

# Matériaux du patrimoine, compréhension du passé, prévision du futur : quelques exemples

*Directeur de recherche au CNRS, spécialiste de l'étude des métaux anciens par des méthodes physico-chimiques. Ses recherches portent notamment sur la conservation des objets du patrimoine métallique. Il a reçu la médaille d'argent du CNRS en 2020. Philippe Dillmann est co-coordonnateur du chantier scientifique CNRS/ministère de la Culture Notre-Dame et membre du conseil scientifique de l'Établissement public chargé de la conservation et de la restauration de la cathédrale Notre-Dame de Paris.*

Le chantier scientifique de Notre-Dame a profité d'une compétence préexistante de la recherche en science des matériaux ainsi qu'en science du patrimoine. Ceci a permis d'aborder les questions posées par le bâtiment sinistré avec des méthodologies et des programmes de recherche déjà bien consolidés. Évidemment,

ceux-ci ont évolué au cours de cet extraordinaire chantier et pour reprendre l'expression de Pascal Prunet, c'est bien un travail de science *par* et *pour* Notre-Dame qui est réalisé. Ce chapitre traite des matériaux du patrimoine en général : compréhension du passé et prévision du futur (*figure 1*). La tâche n'est pas facile, l'objectif ambitieux...



Figure 1

Présentation du chapitre.

## 1 Considérations générales

### 1.1. Étude des matériaux du patrimoine : une démarche spécifique

Le patrimoine peut être culturel mais aussi naturel – dans ce dernier cas, il est constitué de paysages, de sédiments, de roches rares. Il peut être « tangible » (le patrimoine matériel) – c'est ce qui va concerner le présent chapitre – mais également intangible (danses traditionnelles, plats culturels, ...). On réduit ainsi ici la définition du patrimoine à l'aspect matériel et au domaine « matériaux » qui, selon l'acception du *Trésor de la langue française*, établi par les linguistes du CNRS désigne : « un type de matière qui entre dans la construction d'un objet fabriqué » (figure 2).

La question des contours du domaine est toujours d'actualité ; par exemple, pour la région Île-de-France, au sein du programme DIM (Domaine d'Intérêt Majeur), « Matériau

du patrimoine », s'est initialement posée la question, résolue par l'affirmative, d'intégrer en plus des matériaux naturels du patrimoine naturel, d'autres types de matériaux, comme les ossements, les restes végétaux et alimentaires, les fossiles. Ce chapitre ne traitera pas de ces derniers qui font par ailleurs l'objet d'une recherche très dynamique.

Même en procédant aux restrictions mentionnées, il reste une très grande variété de matériaux, inorganique, organique, ou matériaux mixtes. Le domaine est aujourd'hui pluridisciplinaire, même si l'on se cantonne à la chimie, entre les approches sur les bois, les papiers ou les métaux, les obsidiennes, les plâtres, les briques, etc. Ici, il sera également question des déchets d'élaboration et de mise en forme que les archéologues trouvent sur les sites de production et qui apportent des informations précieuses sur divers aspects que nous présenterons par la suite.

La recherche sur les matériaux ainsi circonscrits peut se décliner en fonction de la date de leur réalisation (*figure 3*), depuis la nature du matériau qui a été utilisé et fabriqué à

partir de matières premières. Il y a des processus physico- et thermo-chimiques de transformation de la matière première à bien cerner (réduction des minerais par exemple).

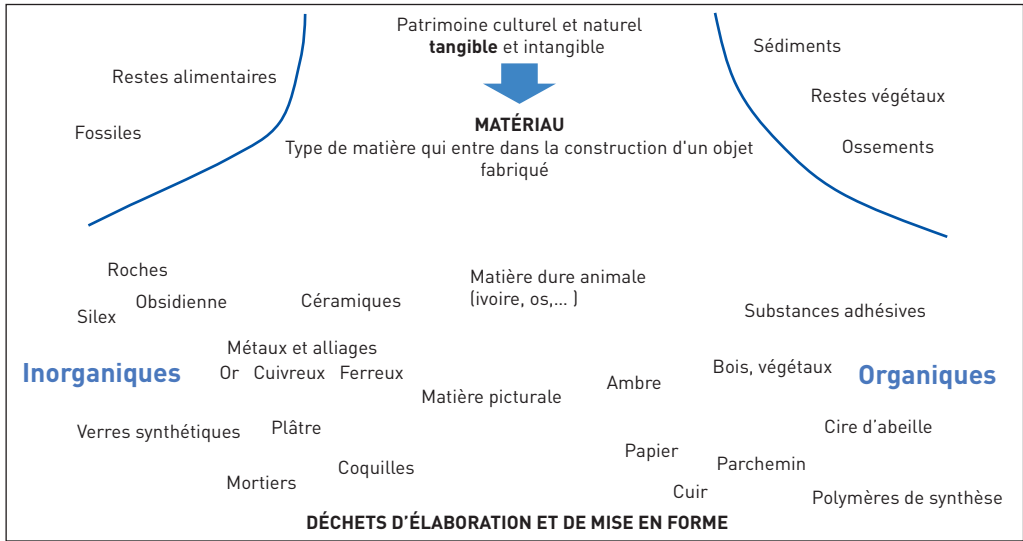


Figure 2

Types de matériaux.

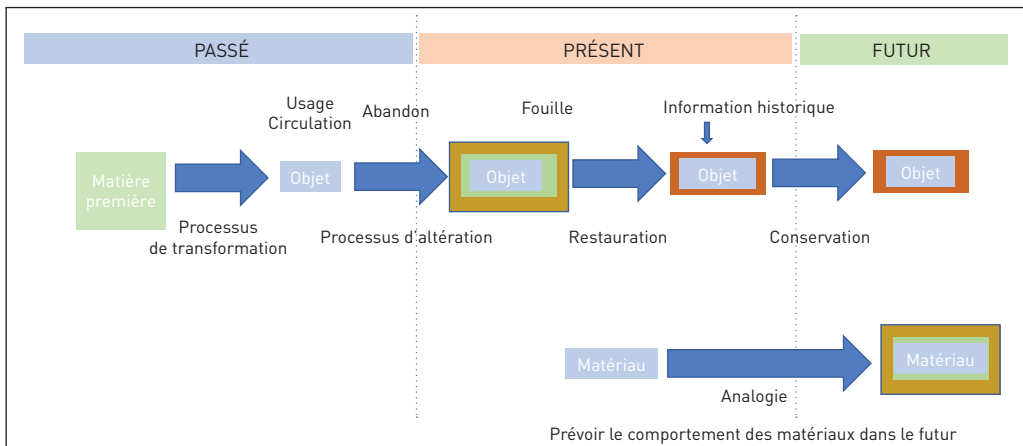


Figure 3

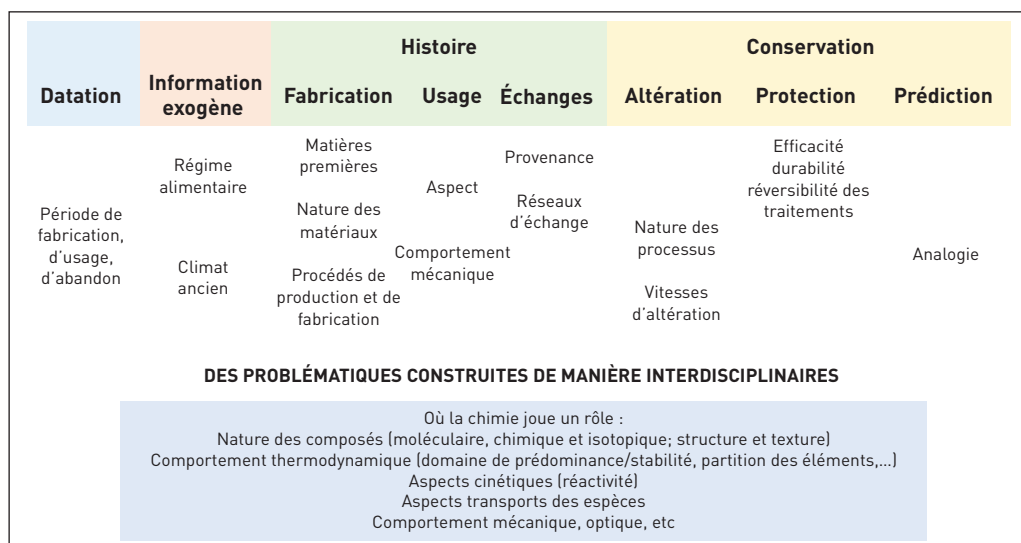
Axe des temps de la vie d'un matériau.

Le matériau ou l'objet qui en est issu a été en usage, a circulé : il a donc une valeur, une qualité, qu'il est possible d'étudier. Il a été échangé sur des circuits commerciaux : toutes les problématiques qui **traitent du passé peuvent être restituées**. De plus, l'objet a été abandonné ou, à l'instar des monuments, est parvenu jusqu'à notre époque après diverses vicissitudes, subissant des processus d'altération. Si bien qu'en nous parvenant (**le présent**), il est un système modifié avec des produits d'altération dans lequel on peut essayer de retrouver une information historique, notamment par le canal de la chimie. La compréhension des processus d'altération permet d'effectuer des diagnostics et de mettre au point des traitements de restauration, voire de conservation. **Cela concerne évidemment le futur**. On balaye ainsi l'ensemble de l'axe temporel.

Il nous faut citer ici une autre application de l'étude des matériaux anciens, et plus particulièrement des matériaux archéologiques qui est d'aider par analogie à prévoir l'évolution de matériaux actuels pour les siècles à venir. C'est le cas des études développées notamment par le CEA, le CNRS et l'ANDRA (l'Agence Nationale de gestion des Déchets Radioactifs), pour concevoir la multi-barrière qui doit séparer de la biosphère les déchets vitrifiés issus de l'énergie nucléaire. Cette multi-barrière est composée de verre [les déchets sont vitrifiés], d'acier-inox, d'acier et l'ensemble est stocké dans des galeries constituées de divers matériaux, elles-mêmes au contact

d'argile ou de différents autres environnements. Dans ces démarches complexes, qui font intervenir à la fois la simulation, les expériences de court terme en laboratoire et celles sur site (site expérimental CIGEO notamment) sont intégrées des démarches sur les objets archéologiques, dont on essaie de comprendre les processus d'altération et de tirer des paramètres physico-chimiques comme la porosité, le transport, la réactivité, qui seront potentiellement, eux aussi, réinjectés dans les modèles et dans les processus prédictifs.

