

## CENTRE EUROPEEN D'ARCHEOMETRIE

Université de Liège

# RAPPORT ANNUEL 2009





*Couverture*

En haut, à gauche : analyse en PIXE/PIGE/IBIL d'un collier de perles de la nécropole de Bossut-Gottechain

En haut, à droite : métallographie du prélèvement d'un renfort en fer de la charpente de la collégiale Saint Paul à Liège

En bas, à gauche : nuage de points obtenus d'après le scan de Saint Nicolas au Pont se la maquette de Gustave Ruhl-Hauzeur © P. Blain

En bas, à droite : photographie des peintures murales de *Peña Tú*



## SOMMAIRE

<b>SOMMAIRE</b>	<b>1</b>
<b>CONSEIL DE GESTION DU CEA</b>	<b>3</b>
<b>LISTE DU PERSONNEL SCIENTIFIQUE</b>	<b>5</b>
<b>LISTE DES MEMBRES DU CEA</b>	<b>7</b>
<b>INTRODUCTION</b>	<b>9</b>
<b>A – MATIERE PICTURALE</b>	<b>13</b>
<b>A.1 ART PARIETAL ET PEINTURE MURALE</b>	<b>15</b>
<i>A.1.1 L'économie des matières colorantes au début du Paléolithique supérieur : mise en place d'une étude technique pluridisciplinaire</i> .....	15
<i>A.1.2 Use of XRF and colorimetry techniques for the characterization of several Prehistoric Post-Paleolithic rock paintings: El Cubular, Sejos and Peña Tú (Cantabria, Spain)</i> .....	17
<b>A.2 TECHNOLOGIE DE FABRICATION ET ALTERATION</b>	<b>21</b>
<i>A.2.1 L'utilisation des colorants mésoaméricains sur supports de chaux, gypse et papier européen (coton) : résultats préliminaires</i> .....	21
<i>A.2.2 Analyse par spectroscopie Mössbauer et par spectroscopie d'absorption X du bleu de Prusse</i>	23
<i>A.2.3 Vieillessement des pigments modernes de bleu de Prusse : étude préliminaire</i> .....	26
<i>A.2.4 Modifications optiques du bleu de phtalocyanine de cuivre en présence d'hydrocarbures aromatiques : problématique en conservation-restauration d'œuvres d'art</i> .....	29
<b>A.3 DOCUMENTS GRAPHIQUES</b>	<b>32</b>
<i>A.3.1 In-situ XRF and visible spectroscopy measurements of the Mediaeval book "Cartulario de los Jurados de Toledo" (Libros Mss., sig. 48), at the Archivo Municipal of Toledo (Spain)</i> .....	32
<i>A.3.2 Analyses non destructives d'un livre du 17<sup>ème</sup> siècle</i> .....	36
<b>A.4 RESEAUX ET DIFFUSION</b>	<b>40</b>
<i>A.4.1 Overview of the research carried out in 2009 by the IAP "NACHO"</i> .....	40
<b>B – BOIS</b>	<b>43</b>
<b>B.1 ARCHITECTURE DU BATI ET DES CHARPENTES</b>	<b>45</b>
<i>B.1.1 Les toits de l'Europe II, Workshops internationaux</i> .....	45
<i>B.1.2 Les toits de l'Europe II, recherche et formation</i> .....	47
<i>B.1.3 Les toits de l'Europe II, Exposition</i> .....	49
<b>B.2 DENDROCHRONOLOGIE</b>	<b>52</b>
<i>B.2.1 « Digital Collaboratory for Cultural-Historical Dendrochronology in the Low Countries » (DCCD) dirigé par le Rijksdienst voor Archeologie, Cultuurlandschap en Monumenten (RACM), Pays-Bas</i>	52
<b>C – PIERRE ET ARTS DU FEU</b>	<b>53</b>
<b>C.1 PIERRE</b>	<b>55</b>
<i>C.1.1 Towards the detection of Beryllium in treated Corundum gemstones</i> .....	55
<b>C.2 METAL</b>	<b>59</b>
<i>C.2.1 La patine intentionnelle des bronzes antiques : études structurales non invasives</i> .....	59

C.2.2	<i>Premiers jalons de la constitution d'un inventaire typo-chronologique des éléments de renfort en fer dans la construction médiévale Mosane</i> .....	63
C.2.3	<i>L'émergence de la sidérurgie indirecte en Wallonie à la fin du Moyen Âge : analyses archéométallurgiques des scories et des produits de réduction</i> .....	67
C.2.4	<i>Structures et réseaux de production de la métallurgie du fer en France méditerranéenne de la Protohistoire au début du Moyen Âge</i> .....	70
<b>C.3</b>	<b>VERRE</b> .....	<b>75</b>
C.3.1	<i>Le verre mérovingien - évolution des modes de production ?</i> .....	75
C.3.2	<i>Caractérisation physico-chimique et étude des techniques de fabrication de perles mérovingiennes provenant de la nécropole de Bossut-Gottechain (par spectrométries PIXE, PIGE, IBIL et Raman)</i> .....	78
<b>C.4</b>	<b>CERAMIQUE</b> .....	<b>82</b>
C.4.1	<i>La céramique mérovingienne production et consommation</i> .....	82
C.4.2	<i>First results on the analysis of Halaf Syrian Prehistoric ceramics</i> .....	86
<b>D</b>	<b>METHODES D'ANALYSE ET DEVELOPPEMENTS</b> .....	<b>89</b>
<b>D.1</b>	<b>ANALYSES PAR FAISCEAUX D'IONS</b> .....	<b>91</b>
D.1.1	<i>Etude de faisabilité d'un système de mesure d'énergie du faisceau d'ions par temps de vol (TOF)</i> .....	91
D.1.2	<i>Nouvelle chambre de mesure de sections efficaces « <math>\sigma</math>TANDARD de Liège » et nouveau dispositif d'extraction de faisceau – Installation et premiers tests de calibration des chaînes de détections et dispositifs de mesure de dose associés.</i> .....	94
D.1.3	<i>Premières expériences : PIXE-<math>\alpha</math> haute énergie en archéométrie</i> .....	98
<b>D.2</b>	<b>SYSTEMES D'ANALYSE PORTABLES</b> .....	<b>102</b>
D.2.1	<i>Derniers développements du système portable de spectroscopie par fluorescence X : cas d'étude et cartographie élémentaire 2D en comparaison avec certaines techniques d'imagerie traditionnelles</i> .....	102
D.2.2	<i>Analyse par spectroscopie visible, colorimétrie et extension à la spectroscopie proche-infrarouge (NIR)</i> .....	106
D.2.3	<i>Analyses d'objets du patrimoine culturel par système portable de spectroscopie par fluorescence X en collaboration avec l'Instituto del Patrimonio Cultural de España (IPCE), Madrid : politique, comparaison des systèmes portables et applications</i> .....	107
<b>D.3</b>	<b>ARCHEOMATIQUE</b> .....	<b>111</b>
D.3.1	<i>Développement et utilisation d'un système 4D-SIG au support de la conservation du site de Calakmul (Mexique)</i> .....	111
D.3.2	<i>Virtual Leodium</i> .....	112
<b>D.4</b>	<b>DATATION</b> .....	<b>116</b>
D.4.1	<i>L'abbaye de Vauclair (Aisne - France) au XIIIe siècle : approche d'une chronologie relative basée sur l'analyse des mortiers</i> .....	116
<b>E</b>	<b>DIVERS</b> .....	<b>119</b>
<b>E.1</b>	<b>ENSEIGNEMENT</b> .....	<b>121</b>
E.1.1	<i>Master en histoire de l'art et Archéologie orientation archéométrie</i> .....	121
<b>E.2</b>	<b>DIFFUSION</b> .....	<b>123</b>
E.2.1	<i>Colloque "Quand l'art invite la science au musée", Musée du Grand Curtius</i> .....	123
E.2.2	<i>Conférences : Les rencontres du CEA en 2009</i> .....	124
E.2.3	<i>PhD Day</i> .....	125
<b>PUBLICATIONS 2009</b> .....	<b>127</b>	
<b>RESUMES DES PRINCIPALES PUBLICATIONS</b> .....	<b>135</b>	

---

## CONSEIL DE GESTION DU CEA

### ***Bureau***

Président :  
Patrick Hoffsummer, chargé de cours  
Service d'archéologie médiévale et de dendrochronologie  
Allée du 6 Août, bât. B5a  
Université de Liège, 4000 Liège  
Tél : +32-4-3665474  
Email : phoffsummer@ulg.ac.be

Directeur :  
David Strivay, chef de travaux  
Institut de Physique Nucléaire, Atomique et de Spectroscopie  
Allée du 6 Août, bât. B15  
Université de Liège, 4000 Liège  
Tél: +32-4-3663695  
Email : dstrivay@ulg.ac.be

Secrétaire :  
François Mathis, chargé de recherches F.R.S.-FNRS  
Institut de Physique Nucléaire, Atomique et de Spectroscopie  
Allée du 6 Août, bât. B15  
Université de Liège, 4000 Liège  
Tél : +32-4-3663681  
Email : Francois.Mathis@ulg.ac.be

### ***Membres du Conseil de Gestion :***

Roland Billen (ULg, Sciences), Hilde De Clercq (KIK-IRPA), Bernard Gilbert (ULg, Sciences), André Marchal (ULg, Sciences), Pierre Noiret (ULg, Philo et Lettres), Mathieu Piavaux (FUNDP, Philo et Lettres), Jacques Verly (ULg, Sciences appliquées).





---

## LISTE DU PERSONNEL SCIENTIFIQUE

### *Chercheurs permanents :*

Patrick Hoffsummer, président, chargé de cours au département des Sciences Historiques  
David Strivay, directeur, Chef de Travaux au département de Physique

### *Chercheurs:*

Helena Calvo del Castillo, géochimiste, post-doc P.A.I.  
Ariadna Cervera Xicotencatl, restauratrice, post-doc C.E.A.  
Renata Garcia Moreno, archéologue, collaboratrice scientifique  
François Mathis, Physico-chimiste, chargé de recherches F.R.S.- FNRS  
Gaspard Pagès, archéologue, post-doc ULg  
Hélène Salomon, archéologue, post-doc ULg

### *Doctorants :*

Gregoire Chêne, physicien, assistant Département Physique  
Sarah Cremer, archéologue, fonds extérieurs  
Catherine Defeyt, restauratrice-historienne de l'art, doctorante P.A.I.  
Thomas Dupuis, physicien, doctorant P.A.I.  
François-Philippe Hocquet, physicien, doctorant P.A.I.  
Christophe Maggi, archéologue, doctorant ULg  
Louise Samain, physicienne, aspirante F.R.S.- FNRS  
Muriel Van Ruymbeke, archéologue, doctorante C.E.A.  
Line Van Wersch, archéologue, doctorante ULg

### *Technicien :*

Saïd Rakkaa, électronicien, technicien P.A.I.



## LISTE DES MEMBRES DU CEA

ALLART Dominique	Université de Liège
AMORMINO Vanessa	Institut du Patrimoine Wallon
BARLET Jacques	Université de Liège
BILLEN Roland	Université de Liège
BIRON Isabelle	C2RMF (Paris)
BOUQUEGNEAU Jean-Marie	Université de Liège
BOSSIROY Dominique	ISSEP
CALVO DEL CASTILLO Helena	Université de Liège post doc PAI
CANNELLA Anne-Françoise	Institut du Patrimoine Wallon
CERVERA Ariadna	Université de Liège, CEA, Post-Doc
CLOOTS Rudy	Université de Liège
CORNESSE Jean-Claude	Université de Liège
CORNET Yves	Université de Liège
CREMER Sarah	Université de Liège, chercheuse sous contrat européen
CURRIE Christina	Institut Royal du Patrimoine Artistique
DEBIE Jacques	Région Wallonne, DGATLP, Division du patrimoine
DEFEYT Catherine	Université de Liège, CEA, Doctorante PAI
DE CLERCK Hilde	Institut Royal du Patrimoine Artistique
DE PAUW Edwin	Université de Liège
DENOËL Sophie	Journées du Patrimoine (IPW)
DEPREZ Nicolas	Université de Liège, doctorant PAI
D'HOEDT-CHARLIER Béatrix	Licenciée en histoire de l'art et archéologie
DILLMANN Philippe	IRAMAT CNRS (France)
DONNAY Jean-Paul	Université de Liège
DUCHESNE Jean-Patrick	Université de Liège
DUPUIS Thomas	Université de Liège, doctorant PAI
DUROST Sébastien	
EECKHOUT Jérôme	Université de Liège
FAGNART Laure	Université de Liège
FAGEL Nathalie	Université de Liège
FRAITURE Pascale	Institut Royal du Patrimoine Artistique
GALAND Alexandre	Musées Royaux des Beaux-Arts de Belgique
GARCIA MORENO Renata	Université de Liège
GARNIR Henri-Pierre	Université de Liège
GASPARD Jean-Pierre	Université de Liège
GEORGE Philippe	Trésor de la Cathédrale de Liège
GERRIENNE Philippe	Université de Liège
GILBERT Bernard	Université de Liège
GILLES Isabelle	Université de Liège, doctorante boursière ULg
GOB André	Université de Liège
HATERT Frederick	Université de Liège
HAYEZ Valérie	Vrij Universiteit Brussel
HABRAKEN Serge	Université de Liège
HOCQUET François-Philippe	Université de Liège, doctorant PAI
HOFFSUMMER Patrick	Université de Liège
HOUBRECHTS David	Université de Liège
HUMBLET Cécile	Université de Liège
KAIRIS Pierre-Yves	Institut Royal du Patrimoine Artistique
KUPPER Jean-Louis	Université de Liège
LABOURY Dimitri	Université de Liège
LAFFINEUR Robert	Université de Liège

---

LAMBERT Georges-Noël	CNRS, Laboratoire de Chrono-écologie de Besançon
LECLERCQ Pierre	Université de Liège
LECOCQ Isabelle	Institut Royal du Patrimoine Artistique
LENAERTS Cedric	Université de Liège
LETERME Kerstin	Rijks Universiteit Gent
MAC CORMICK Michael	Université de Harvard (Cambridge, Massachussets)
MARCHAL André	Université de Liège
MATHIS François	Université de Liège
MAYER Jannie	Médiathèque de l'architecture et du Patrimoine (Paris)
MOENS Luc	Rijks Universiteit Gent
NEVEN Sylvie	Université de Liège
NOIRET Pierre	Université de Liège
OGER Cécile	Université de Liège
OPSOMER Carmélia	Université de Liège
OTTE Marcel	Université de Liège
PAGÈS Gaspard	Université de Liège
PARISSET, Jean-Daniel	Médiathèque de l'architecture et du Patrimoine (Paris)
PIAUAUX Mathieu	FUNDP, Namur
RENOTTE Yvon	Université de Liège
SALOMON Hélène	Université de Liège
SAMAIN Louise	Université de Liège
SANYOVA Jana	Institut Royal du Patrimoine Artistique
SAPIN Christian	Directeur du Centre d'Etudes médiévales d'Auxerre
SERCK Myriam	Institut Royal du Patrimoine Artistique
SNAPS Frédéric	Université de Liège
SOSSON Jean-Pierre	Université catholique de Louvain
STREEL Maurice	Université de Liège
STRIVAY David	Université de Liège
VAN DEN BOSSCHE Benoît	Université de Liège
VANDENABEELE Peter	Rijks Universiteit Gent
VANDEN BEMDEN Yvette	Facultés Notre-Dame de la Paix à Namur
VAN RUYMBEKE Muriel	Université de Liège
VAN WERSCH Line	Université de Liège
VERLY Jacques	Université de Liège
VRIELYNCK Olivier	Ministère de la Région Wallonne Direction de l'Archéologie
WALTER Philippe	C2RMF-CNRS
WEBER Georges	Université de Liège

## **INTRODUCTION**



Le Centre Européen d'Archéométrie de l'Université de Liège (CEA), fondé en 2003, s'est spécialisé dans l'étude du patrimoine culturel mobilier et immobilier. Les thématiques de recherches abordent la question des matériaux et de leurs mises en œuvre en confrontant les données historiques et archéologiques aux résultats des analyses scientifiques.

Le lecteur verra que nos recherches s'articulent d'abord autour de trois groupes reprenant les grandes catégories des matériaux:

- la matière picturale (coordonné par H. Calvo del Castillo et D. Strivay) : étude de peintures murales et de chevalet, reconstitution de pigments, dégradations et transformations des couches picturales ;
- le bois (coordonné par P. Hoffsummer) : dendrochronologie, charpentes et toitures, dendroclimatologie ;
- la pierre et les arts du feu (coordonné par F. Mathis) : pierres précieuses et semi-précieuses, verres archéologiques, archéoméallurgie, céramique.

Un autre domaine, fondamental en archéométrie, est le développement de nouvelles méthodologies (coordonné par D. Strivay) : analyse par faisceau d'ions, analyse moléculaire, systèmes portables, archéomatique, imagerie, datation, archéozoologie.

Ces différents groupes ne sont évidemment pas fermés aux autres approches. En effet, la plupart des chercheurs se retrouvent dans plusieurs activités.

Près de quarante publications et communications découlent des travaux du CEA en 2009. Ces recherches sont présentées d'une manière uniforme sous la forme de petites contributions de trois pages. L'avancement des différents sujets est variable : travaux en phase initiale, en routine (services), en développement (nouvelles technologies) ou aboutis (livres, thèses défendues).

Ces rapports mettent en avant le caractère interdisciplinaire des recherches effectuées et l'importance des partenariats avec des institutions belges et étrangères. Notons par exemple les partenariats avec l'Institut du Patrimoine Wallon (IPW), l'Institut Royal du Patrimoine Artistique (IRPA) et le Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF). Afin de renforcer ces liens, Hilde De Clercq (IRPA) a intégré le Conseil de Gestion du CEA en 2009 tandis que Philippe Walter sera présenté comme candidat à l'assemblée générale 2010.

Les moyens financiers du CEA proviennent de différentes sources. Une part importante vient de l'Université de Liège, sous la forme de la nomination des chercheurs permanents, de chercheurs au niveau post-doctoral ou doctoral et de projets de recherches. Nous avons reçu aussi le soutien du Fonds National de la Recherche Scientifique via l'octroi de mandats d'Aspirant et de Chargé de Recherches, et la participation à un projet de recherches de l'Institut Interuniversitaire des Sciences Nucléaires.

Le CEA coordonne le Pôle d'Attraction Interuniversitaire (PAI) NACHO (*Non-destructive Analysis of Cultural Heritage Objects*) financé par la Politique Scientifique Fédérale qui regroupe des partenaires de notre institution, des universités de Gand et d'Anvers et du C2RMF. Ce programme permet d'amplifier les collaborations déjà existantes avec ces institutions au niveau de l'étude des couches picturales par des méthodes non destructives.

Le CEA a coordonné aussi un projet européen « *Les toits d'Europe II* » – *Mise en œuvre d'une méthodologie partagée pour l'étude, la conservation et la mise en valeur des toitures historiques* qui a été retenu par le programme Culture (2007- 2013) de la Commission européenne. Les co-organisateur sont l'Institut du Patrimoine wallon, le Centre d'Études médiévales d'Auxerre (France), l'Académie des Sciences tchèque, le Dipartimento Scienze e Tecnologia Ambientali Forestali de l'Université de Florence (Italie), le Centre de Recherche sur les Monuments Historiques (France).

Enfin, nous participons à un projet international en archéomatique sur le site de Calakmul (Mexique).

L'obtention de ces contrats de recherche montre que le CEA est devenu un acteur de première importance aux niveaux belge et européen en archéométrie. Notre centre s'est vu confier par le GMPCA (Groupement des Méthodes Pluridisciplinaires Contribuant à l'Archéologie) l'organisation de son colloque en Archéométrie. Celui-ci organisé tous les deux ans traditionnellement en France se déroulera à Liège du 11 au 15 avril 2011 (<http://www.archeometrie2011.ulg.ac.be>)

Les thèmes retenus pour le colloque seront :

- l'archéologie du bâti
- matière picturale, matière organique et pierre
- arts du feu : céramique, verre, métal
- archéomatique, analyse spatiale et prospection
- relation homme-environnement
- datation et chronologie

Un effort particulier est tourné vers l'enseignement, grâce aux moyens que l'université a mis à notre disposition. En effet, le CEA participe directement à la gestion et aux enseignements du Master en Histoire de l'art et archéologie, orientation archéométrie. Ce Master rencontre un réel succès auprès des étudiants. Grâce au soutien des autorités de l'Université, nous avons la chance de pouvoir accueillir des personnalités de renom qui font profiter nos étudiants de leur expérience en archéométrie. En 2009, Philippe Walter et Christian Sapin, directeurs de recherche au CNRS, ont accepté de continuer leurs enseignements dans le cadre de ce Master. Il est à noter qu'un grand nombre de cours est assuré par des chercheurs temporaires ou extérieurs à notre institution. C'est à la fois une force et une faiblesse. Une force dans le sens où les étudiants sont en contact étroits avec les spécialistes ; une faiblesse dans la mesure où cette formule s'appuie sur des situations professionnelles fragiles et temporaires.

Ajoutons, pour conclure, que le CEA participe aux efforts de diffusion des recherches et de promotion des enseignements. En effet, nous avons pris part à de nombreuses activités comme, par exemple, les séances de promotion des études de l'ULg, les journées Portes-Ouvertes, les Journées du Patrimoine et la Nuit des Chercheurs.

*Ce rapport a été patiemment élaboré par François Mathis qui a réuni et uniformisé les différentes contributions. Nous lui sommes très reconnaissant pour cet énorme travail.*



**A – MATIERE PICTURALE**



## A.1 ART PARIETAL ET PEINTURE MURALE

### A.1.1 L'économie des matières colorantes au début du Paléolithique supérieur : mise en place d'une étude technique pluridisciplinaire

*H. Salomon, D. Strivay, en collaboration avec P. Bodu, F. Bon, J. Jaubert et M. Julien.*

#### Introduction

Les matières colorantes exploitées durant la Préhistoire et composées principalement d'oxydes de fer et de manganèse, ont notamment attiré l'attention car elles sont intimement liées, à partir du Paléolithique supérieur, à la production d'art pariétal [1]. Leur capacité d'expression symbolique nous apparaît en effet, au premier abord, comme une évidence. Ces vestiges n'ont que récemment été envisagés comme des indices importants de la vie quotidienne des hommes du Paléolithique. Ce sont des vestiges fortement susceptibles de révéler les intentions artistiques qui se manifestent durant l'Aurignacien. Leur omniprésence constatée sur les gisements préhistoriques permet de les rattacher à de multiples usages qui restent à définir ou à préciser [2].

#### Projet de recherches

L'objet principal de cette recherche est de préciser ou de déterminer les activités artisanales et domestiques qui ont impliqué l'utilisation de ces matériaux. Pour cela, il convient dans un premier temps de discriminer les apports naturels des apports d'origine anthropique, puis, dans un second temps de reconstituer l'économie des ces matériaux à partir de la lecture et de la restitution des étapes de la chaîne opératoire.

C'est pourquoi nous projetons de caractériser les propriétés optiques, mécaniques et chimiques des matières colorantes constituées majoritairement d'hématite, de goethite ou de divers oxydes de manganèse. Nous établissons donc une étude expérimentale visant à caractériser ces propriétés et à les tester dans des activités artisanales supposées réalisables durant le Paléolithique supérieur au cours desquelles des peaux de chevreuil (Figure 1a) seront traitées avec ces différents matériaux et des adhésifs seront préparés en employant différentes charges composées de minerais de fer et de manganèse. Ce sera l'occasion de tester les hypothèses relatives aux phénomènes taphonomiques impliquant ces minerais.

Les expériences sont inspirées de la littérature [3-4], mais aussi de l'observation de résidus de matières colorantes attestés sur de nombreux vestiges tels que des outils en silex ou en matière osseuse (Figure 1b-c), des éléments de parure corporelle, sur des parois rocheuses ou encore sur des squelettes humains inhumés. L'étude et l'analyse des matières colorantes de gisements préhistoriques en cours de fouille et présentant des contextes économiques, culturels et géologiques différents permettra *in fine* de mettre en place une grille de lecture destinée à distinguer les résidus d'origine anthropique ou taphonomique. De plus, le rôle technique de ces matériaux pourra être établi grâce à cette approche croisée.

L'étude technique des matières colorantes sera entreprise dans différents contextes :

- la grotte ornée et sépulcrale de Cussac, Dordogne – étude en partenariat avec le laboratoire PACEA de l'Université Bordeaux 1 – dont les fréquentations remonteraient à environ 26 000 B.P [5]. Des résidus de poudre rouge sont associés aux restes humains. Des précipitations naturelles se rencontrent dans la grotte et des pigments rouges ont été utilisés par les préhistoriques pour quelques tracés digités. Cette étude sera l'occasion de se pencher sur les phénomènes taphonomiques complexes en grotte qui peuvent conduire à la formation de résidus ferrugineux ou manganeux.

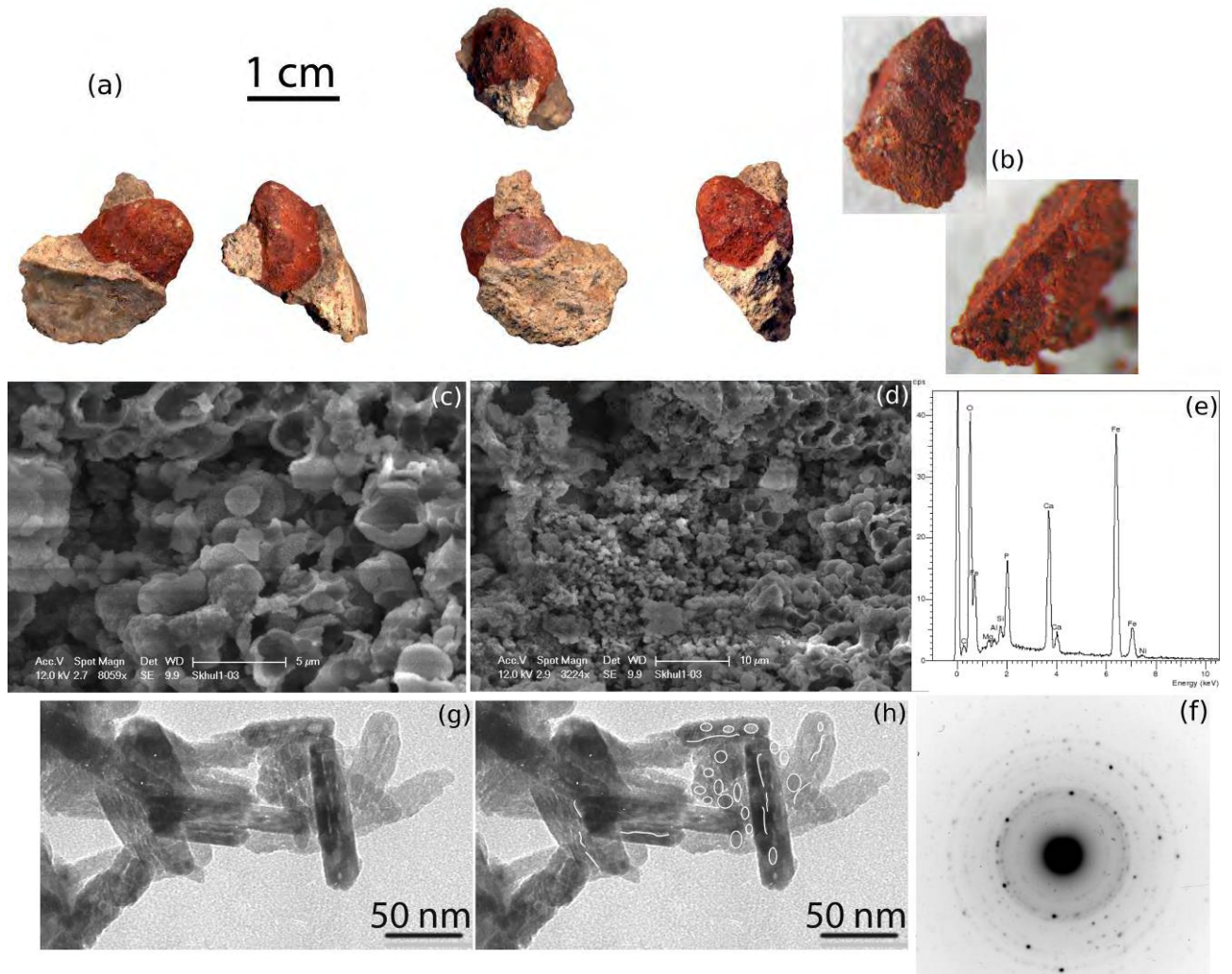
- le gisement de plein air moustérien d'Ormesson, dans l'Oise [6]– en partenariat avec le laboratoire ArScAn à Nanterre, France – dont l'étude vient tout juste d'être entreprise a été fossilisé par les loess. Les matières colorantes y sont abondantes et présentent des facettes striées. L'étude impliquera l'analyse des vestiges, l'étude de leur provenance, de leurs transformations, de leurs utilisations révélées par l'analyse des traces d'usure, et par la fouille elle-même en septembre 2010.

- le gisement de plein air Aurignacien de Régismont-le-Haut, dans l'Hérault – en partenariat avec le laboratoire TRACES de l'Université de Toulouse-le-Mirail – en cours de fouille permet d'entreprendre une étude complète des matières colorantes dans un contexte exceptionnellement bien

préservé par un recouvrement rapide du campement par des limons de débordement [7]. De nombreux outils en os et en silex, ainsi que des perles présentent des résidus de poudre rouge. Ce gisement présente un terrain d'investigation paradigmatique pour la mise en place de notre étude des résidus et des utilisations artisanales et domestiques des matières colorantes.



**Figure 1 :** (a) Séchage expérimental d'une peau de chevreuil avec de l'hématite. (b-c) Résidus de pâte riche en hématite sur deux pointes en ivoire de mammoth dans le Châtelperronien de la grotte du Renne (photo H. Salomon)



**Figure 2 :** Es-Skhal (a) Bloc pris dans le sédiment (Photos M. Vanhaeren et F. d'Errico). (b) Fragment et prélèvement. (c-e) MEB-EDS révélant une phosphorite riche en fer. (f-h) TEM-EDS de cristaux d'hématite résultant du chauffage d'une goéthite initiale (H. Salomon).

A ce jour, l'étude des matières colorantes de es-Skhal (100 000 B.P., Israël) a permis de définir une économie complexe et organisée. Les Hommes anatomiquement modernes qui habitèrent la grotte

ont exploité des matériaux rouges riches en hématite et en phosphorite (Figure 2a-e). Ils se sont approvisionnés en différents produits jaunes riches en goethite, provenant de formations géologiques proches de la grotte, situées dans un rayon de 5-10 km autour de la grotte, et de formations de phosphorites ferruginisées situées à au moins 70 km au sud à vol d'oiseau. Après quoi, ces matières premières jaunes ont été chauffées de telle sorte qu'elles ont acquis une teinte rouge prononcée (Figure 2f-h).

En conclusion, les matières colorantes polluent tous les gisements préhistoriques et adhèrent aisément au matériel archéologique après l'abandon sur le site. Mais de nombreux vestiges sont les témoins de stratégies d'approvisionnement complexes et coûteuses en effort et aboutissent irrémédiablement à l'utilisation de matières colorantes rouges dans la plupart des cas, et, plus minoritairement de produits manganéux. L'obtention de matière colorante rouge par chauffage est attestée à partir de 100 000 B.P. dans l'état actuel des connaissances. Il ne reste donc plus qu'à se concentrer sur les utilisations possibles et effectives de ces matériaux lorsqu'ils n'ont pas été exclusivement utilisés en tant que pigment.

### Remerciements

Ce travail a été rendu possible grâce au soutien de l'Université de Liège (bourse post-doc in) et de la Politique Scientifique Fédérale (P.A.I. P6/16 NACHO).

### Références :

- [1] H. Delporte, *Les Aurignaciens, premiers hommes modernes*, ed. La maison des roches, Paris (1998).
- [2] H. Salomon, *Les matières colorantes au début du Paléolithique supérieur : sources, transformations et fonctions*, Thèse, Université Bordeaux 1, (2009).
- [3] F. Audouin et H. Plisson, *Cahiers du Centre de Recherches Préhistoriques*, (1982).
- [4] Lyn Wadely, *Journal of Human Evolution*, **49**, 587-601 (2005).
- [5] N. Aujoulat *et al.*, *Paléo*, **13**, 9-18 (2001).
- [6] P. Bodu *et al.*, *Ormesson (Seine-et-Marne), rapport de fouille programmée* (2009).
- [7] F. Bon *et al.*, *Régismont-le-Haut (Poilhes, Hérault). Campagne de fouilles d'un habitat de plein air aurignacien. Rapport intermédiaire* (2009).

### **A.1.2 Use of XRF and colorimetry techniques for the characterization of several Prehistoric Post-Paleolithic rock paintings: El Cubular, Sejos and Peña Tú (Cantabria, Spain)**

*F. P. Hocquet, A. Cervera Xicotencatl, H. Calvo del Castillo, D. Strivay in collaboration with G. Van der Snickt (U. Antwerpen), T. Calderón García (Universidad Autónoma de Madrid), L. Teira Mayolini (IIIPC- Universidad de Cantabria), P. Arias Cabal (IIIPC- Universidad de Cantabria)*

### Introduction

The lack of non-destructive scientific analysis of several Prehistoric rock-art paintings in the North of Spain and the will of acquiring outdoor analytical experience in the Cultural Heritage field at the CEA, has collided in a conjoint project involving several universities and public institutions: Universidad Autónoma de Madrid, Universidad de Cantabria (Instituto Internacional de Investigaciones Prehistóricas de Cantabria), Sección de Arqueología – Consejería de Cultura, Turismo y Deporte del Gob. de Cantabria, Universiteit Antwerpen and Université de Liège (Centre Européen d'Archéométrie).

According to what was proposed last year, certain schematic Post-Palaeolithic rock-paintings and/or engravings were chosen in the province of Cantabria in order to perform colorimetry and X-Ray Fluorescence. Due to logistical constraints in terms of difficulty to physically place the ULg-CEA's X-Ray Fluorescence system on location, the Antwerpen Universiteit team was called upon with their hand-held XRF equipment. First measurements with this instrument would determine whether or

not to build some ulterior scaffolds in order to attempt an XRF/colorimetry mapping of the works of art with the ULg-CEA's apparatus.

The sites chosen were the following:

- El Cubular: site in the Municipio de Valderredible in the province of Cantabria (Spain), it is a rock-shield decorated in red and black and depicting schematic anthropomorphic shapes along different rock panels. Paintings correspond to the Bronze Age according to their style. The objective of this study was to determine what pigments were employed to create these images and if there is any difference between the various panels.
- Sejos: the Post-Palaeolithic megalithic ensemble of the Collado de Sejos (Cantabria) consists of several steles, one of them presenting an engraver resembling an "idol" similar to that of Peña Tú. Contrary to the Peña Tú "idol", the engraved stele of Sejos does not seem to have any pigments applied to it. The aim of the study here is to check whether it is possible to retrace any rests of pigments.
- Peña Tú: Peña Tu constitutes one of the most relevant examples of Schematic Post-Palaeolithic rock art in Europe. Placed on a rock shield in the Sierra Plana de la Borbolla (Asturias) and belonging to the Bronze Age, it represents an engraved-red coloured "idol" with some weapon and other small incised-coloured figures (some of which attributed to different periods).

### Measurement & equipment

Measurements took place between the 10<sup>th</sup> and 11<sup>th</sup> of July, 2009. A commercial XRF equipment (TRACeR III-V from Bruker) belonging to the Universiteit Antwerpen was used. The TRACeR contains a rhodium X-ray tube allowing acceleration up to 40kV. The area of analysis with this equipment is c.a. 1cm, and its Peltier-cooled SiPIN detector provides information on the presence of elements of atomic weight higher than sodium. The AXIL software was employed for the analysis of the spectra obtained.

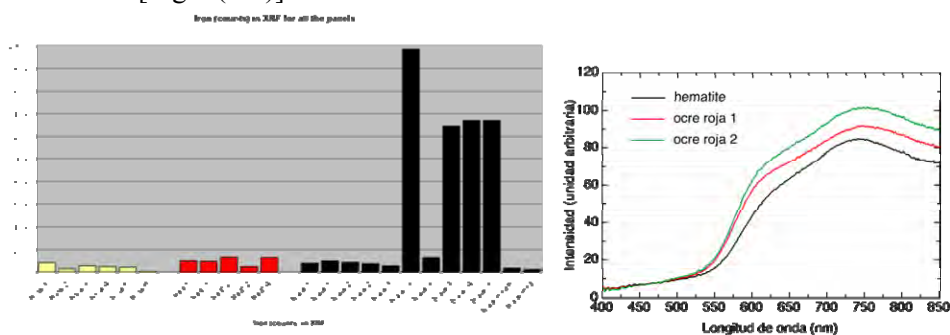
The colorimetry measurements were carried out with the ULg-CEA's equipment.

### Results

- El Cubular: a total of 22 measurements were made with XRF (six on the rock in non-decorated places and the rest on the black and red pigments). Ten points were done with colorimetry.

Black pigments did not yield a composition different from the rock for the prehistoric designs. Black pigments employed in the period would be black oxides from iron ( $\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), manganese ( $\text{MnO}_2$ ) and carbon-based black. Since no distinction could be made between the iron or manganese content of the rock and the iron content of the painting with XRF, the black pigments of El Cubular may be carbon-based.

As for the red pigments, being typically ochre or haematite in this period (and all of them with high iron tenor), some differences could be seen in terms of the concentration of this element when compared to the rock. [Fig.1 (left)]



**Figure 1** : Left : Intensity of Iron peak in EDXRF spectra, comparison between rock (in yellow), red painting material (in red) and black material (in black). High iron concentration point revealed themselves to be split drops from the cut-out of the metallic cell (closing the site) splashed over painting. Right : visible reflectance spectra from two analysis points showing red oxides compared to visible reflectance spectrum of haematite.

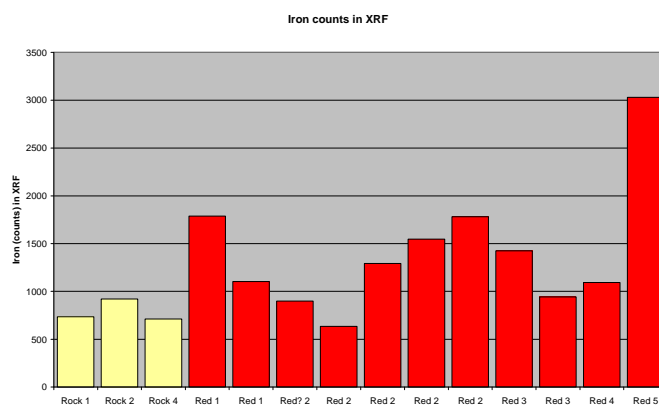
Visible reflectance spectroscopy showed that red pigments had in general the same diffuse reflectance spectra than our standard of haematite [Fig.1 (right)]. Thus we can conclude that they are iron oxides.



Aside from the measurements made on the painting, we noticed some traces of some black material spread around it. These shapeless “stains” did not form any pattern and the black had a metallic brilliance. When analysed with XRF, they yielded the highest measured content of iron. Since the paintings are shielded from the public by a metallic cell, we believe that the on-site cutting and assembling of the bars to the rock caused some iron to splash over the painting. Thus, certain dark marks should not be considered part of the prehistoric work of art.

- Sejos: only six points were measured with XRF including engraved and non-engraved areas. No difference could be made between engraver and rock. Thus, no trace of pigment could be found.

- Peña Tú: fourteen XRF measurements and 9 colorimetric ones were made throughout the whole engraved painting comprising the idol and the weapon as well as the adjacent drawings. It must be pointed out here that we were informed on the spot that someone had underlined the engravers with red brick sometime during the past years. In most of the cases, the red pigments showed higher concentration of iron than the rock. [Fig.2]. We cannot differentiate however the places where vandalism took place. We do not believe that XRF mapping would yield better results and thus discourage the following steps of the project which would include for instance building a scaffold and bringing in more complex equipment. We must also take into account the dimensions of the rock-shield as for the time it would take to perform such measurements.



**Figure 2 :** Intensity of Iron peak in EDXRF spectra, comparison between rock (in yellow), red painting material (in red) coming from different panels of the painting.



**Figure 3 :** Schematic drawing of the painting from Peña Tú (left). Outdoor site of Peña Tú (right)

## Conclusion

Reconnoitring campaigns such as the one performed last year are necessary for the well functioning of any on-site mission. Moreover, a first preliminary visit –such as the one that we report in this paper- should always be scheduled in order to value the possibilities of success of the mission with the simplest most-portable equipment before displaying any more complicated systems.

All in all, this first outdoor test is considered a success from the point of view of its development, though not so much for the results. The analysis of Sejos, constituted a challenge that we could not meet and it is because of this that we should always visit the locations before performing any type of measurements (Sejos was the only place we did not visit). Nevertheless, we were capable of appointing the presence of elements that did not belong to one of the paintings, determine the presence of iron oxides and signal the possible presence of carbon-based blacks (this last one by default) at El

Cubular. As for Peña Tú [Fig. 3], the high amounts of iron in the rock plus the re-painted areas did not allow to draw many conclusions.

#### Acknowledgements

This work was supported by the Belgian Science Policy (P.A.I. P6/16 NACHO).



## A.2 TECHNOLOGIE DE FABRICATION ET ALTERATION

### A.2.1 L'utilisation des colorants mésoaméricains sur supports de chaux, gypse et papier européen (coton) : résultats préliminaires.

A. Cervera, R. García Moreno, F.P. Hocquet, H. Calvo del Castillo, D. Strivay en collaboration avec B. Gilbert (ULg-CEA), J. Sanyova (IRPA) et J. Vázquez (ENCRyM-INAH)

#### Introduction

Comme nous l'avons souligné dans le rapport annuel 2008, le projet : *Colorants naturels dans la peinture mésoaméricaine, une approche expérimentale* est fondé sur la méconnaissance de l'utilisation des matériaux picturaux d'origine organique utilisés en Méso-Amérique durant l'époque précolombienne.

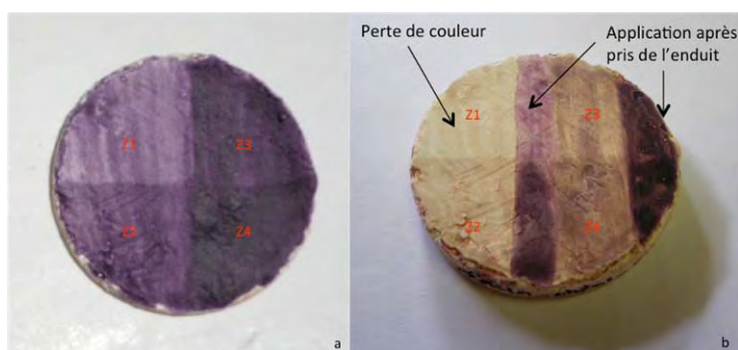
Plusieurs colorants et liants méso-américains ont été sélectionnés pour les différentes préparations des substances picturales et leur application sur des supports apparentés aux techniques anciennes. Le choix de ces matériaux provient des recherches effectuées dans les sources du XVI<sup>e</sup> siècle, les résultats et les réflexions élaborés à partir des analyses scientifiques [1].

