ou de valider un certain nombre de mécanismes de corrosion mais également d'envisager une méthode de diagnostic pour certaines formes de corrosion. Enfin, la description fine des systèmes de corrosion contenant du chlore permettra peut-être d'améliorer encore les traitements de déchloration pratiqués sur les objets du patrimoine.

## Développement de nouvelles méthodes de protection d'éléments métalliques du patrimoine

E. Rocca<sup>1</sup> F. Mirambet<sup>2</sup> C. Rapin<sup>1</sup> J. Steinmetz<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire de chimie du solide minéral. UMR 7555 CNRS

<sup>2</sup>Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques

Les objets métalliques du patrimoine sont de plus en plus nombreux en raison de l'augmentation du patrimoine industriel notamment, et posent des problèmes techniques et financiers de conservation, après restauration ou lorsqu'ils sont entreposés en réserve. Les solutions utilisées classiquement sont : l'application de peinture pour les grands édifices extérieurs, et l'application de cires ou vernis pour les objets conservés en musée ou pour les statues. La solution étudiée au laboratoire depuis plusieurs années est l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion non toxiques à base de carboxylates de sodium ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{-2COONa}$  avec  $7 < n < 10$ ). Les résultats présentés concernent la protection des alliages cuivreux dans des conditions atmosphériques et la protection du plomb contre les vapeurs d'acides acétiques libérées par le bois des vitrines d'exposition. Afin d'évaluer l'efficacité de ces inhibiteurs et de déterminer les paramètres d'application les plus adaptés (concentration, longueur de chaîne carbonée, pH, temps d'immersion), différents tests ont été réalisés associant des mesures électrochimiques et des expérimentations en enceinte climatique. Cette voie de conservation préventive fait appel au concept de maintenance des objets du patrimoine avec l'application régulière sur les objets d'une solution aqueuse facile à utiliser et bon marché.