Les informations premières (**figure 4**) glanées sur ces matériaux sont généralement liées à leur âge. C'est l'application qui vient tout de suite à l'esprit des non-spécialistes : on peut dater la période de fabrication, d'usage ou d'abandon, notamment avec des techniques isotopiques (carbone 14), la dendrochronologie, etc. À l'occasion, en utilisant les mesures isotopiques, il est possible de collecter des informations de type exogène : Alexa Dufraisse (cf. **chapitre 10**) cite les études permettant de rassembler de nombreuses données sur le climat ancien (l'optimum climatique médiéval par exemple) ; il est aussi possible d'amasser beaucoup d'indications à partir d'un matériau comme l'ivoire qui, provenant de défenses, éclaire sur le régime alimentaire. Des informations économiques et d'histoire des techniques peuvent également être collectées : quelles étaient les matières premières utilisées ? Quelle est la nature de ces matériaux ? Leur qualité ? Quels étaient les procédés de



**Figure 4**

Informations fournies par les matériaux du patrimoine.

fabrication et quelle maîtrise en avait-on ? Quels étaient les usages, l'aspect, le comportement mécanique ? Comment étaient-ils échangés ? Et enfin, des questions liées à la conservation, l'altération en elles-mêmes : quelles étaient la nature des processus, les vitesses d'altération et quel traitement de protection peut-on mettre en œuvre ?

Aujourd'hui, ces études sont souvent co-construites, faisant appel à de nombreuses disciplines : histoire, chimie, archéologie, géologie. Ainsi, certains laboratoires du CNRS ou du ministère de la Culture, sont-ils totalement interdisciplinaires et donnent l'exemple de la construction de problématiques historiques (entre archéologues et physico-chimistes) ou de conservation (entre restaurateurs, conservateurs, scientifiques de la conservation et chimistes).

Dans toutes ces études, bien évidemment, la chimie est partout, jouant un rôle fondamental, notamment par l'identification de la nature des constituants, que les investigations soient de nature moléculaire, structurale, texturale ou isotopique, ou portant sur des questions liées au comportement thermodynamique ou cinétique. Avec la longue durée, les aspects dimensionnants de la thermodynamique prennent une importance majeure (avec des questions de domaines de prédominance, de stabilité, de partition des éléments dans des processus hautes températures, etc.). Par ailleurs, les aspects de réactivité, de cinétique, de transport, et également de comportements (qui sont plus physiques), de mécanique ou d'optique, peuvent entrer en jeu.

Au-delà de ces questionnements, lorsque l'on fait de la

chimie ou des sciences sur les matériaux du patrimoine, il convient de bien considérer la chaîne analytique (figure 5), les objets et les échantillons étant de grande valeur. Des questions pratiques et très concrètes, se posent alors : l'objet est-il déplaçable en laboratoire ? Le prélèvement est-il possible ou faut-il faire appel à l'instrumentation portable ? Les expériences sur les matériaux du patrimoine ont généré une dynamique spectaculaire dans le développement de l'instrumentation portable. Et si l'on peut prélever, où prélever ? Quelle est la taille du prélèvement ? Il est possible d'effectuer de la radiographie, de la tomographie avant de prélever, pour localiser les zones d'intérêt. Ensuite, l'analyse est-elle destructive ? Elle est d'abord invasive, puisqu'elle s'appuie sur un prélèvement de matière, puis destructive si l'analyse nécessite de détruire l'échantillon,

en le dissolvant par exemple. Parfois, l'échantillon devient lui-même un objet du patrimoine et sera référencé dans une « matériauthèque » pour servir aux études des générations futures de chercheurs. Dans tous les cas, il convient de référencer et stocker les données constituant **ce que les chercheurs appellent dorénavant un objet « augmenté »**.

Livio De Luca a créé un « double numérique » de Notre-Dame de Paris destiné à stocker l'ensemble des données - données spatiales (scans 3D) mais également données analytiques sur les matériaux. Leur sauvegarde, leur gestion, leur interopérabilité constituent aujourd'hui un point majeur de la recherche, traité notamment par l'ÉquipESPADON qui est composée d'un certain nombre de laboratoires du domaine. On distingue la dualité : objet unique (la Joconde, sur laquelle on ne va pas faire de l'analyse destructive), et la

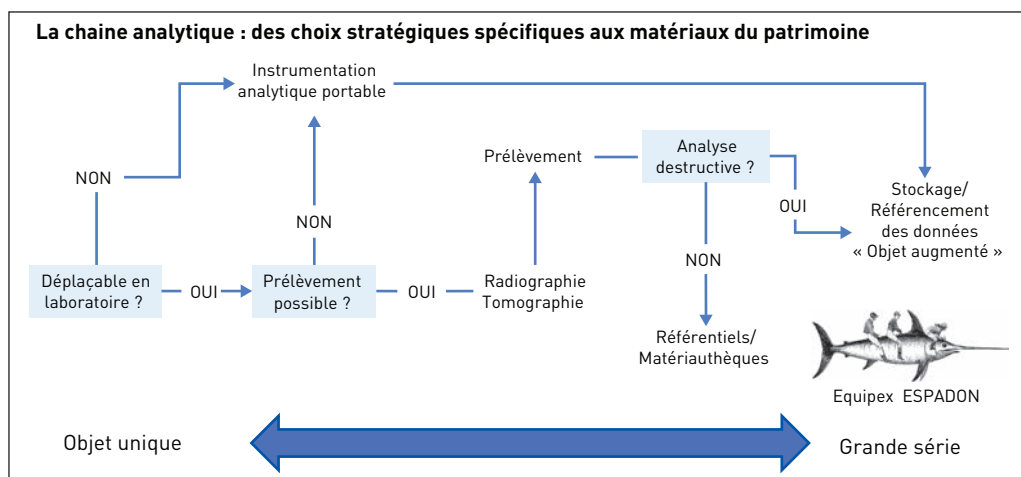


Figure 5

La chaîne analytique des matériaux du patrimoine.

nécessaire grande série pour donner une valeur statistique à certains résultats, plus particulièrement pour toutes les approches archéologiques. Pour la signature isotopique des plombs de Notre-Dame par exemple, si une grande série d'analyses n'avait pas été menée, la valeur des résultats serait fortement diminuée. Autre exemple : avec des accumulations de tessons, il est possible d'appliquer une approche de grande série avec des problèmes de chimie analytique spécifiques qui permettent de traiter des informations avec des méthodes statistiques.

### 1.2. Les méthodes actuelles

Ces dernières années, l'instrumentation portable s'est considérablement développée

(figure 6) et ouvre un champ d'application des méthodes d'analyse. La collection « Sciences archéologiques » a récemment produit un ouvrage sur l'utilisation de cette instrumentation portable en archéométrie et en sciences du patrimoine (en *open access* sur le site de la collection).

L'objet représenté sur la (figure 7) est un clou archéologique du XVI<sup>e</sup> siècle recouvert de ses produits de corrosion. Il permet d'illustrer ces nouvelles possibilités de l'analyse des matériaux. Sa coupe transversale le montre constitué de son métal hétérogène à l'échelle de la centaine de micromètres. Puis, aux dimensions plus fines, des produits de corrosion apparaissent dont les constituants ont différentes propriétés qu'il faut étudier jusqu'à l'échelle nanométrique

#### Les développements récents de l'instrumentation portable

Raman © MONARIS

Fluorescence X

Imagerie Hyperspectrale

Fluorescence UV

Diffraction des Rayons X

LIBS

Spectroscopies vibrationnelles

Éditions des archives contemporaines / collection sciences archéologiques

**Figure 6**

L'instrumentation portable.

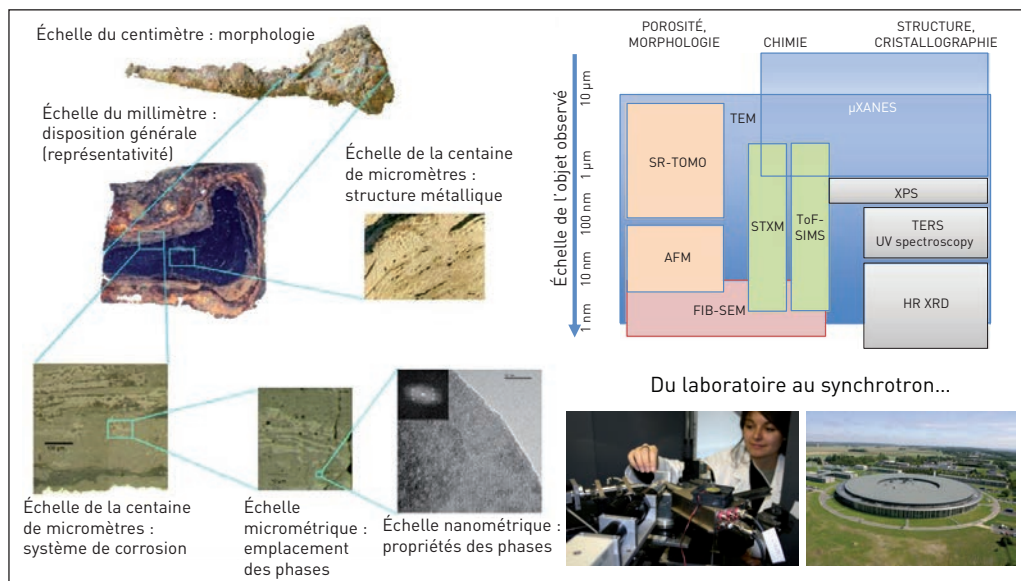


Figure 7

Diversité des méthodes et des échelles d'analyse à travers l'exemple du clou.

pour comprendre le comportement macroscopique. Cette importance du microscopique pour comprendre le macroscopique s'applique à ce clou comme à un très grand nombre d'objets, de matériaux du patrimoine, souvent fortement hétérogènes du fait des processus d'élaboration. Un grand nombre de méthodes sont utilisées à l'heure actuelle de la tomographie à l'usage du rayonnement synchrotron pour l'étude multi-échelles des éléments dimensionnants. Avant de présenter quelques exemples, quelques mots sur la **dialectique scientifique spécifique (figure 8) que génèrent les études sur les objets du patrimoine**, uniques par le fait qu'ils nous sont parvenus après avoir traversé divers aléas. Nous ne sommes pas ici

dans le cas décrit par Marcelin Berthelot où le chimiste synthétise le système qu'il va étudier. Nous avons des systèmes nouveaux pour nous qu'il nous faut comprendre. Malgré tout, en tant que scientifiques, nous avons besoin d'établir une dialectique « question-réponse » avec des hypothèses et des modèles.