Premièrement, huit colorants avaient été sélectionnés pour faire des échantillons. Pour simuler les techniques de peinture murale, nous avons décidé d'utiliser de la chaux et du gypse comme support pictural, tandis que le papier européen a été utilisé pour l'élaboration de références dans le cadre de l'analyse de manuscrits ou codex du XVI<sup>e</sup> siècle. Comme véhicule ou liant (selon l'utilisation) nous avons choisi deux gommes et une protéine animal<sup>1</sup>.

Pendant l'année 2008 et au début de l'année 2009, nous avons réalisé toute une série de prototypes qui nous ont procuré 72 échantillons sur lesquels nous avons testé le comportement de la matière picturale lors de son utilisation et la possibilité d'une méthodologie globale à suivre pour toutes les préparations de couleur. L'analyse a montré que chaque colorant réagit de manière particulière lors de sa mise en œuvre. Pour cette raison, nous avons décidé de travailler, pour le moment, sur de nouveaux échantillons en ne tenant compte que d'une seule méthode de préparation (au lieu de quatre) et cinq colorants (au lieu de huit) : *Bixa orellana* (Achiote), *Cuscuta americana* (*Zacatlaxcalli*), *Dactylopus coccus* (Grana - cochenille), *Justicia spicigera* (Muitle) y *Tagetes lucida* (Pericón) en gardant les différents supports et les liants déjà mentionnés. Ensuite, nous présenterons ici une partie de ces résultats.

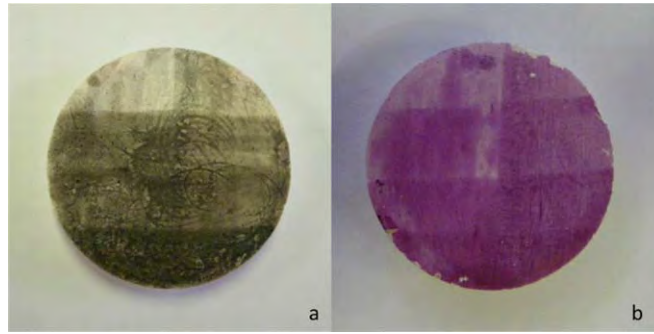
#### Recherche

Pour les premiers échantillons, nous n'avons appliqué qu'une seule couche de couleur sur les tablettes de chaux encore humide afin de reproduire la technique de la fresque. Ceci nous a permis d'obtenir des couleurs brillantes [Figure 1a]. En revanche une fois que les enduits prenaient, la teinte des couleurs devenait très claire [Figure 1b] et parfois même, disparaissait. En tenant compte de cela, nous avons réalisé de nouveaux échantillons. De plus, chaque tablette a été divisée en quatre parties correspondant chacune à un certain nombre de couches de colorant (quatre au total, de Z1 à Z4).



**Figure 1 :** *Dactylopus coccus* (Grana – cochenille). Tablette de chaux. (a) Jour de l'application à la fresque. (b) Détail de la perte de couleur.

<sup>1</sup> Gommes: Prunus sp et opuntia sp. et colle de peau comme protéine.



**Figure 2 :** *Dactylopus coccus* (Grana – cochenille). Gypse. (a) Application avec le gypse humide. (b) Application avec le gypse pris et avec un véhicule dense.

Malgré cela, nous nous sommes aperçu que dans certains cas, les différentes couches de couleur ne sont pas assez épaisses pour parler d'une couche picturale [Figure 1].

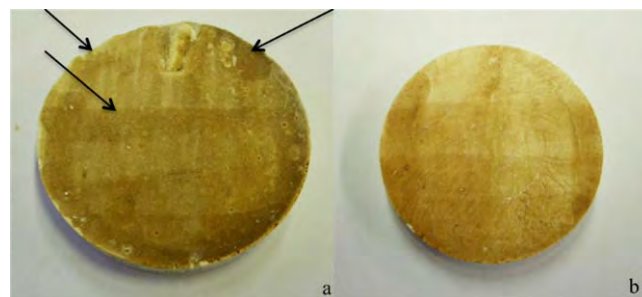
Certains auteurs parlent de la possibilité de l'utilisation d'une technique à sec ou détrempe sur fresques [2-6]. Donc, nous avons décidé d'ajouter une couche supplémentaire, et avec de nombreux échantillons, cela a bien fonctionné. [Figure 1b]

D'un autre côté, la mise en œuvre des colorants est liée au support : le gypse doit avoir complètement pris, car dans le cas contraire, son pH peut altérer le résultat [Figure 2]. De la même manière, son caractère hygroscopique ne permet pas une application homogène des colorants et leur application requière une couche préparatoire qui limite la pénétration ou bien l'utilisation d'un liant très dense [Figure 3].

Les observations faites sous microscope optique montrent qu'il y a un changement important selon le nombre de couches appliquées. Avec une seule couche, nous pouvons observer plusieurs particules de matière colorante non dissoutes et qui disparaissent avec l'augmentation de l'épaisseur.

A l'aide la spectroscopie UV-Visible nous avons analysé les premiers échantillons réalisés. Malheureusement, la perte de couleur et les changements nécessaires dans l'élaboration des tablettes n'ont pas permis des mesures objectives et fiables pour la création d'une base de données de référence qui pourrait être utilisée pour l'analyse d'œuvres mésoaméricaines. Actuellement, nous sommes en train d'effectuer de nouvelles analyses par spectroscopie UV-Visible, et Proche-Infrarouge (NIR) sur les nouveaux échantillons afin de collecter des spectres de référence et en même temps, les mesures CIELAB de la couleur.

En outre, nous avons analysé, en spectroscopie Raman, les différentes matières premières (plantes) et dans certains cas des colorants préparés sur lames de verre et plaques métalliques : nous avons ainsi pu caractériser la *Bixa orellana* et de la *Cuscuta Americana*. Actuellement, une deuxième caractérisation sur les liants en utilisant le support de papier est à réaliser. Ce projet est en cours avec la collaboration du Prof. B. Gilbert.



**Figure 3:** *Cuscuta Americana* (Zacatlaxcalli). Gypse. (a)Tablette sans la couche préparatoire. (b)Tablette avec couche préparatoire et application avec un véhicule très dense.

Pour caractériser les liants, nous avons testé la possibilité d'employer la technique IBIL, disponible au centre [7], comme outil d'analyse. Pour cela, nous avons utilisé les tablettes de chaux avec comme liants deux gommes, *Prunus sp.* et *Opuntia sp.*, et la colle de peau. Un faisceau de protons de 3 MeV a été utilisé avec une intensité variable de 1 nA jusqu'à 10 nA. Cette augmentation

se justifie par le fait que nous avons eu une luminescence parfaitement détectable à l'écran mais pas assez pour l'enregistrer. En arrivant à 10nA, nous avons entraîné la formation de petites tâches sur les échantillons. Pour les échantillons analogues, ce n'est pas important mais dans le cadre d'analyses d'objets du patrimoine culturel, cela est à éviter. Nous pouvons à présent conclure qu'avec le dispositif actuel de l'IBIL du CEA, il n'est pas possible de détecter ces matériaux organiques en faibles quantités. La caractérisation de ces liants, avec une préparation des échantillons impliquant des concentrations plus importantes, reste envisageable.

Des analyses par chromatographie en phase liquide ont été réalisées à l'IRPA avec la collaboration de Dr. J. Sanyova. Nous avons décidé de commencer par les échantillons naturels et avec chaque colorant, nous avons testé différents solvants et proportions qui pouvaient donner les meilleurs résultats : le traitement des données est toujours en cours actuellement.

### Considérations

Le fait de travailler avec des matériaux peu connus et sans recette précise implique que l'élaboration expérimentale des échantillons soit longue. Leur préparation demande beaucoup d'essai et d'adaptation puisqu'il n'est pas possible de prévoir le comportement de ces matériaux avant leur utilisation.

Bien que certains échantillons soient à écarter, ils peuvent néanmoins être repris par la suite pour mieux comprendre les procédés de détérioration. Ces différents essais suscitent une meilleure compréhension des méthodes de mise en œuvre et une meilleure interprétation des échantillons archéologiques.

Malgré cela, nous avons une série d'éprouvettes, échantillons et tablettes à partir desquelles nous pouvons essayer de caractériser les matières colorantes et leur mode de préparation. De plus, nous pouvons utiliser les spectres comme références pour la création d'une base de donnée.

### Remerciements

Ce travail a été rendu possible grâce au soutien de la Politique Scientifique Fédérale (P.A.I. P6/16 NACHO).

### Références :

- [1] A. Cervera Xicotencatl, R. García Moreno, D. Strivay *et al.*, Rapport annuel CEA (2008)
- [2] R. García Moreno, Thèse de doctorat, Université Panthéon-Sorbonne, Paris (2005)
- [3] F. Mateos, *Toniná, la pintura mural y los relieves*, INAH (Col. Científica), México (1994)
- [4] Vázquez, J., y R. Velázquez, "Caracterización de materiales constitutivos de relieves en estucos, morteros y pintura mural de la zona arqueológica de Palenque, Chiapas" "Análisis químico de materiales encontrados en excavación, dos casos: porta-incensarios tipo Palenque y cinabrio usado en prácticas funerarias" y en *Eighth Palenque Round Table, 1993 Pre-Columbian Art Research Institute, San Francisco* (1996)
- [5] D. Magalon, R. Newman, L. Baños *et al.*, "Los pintores de Bonampak" en *Eighth Palenque Round Table, 1993 Pre-Columbian Art Research Institute, San Francisco* (1996)
- [6] X. Vázquez, M. Villegas *et al.*; <http://mesoweb.com/pari/publications/RT10/Secuencia.pdf>
- [7] H. Calvo del Castillo, F. Mathis, G. Chêne *et al.*, Rapport annuel CEA (2008)

## **A.2.2 Analyse par spectroscopie Mössbauer et par spectroscopie d'absorption X du bleu de Prusse**

*L. Samain, M. T. Sougrati, F. Grandjean, G. J. Long, F. Hatert, D. Strivay en collaboration avec G. Silversmit (XMI group, Université de Gand)*

### Introduction

C'est en 1704 que le bleu de Prusse fut synthétisé pour la première fois à Berlin. Ce pigment conquiert rapidement les artistes car il était bon marché et avait un grand pouvoir colorant. Il fut utilisé jusqu'en 1970, où il fut supplanté par les bleus de phthalocyanines, plus performants. Malgré cette

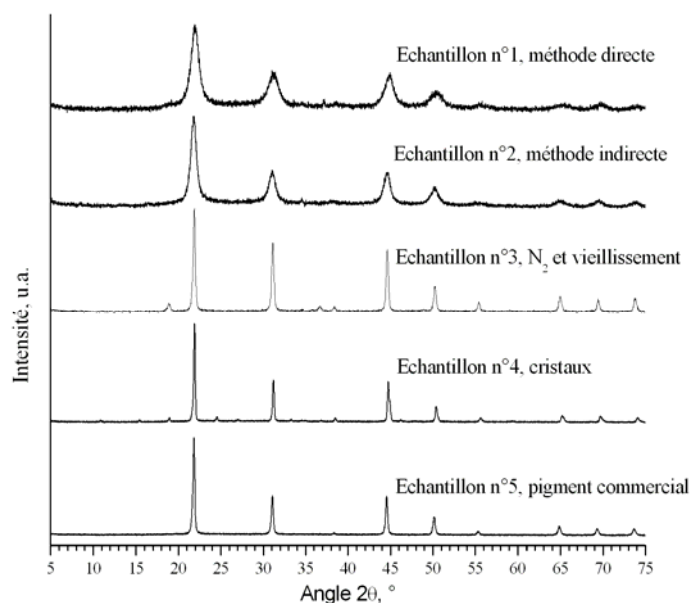
popularité, la permanence du bleu de Prusse fut contestée dès le 18<sup>e</sup> siècle. En effet, il a tendance à se décolorer à la lumière mais peut recouvrer sa teinte initiale dans l'obscurité. La présence d'impuretés introduites durant la préparation semble favoriser la dégradation du pigment. De même, le mélange de bleu de Prusse avec un pigment blanc tend à accélérer la décoloration, d'autant plus que la proportion de pigment blanc est importante [1].

En vue d'étudier les mécanismes de dégradation du bleu de Prusse, il convient d'abord d'analyser le pigment non vieilli et d'identifier les paramètres physiques et chimiques qui varient selon la méthode de préparation mise en œuvre, puisque le procédé de fabrication du bleu de Prusse semble influencer sa permanence. Nous rapportons ici la caractérisation de bleus de Prusse commerciaux et synthétisés en laboratoire selon différentes méthodes de préparation modernes.

### Méthodes modernes de préparation du bleu de Prusse

Nous avons synthétisé le bleu de Prusse selon les méthodes directes et indirectes, décrites en détail dans le rapport annuel du CEA de l'année précédente [2]. De plus, nous avons reproduit la méthode de synthèse mise au point par Buser et Ludi [3] en 1977 pour déterminer la structure cristalline du bleu de Prusse. Celle-ci est basée sur une lente oxydation du blanc de Berlin par diffusion de vapeur d'eau en milieu acide concentré et permet d'obtenir des cristaux micrométriques de bleu de Prusse. Conformément aux procédés repris dans les brevets industriels [4], nous avons également synthétisé le bleu de Prusse sous atmosphère inerte, en incluant une étape de vieillissement de 2h, à température d'ébullition de la solution. Afin de ne pas surcharger les graphes présentés à la sous-section suivante, nous avons sélectionné pour chaque type de synthèse, un échantillon représentatif numéroté comme suit :

- Echantillon n°1 : synthèse directe ;
- Echantillon n°2 : synthèse indirecte ;
- Echantillon n°3 : synthèse indirecte sous atmosphère inerte, avec étape de vieillissement ;
- Echantillon n°4 : cristaux de bleu de Prusse (méthode de Buser et Ludi) ;
- Echantillon n°5 : échantillon commercial.



**Figure 1 :** Diffractogrammes de 5 échantillons de bleu de Prusse (radiation  $K_{\alpha}$  du Fe K,  $\lambda = 0,19373$  nm).

### Caractérisation et résultats

Les échantillons en poudre ont été analysés par diffraction de rayons X. Tous sont caractérisés par une structure cubique à faces centrées, excepté l'échantillon n°4 pour lequel des réflexions primitives sont observées (Figure 1). L'échantillon n°4 possède donc une structure cubique simple qui résulte de la distribution non aléatoire des molécules d'eau, entraînant une perte de symétrie.

Les échantillons sont plus ou moins bien cristallisés. La formule de Scherrer permet d'évaluer qualitativement la taille des cristallites en mesurant l'élargissement des pics de diffraction [4]. Ainsi, l'échantillon n°1 est caractérisé par des cristallites dont la taille avoisine les 10 nm, tandis que les échantillons n°3 et n°5 sont constitués de cristallites d'environ 50 à 70 nm. Dans la méthode directe, le bleu de Prusse précipite immédiatement alors que les méthodes décrites dans les brevets comprennent toujours une étape de vieillissement, qui induirait une augmentation de la taille des cristallites.

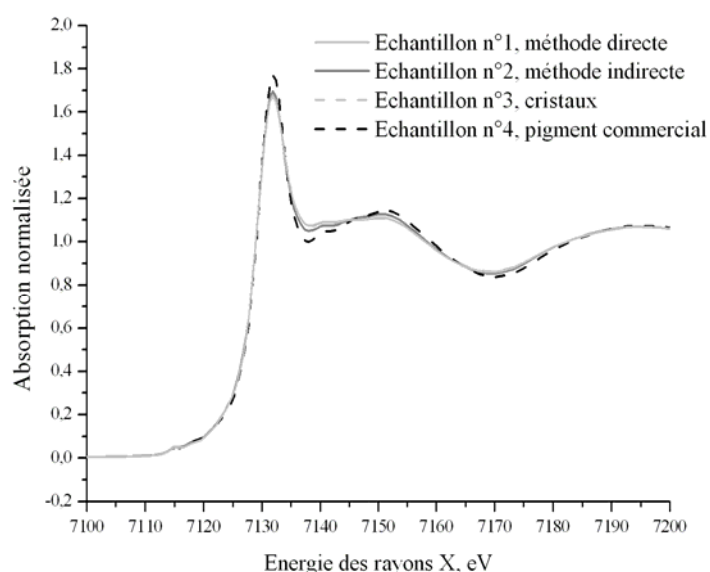
La couleur intense du bleu de Prusse résulte de l'interaction électronique entre les deux degrés d'oxydation du fer induit par l'absorption de la lumière visible autour de 680 nm [5]. Afin d'étudier la configuration Fe(II)-CN-Fe(III), nous avons eu recours à la spectroscopie Mössbauer et à la spectroscopie d'absorption X.

En spectroscopie Mössbauer, l'écartement quadripolaire du Fe(III) varie sensiblement selon les types de synthèses (Table 1). Les échantillons commerciaux ou synthétisés selon les méthodes brevetées ne présentent quasiment pas d'écartement quadripolaire. Par contre, celui-ci est très élevé pour l'échantillon n°4, où les molécules d'eau ne sont pas distribuées aléatoirement. Le rapport Fe(II)/Fe(III), déterminé mesurant l'aire des pics d'absorption, est légèrement supérieur à la valeur théorique attendue (1.00 pour le bleu de Prusse soluble  $M^I Fe^{III} [Fe^{II} (CN)_6]_y \cdot y H_2O$  où  $M=K, NH_4$  ou  $Na$  et où  $y=1-5$ ; 1.33 pour le bleu de Prusse insoluble  $Fe^{III}_4 [Fe^{II} (CN)_6]_3 \cdot x H_2O$  où  $x=14-16$ ).

**Tableau 1** : Ecartement quadripolaire du Fe(III) et rapport Fe(II)/Fe(III) déterminés à partir des spectres Mössbauer des différents échantillons de bleu de Prusse. Le rapport Fe(II)/Fe(III) issu des mesures est à comparer avec les valeurs attendues d'après le type de bleu de Prusse (soluble ou insoluble).

N° d'échantillon	1	2	3	4	5
Ecartement quadripolaire, mm/s	0,58	0,28	0,012	0,62	0,036
Rapport Fe(II)/Fe(III)	1,37	1,22	1,06	1,44	1,16
Rapport attendu Fe(II)/Fe(III)	1,33	1,00	1,00	1,33	1,00

Enfin, les échantillons ont été analysés par spectroscopie d'absorption X au seuil K du Fe. Les mesures ont été effectuées sur la ligne BM 26 DUBBLE, à l'ESRF (Grenoble). Au moment des analyses (juin 2009), nous ne disposons pas de l'échantillon n°3. La figure 2 résume les résultats obtenus sur les poudres en mode transmission.



**Figure 2** : Spectres d'absorption X près du seuil K du Fe (XANES). Mesures en mode transmission.

Bien que l'allure générale des spectres XANES soit relativement similaire pour les 4 échantillons de bleu de Prusse, de légères variations de l'absorption normalisée sont observées (autour de 7130 eV et 7140 eV notamment). Celles-ci pourraient s'expliquer par la présence d'un composé de Fe(III) dans les bleus de Prusse synthétisés au laboratoire. Cette hypothèse doit encore être vérifiée.

### Conclusion

La caractérisation de différents bleus de Prusse, commerciaux ou synthétisés en laboratoire, a mis en évidence des variations significatives au niveau de la taille des cristallites et de l'environnement local du Fe selon la méthode de préparation. L'influence de ces paramètres sur la stabilité du bleu de Prusse en milieu pictural sera investiguée prochainement.

### Remerciements

Ce travail a été rendu possible grâce au soutien du F.N.R.S. et de la Politique Scientifique Fédérale (P.A.I. P6/16 NACHO).

### Références :

- [1] J. Kirby et D. Saunder, *The National Gallery Technical Bulletin* **25**, 73 (2004).
- [2] L. Samain et D. Strivay, en collaboration avec F. Grandjean, F. Hatert, R. Pirard, M. T. Sougrati, Gary J. Long et Ph. Walter, Rapport annuel CEA, (2008).
- [3] H.J. Buser, D. Schwarzenbach, W. Peter and A. Ludi, *Inorg. Chem.* **16**, 2704 (1977).
- [4] R. Guinebretière, *Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins*, Lavoisier (2006).
- [5] M. B. Robin and P. Day, *Adv. Inorg. Radiochem.* **10**, 247 (1967).

## **A.2.3 Vieillessement des pigments modernes de bleu de Prusse : étude préliminaire**

*L. Samain, D. Strivay en collaboration avec J. Sanyova (Institut Royal du Patrimoine Artistique)*

### Introduction

Peu après son apparition sur le marché des pigments au 18<sup>e</sup> siècle, le bleu de Prusse a fait l'objet de vives critiques quant à sa permanence. Tantôt considéré comme un pigment stable, tantôt décrié par les artistes pour son comportement changeant à la lumière, le bleu de Prusse pose toujours question après près de trois siècles d'utilisation. Le bleu de Prusse a tendance à se dégrader à la lumière mais peut retrouver en partie sa couleur initiale une fois placé dans l'obscurité. La présence d'impuretés fut rapidement reconnue comme un facteur contribuant à la décoloration du bleu de Prusse. De même, le mélange avec un pigment blanc, quelle que soit la nature de ce dernier, accélère la dégradation de la couche picturale [1].

Afin de clarifier ces dires et de mieux comprendre les mécanismes de dégradation sous-jacents, nous avons eu recours au vieillissement accéléré afin d'induire des décolorations dans une série d'échantillons de bleus de Prusse modernes.

### Préparation des échantillons

Nous avons synthétisé le bleu de Prusse selon différentes méthodes modernes. Après une caractérisation extensive des pigments [2], nous en avons sélectionné un nombre réduit et représentatif des différents types de bleus de Prusse pour les soumettre au vieillissement accéléré.

La solidité à la lumière d'un pigment peut être étudiée pour le pigment seul ou pour celui-ci en milieu pictural, où les interactions avec le liant et (éventuellement) un autre pigment en mélange sont prises en compte. Nous avons ainsi préparé quatre types d'échantillons :

- des poudres filtrées et fixées sur le filtre par un mélange d'acétates d'éthyl et d'amyl, selon la méthode présentée par Jana Sanyova pour le vieillissement de poudres [3];
- des échantillons d'aquarelle où le bleu de Prusse, mouillé à la gomme arabique, est peint en différentes concentrations sur du papier aquarelle ;
- des échantillons à l'huile où le bleu de Prusse mélangé à l'huile de lin cuite est appliqué sur de la toile de lin enduite ;



- des échantillons au paraloid B72, solvant utilisé par les restaurateurs, sur de la toile de lin enduite.

Les échantillons à l'huile et au paraloid B72 sont mélangés en proportion variable avec différents pigments blancs d'usage courant en peinture à l'huile (blanc de plomb, blanc de titane, blanc de zinc). Le blanc de plomb n'étant plus utilisé de nos jours, il aurait été incongru de le préparer avec du paraloid B72. La moitié de ces échantillons est recouvert de carton noir et d'aluminium afin de servir de référence après le vieillissement. Afin de quantifier le vieillissement, nous utilisons une échelle de bleus dont la solidité à la lumière est parfaitement connue. Dans l'industrie des pigments d'art, cette échelle sert à établir le degré de permanence d'un pigment [4].

### Dispositif

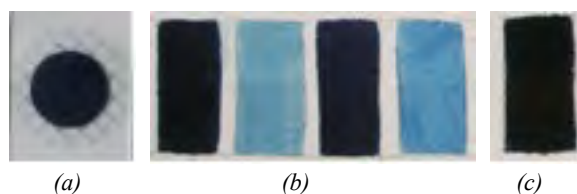
L'enceinte de vieillissement accéléré SUNTEST CPS+ que nous utilisons pour cette étude se trouve à l'Institut Royal du Patrimoine Artistique (IRPA, Bruxelles). Le dispositif est équipé d'une lampe à arc Xénon dont le spectre d'émission est très similaire au spectre solaire. Un filtre spécifique permet de simuler la lumière intérieure en coupant les ultra-violets en dessous de 290 nm. Enfin, un système de ventilation permet de refroidir la chambre, où la température est contrôlée par un panneau noir standard. L'éclairement lumineux au niveau des échantillons est d'environ 120 000 lux. A titre comparatif, l'éclairement extérieur en plein soleil oscille entre 50 000 et 100 000 lux. A intervalles réguliers, la couleur des échantillons est mesurée à l'aide d'un colorimètre afin d'en suivre l'évolution au cours du vieillissement accéléré. A partir des coordonnées colorimétriques  $L^*a^*b^*$ , l'écart  $\Delta E$  par rapport aux coordonnées initiales se calcule d'après la formule suivante :

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} \quad (1)$$

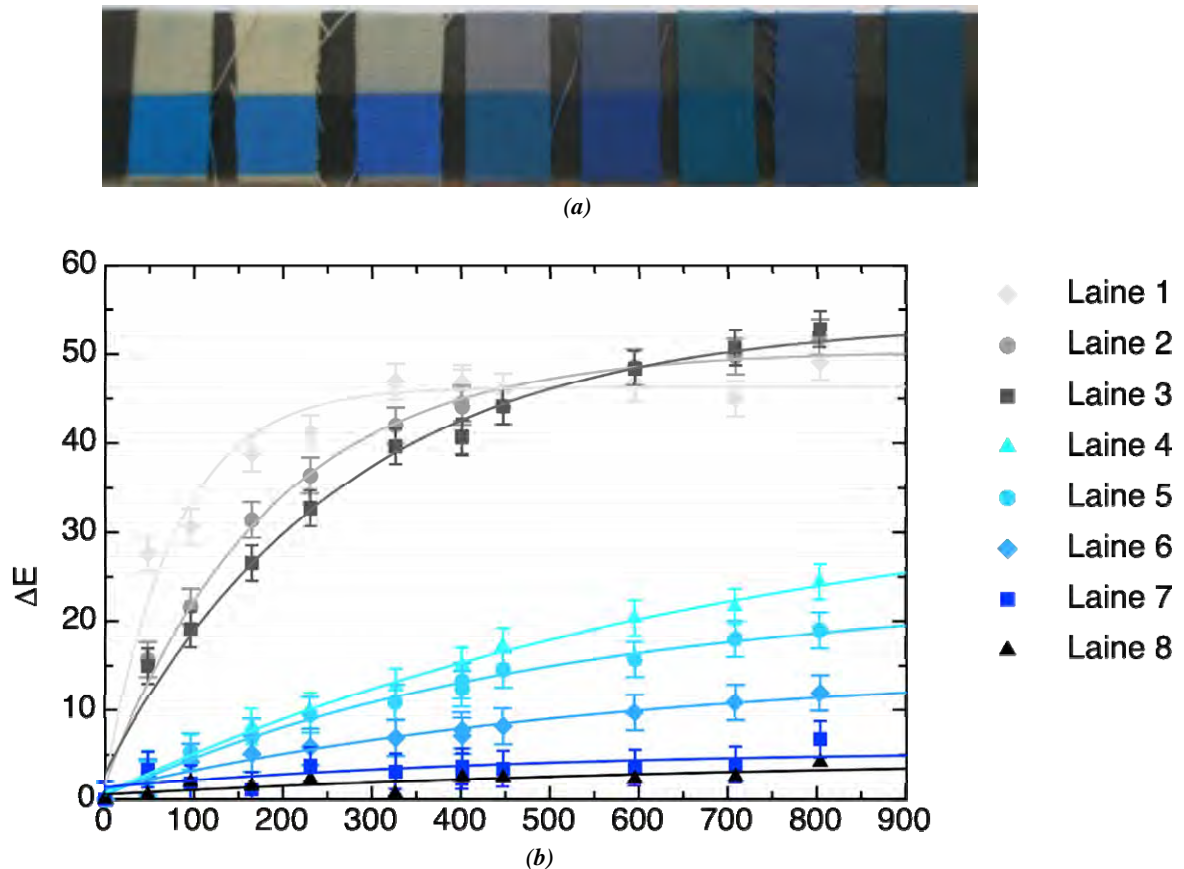
Compte tenu des imprécisions de mesures, les variations de couleurs ne sont jugées significatives qu'au delà de  $\Delta E = 2$ .

### Résultats

Après 800h de vieillissement accéléré, l'observation nous amène à constater la très bonne stabilité des échantillons de bleus de Prusse pur, qu'ils aient été fixés sur un filtre, peints sur toile ou sur papier aquarelle (Figure 1). Selon l'échelle de bleus, la permanence du bleu de Prusse pur se situe au-delà du degré 6 car la bandelette de tissu correspondant affiche déjà une décoloration avant que les échantillons ne soient eux-mêmes dégradés (Figure 2). Les échantillons de bleus de Prusse pur en faible concentration sur papier aquarelle présentent une légère décoloration ; celle-ci peut s'expliquer simplement par la présence amoindrie en particules de pigment.

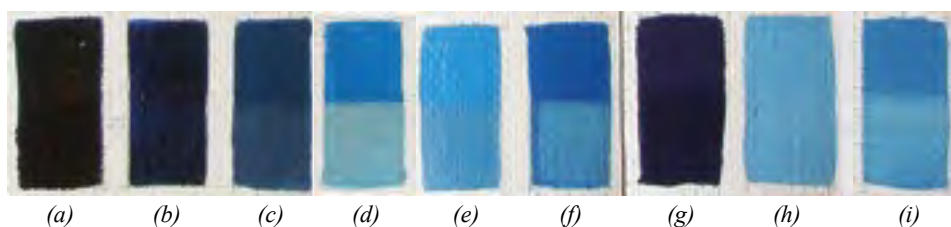


**Figure 1** : Photographies d'échantillons de bleus de Prusse purs (a) poudre fixée sur filtre ; (b) échantillons à l'aquarelle ; (c) échantillon à l'huile. Seule la moitié supérieure de chaque échantillon a été exposée à la source lumineuse.



**Figure 2 :** (a) Photographie des bandelettes de tissus constituant l'échelle des bleus, de 1 (permanence médiocre) à 8 (permanence maximale). Noter que les laines 1 et 2 sont inversées. Seule la moitié supérieure a été exposée à la source lumineuse. (b) Evolution des coordonnées colorimétriques pour l'échelle des bleus. Les points expérimentaux sont ajustés par une fonction de type  $a(b \cdot e^{-cx}) + d$ .

Quant aux échantillons mélangés à un pigment blanc, les dégradations sont très visibles (Figure 3). Dans le cas des mélanges au blanc de plomb, la dégradation est d'autant plus remarquable que la proportion en blanc augmente. Cependant, il est à noter que la concentration en bleu de Prusse diminue également. Par contre, pour les échantillons en proportion 1 :10 (une part de bleu de Prusse pour dix parts de pigment blanc), les échantillons ont été préparés de sorte que la concentration en bleu de Prusse reste constante. Le bleu de Prusse montre une réactivité nettement plus importante avec le blanc de zinc (ZnO) qu'avec le blanc de titane ( $\text{TiO}_2$ , forme rutile), quel que soit le liant (Figure 3). Ces deux pigments blancs, encore utilisés de nos jours, sont considérés comme très stables [5]. Par contre, le blanc de plomb perd en opacité au cours de temps car l'indice de réfraction de l'huile augmente en séchant et se rapproche de celui du pigment [6].



**Figure 3 :** Photographie des échantillons sur toile vieillis. Échantillons à l'huile : (a) bleu de Prusse pur ; (b) bleu de Prusse en mélange avec du blanc de plomb en proportion (b) 1 :1, (c) 1 :10 et (d) 1 :100 ; (e) bleu de Prusse et blanc de titane (1 :10) ; (f) bleu de Prusse et blanc de zinc (1 :10). Échantillons au paraloid B72 : (g) bleu de Prusse pur ; (h) bleu de Prusse et blanc de titane (1 :10) ; (i) bleu de Prusse et blanc de zinc (1 :10). Au vu des décolorations déjà importantes après 400h, le vieillissement des échantillons (d) et (i) n'a pas été poursuivi au delà de ces 400h.



## Conclusion

Le vieillissement accéléré permet de reproduire sur un court laps de temps les dégradations que subissent les pigments en milieu pictural. Les échantillons de bleus de Prusse ont été vieillis durant 800h, avec un contrôle colorimétrique régulier. De par la diversité des échantillons préparés, il sera possible d'étudier et d'évaluer les interactions entre le bleu de Prusse et son milieu (liant et/ou autre pigment). Au vu des premières observations, le bleu de Prusse moderne pur est stable, quel que soit le milieu. Le pigment perd en solidité dès qu'il est mélangé avec un pigment blanc et est particulièrement réactif avec le blanc de zinc. Une campagne de mesures de spectroscopie d'absorption X à l'ESRF sur la ligne BM 26 DUBBLE est d'ores et déjà prévue début juillet pour analyser ces échantillons. Puisque la couleur intense du bleu de Prusse est due à un transfert de charge entre deux étages d'oxydation différents du Fe, cette technique, qui sonde l'environnement local du Fe, apportera de précieuses informations sur la configuration Fe(II)-CN-Fe(III) et son éventuelle rupture en cas de dégradation.

## Remerciements

Ce travail a été rendu possible grâce au soutien du F.N.R.S. et de la Politique Scientifique Fédérale (P.A.I. P6/16 NACHO).

## Références :

- [1] J. Kirby et D. Saunder, *The National Gallery Technical Bulletin* **25**, 73 (2004).
- [2] L. Samain, M. T. Sougrati, F. Grandjean, G. J. Long, F. Hatert, G. Silversmit, D. Strivay ce rapport, contribution A.2.2.
- [3] J. Sanyova, Thèse, Université Libre de Bruxelles (2001).
- [4] B. des Roseaux, Couleur, question d'échelle : le temps, école thématique interdisciplinaire CNRS, 141 (2010).
- [5] <http://www.lefranc-bourgeois.com>; <http://www.magasinsennelier.com>.
- [6] F. Perego, Dictionnaire des matériaux du peintre, BELIN (2005).

### **A.2.4 Modifications optiques du bleu de phtalocyanine de cuivre en présence d'hydrocarbures aromatiques : problématique en conservation-restauration d'œuvres d'art.**

*C. Defeyt, D. Strivay en collaboration avec M. Verbeeck (E.S.A. Saint- Luc) et J. Sanyova (Institut Royal du Patrimoine Artistique)*

## Introduction

Le bleu de phtalocyanine de cuivre (CuPc) est un pigment organométallique de synthèse dont la formule brute est  $C_{32}H_{16}Cu N_8$ . Le mot phtalocyanine est forgé à partir du radical -phtal en raison de la nature des précurseurs utilisés pour sa synthèse, à savoir des produits dérivés de l'acide phtalique, et de -cyanine, du grec *kuenos* qui signifie bleu.

En 1928, la *Scottish Dyes Ltd* dépose le premier brevet décrivant la préparation de ce nouveau bleu et en 1935 le pigment est introduit sur le marché européen par la firme anglaise *ICI*, sous le nom de *Monastral Fast Blue* [1]. Depuis leur apparition sur le marché, le bleu de phtalocyanine de cuivre et ses dérivés suscitent un intérêt croissant, les pigments de phtalocyanine font partie des pigments les plus importants du 20<sup>ème</sup> siècle et leur production représente 25% du tonnage mondial de pigments organiques [2]. Ce succès repose sur un faible coût de production et des propriétés très intéressantes qui permettent de l'utiliser dans de nombreux domaines dont celui des couleurs pour artistes sur lequel se focalise cette recherche.

Le bleu de CuPc est un composé polymorphe, les 9 formes qui sont répertoriées présentent toutes un système cristallin monoclinique [3], ce qui les distingue réside dans la manière dont s'empile les molécules les unes sur les autres. Seules les formes  $\alpha$ ,  $\beta$ , et  $\epsilon$  sont utilisées comme pigments artistiques. L'obtention d'une forme plutôt qu'une autre repose sur les traitements physicochimiques finaux effectués en vue du conditionnement pigmentaire [4].

### Problématique

Le bleu de CuPc est référencé au *Colour Index*, PB15 on l'y trouve décliné sous six formes. PB15:0, 1 et 2 correspondent à la forme  $\alpha$ , PB15:3 et 4 correspondent à la forme  $\beta$ , PB15:6 correspond à la forme  $\epsilon$  [5]. Le PB15:0 est la forme originale du pigment [6], il s'agit de la forme  $\alpha$  non stabilisée. Non traitée la forme  $\alpha$  est métastable, elle est sujette à la floculation et à la recristallisation [7]. La floculation est une formation d'agglomérats entraînant une coloration hétérogène des surfaces peintes. La recristallisation correspond à une transformation anarchique de la structure  $\alpha$  en forme  $\beta$  par transition de phase. Le phénomène de recristallisation se traduit par une augmentation de la taille des cristaux ce qui entraîne un glissement de teinte de bleu vers le vert [8]. Cette décoloration s'observe le plus souvent en présence de solvants aromatiques tels que le toluène et le xylène [9].

Un restaurateur doit pouvoir maîtriser parfaitement les effets induits par ses interventions de manière à respecter l'intégrité physique et esthétique des œuvres dont il a la charge. Or, le toluène et le xylène sont couramment utilisés en conservation-restauration de peintures de chevalet. Par conséquent, il est essentiel de se demander si l'utilisation de ces solvants ou des différents vernis et adhésifs qui les contiennent sont susceptibles d'entraîner la recristallisation du PB15:0 au sein d'une couche picturale.

En effet, si il est clairement établi que les solvants aromatiques provoquent la recristallisation de la forme métastable dans certaines conditions décrites dans la littérature [10], ces conditions n'ont rien à voir avec les conditions d'utilisation propres à la pratique de la restauration. Qu'il s'agisse des concentrations, de l'apport de chaleur ou encore de l'hétérogénéité qui caractérise les couches picturales. Si le phénomène de recristallisation a bien lieu dans ces conditions, il faudra déterminer quels sont ses effets sur la couche picturale. En cas de changement d'aspect, il conviendra de faire la corrélation entre les modifications chimiques, physiques et optiques. Les éventuelles modifications optiques seront évaluées par colorimétrie et microscopie optique. Quant aux modifications chimiques et physiques elles seront évaluées par spectroscopie IR, spectroscopie Raman, diffraction de rayons X et microscopie électronique à balayage.

### Recherche

Parce que seule la forme PB15:0 semble recristalliser en présence de solvants aromatiques, il nous a paru intéressant d'évaluer l'importance relative des 6 formes au sein des couleurs à l'huile destinées aux artistes, de manière à déterminer l'occurrence de la forme posant problème. La répartition moyenne des 6 formes de PB15 a été calculée à partir de 32 nuanciers de couleurs à l'huile qualité beaux-arts. A partir de cet ensemble, 157 bleus contenant du PB15 ont été comptabilisés. La forme  $\alpha$  non stabilisée (PB15:0) représente 25% des 157 bleus recensés dans les nuanciers. Il apparaît donc que la forme incriminée soit la plus importante après la forme  $\beta$  (PB15:3) qui elle représente 50%.

Nous avons utilisé ces mêmes nuanciers pour constituer un *corpus* d'huiles pour artistes contenant du PB15. Deux spécimens par forme de PB15 ont été sélectionnés parmi cinq marques représentatives du marché de façon à pouvoir comparer la résistance à la recristallisation des 6 formes. En raison du nombre important de bleus contenant du PB15, des critères de sélection adaptés aux buts poursuivis ont été appliqués. La forme de PB15 en présence devait être précisée par le fabricant et sa proportion devait être supérieure à celle des autres pigments présents. En effet, en ce qui concerne les bleus recensés pour cette étude, le PB15, quel que soit sa forme, est rarement utilisé seul mais il est souvent combiné avec d'autres pigments, notamment avec du blanc de zinc ou de titane, du bleu outremer. Nous avons également rencontré à plusieurs reprises des bleus constitués d'une combinaison de différentes formes de PB15.

Les couleurs à l'huile sélectionnées ont été appliquées sur un support toile. Il s'agit de toiles de coton préparée industriellement et tendues sur châssis (24 x 30 x 2,1cm). Toutes les couleurs ont été appliquées selon un même mode opératoire en vue d'obtenir des couches picturales comparables et présentant une épaisseur régulière. Avant d'apposer les couleurs, les surfaces ont été subdivisées en fonction du nombre et du type de tests prévus. Les tests consisteront à reconstituer sur des parties non vieilles et vieilles artificiellement, les conditions d'utilisation des solvants mis en cause, des vernis et adhésifs qui en contiennent. Cette phase expérimentale est destinée à mettre en évidence les effets induits par l'utilisation de solvants aromatiques dans le cadre d'interventions de conservation-

restauration sur des couches picturales contenant du PB15:0 et à comparer la résistance de chacune des formes étudiées au phénomène de recristallisation.



Figure 1 : Eprouvettes : couleurs à l'huile à base de PB15:0 (a), PB15:1(b), PB15:3 (c) appliquées sur un support toile

### Remerciements

Ce travail a été rendu possible grâce au soutien de la Politique Scientifique Fédérale (P.A.I. P6/16 NACHO).

### Références :

- [1] W. Herbst, K. Hunger, G. Wilker, *Industrial organic pigments: production, properties, applications*, Edition: 3, Wiley-VCH (2004).
- [2] J. Petit, J. Roire, H. Valot, *Des liants et des couleurs pour servir aux artistes peintres et aux restaurateurs*, Erec, Paris, p. 279 (1995).
- [3] L.T Arthur, *Phthalocyanine Research and applications*, CRC Press (1990).
- [4] L.T Arthur, op. cit., p. 117.
- [5] Colour Index, *Dyes and Pigments 3*, Association of Textile Chemists and Colorists, 3<sup>rd</sup> ed., Bradford, Yorkshire (1971).
- [6] F. H. Moser, L.T Arthur, *Phthalocyanine Compounds*, Reinhold, New York (1963).
- [7] A. Beguin, *Dictionnaire technique de la peinture pour les arts, le bâtiment et l'industrie*, Bruxelles, p. 160 (1992).
- [8] F. Perego, *Dictionnaire des matériaux du peintre*, Belin, Paris, p. 116 (2005).
- [9] E. Beard, *US Patent 2.476.952* (1949).
- [10] F. M. Smith, J. D. Easton, *J. Oil. Col. Chem Assoc.* **49**, 617 (1966).

### A.3 DOCUMENTS GRAPHIQUES

#### A.3.1 In-situ XRF and visible spectroscopy measurements of the Mediaeval book "Cartulario de los Jurados de Toledo" (Libros Mss., sig. 48), at the Archivo Municipal of Toledo (Spain).

*F.P. Hocquet, A. Cervera Xicotencatl, H. Calvo del Castillo, R. García Moreno, D. Strivay in collaboration with G. Miranda Pretil and T. Calderón García (Departamento de Geología y geoquímica, Universidad Autónoma de Madrid)*

##### Introduction

The fieldwork analysis project of a 15<sup>th</sup> century manuscript, *Libro Cartulario de Jurados de Toledo* (Libros Mss., sig. 48) was undertaken in close collaboration with the university "Universidad Autónoma" de Madrid and the Archivo Municipal de Toledo (Spain) as a first collaboration.

This book, a 15<sup>th</sup> century manuscript (1422) made of parchment, is currently kept at the Municipal Archives Institute of Toledo. It presents a wide amount of well-coloured and well-preserved miniatures and ornaments. The principal objective was to characterize the painting materials and inks used, as well as to test our portable EDXRF and UV-VIS spectroscopy systems for solving in-situ real Cultural Heritage problems while interacting with other archaeometry research groups.