C'est là qu'intervient la **restitution au laboratoire**, étape déterminante où l'on va reconstituer les matériaux, les faire vieillir artificiellement, instrumenter leur fabrication. Ce travail peut aussi être réalisé par les archéologues par ce que l'on appelle l'expérimentation archéologique, où les hypothèses suggérées par les observations physico-chimiques sur le matériau peuvent être testées par



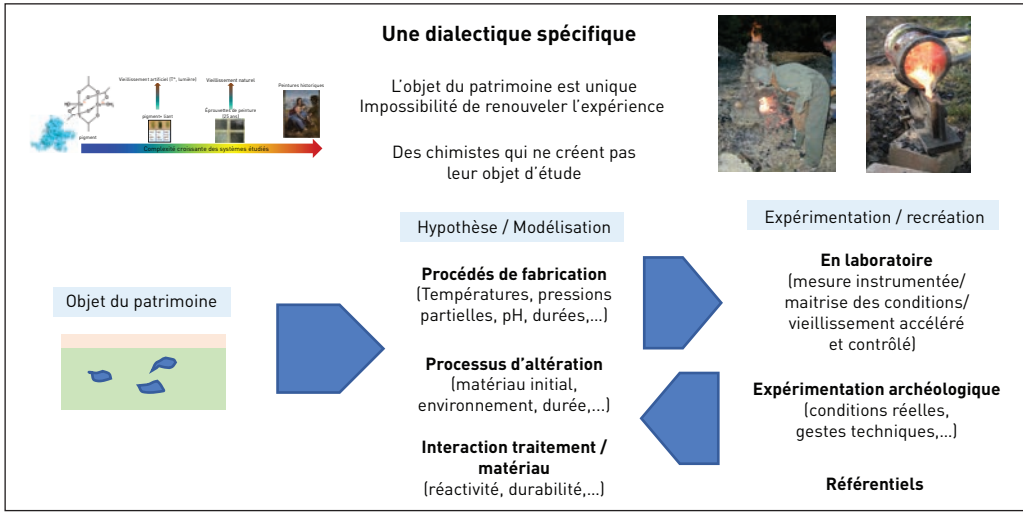


Figure 8

La dialectique scientifique spécifique aux matériaux du patrimoine.

l'expérimentation archéologique (la réanalyse de l'objet et l'émission de nouvelles hypothèses si nécessaire).

Après ces considérations générales, passons maintenant en revue trois axes de recherche illustratifs : 1) la compréhension des procédés ; 2) l'origine des matériaux utilisés ; 3) la conservation des matériaux.

## 2 Comprendre les procédés anciens

### 2.1. Identifier les matières premières utilisées

La **compréhension des procédés** peut être abordée par l'identification de l'usage de certaines matières premières. Martine Regert au CEPAM (figure 9), s'intéresse par exemple aux adhésifs de la Préhistoire. À l'aide de la chromatographie en phase

gazeuse, elle a mis en évidence l'utilisation d'un traitement adhésif utilisant du brai de bouleau, un goudron végétal fabriqué par traitement thermique. Pour éviter que l'écorce de bouleau ne se décompose, il lui a fallu se situer entre 350 et 400 degrés. Sans l'approche chimique, il aurait été impossible d'identifier ces adhésifs.

### 2.2. Comprendre les techniques de fabrication

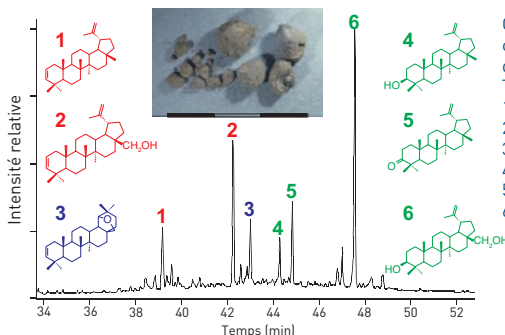
Un deuxième exemple concerne les techniques de fabrication ; elles concernent la période antique avec les poteries sigillées romaines (figure 10) qui sont étudiées par l'équipe de Philippe Sciau au CEMES. Ces objets sont extrêmement répandus dans l'Empire romain du premier siècle avant J.-C. au VII<sup>e</sup> siècle après J.-C. Leur couleur ocre caractéristique est due, au

Détecter les adhésifs de la Préhistoire : identification moléculaire



- Innovation du Paléolithique moyen (~45000)
- Conservés dans de rares cas (milieux chauds et secs - Égypte, lacustres ou gelés)
- Les techniques chromatographiques et de spectrométrie de masse permet de les identifier

Chromatogramme de brai de bouleau (goudron végétal fabriqué par traitement thermique contrôlé (< 400 °C) d'écorce de bouleau)



Cortège moléculaire caractéristique du brai de bouleau.  
 Triterpènes pentacycliques :  
 1 - C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>  
 2 - lupa-2,20(29)-dien-28-ol  
 3 - allobétul-2-ène  
 4 - lupéol  
 5 - lupénone  
 6 - bétuline

Vert : écorce de bouleau ; Rouge traitement thermique anthropique (1 = déshydratation de 4 et 2 = déshydratation de 6) ; Bleu : marqueur dégradation naturelle post-dépositionnelle.

Rageot et al, JAS, 2021

Figure 9

Travaux concernant les adhésifs de la Préhistoire.

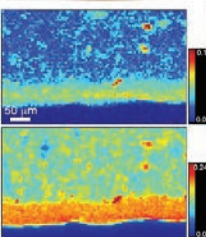
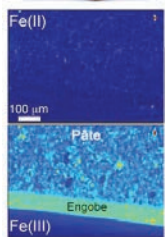
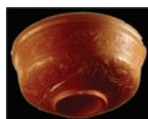
Les techniques de fabrication des poteries sigillées romaines

Cuisson en atmosphère oxydante (évacuation des fumées) : fer à la valence III

Vaisselle à l'aspect ocre brillant produite massivement du 1<sup>er</sup> s. av. JC au 7<sup>e</sup> s. ap. J.-C. (Europe, Afrique, Proche-orient)

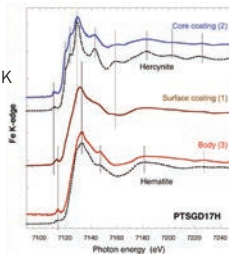
a) La Graufesenque

b) Arezzo



Spectroscopie XANES au seuil K du fer

Absorption des rayons X et µXRD



Utilisation du rayonnement synchrotron - focalisé (forte brillance) - réglable en énergie

Des atmosphère plus ou moins oxydantes

CEMES Sciau et al. AAS 2020

Figure 10

Travaux de Philippe Sciau concernant la fabrication des poteries sigillées romaines.

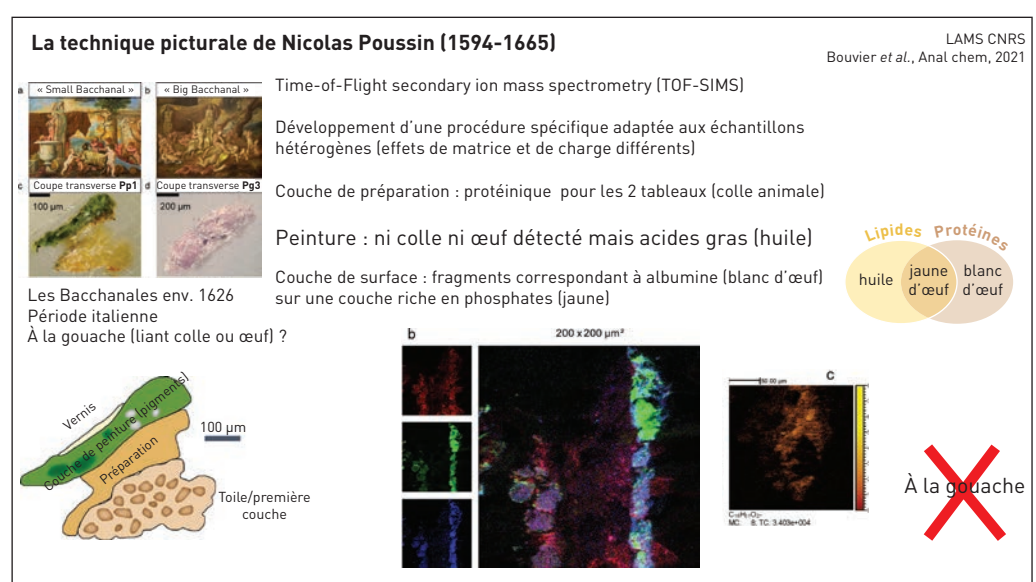
niveau de l'engobe (la surface de la céramique), à la présence de fer à la valence III. Philippe Sciau a pu comparer les techniques d'engobe sur des tessons de différents ateliers grâce aux rayons X.

Ces derniers, produits par les anneaux synchrotron et par ce qu'ils peuvent être accordés en longueur d'onde, permettent de balayer le seuil d'absorption d'un élément donné ; ils peuvent également être

focalisés sur de très petites surfaces, constituant ainsi une sonde chimique locale d'un atome. Pour étudier l'absorption, il faut s'intéresser aux interférences de part et d'autre de ce seuil ; ceci livre des informations sur l'environnement atomique ou le degré d'oxydation. Ces cartographies (là encore, on utilise un microfaisceau) montrent que certains ateliers maîtrisaient parfaitement l'évacuation des fumées (qui était plutôt en atmosphère réductrice) pour tout de suite arriver en atmosphère oxydante et produire un engobe uniquement composé de phases type fer III (type maghémite, hématite) et quelques fois de phases d'épsilon  $Fe_2O_3$ , plus rares et spécifiques. Dans d'autres ateliers, comme à Arrezzo ou dans le sud de la France, une part non négligeable d'espèces contient

encore du fer II, témoignant d'une moins bonne maîtrise du processus.

Quelques travaux de Philippe Walter (*figure 11*) viennent illustrer un autre exemple lié à la **compréhension d'un savoir-faire** en technique picturale et ce, avec deux tableaux de la période italienne de Nicolas Poussin. Les sources écrites proposaient que Nicolas Poussin ait suivi une technique spécifique dite « *Aguzzo* », se servant d'un liant de colle et d'œuf. Les équipes de Philippe Walter ont utilisé le TOF-SIMS, donc la spectrométrie de masse qui permet de différencier les molécules par leurs masses. Elles ont montré que sur la couche de peinture, outre les pigments présents, ni colle ni œuf, des protéines donc, n'avaient pu être détectées. Grâce à une procédure spécifique qui a tenu compte



**Figure 11**

Travaux de Philippe Walter concernant les peintures de Nicolas Poussin.

des effets de matrice et des effets de charge – différents en fonction des matériaux constitutifs du micro-prélèvement – il a été possible de mettre en évidence l'utilisation de lipides caractéristiques de la peinture à l'huile, alors même que l'hypothèse éliminait l'usage de cette technique spécifique. Ces exemples montrent comment la chimie, intégrée à un raisonnement pluridisciplinaire, permet de répondre de manière quasi certaine à des questions sur les procédés de fabrication.