**Figure 1 :** "Cartulario de los Jurados de Toledo" (Libros Mss., sig. 48).

The project was divided into two parts. The first phase took place in May 2009, in order to establish a first personal contact with the other groups who took part in the project and to realize first tests and measurements with the UV/Visible-colorimetric spectrophotometers. The second phase took place in July, and was mostly focused on the EDXRF measurements of the previously discriminated points.

The book is, in general, in a good conservation state [Fig. 1]. Nevertheless its use over time has left traces of fingerprints, overcoat in the corners and other artefacts. The writing inks go from black colours up to sepia, passing by bluish tones [Fig. 2]. In addition, the manuscript has miniatures depicted in red, violet, blue, green, black and golden colours [Fig. 3].

##### Experimental results & discussion

The XRF measurements were carried out with the IPNAS-CEA portable equipment [1] according to the analytical protocols specified for Cultural Heritage projects in Spain. The X-ray tube voltage used during the measurements was of 30kV with a beam current of 150 mA. Time measurement was about 300s for each spectrum.

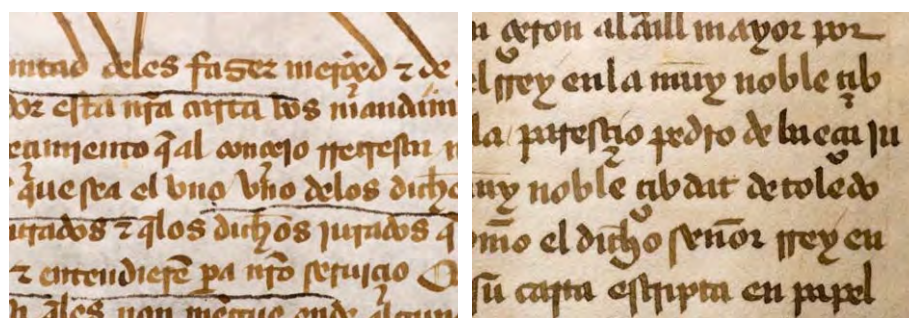


Figure 2 : Two different types of inks showing different tonality.

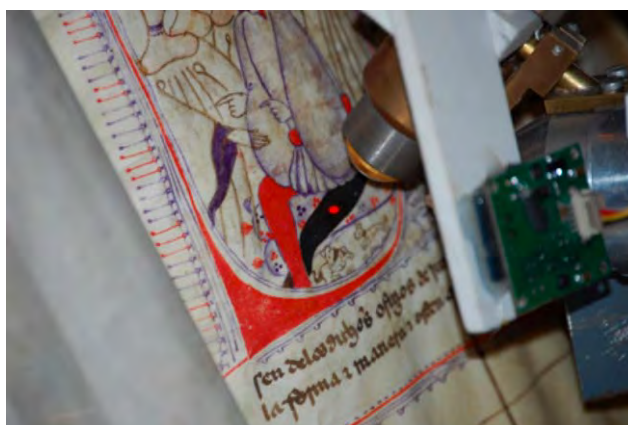


Figure 3 : Miniatures analysis with mobile EDXRF from CEA [1].

#### - Support

Three analysis points were taken on pages 2, 70 and 86 [Fig. 4] have shown the presence of S, K and Ca that are related with the manufacture process of the parchment. Page 70 shows some higher amount of K on a fat-stain.

#### - Inks

Since the aim of these measurements was not the identification of inks, but the characterisation of the painting material, only five points were selected in pages 2, 11, and 86. EDXRF results indicate in all cases the presence of Fe (iron gall ink) even when there are differences between the proportions of iron and other elements. In the point marked as Tinta 2 (page 11 in the manuscript) shown in figure 5, Mercury and Arsenic were detected. These elements are attributed to some contamination coming from the capital letter nearby.

#### - Polychromy

-Red: three samples were measured with EDXRF, two on the capitulars letters and one on a red stain. They showed the same composition [Fig.6] being mercury its most significant trait. The correlation between these results and the ones obtained from the visible spectroscopy measurements allow the identification of this pigment as a Mercury Sulfide (HgS), commonly known as vermilion or cinnabar. Figure 6 (left) shows both spectra obtained in UV-visible together with the reference spectra of cinnabar. The analyses do not allow to determine whether there is cinnabar or vermilion – the first one being the natural pigment and the second one synthetic.

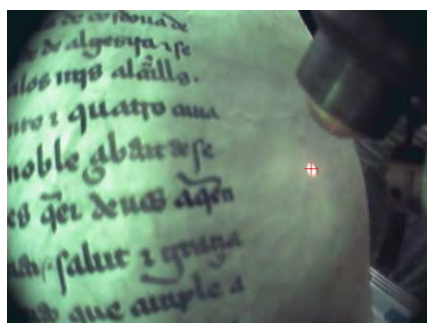
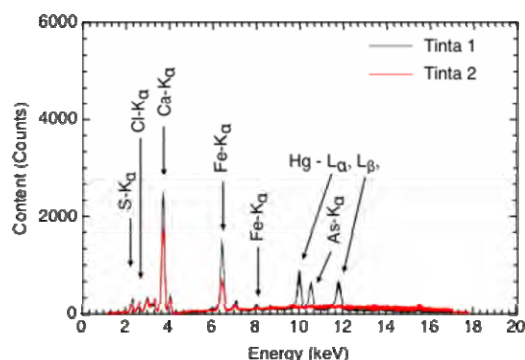


Figure 4 : EDXRF analysis on page 86. Pictures recorded via the CCD camera embedded in.



- Mercury was observed too in other places where there is no red pigment which indicates a lack of cohesion of this material due perhaps to the friction between the pages or the loss of the binding media's physical properties.

- Gold: three measurements were done on the golden areas. The XRF results show the presence of gold. One of them, of a missing golden part, showed majorly iron which leads to think that an ochre was employed before the application of the gold layer. This layer can be applied to acquire a certain texture, optical and mechanical characteristics among the sheen and the polish gilding later. It is necessary to indicate that this conclusion is only valid for the analyzed point, not being sufficient to affirm that the gilding technology used in the whole book is the same.

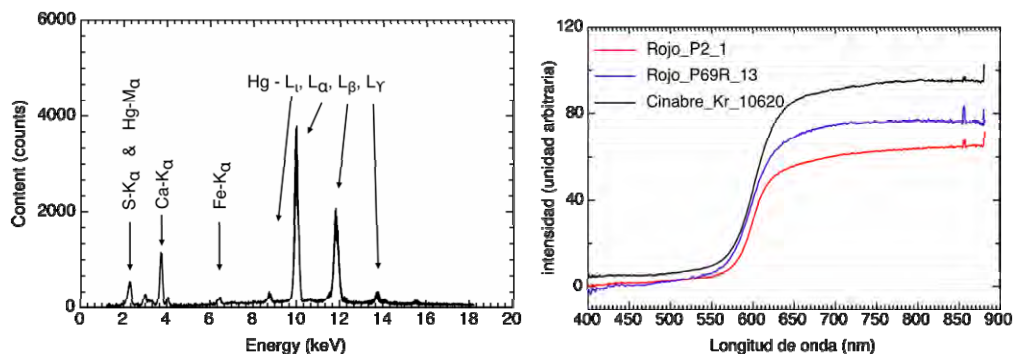


**Figure 5 :** EDXRF spectra from two different inks. Tinta 1: we observe characteristics elements from pergamino (sulfur, chlorine and calcium) and from ink (iron). Tinta 2 has a different composition where we can observe arsenic and mercury contamination coming from the capital letter nearby.

- Greens: the pages 6, 8r, 11 y 14 were analysed. The results of the XRF spectra showed the absence of Copper and high concentrations of Arsenic [Fig. 7], which is very interesting since at the time green pigments generally contained copper whereas green-arsenic compounds appeared only in 19th century. There are two possible explanations to this: the presence of a Copper Arsenate or the presence of orpiment mixed with something blue. The existence of the arsenate would imply an intervention and since this was not detected, we believe that the colour was obtained through the mixture of a blue and a yellow hue.

The yellow pigment should be orpiment ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ), given the high content of Arsenic. As for the blue colour, its origin could be either organic or inorganic: in the 15<sup>th</sup> century, organic blues were obtained from the genus *Indigofera* (Indigo) and/or *Isatis tinctoria L.* (woad). In the case of blue inorganic pigments it could be the well-known lapis-lazuli (silico-aluminato of sodium). In both cases the elements present in this material cannot be detected by our portable system. The results of colorimetry confirm the presence of a mixture.

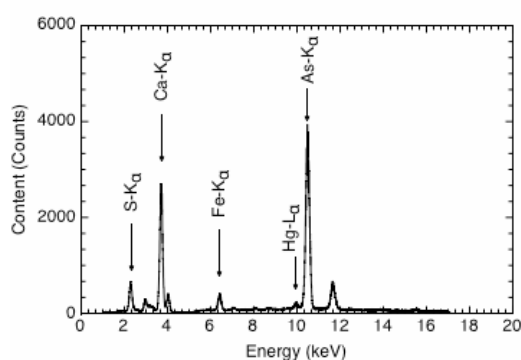
On the other hand, XRF spectra yield an important sign of calcium in comparison with the spectra of the support. We can explain this fact through the foliated morphology of the pure orpiment and the mix with an organic colour, which probably would have made it necessary to use a charge (eg. carbonate of calcium).



**Figure 6 :** Left : Diffuse reflectance spectra from two red polychromy in comparison with a reference spectrum of cinnabar, which confirms the presence of cinnabar or vermillion. Right : EDXRF spectra from these two red polychromy where we can observe major peaks of mercury.

- Blue and violet: the results of these two colours are commented simultaneously due to the fact that we could not reach any conclusion from its elementary composition. The XRF spectra do not present heavy elements that particularly characterise a specific pigment. This is the reason why we suspected the utilization of “invisible” materials, such as dyes. In figure 8 it is possible to observe two XRF spectra of a blue point and a violet one. The blue colour (black line in the image) shows the presence of lead, absent of the rest of the points. It is necessary to indicate that blue lead pigments do not exist. A simple explanation for the presence of this element may be the use of a white pigment made of lead as for example cerusite ( $x\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ ), which can be used as a charge or in order to obtain clearer hues.

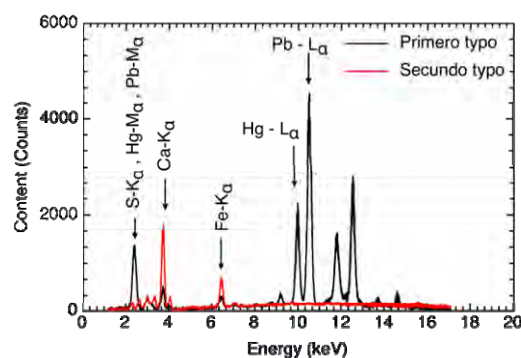
Since lapis-lazuli pigments cannot be confirmed by XRF, it is possible to assure that the blue tones have to be mixtures of a pigment or blue organic compound with white of lead.



**Figure 7 :** EDXRF spectrum showed the absence of Copper and high response of Arsenic in green colour.

UV-Visible spectroscopy may identify organic materials, but the presence of mixtures complicates the interpretation of the spectra since the mixture does not result necessarily in the addition of their spectral components separately.

In case of the violets, the UV-Visible reflectance spectra shows that its base is just the same as the blue (that turns out to be mixed too with the lead pigment) to which some red material was added. This red material has to be organic since XRF does not show any inorganic elements corresponding to pigments of this colour.



**Figure 8 :** EDXRF spectra from blue colour (black line) and from purple colour (red line).

## Conclusion

As it can be extracted from the discussion above, the identification and characterization of a pallet is not always easy and unambiguous. In some cases it is not feasible or easy to distinguish between organic blue and lapis-lazuli, for instance, with portable and non-destructive analytical techniques. On the other hand, the mix of mineral or organic pigments hampers the identification with UV-Visible spectrometry because of their complex signals.

In this case, the pigment analysis shows that this pallet is extremely sensitive to light and humidity and taking into account its toxicity (As, Hg, Pb), the book requires specific storage and display conditions.

### Acknowledgements

This work was supported by the Belgian Science Policy (P.A.I. P6/16 NACHO).

### Références :

- [1] F.-P. Hocquet, H.-P. Garnir, A. Marchal, M. Clar, C. Oger, D. Strivay, *X-ray Spectr.*, **37**, 4 (2008)

### **A.3.2 Analyses non destructives d'un livre du 17<sup>ème</sup> siècle.**

*S. Fievet, H. Calvo del Castillo, A. Cervera Xicotencatl, F.P. Hocquet, F. Mathis, R. García Moreno, C. Oger, D. Strivay*

### Introduction

Conservé à l'Université de Liège, le *Tractatus Primus, Secundus, Tertius Instrumentorum Mechanicorum Levini Hulsi* est un ouvrage dédié par Lievin Hulsius à Ernest de Bavière, prince et évêque de Liège de 1581 à 1612. Édité à Francfort au début du XVII<sup>e</sup> siècle et formé de la compilation de trois traités, l'ouvrage, imprimé sur papier de chiffe de type vergé et filigrané, est agrémenté de gravures rehaussées à la main de couleurs rouge, orange, jaune, vert, bleu, violet, brun, noir auxquelles s'ajoutent des petits détails dorés et argentés.

Ce livre a été analysé par le CEA à la demande de la Bibliothèque de l'Université de Liège, afin d'identifier les composés verts et d'expliquer la dégradation du support, ses causes et son éventuel développement, pour aider à l'orientation des traitements de conservation à suivre. Un deuxième objectif était de connaître la palette chromatique pour mieux comprendre l'œuvre.

L'œuvre présente une altération particulière : de larges zones du substrat, en contact direct ou indirect avec les zones colorées en vert et bleu, présentent un brunissement plus ou moins prononcé. Des serpentes (inter-living) [Figure 1] ont été apposées sur chaque image imprimée afin d'éviter les migrations des matières colorantes, pigments, encres et colorants, sur les feuillets en contact direct.



**Figure 1 :** Image du livre où l'on voit une des gravures et la dégradation du support.

### Protocole

Cinq planches et les feuilles sus et sous-jacentes ont été sélectionnées pour les analyses. Nous avons procédé à des observations en lumière blanche, en lumière ultraviolette et au microscope; puis nous avons mené des analyses colorimétriques et PIXE sur l'ouvrage au laboratoire du CEA-IPNAS.

Nous avons fait la spectrométrie UV-visible avec un spectromètre StellarNet (200-900nm) et le logiciel SpectraWiz, afin d'avoir des spectres et des mesures CIELAB dans le même temps. Les résultats ont été croisés avec ceux du PIXE réalisés au Cyclotron dans les conditions normales d'analyse pour ce type de support (faisceau 3MeV proton, et intensité 0.5 nA).



## Résultats

### Observations au microscope

L'observation au microscope a permis de mettre au jour la gamme de pigments et ce qui semblait être des colorants. Il a été possible de mettre en évidence l'homogénéité de la palette. Les détails des gravures rehaussées d'une couleur saturée présentent un excès de liant sous la forme d'une couche vitreuse par endroits écaillée. Nous avons remarqué que le rouge pollueait d'autres couleurs et que le vert clair est composé de très peu de pigment [Figure 2]. En prenant en considération les différentes nuances, la taille des pigments, l'apparence, et les autres caractéristiques visuelles, nous avons fait des groupes de couleur pour mieux sélectionner les points d'analyse en colorimétrie et PIXE.



Figure 2 : Vue de la palette au microscope.

### Analyses colorimétriques

Les analyses colorimétriques n'ont pas donné de résultats concluants : les mélanges de couleurs, liants et vieillissement de la matière rendent difficile le dépouillement des spectres en colorimétrie.

Le minium a été identifié comme pigment à l'origine de la couleur rouge. Trois types de bleu ont été répertoriés : le premier présentant une couleur claire utilisée largement pour les ciels a été identifié comme étant un carbonate de cuivre, pouvant être de la cendre bleue. Le deuxième, de couleur bleue tirant vers le vert, a été identifié comme étant du smalt tandis que le troisième, de couleur foncée, présente un spectre ambiguë qui ne permette pas l'identification d'un pigment spécifique. La couleur verte semble quant à elle dériver soit de la chrysocolle ou de la malachite.

Les couleurs jaune, violette et grise n'ont donné aucune correspondance avec les pigments de référence.

### PIXE

- Support : l'analyse montre une composition hétérogène caractéristique de la mise en œuvre artisanale des matières premières. Ces variations restent toutefois légères et permettent d'apprécier de manière globale la composition du papier où les éléments prédominants sont Al, Si, S, K et Ca.

- Rouge : cette couleur a été utilisée pour les détails architecturaux et pour certaines nuances du ciel [Figure 3]. L'analyse en PIXE a donné une composition majoritairement riche en plomb révélatrice de la présence de minium,  $Pb_3O_4$ .

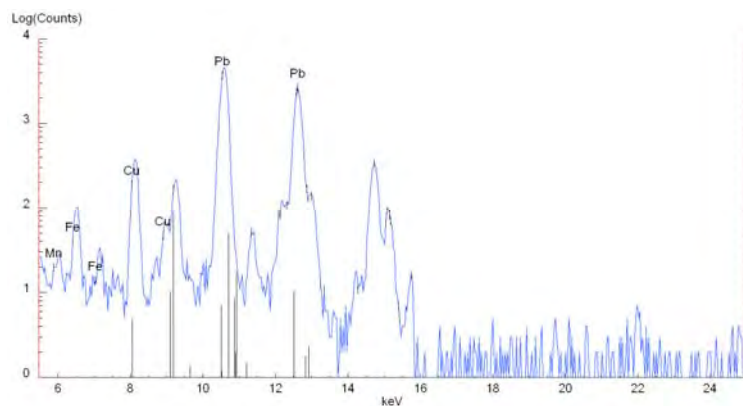


Figure 3 : Spectre PIXE de la couleur rouge.

- Jaune : deux types de jaune ont été distingués; le premier dans certains vêtements et dans le ciel, le deuxième jaune, moins répandu que le premier dans les canons [Figure 4]. Le premier n'a montré la présence d'aucun élément significatif et donc pourrait attester la présence d'un colorant d'origine organique. Pour les canons, l'analyse a révélé la présence d'un oxyde de fer.

- Bleu : deux types de bleu ont été détectés. Le premier, dans le ciel, majoritairement composé de cuivre, pourrait être de l'azurite,  $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  [Figure 5]. Le deuxième, localisé en un seul endroit, pourrait être du smalt, les pics de cobalt, de silicium et de potassium augmentant fortement.

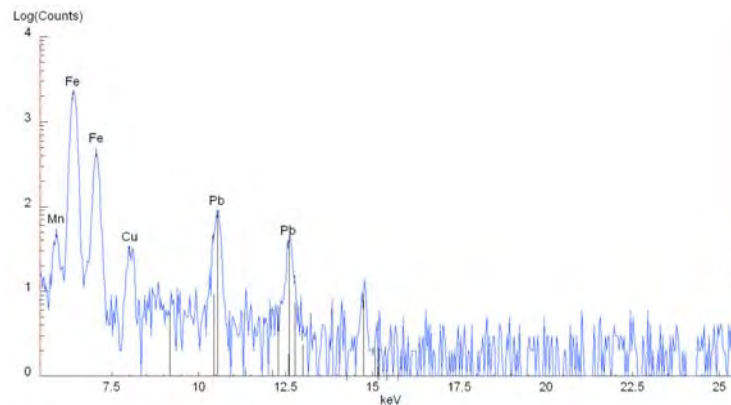


Figure 4 : Spectre PIXE de la couleur jaune.

- Vert : la couleur verte montre une composition où le cuivre prédomine dans toutes les nuances.
- Violet : cette couleur semble être un colorant organique, parce qu'aucun élément ne ressort significativement en PIXE.
- Noir, détails dorées et argentés : l'absence des éléments spécifiques des pigments noirs nous indique l'existence d'une encre de type organique (charbon). Par contre, dans les rehauts métalliques nous avons détecté or et argent.
- Dégradation du papier : Certaines zones du papier sain et du papier dégradé ont été sélectionnées. Le taux de cuivre n'augmente pas de manière significative entre ces deux papiers, donc il n'y a pas eu de migration des ions cuivre des pigments vers les pages adjacentes ce qui aurait pu expliquer le brunissement.

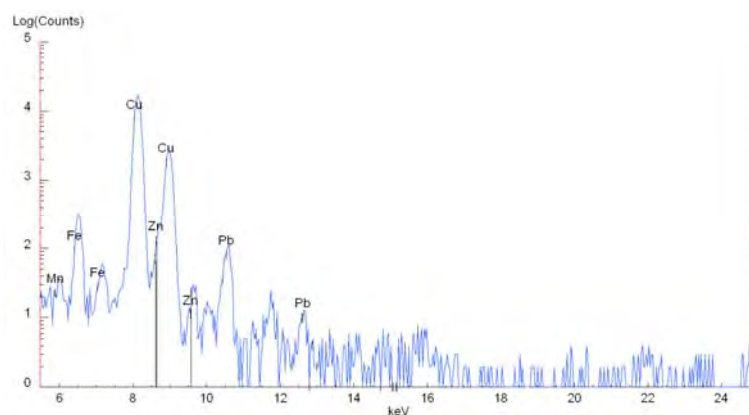


Figure 5 : Spectre PIXE de la couleur bleu.

Les zones brunâtres du support semblent être liées à la nature du liant, à la préparation du pigment ou à l'application. La réaction entre les pigments, le liant et le support ne doit pas être exclue [1-2].

### Conclusion

Les premiers résultats PIXE montrent la présence de cuivre dans les verts. Des points ont également été réalisés sur le rouge au plomb et sur le bleu au cuivre semblant respectivement correspondre à du minium et de l'azurite. Un des pigments jaunes est une ocre et l'autre est un

colorant. Le violet est aussi un colorant et le noir est d'origine organique ; les métaux, or et argent sont à l'origine des rehauts dorés et argentés.

La bibliographie [3-6] associe couramment les brunissements du papier (la dégradation de la cellulose) à la présence des ions fer ou cuivre. Dans ce cas, aucune migration de cuivre n'a été détectée sur les taches, c'est pourquoi il faudra chercher ailleurs l'explication de ces altérations. Afin de comprendre l'origine de ces altérations, il sera nécessaire de caractériser plus précisément les pigments bleus et verts à base de cuivre et de parvenir à la connaissance de la mise en œuvre. À ce propos des analyses Raman sont envisagées.

#### Remerciements

Ce travail a été rendu possible grâce au soutien de la Politique Scientifique Fédérale (P.A.I. P6/16 NACHO).

#### Références :

- [1] M. Gunn, G. Chottard, E. Riviere, J.J. Girerd et J-C. Chotard, *Studies in Conservation* **47**, (2002)
- [2] N. Broers, "Paintings on Copper. Interaction between copper supports and the materials used in their preparation and paint layers", *The Broad Spectrum: Studies in the Materials, Techniques, and Conservation of Color on Paper*, édité par Harriet K. Straris and Britt Salvesen, Archtype, London (2002).
- [3] G. Banik, *Pigments et colorants de l'Antiquité et du Moyen-Âge*, CNRS, Paris (1990).
- [4] M. G. Blank, S.A. Dobrusina, N.B. Lebedeva, *Restaurator* **6**, No. 3-4, 127-137 (1984).
- [5] G. Banik, J. Ponahlo, *The Paper Conservator* **7**, (1982)
- [6] V. Daniels, "Aging of paper pigments containing iron and copper: a review" *The Broad Spectrum: Studies in the Materials, Techniques, and Conservation of Color on Paper*, édité par Harriet K. Straris and Britt Salvesen, Archtype, London (2002).

## A.4 RESEAUX ET DIFFUSION

### A.4.1 Overview of the research carried out in 2009 by the IAP “NACHO”

*D. Strivay, H. Calvo del Castillo in collaboration with IAP partners*

#### Introduction

This report contains an overview of the main scientific activities carried out during the third year of the IAP P6/16 project (2007-2011). The results are reported per work package.

The partners of this network are:

- Koen Janssens, University of Antwerp ;
- Luc Moens and P. Vandenabeele, University of Gent ;
- David Strivay (coordinator), University of Liège ;
- Laszlo Vincze, University of Gent ;
- Philippe Walter, Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France.

The NACHO aim is to develop and improve non-destructive and mobile analytical techniques and apply them to the study of paintings and of their degradation.

This IAP allowed to finance in 2009 one post-doc researcher (H. Calvo del Castillo), three PhD students (C. Defeyt, T. Dupuis, F.-P. Hocquet) and one technician (S. Rakkaa).

#### Research

The first package WP1 deals with virtual sectioning and 3D imaging of cultural heritage objects. The different projects carried out in this work package have allowed us to develop the methodology of  $\mu$ -CT and 3D  $\mu$ -XRF based on Synchrotron Radiation. Application of these new techniques to cultural heritage objects has just started and will be increased in the future. The main achievements are:

- the start-up and continuation of the acquired long term and short term synchrotron research programmes related to methodological developments and applications of 3D micro/nano-XRF analysis (Synchrotron Radiation Projects);
- improvement of methodology concerning 3D imaging based on X-ray techniques.

The WP2 is dealing with the development and the improvement of elemental, molecular and structural analysis techniques. In 2009, the main achievements can be summarized as follows:

- development of a high resolution high-energy ion beam analysis system unique in the world (CEA);
- development of the IBIL technique for cultural heritage objects (CEA);
- development of alpha PIXE (CEA and C2RMF);
- development of dedicated software (XMI):
  - microxrf2.pro/Linux-AXIL software development for online evaluation of XRF spectra;
  - XMI-quant software development for online XRF quantification of confocal XRF data.
- acquisition and development of new instrumentation based on X-rays:
  - acquisition, installation, characterization and application of the laboratory EDAX Eagle
  - development of the XMI-UGent laboratory micro-XRF spectrometer;
  - P. Vandenabeele (RamSpec) obtained the funds to acquire TXRF instrumentation (co-promotor L. Vincze (XMI)).

The development of mobile systems is also a major research field in this project (WP3). The main achievements are:

Integration of the mobile equipment of the different partner is more or less achieved, after some initial problems. We have defined a working sequence: mobile XRF as screening and Raman for specific questions.

- positioning systems and more documenting: selection of the most appropriate positioning equipment is usually dictated by the local conditions of the artwork. Documenting the position is achieved by macro-photography – but relevance of integrating in digital format is limited. Another problem is different spot sizes.

- 
- development of portable XRF system with automatic scanning that will allow 2D elemental imaging (CEA);
  - construction of in-situ macro-XRF scanning setup for paintings (MITAC) using multiple XRF detectors and long-range scanning stages (MiTAC);
  - development of miniaturized acquisition electronics for XRF (CEA);
  - integration of UV-Vis-IR spectroscopies to portable instrument (CEA);
  - miniaturization and transport: use of handheld XRF is tested (RamSpec and XMI), where transport of larger equipment is more difficult. First results show that positioning is in that case the most difficult point.
  - comparison with laboratory instrumentation and quantitative aspects: laboratory equipment is still better, for different reasons (e.g. environmental conditions, time limitation, etc.). Quantification with micro-Raman is not possible. With XRF, this will be the research subject for the next months. The difficulty is mainly due to calibration issues, sample homogeneity, penetration depth, etc. (RamSpec and XMI)
  - portable XRF/XRD instrumentation: the department of Analytical Chemistry of UGent obtained funds to acquire a portable XRF/XRD equipment (promotor: L. Vincze (XMI)) that can be used for future IAP projects.

Several projects of analysis of paint layers (WP4) and of painting degradation have been carried out in 2009. A few are described in this 2009 CEA report. Other projects are for example, the analysis of the Wyts triptych in Gand, of vault paintings in the Antwerp cathedral and of the degradation of Cadmium Yellow pigment in oil paintings.

### Conclusion

In 2009, there were 27 papers and 15 invited conference presentations resulting of the research linked to this network. A detailed report can be found on the NACHO website (<http://www.nacho.ulg.ac.be>).



**B – BOIS**





## B.1 ARCHITECTURE DU BATI ET DES CHARPENTES

### B.1.1 Les toits de l'Europe II, Workshops internationaux

*P.Hoffsummer en collaboration avec les partenaires du projet européen*

Ce projet de 24 mois (du 1<sup>er</sup> novembre 2007 au 31 octobre 2009) était le prolongement du projet « Toits de l'Europe » centré sur la création de méthodes de travail communes aux différents partenaires. Ce projet a fonctionné grâce un financement de l'Union européenne dans le cadre du programme Culture 2007-2013 (réf. 2007-1080/001-001 CTU-COHANT).

L'organisation des workshops a permis de réunir les partenaires ainsi que des spécialistes extérieurs concernés par les thèmes abordés et par l'organisation des activités : artisans, étudiants, architectes, chercheurs.

Le premier workshop s'est tenu à Amay et à Liège (B) du 24 au 29 février 2008 et a permis de jeter les bases de travail pour l'ensemble des activités. Outre les échanges relatifs à la manière d'étudier et de conserver les toitures des monuments historiques, des lignes directrices pour préparer les publications et une exposition internationale ont été établies. Des échanges ont eu lieu sur le terrain lors de visites accompagnées de prises de vue documentaires dans différentes charpentes représentatives de la région liégeoise, spécialement à l'intention des partenaires non belges.

Le deuxième atelier s'est déroulé en France, au Centre d'Etudes médiévales d'Auxerre (CEM), du 6 au 10 octobre 2008. Il s'agissait de faire le point sur la question difficile de l'étude, de la préservation et de la restauration des couvertures de toits. Il apparaît que cette question a été trop longtemps négligée et le CEM, qui s'est spécialisé dans ce domaine, a animé de riches échanges avec des archéologues, des architectes et des responsables du patrimoine, français, belges, allemands, anglais, tchèques et polonais. Les participants ont eu l'occasion de visiter la matériauthèque du CEM, de voir comment elle est organisée et d'apprécier la richesse de ses collections.

Lors des réunions, de nombreux matériaux, parfois méconnus, ont été présentés dans leur contexte historique en pointant les problèmes de conservation et de datation : « laves » (dalles brutes de calcaire), chaume, gazon, tuiles, ardoises etc. Des visites dans l'Auxerrois et le Tonnerrois ont heureusement complété les présentations afin d'analyser sur place certaines de ces couvertures dans leur contexte urbain ou rural. Une place d'honneur a été réservée aux artisans en invitant un entrepreneur en restauration à participer aux échanges au sein de sa propre entreprise.

Le troisième atelier, en République tchèque, à Tocnik et à Prague, du 20 au 24 avril 2009, a permis aux partenaires de partager l'expérience des spécialistes tchèques du patrimoine dans le domaine de la compréhension et de la reproduction des processus de construction du Moyen Age. Les démonstrations, tant de la part de scientifiques que d'artisans, prévues devant un public, allaient de la conception des tracés géométriques jusqu'à l'utilisation de moyens de levages médiévaux en passant par l'usage d'outils anciens à la place des moyens mécaniques modernes. Le chantier de restauration du château de Tocnik était pour cela un lieu privilégié où une activité de ce type est en cours, dans la toiture du donjon, équipé pour la circonstance d'une reproduction d'une grue construite d'après une iconographie du XVe siècle.



Figure 1 :Točník (Cz) reconstitution d'une grue du XV<sup>e</sup> siècle

Plusieurs toitures de monuments ont aussi été visitées à Prague, toujours dans l'esprit de faire partager à une échelle européenne les connaissances en matière d'histoire de la construction. Enfin, une attention particulière a été portée au château de Kracovec dont l'accès pour le touriste a été facilité par la construction d'un pont en bois construit selon les techniques anciennes par les artisans de *Ars Tignaria*.

Le quatrième et dernier atelier a eu lieu à Florence, du 18 au 23 mai 2009 et était centré sur deux thèmes : la caractérisation des charpentes méditerranéennes médiévales par rapport au reste de l'Europe et les problèmes de conservation des charpentes des monuments historiques en Europe face aux normes définies par les standards de la construction aujourd'hui. Le traitement des attaques par les insectes, la résistance mécanique à l'effort, la possibilité de restaurer les charpentes avec des essences forestières adaptées, les techniques non destructives d'analyse des matériaux anciens en vue de poser des diagnostics étaient les sujets évoqués par des collègues de différentes nationalités (I, Gr, Ro, D, Turk, Sp, N). Pour illustrer les échanges de cas concrets, plusieurs visites dans les monuments de Florence ont eu lieu, certains étant en cours de restauration au niveau des toitures.



*Figure 2 : Florence (I), San Marco, visite du chantier de restauration*

#### Partenaires du projet

##### **Coorganisateur**

Centre européen d'Archéométrie (CEA) de l'Université de Liège, chef de file (B)  
 Institut du Patrimoine wallon- IPW (B)  
 Centre d'Etudes médiévales d'Auxerre- CEM (F)  
 Dipartimento Scienze e Tecnologia Ambientali Forestali de l'Università de Florence (I)  
 Culture Lab, Tervuren (Belgique)

##### **Partenaires associés ou invités**

Associated Research Centre for Historic Structures and Sites - ITAM, ARCCHIP (Cz)  
 Musée des Monuments français, Cité de l'Architecture et du Patrimoine, Paris (F)  
 Médiathèque de l'Architecture et du Patrimoine, Centre de Recherches sur les Monuments Historiques, Paris (F)  
 Institut supérieur d'architecture Saint-Luc, Liège (B)  
 The Museum of Eastern Bohemia in Hradec Kralove (Cz)  
 Université Nicolas Copernic, Torun (Pl)  
 Transylvania Trust Foundation/Utilitas - Built Heritage Conservation Research and Design Centre (Ro)  
 Preßler GmbH, Laboratory of Dendrochronology and building research (D)  
 Neubrandenburg University of Applied Sciences (D)  
 Ars Tignaria (Cz)

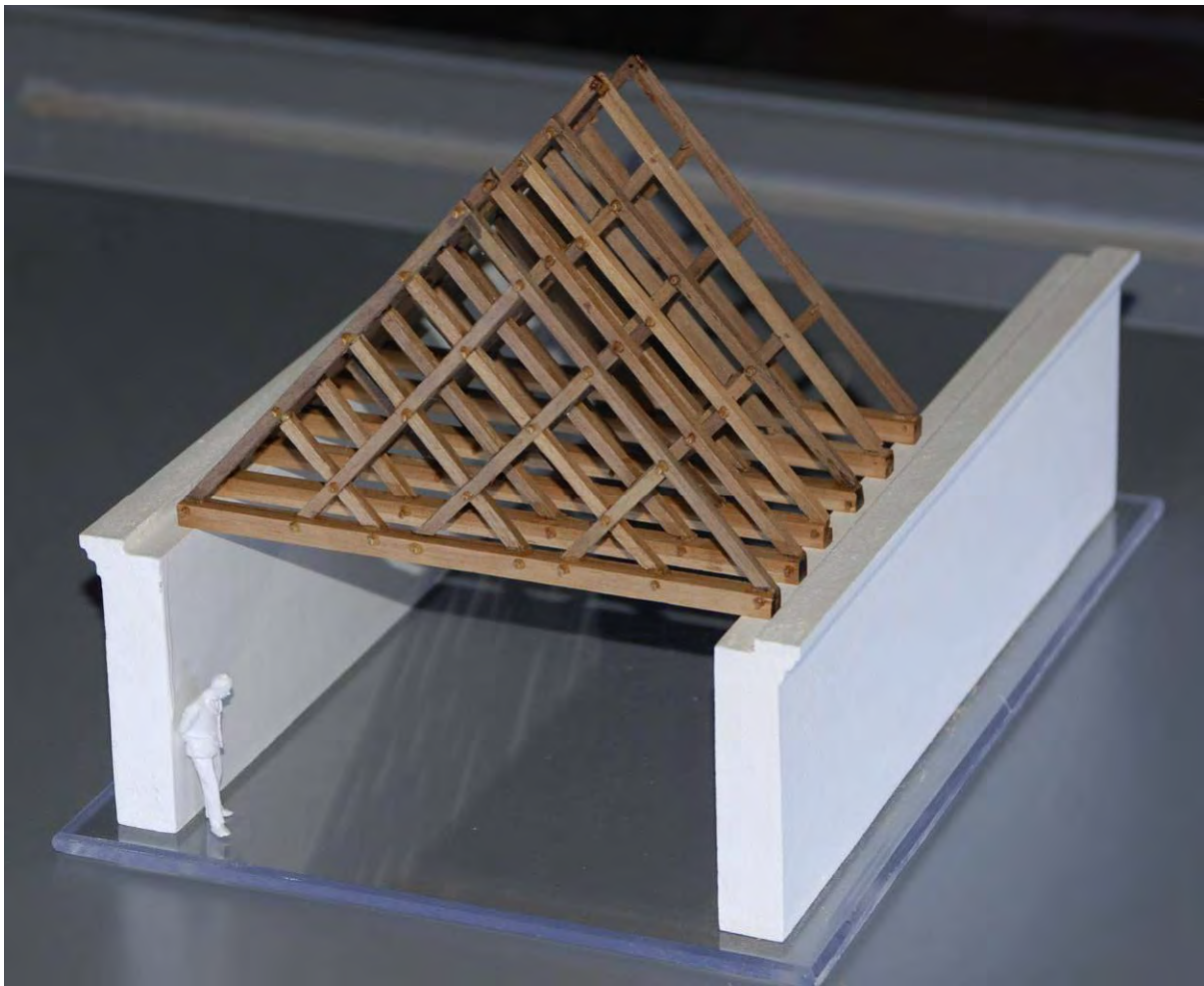
### **B.1.2. Les toits de l'Europe II, recherche et formation**

*P.Hoffsummer en collaboration avec les partenaires du projet européen*

Sous la conduite de Patrick Hoffsummer et de Sarah Cremer (ULg, CEA), les artisans du Centre de formation aux métiers du patrimoine à La Paix-Dieu (B) et Erhard Preßler (D) ont réalisé cinq



maquettes de charpentes situées à Gand (B), Chabris (F) et Maastricht (NL) et Verden (D) pour servir à l'exposition prévue à Paris, à la Cité de l'architecture et du patrimoine en juillet et août 2009. Une classe de l'Ecole supérieure d'architecture Saint-Luc de Liège a fait de même pour un modèle de la charpente de l'ancien manège des Ecoliers à Liège.



**Figure 1 :** Maquette de l'église de Chabris (F) par Dominique Gustin (IPW)

Par ailleurs, un certain nombre de missions scientifiques ont eu lieu lors de réunions de chercheurs, notamment en Allemagne où une conférence sur le projet a été donnée au colloque *Baroque Roof Structures in Northern Germany and its Neighbouring Countries (14-16 décembre 2007)* à la Leibniz University Hannover, Department of Architecture and Landscape. Patrick Hoffsummer, porte parole du projet a aussi animé une session du colloque organisé à Metz par ICOMOS France sur le thème *Conservation-restauration des structures bois, application au patrimoine bâti* du 29 au 31 mai 2008.

Un volumineux ouvrage en anglais consacré aux charpentes du XI<sup>e</sup> au XIX<sup>e</sup> siècle, a été édité chez Brepols [1]. Cet ouvrage est désormais une référence à l'échelle internationale pour comprendre la nature et l'évolution des toitures en Europe tant du point de vue de la méthodologie, transposable partout sur le vieux continent, qu'à propos des résultats sur le plan de l'histoire de la construction. Ce travail a nécessité un effort de traduction et de mise au point énorme et difficile, la plupart du temps par échanges électroniques mais aussi lors d'une réunion scientifique qui s'est tenue à Paris le 4 juillet 2009. Un Itinéraire européen de toitures et charpentes visitables représentatives de différents pays d'Europe a été édité par l'IPW. Ce travail collectif a été réalisé par tous les membres du projet sous la direction du porte parole [2].

Le public a aussi eu l'occasion d'assister à deux conférences, l'une à Auxerre, le 9 octobre 2008 : Dominik Maczynski (PI) présentait les : *Églises et synagogues en bois de Pologne*. A Prague, au musée du Pont Charles Petr Ruzicka a fait un exposé sur la géométrie des charpentes médiévales.

### **References:**

- [1] P. Hoffsummer (ed.) *The roof Frame from XIth through the XIXth Century. Typology and Development in Northern France and in Belgium, analysis of CRMH documentation*, coll. Architectura Medii Aevi, 3 (2009).
- [2] P. Hoffsummer, *Charpentes d'Europe*, Carnets du patrimoine, n°62, Namur (2009).

### **B.1.3 Les toits de l'Europe II, Exposition**

*P.Hoffsummer en collaboration avec les partenaires du projet européen*

Dans le cadre du projet européen *Les toits de l'Europe II* (Patrick Hoffsummer, ULg CEA chef de file) une importante exposition s'est tenue à Paris du 8 juillet au 7 septembre 2009 dans le cadre prestigieux du Musée des Monuments français (Cité de l'architecture et du Patrimoine) au Palais de Chaillot, place du Trocadéro. Elle était intégrée aux salles d'exposition du Musée, sous la reproduction de la coupole de Cahors, dans la galerie des peintures murales et a accueilli 23000 visiteurs.

Le vernissage a été l'occasion de présenter le projet des *Toits de l'Europe* à la presse. Les opérations de montage et de démontage ont mobilisé l'ensemble du personnel du CEA alors que les contraintes techniques imposées par la muséographie étaient très lourdes, notamment à propos de l'éclairage.

La scénographie déclinait le matériau « bois », point commun de toutes les charpentes plus ou moins complexes, selon cinq thèmes. Le premier évoquait la personnalité de deux précurseurs des recherches sur les charpentes en Europe, un Français (Henri Deneux) et un Allemand (Friedrich Ostendorf) qui ont travaillé sur ce thème avant la première guerre mondiale. Celle-ci a probablement empêché leur rencontre, Ostendorf étant tué à Arras en 1917. Le deuxième évoquait la recherche aujourd'hui, dans une Europe pacifiée qui encourage les échanges. Venait ensuite le travail du charpentier avec la nécessité de conserver les savoirs faire au profit du quatrième thème, la conservation du patrimoine.