### 3 La circulation des matériaux

#### 3.1. Principe de la circulation des matériaux

La circulation des matériaux est le deuxième grand point de ce chapitre. Les questions sont toujours les mêmes, quels que soient les matériaux, mais la façon d'y répondre diffère : il existe des zones de production, des zones de consommation

à l'autre bout de la chaîne et parfois des zones de transformation intermédiaires où vont être assemblés les produits de deux zones de production différentes.

La méthode générale consiste à identifier **une signature de la zone de production**, qu'elle soit chimique, isotopique ou moléculaire, et d'essayer de la retrouver, en comprenant les processus de fabrication, dans l'objet trouvé sur les sites de consommation (*figure 12*).

#### 3.2. Identifier la provenance et la dynamique de circulation des matériaux

Il est possible de déterminer cette signature de manière assez élémentaire. Ainsi, les travaux de l'équipe de Ina Reiche au C2RMF (*figure 13*), se sont-ils intéressés à l'ivoire utilisé par les Aurignaciens, à la Préhistoire. Cet ivoire est issu de défenses de mam-mouths dont le régime alimentaire, comme cela a été démontré par des études faites

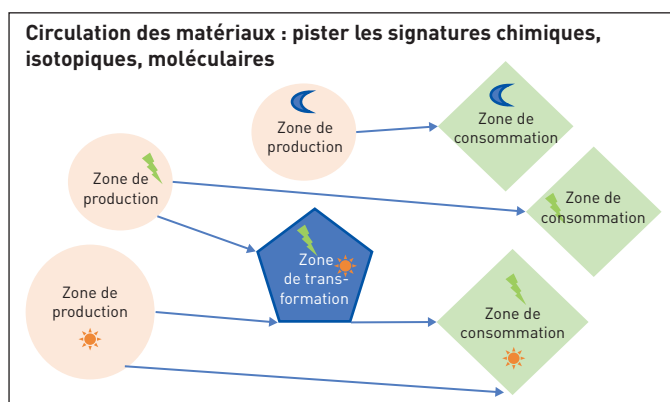


Figure 12

Schéma des zones mises en jeu dans la circulation des matériaux et de leurs signatures spécifiques.

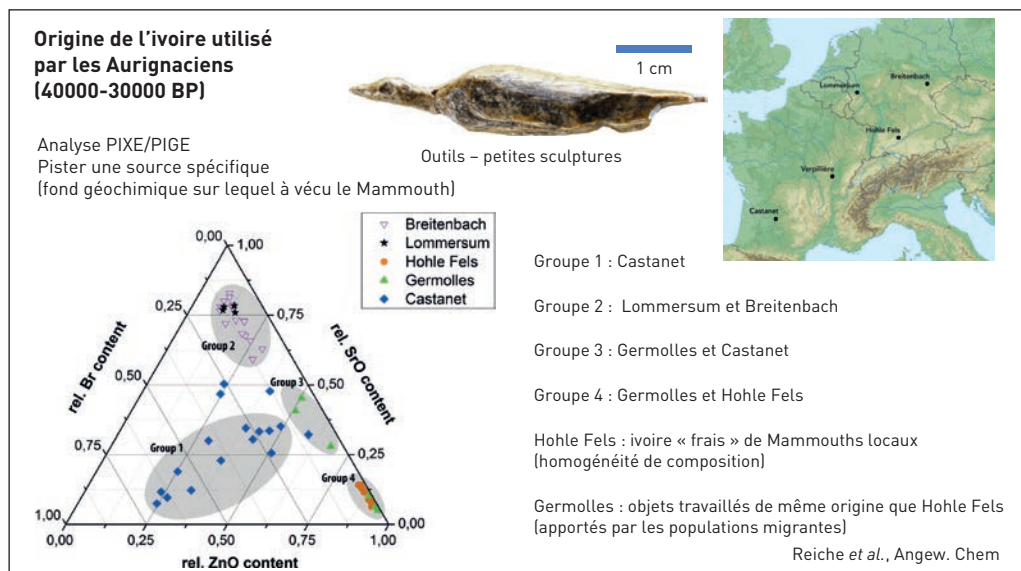


Figure 13

Travaux relatifs à l'ivoire utilisé par les Aurignaciens.

sur des éléphants contemporains, influence la composition chimique. De petites sculptures ou des petits outils de cette époque, ont été retrouvés sur les sites préhistoriques. Les chercheurs ont pu identifier différentes compositions parmi ces objets et notamment montrer que des ensembles différents, sur des sites distants de quelques centaines de kilomètres, partageaient des ivoires de même provenance ; de quoi réfléchir sur les réseaux d'échanges à cette époque.

Une autre étude a utilisé la spectrométrie Raman. Conduite au laboratoire MONARIS, elle est menée par l'équipe de Ludovic Bellot-Gurlet, en collaboration avec Alain Queffelec de l'université de Bordeaux. Elle s'intéresse à l'industrie lapidaire

des petits matériaux lithiques, caractéristiques de la culture saladoïde ; de tels objets ont été retrouvés sur des sites de consommation dans les Antilles. La **figure 14** montre des résultats de spectrométrie Raman collectés dans les musées locaux à l'aide d'un instrument portable. À travers la signature vibrationnelle Raman, les différentes roches ont pu être identifiées ; pour certaines - ici la néphrite -, les sources les plus proches se situent à au moins 1000 km, preuve que pour cette culture, dans son contexte géographique et temporel, les échanges se faisaient à grande distance.

La provenance des alliages ferreux a été abordée dans le **chapitre 11**. Le travail schématisé sur la **figure 15** commence par la compréhension

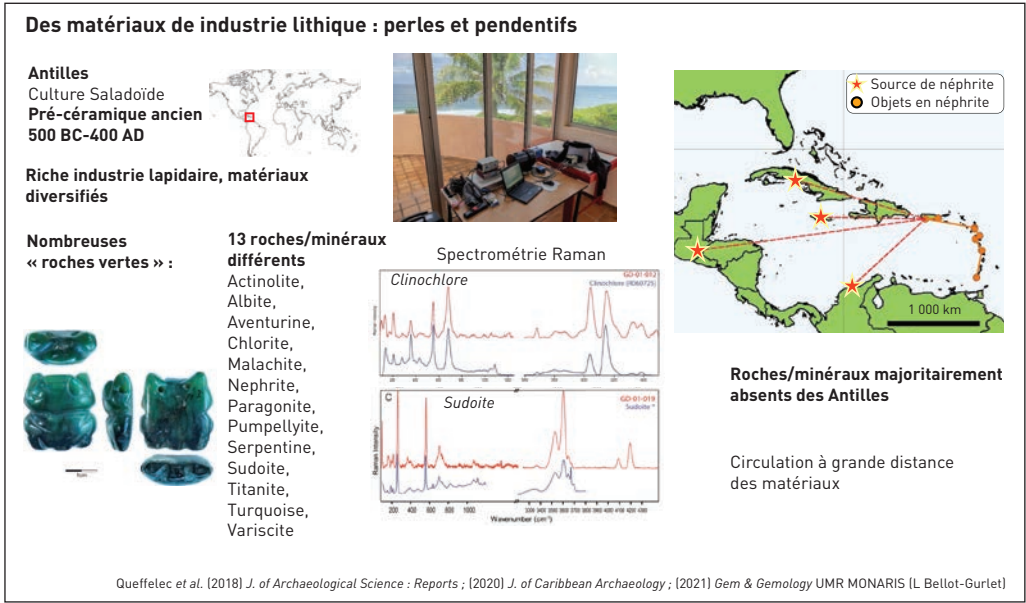


Figure 14

Travaux de Ludovic Bellot-Gurlet et Alain Queffelec relatifs aux matériaux de l'industrie lithique.

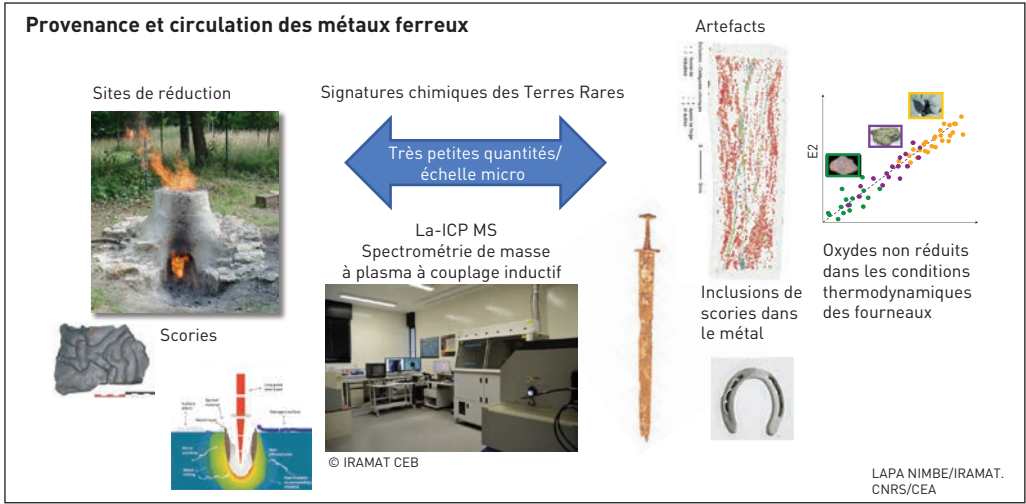


Figure 15

Travaux relatifs à la provenance et la circulation des métaux ferreux.

des conditions thermodynamiques qui régnaient dans le bas fourneau. Cela permet de pister la signature chimique en éléments traces, notamment des terres rares présentes en très petites quantités dans les

déchets de production trouvés sur les sites archéologiques, les scories, et dont certains fragments sont restés piégés dans le matériau final sous forme d'inclusions dans l'objet. La spectrométrie de

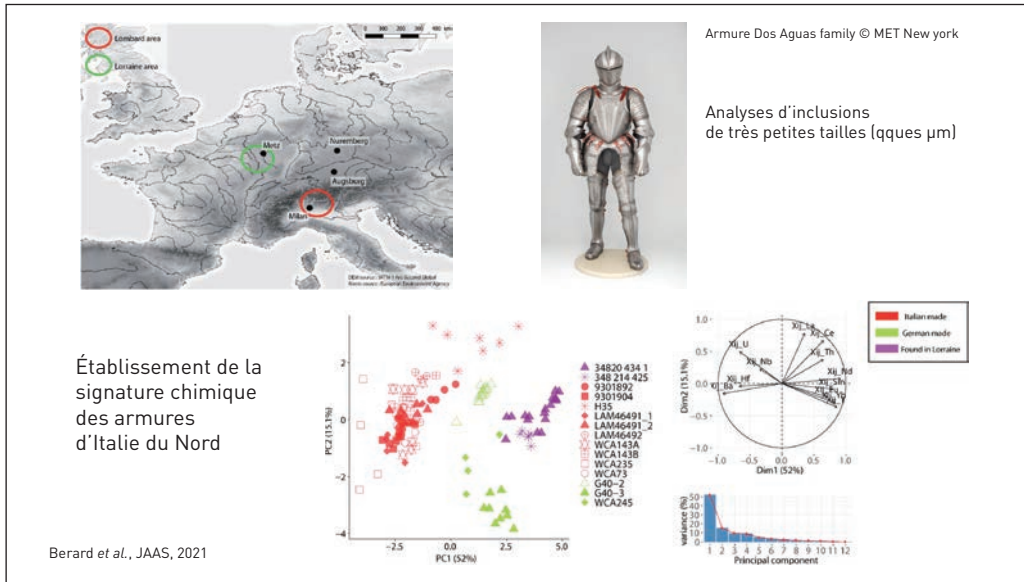


masse par ablation laser avec plasma à couplage inductif offre la possibilité d'analyser des inclusions de quelque 50 micromètres ; des inclusions de taille bien plus petite ont aussi été caractérisées dans le matériau.