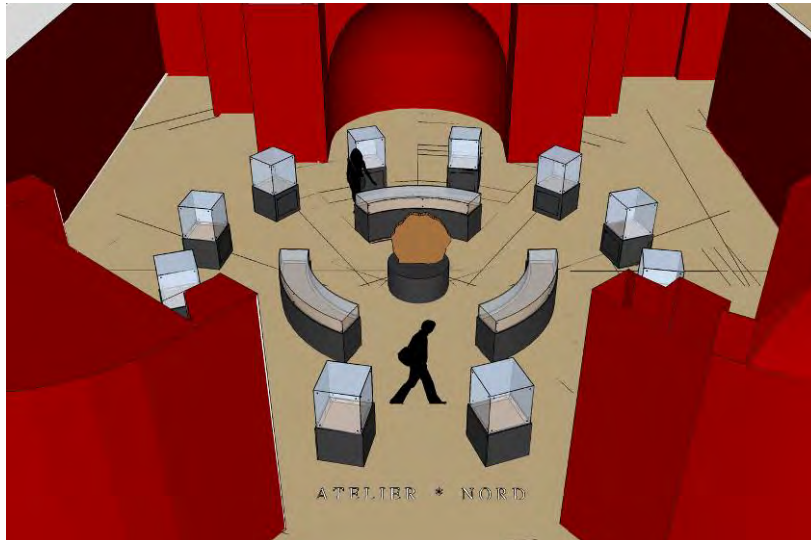
*Figure 1 : Paris (F), exposition au Palais de Chaillot*

Pour terminer, l'évolution des charpentes en Europe occupait une place importante dans l'exposition avec la présentation de 18 magnifiques maquettes de différentes échelles venues des

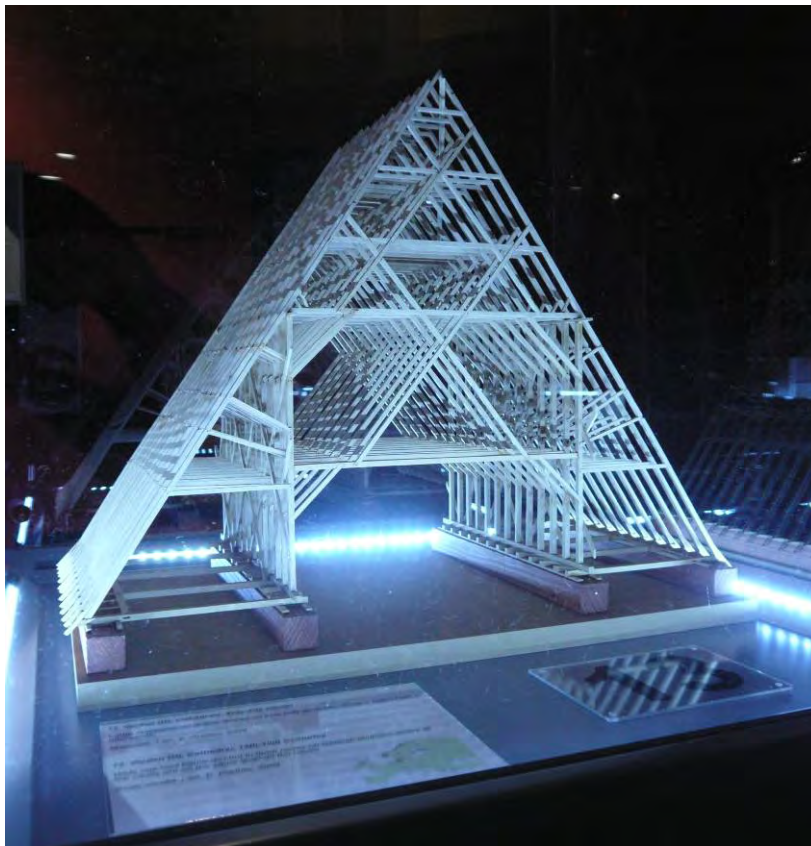
quatre coins de l'Europe (F, B, NI, D, Pl, Cz, Ro). Une partie des maquettes avaient été réalisées pour l'exposition par des équipes de Belgique et de Roumanie.

Un folder de commentaires était à la disposition des visiteurs ainsi que des panneaux explicatifs. Tirant parti des technologies nouvelles, les vitrines d'exposition, dessinées par l'architecte belge M. Louis Schockert de l'*Atelier \* Nord* étaient éclairées par un système autonome d'éclairage par LEDS (*light-emitting diode*).

Outre la présentation des maquettes, des diaporamas sur trois écrans et quelques objets illustraient les thèmes de l'exposition.



*Figure 2 : Scénographie de l'exposition par Louis Schockert, Ateliers Nord*



*Figure 3 : Maquette de la charpente de l'église de Verden (D). 1 : 50 Erhardt Preßler ; Eclairage LED*



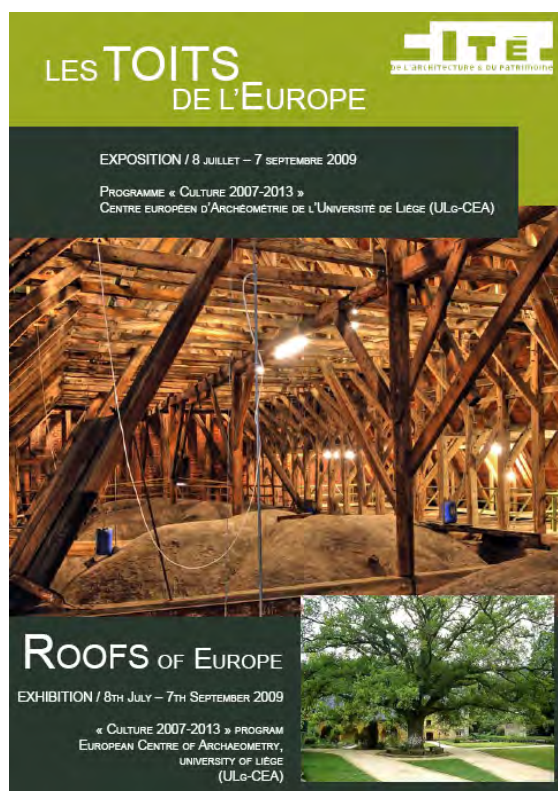


Figure 4 : Folder

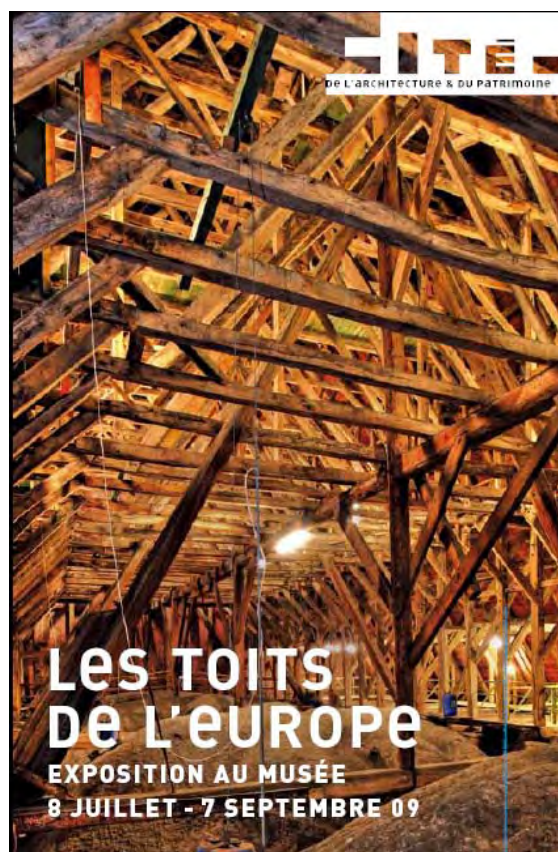


Figure 5 : Invitation et affiche

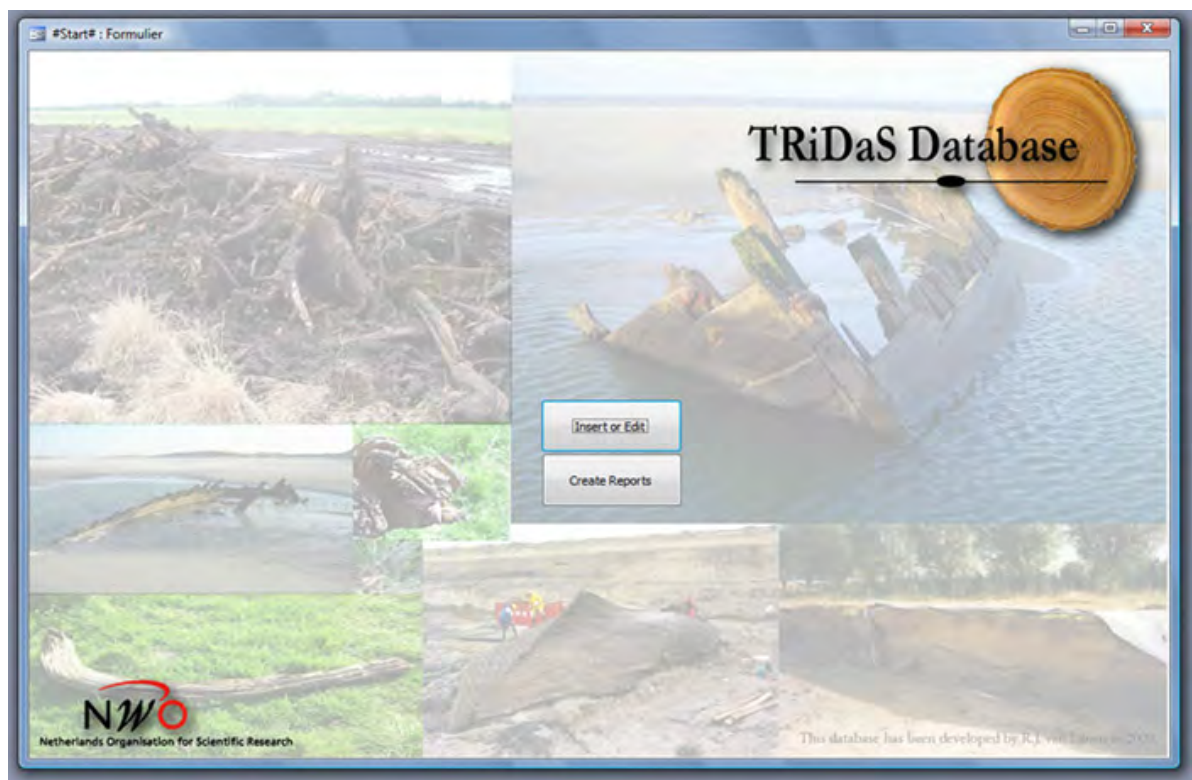
## B.2 DENDROCHRONOLOGIE

### B.2.1 « Digital Collaboratory for Cultural-Historical Dendrochronology in the Low Countries » (DCCD) dirigé par le Rijksdienst voor Archeologie, Cultuurlandschap en Monumenten (RACM), Pays-Bas.

*Remi Brageu, Peter Brewer, Paul Copini, Sarah Crémer, Sjoerd van Dalen, Pascale Fraiture, Esther Jansma, Kristof Haneca, Catherine Lavier, Erhard Pressler, Willy Tegel, Ronald Visser, Yardeni Vorst, Dirk de Vries, Ronald Wiemer, Ivo Zandhuis, Marta Dominguez, Patrick Gassmann, Patrick Hoffsummer, Ute Sass-Klaassen, Milco Wansleeben et Tomasz Wazny*

A Liège, en 2008, ce projet avait fait l'objet de l'introduction de 1000 séries dendrochronologiques en provenance du laboratoire du CEA en 2008. [1]

L'année 2009 a été consacrée à une mise en ordre de la base de données liégeoise subdivisée en 758 répertoires correspondant chacun à un site archéologique ou une construction afin d'envoyer 4000 autres séries. En 2010, le projet devrait s'achever par la collecte des méta données (coordonnées géographiques, condition de prélèvement des échantillons, type de structure ou d'objet analysé) en relation avec la base des données brutes (mesures brutes moyennes des cernes par série dendrochronologique)



### Références :

- [1] S. Cremer, P. Hoffsummer *et al*, Rapport annuel CEA (2008).



**C – PIERRE ET ARTS DU FEU**



## C.1 PIERRE

### C.1.1 Towards the detection of Beryllium in treated Corundum gemstones.

*H. Calvo del Castillo, F. Mathis, G. Chêne, T. Dupuis, D. Strivay en collaboration avec T. Calderón García (UAM) et F. Hatert (ULg)*

#### Introduction

Corundum treated gemstones, namely rubies and sapphires ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ : Cr, Fe and Ti), often present beryllium as a result of a BeO diffusion process used to enhance their natural colour or to change it into the much appreciated *padparadscha* hue (orange-pink). Previous works carried out at the CEA have successfully achieved the identification of treated corundum gemstones through the synergic application of non-invasive techniques: PIXE, IBIL and micro-Raman [1]. However, the combined use of these techniques does not allow to discriminate a heat-treatment with fracture-healing from a beryllium diffusion one.

Jewel dealers and gemmologists have set the line of what is permitted and what should not be accepted precisely there: Heating a stone without further addition of chemicals is considered to be harmless, since it just completes the “natural process” by which minerals form. The price of the mineral does not vary and no account of such a procedure is given to the buyer. On the opposite side, fracture healing with fluxes needs to be signalled and so does beryllium diffusion. These two last treatments involve the use of fluxes that can be spotted both through abnormal concentrations of certain light elements in PIXE and corroborated by the presence of glass phases with micro-Raman, but none or the above mentioned techniques is capable of detecting beryllium.

Beryllium may be detected through the well-known  ${}^9\text{Be}(\alpha, n\gamma){}^{12}\text{C}$  nuclear reaction. This reaction produces gamma-rays of 3215keV and 4439keV as a result of the de-excitation of the  ${}^{12}\text{C}$  nucleus, which indicates the presence of Be and may be used to detect the BeO treatment of gemstones as it has been suggested elsewhere [2]. This can be done with some inconveniences in corundum minerals: The particularly high background noise on the PIGE spectra due to the presence of aluminium in corundum does not facilitate the quantification, and the required time of irradiation for these samples results extremely long (2700s) compared to the typical PIXE measurement (300s) or IBIL (2-70s).

Neutron detection appears to be a good alternative for the identification of beryllium using the nuclear reaction expressed above. Free from the aluminium interference, the key point stands on the detection of thermal neutrons.

#### Experimental & Results

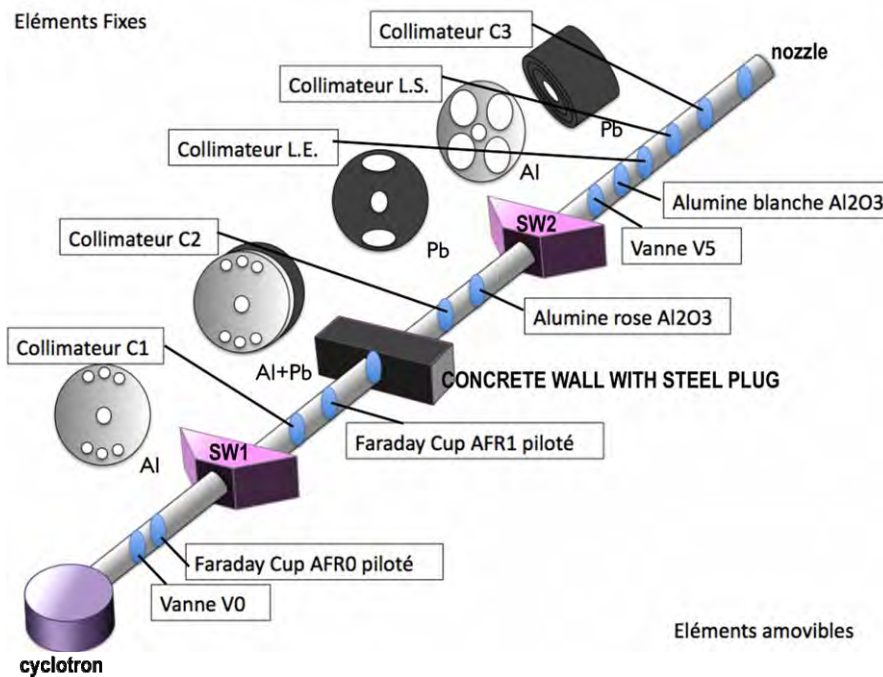
Some samples with high beryllium content have been selected to test the beryllium detection with this method: Two beryl samples with 2-3% of beryllium in weight and a Be window of an X-ray detector (100%Be). The idea is to test if we can detect high quantities of this element and then refine our method to the detection of small amounts of this element (in the ppm range) that appear as a result of BeO treatment.

A neutron detector placed inside a paraffin cylinder and blinded with Cd and Pb, has been set opposite to the beam-exit of the direct line inside the Archaeometry Bunker of the CEA-IPNAS cyclotron. This detector, whose active material is boron-enriched  $\text{BF}_3$ , will detect thermal neutrons through their reaction with  ${}^{10}\text{B}$  once they arrive in the detector's crystal, generating a couple of peaks related to the de-excitation of  ${}^7_3\text{Li}$  ( ${}^{10}_5\text{B} + {}^1_0\text{n} \rightarrow {}^7_3\text{Li} + {}^4_2\alpha$ ). Thus, the energy of the lithium peaks will not depend of the energy of the incoming neutrons. However, the peak area will be proportional to the number of neutrons arriving to the detector.

The sample is placed between the extraction nose and the neutron detector. A gamma detector has been used simultaneously in order to compare the gamma emissions of corundum (PIGE technique) to the neutron results. Nevertheless, our first tests have been carried out with no sample at all in order to register neutron background noise present in the area.

We have measured this background noise while the cyclotron was not working, and when operative (always without sample), stopping the beam at different points before the extraction nose to the atmosphere, taking into account all the possible sources of neutron production. We have done so having two different configurations for the C2 collimator that can be seen on Figure 1. The first C2

consisted of an aluminium collimator held in place with a copper ring, and it was later substituted by a two layer one made out of lead and aluminium (read ahead for further explanation of this change). This figure also shows the different parts and materials that the beam encounters on its way until it exits the line into the atmosphere through the nozzle.



**Figure 1 :** The different elements present in the direct beam line. From the left bottom corner to the right upper corner we can see: The cyclotron, valve V0, the AFRO Faraday Cup, the switch magnet 1, the C1 collimator made of aluminium (10mm diameter), the AFR1 Faraday Cup, the concrete wall with the steel plug, C2 Collimator (initially made of aluminium with a ring of copper and now made of two layers: aluminium and lead, 10mm diameter), an  $Al_2O_3$  luminescent material (also called “manual quartz”), the switch magnet 2, valve V5, an  $Al_2O_3$  luminescent material (also called “automatic quartz”), L.E. Collimateur – the laser’s entrance collimator, L.S. Collimateur – the laser’s exit collimator (both laser’s collimators have 10mm of diameter) and the C3 collimator made of lead (20mm diameter).

We must take into account that some of these materials may undergo nuclear reactions leading to neutron emission due to the interaction with the accelerated particle beam. The possible nuclear reactions are listed on the table underneath. We have included reactions with carbon and nitrogen since it is possible that there are some traces of these elements inside the line or in the extraction nozzle.

**Table 1 :** Possible nuclear reactions that can take place in the beam line producing neutrons due to the presence of light elements.

	Energy	Absolute neutron yield per alpha incident particle
$^{12}C(\alpha,n)^{15}O$	5.7 MeV	$1.304 \cdot 10^{-7} N/\alpha \text{ inc}$
	6.7 MeV	$2.8 \cdot 10^{-7} N/\alpha \text{ inc}$
	6.0 MeV	$1.424 \cdot 10^{-7} N/\alpha \text{ inc}$
$^{14}N(\alpha,n)^{17}F$	6.2 MeV	$5.69 \cdot 10^{-7} N/\alpha \text{ inc}$
	6.5 MeV	$1.424 \cdot 10^{-6} N/\alpha \text{ inc}$
$^{27}Al(\alpha,n)^{30}P$	5.6 MeV	$0.85 \cdot 10^{-6} N/\alpha \text{ inc}$
	5.7 MeV	$1.0 \cdot 10^{-6} N/\alpha \text{ inc}$
	6.6 MeV	$4.0 \cdot 10^{-6} N/\alpha \text{ inc}$
$^9Be(\alpha,n)^{12}C$	5.5 MeV	$1.56 \cdot 10^{-5} N/\alpha \text{ inc}$
	5.7 MeV	$1.7 \cdot 10^{-5} N/\alpha \text{ inc}$
	6.5 MeV	$1.56 \cdot 10^{-5} N/\alpha \text{ inc}$

\*C2 made of aluminium (1cm diameter) and held with a copper ring.

No neutron background was detected in the Archaeometry Bunker when the cyclotron was not operative, and the same occurred when it was functioning with the beam cut behind the wall that isolates the accelerator from the direct beam line. We cannot tell if any of the elements there: Valve V0, the AFR0 Faraday cup, switch magnet SW1, collimator C1 or AFR1 Faraday cup produced any neutron radiation. This was expected due to the shielding of the concrete wall and the steel plug where the beam was stopped.

When stopping the beam past the wall by putting some lead just after the C2 collimator, we registered some neutron production. Removing C2 attenuated the neutron signal. It was then believed that carbon deposited on the collimator was partially responsible of the neutron emission. Once removed, the collimator was cleaned and replaced, turned around.

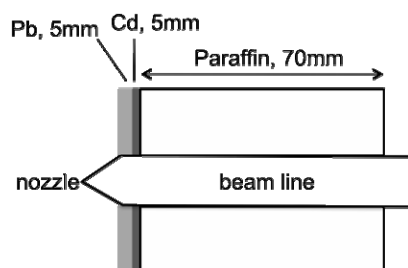
However, the neutron measurement with the beam blocked at the so-called “manual quartz” with the cleaned C2 collimator inserted, also yielded a higher neutron signal. And so did the ones with the beam stopped at the V5 valve, which again decreased with the removal of C2. The same was observed for the extraction area.

The replacement of the C2 collimator with a new one made seemed then imperative. Thus, a new C2 was manufactured at the IPNAS laboratory consisting of two attached layers, one made of aluminium and the other of lead, so that lead may absorb any radiation produced on that spot.

*\*C2 made of two layers: One of aluminium and another of lead (1cm diameter both)*

Measurements with the new C2 collimator were performed and all in all, neutron production diminished considerably. Still, this decrease was not enough in order to detect low quantities of beryllium (though it worked wonderfully with the 100%Be window). Neutron production was then located around the extraction area. We believe this neutron noise must due to the carbon foil present at the nozzle that is part of our RBS system for the monitoring of the beam dose or the nitrogen on the Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> extraction window. (Not to forget the brass alloy (Cu, Zn) collimator in this area [3,4]). We must finally take into account that there might be some vacuum grease or oil coming from the pumping system responsible for other carbon depositions.

Next step of this work contemplates shielding the last part of the beam line with paraffin, lead and cadmium as it is shown in Figure 2. Also, we need to provide our neutron detector with a better, more “directional” shield, capable of detecting neutrons only coming from the direction of the beam.



**Figure 2** : Proposed shield for the final area of the direct beam line, before extraction to the atmosphere.

Since the cross section of the  ${}^9\text{Be}(\alpha, n\gamma){}^{12}\text{C}$  reaction seems to increase with higher energies we do not discard repeating the experience at more than 6MeV in order to find the best-suited conditions for this experiment.

### Conclusion

Adequate neutron shields such as the ones proposed in this paper need to be developed both for the neutron detector and the end of the beam line in order to be able to detect beryllium treatment of corundum through the  ${}^9\text{Be}(\alpha, n\gamma){}^{12}\text{C}$  reaction. Next tests will be performed after these shields have been implemented to the direct beam line of the IPNAS Cyclotron. Work is in progress.

### Acknowledgments

This work was supported by the Belgian Science Policy (P.A.I. P6/16 NACHO) and the I.I.S.N.

### References :

- [1] H. Calvo del Castillo, N. Deprez, T. Dupuis, F. Mathis, A. Deneckere, P. Vandenabeele, T. Calderón, D. Strivay, *Anal Bioanal Chem.* **394**(4), 1043 (2009).
- [2] P.C. Gutierrez, Thesis, Universidad Autónoma de Madrid (2009).
- [3] F. Mathis, O. Vrielynck, K. Laclavetine, G Chêne, D. Strivay, *NIM-B* **266**(10), 2348 (2008).
- [4] F. Mathis, G. Othmane, O. Vrielynck, H. Calvo del Castillo, G. Chêne, T. Dupuis, D. Strivay, *Nucl. Instr. and Meth. B* **268**, 2078 (2010).

## C.2 METAL

### C.2.1 La patine intentionnelle des bronzes antiques : études structurales non invasives

*F. Mathis en collaboration avec M. Aucouturier, D. Robcis, J. Castaing, L. Pichon (LC2RMF – UMR171), E. Delange, S. Descamps (Musée du Louvre).*

#### Introduction

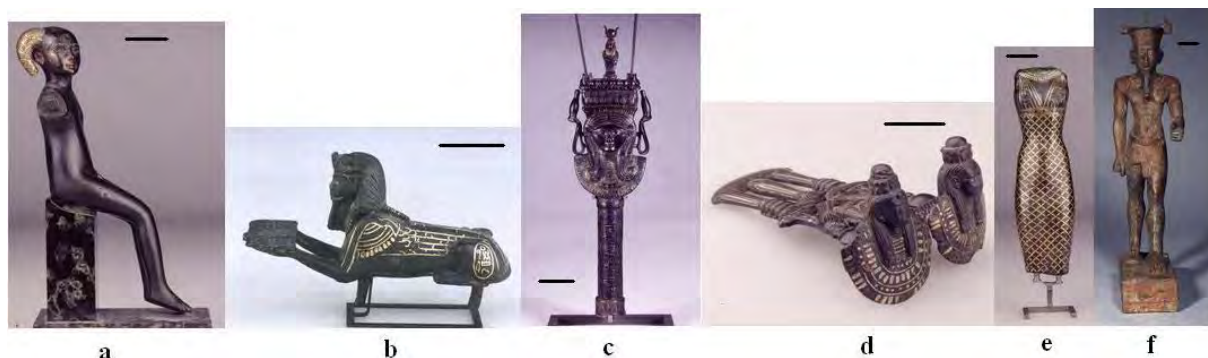
Lors de recherches antérieures [1-4] une patine intentionnelle noire a été identifiée et caractérisée sur un certain nombre d'objets en alliage cuivreux romains et égyptiens. Une étude plus poussée a été réalisée récemment sur l'ensemble de la collection des bronzes du département des Antiquités égyptiennes du Musée du Louvre [5,6] aboutissant à la caractérisation de 11 bronzes noirs et d'autres patines possiblement intentionnelles.

Le but de l'étude réalisée cette année est, d'une part, de caractériser plus finement les patines de type « bronze noirs » à l'aide de techniques d'analyses complémentaires aux IBA que l'on a déjà utilisées et d'autre part d'identifier la nature des autres types de patines intentionnelles qui ont pu être observées et qui n'appartiennent pas à la catégorie des « bronzes noirs » ou « *Corinthium Aes* ».

#### Les objets

Tous les objets que nous avons analysés appartiennent au Musée du Louvre.

Parmi eux six font partie des collections du Département des Antiquités Égyptiennes et ont été sélectionnés parmi les seize précédemment étudiés [5]. Il s'agit du sistre d'Hennouttaouy (E11201), du sphinx de Siamon (E3914), de la double égide (N4302) qui ont été identifiés comme des bronzes noirs. L'Harpocrate lui présente deux patines différentes, l'une de type bronze noir sur la mèche de cheveux et l'autre vert foncé contenant du chlore sur le corps. Enfin deux autres objets, la statuette féminine et la statuette d'Amon, feront partie de notre corpus (figure 1).



**Figure 1 :** objets égyptiens analysés : Harpocrate (a), sphinx se Siamon (b), sistre d'Hennouttaouy (c), double égide (d), statuette féminine (e) et statuette d'Amon (f).

Trois objets proviennent du département des Antiquités grecques, étrusques et romaines. Il s'agit de l'encrier de Vaison la Romaine (Bj1950), du manche de scalpel (Br2416) dont la particularité est que les incrustations de bronze noir ne contiennent pas d'or et de l'élément de balustrade (BR4648) dont la patine a été identifiée précédemment [3] comme une patine d'oxydation formée à haute température (figure 2).



**Figure 2** : objets romains analysés : encrier de Vaison la Romaine (a), manche de scalpel (b), élément de balustrade (c).

### Dispositifs expérimentaux

Deux nouveaux équipements permettant l'utilisation de méthodes d'analyse non invasives ont été utilisés ici.

Le premier est un équipement de diffraction des rayons X portable [7] développé pour permettre l'analyse *in-situ* sur des objets de musée. La source de rayons X est une source de  $\text{CuK}\alpha$  équipée d'une demi lentille en polycapillaire délivrant un faisceau de 4 mm de diamètre.

Le second est un équipement récemment développé de micro-diffraction X [8]. La source est un tube micro focus de chez Rigaku, un système de multicapillaire et de collimateur délivre un faisceau incident parallèle monochromatique d'énergie  $\text{CuK}\alpha$  de diamètre 200  $\mu\text{m}$  et avec une très faible divergence. Le flux de rayons X peut atteindre  $2.10^8$  photons. $\text{sec}^{-1}$ , et la disposition des éléments permet de placer devant le faisceau tous types d'objets y compris des grands objets de musée.

Sur ces deux équipements les raies de diffraction sont détectées par une « imaging plate » et traitées ensuite par le code FIT2D [9]. Le temps d'exposition nécessaire pour obtenir les diagrammes présentés dans ce papier est inférieur à 30 min.

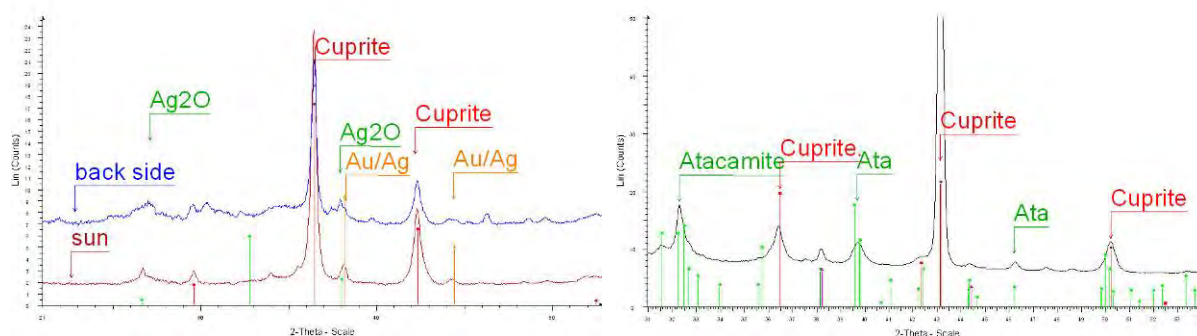
Comme pour toute analyse par diffraction des rayons X la limite de détection des composés minoritaires est de l'ordre de quelques pourcents volumiques dans le volume analysé. Ici l'angle d'incidence du faisceau de rayons X peut être inférieur à 10 degrés, avantageant ainsi la détection des éléments de surface, la profondeur analysée est de l'ordre de 10 $\mu\text{m}$ .

### Résultats

#### *Les bronzes noirs*

Un exemple des diffractogrammes obtenus sur les patines noires précédemment identifiées comme appartenant à la catégorie « bronze noir » est donné en figure 3. La patine est principalement composée de cuprite  $\text{Cu}_2\text{O}$  comme cela a déjà été montré. Le résultat nouveau ici est que l'on observe de façon quasi-systématique la présence des pics caractéristiques du schéma de diffraction de l'or ou de l'argent métallique. Les paramètres de maille de l'argent et de l'or métallique (respectivement 0,4079 et 0,4086) sont très proches et il n'est pas possible de les différencier.





**Figure 3 :** diffractogrammes de rayons X de la patine noire de deux objets. A gauche le sphinx de Siamon, à droite la double égide.

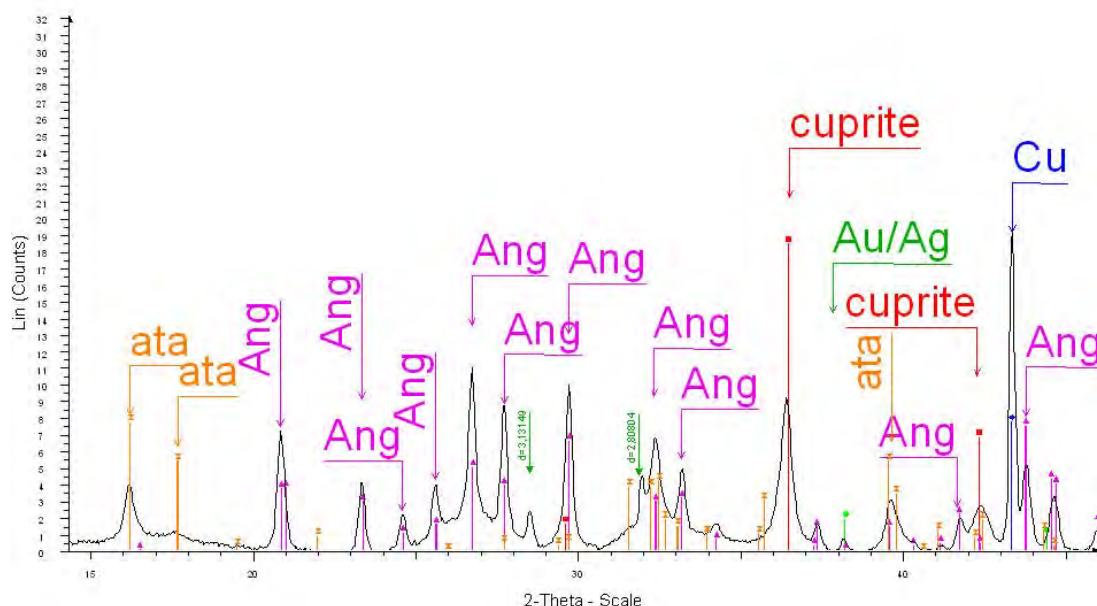
La patine des « bronzes noirs » constituée uniquement de cuprite naturellement rouge, devient noire quand le métal sur lequel elle est formée contient de l'or et/ou de l'argent. Certains auteurs ont suggérés que cela pouvait être dû à la présence de nanoparticules d'or et aux effets d'absorption optiques bien connus de ce type de nanoparticules dus aux phénomènes de plasmons de surface.

Les présentes observations tendent à confirmer cette interprétation.

#### *Les autres types de patines*

L'analyse des patines qui ne semblaient pas appartenir à la catégorie des bronzes noirs, à savoir les incrustations rouges sombres de la statuette d'Amon et la patine sombre mais dépourvue d'éléments précieux de la statuette féminine, a elle aussi apporté des résultats intéressants.

La patine de la statuette féminine contient des composés variés de cuivre et de plomb comme la cuprite  $\text{Cu}_2\text{O}$ , l'atacamite  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  et l'anglésite  $\text{PbSO}_4$ . Un examen microscopique attentif confirme qu'il s'agit d'un mélange de produits de corrosion qui ont soulevé les incrustations d'or voisines. Il est donc impossible de connaître l'aspect original de la statuette.



**Figure 4 :** micro diffractogramme de la patine de la statuette ata =atacamite, ang=anglesite.

Les incrustations de la statue d'Amon (collier de barbe, collier et ceinture) sont réalisées dans un alliage très différent de la statue elle-même contenant moins d'étain, plus de plomb et une teneur relativement importante en bismuth qui peut être caractéristique. La patine est composée de cuprite expliquant sa couleur ; on peut supposer que les incrustations ont été patinées originellement pour apparaître différentes du corps de la statue mais on ne peut pas affirmer que leur couleur d'origine ait pu être noire comme on aurait pu s'y attendre pour les pupilles par exemple.

Les analyses réalisées sur la patine du pilier de balustrade montrent que celle-ci ne contient ni or ni argent et ne peut en aucun cas être classée comme bronze noir. Selon le diffractogramme (figure 5) la patine est composée majoritairement de cuprite  $\text{Cu}_2\text{O}$ , de ténorite  $\text{CuO}$ , et de cassitérite  $\text{SnO}_2$ . Une étude fondamentale de l'oxydation à haute température des bronzes [3] avait montré que la présence simultanée de ces trois composants était la signature d'une oxydation à haute température.

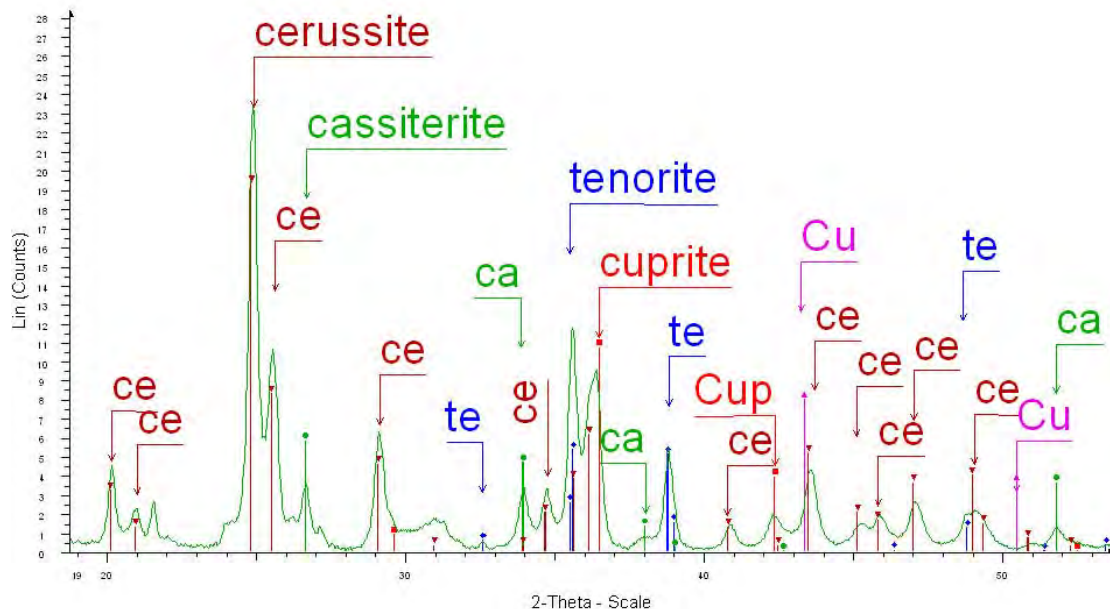


Figure 5 : diffractogramme de la patine de l'élément de balustrade.

La figure 5 révèle également un autre point important : la présence de cérusite, un carbonate de plomb ( $\text{PbCO}_3$ ). Le rôle de la cérusite sur les propriétés de la couche d'oxydation noire n'est pas encore expliqué. Ces analyses révèlent donc que cet élément de balustrade a été intentionnellement patiné en noir par oxydation thermique à  $600^\circ\text{C}$  ou plus. Cette oxydation n'a pas pu être accidentelle ou sacrificielle car les incrustations rouges (lèvres de la tête de satyre ou incrustations en forme de tiges végétales sur le corps du pilier) et les incrustations d'argent (le blanc des yeux) ont été insérées après la formation de la patine noire.

### Conclusion

Cette étude de plusieurs objets de musée présentant différentes patines intentionnelles en surface montre que la combinaison de plusieurs techniques d'analyses non destructives, y compris la microdiffraction, permet une caractérisation très complète des procédés anciens de traitements des surfaces.

Nous avons pu décrire précisément la microstructure des bronzes noirs romains et égyptiens, mettant en évidence la présence d'or et/ou d'argent à l'état métallique dans la couche de patine, sous forme présumée de nanoparticules comme cela avait pu être suggéré par de précédents auteurs.

Le cas du manche de scalpel romain étant plus ambigu avec une patine très semblable aux bronzes noirs mais ne contenant qu'une faible teneur en argent à l'état oxydé dans la patine.

Différents traitements conduisant à la formation d'une patine intentionnelle ont pu être identifiés :

- l'un d'eux consiste en la formation d'une patine rouge orange, sur des incrustations d'une statuette égyptienne d'Amon appliqué sur un cuivre faiblement allié contenant du bismuth comme principale impureté.
- un autre a été caractérisé comme étant l'oxydation à haute température ( $600^\circ\text{C}$  ou plus) d'un élément de balustrade romain pour fabriquer une couche de ténorite noire.

Enfin nous avons pu également mettre en évidence que la statuette féminine égyptienne est tellement altérée par la corrosion qu'il n'est pas possible en l'état actuel de l'étude et des techniques d'investigation de déterminer quel était son aspect original.

Enfin il est maintenant clair que la recherche sur ces questions d'aspect original des objets métalliques antiques doit passer par un étude approfondie des textes, à la fois pour y rechercher des descriptions ou des allusions que l'on peut mieux décrypter à l'aune de nos connaissances nouvelles sur les objets et aussi pour rechercher des recettes techniques qui nous feront progresser dans nos essais d'expérimentation et de recréation de ces techniques de décoration. Cet aspect de la recherche nécessite donc une participation plus importante de nos collègues philologues et c'est pour ça qu'un workshop exploratoire a été organisé le 18 et 19 novembre à Paris conjointement par Marc Aucouturier (LC2RMF – UMR 171) et Cristina Viano (Centre Léon Robin de recherche sur la pensée antique UMR 8061) intitulé *Pour une approche interdisciplinaire de l'alchimie grecque. Autour du verre, du cinabre et du bronze noir*. Ce colloque a réuni archéologues, historiens de l'art, conservateurs, philologues et physico-chimistes, qui ont reconnu l'intérêt et la nécessité d'une approche plus coordonnée de ces questions.

### Remerciements

Ce travail a été rendu possible grâce au soutien du F.R.S.- FNRS.

### Références :

- [1] P. Craddock, A. Giunlia-Mair, dans S. La Niece, P. Craddock, (Eds.), *Metal Plating and Patination*, Butterworth-Heinemann Ltd, London, pp. 101, (1993).
- [2] A. Giunlia-Mair, P. Craddock, *Corinthium aes, das schwarze Gold der Alchimisten*, Antike Welt, (1993).
- [3] F. Mathis, Thèse Université d'Orsay Paris V (2005).
- [4] F. Mathis, S. Descamps, E. Delange, J. Salomon, S. Pagès-Camagna, M. Dubus, D. Robcis, M. Aucouturier, dans P. Dillmann, P. Piccardo, H. Matthiesen, G. Beranger, (Eds.), *Corrosion of metallic heritage artefacts: Investigation, conservation and prediction of long term behaviour (EFC 48)*, Woodhead Publishing Ltd, Cambridge, pp. 219 (2007).
- [5] F. Mathis, E. Delange, D. Robcis, M. Aucouturier, *Journal of Cultural Heritage* **10**, 63 (2009).
- [6] F. Mathis, M. Aucouturier, D. Robcis, E. Delange, Rapport Annuel CEA (2007).
- [7] A. Gianoncelli, J. Castaing, L. Ortega, E. Doorhyee, J. Salomon, P. Walter, J.-L. Hodeau, P. Bordet, *X-Ray Spectrometry*, **37**, 418-423 (2008),
- [8] L. de Viguerie, L. Beck, J. Salomon, L. Pichon, Ph. Walter, *Anal. Chem*, **81**, 7960-7966 (2009).
- [9] ESRF website: <http://www.esrf.eu/computing/scientific/FIT2D/> [18 November 2004].