C'est notamment le cas sur les armures de la fin de la Renaissance (**figure 16**, travaux d'Émilie Berard, JAAS, 2021). Ces dernières étaient réalisées dans différents centres de production (dont un centre milanais) et le métal qui les constitue contient des inclusions qui, cette fois-ci, font quelques micromètres. Dans ce cas, en collaboration avec l'université de Pau, il a fallu utiliser des lasers femtoseconde pour identifier leur composition. À la suite d'un traitement statistique, Émilie Berard a identifié la signature

chimique des armures milanaises, ce qui permet désormais de distinguer les armures réellement produites à Milan et dans le nord de l'Italie des armures produites dans d'autres centres de production. Là encore, cela aide à distinguer les influences culturelles et à préciser les savoir-faire d'une période (ici, celle allant de la fin du Moyen Âge à la Renaissance).

Les comparaisons avec des signatures des zones de production se font par cartographie des compositions issues de l'analyse chimique, mais peuvent aussi faire appel à l'analyse isotopique voire, à d'autres types d'analyses encore ; les variations de ces signatures chimiques, constituent des référentiels permettant des études à grande échelle (**figure 17**). Cette



**Figure 16**

Travaux d'étude des armures datant de la fin de la Renaissance, par Émilie Berard.

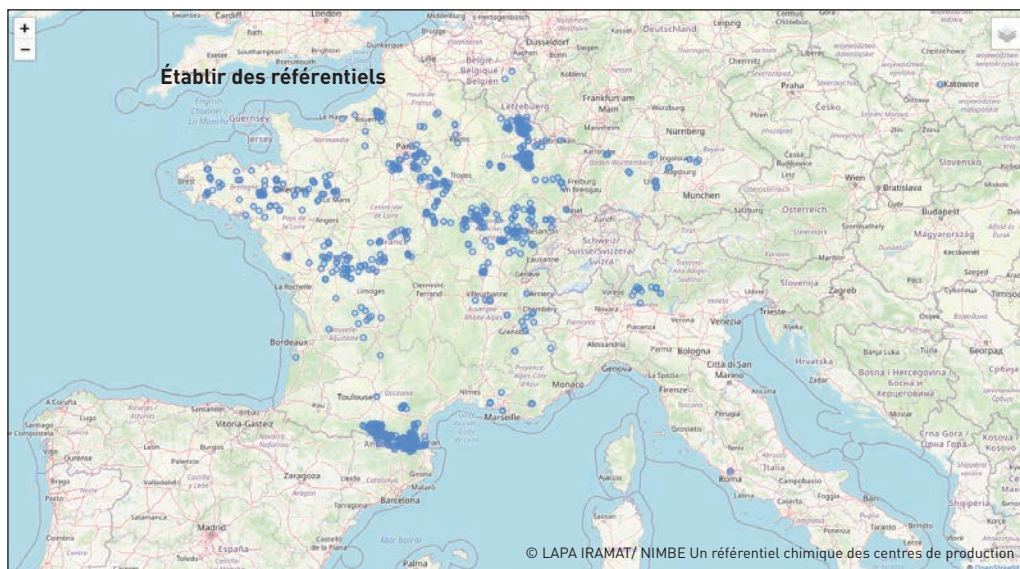


Figure 17

CHIPS un référentiel chimique des centres de production des métaux ferreux.

question des référentiels, du partage de ces derniers entre les laboratoires est une question qui, à l'heure de l'*open data*, mobilise désormais le monde de la recherche. Elle est en effet cruciale, d'une part, pour assurer la constitution raisonnée avec les méta-informations nécessaires et d'autre part, pour assurer le partage des données protégées.

Cette approche par composition a aussi été réalisée par d'autres équipes comme celles de Bernard Gratuze et Nadine Schibille, l'IRAMAT d'Orléans. Ces derniers se sont intéressés aux verres au natron de la période antique et ont pu, à partir de l'analyse de la signature des sources de production, restituer les réseaux d'échange, identifiant

notamment l'usage des différentes sources sur tout le pourtour méditerranéen (*figure 18*).

La signature isotopique présente de nombreuses et très intéressantes caractéristiques. La *figure 19* montre un exemple issu des travaux des programmes SEALIP et de l'ANR BROGLASEA, dirigés par Oliver Pryce. Ce dernier s'est intéressé à l'isotopie du plomb pour la signature isotopique des productions anciennes du cuivre primaire en Asie du Sud-Est aux âges du bronze, ce qui a permis d'identifier les différentes signatures isotopiques dans des alliages cuivre, plomb, parfois étain.

Le principe est toujours le même et là encore, la chimie analytique y joue un rôle déterminant. La question des



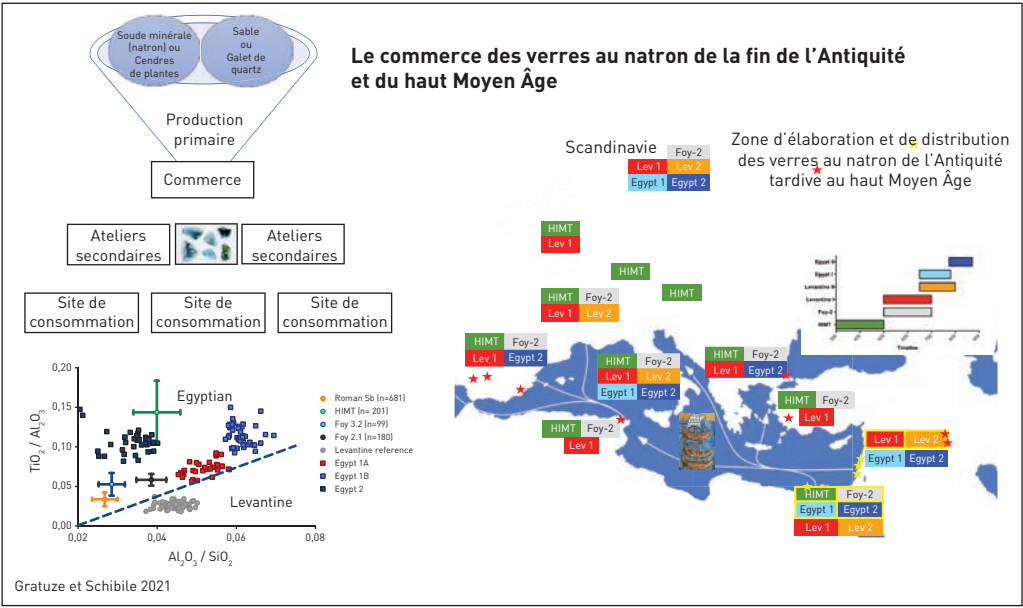


Figure 18

Travaux de Bernard Gratuze et Nadine Schibile, étudiant les verres au natron.

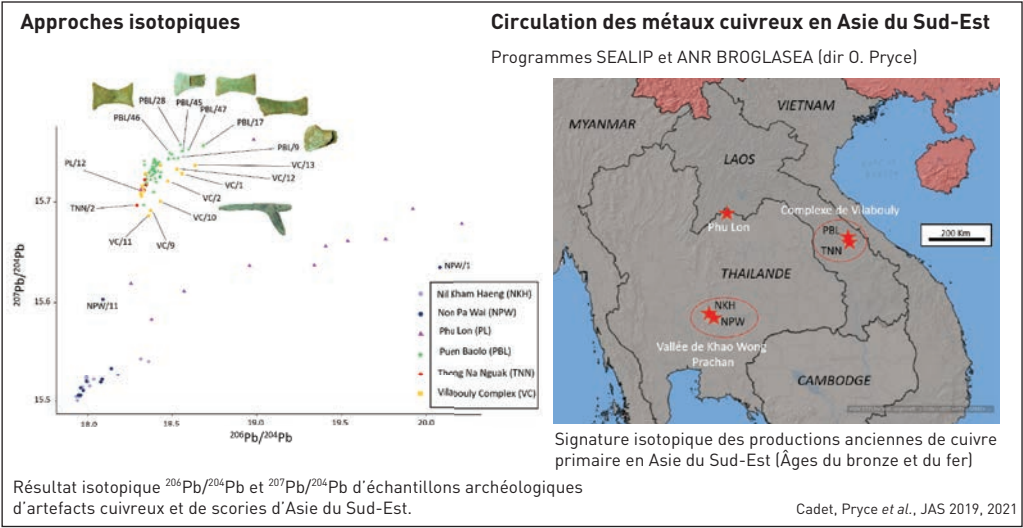


Figure 19

Travaux de Mélissa Cadet et Oliver Pryce sur le cuivre et l'isotopie du plomb.

référentiels et des traitements statistiques des données, reste fondamentale. Les nuages de points ne sont pas du tout gaussiens, nous avons une

distribution souvent complexe ce qui fait que les méthodes classiques restent parfois limitées, notamment pour les cas frontières.

## 4 Conserver les matériaux

Le troisième volet du domaine concerne la conservation des matériaux. Elle commence par la maîtrise d'une réalité redoutable : la corrosion et l'altération qui, comme le disait Gérard Béranger « *est un matériau, est une interface, et puis est un milieu* ».

### 4.1. Comprendre l'influence du milieu sur les processus d'altération

Pour comprendre les processus d'altération, il faut déjà comprendre le milieu environnant (*figure 20*) qui peut, pour les matériaux du patrimoine, être très varié et nécessiter des spécialités nombreuses pour sa caractérisation. Pour les objets archéologiques, il peut s'agir des sols qui peuvent être aérés, désaérés, à des pH différents, etc. ou bien de milieux aquatiques avec des salinités différentes ou encore, d'atmosphère extérieure (avec tous les problèmes engendrés par la pollution). Il s'agit

aussi d'atmosphères sous abri (qui ne sont pas toujours les vitrines des musées dans lesquelles on peut contrôler l'hygrométrie ou d'autres paramètres) qui peuvent être l'intérieur des cathédrales (ici, la cathédrale de Beauvais), ou l'intérieur de réserves de musées qui n'ont pas les moyens de contrôler ces paramètres. **Dans tous les cas, un point important est celui de la mesure instrumentée des variations des conditions sur une durée raisonnable, c'est-à-dire quelques années, et donc l'instrumentation des sites archéologiques ou des monuments.**

La *figure 21* donne la mesure de la variation de la composition de l'eau sur un site de production de fer en Normandie, ainsi que la mesure en RH et en température réalisée pendant plusieurs années sur la cathédrale d'Amiens afin de comprendre et de mesurer les caractéristiques de l'environnement et de saisir ainsi les processus d'altération du matériau.



Figure 20

Les types de milieu à appréhender pour comprendre les processus d'altération.

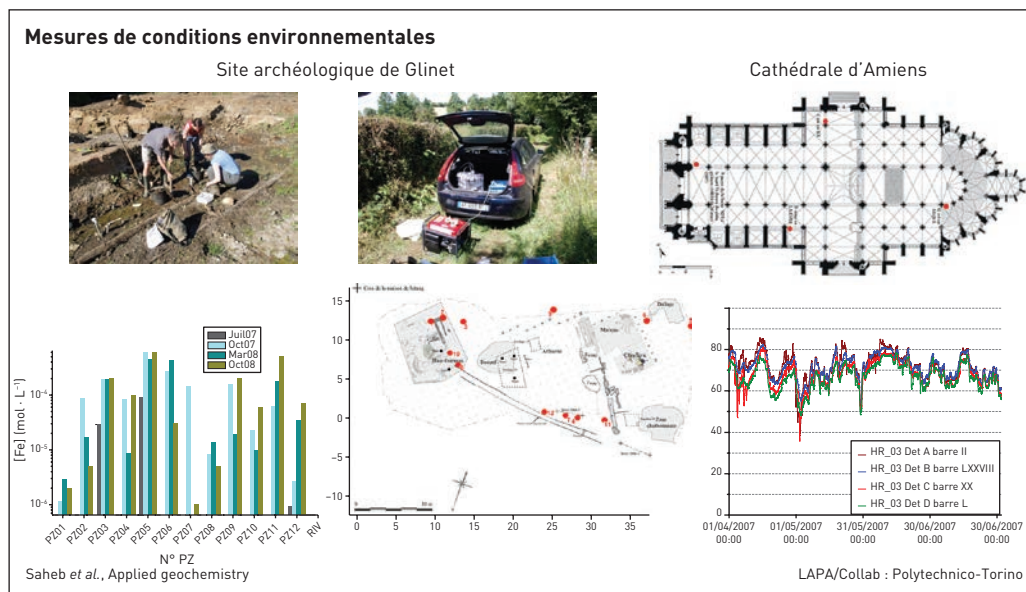


Figure 21

Les mesures des conditions environnementales dans différents milieux.

La **figure 22** est un exemple de l'équipe d'IPANEMA<sup>1</sup>, qui s'est intéressée à ce que les archéologues appellent « la minéralisation » et la préservation des textiles cellulose<sup>2</sup>, en particulier à base de lin. Diverses méthodes, de la tomographie synchrotron, de la microscopie par génération de seconde harmonique<sup>3</sup>, mais également de la spectroscopie IR à transformer de Fourier<sup>4</sup> ou

infra-rouge couplé à un AFM<sup>5</sup> ont été croisées. Cela a permis d'une part, de restituer les processus de fossilisation avec apport de silice par l'eau mais également de mettre en lumière le rôle abiotique<sup>6</sup> joué par certains métaux présents sur le site archéologique, en particulier le cuivre. L'étude a également mis en évidence la préservation des chaînes cellulose sous forme de matière carbonée, et ce, sur des sites du Moyen-Orient datant de deux à trois millions d'années avant J.-C.

On voit la mobilisation de ces nombreuses approches pour

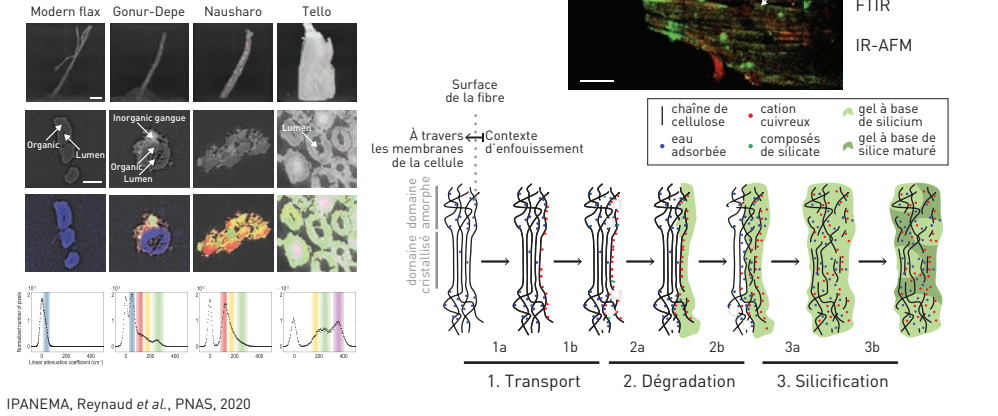
1. L'Institut Photonique d'Analyse Non-destructive Européen des Matériaux Anciens.
2. Textiles composés principalement de cellulose.
3. Technique d'imagerie basée sur un effet optique non linéaire selon lequel un échantillon émet de la lumière d'harmonique deux à partir de lumière incidente.
4. Développement mathématique en série de fonctions périodiques.

5. Microscope à Force Atomique : microscope permettant d'observer la surface d'un matériau à l'échelle atomique.

6. Se dit d'un milieu qui n'est pas favorable à la vie.

## Minéralisation / préservation des textiles celluloseux

Gonur-Depe (Turkmenistan), Nausharo (Baluchistan), Tello (Irak) 2- 3000 av JC  
Restes archéologiques « minéralisés » de textiles (lin)



IPANEMA, Reynaud *et al.*, PNAS, 2020

Figure 22

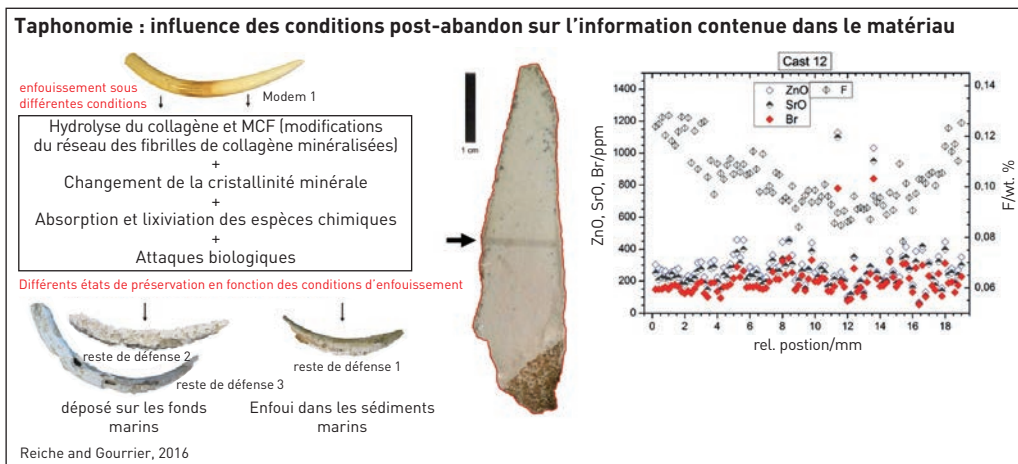
Travaux de l'équipe d'IPANEMA concernant la minéralisation et la préservation des textiles celluloseux.

comprendre l'altération du matériau face à son environnement. L'importance de ces travaux vient en particulier du fait que l'altération peut gêner l'interprétation de l'information historique. Si l'on reprend l'exemple des petits objets en ivoire développé plus haut, on voit (figure 23) sur le profil des éléments d'intérêt un enrichissement sur les bords, dû à des phénomènes de diffusion de l'oxyde de zinc en provenance du sol ; ils rendent cette partie de l'objet inanalysable. Il convient de s'intéresser à des endroits *ad hoc*<sup>7</sup>. Cette étude de l'influence des conditions post-abandon sur l'information contenue dans le matériau, donc l'information historique s'appelle la taphonomie.

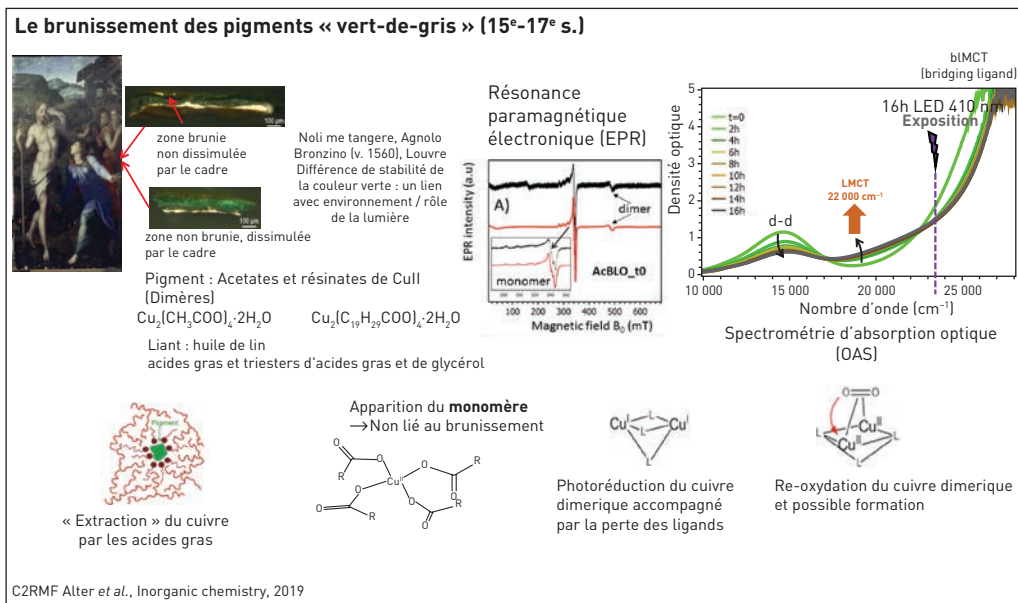
7. « Pour cela », se dit de quelque chose qui est destiné à un usage particulier, à répondre à un besoin.