## **C.2.2 Premiers jalons de la constitution d'un inventaire typo-chronologique des éléments de renfort en fer dans la construction médiévale Mosane**

*C. Maggi, G. Pagès, F. Mathis et P. Hoffsummer*

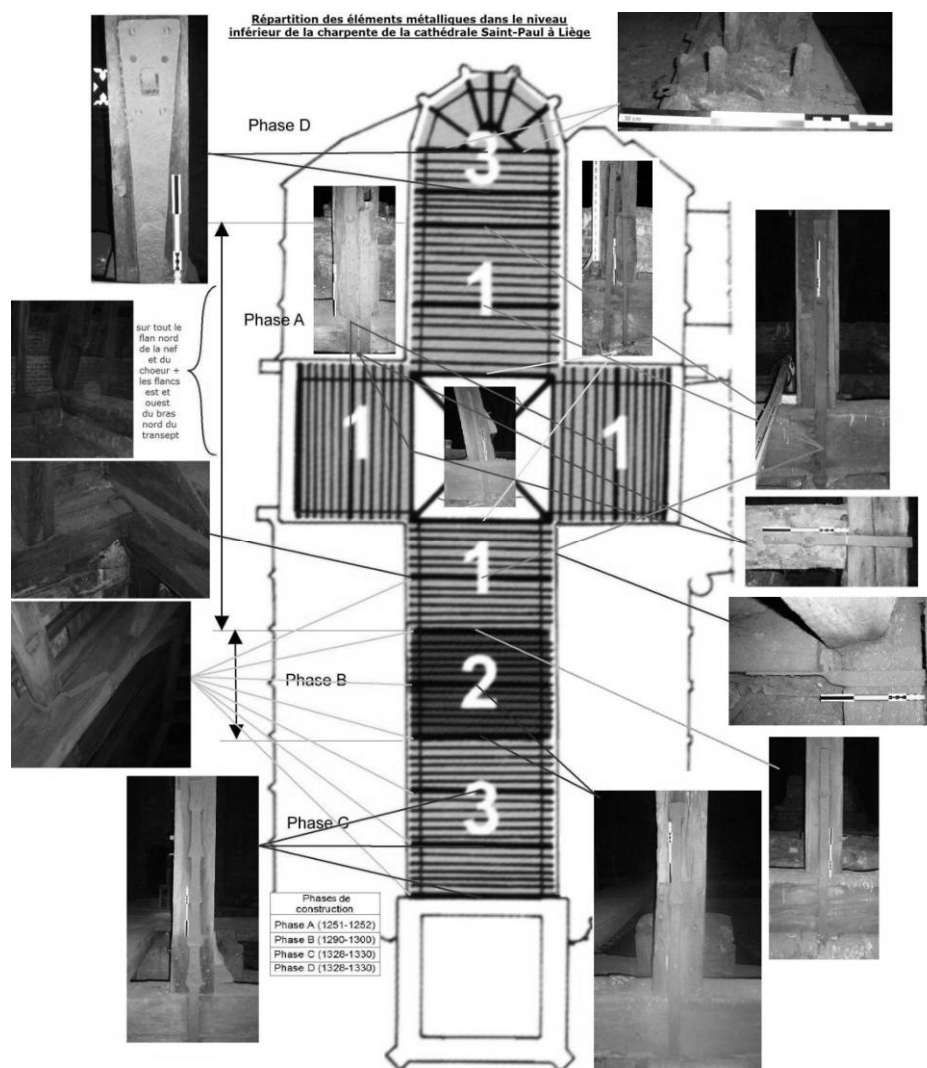
### Introduction

L'emploi du métal dans l'architecture médiévale a longtemps été décrié et sous-estimé, comme s'il représentait un manque de compétence et une ignorance des règles architecturales. Ainsi, le fer forgé appliqué aux édifices médiévaux ne faisait l'objet que de rares études. Cependant, dans les années 1980, un colloque organisé par Odette Chapelot et Paul Benoit a fait ressortir l'intérêt de rapprocher l'histoire de la métallurgie de celle du bâtiment. Peu à peu, les recherches sur cette problématique se sont intensifiées. Des précurseurs, tels Jean-Louis Taupin, Alain Erlande-Brandenburg et Philippe Dillmann, ont révélé l'importance de ce matériau trop longtemps mis à l'écart. Aujourd'hui, de grands monuments médiévaux, les cathédrales d'Île-de-France en particulier, sont revisités avec un regard nouveau sur les techniques de construction. De nouvelles études montrent la grande importance du métal pour la stabilité de ces édifices, considérés dans l'histoire de l'art traditionnelle comme étant avant tout une architecture de pierre savante. C'est ainsi qu'une quarantaine d'utilisations distinctes du fer ont pu être référencées dans les cathédrales de Rouen et de

Troyes. Dans le même temps, la question de l'évolution des procédés de production du fer en Europe bénéficie aussi d'un regain d'intérêt. Très récemment, quelques observations intéressantes dans les monuments eux mêmes, les charpentes des églises liégeoises en particulier, ont mis en évidence la présence de fers de renfort datés par le contexte archéologique et la dendrochronologie [1]. Dans la foulée de cette découverte, une série d'analyses a été réalisée sur du fer échantillonné dans ces contextes, et ce dans le cadre d'une étude en archéoméallurgie menée au Centre Européen d'Archéométrie de l'Université de Liège par Anne Mertens, en collaboration avec Philippe Dillmann [2].

### Présentation du projet

Notre étude concerne des bâtiments dont les années de construction se situent entre le XII<sup>e</sup> siècle et le XVII<sup>e</sup> siècle. Nous envisageons la fin de l'architecture romane car les premières recherches réalisées dans le domaine du fer architectural tendent à démontrer que l'emploi de ce fer n'apparaît qu'avec l'architecture gothique. Il s'agit donc de vérifier ces dires pour la région concernée. La limite du XVII<sup>e</sup> siècle a été définie sur base de l'histoire des techniques. De façon générale, les techniques de construction ont effectivement peu évoluées jusqu'à cette époque [3]. Dans la seconde moitié du XVIII<sup>e</sup> siècle, la partie du bassin mosan qui nous intéresse entre déjà dans une phase de pré-industrialisation avec tout ce que cela implique comme modification sur le plan économique, politique et social. Aujourd'hui encore, le bassin mosan est réputé pour sa sidérurgie et les fouilles archéologiques révèlent qu'il s'agit d'une tradition remontant au moins au Bas Moyen-âge. Comme le faisait remarquer Jean-Marie Yante en 1985 : « *Les conditions naturelles y sont des plus favorables : abondance des gîtes ferrifères, vastes forêts assurant l'approvisionnement en combustible, veines de houille fournissant une matière utilisée par les ferons* » [4]. Il n'y a donc rien d'étonnant à ce que cette région se voit attribuer le perfectionnement de la technique de réduction du minerai par l'avènement du procédé indirect et de son opération d'affinage dit « affinage wallon ». En situant précisément l'époque à laquelle apparaît cette innovation technique dans le bassin mosan, nous serons plus à même, en comparant avec d'autres régions principalement de France, de déterminer si cette amélioration est effectivement originaire du Bassin de la Meuse. Ainsi, en plus d'être observé dans son environnement macroscopique, le fer fait l'objet d'un examen à l'échelle microscopique et chimique. La microscopie électronique à balayage couplée à la spectrométrie à dispersion d'énergie permet de connaître la composition des inclusions et, dans un grand nombre de cas, de déterminer de quel procédé de réduction est issu l'échantillon [5]. L'observation au microscope optique livre par ailleurs des informations sur le processus de mise en forme de la pièce (concernant la méthodologie voir [6 à 8]). Pour dater le fer utilisé en charpente, mais aussi celui pris dans des maçonneries contemporaines de la charpente, la dendrochronologie, combinée à l'archéologie du bâtiment, fait partie des outils d'investigations privilégiés. Nous utilisons les datations disponibles aux laboratoires de Liège et d'Amersfoort (NL), et le cas échéant nous procédons à de nouvelles études au laboratoire de Liège. Dès qu'un élément métallique est daté et détaillé, il vient compléter l'inventaire typologique. Les différentes typologies sont distinguées principalement sur base du rôle, de la description morphologique, des dimensions et du type de scellement de l'élément métallique en question. En outre, les données spatio-temporelles concernant l'apparition de chaque catégorie, de même que les résultats des procédés d'analyses archéométriques sont également enregistrés afin de déterminer si les typologies en questions sont propres à des ateliers, à des régions et/ou à des périodes.



**Figure 1 :** Plan de répartition de la cinquantaine d'éléments en fer qui renforcent le niveau inférieur de la charpente de la cathédrale Saint-Paul à Liège.

Les recherches ont débuté par des prospections minutieuses (notamment à l'aide d'un détecteur à métaux et d'un ohmmètre) réalisées au sein de plusieurs églises de la ville de Liège, à savoir : Saint-Paul, Sainte-Croix, Saint-Denis, Saint-Jacques, Sainte-Catherine et Saint-Barthélemy. Ce ne sont pas moins d'une vingtaine d'édifices médiévaux situés entre Dinant et Maastricht qui seront explorées dans les mois à venir. La majorité des bâtiments étudiés est composée d'édifices religieux car leur forte propension à mettre en œuvre le fer répond bien à nos attentes. Une attention particulière est portée à la distinction qu'il y a lieu de faire entre les renforts d'origine et ceux qui sont postérieurs, imposés par des désordres dans le bâtiment. Pour y parvenir, les contextes doivent être soigneusement décrits et hiérarchisés en s'inspirant le cas échéant de la méthode de Harris (unités stratigraphiques). Tous les éléments en fer rencontrés durant la phase de prospection sont enregistrés dans deux corpus distincts qui se différencient par leur grille d'entrée. Le premier inventaire est propre au bâtiment étudié. Dans ce fichier, les éléments en fer sont enregistrés en relation avec les contextes architecturaux desquels ils sont issus (informations historiques sur le bâtiment, étude détaillée de la charpente et de la maçonnerie). Le second corpus rassemble les diverses typologies rencontrées à travers tous les bâtiments confondus. Dans cet inventaire, les éléments en fer sont considérés pour eux-mêmes. Toutefois, la mention des bâtiments dans lesquels chaque type d'élément a été aperçu permet un aller-retour entre les deux classes de corpus. Lorsqu'il sera adéquat de le faire, nous essayerons de confronter les résultats des prospections avec les informations contenues dans les livres de comptes afin de calculer approximativement la quantité de fer employé dans un édifice ou une partie d'édifice et d'évaluer les coûts de mise en œuvre de ce matériau. Autrement, une simple formule mathématique permet également d'obtenir une estimation des quantités de fer mis en œuvre dans un édifice :  $m = (v$

\*7,8)/1000 où  $m$  est la masse,  $v$  le volume en  $\text{cm}^3$  et 7,8 la densité du fer. Le volume a quant à lui été obtenu en multipliant la surface  $s$  de la section de l'objet par sa longueur totale  $L$ , soit :  $v = s * L$ . La masse totale est ensuite obtenue en multipliant le nombre de pièces de fer supposées identiques. Les analyses archéométriques (datations dendrochronologiques et études physico-chimiques du fer) se déroulent parallèlement à la phase d'investigation.

### Objectifs du projet

L'objectif primordial que cette recherche s'efforce de remplir est la divulgation, la datation et l'explication des cas d'utilisations de renforts en fer dans les charpentes de l'architecture gothique du Bassin de la Meuse. Dans la continuité de la thèse présentée en 2007 par Maxime L'Héritier sur l'utilisation du fer dans l'architecture gothique à Troyes et à Rouen [9], nous tentons de compléter le répertoire des occurrences de l'emploi du fer dans le bâtiment du Moyen-âge. Aujourd'hui, grâce aux études récentes menées sur le sujet, il est admis que le fer tient une place importante dans la grande famille des matériaux mis en œuvre dans la construction des édifices gothiques. L'heure n'est donc plus à faire la preuve d'une hypothèse, il faut passer à l'étape suivante. Ainsi, nous désirons constituer un inventaire typo-chronologique reprenant tous les cas rencontrés au cours de la recherche. Cet inventaire servira par la suite à tous les archéologues du bâtiment désireux d'en savoir plus sur les éléments en fer que contient l'édifice qu'ils étudient et soucieux d'améliorer les connaissances dans ce domaine. Parallèlement à nos recherches, le Centre Européen d'Archéométrie a déjà commencé l'analyse de scories issues de rejets de four de réduction situés dans le Bassin de la Meuse. La confrontation des analyses effectuées sur le fer architectural avec les résultats obtenus sur les scories pourrait permettre de localiser les origines des fers de construction et ainsi de révéler l'existence de certains ateliers et de réseaux commerciaux. En second lieu, nous envisageons également de constater s'il existe un rapport, ou non, entre la qualité des fers mis en œuvre et leur rôle dans l'édifice.

L'intérêt de posséder un tel inventaire typologique est de pouvoir associer rapidement un fer architectural médiéval à son époque ou à sa provenance. Cette association permettra d'appréhender l'histoire d'une construction selon une nouvelle grille de lecture et d'identifier les bouleversements survenus au sein d'un bâtiment. En outre, la révélation de ce patrimoine va ouvrir les voies menant vers une meilleure connaissance de notre héritage et vers une sensibilisation à sa protection.

### Remerciements :

Ce travail a été rendu possible grâce au soutien de l'Université de Liège (bourse de doctorat non FRIA)

### Références :

- [1] P. Hoffsummer et J. Eeckhout (dir.), Matériaux de l'architecture et toits de l'Europe. Mise en œuvre d'une méthodologie partagée, Namur (2005).
- [2] A. Mertens, F. Mathis, P. Hoffsummer et P. Dillmann, Rapport Annuel CEA (2007)
- [3] Ch. Maggi, La construction architecturale du XIII<sup>e</sup> au XVIII<sup>e</sup> siècle, dans L'Histoire des techniques en Belgique. De l'Antiquité à la fin du XVIII<sup>e</sup> siècle dirigé par R. Halleux, Liège (sous presse).
- [4] J.-M Yante, Provenance, acheminement et mise en œuvre du fer dans le bâtiment : le cas du Pays Mosan, XIV<sup>e</sup>-XVI<sup>e</sup> siècles, dans Pierre et métal dans le bâtiment au Moyen Age dirigé par O. Chapelot et P. Benoit, Paris, p. 293-303 (1985).
- [5] G. Pagès, C. Maggi, A. Mertens, G. Houbrechts, F. Mathis, P. Dillmann, P. Hoffsummer, ce rapport, contribution C.2.3.
- [6] P. Dillmann, M. L'Héritier, J. Archaeol. Sci. **34**, 1810 (2007).
- [7] G. Pagès, Thèse Université Montpellier III – Paul-Valéry (2008) (<http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00357391/fr/>).
- [8] G. Pagès, P. Fluzin, L. Long, dans L'acier en Europe avant Bessemer. Actes du colloque (Paris, 2005), édité par P. Dillmann, L. Hillaire-Perez, C. Verna, Toulouse (2010).
- [9] M. L'Héritier, Thèse Université de Paris I Panthéon-Sorbonne (2007).



### C.2.3 L'émergence de la sidérurgie indirecte en Wallonie à la fin du Moyen Âge : analyses archéométriques des scories et des produits de réduction

*G. Pagès, C. Maggi, F. Mathis, P. Hoffsummer en collaboration avec A. Mertens (UCLouvain), G. Houbrechts (ULg), P. Dillmann (CNRS – IRAMAT)*

#### Introduction

Tout l'intérêt de la région liégeoise est qu'elle passe en Europe pour être le berceau médiéval de la sidérurgie moderne en ayant connu le développement d'une nouvelle technique de réduction du minerai, la réduction indirecte, qui consiste à fabriquer des fers et des aciers à partir de la production de fonte, d'où sa dénomination [1-4]. Or, si la sidérurgie indirecte est stabilisée dans la majeure partie de l'Europe au XVIII<sup>e</sup> siècle et fournit industriellement de très grandes quantités de fer, cette situation n'est pas si explicite à l'époque des prémices du procédé dans le courant du XIV<sup>e</sup> siècle. Il importe donc de clarifier les temps qui ont vu la naissance et le développement de la sidérurgie moderne entre le XIII<sup>e</sup> et le XVI<sup>e</sup> siècles.

Pour traiter ce sujet, les données primaires convoquées ont souvent été des sources écrites. Les sources archéologiques ont été peu sollicitées, sauf pour illustrer et documenter la révolution industrielle notamment dans des musées traitant de la métallurgie (ex : Maison de la métallurgie et de l'industrie de Liège et Musée du fer et de la métallurgie ancienne à Saint-Hubert). Dans le souci d'apporter des connaissances à travers un point de vue nouveau, cette recherche aborde donc la sidérurgie médiévale en Wallonie à la fin du Moyen Âge à partir d'une riche documentation archéologique, en grande partie inexploitée, en s'appuyant simultanément sur des méthodes archéométriques appropriées à l'analyse des mobiliers métallurgiques pour que l'étude soit complète, du contexte d'enfouissement de l'objet à sa structure interne.

Entamée en 2007 et 2008 par Anne Mertens dans le cadre d'un Master en archéométrie [5-8], cette recherche se poursuit actuellement dans le cadre d'un post-doctorat au Centre Européen d'Archéométrie de l'Université de Liège mené depuis septembre 2009 par Gaspard Pagès.

#### D'importantes collaborations

En 2009, un des objectifs premiers a été de tisser un réseau étroit de collaborations pour asseoir plus solidement cette recherche et permettre son essor. En voici donc la liste à ce jour sans compter le Centre Européen d'Archéométrie :

- le département des sciences historiques de l'Université de Liège et, en particulier, Patrick Hoffsummer qui dans ces travaux sur les charpentes du bassin mosan a précocement révélé et daté une grande partie des éléments en fer examinés dans cette étude. Par là, il est un des instigateurs de cette recherche.

- ce même département implique également Christophe Maggi qui débute une thèse de doctorat sur un inventaire typo-chronologique des éléments de renfort en fer dans la construction médiévale Mosane [9].

- le département de physique de l'Université de Liège et, spécialement, l'Institut de Physique Nucléaire, Atomique et de Spectroscopie où se déroule une très grande partie des analyses archéométriques avec le soutien de François Mathis.

- la région wallonne et la Direction de la restauration du patrimoine du Département du patrimoine (DGO4) dirigée par Pierre Paquet avec qui les prélèvements des pièces métalliques dans les monuments wallons sont discutés en vue de préserver le patrimoine tout en autorisant des études pour les mettre en valeur.

- le département des sciences géographiques de l'Université de Liège et, en particulier, Geoffrey Houbrechts qui dans ces travaux en géomorphologie s'intéresse à l'inventaire typo-chronologique des établissements sidérurgiques ardennais et wallons et aux scories qui y ont été produites pour étudier les dynamiques fluviales [10-11].

- Jean Pol Weber, historien ruraliste des Ardennes, par conséquent, spécialiste de la sidérurgie médiévale wallonne, ayant également fouillé un des plus vieux hauts fourneaux d'Ardennes à Mirwart [12].

- l'équipe de l'unité de géomatique du département des sciences géographiques qui modélise les données et notamment les pièces ferreuses en 3 dimensions.

- l'Institut de recherche sur les archéomatériaux (CNRS, UMR5060-IRAMAT) et, singulièrement, Philippe Dillmann et Marc Leroy qui alimentent ces recherches respectivement par leur soutien analytique et leur travaux sur les Ardennes française.

- le département Architecture, Géologie, Environnement et Constructions (ArGenCo) de l'Université de Liège où Éric Pirard et l'entité Géoresources Minérales & Imagerie Géologique de Génie Minéral, Matériaux et Environnement s'attachent à collecter une importante base de données chimiques des minerais ferreux.

- et, enfin, le Centre d'histoire des sciences et des techniques de l'Université de Liège et ses chercheurs qui se sont tous penchés sur le sujet essentiellement à travers la documentation écrites.

### Des sources complémentaires

L'éventail des sources convoquées dans cette recherche est large bien qu'il ne soit qu'apparenté à la documentation archéologique. Il s'agit :

- d'une part, des éléments en fer employés dans les bâtiments médiévaux du bassin mosan. Pour plus d'information sur le sujet, se reporter au chapitre précédent [9].

- d'autre part, des scories issues des sites de réduction du minerai de fer et des établissements d'affinage où la fonte était traitée pour obtenir un alliage ferreux forgeable et aisément soudable. Pour plus d'information à ce sujet, se reporter aux travaux de Geoffrey Houbrechts [10-11].

De la sorte, il est possible d'avoir une vue sur la sidérurgie médiévale en Wallonie à la fin du Moyen Âge à partir autant des déchets de production, en amont de la chaîne opératoire, que des produits ferreux commercialisés et utilisés en aval de la chaîne opératoire.

En 2009, notre attention s'est concentrée sur 4 points :

- l'expertise des sites sidérurgiques de Wallonie pour alimenter l'inventaire et préparer leurs études.

- le prélèvement de nouveaux éléments en fer provenant de monuments médiévaux liégeois pour compléter l'échantillonnage entamé en 2007.

- l'élaboration d'un inventaire détaillé et précis des échantillons prélevés pour harmoniser la documentation, assurer la pérennité des informations relatives à chaque prélèvement (datation, provenance, dépôt, etc.) et ainsi permettre leur conservation et leur analyse dans un contexte documentaire stable. À ce jour, cet inventaire compte 62 échantillons provenant de 7 édifices liégeois dont la cathédrale Saint-Paul, les collégiales Sainte-Croix et Saint-Denis, les églises Saint-Jacques et Saint-Christophe, la basilique Saint-Martin et le palais des Princes Évêques.

- la mise en place de réserves permettant la conservation des échantillons dans les sous-sols du Centre Européen d'Archéométrie, dans le bâtiment B15 de l'Université de Liège au Sart-Tilman.



**Figure 1** : Exemple d'un fragment important d'étrier prélevé dans la cathédrale Saint-Paul (Liège) et daté de 1328-1330 (échantillon LPAU.03).

### Des méthodes d'étude appropriées

L'étude du mobilier sidérurgique est basée sur un traitement archéologique classique qui comprend notamment une description et une analyse archéologiques des vestiges, des aménagements et du mobilier avec des réflexions portant plus spécialement sur leur typologie, leur chronologie et leur répartition spatiale. Ce travail touche autant aux éléments en fer [9] qu'aux scories.



Sur ce fondement, des échantillons archéométriques représentatifs du corpus et significatifs des problématiques sont prélevés de manière à étudier toujours plus avant les deux principaux types de mobiliers sidérurgiques : les scories et les objets ferreux. Deux types d'analyses archéométriques adaptés à ces matériaux sidérurgiques sont alors employés : la métallographie et la pétrographie. Toutes deux sont appliquées sur des sections d'un maximum de 20 cm de long polies à une granulométrie de l'abrasif d'un micromètre avec une pâte diamantée et un lubrifiant à base d'éthanol. Par l'observation optique à l'échelle macroscopique et microscopique de la structure des déchets, comme des produits de la métallurgie, et à l'aide d'attaques chimiques par les réactifs Nital (à 4 %) et Oberhoffer, la métallographie permet de définir clairement les phases de travail effectuées, les techniques employées, les matériaux travaillés, mais aussi la qualité des intervenants, entre artisan polyvalent et forgeron qualifié. La pétrographie – ou l'analyse chimique élémentaire – est, quant à elle, mise en pratique sur les scories et sur les inclusions de scories piégées dans le métal. Cette méthode vise à doser les éléments chimiques pour discriminer la provenance du métal et/ou du minerai, mais aussi pour distinguer les procédés sidérurgiques employés, entre réduction directe et indirecte. On utilise d'abord l'analyse par Spectrométrie X Dispersive en Énergie (EDS pour Energy Dispersive Spectrometry) sur un Microscope Électronique à Balayage (MEB) de manière à doser avec de faibles contraintes de manipulation les éléments chimiques dits majeurs – dont le numéro atomique est supérieur ou égal à celui de l'oxygène, avec une bonne précision si leur teneur en masse est supérieure à 1 %. Dans un second temps, parce que cette méthode est plus lourde tant en manipulation qu'en temps, on emploie une torche plasma et un spectromètre de masse (ICP-MS pour Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry) pour doser tous les éléments chimiques dont les traces – éléments dits mineurs.

Pour plus de détails sur la méthodologie employée, se référer aux publications suivantes [13-16]



**Figure 2 :** Un exemple de modélisation en 3D réalisée par l'unité de géomatique de l'Université de Liège sur une face d'un étrier de la cathédrale Saint-Paul (Liège) daté de 1290-1300 qui permet de mettre clairement en évidence les pas du marteau probable hydraulique (échantillon LPAU.01).

#### En guise de conclusion, quelques perspectives

Suite au Master mené par Anne Mertens, en 2009 les recherches sur l'émergence de la sidérurgie indirecte en Wallonie à la fin du Moyen Âge se sont surtout attachées à harmoniser et à stabiliser les premières données collectées tout en élargissant le corpus des sources archéologiques convoquées et en rassemblant de nouveaux collaborateurs pour consolider le fondement de l'étude. Notons d'ors et déjà que de nouvelles analyses sont engagées et que les premiers résultats de cette recherche seront présentés en mai 2010 en Floride au 38th International Symposium on Archaeometry sous le titre « *The apparition and the utilization of the indirect process of iron production in the mosan region : a new perception given by the archaeometallurgical study of ferrous reinforcements in medieval frames* ». Enfin, notons également que des expérimentations sont envisagées en 2012 autour de la reconstitution du procédé wallon d'affinage dans le cadre du Programme Collectif de Recherche « Paléométaballurgies et expérimentations 2010-2012 » dirigé par Florian Téreygeol (CNRS, UMR5060-IRAMAT).

### Remerciements

Ce travail a été rendu possible grâce au soutien de l'Université de Liège (Bourse post-doc in) et du F.R.S. - FNRS

### Références :

- [1] B. G. Awty, *Historical Metallurgy* **21** (1987)
- [2] B. G. Awty, *Historical Metallurgy* **28** (1994)
- [3] B. G. Awty, *Technology and Culture* **48** (2007)
- [4] F. Pasquasy, *Bulletin de la Société des Bibliophiles liégeois* **25** (2005)
- [5] A. Mertens, F. Mathis, P. Hoffsummer, *Rapport annuel CEA* (2007)
- [6] A. Mertens, F. Mathis, P. Hoffsummer, *Rapport annuel CEA* (2008)
- [7] A. Mertens, Master, Université de Liège (2008)
- [8] A. Mertens, F. Mathis, P. Dillmann, P. Hoffsummer, *Chimie Nouvelle* **101** (2009)
- [9] C. Maggi, P. Pagès, ce rapport, contribution C.2.2
- [10] G. Houbrechts, Thèse, Université de Liège (2005)
- [11] G. Houbrechts, *De la Meuse à l'Ardenne* **39** (2007)
- [12] J.-P. Weber, *Les notes du fourneau saint-michel et du muse de la vie rurale en wallonie* (1997)
- [13] P. Dillmann, M. L'Héritier, *J. Archaeol. Sci.* **34** (2007).
- [14] G. Pagès, Thèse Université Montpellier III – Paul-Valéry (2008) (<http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00357391/fr/>).
- [15] G. Pagès, P. Fluzin, L. Long, dans *L'acier en Europe avant Bessemer. Actes du colloque (Paris, 2005)*, édité par P. Dillmann, L. Hillaire-Perez, C. Verna, Toulouse (2010).
- [16] G. Pagès, L. Long, P. Fluzin, P. Dillmann, *Revue Archéologique de Narbonnaise* **41** (2008) (<http://halshs.archives-ouvertes.fr/halshs-00420965/fr/>).

## **C.2.4 Structures et réseaux de production de la métallurgie du fer en France méditerranéenne de la Protohistoire au début du Moyen Âge**

*G. Pagès*

### Introduction

En décembre 2008, une thèse de doctorat a été soutenue par Gaspard Pagès à l'Université de Montpellier III - Paul Valéry sur « La métallurgie du fer en France méditerranéenne de l'Antiquité au début du Moyen Âge : jalons d'une approche interdisciplinaire » [1]. Cette recherche est née du désir de combler une importante carence documentaire dans le Midi méditerranéen français, une aire mésestimée par les études métallurgiques, à cause d'un passé sidérurgique industriel pratiquement inexistant.

Cependant, cette thèse avait surtout pour but de préciser avec acuité les trois grandes activités qui se dégagent de la chaîne opératoire de la métallurgie du fer directe : la production du matériau fer – la réduction du minerai –, la fabrication des objets – leur forgeage – et le commerce du matériau fer sous une forme semi-finie – la circulation des demi-produits. Ainsi, à travers l'évolution de ces trois types d'activités économiques sur la longue durée, il a été possible de mettre en évidence les choix et les comportements qui ont été adoptés pour un même exercice des cadres antiques à l'orée de la réforme carolingienne pour, au final, contribuer à une meilleure connaissance de la société de l'époque romaine au début du Moyen Âge en Gaule du Sud.

Pour ce faire, ce travail s'est fondé sur une démarche archéologique dans laquelle est assimilée une approche archéométrique spécialement adaptée à l'analyse de la sidérurgie ancienne : la métallographie et la pétrographie. Plus précisément, des inventaires bibliographiques précis ont été dressés pour envisager le problème dans son ensemble et faire état des connaissances acquises par le passé. En parallèle, des études inédites et détaillées de douze contextes métallurgiques dits témoins et significatifs de problématiques propres ont été conduites. Ces derniers sont documentés par l'ensemble

des données archéologiques et, spécialement, sur la base d'une description rigoureuse des aménagements, du tri de près de vingt-huit mille pièces métallurgiques – objets et scories – et de l'analyse archéométrique de cent soixante-neuf d'entre elles.

Depuis septembre 2009, cette recherche se poursuit à temps partiel dans le cadre d'un post doctorat au Centre Européen d'archéométrie de l'Université de Liège sur « L'émergence de la sidérurgie indirecte en Wallonie à la fin du Moyen Âge : analyses archéométriques des scories et des produits de réduction » [2].

### La réduction du minerai

En 2009, un des objectifs a été de produire de la documentation archéologique primaire au sujet de la réduction du minerai. Ainsi, juillet 2009, une fouille archéologique programmée a été conduite au lieu-dit Le Clouté (Valdeblore, 06, France), sur un site de réduction du minerai de fer implanté à 1850 m d'altitude sur un replat naturel du vallon de Millefont dans lequel se trouvent de nombreux autres sites sidérurgiques reconnus depuis le XIX<sup>e</sup> siècle [3]. Cette opération a été financée par le Ministère de la Culture français et par le Parc National du Mercantour. Elle s'intègre dans le PCR « Peuplement et occupation du sol dans le Mercantour au cours de l'Holocène », dirigé par Franck Suméra (Conservateur du patrimoine au Service Régional de l'Archéologie de Provence-Alpes-Côte d'Azur) et alimente en matériel d'étude les travaux de paléoenvironnementalistes travaillant dans le programme (116 litres de sédiment charbonneux ont été prélevés).

La fouille programmée a été conduite sur 20 m<sup>2</sup> à partir de trois sondages implantés dans trois zones significatives du site du Clouté qui s'étend sur au moins 3600 m<sup>2</sup>. Outre les vestiges d'un bas fourneau en partie excavé dans le substrat, plus de 52 kg de scories coulées denses issues des réductions directes et plus de 32 kg de torchis utilisés dans la construction des bas fourneaux ont été mis au jour. Plus intéressante est la nouvelle perception de l'activité sidérurgique que permettent de formuler les investigations menées sur le site du Clouté au cours de la campagne de fouille 2009. D'après les prospections, la sidérurgie établie dans le vallon de Millefont avait tendance à être perçue comme une activité dispersée et peu intensive s'intégrant dans une économie « paysanne » pour répondre essentiellement à des besoins conjoncturels quand les réseaux commerciaux faisaient défaut dans ces zones alpines. D'après les fouilles, le site de réduction du Clouté renvoie à une activité plus importante et organisée avec notamment une spécialisation des espaces. En effet, une gestion rigoureuse des déchets a été mise en évidence. Elle avait pour but de garder les aires sidérurgiques accessibles et praticables, mais aussi probablement de permettre la récupération du fer contenu dans les scories et non aggloméré à la masse de fer principale produite – le massiau. Cette image d'une activité sidérurgique importante et organisée au Clouté est renforcée par le fait que le site a fonctionné de manière intensive au cours de deux états distincts séparés par un laps de temps ayant permis des colluvionnements.

Les très nombreux charbons récoltés seront prochainement étudiés par Claire Delhon (CNRS-CEPAM, Valbonne, 06, France) pour mener une étude anthracologique à part entière, mais aussi pour sélectionner des échantillons de charbon qui seront datés par radiocarbone. Ainsi, il sera permis de mieux connaître la chronologie du fonctionnement des deux états sidérurgiques que l'on peut aujourd'hui placer sans distinction entre la Protohistoire et le milieu du Moyen Âge. Des analyses archéométriques des scories et des produits métalliques (métallographie et pétrographie) et des analyses pétrographiques des torchis sont envisagées en 2010-2011 pour avancer dans les connaissances sur les activités artisanales développées à haute altitude dans le Mercantour, mais c'est surtout la poursuite des fouilles en 2010 qui est engagée pour cerner avec encore plus de précisions la nature les différentes occupations artisanales du site du Clouté et pour mieux quantifier les productions sidérurgiques.

### Le forgeage des fers

La réflexion sur les structures et les réseaux de production de la métallurgie du fer en France méditerranéenne se fonde également sur l'essor de la sidérurgie dans le Midi méditerranéen et spécialement, sur l'évolution des ateliers de forge dans le temps long, de la Protohistoire à la colonisation romaine. Ainsi, suite à la publication de la forge romaine d'Olbia de Provence (Hyères, 83) [4], l'examen des trois autres ateliers de forge établis dans le même îlot depuis sa fondation par les Massaliètes à la fin du IV<sup>e</sup> siècle avant notre ère a été engagé. Les premiers éléments de cette

contribution ont été présentés en décembre 2009 à Lille au cours du Symposium International sur « la concentration spatiale des activités et la question des quartiers artisanaux ». Prochainement, une synthèse détaillée de cette recherche prendra place dans une nouvelle monographie toujours dirigée par Michel Bats (CNRS, UMR5140). Ainsi, ces travaux fourniront de nouveaux exemples de forges utilisées sans interruption sur la longue durée, après la récente publication des forges de l'îlot 9 d'Ambrussum (Villetelle, 34) [5]. Par ailleurs, ce thème de recherche a été alimenté par la récente publication sur les fonctions et la localisation préférentielle des travaux de forge dans les campagnes du Haut-Empire de Narbonnaise [6].



*Figure 1 : la forge romaine d'Oblia de Provence.*

#### La circulation et le commerce des matériaux ferreux

Dans la majorité des métallurgies, le lieu de réduction du minerai est dissocié des endroits où le métal est transformé en objet. Il existe donc une circulation du métal du site de réduction aux ateliers de fabrication. Pour les métaux coulés, ce transport est réalisé sous la forme d'un lingot ; une masse métallique fondue dans un moule. En Europe, jusqu'à la fin du Moyen Âge, le fer et l'acier ne sont pas des métaux coulés. La transformation du minerai se fait à l'état pâteux. Pour cette raison, dans le cadre de la sidérurgie antique et médiévale, plutôt que de parler de lingot ce qui implique la notion de fusion, on utilise le terme « demi-produit ».

Pour l'essentiel, les demi-produits ferreux n'ont été analysés que sous l'angle de leur morphologie en suivant un genre d'approche empruntée la plupart temps en archéologie dans l'étude des matières premières ou des produits semi-finis. Pour ne retenir que l'exemple le plus célèbre, les amphores sont précisément étudiées pour analyser le commerce du vin, de l'huile ou de différentes saumures. De nombreuses typologies ont ainsi été établies sans que l'on sache parfois pour autant ce que ces récipients contenaient réellement lors des transports. Cependant, les demi-produits possèdent un atout important, comme d'ailleurs d'autres matériaux, notamment de construction : ils sont un contenu ayant la forme d'un contenant. Dans la mesure du possible, il apparaît alors judicieux de pousser les études au-delà de l'analyse morphologique pour connaître les qualités du contenu, en l'occurrence ici celles des fers constituant les demi-produits.

Ainsi, à partir de 2003, un large programme de recherche a été engagé sur les demi-produits ferreux de la Protohistoire au Moyen Âge. Il vise notamment à envisager une approche archéométallurgique du demi-produit qui prône une relation étroite entre le contenant et le contenu ou, dans notre cas, entre la forme et la qualité du métal. En corollaire, cette démarche cherche également à exploiter et à améliorer des méthodes d'études archéométriques qui ont pour but de déterminer la provenance du métal. Plus globalement, cette recherche ambitionne de connaître précisément les différentes modalités techniques et économiques qui régissent, durant chaque époque, la circulation du matériau fer du lieu de production au lieu de consommation.

En 2009, ce programme a été alimenté par la finalisation d'une publication détaillant notamment un protocole novateur à suivre pour conduire les analyses sur les demi-produits [7]. Un article en langue anglaise est également en préparation à ce sujet pour l'année 2010. De surcroît, un poster sur

« Les demi-produits ferreux antiques assimilés à la typologie des Saintes-Maries-de-la-Mer : réseaux d'échange et destinations fonctionnelles » a été présenté en 2009 au 17<sup>e</sup> Colloque du GMPCA (Montpellier, 34)

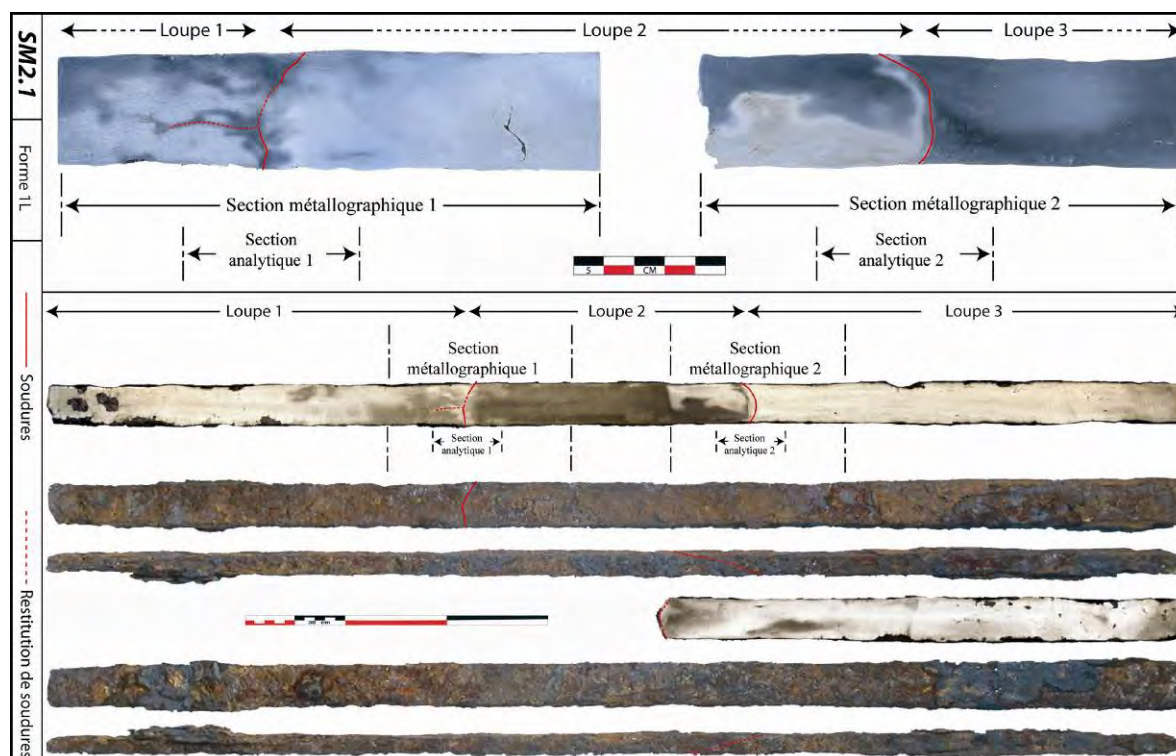


Figure 2 : l'exemple de l'analyse archéométallurgique exhaustive d'un demi-produit.

### Conclusions

Les recherches sur les structures et les réseaux de production de la métallurgie du fer en France méditerranéenne de la Protohistoire au début du Moyen Âge au cours de l'année 2009 ont porté autant sur la production de nouvelles données archéologiques avec la fouille programmée du Clouté, qui se poursuit d'ailleurs en 2010, que sur la diffusion et la publication des résultats avec l'intervention dans deux colloques et la finalisation de trois publications. Par ailleurs, signalons que pour montrer l'intérêt des études archéométallurgiques, une intervention orale sur « Des examens destructeurs au service de la muséologie, une apparente incompatibilité : les haches du IV<sup>e</sup> s. de la nécropole Saint-Michel (Montpellier, Hérault, France) et leur analyse métallographique » a été présentée en 2009 au colloque « Quant l'Art invite la science au musée » (Musée Curtius, Liège).

### Références :

- [1] G. Pagès, Thèse Université Montpellier III – Paul-Valéry (2008) (<http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00357391/fr/>).
- [2] G. Pagès, C. Maggi, A. Mertens, G. Houbrechts, F. Mathis, P. Dillmann, P. Hoffsummer, ce rapport, contribution C.2.3.
- [3] G. Pagès, Rapport de fouille programmée, Ministère de la Culture, Service Régional de l'Archéologie de Provence-Alpes-Côte d'Azur (2009).
- [4] M. Bats, A. Bouet, P. Excoffon, F. Guibal, G. Pagès, dans *Olbia de Provence (Hyères, Var) à l'époque romaine (Ier s. av. J.-C. - VIIe s. ap. J.-C.)*, édité par M. Bats, collection des études massaliètes n°9, Aix-en-Provence (2006).
- [5] G. Pagès, P. Fluzin, M. Mangin, dans *Une maison des Ier-IIe siècles dans l'agglomération routière d'Ambrussum (Villetelle, Hérault). Fouille de la zone 9, 1995-1999*, édité par J.-L. Fiches, Monographies d'Archéologie Méditerranéenne n°26, Lattes (2009)

- [6] G. Pagès, dans *Les formes de l'habitat rural gallo-romain : Terminologies et typologies à l'épreuve des réalités archéologiques, Actes du colloque AGER VIII, (Toulouse, 2007)*, édité par P. Leveau, C. Raynaud, R. Sablayrolles, supplément Aquitania n°17, Bordeaux (2009).
- [7] G. Pagès, P. Fluzin, L. Long, dans *L'acier en Europe avant Bessemer. Actes du colloque (Paris, 2005)*, édité par P. Dillmann, L. Hillaire-Perez, C. Verna, Toulouse (2010).



## C.3 VERRE

### C.3.1 Le verre mérovingien - évolution des modes de production ?

*L. Van Wersh, F. Mathis*

#### Introduction

Dans le cadre de recherches doctorales sur le verre mérovingien, les analyses ont été poursuivies sur des objets provenant de sites funéraires et de contextes d'habitat. Comme pour la céramique, ces derniers examens nous ont permis de finaliser la classification de verres selon leurs caractéristiques techniques et morphologiques. Couvrant toute la période, les artefacts apportent également quelques réponses sur l'organisation de la production verrière et des échanges à l'époque mérovingienne.

#### Typologie des verres creux mérovingiens

La majorité de la vaisselle en verre est dite « incolore ». Elle est façonnée dans un verre légèrement bleuté, verdâtre ou jaunâtre qui doit cette coloration à la présence « d'impuretés ». La plupart des fragments mérovingiens présentent dans leur masse vitreuse des bulles et filandres assez nombreuses. Les verres incolores sans décoration sont rares. Il s'agit surtout de petites bouteilles ou de gobelets carénés, voire de pots. Ces récipients souvent complets dans les sites funéraires sont rares et très fragmentaires dans les habitats. Le verre incolore couvre toute la période mérovingienne mais devient plus exceptionnel vers la fin de celle-ci, certaines formes comme les petites bouteilles se limitent d'ailleurs au début du VI<sup>e</sup> siècle.

Le verre incolore est, depuis l'époque romaine, fabriqué à partir de sable et de natron, fondu en Orient puis importé dans le nord de l'Europe [1]. A la fin de l'Empire, beaucoup ont supposé que les échanges avec l'Orient diminuaient et que les artisans verriers obtenaient leur matière première grâce au recyclage d'objets romains. Le stock de verre brisé diminuant peu à peu, les artisans auraient été obligés de passer au verre potassique qui peut être obtenu à base de cendres de plantes [2]. A la fin de l'Antiquité, deux grands types de verre sont connus et distingués grâce à leur composition, d'une part les « Levantine I » d'autre part les « HIMT » [3]. Tous les verres mérovingiens incolores que nous avons analysés sont des verres au natron avec un taux de sodium élevé et un taux de potassium et de magnésium bas. Le corpus de données obtenu est assez homogène mais ne correspond à aucun des grands types antiques connus. Ceci pourrait être dû à la réutilisation du verre ou, plu probablement, comme le suppose I. Freestone pour les verres Anglo-Saxon [4], à l'utilisation d'un nouveau type de matière première venant sans doute d'orient et largement exporté au début du Moyen Âge.