#### 4.2. Étude des mécanismes d'altération

Les mécanismes d'altération eux-mêmes peuvent être divers et complexes. En ce sens, un exemple de l'équipe d'Anne-Solenn Le Hô du C2RMF (figure 24) est très instructif. Il s'agit encore de techniques picturales, avec l'emploi d'un pigment – le vert-de-gris – qui produit des verts caractéristiques, employé entre le xv<sup>e</sup> et le xvii<sup>e</sup> siècle ; notons que son usage a par la suite été abandonné car le pigment brunissait lorsqu'il était exposé à la lumière. Les parties de tableau, situées en dessous du cadre sont restées vertes et cette observation a permis de mettre en évidence le brunissement dû à la lumière. À partir de la reconstitution en laboratoire et d'analyses sur des échantillons, il a été possible de pointer l'évolution des



**Figure 23**  
La taphonomie appliquée à des objets en ivoire.



**Figure 24**  
Extraits des travaux de l'équipe de Anne-Solenn Le Hô concernant le brunissement des pigments « vert-de-gris ».

acétates<sup>8</sup> et des résinates<sup>9</sup> de cuivre II qui composent le pigment de ces verts-de-gris et qui se trouvent au contact de

liant (de type huile de lin). Le croisement de différentes techniques, (ici la résonance paramagnétique électronique<sup>10</sup> et

8. Ester ou sel de l'acide acétique.  
 9. Composé combinant une résine et une base pouvant être transformé en sel.

10. Technique de spectroscopie qui, sous champ magnétique, permet de détecter les espèces possédant au moins un électron non apparié.

la spectrométrie d'absorption optique<sup>11</sup>) a permis de restituer le mécanisme d'altération. Il met en jeu une première réaction de ces pigments d'acétate et de résinate avec le liant qui génère la formation de monomères non liés au brunissement, suivie d'une phase de dégradation du polymère<sup>12</sup> aux monomères<sup>13</sup> ; sur les dimères restants, un processus de photo-réduction du cuivre dimérique suivi par un processus de réoxydation avec formation de ponts péroxydiques<sup>14</sup> explique le brunissement. Nous voyons bien comment la combinaison de différentes méthodes peut permettre d'expliquer les phénomènes de brunissement.

D'autres approches sollicitent le matériau ancien en lui-même. On peut ainsi replacer l'objet avec sa couche d'altération qui peut faire quelques centaines de micromètres, voire plus, dans des conditions d'altération (de corrosion) primitives tout en remplaçant les composés oxydants ou ceux qui jouent un rôle dans les réactions d'oxydation par certains de leurs isotopes. Il est ainsi possible d'utiliser de l'eau lourde, du  $D_2O$ <sup>15</sup> ou

de l'oxygène  $18^{16}$  pour pister les processus d'oxydation. Ces méthodes permettent de comprendre les phénomènes de transport à l'intérieur de ces milieux relativement poreux, de porosités différentes et hétérogènes ; elles donnent aussi l'occasion, si l'on détecte et localise des nouvelles phases précipitées, de saisir des questions de réactivité ou de découplage de réactions au sein de la couche d'altération.

La mise en œuvre de ces travaux, souvent lourde du fait de l'instrumentation, requiert en général un travail multi-équipe ; tel est le cas avec l'équipe d'Aurélien Verney-Caron sur les verres et les vitraux de cathédrale sur lesquels nous n'avons pas eu seulement à considérer la formation d'un gel mais aussi à envisager d'autres processus de dissolution et re-précipitation. La *figure 25* montre ainsi le transport du  $D_2O$  en atmosphère insaturée, détecté par TOF-SIMS, le SIMS du Muséum d'Histoire Naturelle ; à noter que le Nano SIMS a également été utilisé pour d'autres études de corrosion.

D'autres travaux, conduits au sein de mon laboratoire montrent le rôle d'une couche barrière interfaciale nanométrique pour contrôler les processus de corrosion. La microsonde nucléaire du laboratoire NIMBE<sup>17</sup>, a permis de mettre en évidence un découplage des réactions anodiques et cathodiques dû à la présence de phases électriquement

11. Méthode de spectroscopie basée sur l'analyse de l'absorption d'une radiation par l'échantillon étudié.

12. Molécule de masse molaire importante, composée de plusieurs répétitions d'un ou plusieurs motifs moléculaires, les monomères.

13. Motifs constitutifs des molécules polymères.

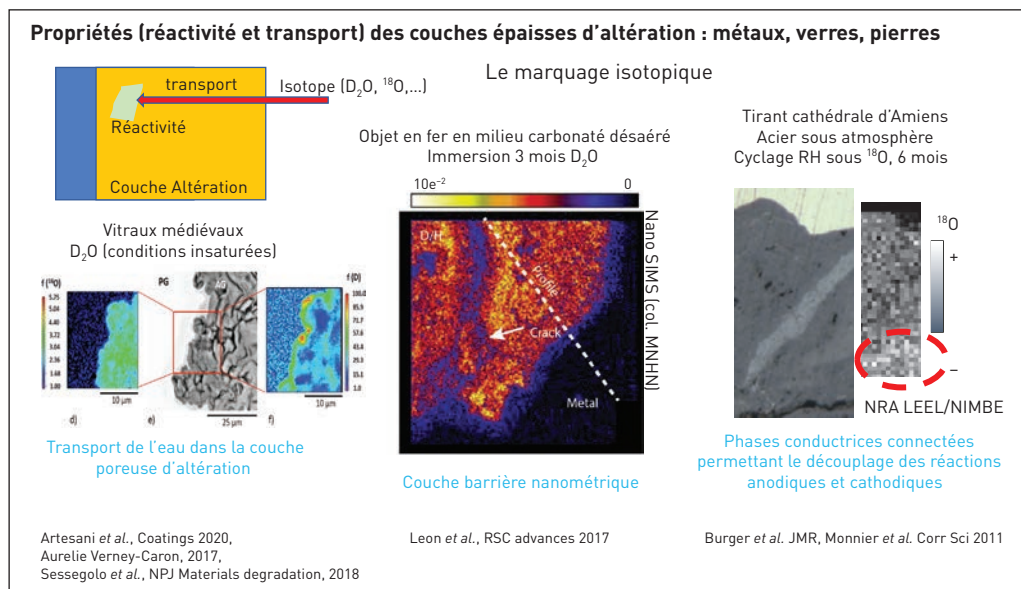
14. Pont formé par liaison entre deux atomes d'oxygène.

15. Molécule voisine de  $H_2O$ , dont l'hydrogène est remplacé par son isotope plus lourd, le deutérium.

16. Atome isotope de l'oxygène, possédant 18 nucléons.

17. Nanosciences et Innovation pour les Matériaux, la Biomédecine et l'Énergie.





**Figure 25**

Étude des matériaux altérés et des propriétés de leur couche d'altération par remise en corrosion en milieu marqué isotopiquement.

conductrices au sein de la couche de produits d'altération. Tous ces exemples montrent que pour comprendre les processus physico-chimiques mis en jeu en corrosion on « retorture » les matériaux du patrimoine mais en conservant leurs caractéristiques propres et en utilisant différents marqueurs isotopiques.

Sur les traitements de restauration, il est également possible d'essayer de comprendre les cinétiques des phénomènes physico-chimiques. La **figure 26** présente un traitement de déchloration qui consiste à retirer le chlore qui s'est accumulé dans les objets métalliques à l'interface métal/produit. À l'issue d'une fouille, lorsque l'objet est remis à l'air, il peut se réoxyder (ce sont souvent des phases fer II qui sont

produites dans le sol), en général, avec génération de phases de moindre densité qui causent des processus de fracturation et des processus cycliques : **un objet qui a été conservé pendant plusieurs centaines d'années dans les sols, peut être détruit en quelques années.** Pour pallier, des traitements de déchloration sont mis en place : il s'agit de différents types de bains, voire des traitements électrochimiques dont il convient d'étudier l'efficacité en fonction des paramètres de l'expérience, notamment l'aération de la solution<sup>18</sup>.

La **figure 27** montre l'exemple d'une cellule issue d'un prélèvement sur un « objet » – le système complet. Nous avons

18. Quantité d'air solubilisée dans une solution.

Traitements de restauration  
Mécanismes et cinétiques de la déchloration des objet archéologiques ferreux

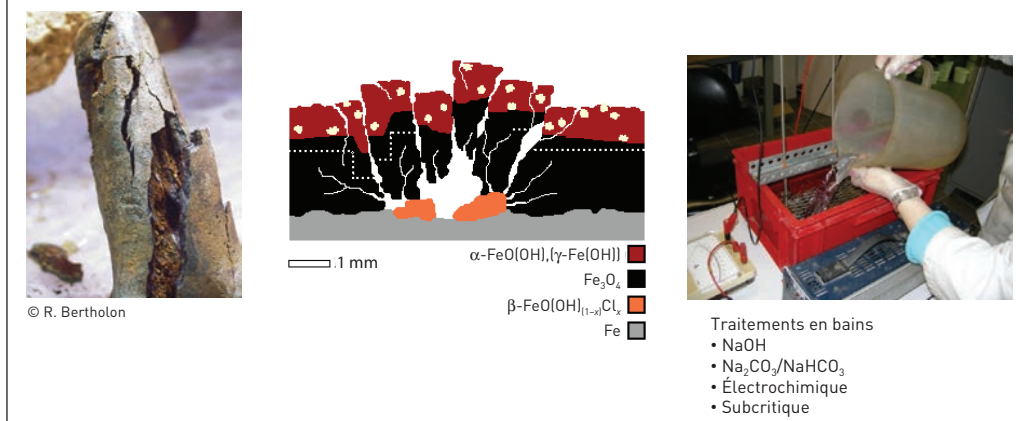


Figure 26

Exemple d'un traitement de restauration, la déchloration.

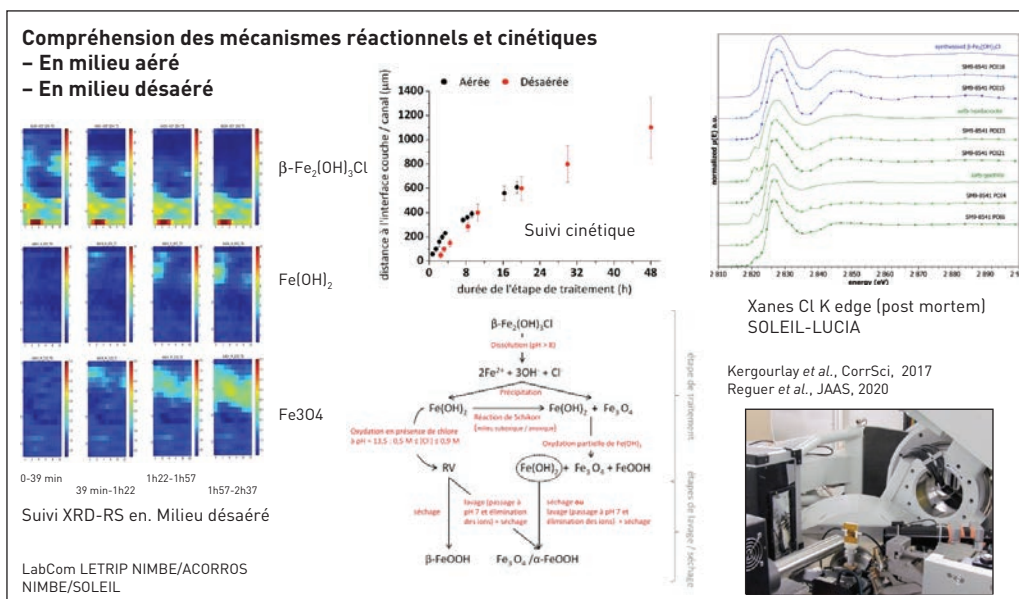


Figure 27

Travaux relatifs à la compréhension des mécanismes réactionnels et cinétiques d'altération.

sui sur la ligne DiffAbs du synchrotron SOLEIL, la progression du front de déchloration avec la disparition de la phase chlorée, l'apparition de phases intermédiaires instables comme  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  puis

la précipitation finale d'autres types de phases. Ceci nous a permis de mieux comprendre les mécanismes et d'établir également un suivi cinétique afin d'améliorer les traitements de restauration.



#### 4.3. De la conservation à la prévention

Évoquons maintenant les traitements sur les matériaux du patrimoine qui empêchent la détérioration du temps...

En premier lieu, il convient d'évoquer les exigences spécifiques liées au traitement de protection et de conservation (figure 28). Il doit y avoir compatibilité avec des surfaces qui souvent sont hétérogènes et poreuses, le traitement doit être résistant mais également si possible, réversible. Il doit être transparent afin de ne pas altérer l'aspect visuel, non toxique (de plus en plus) et à bas coûts de maintenance puisque nous n'avons pas tous les jours la chance de travailler sur un chantier comme celui de Notre-Dame de Paris ! Il faut penser aux milliers d'objets, stockés dans les réserves, pour leur donner une protection efficace par des traitements à bas coûts.

La figure 29 expose les travaux initiés avec François Mirambet du C2RMF et d'Emmanuel Rocca de l'Institut Jean Lamour, aujourd'hui poursuivis dans notre laboratoire, en collaboration avec le C2RMF. L'idée est d'utiliser des acides carboxyliques de différentes chaînes pour former une couche hydrophobe de carboxylates réagissant avec le cuivre – des essais ont d'abord été menés avec le fer.

Un certain nombre d'études se concentrent sur la **pénétration de ces composés à l'intérieur du milieu poreux** ; ils constituent un réservoir d'acide carboxylique qui forme des complexes

protecteurs. Une des solutions testées est l'usage de procédés sol-gel<sup>19</sup> pour piéger les agrégats d'acides et les emmener sans réagir dans la couche poreuse pour constituer un réservoir qui va libérer progressivement l'acide carboxylique et prévenir l'arrivée de l'eau.

Un ensemble de recherches plus ou moins avancées sur l'échelle TRL<sup>20</sup> fait progresser cette perspective d'une protection préalable résistante. Certaines sont dans **la vallée de la mort, d'autres non, d'autres sont sous forme de proof of concept<sup>21</sup>, d'autres sont utilisées actuellement**. Les gels ont ainsi été mentionnés et les nanosciences convoquées (figure 30).

19. Procédé utilisant la polymérisation pour produire un matériau vitreux.

20. L'échelle *Technology Readiness Level* (TRL) permet d'évaluer le niveau de maturité d'une technologie.

21. Preuve de concept.

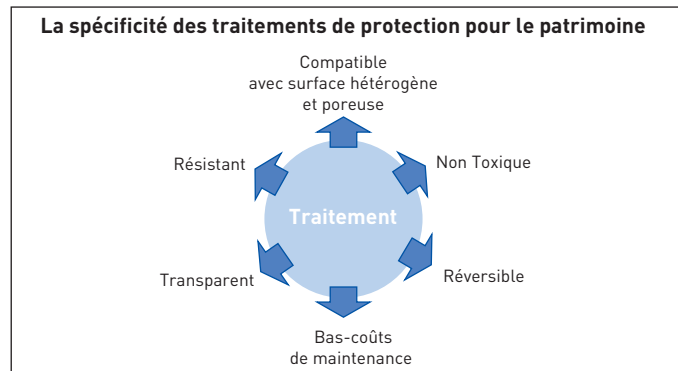
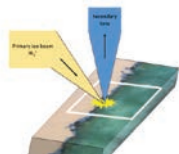


Figure 28

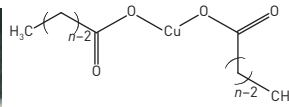
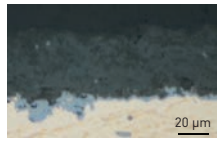
Les exigences spécifiques liées au traitement de protection et de conservation.

## Traitements de protection des métaux du patrimoine

Acides carboxyliques ( $\text{HC}_7$ ,  $\text{HC}_{10}$ ,...) formant une couche hydrophobe de carboxylate



TOF-SIMS  
N. Nuns UCCS UMR8181 Lille

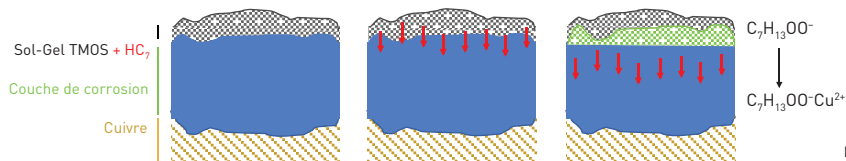


D. Neff, E. Apcain, E. Ferrari (NIMBE)  
F. Mirambet (C2RMF)  
E. Rocca (IJL)

Paramètre clef : pénétration (tenue augmentée)  
Apcain, CorrSci, 2021, Bouttemy Suf, Int, 2018



- Procédé sol-gel : amélioration de la pénétration des agrégats acides
- Réservoir  $\text{HC}_n$  disponible dans la couche pour formation de carboxylates de Cu



Lob et al. 2022

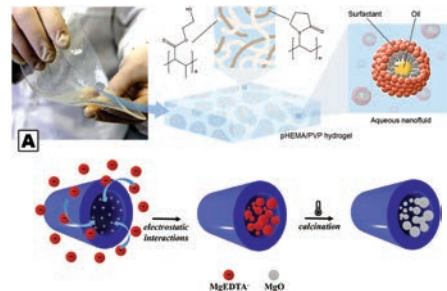
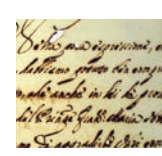
D. Neff, T. Tran-Thi, S. Lob, C. Richter (NIMBE/LAPA/LEDNA/LPMS), 2022

### Figure 29

Travaux concernant les traitements de protection des métaux du patrimoine.

## Nanosciences pour la conservation restauration

- Nanoparticules
  - Métaux, oxydes, hydroxydes,...
  - Diffusion dans les milieux poreux
  - Biocides antibactériens, antifongiques ( $\text{Ag}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,...)
  - Consolidation des matériaux (bétons, pierres, bois, céramiques, papier,....)
  - Contrôle du pH : désacidification du papier (hydroxydes et carbonates alcalins, dispersions colloïdales et solvants organiques)
- Nanostructured Fluids, Gels
  - Nettoyage des surfaces
- Nanotubes, encapsulation, émulsions
  - Halloysites,...
  - Vecteurs de nano-composés (surfactants, inhibiteurs de corrosions)
  - Relâchement contrôlé ou progressif



David et al., Materials 2020, Baglioni et al., Molecules, 2021

Lorenzo Lisuzzo et al. 2021

### Figure 30

Les nanosciences adaptées à la conservation et restauration de matériaux.

Avec l'usage de la myriade de nanoparticules disponibles (de métaux, d'oxydes, d'hydroxydes) et la diversité de leurs propriétés (biocides, antibactériennes,

consolidation, contrôle du pH, désacidification du papier, ETC) que l'utilisation de fluides nanostructurés, de gels, voire de nanotubes ou d'encapsulation met à notre disposition,

il est ainsi possible de libérer des nanocomposés de manière contrôlée (avec des changements de pH par exemple) ou progressive dans la couche

poreuse. Ces **études se développent de plus en plus et préparent l'avenir des techniques de restauration et de conservation du patrimoine**

## Conclusion : les enjeux de la conservation et la restauration des matériaux du patrimoine

Les objectifs courts et longs termes des **études des matériaux du patrimoine** (*figure 31*) peuvent se résumer ainsi :

- continuer à **travailler pour l'interdisciplinarité**. La principale difficulté ici est peut-être la construction de relations de confiance solides et durables entre les différentes disciplines. Il faut sans cesse continuer à les entretenir, les travailler et les soutenir ;
- **la question des référentiels** qu'il faut consolider, partager et étendre, en tout cas dans les règles de l'art de la gestion des données actuelles ;
- les questions **d'acquisition multi-spectrale**, d'images multi-spectrales, de spectroscopie, de croisement des données spectroscopiques qui pourraient être traitées par les approches chimométriques<sup>22</sup> ou d'intelligence artificielle. Nous pourrions y porter l'effort comme cela a été le cas pour les matériaux ;
- le **concept de l'objet augmenté** de ces données : dorénavant, l'objet doit toujours être complété de ses données analytiques. Il y a de très belles choses qui sont faites au C2RMF, à Notre-Dame, mais il faudrait pouvoir élargir à un grand nombre de laboratoires qui étudient les objets du patrimoine ;

22. Approches couplant la chimie analytique et l'analyse de données mathématiques.



**Figure 31**

*Les enjeux actuels de l'étude de la conservation et la restauration des matériaux du patrimoine.*

– des questions de **modélisation multi-échelle** des processus d'altération, d'élaboration et puis la chimie verte pour la conservation avec l'usage de biopolymères, voire de micro-organismes ;

– **la chimie verte et les nanosciences.**

**Au-delà de la recherche scientifique, les enjeux résumés sur la *figure 31* constituent un bel objectif pour les amoureux du patrimoine, ceux qui le respectent comme témoin de ce que nous avons été mais aussi comme base de ce que nous deviendrons.**