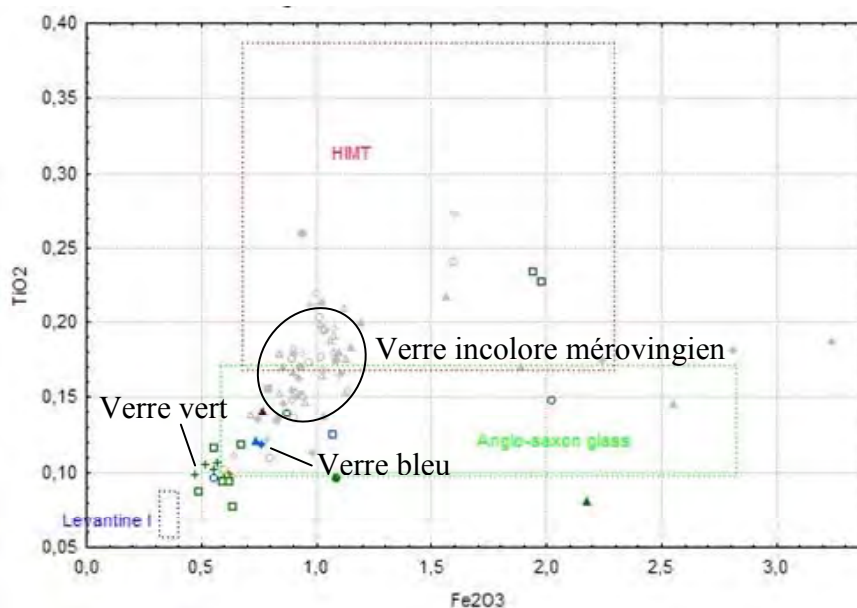
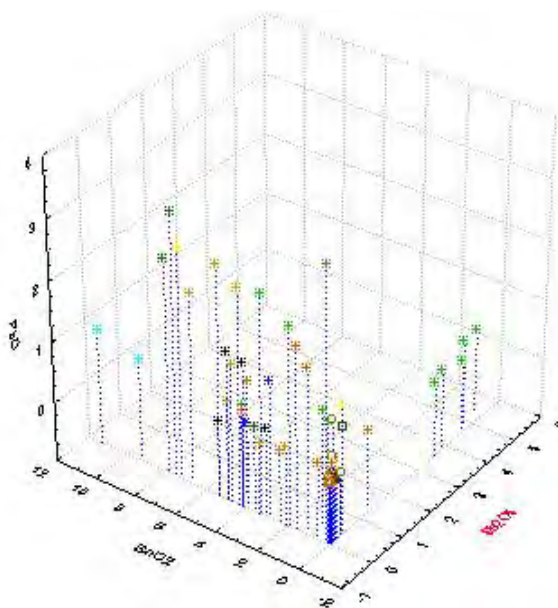


Figure 1 : rapport fer-titane

Sur ces verres incolores, le décor peut être imprimé. Lors de la réalisation des pièces, le verrier souffle les objets dans un moule ou imprime des motifs. Les réalisations les plus simples sont des côtes rythmant la panse de cornets, gobelet carénés ou pots. Aux coupes sont réservés des motifs plus élaborés obtenus grâce à un moule. Les fameuses coupelles à décor chrétien sont datées de la seconde moitié du Ve au début du VIe siècle. Dans cet ensemble, des objets issus du même moule ont été repérés. Leur analyse a démontré que la matière utilisée était très proche. Les coupes venant du même moule ont sans doute été produites dans un laps de temps court au sein d'un même atelier. Or, ces petits vases ont été découverts sur toute la longueur de la Wallonie actuelle, le long du sillon Sambre-et-Meuse, attestant la diffusion de ces produits à l'échelle régionale [5].

Si l'impression est la technique la plus remarquable, la plus courante est sans doute l'application de fils de verre blanc opaque. Ces fils sont disposés en lignes horizontales, sur le bord, en lignes ondulées ou en arcades. Cette méthode fait appel à un matériau commun au Ve siècle qui disparaît complètement au cours de la seconde moitié du VIe siècle [6]. Les petites coupes sont sans doute l'expression la plus connue de cette technique, elles ont été retrouvées dans plusieurs sépultures anciennes de la vallée mosane mais aussi sur des sites d'habitats de la même époque et dans les rebuts de productions du site de Mabro à Maastricht. Les décors de fils opaques s'appliquent également sur des cornets, des gobelets ou de petites bouteilles. L'analyse du verre blanc montre que la matière est obtenue en mélangeant aux matériaux vitrifiables une plus grande quantité de plomb et d'étain. Cette recette a déjà été observée pour des perles mérovingiennes. L'étain joue le rôle d'opacifiant et de colorant blanc. Quant au plomb, il permet d'abaisser la température de fusion du verre et d'augmenter le temps durant lequel il est malléable [7].



**Figure 2** : micrographie d'un fil blanc opaque et diagramme de composition rapport plomb antimoine

L'adjonction de plomb est aussi observable dans des décors faits de fils de verre « incolore ». Elle n'est cependant pas systématique. Le plus souvent de la même couleur que le récipient qu'ils décorent, les fils de verre forment des lignes horizontales ou des arcades. Si cette technique apparaît dès 450 et perdure jusqu'à 700, elle ne connaîtra un vrai succès qu'à partir de la moitié du VIe siècle, époque où les décors de fils blancs tendent à disparaître [6]. Sur le verre incolore, cette technique décorative qui s'applique sur des cornets et coupes semble se limiter au VIe siècle.





*Figure 3 : décor de fils de verre*

Sur le verre verdâtre, la technique se poursuit jusqu'au VIIe siècle, période à laquelle le verre verdâtre ou jaunâtre est plus courant. Celui-ci est généralement assez pur avec peu de bulles et impuretés. Les fils de verre s'élargissent parfois pour former de vraies bandes entourant la panse et le col de pots. Les quelques verres verdâtres que nous avons analysés sont plus récents et montrent une composition différente de celle des verres incolores. Une source de matière première, distincte doit donc être envisagée.



*Figure 4 : verre verdâtre.*



*Figure 5 : verre bleu.*

Cette constatation est aussi valable pour le verre bleuté. Ce dernier type possède une matrice vitreuse pleine de bulles et filandres. A partir de la seconde moitié du VIIe siècle, il a servi à fabriquer des bols à lèvre repliée et des pots sans décor. Les bols de forme semblable ont été découverts dans plusieurs sites funéraires, dont certains en dehors de la Vallée mosane, et, vu leur composition, une origine commune pourrait être supposée.

#### Aspects économiques

Si la production céramique est avant tout dépendante de matériaux locaux, la production de verre est quant à elle soumise à d'autres règles. Les centres de production mosans ne produisent pas la matière première mais soufflent les vases. La matière dont ils ont besoin est obtenue grâce aux réutilisations mais aussi par importation de verre brut venant de la Méditerranée orientale. Si les verriers mérovingiens produisent encore du verre au natron comme leurs prédécesseurs, ils savent aussi innover car l'antimoine, fréquemment utilisé par les artisans romains comme élément décolorant et comme opacifiant [8], ne semble plus en vogue à l'époque mérovingienne. Les artisans lui préfèrent

le manganèse pour obtenir du verre incolore et fabriquent leur verre blanc à partir d'étain et de plomb. Aux alentours du VIIe siècle, l'artisanat verrier connaît de nouveaux changements et produit désormais, des verres verdâtres ou bleus. La source de matière première semble aussi différente.

Au début de l'époque mérovingienne, les productions verrières sont diffusées dans plusieurs sites à une échelle régionale. Par la suite, si certains sites se fournissent dans le même centre, d'autres semblent avoir des fournisseurs divers. La diffusion des produits à l'échelle régionale semble encore être en vigueur au VIIIe siècle.

### Conclusion

L'évolution typo-chronologique de verres mérovingiens dans la vallée mosane est désormais connue. Au début de cette période, les verriers mérovingiens se situent dans la lignée de leurs prédécesseurs et continuent à importer leur matière première. Vers la fin du VIIe siècle, le verre est plus souvent coloré et semble produit avec un autre type de matériaux. Bien que celui-ci ne soit pas à base de cendre végétale, il marque des modifications dans l'artisanat verrier qui conduiront sans doute vers le passage au verre potassique.

### Remerciements

Ce travail a été rendu possible par le soutien de l'Université de Liège (bourse de doctorat non FRIA)

### Références :

- [1] D. Foy, M. Picon, M. Vichy et V. Thirion-Merle, dans *Echange et commerce du verre dans le monde antique. Actes du colloque de l'Association française d'archéologie du verre*, Aix-en-Provence - Marseille, 7-9juin 2001, D. Foy et M.-D. Nenna (dir.), 41 (2003)
- [2] D. Foy, dans *La route du verre*, M.-D., Nenna (dir.) Lyon, 155 (2000)
- [3] H.E., Foster et C.M., Jackson, *Journal of Archaeological Science*, **36**, (2009)
- [4] I., Freestone, M.J. Hughes et C.P. Stapleton, dans *Catalogue of Anglo-Saxon Glass in the British Museum*, V.I., Evison V.I. (dir.), 29 (2008).
- [5] L., Van Wersch, D., Van Geesbergen et O., Vrielynck, *Archéologie Médiévale*, **40**, À paraître
- [6] J.-Y., Feyeux, *Le verre mérovingien du quart nord-est de la France*, (2003)
- [7] M., Heck et P., Hoffamn, *Archaeometry*, **42**, (2000).
- [8] C. M., Jackson, *Archaeometry*, **47**, (2005).

### **C.3.2 Caractérisation physico-chimique et étude des techniques de fabrication de perles mérovingiennes provenant de la nécropole de Bossut-Gottechain (par spectrométries PIXE, PIGE, IBIL et Raman)**

*G. Othmane, F. Mathis, H Calvo del Castillo en collaboration avec O. Vrielynck (SPW)*

#### Introduction

La nécropole mérovingienne de Bossut-Gottechain fouillée entre 2003 et 2006 par O. Vrielynck a livré un matériel archéologique exceptionnel. Ce matériel a déjà en partie fait l'objet d'analyses au Centre Européen d'Archéométrie [1, 2]. En particulier, nous avons étudié les pièces d'or trouvées sur le site pour en déterminer le titre et surtout nous avons étudié de manière presque extensive la collection de bijoux incrustés de grenats afin de déterminer la provenance de ces pierres et d'améliorer la connaissances des routes commerciales à longue distance de cette époque. Les résultats que nous avons obtenus se sont révélés particulièrement intéressants [3], surtout en comparaison avec ceux présentés dans la littérature [4] avec lesquelles ils présentent des différences significatives.

Mais ces objets ne constituent pas l'ensemble du mobilier archéologique mis au jour lors des fouilles de cette nécropole. Un ensemble d'environ 8000 perles a également été découvert (figure 1). La plupart de ces perles sont en ambre ou en verre mais on remarque également quelques perles en céramique ou en métal. Nous nous sommes focalisés cette année sur l'étude des perles en verre.



**Figure 1** : colliers de perles trouvés dans les fouilles de la nécropole de Bossut-Gottechain.

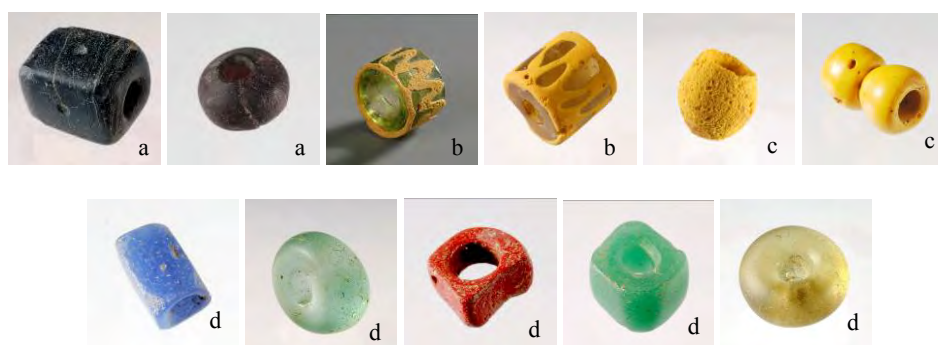
Très utilisées pendant la période mérovingienne, les perles en verres constituent une part importante du mobilier funéraire. Elles ont été cependant relativement peu étudiées, souvent décrite grossièrement par leur forme et leur couleur, sans montrer beaucoup d'intérêt pour leurs techniques de fabrication et pour leur matériau constitutif.

En particulier, il est tenu pour acquis que les artisans verriers mérovingiens utilisaient des recettes de fabrication identiques à celles utilisées durant l'empire romain voire recyclait uniquement le verre romain.

### Les objets

Nous avons analysé 216 perles en verre afin d'essayer de répondre à différentes questions archéologiques (figure 4) :

- 24 perles d'apparence noire afin d'identifier les mécanismes de coloration (a),
- 11 perles présentant des décors opaques sur des bases transparentes (b),
- 21 perles de couleurs diverses afin d'identifier les recettes de coloration et d'opacification (c),
- 162 perles jaunes opaques qui représentent la majeure partie des perles trouvées à Bossut-Gottechain et qui présentent des états de conservation très variés afin de comprendre cette diversité et de la relier à la composition chimique des verres utilisés (d).



**Figure 2** : Exemples des différentes perles analysées.

Ces objets sont répartis sur toutes les périodes d'occupation du site. Un des buts de l'étude étant également d'essayer de confirmer la division typologique réalisée par O. Vrielynck par des variations de la composition chimique.

Toutes les perles ont été analysées par PIXE/PIGE en faisceau extrait sur le cyclotron de l'IPNAS. L'application de l'IBIL (Ion Beam Induced Luminescence) aux verres a également été étudiée. Enfin des examens au MEB ainsi que quelques analyses RAMAN ont été effectuées pour répondre à certaines questions spécifiques.

## Les résultats

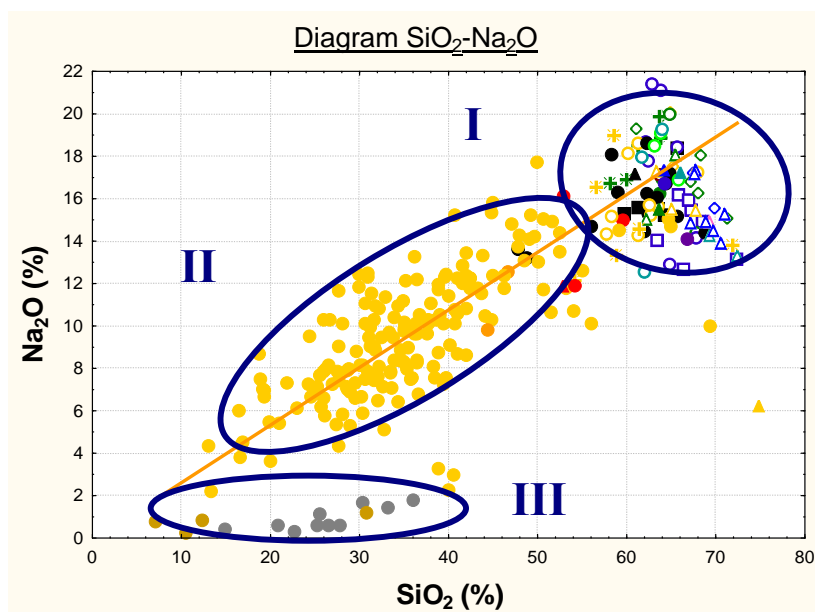
Les spectres IBIL présentent des raies caractéristiques des transitions électroniques de la couche d ce qui correspond à la plupart des éléments responsables de la couleur des verres. L'utilisation de cette technique particulièrement rapide (quelques secondes par spectre) a permis de diviser l'ensemble des perles noires en sous groupes présentant des spectres semblables. Ces sous groupes correspondent aux couleurs (vertes, violettes) que l'on peut percevoir par un examen attentif en lumière rasante. En effet, la coloration noire de ces verres n'est qu'une apparence et correspond plutôt à une couleur extrêmement foncée. Cette division a été confirmée par la suite par les analyses chimiques.

**Tableau 1:** résultats PIXE/PIGE (pour Na) pour les perles colorées (valeurs moyennes)

	Red	Orange	Green	Blue	Light yellow	Black (dark green)	Black (Dark Red)	Black (Dark Pink)	Black
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	15,0	12,5	15,8	17,8	17,3	15,6	16,6	17,6	0,6
<b>MgO</b>	0,44	1,24	0,34	0,56	-	0,64	0,69	0,83	0,17
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	5,0	4,1	5,1	3,2	2,8	4,6	3,6	4,0	6,4
<b>SiO<sub>2</sub></b>	60	47	65	64	68	62	62	63	23
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	1,17	3,10	0,25	0,57	0,39	0,29	0,79	0,45	6,3
<b>K<sub>2</sub>O</b>	2,52	1,53	1,24	1,30	1,29	1,34	1,74	1,63	1,94
<b>CaO</b>	9,2	7,1	7,7	7,2	7,0	6,7	8,8	7,2	0,9
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,19	0,24	0,18	0,22	0,26	0,22	0,22	0,20	0,73
<b>MnO</b>	0,32	0,19	0,37	0,36	0,13	1,28	2,38	1,73	3,10
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1,64	5,9	0,97	1,56	0,92	6,1	1,36	1,17	17,3
<b>CoO</b>	-	0,024	-	0,083	0,010	0,013	-	0,023	0,089
<b>CuO</b>	2,46	11,38	0,69	0,15	0,00	0,04	0,03	0,09	0,13
<b>ZnO</b>	0,03	0,13	0,01	0,01	0,00	0,01	-	0,01	0,01
<b>As<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	-	0,18	-	0,03	0,02	0,01	0,01	0,02	-
<b>SrO</b>	0,094	0,090	0,065	0,060	0,079	0,069	0,105	0,087	-
<b>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	-	0,02	-	-	-	-	-	0,01	0,04
<b>Ag<sub>2</sub>O</b>	-	-	0,13	-	0,13	0,11	0,12	0,10	-
<b>SnO<sub>2</sub></b>	-	0,99	0,08	-	-	0,03	0,00	-	0,56
<b>Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,38	1,66	0,40	0,84	-	0,07	0,20	0,07	0,04
<b>BaO</b>	-	0,23	0,05	0,08	0,31	-	-	-	0,20
<b>PbO</b>	0,37	1,74	0,39	0,53	-	0,16	0,01	0,11	37,6

Les résultats des analyses élémentaires sont résumés dans le tableau 1. La composition de la majorité des types de perles (groupe 1 figure 3) se révèle assez semblable à ce que l'on peut trouver dans la littérature [5-7]. La matrice vitreuse est constituée d'un verre sodocalcique au natron de tradition typiquement romaine. Les éléments colorants sont également pour la plupart conformes aux recettes que l'on connaît pour cette période : le bleu est réalisé grâce à l'introduction de cobalt, le vert (et les verts foncés d'apparence noir) grâce à l'introduction de fer, les rouges sont réalisés à l'aide de cuivre certainement sous forme métallique, tandis que les oranges sont colorés par des particules de cuprite (Cu<sub>2</sub>O). La principale différence par rapport à l'époque romaine se constate pour le groupe des perles jaunes opaques (groupe 2 figure 3). Celles-ci sont en effet réalisées en ajoutant à un verre incolore ou faiblement coloré de type sodocalcique, un colorant jaune à base d'oxyde de plomb et d'étain alors que l'opacifiant principalement utilisé à l'époque romaine était l'antimoniate de plomb. On constate donc ici un changement par rapport aux recettes traditionnelles et une innovation des artisans verriers mérovingiens que l'on retrouve pour les décors blancs sur verres creux [8].

Enfin nous avons pu identifier un groupe de perles dont la composition est tout à fait spécifique (groupe 3 figure 3). Leur teneur en silice et en éléments alcalins exclut une fabrication à partir d'un verre sodocalcique. Les très fortes concentrations observées en oxydes de plomb, d'aluminium, et de phosphore nous font envisager l'utilisation de scories vitreuses issues d'opérations de coupellation du plomb [9].



**Figure 3** : Répartition des différentes perles dans un diagramme  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ . Le groupe 1 regroupe l'ensemble des verres colorés translucides ou opaques, le groupe 2 la majeure partie des verres jaunes opaques et le groupe 3 les verres possiblement issus de scories métallurgiques.

### Conclusion

Ces résultats montrent encore une fois combien les analyses par faisceau d'ions peuvent être un outil particulièrement adapté à l'analyse chimique des objets du patrimoine et tout spécialement des verres. En ce qui concerne les perles en verre mérovingiennes, nous avons pu montrer que la plupart étaient fabriquées en suivant des recettes issues directement des traditions de l'Antiquité. Cependant nous avons pu mettre en évidence des innovations techniques des artisans verriers mérovingiens en ce qui concerne l'utilisation d'opacifiants et de colorants jaunes à base d'étain, ainsi que la réutilisation de scories issues de la métallurgie pour la fabrication d'objets en verre ce qui prouve les liens forts existant entre ces deux professions à cette époque.

### Remerciements

Ce travail a été rendu possible grâce au soutien du F.R.S.- FNRS et du programme ERASMUS

### Références :

- [1] F. Mathis, O. Vrielynck, Rapport Annuel CEA (2007).
- [2] F. Mathis, O. Vrielynck, R. Annaert, T. Calligaro, Rapport Annuel CEA (2008).
- [3] F. Mathis, O. Vrielynck, K. Laclavetine, G. Chêne, D. Strivay, Nucl. Instr. and Meth. B **266**, 2348 (2008).
- [4] T. Calligaro, P. Perin, F. Vallet, J.-P. Poirot, antiquités nationales **38**, 111 (2006-2007).
- [5] P. Hoffmann, S. Bichlmeier, M. Heck, C. Theune, J. Callmer, X-Ray Spectrometry **29**, 92 (2000).
- [6] P. Hoffmann, Fresenius' Journal of Analytical Chemistry **349**, 320 (1994).
- [7] M. Heck, P. Hoffmann, Microchimica Acta **139**, 71 (2002).
- [8] L. Van Wersh, H. Calvo del Castillo, F. Mathis en collaboration avec S. Cagno et H. Wouters, ce rapport contribution C.3.1.
- [9] M. Dijkstra, Y. Sablerolles, J. Henderson, *A traveller's tale. Merovingian glass bead production at Rijnsburg, the Netherland*, 2nd Nordic Glass Bead Seminar, Universities of Amsterdam & Nottingham, Copenhagen, Denmark, 2002.



## C.4 CERAMIQUE

### C.4.1 La céramique mérovingienne production et consommation

*L. Van Wersch, F. Mathis en collaboration avec Y. Coquinot et A. Bouquillon (LC2RMF – CNRS UMR171)*

#### Introduction

Cette année encore, les recherches sur la céramique mérovingienne mosane se sont poursuivies en collaboration avec le C2RMF. Les derniers échantillons ont été recueillis et étudiés. Ceux-ci provenaient principalement de contextes d'habitat et de nécropoles. Les analyses chimiques combinées aux observations pétrographiques et macroscopiques de ces tessons ont permis de compléter notre corpus. Nous pouvons désormais proposer une typologie de la céramique mérovingienne mosane tenant compte non seulement de l'aspect morphologique des objets mais aussi de leurs caractéristiques technologiques. Dans ce rapport, nous nous bornerons à mentionner les principaux groupes de pâtes, à décrire leurs caractéristiques, à délimiter leur répartition géographique et à commenter les formes les plus courantes ainsi que leurs évolutions chronologiques. En plus de la typologie, cette approche nous permet déjà de proposer quelques pistes de réflexion sur le fonctionnement de la production et de la diffusion des poteries du Ve au VIIe siècle.

#### Typologie de la céramique mérovingienne mosane

Le premier ensemble typologique regroupe les céramiques fines rouges. La surface des tessons est généralement lissée, voire polie. La coloration de ces tessons est le plus souvent homogène en surface et dans l'épaisseur. Certains d'entre eux sont enfumés et prennent alors une couleur noire superficielle. Ce type de céramique est présent dans toute la vallée mosane et au-delà. Il a notamment été fabriqué dans les ateliers de Maastricht et de Huy. L'argile utilisée pour façonner ces vases, probablement de l'illite, a été extraite de gisements locaux. Elle a été préparée (ou non) de façon à ne plus contenir que de petites inclusions de quartz ou de mica et des nodules foncés d'oxyde de fer ou d'argile répartis de façon homogène dans la pâte. Les vases ont ensuite été cuits en mode oxydant, parfois avec un enfumage en fin de cuisson. Les récipients ainsi réalisés sont principalement des formes ouvertes. Les écuelles carénées sont la forme la plus typique de ce groupe. Elles servaient de vaisselle de table pour la consommation d'aliments solides ou liquides et se retrouvent dans presque tous les sites d'habitat mosans mais aussi dans les nécropoles. Elles sont rarement associées aux sigillées et semblent leur succéder vers la moitié du VI<sup>e</sup> siècle. Assez proches de ces récipients hérités de l'antiquité tardive, beaucoup parlent de DTS (dérivé de terre sigillé) pour la céramique fine rouge [1]. Or, ces récipients ne portent plus d'engobe. Leur aspect est donc proche et certainement inspiré des sigillées [2] mais les techniques utilisées pour leur réalisation diffèrent. Les écuelles carénées rouges disparaissent vers la fin du VII<sup>e</sup> siècle au profit d'autres formes ouvertes de couleur noire [3].



*Figure 1 : Céramique fine rouge (à gauche), céramique fine beige (à droite).*

Le groupe suivant est assez proche de la céramique fine rouge. L'argile utilisée est de couleur beige ou rose et la surface, lisse, peut être claire ou foncée. Cependant, en pétrographie, la texture de la pâte est différente et correspond à celle de la kaolinite. Les analyses chimiques le confirment et montrent une argile pure, pauvre en fer, magnésium, potassium contrairement au groupe précédent.

Dans la région mosane, particulièrement autour d'Andenne et Huy, des bancs de derle, argile kaolinique, sont présents. Ceux-ci seront d'ailleurs intensivement utilisés à partir du IXe siècle avec les célèbres productions d'Andenne [4]. A l'époque mérovingienne, la derle est donc déjà utilisée. Elle apparaît vers la fin du VIe siècle sur le site d'Ohey où elle constitue la majorité du mobilier. Cette céramique devait être issue d'un atelier voisin recourant à la matière première disponible sur place. Vers la moitié du VIIe siècle, l'utilisation de la derle semble se répandre notamment dans les ateliers hutois. Celle-ci sera plus souvent enfumée. Sur des sites de la fin du VIIe siècle, comme au Thiers d'Olne, la céramique beige enfumée représente la majorité de la céramique fine.

Les tessons du troisième groupe sont semblables à la céramique rouge mais, cuits en mode réducteur, ils prennent une teinte plus foncée allant du gris clair au noir. Leurs surfaces peuvent aussi être enfumées et sont alors plus foncées que le cœur de la pâte. En pétrographie, la céramique cuite en mode réducteur ne diffère guère de la céramique rouge. Ces deux groupes ne peuvent pas non plus être distingués par leur composition chimique. Une même argile, disponible à proximité des ateliers, a sans doute été utilisée. Elle a été préparée de la même façon mais cuite sur des modes différents. Les pâtes grises et noires ont surtout servi à la fabrication de pots biconiques. Ces petits vases décorés à la molette ou au cachet étaient destinés à la consommation de liquide. L'enfumage couvrant le plus souvent la surface leur donnait une plus grande étanchéité [5]. Les pots biconiques ont été fabriqués à Huy comme à Maastricht et sont présents sur tous les sites mosans de l'époque mérovingienne. Si dans les nécropoles, ils constituent la majorité du mobilier, il ne s'agit pas uniquement de vaisselle funéraire car ils ont aussi été utilisés sur les sites d'habitat. Les pots biconiques connaîtront leur apogée entre le début du VIe et le milieu du VIIe siècle. Certaines variations morphologiques, comme la position de la carène, la largeur de leur ouverture ou le type de décoration, servent d'élément discriminant pour affiner leur datation.

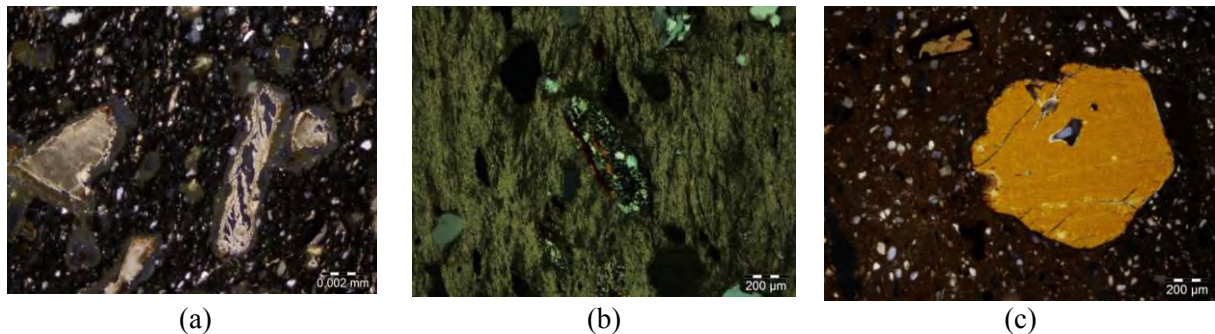


**Figure 2** pâte de la céramique grossière (à gauche) et formes réalisées avec cette céramique.

Comme la céramique fine, la céramique grossière peut être grise ou rouge. Néanmoins la céramique grossière rouge est nettement plus rare que la grise. Les pâtes utilisées pour façonner ces produits sont moins homogènes et contiennent d'abondantes inclusions. Les variations de couleur dans l'épaisseur de la pâte comme en surface sont fréquentes à cause de la cuisson mais aussi de l'utilisation des vases. En pétrographie, les matrices argileuses, semblables à celle des céramiques fines, contiennent en plus des petites inclusions de quartz, des éléments rapportés de taille supérieure, surtout des fragments de roches. Comme le confirme les analyses chimiques, l'argile utilisée pour la céramique fine était la même que celle de la céramique grossière mais après l'extraction dans des gisements locaux, la préparation de la pâte variait. L'adjonction de sable dans l'argile permettait aux vases ainsi fabriqués de mieux supporter les chocs thermiques. La céramique grossière était donc surtout destinée aux récipients culinaires pour la préparation des aliments. Les caractéristiques morphologiques y correspondent puisque la grande majorité de cette céramique prend la forme de pots ovoïdes. Si ceux-ci constituent la majorité du mobilier sur les sites d'habitat, ils sont quasi absents des nécropoles. La forme du bord sert d'élément discriminant pour les classements typologiques. Trois

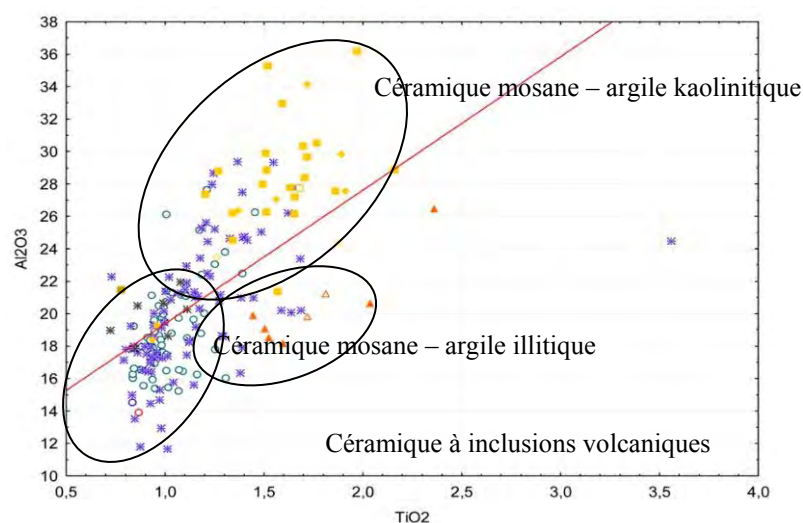
grands types sont distingués, les lèvres enroulées, celles simplement étirées et celles creusées d'une gorge. Dans le temps, le nombre des bords à gorge semble diminuer au profit des lèvres enroulées.

Le dernier ensemble de céramiques mosanes possède une matrice kaolinitique. La même matière première a été utilisée pour faire la céramique fine et la céramique grossière. Dans le dernier cas, un dégraissant a été ajouté à la pâte. Des pots ovoïdes ainsi que quelques formes ouvertes sont réalisés en céramique beige grossière. Repéré à Ohey, ce type va peu à peu se répandre dans la vallée mosane pour devenir majoritaire sur les sites de fin du VIIe siècle comme au Thiers d'Olne. A cette époque, les pâtes beiges sont enfumées et servent non seulement à fabriquer les pots à cuire mais aussi des formes ouvertes dérivées des écuelles carénées rouges. Les décors jusqu'alors réservés à la céramique fine viendront aussi orner les pots ovoïdes. Ce type est uniquement présent sur les sites d'habitat et n'a pas été repérés dans les nécropoles.



**Figure 3 :** (a) céramique grossière grise (lpa) ; (b) céramique grossière à matrice kaolinitique (lpa) ; (c) céramique à inclusions volcaniques (lpa).

Les deux derniers groupes techniques sont importés dans la vallée mosane. Le premier comprend des tessons dont la pâte est rose. Les inclusions qu'elle contient ont été identifiées à des minéraux et roches d'origine volcanique présents en Eifel. Ces céramiques se distinguent aussi chimiquement grâce au taux de potassium, fer et titane révélant une matrice argileuse différente de celle des céramiques mosanes. Les productions d'Eifel ont été importées à différentes époques et sous diverses formes. Au début de la période qui nous intéresse, des cruches occupent les sépultures. Elles semblent en revanche très rares sur les sites d'habitat. Au début du VIe siècle, ce type de céramique disparaît de la vallée mosane pour environ cent cinquante ans. Ce n'est que dans des contextes de la fin du VIIe siècle que des tessons à inclusions volcaniques vont réapparaître. Ils proviennent de pots ovoïdes à lèvre enroulée, notamment produits dans les ateliers de Mayen [6].



**Figure 4 :** rapport aluminium - titane.

La sigillée tardive est encore importée d'Argonne au début de l'époque mérovingienne [7]. A la loupe binoculaire comme en pétrographie, rien ne semble la distinguer de la céramique fine rouge si ce



n'est la présence d'engobe. La céramique sigillée est très présente dans les sépultures mérovingiennes anciennes. Plusieurs de ces formes ouvertes sont associées au sein d'une même inhumation. Elles sont également utilisées comme vaisselle dans les sites d'habitat. La consommation de la sigillée et son importation semblent cesser dans la seconde moitié du VI<sup>e</sup> siècle.



Figure 5 : céramique sigillée tardive.

### Production et diffusion

Si les potiers mérovingiens de la vallée mosane savent fabriquer les mêmes formes et apparemment toutes les formes, les techniques varient d'un atelier à l'autre. Les matières premières viennent de gisements locaux. Elles sont extraites puis préparées selon le type de vases à fabriquer. Les artisans n'utilisent pas les mêmes techniques pour dégraisser ou colorer l'argile. Les fours connus semblent aussi différents. En dehors des ateliers mis au jour à Maastricht et à Huy, d'autres existaient dans la vallée, deux productions particulières peuvent notamment être distinguées à Ohey et à Namur.

Dans les sites de consommation, certaines formes céramiques sont encore importées d'Argonne ou d'Eifel au Ve et début du VI<sup>e</sup> siècle. Elles sont associées à des productions locales qui monopolisent peu à peu le marché. Entre le VI<sup>e</sup> et la seconde moitié du VII<sup>e</sup> siècle, les ateliers locaux semblent être les seules sources d'approvisionnement. Situés dans les agglomérations mais aussi certainement en zone rurale, ils diffusent leurs produits dans des aires géographiques limitées. Il est cependant fréquent qu'un site de consommation soit fourni par des ateliers différents. Vers la fin du VII<sup>e</sup> siècle, les importations rhénanes réapparaissent et l'utilisation de pâte beige enfumée se généralise.

### Conclusion

L'étude de la céramique mérovingienne dans la vallée mosane touche donc à sa fin. Différents ensembles ont pu être discernés et caractérisés. Leur évolution chronologique doit encore être précisée mais les recherches menées jusqu'ici permettent déjà d'ébaucher l'organisation des productions et les réseaux de diffusions en usage durant cette période de transition entre Antiquité et Moyen Âge.

### Remerciements

Ce travail a été rendu possible grâce au soutien de l'Université de Liège (bourse de doctorat non FRIA).

### Références :

- [1] Y., Wautelet, Bulletin de la Société d'Archéologie, Paléontologie et Géologie Pro-Antiqua, VII (1977).
- [2] C., Péters, *Traits particuliers et évolution de la céramique mérovingienne des régions mosanes* dans Actes du colloque La civilisation mérovingienne dans le bassin mosan, actes du colloque international d'Amay-Liège, 22-24 août 1985, Otte, M. (éd.), 227 (1986).
- [3] J. Willems et J. Docquier, Bulletin du cercle archéologique Hesbaye-Condruz, XVIII, 231 (1984)
- [4] R., Borremans, et W., Lassance, *Recherches archéologique sur la céramique d'Andenne au Moyen-Âge* (1956).
- [5] J.-C., Echallier, *Éléments de technologie céramiques et d'analyses des terres cuites archéologiques*, 20 (1984).

- [6] M., Redknap, *Berichten zur Archäologie an Mittelrhein und Mosel*, 6 (1999).  
 [7] B., Misonne et R., Brulet, *Terres sigillées tardives et archéométrie*, dans Actes de la journée d'archéologie en Province de Liège. Ocquier 28/11/98, J.-M., Léotard (éd.), 41 (1999).

#### C.4.2 First results on the analysis of Halaf Syrian Prehistoric ceramics

*H. Calvo del Castillo et D. Strivay in collaboration with A. Gómez Bach (Universitat Autònoma de Barcelona)*

##### Introduction

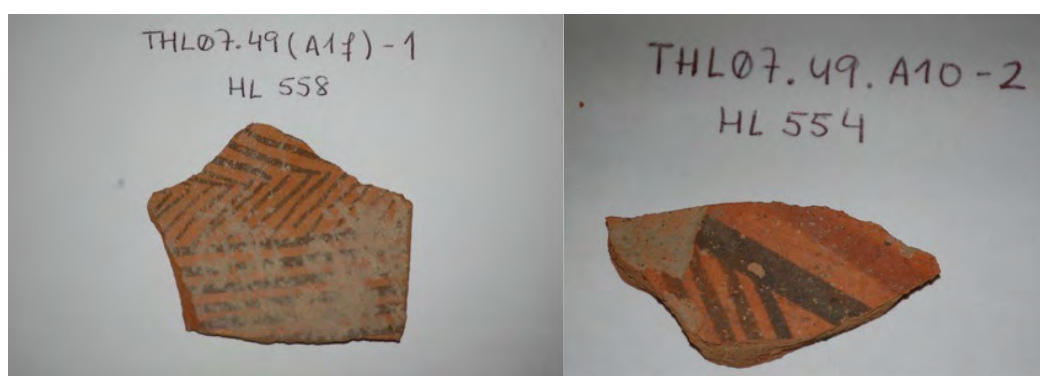
The pottery productions from Tell Halula (Syria) of the Halaf period (6500-5500 BC) show the economic and social complexity of this community in the middle Euphrates valley. The analysis of the final stage of this culture known as Late Halaf, will give an idea of this Culture's knowledge and uses of the natural resources at that time. Comparison with pieces appertaining to other Halaf periods in the same area and other coetaneous settlements will put into perspective the evolution of the pottery techniques.

This paper presents the on-going study of several late Halaf Tell Halula samples (around 4500 BC). Expecting an evolution of techniques and skills, these samples should present a more complex mineral manipulation and perhaps different pigments than those of the early period. A first examination has been carried out in order to determine the nature of these pigments, focusing for the moment on the black ones.

There are two well-known types of black pigments known since the Antiquity; carbon-based blacks and manganese oxides [1]. PIXE cannot determine the presence of carbon, being its X-rays of energy too feeble to reach the detector, but it can spot out the manganese. Thus, if we take some measurements in places where no pigment has been applied, by comparing them to the black areas we can determine whether or not we have manganese black. Furthermore we may assume that whenever the composition of the clean non-decorated surface is fairly equal to that of the black pigment, we are in the presence of an organic material.

##### Experimental & Results

A total of 17 samples from Tell Halula have been analysed with PIXE at the direct beam line of the IPNAS-CEA cyclotron with a 3MeV proton beam of 2-3nA in its usual set-up configuration [2, 3]. Ceramics present painted decoration (red and black) and eventually show orange slips as it can be seen from Figure 1.



**Figure 1:** Two Tell Halula decorated samples. On the right image, the ceramic shows an orange slip.

A first glimpse on the results yielded by PIXE, shows distinctively whether the black pigments contain manganese enough to associate them to a manganese black pigment in most cases. Since not all of these samples contain black pigments, we will focus only on 13 of them (Table 1).

**Table 1:** Summary of the MnO content in weight percentage for the ceramics that contained black pigments in comparison with non-decorated areas of the same pieces. (\*) Denotes values taken where there was red-orange decoration as no clean surface was available for the analysis.

Sample reference	Ceramic MnO(%w-w)	Black pigment MnO(%w-w)	Mn based pigment ?
THL07.49.E1 (A1d)	0.4		10 yes
THL07.49.E7 (A1f)-1	0.2		1 yes
THL09.49.A10-2	0.2		1 yes
THL07.49.E24(A7d)-6	0.2-0.3*		1 yes
THL07.49.E24 (A7d)-17	0.2		0.1 no
THL07.49.A8-1	0.2		0.6 ?
THL07.49.A8-5	0.1		3 yes
THL07.49.E32(A6b)-1	0.1		2 yes
THL07.49.E32 (A7c)-1	0.1		0.1 no
HL610 T.H.2003 Data 1999	0.1		
Sector30 Quadre AE U.E. A2b			0.1 no
HL606 T.H.2003 Data 2000 Sector	0.1		
39 U.E. A5			1 yes
THL07.49.E13 (A1n)-2	0.2		2 yes
THL07.49.E24 (A7d)-4	0.1		0.2 no

Four out of the thirteen samples do not show remarkable concentrations of manganese on the black pigments. These are supposed to be organic blacks, according to the similar general composition shown by PIXE for non-decorated areas. Eight of the samples present at least manganese concentrations ten times higher than their correspondent unpainted areas, thus we can assume the presence of manganese oxide pigments.

#### Conclusion

As far as our results show, the two different blacks (organic and manganese oxide) have apparently been used during the same period in Tell Halula. A deeper study of our results needs still to be conducted and more samples have to be analysed before we reach any definitive conclusion.

#### Acknowledgment

This work was supported by the Belgian Science Policy (P.A.I. P6/16 NACHO).

#### Références :

- [1] F. Perego, *Dictionnaire des matériaux du peintre*, Ed. Berlin. Paris (2005).
- [2] F. Mathis, O. Vrielynck, K. Laclavetine, G Chêne, D. Strivay, NIM-B **266**(10) 2348 (2008).
- [3] F. Mathis, G. Othmane, O. Vrielynck, H. Calvo del Castillo, G. Chêne, T. Dupuis, D. Strivay, Nucl. Instr. and Meth. B, **268**, 2078 (2010)



## **D – METHODES D'ANALYSE ET DEVELOPPEMENTS**



## D.1 ANALYSES PAR FAISCEAUX D'IONS

### D.1.1 Etude de faisabilité d'un système de mesure d'énergie du faisceau d'ions par temps de vol (TOF)

*G. Chêne, T. Dupuis, F. Mathis, A. Marchal, M. Clar, D. Strivay, H.P. Garnir*

#### Introduction

Pour accélérer les particules nécessaires aux activités d'analyse des matériaux par faisceau d'ions (IBA) menés à l'IPNAS, le CEA dispose notamment d'un cyclotron CGR-MeV isochrone à énergie variable AVF (Azimutal Varying Field) de 20 MV, qui autorise l'accession à un domaine de plus hautes énergies que ce que permet l'instrumentation classiquement utilisée dans le domaine des IBA. Afin de tirer le meilleur parti de cette gamme d'énergies accessibles, il a été envisagé de développer l'utilisation de faisceaux de particules alphas de haute énergie et leur utilisation à l'aide d'une méthode porteuse d'information sur la répartition en profondeur : la spectrométrie de rétrodiffusion de particules chargées (Rutherford Backscattering Spectrometry). Facile à implémenter, à la fois directement qualitative et quantitative, cette méthode, utilisée dans ce nouveau domaine d'énergie, présentera l'avantage de combiner la meilleure sélectivité en masse d'un faisceau d'alpha comparée à celle d'un faisceau de proton, à l'accroissement de la profondeur de matière sondée offert par ces projectiles de plus haute énergie. Le montage d'une nouvelle ligne de faisceau « Haute Résolution - Haute Energie » présentant une résolution en énergie actuellement inégalée en sortie d'un cyclotron, a déjà permis d'entrevoir l'application de la méthode RBS [1].

Mais dans ce domaine de plus haute énergie, la barrière de Coulomb des atomes cibles pouvant être dépassée, on peut observer une diffusion inélastique dite Non-Rutherford, relevant d'interactions purement nucléaires, dont la forte influence justifie la prise en compte et l'évaluation de leur contribution aux spectres. L'absence de bases de données de telles sections efficaces dans le domaine de 6 à 25 MeV interdit à l'heure actuelle toute interprétation quantitative de ces spectres de rétrodiffusion de plus haute énergie [2]. La conservation du caractère quantitatif de la méthode passe donc par une mesure, pas à pas de ces sections efficaces et ce, sur cette vaste gamme. La méthodologie retenue pour ces mesures a déjà conduit à développer un appareillage dédié prenant en compte les importantes dépendances, à la fois angulaire et en charge.

Une dernière mais importante dépendance doit être contrôlée : une connaissance précise et systématique de l'énergie incidente du faisceau et de sa dispersion associée et ce, à chaque pas effectué sur ce domaine inhabituellement large d'énergie.

La faisabilité et le dimensionnement d'un dispositif de mesure d'énergie du faisceau par mesure de temps de vol a donc été étudié. Le principe de ce type de mesure, les résultats de cette étude et les choix de matériel qui en découlent sont donc exposés dans ce qui suit.

#### Principe de la mesure de temps de vol et premier diagnostic de la structure temporelle du faisceau

Constituant une prometteuse alternative au long et conventionnel balayage d'un grand nombre d'événements de résonances nucléaires, le principe retenu consiste à déduire l'énergie des particules incidentes, par une **mesure directe et rapide de leur temps de parcours sur une distance connue et fixe**.

La possibilité d'appliquer cette technique connue sous le nom de « temps de vol » (ou Time Of Flight - TOF) à des mesures d'énergie, repose donc sur la capacité à mesurer ces temps de parcours avec la précision requise. Une étude préalable et théorique de la structure temporelle fine du faisceau prenant en compte la nature de l'accélération transmise aux particules par le cyclotron et l'effet des différents éléments magnétiques d'optique de faisceau disposés le long du transport, a été menée afin de définir au mieux la gamme des temps de parcours mis en jeu par ces particules de grande vitesse.

Les résultats de cette étude préliminaire sont présentés dans la Figure 1 et il apparaît donc :

- Le faisceau est naturellement pulsé. Il est constitué de paquets (ou bunchs) de particules et les temps de passage  $t_1$  et/ou  $t_2$  d'un bunch de particules en un point donné constitue l'événement que l'on cherche à mesurer avec la précision la grande plus possible.
- L'espacement entre deux bunchs consécutifs ou période d'extraction ( $\Delta t$ ), grandeurs dépendant de la géométrie et des différentes valeurs des champs magnétiques mis en jeu, a

été évalué pour différentes conjonction énergie/particule et la longueur du parcours  $L$  a été adapté afin de garantir que seul un unique bunch de particules n'a pu parcourir la distance  $L$  dans le temps de vol (TOF) mesuré.

- Une mesure de ces temps de passage avec une précision suffisante permettra de renseigner sur l'élargissement temporelle de chaque paquet et ainsi d'accéder à la résolution en énergie du faisceau. Deux dispositions possibles des points Start et Stop ont donc été envisagées afin de tenir compte de la réduction de la dispersion en énergie du faisceau primaire et donc de la largeur temporelle des bunchs de particules [1].

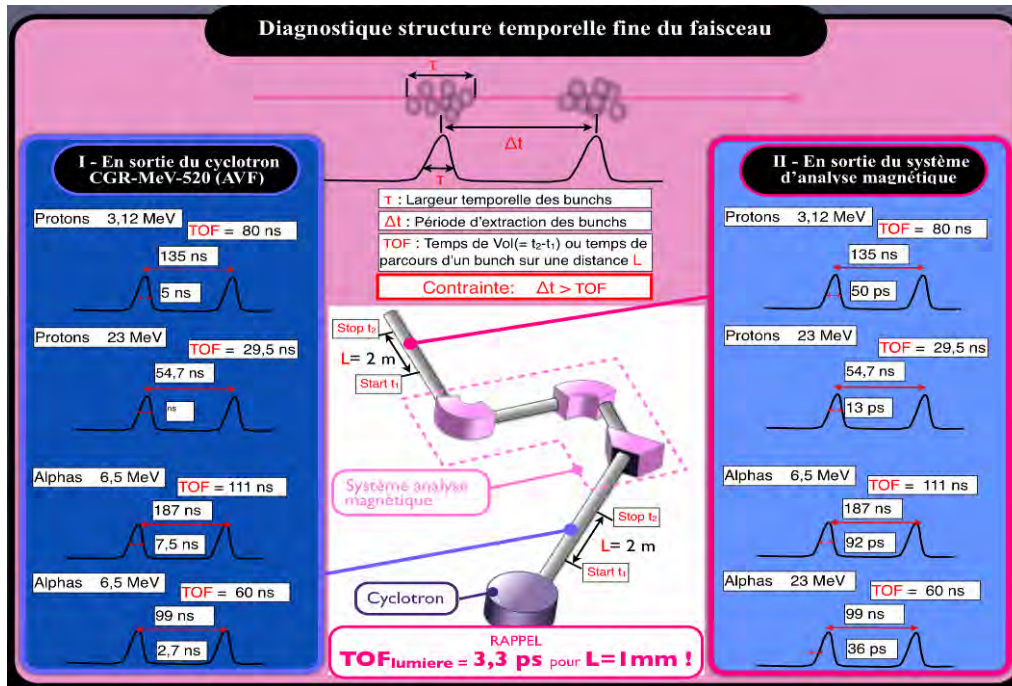


Figure 1: Diagnostic faisceau : (I) en sortie du cyclotron CGR-MeV, (II) en sortie du système d'analyse magnétique

### Systèmes et géométries envisagées pour les chaînes de détections et électroniques associées

Les principes qui ont gouvernés les choix de matériel et de géométrie adoptés sont les suivants (cf. Figure 2):

- mesurer le temps de passage de chaque bunch d'ions du faisceau sans dégrader la résolution du faisceau primaire.
- minimiser les différentes contributions à l'élargissement temporel de l'événement détecté de chacun des éléments le long de la chaîne de détection.

L'utilisation de l'émission secondaire d'électrons lors de la traversée d'une feuille de carbone ultra mince permettra de s'affranchir de la problématique de l'interception du faisceau primaire. Plus précisément, un ajustement fin de l'épaisseur et de la densité de cette feuille de carbone [3] permettra d'assurer une conversion et ce, avec conservation de sa structure temporelle, du paquet d'ion en un paquet d'électrons secondaires. L'application d'un champ électrostatique, plus facile à mettre en œuvre qu'un champ magnétique, permettra ensuite d'assurer la déflexion sélective de ces électrons et ainsi de les séparer du faisceau primaire.

L'obtention et la transmission ultra-rapide de signaux de Start et de Stop sera assurée, par une chaîne de détection tirant le meilleur parti des derniers progrès en terme de résolutions temporelles des systèmes de détections et électroniques utilisées dans d'autres applications récentes (détection et mesure d'énergie de neutrons, mesure d'énergie de particule diffusées et retrodiffusées) basée sur la mesure de temps de vol [4-6]:

- Deux détecteurs de type Micro Channel Plate (MCP) ou galettes de microcanaux assurant la collection des paquets d'électrons secondaires et la production d'une impulsion électrique reproduisant les propriétés temporelles du faisceau primaire et ce, avec une résolution temporelle de l'ordre quelques centaines de picosecondes.



- Deux chaînes électroniques similaires associées à chacun des détecteurs et comprenant un préamplificateur de signal, un discriminateur (Constant Fraction Discriminator) permettant de sélectionner la région d'intérêt du signal analogique fournie, transmettront à un convertisseur temps-digital (TDC) qui à son tour permettra le référencement sur une base de temps commune, les différents temps de passage  $t_1$  et  $t_2$  des paquets d'ions devant chacun des points de détection [6].

La conversion de ces temps de vol compris entre la dizaine et la centaine de nanosecondes mesurés avec des précisions de l'ordre de quelques centaines de picosecondes devrait permettre d'aboutir à une mesure de l'énergie du faisceau sur la gamme fournie par notre cyclotron avec une résolution en énergie comprise entre quelques unités et quelques dizaines de keV selon la conjonction particule/énergie considérée.

Enfin, l'ensemble du système constitué d'un tube sous vide secondaire de dimension fixé à 2 mètres et de deux points de détections situés à ses extrémités a été initialement conçu pour s'adjoindre en bout de la ligne Haute-Energie Haute-Résolution utilisée dans le cadre des mesures de sections efficaces Non Rutherford. Mais il pourra être avantageusement déplacé et utilisé sur d'autres dispositifs ou lignes de faisceau.

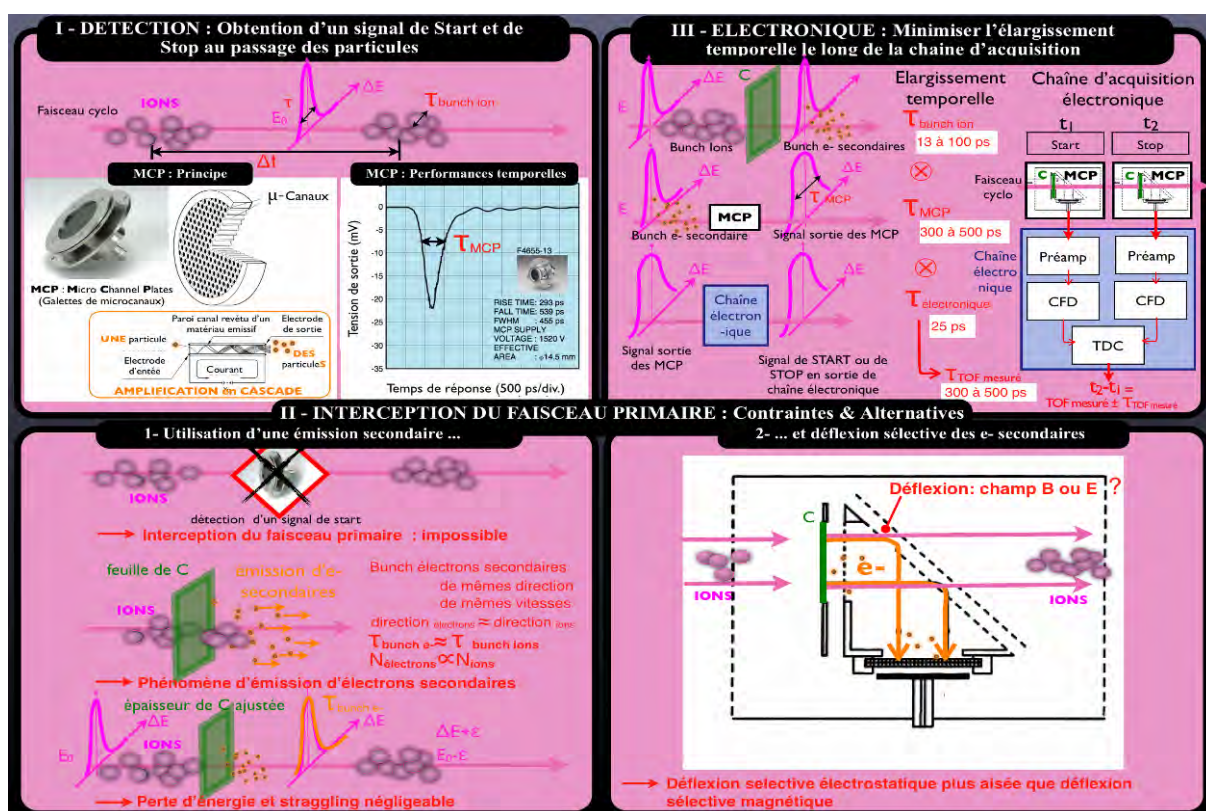


Figure 2 : Contraintes et solutions envisagées pour la chaîne de détection: (I) Détection ; (II) Interception du faisceau primaire 1-utilisation de l'émission secondaire d'électrons 2-déflexion des électrons secondaires; (III) Electronique

## Conclusion

L'augmentation de la profondeur analysable ouvre des perspectives nouvelles et prometteuses en termes d'applications puisqu'elle permettrait de s'affranchir avantageusement des premiers micromètres du matériau, aussi bien dans le cadre d'analyses de matériaux multicouches modernes que dans le cadre de matériaux anciens, bien souvent altérés en surface.

Les remarquables progrès dans les temps de réponses et résolution temporelles des systèmes de détections et des électroniques d'acquisitions associées, permettent désormais d'envisager de mesurer des temps de l'ordre de la nanoseconde avec des incertitudes inférieures à la picoseconde et ainsi d'accéder à des mesures de l'énergie d'un faisceau avec une résolution ( $\Delta E/E < 10^{-3}$ ) encore jamais atteinte à ce jour sur un cyclotron.

Ce système original et unique de mesure de temps de vol permettra donc une caractérisation en énergie rapide et précise sur un large domaine d'énergie et doit ici être compris comme une technique

garantissant la validité de nos mesures de sections efficaces qui sont, elles, d'une importance majeure pour l'ensemble de la communauté des utilisateurs de faisceaux d'ions.

### Remerciements

Ce projet de recherches est soutenu par l'I.I.S.N. et l'Université de Liège (Crédit Classique).

### Références :

- [1] G. Chêne, H.-P. Garnir, A. Marchal, F. Mathis, D. Strivay, Nucl. Instr. and Meth. B **266** (10), 2110-2112 (2008).
- [2] A. Gurbich, I. Bogdanovic-Radovic, M. Chiari, C. Jeynes, M. Kokkoris, A.R. Ramos, M. Mayer, E. Rauhala, O. Schwerer, Shi Liqun, I. Vickridge, Nucl. Instr. and Meth. B **266** (8), 1198-1202 (2008).
- [3] V.Kh Liechtenstein, T. M. Ivkova, E. D. Olshanski, A. M. Baranov, R. Repnow, R. Hellborg, R. A. Weller, H. L. Wirth, Nucl. Instr. and Meth. A **438** (1), 79-85 (1999).
- [4] J.A. Jungerman, J.L. Romero, R. Uhlenkott Nucl. Instr. and Meth., **204** (1), 41-45 (1982).
- [4] M. Döbeli, R. M. Ender, V. Liechtenstein, D. Vetterli Nucl. Instr. and Meth. B **142** (3), 417-424 (1998).
- [5] Z. Siketić, I. Bogdanović Radović, M. Jakšić, Nucl. Instr. and Meth. B **266** (8), 1328-1332 (2008).
- [6] D.F. Spencer, J. Cole, M. Drigert, R. Aryaeinejad, Nucl. Instr. and Meth. A **556** (1), 291-295 (2006).

### **D.1.2 Nouvelle chambre de mesure de sections efficaces « $\sigma$ TANDARD de Liège » et nouveau dispositif d'extraction de faisceau – Installation et premiers tests de calibration des chaînes de détections et dispositifs de mesure de dose associés.**

*G. Chêne, T. Dupuis, F. Mathis, M. Philippe, A. Marchal, M. Clar, D. Strivay, H.P. Garnir*

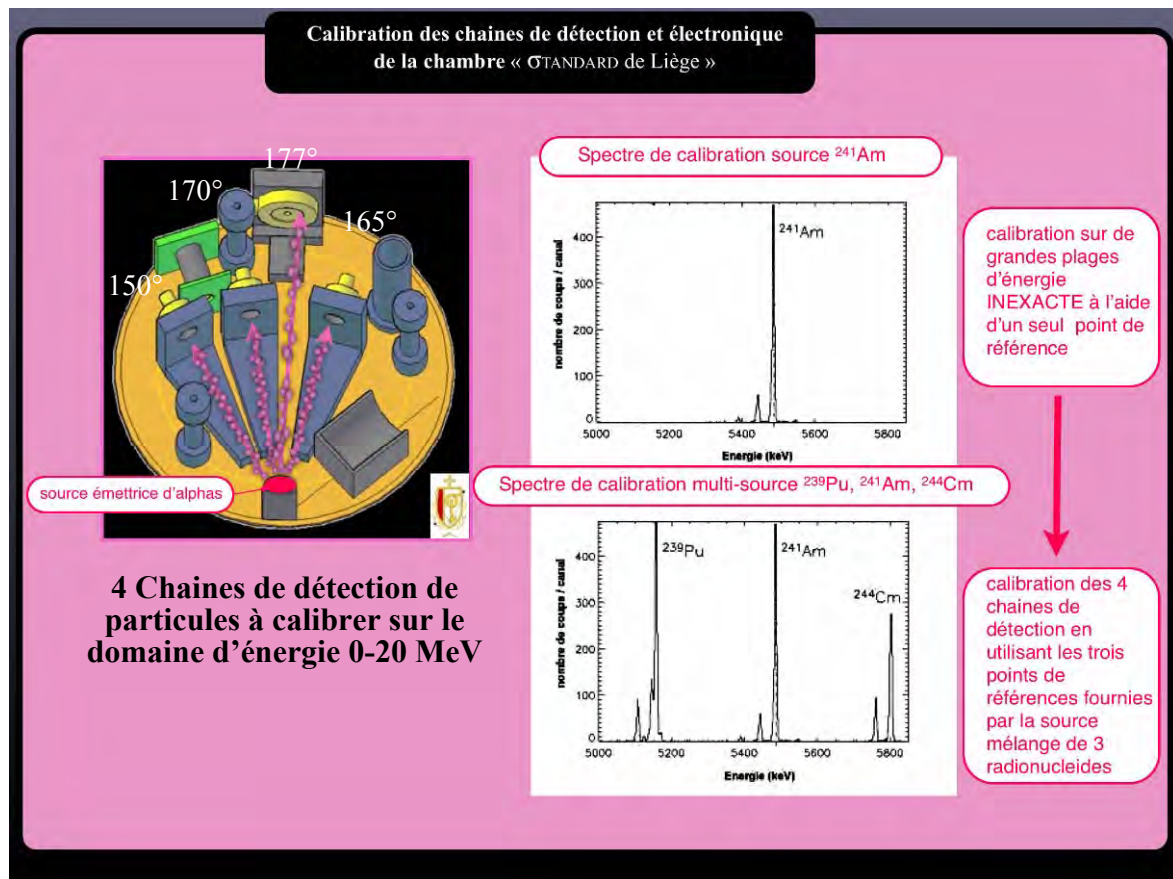
#### Introduction :

Dans le domaine de plus haute énergie, rendu accessible par l'utilisation d'un cyclotron CGR MeV isochrone à énergie variable AVF (Azimutal Varying Field) et ce, pour différentes particules sondes (de 3 à 24 MeV pour protons ou de 5,5 à 24 MeV pour des alphas), la perspective d'implémenter des méthodes basées sur la détection de particules chargées rétrodiffusées lors de leur interaction avec la cible, a conduit au montage d'une nouvelle ligne de faisceau « Haute Résolution - Haute Energie » présentant une résolution en énergie actuellement inégalée en sortie d'un cyclotron [1]. La barrière de Coulomb des atomes cibles pouvant être franchie par ces particules de grande vitesse, on peut observer, principalement sur les éléments légers, des interactions purement nucléaires relevant d'une diffusion non-élastique dite Non-Rutherford, dont la forte influence observée, justifie la prise en compte et l'évaluation de leur contribution aux spectres. En effet, une interprétation quantitative des spectres de rétrodiffusion passe par la connaissance et donc la confrontation à des bases de données de mesures expérimentales des sections efficaces de ces événements. L'absence dans les bases de données nucléaires de sections efficaces pour la majorité des éléments légers pour des énergies supérieures à 8 MeV a amené à développer un appareillage et des méthodologies dédiés et adaptés. En effet, combler ces manques dans les bases de données, constitue un travail primordial pour l'ensemble de la communauté des utilisateurs des techniques IBA [2-3].

Lors du précédent rapport d'activités nous avons présenté les lignes directrices qui ont guidé la conception de la nouvelle chambre de mesures de section efficaces «  $\sigma$ TANDARD de Liège » afin de justifier la géométrie et le matériel adoptés [4-5]. Une première description sommaire des chaînes de détections, électroniques associées et dispositifs de mesure de courant a donc déjà été fournie. Cette nouvelle chambre a été installée et testée au bout de la nouvelle ligne HE-HR (cf. Fig 1). De plus, un nouveau système d'extraction de faisceau, présentant quelques améliorations par rapport à celui dernièrement développé sur la voie PIXE-PIGE-IBIL, a été adjoint en sortie de cette chambre afin de







**Figure 2:** Calibration des 4 chaînes de détections de particules chargées de la chambre « σTANDARD de Liège », (I) spectre obtenu à l'aide d'une source d'  $^{241}\text{Am}$ , (II) spectre obtenu à l'aide d'une source constitué d'un mélange d'  $^{239}\text{Pu}$ , d'  $^{241}\text{Am}$  d'  $^{244}\text{Cm}$ ,

#### Nouveau nez d'extraction de faisceau à l'air et dispositifs de monitoring de dose et de courant

Un nouveau nez d'extraction, sur le modèle de celui récemment installé sur la ligne PIXE-PIGE-IBIL a été développé et adjoint à la ligne HE-HR mais en prenant en compte le cahier des charges et améliorations suivantes :

- Réduire l'encombrement de la zone de travail afin de pouvoir ultérieurement adjoindre d'autres systèmes de détections (détecteur(s) de rayons X, de rayons gamma, de particules chargées...) et minimiser la distance « fenêtre d'extraction – cible ».
  - Faciliter le montage /démontage de la fenêtre d'extraction constituée d'une membrane de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ultrafine.
  - Fournir une information fiable pour la normalisation de la dose reçue par l'échantillon, en optimisant la surface de rétrodiffusion utilisée ainsi que l'angle solide de détection d'un détecteur annulaire de particules chargées.

En effet, aussi bien dans le cas général de l'application en routine des techniques d'analyses par faisceau d'ions, que dans le cas plus spécifique de procédures de mesures de sections efficaces, un facteur doit impérativement être contrôlé et a dû être pris en compte lors de la conception de la chambre et du nouveau nez d'extraction de faisceau à l'air : une connaissance précise, systématique, et reproductible de la quantité de particules incidentes reçues par la cible.

- Une intégration totale des charges positives entrant dans la chambre est possible par l'utilisation d'une cage de Faraday après suppression des électrons secondaires produit par les différents collimateurs placés dans le transport de faisceau.

- La normalisation de la dose lors de l'implémentation de techniques IBA à l'air sera assuré par l'acquisition de spectres de rétrodiffusion de particules rétrodiffusées par un dernier collimateur revêtu d'une couche d'or d'épaisseur connue. En sélectionnant dans ce spectre une région d'intérêt (ROI) connue et en fixant le nombre de particules rétrodiffusées par cette couche d'or à une valeur constante, on peut garantir que toutes les mesures sont bien réalisées à dose équivalente.

Enfin une mesure indicative du courant incident sur le nez est renvoyée à l'opérateur cyclotron afin de contrôler et optimiser la focalisation du faisceau et consécutivement maximiser le courant sur la cible et diminuer le temps d'acquisition. Ces différents dispositifs de monitoring de dose ont été contrôlés, inter comparés et calibrés à l'aide d'une cage de Faraday externe placée en différents points d'intérêt.

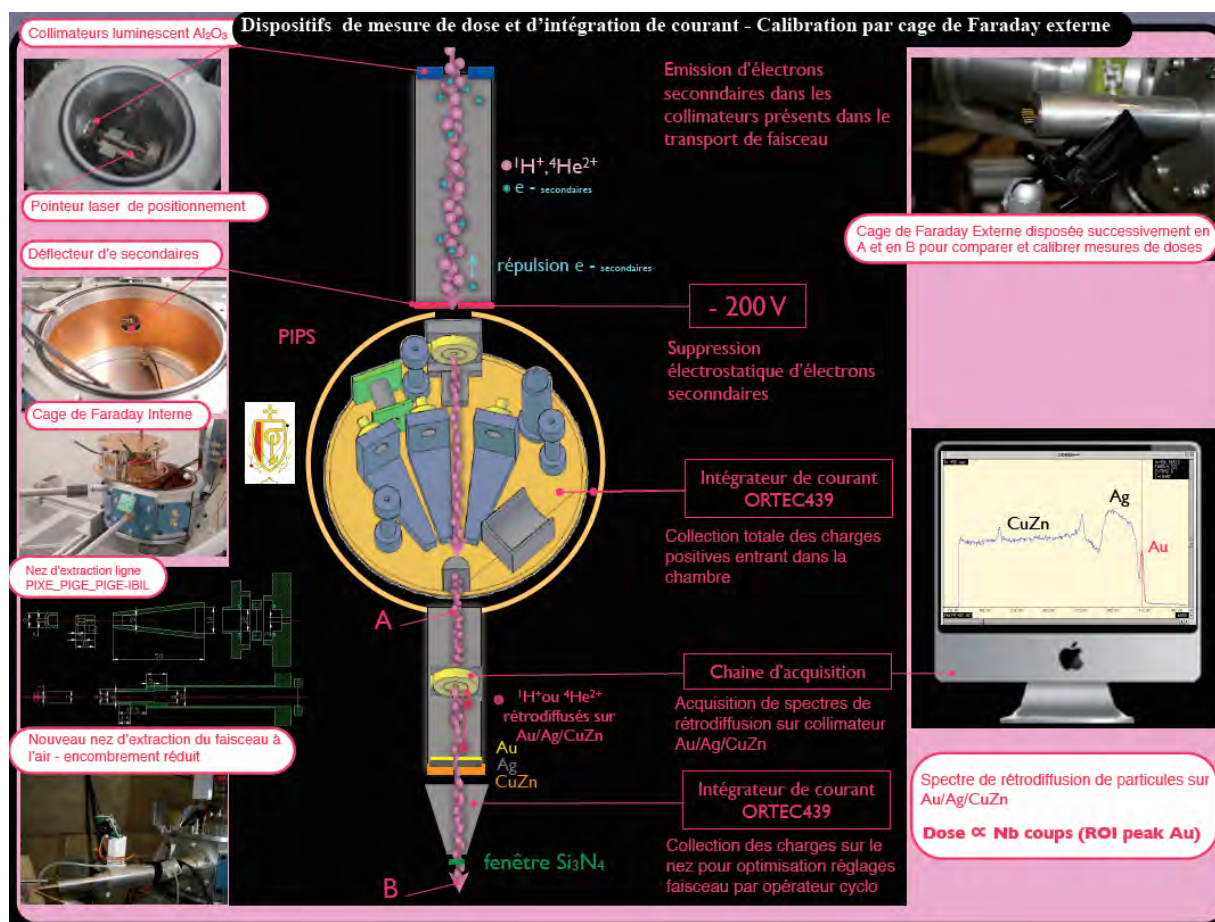


Figure 3 : Nouveau nez d'extraction de faisceau à l'air et dispositifs de monitoring de dose et de courant.

## Conclusion

La nouvelle ligne de faisceau « HE-HR » du cyclotron du laboratoire IPNAS-CEA ouvre des perspectives nouvelles et prometteuses en termes d'applications puisqu'elle permet d'explorer les avantages apportés par l'utilisation de faisceau de plus haute énergie et ce, en implémentant des techniques de détections fournissant des informations complémentaires, comme le couplage de la PIXE avec des méthodes basées sur la détection de particules chargées.

Cette nouvelle chambre de mesure de section efficace permettra donc la mesure simultanée de sections efficaces d'événements Non Rutherford à l'aide de cibles minces ou épaisses ainsi que de taux de production de rayons X dans une gamme d'énergie que seule l'utilisation d'un cyclotron autorise. L'adjonction d'un nouveau nez d'extraction de faisceau permettra d'implémenter à l'air et notamment sur des objets du patrimoine ces techniques d'analyses.

Enfin la calibration des chaînes de détections et des dispositifs de mesure de courant et de dose, doit être comprise comme une étape indispensable garantissant d'une part la validité de ces mesures de sections efficaces, d'une importance majeure pour l'ensemble de la communauté des utilisateurs de faisceaux d'ions, d'autre part d'une normalisation des spectres obtenus en faisceau extrait en vue d'analyse quantitatives.

## Remerciements

Ces recherches sont soutenues par l'I.I.S.N. (convention de recherches) et par l'Université de Liège.

## **Références :**

- [1] G. Chêne, H.-P. Garnir, A. Marchal, F. Mathis, D. Strivay, Nucl. Instr. and Meth. B **266** (10) 2110-2112, (2008)
- [2] A. Gurbich, I. Bogdanovic-Radovic, M. Chiari, C. Jeynes, M. Kokkoris, A.R. Ramos, M. Mayer, E. Rauhala, O. Schwerer, Shi Liqun, I. Vickridge, Nucl. Instr. and Meth. B **266** (8) 1198-1202 (2008).
- [3] D. Abriola, I. Vickridge, “Summary Report Third Research Coordination Meeting on Development of a Reference Data Base for Ion Beam Analysis” IAEA-INDC (2009)
- [4] G.Chene et al., Rapport annuel CEA (2008)
- [5] G.Chene et al., Rapport annuel CEA (2008)
- [6] G.Chene et al., Rapport annuel CEA (2008)
- [7] G. Chêne, F. Mathis, A. Marchal, T. Dupuis, M. Clar, H.-P. Garnir, D. Strivay, Nucl. Instr. and Meth. B **268** (11-12), 2015-2018 (2010).

### **D.1.3 Premières expériences : PIXE- $\alpha$ haute énergie en archéométrie**

*T. Dupuis, G. Chêne, F. Mathis, M. Philippe, A. Marchal, M. Clar, A. Holsbeek, D. Strivay, H.P. Garnir en collaboration avec J. Salomon<sup>†</sup>, L. Pichon, T. Calligaro (LC2RMF – C NRS UMR 171), A. Climent Font (UAM)*

#### **Introduction**

La méthode PIXE (Particle Induced X-ray Emission) est une technique d'analyse par faisceau d'ions (IBA) très utilisée. Néanmoins, certains paramètres sont encore méconnus. De ce fait, le «Centre Européen d'Archéométrie», qui est déjà actif dans le domaine des IBA a démarré un projet pour utiliser des faisceaux de haute énergie pour l'étude physico-chimique des oeuvres d'art.

L'utilisation de tels types de faisceaux dans le cadre de l'archéométrie est rare, même si ceux-ci ont déjà été ponctuellement employés [1-2]. Cela s'explique en partie par la limitation en énergie des accélérateurs de la majorité des laboratoires actifs dans ce domaine. Préalablement à toute analyse dans le cadre d'un questionnement archéométrique précis, il a donc fallu vérifier l'intérêt de ces faisceaux. Le choix s'est rapidement porté sur les particules alpha qui, bien que moins employées que les protons, ont des propriétés intéressantes, notamment pour les analyses par rétrodiffusion. A cause de leur faible pouvoir de pénétration (comparé aux protons), les particules alpha sont généralement abandonnées au profit des protons. Ce désavantage peut cependant être compensé par l'augmentation de l'énergie.

Des expériences préliminaires ont dès lors été réalisées afin de mettre en exergue le potentiel de ces faisceaux de particules alpha de haute énergie dans la gamme 6-12 MeV.

#### **Expériences préliminaires**

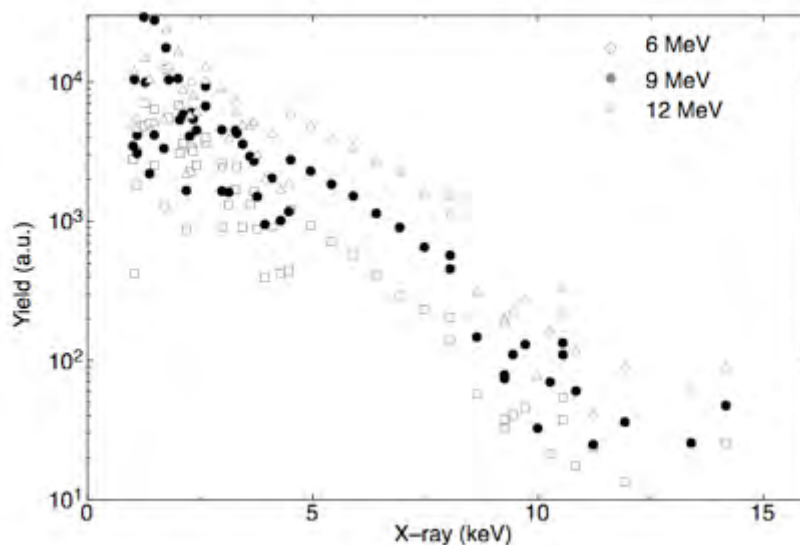
Les faisceaux de particules alpha de haute énergie sont peu utilisés mais cependant ils peuvent être réellement utiles dans plusieurs cas particuliers où les analyses conventionnelles s'avèreraient insuffisantes.

Des analyses sur des feuilles minces et des échantillons épais ont été réalisées afin de mettre en évidence leurs caractéristiques et leurs avantages pour être utilisés en PIXE. Les expériences ont été réalisées à l'air libre sur la zone de travail de la ligne de transport direct du cyclotron de l'IPNAS avec des faisceaux de particules alpha de haute énergie (de 6 à 12 MeV) et de protons de 3 MeV sur des échantillons minces et épais. Le porte-échantillon permet d'y positionner toutes les références dans une même géométrie de détection. Les rayons X émis par l'échantillon ont été collectés par un détecteur Si(Li) et un processeur de pulse Titan de la société «e2V scientific instruments» monté à 40° par rapport à la normale de la surface des échantillons. L'utilisation d'une fenêtre d'entrée ultra-fine en polymère AP3.7 de chez «Moxtek» nous a contraint à utiliser un déflecteur pour minimiser les dommages irréversibles dans le cristal de 10 mm<sup>2</sup> qui pourraient être induits par les ions rétrodiffusés par l'échantillon. De plus, la présence d'une feuille de carbone d'1  $\mu\text{m}$  a permis de supprimer la

contribution de la lumière visible lors de la détection. Enfin, un flux d'hélium a été introduit afin d'éviter une dispersion énergétique et spatiale du faisceau ; ainsi que l'absorption des rayons X, émis par la cible, par l'air compris entre l'échantillon et le déflecteur.

Les résultats obtenus ont fait l'objet d'un article paru en 2010 [3]. Les résultats étant similaires autant sur les cibles minces que sur les cibles épaisses, ce rapport ne reprendra que les résultats obtenus sur les feuilles minces. Elles ont fait l'objet de deux types différents d'expériences.

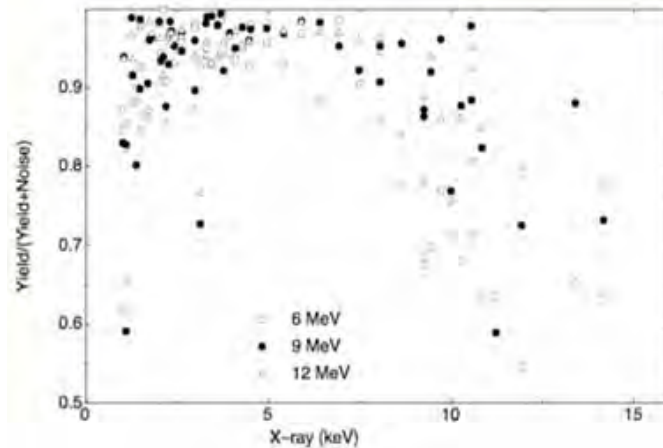
Dans ce travail, des faisceaux allant de 6 à 12 MeV ont été comparés à l'aide de feuilles minces de références fabriquées par la société «Micromatter». Les échantillons sont représentatifs de toute la gamme d'éléments chimiques qui peuvent être trouvés dans les oeuvres d'art, allant du sodium au bismuth. La figure 1 montre la comparaison de l'intensité des pics des rayons X obtenus sur les différents spectres collectés. Ces intensités ont été mesurées par le logiciel «GupixWin» pour plus de 40 éléments.



**Figure 1 :** Comparaison des intensités des pics pour les différents énergies des rayons X obtenus sur les spectres PIXE avec 40 éléments allant du Na au Bi avec des faisceaux de particules alpha de hautes-énergies (6, 9 and 12 MeV) sur des cibles minces «Micromatter».

Nous avons directement observé une augmentation de l'intensité des pics avec l'énergie du faisceau pour tous les éléments. Les sections efficaces de production et d'ionisation augmentent toujours avec l'énergie du faisceau dans cette gamme d'énergie. Ce résultat expérimental est en bon accord avec les différents modèles théoriques. Mais l'énergie du faisceau ne peut pas être augmentée indéfiniment. Une limite doit dès lors être définie. En effet, si l'intensité des pics augmente avec l'énergie, le bruit de fond augmente également. Et donc, comme le montre la figure 2, la limite de détection et le rapport signal sur bruit sont des facteurs limitants. Ici, l'intensité du pic divisé par la somme (pic + bruit) ont été représentés de manière à avoir un rapport de 1 dans un cas parfait, sans bruit de fond. Le bruit de fond a été calculé avec «GupixWin» grâce à la relation, trouvée dans la littérature du logiciel, entre la limite de détection calculée par le programme et le bruit de fond.



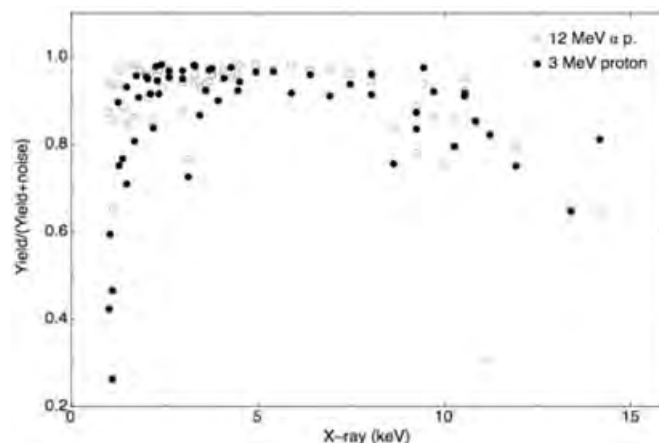


**Figure 2 :** Comparaison de l'intensité des pics divisés par la somme des intensités (pic + bruit) pour les différentes énergies des rayons X obtenus sur les spectres PIXE avec 40 éléments allant du Na au Bi avec des faisceaux de particules alpha de hautes-énergies (6, 9 and 12 MeV) sur des cibles minces «Micromatter».

Le rapport calculé est très proche de 1 pour les éléments légers ( $13 < Z < 26$ ) allant de l'aluminium au fer avec les trois faisceaux différents - 6, 9, et 12 MeV. Pour les éléments intermédiaires ( $27 < Z < 33$ ), le rapport est compris entre 0,6 et 0,95. Si le faisceau de 6 MeV montre des résultats inférieurs, il est impossible de définir la meilleure énergie entre les deux autres. Il est donc clair qu'il n'y a aucun avantage à augmenter trop l'énergie du faisceau. De l'autre côté, pour les éléments plus lourds ( $Z > 34$ ) le rapport continue à diminuer mais le faisceau de 12 MeV donne sans conteste les meilleurs résultats.

L'énergie du faisceau devra donc être adaptée en fonction des éléments présents dans l'échantillon pour avoir la meilleure analyse de l'objet du patrimoine culturel.

La deuxième série d'expériences a consisté à comparer entre eux les faisceaux de particules alpha de haute énergie et les faisceaux de protons.



**Figure 3 :** Comparaison de l'intensité des pics divisés par la somme des intensités (pic + bruit) pour les différentes énergies des rayons X obtenus sur les spectres PIXE avec 40 éléments allant du Na au Bi avec des faisceaux de particules alpha de hautes-énergies (12 MeV) et de protons (3 MeV) sur des cibles minces «Micromatter».

Le faisceau conventionnel est toujours celui de 3 MeV en proton et il a été décidé de le comparer aux faisceaux particules alpha de haute énergie. Le choix de l'énergie a été motivé par les processus physiques de production des rayons X [4]. En effet, la littérature indique que le principal facteur d'interaction menant à la production de rayons X est le rapport des vitesses entre le projectile et les électrons liés de la cible. Il est dès lors légitime de comparer le faisceau de 3 MeV en proton au faisceau de 12 MeV en particules alpha à cause du rapport de 4 sur les masses.

Les mêmes références que dans les premières expériences ont dès lors été utilisées pour cette comparaison. Les intensités des pics pour les deux faisceaux de particules sont relativement les mêmes

pour les différents échantillons aux imprécisions sur la mesure du courant près. Toutefois, comme il a été dit précédemment, le rapport signal sur bruit est davantage représentatif. La figure 3 montre ces rapports obtenus pour les 40 éléments avec les deux faisceaux. Un double comportement a également été observé. Pour les éléments légers ( $11 < Z < 25$ ), le rapport (et donc la limite de détection) est meilleure avec le faisceau de particules alpha. Par contre, le faisceau de protons est mieux adapté pour les éléments plus lourds ( $Z > 25$ ).

### Conclusion

Les faisceaux de particules alpha de haute énergie peuvent donc être très utiles dans le cadre de l'étude des objets du patrimoine culturel. Ils sont particulièrement adaptés à l'étude des couches de surface principalement composées d'éléments légers. De plus, les limites de détections sont améliorées par rapport à celles obtenues avec des faisceaux de plus faibles énergies.

Même si le faisceau conventionnel restera probablement le 3 MeV proton, il est désormais clair que les faisceaux de particules alpha de haute énergie ont un rôle à jouer en PIXE. Nous pourrions ainsi coupler une analyse PIXE avec une analyse par rétrodiffusion qui nous donnera des informations sur le profil en profondeur de l'objet. La profondeur sondée pourra aussi être choisie par l'intermédiaire du choix de l'énergie pour avoir des analyses complémentaires sur les premières couches en surface.

### Remerciements

Ce travail a été rendu possible grâce au soutien de l'I.I.S.N. et de la Politique Scientifique Fédérale (P.A.I. P6/16 NACHO).

### Références :

- [1] A. Denker, K. H. Maier, Nucl. Instr. Meth. B **161-163**, 704-708 (2000).
- [2] F. Mathis, B. Moignard, L. Pichon, O. Dubreuil, J. Salomon, Nucl. Instr. Meth. B **240**, 532-538 (2005).
- [3] T. Dupuis, G. Chêne, F. Mathis, A. Marchal, M. Philippe, H.P. Garnir, D. Strivay, Nucl. Instr. Meth. B, **268**, Issue 11-12, 1911-1915 (2010).
- [4] S.A.E. Johansson, J.L. Campbell, K.G. Malmqvist, Particle-induced X-ray Emission Spectrometry, X-ray production processes, Wiley interscience (1995).

## D.2 SYSTEMES D'ANALYSE PORTABLES

### D.2.1 Derniers développements du système portable de spectroscopie par fluorescence X : cas d'étude et cartographie élémentaire 2D en comparaison avec certaines techniques d'imagerie traditionnelles

*F. P. Hocquet, A. Marchal, M. Clar, S. Rakkaa, C. Oger, F. Mathis, D. Strivay*

#### Introduction

De nombreuses techniques d'imagerie sont en développement et maintenant couramment utilisées dans le cadre de l'analyse des objets du patrimoine culturel. Elles se diversifient par leur nature, les interactions avec la matière et les processus physiques qui interviennent, ainsi que les différentes informations qu'elles peuvent nous apporter. Plusieurs de ces techniques sont quotidiennement utilisées au Centre Européen d'Archéométrie (CEA), notamment la photographie UV, visible (en lumière normale, rasante ou transmise), la réflectographie infrarouge ou encore la radiographie de rayons X. Elles font partie intégrante du cadre d'analyse, principalement dans l'étude des peintures de chevalet, mais aussi dans une multitude d'autres cas. Bien entendu, leur utilisation ne peut pas être accessible ou adéquate en toute circonstance, et dépend évidemment de l'information souhaitée. Ces différentes techniques répondent aux nombreuses exigences que demande l'étude du patrimoine culturel. Principalement, elles sont non-destructives et non-invasives. Malheureusement, elles sont rarement adaptées à des déplacements lors de campagnes d'analyse sur le terrain.

Le CEA a notamment développé deux systèmes d'analyse mobiles. Le premier est un appareil de réflectographie infrarouge, composé de deux lampes halogènes éclairant l'objet et une caméra infrarouge C2400 Hamamatsu adaptée bien évidemment à la composante infrarouge de la lumière réfléchiée par un échantillon éclairé. Les sources de lumière (halogènes) et la caméra sont fixées à une plateforme horizontale, qui peut se déplacer verticalement le long d'une rampe verticale, et cet ensemble peut à son tour se déplacer le long d'un axe horizontal. Le déplacement est contrôlé via un palm par l'utilisateur et l'image est observée sur un écran. Cet équipement est actuellement en cours de modernisation. Le deuxième système mobile est le système de spectroscopie par fluorescence de rayons X (EDXRF). Celui-ci ainsi que ses caractéristiques et derniers développements techniques ont déjà été présentés dans d'autres publications [1] ou rapports d'activité du centre.

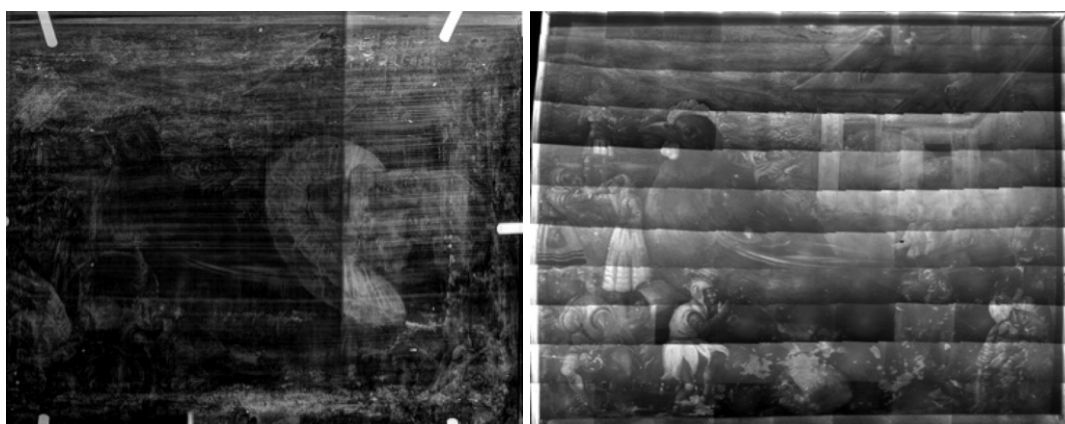
L'opportunité de réaliser des radiographies de rayons X au CEA nous est accordée grâce à une collaboration avec la faculté de médecine vétérinaire et plus particulièrement avec le Prof. F. Snaps, responsable du service d'Imagerie médicale.

#### Cas d'étude : analyse d'une peinture de chevalet

Afin de tester les nouveaux développements du système mobile EDXRF, i.e. le perfectionnement du programme d'acquisition et du système de communication entre l'équipement et l'ordinateur [2], en vue du développement de la cartographie élémentaire 2D, une campagne de tests a été élaborée pour évaluer notre système en situation réelle. L'analyse consistait à étudier une peinture sur panneaux en bois appartenant aux collections artistiques de l'université de Liège. Cette peinture sur bois, "Poule couvant des fous", réalisée par un anonyme flamand, date vraisemblablement du XIXe siècle [Fig.1]. Lors d'une campagne d'analyse antérieure, il a été découvert que ce tableau fut en réalité exécuté sur un panneau de récupération sur lequel avait été peint un portrait flamand ou hollandais datant probablement de la fin du XVIe siècle ou du début du XVIIe. L'exemple était donc parfait pour notre application.



**Figure 1 :** “Une poule couvant des fous”, anonyme flamand, huile sur bois du XIXe siècle, Legs Wittert (1903), Université de Liège – Collections Artistiques



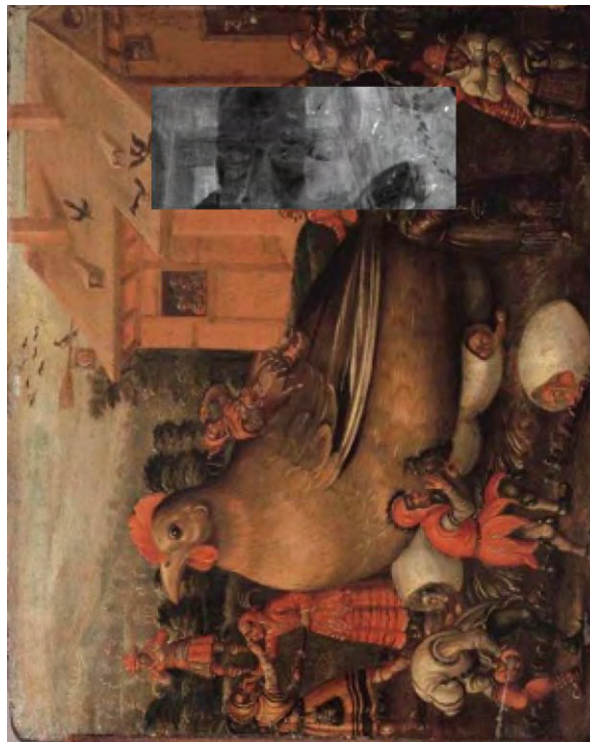
**Figure 2 :** A gauche radiographies par rayons X mettant en évidence le portrait, daté stylistiquement de la fin du XVIe siècle ou au début du XVIIe. A droite Réflectographie infrarouge

Le premier pas fut de réaliser une radiographie par rayons X, cela dans le but d’observer la peinture sous-jacente et la structure du support [Fig.2]. La radiographie par rayons X permet, grâce à l’atténuation ou l’absorption des rayons X (qui dépendent du nombre atomique des éléments et de la densité des substances qui composent l’oeuvre), d’obtenir une image interne de celle-ci. L’atténuation des rayons X est directement proportionnelle à l’épaisseur et densité du matériau (et inversement proportionnelle à l’énergie des rayons X incidents). Les zones obscures de la radiographie peuvent donc être traduites ici par une épaisseur plus faible des couches picturales, par la présence d’éléments de plus petite densité ou d’une lacune dans le support ou la couche picturale. A l’inverse, les zones claires peuvent être interprétées comme ayant une épaisseur plus importante de la couche picturale, la présence de pigments composés d’éléments chimiques de numéro atomique plus élevé ou la présence d’éléments de plus grande densité comme par exemple un clou dans le support. Lorsque nous observons sommairement la radiographie en comparaison avec le tableau apparent, nous pouvons voir que seul la tête de la poule et quelques oeufs sont discernables tandis que le visage, la collerette et la main du personnage de la peinture sous-jacente sont bien visibles. Une interprétation des zones sombres et claires peut conduire à deux conclusions, la première confirmant que les pigments de la peinture supérieure sont composés d’éléments plus légers que ceux des pigments de la peinture occultée et la deuxième que, si nous sommes bien en présence d’une peinture du XVIe- XVIIe siècle et en déduisant ce que nous y voyons, i.e. pigments composés d’éléments lourds, il serait plausible d’avoir une grande quantité de plomb dans la peinture sous-jacente.

Une réflectographie infrarouge a ensuite été réalisée [Fig.3]. Le principe général de cette technique se base sur la réflexion, sur la couche de préparation picturale, des ondes infrarouges qui traversent par transparence les différentes couches picturales et qui sont ensuite absorbées par le dessin préparatoire. Dans ce cadre, la réflectographie fut utilisée pour tenter de discerner les deux peintures et

pouvoir délimiter avec précision la cartographie élémentaire à effectuer avec le système mobile XRF. Le résultat final présenté par la figure 3 est ici plus que satisfaisant. Pour les deux peintures, nous ne pouvons observer directement les dessins préparatoires. Cependant, l'aspect général des deux tableaux se détache assez bien et nous permet de spécifier les zones d'intérêts.

De nombreux problèmes techniques sont survenus lors des essais de cartographie, notamment dus à des problèmes de connections, i.e. avec la liaison wifi, entre le programme d'acquisition et le système XRF. Ce test nous a donc permis d'en prendre conscience et de les résoudre. Malheureusement, cela a provoqué un trop grand retard dans l'analyse et en conséquence directe, la cartographie n'a pas pu être terminée. Seule une zone de 200x80 mm a pu être enregistrée. La cartographie a été programmée sur une longueur et largeur de 200x80 mm et avec un déplacement horizontal et vertical de 1 mm. Les spectres ont été enregistré avec un temps d'acquisition de 10 secondes et les paramètres d'acquisition ont été fixés pour le voltage du tube à rayons X à 35 kV et à 200 mA pour l'intensité de courant. La résolution prise sur la raie Mn-K $\alpha$  (5.899 keV) est de 155 keV. Le dépouillement des spectres et l'étude de la cartographie ont été effectués à l'aide du programme PyMCA, spécialisé dans le traitement des données EDXRF [3].

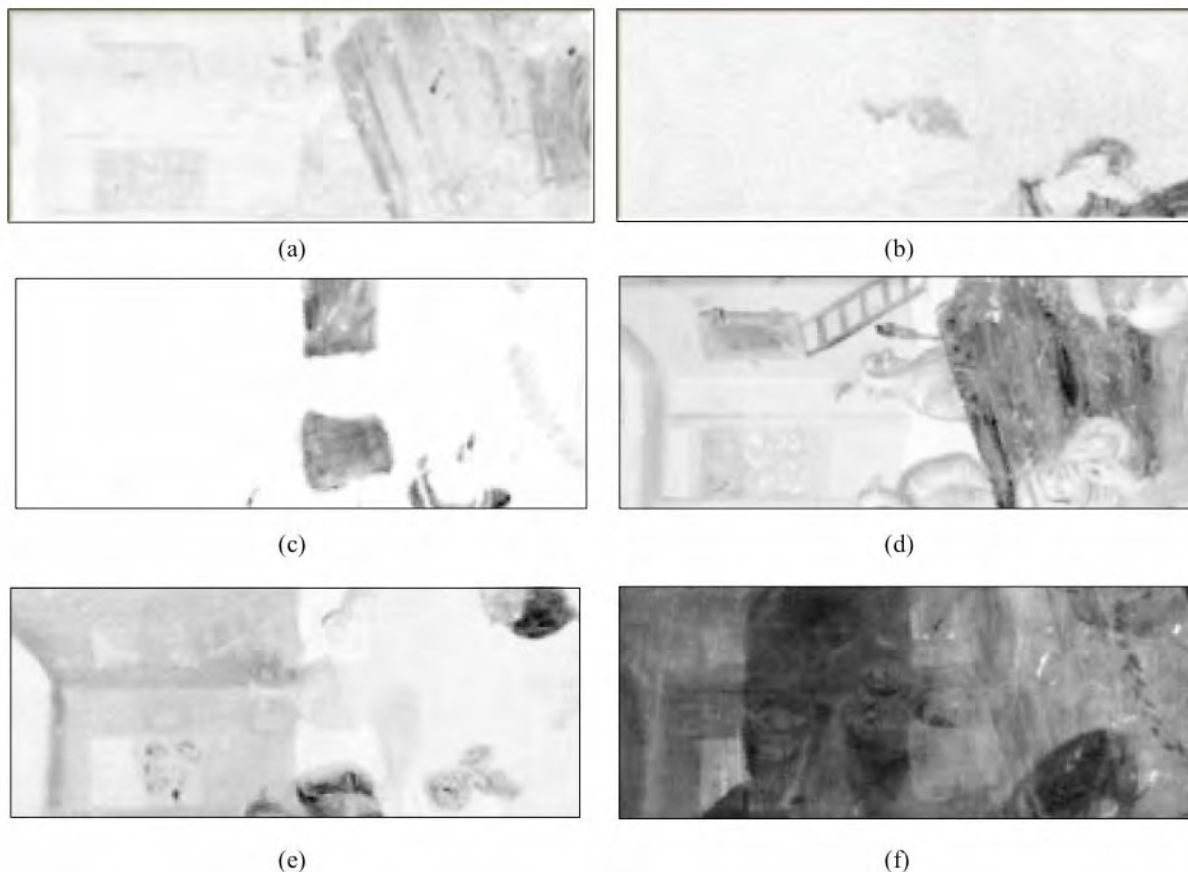


**Figure 3 :** Cartographie élémentaire réalisée avec le système portable du CEA et sa localisation sur le tableau.

La cartographie générale présente une belle résolution spatiale, même si le déplacement automatique était assez grand avec 1 mm dans l'axe vertical et horizontal (la taille du faisceau sur l'échantillon se situe entre 1 et 1.5 mm<sup>2</sup>). Les détails du visage de la peinture sous-jacente se détachent particulièrement bien [Fig.4]. En outre, l'existence d'un blason, mis en évidence par la radiographie, est beaucoup mieux représentée. Les zones les plus sombres correspondent aux endroits d'où proviennent le plus de fluorescence, en l'occurrence ces zones contiennent principalement du Pb et du Hg. L'hypothèse du blanc de plomb se révèle être confirmée [Fig.5]. Un des personnage du tableau de la poule se détache assez bien de la cartographie. L'analyse EDXRF de cette partie nous indique la présence de Pb. Il est donc normal de le retrouver aussi bien contrasté que le visage et la collerette. La cartographie permet de visualiser élément par élément leur situation sur le tableau et d'avoir une idée de leur abondance (les zones foncées correspondant à une plus grande réponse de leur part et donc par déduction une plus grande abondance). En outre, nous pouvons observer certains détails du tableau sous-jacent. Il est important de signaler que nous sommes dans des conditions expérimentales optimales puisque ce cas particulier possède des éléments lourds (i.e. de plus grande réponse en fluorescence) dans le tableau sous-jacent et des éléments légers (donc différents) dans les couches supérieures, ce qui signifie que la fluorescence de ces derniers ne sera pas atténuée par des couches



d'éléments plus lourds. L'inverse aurait certainement été plus délicat à analyser. En outre, la cartographie a aussi permis de mettre en évidence une certaine stratigraphie. En faisant varier d'une certaine manière les paramètres du programme PyMca, l'ordre pictural au niveau du personnage tenant dans sa main un sceptre et du bout de la queue de la poule a pu être mis en évidence. L'ordre successif a probablement été le personnage (Pb), ensuite la poule (principalement Fe) et finalement l'herbe (Cu), que l'on peut voir sur les côtés.



**Figure 4 :** Détail, élément par élément, de la cartographie élémentaire: (a) Ca, (b) Co, (c) Cu, (d) Fe-Mn, (e) Hg, (f) Pb.

### Conclusion

La complémentarité des techniques d'imagerie permet dans ce cas d'obtenir de nombreuses informations sur une éventuelle peinture sous-jacente. Cependant, chacune d'elles présente certains inconvénients qui peuvent entraver une bonne compréhension des informations recueillies. Si de nombreuses couches se superposent dans une peinture ou si une ou plusieurs couches sont épaisses, la radiographie ne permet plus de distinguer les détails, seule une zone un peu plus claire est obtenue. De plus, dans le cas présent, l'information sur la peinture apparente est perdue et seuls les endroits de densité plus forte se démarquent pour la peinture recouverte. La réflectographie infrarouge nous a permis de situer les zones d'intérêts, i.e. les zones où les deux peintures se superposent, informations précieuses pour la délimitation de la cartographie EDXRF. Malheureusement, nous ne pouvons profiter de visibilité nette pour aucune des deux peintures. La cartographie EDXRF présente de bons avantages. Bien que des problèmes techniques aient entachés le bon déroulement de la campagne de test, ceux-ci nous ont permis de corriger les dysfonctionnements qui auraient pu apparaître en situation réelle. La résolution spatiale et en énergie des spectres est de bonne qualité. Les différentes compositions élémentaires des deux tableaux ont pu être mises en évidence, bien que ce tableau présente une situation idéale puisque les compositions successives des tableaux sont différentes et dans un ordre adéquat.

### Remerciements

Ce travail a été rendu possible grâce au soutien de l'Université de Liège (Crédit Classique) et de la Politique Scientifique Fédérale (P.A.I. P6/16 NACHO).

### **Références :**

- [1] F.-P. Hocquet, H.-P. Garnir, A. Marchal, M. Clar, C. Oger, D. Strivay, *X-ray Spectr.*, **37**, 4 (2008)
- [2] F. P. Hocquet, A. Marchal, M. Clar, S. Rakkaa, F. Mathis, D. Strivay, *Rapport Annuel CEA* (2008)
- [3] V.A. Solé, E. Papillon, M. Cotte, Ph. Walter, J. Susini, *Spectrochim. Acta Part B* **62**, 63-68 (2007)

### **D.2.2 Analyse par spectroscopie visible, colorimétrie et extension à la spectroscopie proche-infrarouge (NIR)**

*F. P. Hocquet, A. Marchal, M. Clar, S. Rakkaa, C. Oger, F. Mathis, D. Strivay*

#### **Introduction**

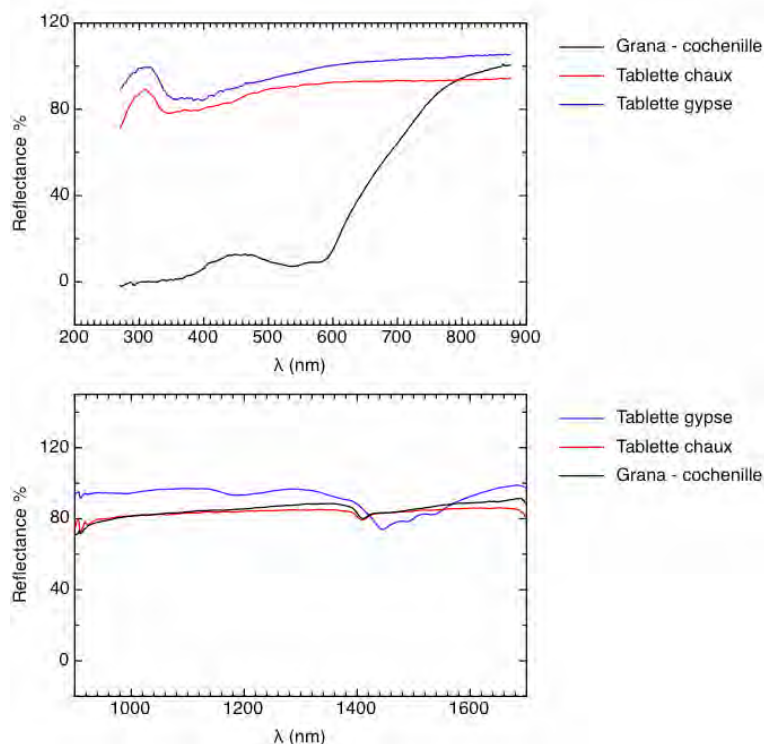
L'utilisation du rayonnement électromagnétique dans une gamme spectrale étendue pour l'étude des objets du patrimoine est devenue quasiment indispensable. Pour l'analyse visuelle, un éclairage à l'aide de lumière directe, rasante ou transmise permet de récolter de nombreuses informations, par exemple, à propos de l'état de conservation de l'œuvre. L'analyse spectrale de la lumière réfléchie par un matériau donné offre la possibilité de récolter de plus amples informations qui permettent l'identification de ses composants et parfois même l'identification de ses altérations. En effet, les transitions électroniques de différents types (transfert de charges, ligand-ligand, etc), sont caractéristiques des différents matériaux. La signature propre de ces transitions se retrouve dans la partie du spectre électromagnétique correspondant au domaine du visible. La spectroscopie vibrationnelle, se concentrant sur la région proche infrarouge, permet d'étendre le domaine d'application de l'identification des matériaux au domaine du patrimoine par l'étude des transitions dues aux vibrations harmoniques et de combinaisons [1].

#### **Analyse de colorant et réalisation d'une base de données**

L'acquisition l'année passée d'un spectromètre travaillant dans l'UV-visible (i.e. 250-800 nm) nous conduit petit à petit à l'élaboration d'une base de données disponible pour l'identification de pigments. Durant l'année 2009, le CEA s'est porté acquéreur d'un nouveau spectromètre travaillant dans le proche infrarouge (i.e. 900-1700 nm). De nouveau, il nous est nécessaire de constituer une base de données en vue de l'identification des matériaux. Actuellement, la première étape est donc de récolter un maximum de spectres de références.

Nous avons vu que différents matériaux vont avoir des signatures différentes si l'on se trouve dans l'un ou l'autre domaine spectral. La figure 1 présente un exemple. Nous avons commencé l'étude de colorants naturels dans la peinture mésoaméricaine. Nous caractérisons ainsi cinq colorants : *Bixa orellana* (Achiote), *Cuscuta americana* (*Zacatlaxcalli*), *Dactylopus coccus* (Grana - cochenille), *Justicia spicigera* (Muitle) y *Tagetes lucida* (Pericón). Ces différents colorants ont été appliqués sur du papier et des tablettes de gypse et de chaux. La figure 1 présente les spectres UV-visible et proche infrarouge de ces deux tablettes sans colorant et avec un colorant appliqué sur une tablette de chaux. Le spectre du colorant est similaire à celui de la tablette seule. Cela peut être dû à la faible concentration de ce colorant sur la plaquette. Le spectre de réflectance UV-visible est tout aussi important. Nous présentons les résultats de la caractérisation des colorants dans ce même rapport [2].





**Figure 1 :** (a) Spectre de réflectance UV-visible de tablettes de chaux ( $\text{CaCO}_3$ ) et de gypse ( $\text{CaSO}_4$ ), ainsi que d'un colorant *Dactylopus coccus* (Grana – cochenille) appliqué sur une plaquette de chaux. (b) Spectre de réflectance proche infrarouge de ces matériaux.

### Remerciements

Ce travail a été rendu possible grâce au soutien de l'Université de Liège (Crédit Classique) et de la Politique Scientifique Fédérale (P.A.I. P6/16 NACHO).

### Références :

- [1] M. Bacci, *Fibre optics applications to works of art*, Sensors and Actuators B **29** 190 (1995)
- [2] A. Cervera Xicotencatl, R. García Moreno et D. Strivay, ce rapport, contribution A.2.1.

## **D.2.3 Analyses d'objets du patrimoine culturel par système portable de spectroscopie par fluorescence X en collaboration avec l'Instituto del Patrimonio Cultural de España (IPCE), Madrid : politique, comparaison des systèmes portables et applications**

*F.P. Hocquet, S. Rakkaa, A. Marchal, M. Clar, M. Del Egido, T. Calderón García, D. Strivay.*

### Introduction

En 2009, il m'a été donné l'opportunité d'effectuer un stage dans une institution étrangère pour une période de trois mois. J'ai ainsi travaillé pendant plusieurs semaines au sein d'un groupe de recherche de l'institution «Instituto del Patrimonio Cultural de España» (IPCE). Mon travail de recherche, au sein de cette institution, a porté sur la comparaison et l'application de différentes méthodes d'analyse physico-chimiques dites non-destructives avec, comme application directe, l'étude des objets du patrimoine culturel. De ce fait, mon travail a concerné l'application *in situ* de différentes techniques à l'aide d'un système portable développé par notre groupe de recherche et à l'aide d'un système portable équivalent développé dans cette institution étrangère. Ce projet fut développé en collaboration avec l'Universidad Autónoma de Madrid (Espagne).

### Recherches

La spectroscopie UV/Visible, appliquée à l'étude d'oeuvres picturales, permet une détermination objective de la couleur ainsi que l'identification des pigments constituant la première couche picturale. De son côté, l'EDXRF (Energy Dispersive X-Ray Fluorescence) est une technique permettant la caractérisation élémentaire des pigments présents sur ces oeuvres. Ces deux techniques ont la particularité d'être non-invasives, i.e. elles ne touchent ni n'endommagent l'oeuvre étudiée. La combinaison des spectroscopies EDXRF et UV/Visible permet une étude objective des matériaux analysés, contribuant à une meilleure compréhension des artefacts historico-artistiques en termes de processus et de matériaux de fabrication utilisés ou de techniques d'exécution de l'oeuvre.

Lors de ces trois mois de stage, plusieurs projets d'étude ont été réalisés. La première partie de mon stage s'est déroulée au sein d'une institution madrilène, el 'Instituto del Patrimonio Cultural de España'. Cette institution possède ses propres laboratoires de restauration, conservation et d'analyse d'oeuvres du patrimoine et ses propres équipements d'analyse de spectroscopie. De ce fait, nous avons pu avoir accès à un très grand nombre d'oeuvres d'art et de natures très différentes les unes des autres, ce qui nous a permis d'analyser et de tester les développements de notre système portable de spectroscopie tout en le comparant avec celui présent à Madrid. Par exemple, nous avons réalisé une étude complète d'artefacts africains en métal datés du XIVème au XXème siècle. Ces objets représentaient différentes têtes humaines. L'objectif de cette analyse était la caractérisation élémentaire et l'identification des présumés alliages métalliques. Cette étude nous a permis de distinguer deux groupes distincts parmi ces objets. Le premier groupe était composé de têtes réalisées à l'aide de laiton (un alliage de cuivre et de zinc), tandis que le deuxième groupe était composé uniquement de cuivre. Ce dernier fait est surprenant car le cuivre n'est généralement pas travaillé seul. Un exemple de pièces de chaque groupe est présenté à la figure 1.

Nous avons aussi étudié la technique de réalisation de peinture sur soie de deux portraits chinois du début du XIXème siècle.

Le projet majeur de cette première partie de stage fut l'étude d'un codex pré-hispanique du XVème siècle, le 'Codice Sahagun'. Ce codex est d'une importance majeure pour de nombreux historiens et archéologues puisqu'il est l'une des uniques sources présentant la description détaillée des us et coutumes des habitants de la Nouvelle Espagne (le Mexique) à cette époque. L'étude de ce codex fut focalisée sur la caractérisation des matériaux utilisés pour sa réalisation (pigments, encres, papier). Quelques dessins que nous pouvons trouver dans le manuscrit sont présentés à la figure 2. En outre, nous avons pu comparer les différentes manières d'opérer des équipements portables utilisés (Fig. 3) et ensuite comparer les données recueillies.



*Figure 1 : Exemple de tête africaine de la culture Ife (nigeria).*



Figure 2: Exemple de quelques dessins observés dans le codex pré-hispanique du XVème siècle, le 'Codice Sahagun'.

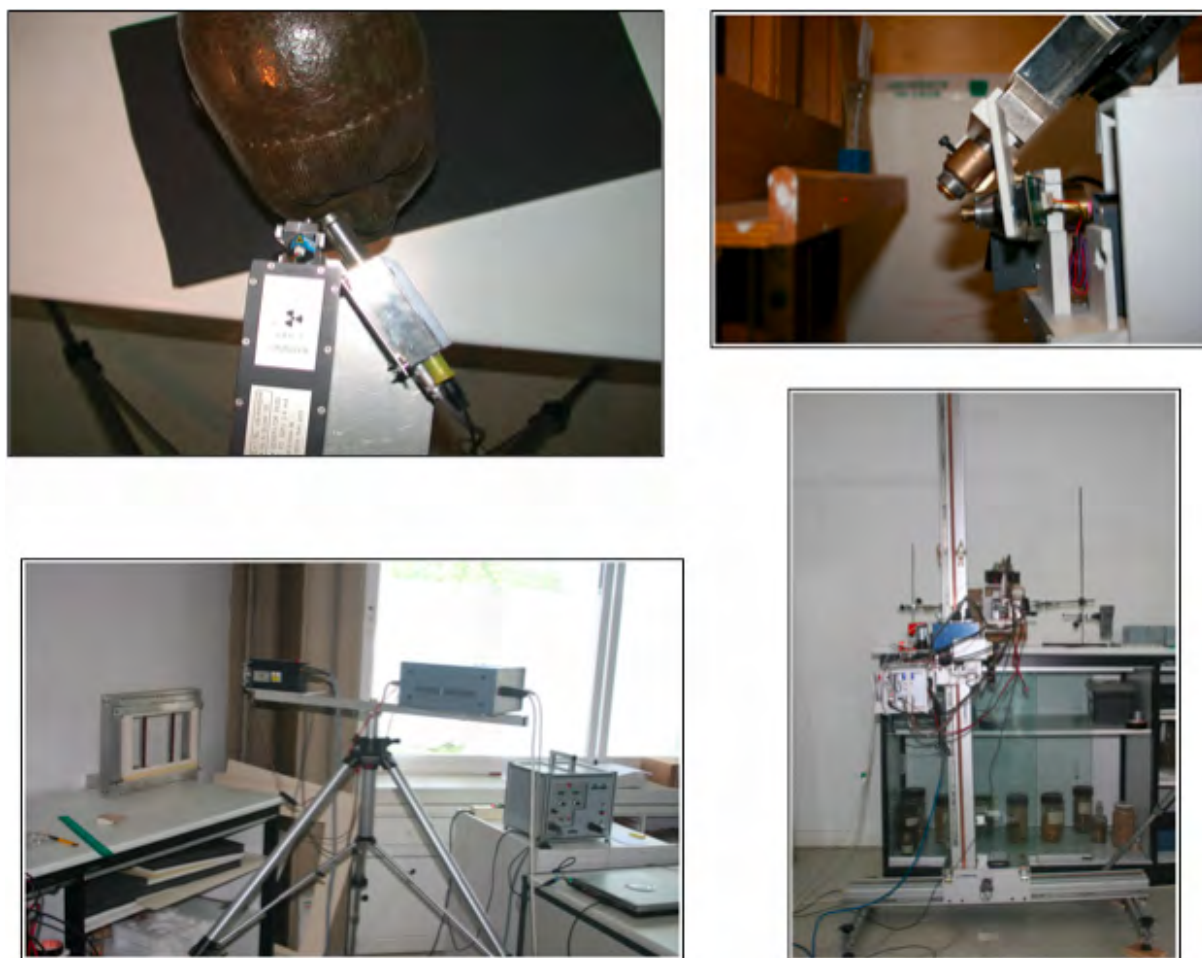


Figure 3: Système portable développé au Centre Européen d'Archéométrie (à droite) et son homologues développé à l'institut «Instituto del Patrimonio Cultural de España» (à gauche)

### Conclusion

Ce travail a établi une première collaboration de notre groupe de recherche avec la «Universidad Autónoma de Madrid» et l'institution «Instituto del Patrimonio Cultural de España» pour des mesures *in situ* d'objets du patrimoine culturel et contribuera au développement de futurs projets communs, permettant ainsi de tester nos nouveaux développements du système portable de spectroscopie EDXRF-UV/Visible et de faire face aux problèmes réels d'analyse *in situ* et reliés au patrimoine culturel tout en interagissant avec d'autres groupes de recherches en archéométrie.

### Remerciements

Ce travail a été rendu possible grâce au soutien du F.N.R.S. (bourse pour séjour à l'étranger) et de la Politique Scientifique Fédérale (P.A.I. P6/16 NACHO).

## D.3 ARCHEOMATIQUE

### D.3.1 Développement et utilisation d'un système 4D-SIG au support de la conservation du site de Calakmul (Mexique)

*M. van Ruymbeke, A. Cervera Xicotencatl, R. Garcia Moreno, R. Billen*

#### Le projet

Subsidié par le Ministère Belge de la Politique scientifique (BELSPO), dans le cadre d'une collaboration bilatérale avec l'UNESCO, ce projet a débuté en décembre 2007. Il prendra officiellement fin en juin 2010. Son objectif consiste à développer une plateforme d'information géographique visant à soutenir les efforts de conservation et restauration d'une vaste réserve naturelle et d'un important site archéologique maya situés au centre de l'état de Campeche, au Mexique. Le consortium belge chargé de ce projet est coordonné par une société privée (GIM n.v.) autour de laquelle sont rassemblées trois équipes universitaires provenant des universités de Gent, Leuven et Liège.

Le système prévoit d'aider les autorités et les scientifiques mexicains à stocker, partager et faire interagir leurs données, ceci afin de coordonner diverses actions de recherche, conservation, gestion et planification. Cet objectif requiert la création d'un produit de type WebGIS permettant de manipuler en ligne des données numériques de format variés (cartes, bases de données géographiques, bases de données sémantiques, images, textes, etc). La participation de l'équipe du CEA dans ce projet a consisté à étudier et prendre en charge la question de la modélisation sémantique de l'information archéologique.

#### Modélisation sémantique ?

Pour que le système d'information puisse héberger, visualiser et traiter les données archéologiques au même titre que les autres données, il nous a été demandé de réfléchir à la transformation de cette information afin de lui conférer un nouvel état, plus apte à la manipulation numérique requise. Ce stade de transformation, que l'on peut qualifier également de « modélisation » s'est traduit dans le cas présent par la conception et l'implémentation d'une base de données relationnelles. Le type de contenu hébergé par cette base correspond aux informations que l'on trouve habituellement dans les fiches techniques, les textes des rapports de fouilles et des publications définitives consécutives au travail de terrain. Il s'agit donc d'une information de type sémantique destinée à enrichir des données de nature spatiale ou temporelle. Lorsque le système final le permettra, cette base de données assurera le lien avec les autres bases de données, les cartes et les modèles 3D.

#### Conception de la base de données archéologiques

Après une importante phase de collecte et d'analyse des données disponibles, nous nous sommes attelés à la modélisation conceptuelle d'abord, à l'implémentation pratique ensuite de la base de données. Dès le départ nous avons souhaité que cette base de données puisse rendre clairement compte de la conjonction de quatre sphères d'actions différentes spécifique aux domaines de l'archéologie et du patrimoine culturel: la documentation, l'enregistrement, l'interprétation et le traitement. La documentation recouvre les notions de bibliographie et d'iconographie, l'enregistrement celles des observations et opérations archéologiques de terrain : relevés, plans, coupes, fiches d'US de faits et de structures, listing du mobilier exhumé, résultats d'analyses complémentaires. Dans la sphère dédiée à l'interprétation se retrouvent les propositions de restitutions et d'explications de fragments du passé : plan de bâtiments, chronologies, styles, modèles anthropologiques, chronique politique etc. La sphère « traitement » recouvre pour sa part les opérations de déblayement, de conservation et de restauration.

La base de données dans son ensemble est relativement complexe et même si ce n'est pas le lieu de la décrire ici, soulignons qu'elle se compose de 9 tables principales : bibliographie, iconographie, mobilier archéologique, immobilier, opérations archéologiques et actions de conservation - restauration, intervenants, faits historiques, personnages historiques. Ces tables sont liées entre elles par un réseau de relations présentant le double avantage d'éviter toute redondance de l'information et de permettre des analyses croisées. Précisons également que puisque certaines de ces tables



contiennent des objets (comme les monuments par exemple) liés à une composante spatiale et des champs dédiés à l'enregistrement d'une composante temporelle (les données chronologiques essentiellement), les requêtes programmées permettent d'entreprendre certaines analyses spatio-temporelles.

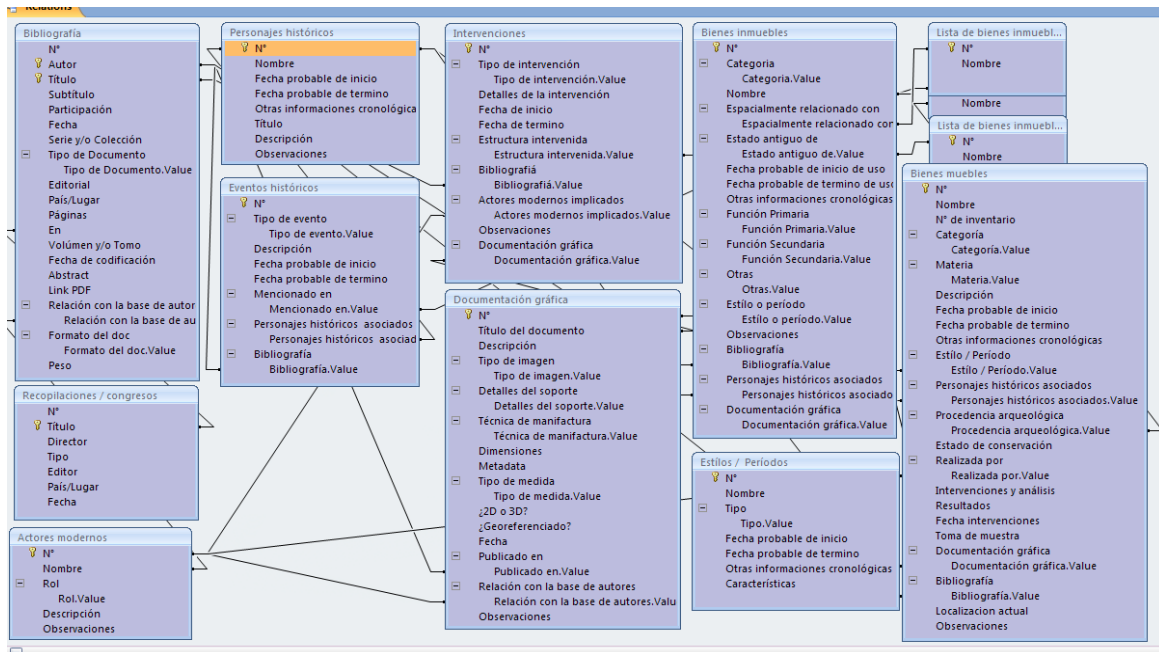


Figure 1 : Calakmul : Les tables de la base de données

### Une originalité : un double calendrier

Lors de la phase de concertation et d'analyse préalable à la modélisation, Ramon Carrasco, directeur du projet archéologique de Calakmul, a émis le souhait de pouvoir visualiser les données chronologiques en calendrier maya (temps long). Par conséquent les tables munies de champs chronologiques le sont dans les deux calendriers : grégoriens et mayas. Le calendrier long des mayas fonctionne comme une hiérarchie cyclique de 20 en 20 : 1 jour égale un kin, 20 kin égalent un uinal, 18 uinal forment 1 tun (seule exception au cycle des 20), 20 tun font 1 katun, 20 katun font 1 baktun puis 20 baktun forment 1 pictun, 20 pictun égalent un calabtun et 20 calabtunu font 1 kinchiltun, enfin 20 kinchiltun forment un alautun (un peu plus de 63 millions d'années). Par convention, les dates mayas sont écrites : baktun.katun.tun.uinal.kin. Le premier jour de ce calendrier était donc le 0.0.0.0.0 (une date mentionnée dans la mythologie maya). Grâce à des tables de concordances avec notre calendrier grégorien établies peu après la conquête espagnole, on peut parfaitement traduire les dates d'un calendrier à l'autre, et calculer que l'an 0.0.0.0.0 correspond très probablement au 31 Août – 3113 de notre ère, tandis que le 31 août 2010 s'écrira 12.19.17.11.17. Si l'on se place dans une optique de traitement informatique, il faut bien reconnaître que ce calendrier maya présente un grand avantage : il n'a pas de dates « négatives » et permet donc, contrairement à notre calendrier grégorien, de créer plus aisément des requêtes de type sélection et analyse.

### D.3.2 Virtual Leodium

*R. Billen, P. Blain, S. Habraken, C. Oger, Y. Renotte, A. Marchal, M. van Ruymbeke*

#### Le projet

Intitulé « Virtual Leodium » en référence au nom latin de Liège, ce projet a pour objectif la numérisation 3D d'un chef d'œuvre des collections artistiques de l'Université de Liège, réalisé au début du XXème siècle: la maquette "La cite de Liège vers 1730". Outre son aspect profondément interdisciplinaire, ce projet se distingue par deux caractéristiques majeures: l'utilisation d'une technique de scan faisant appel à la projection de lumière structurée, et la génération, à partir du

premier fichier 3D résultant du scan, d'une deuxième maquette virtuelle reposant sur une base de données de géo-information 3D permettant d'héberger un certain nombre d'informations complémentaires, notamment historiques et archéologiques. Cinq départements de l'université sont engagés dans cette recherche : l'Unité de Géomatique, Hololab, l'IPNAS, CARE et les Collections Artistiques.

### L'œuvre

La maquette est actuellement conservée dans la salle Marie Delcourt de la Bibliothèque Générale de l'Université de Liège. Elle est l'œuvre d'un érudit liégeois, Gustave Ruhl-Hauzeur (1856-1929). Passionné d'histoire, il était membre de sociétés savantes et a rédigé de nombreux articles consacrés au passé de sa région. Il accumula un impressionnant fond documentaire enrichi de croquis et de photographies qui lui permit d'entamer, dès 1880, ses travaux de reconstitutions historiques. Il fut l'auteur de plusieurs maquettes dont la plus remarquable, cette « cité de Liège vers 1730 », représente la ville à l'échelle 1/1200 telle qu'elle devait se présenter entre l'achèvement de l'hôtel de ville moderne en 1718 et l'incendie du Palais des Princes-Evêques de 1734. La réalisation de cette pièce s'est étalée sur dix ans (1900-1910). Le projet initial se limitait à une reconstitution de l'Île, un quartier jadis cerclé par la Meuse qui abritait les collégiales Saint-Paul et Saint-Jean-en-Isle, l'église Saint-Jacques et les bâtiments des Jésuites (qui un siècle plus tard, accueilleront l'Université). Une première version a été présentée, en 1905, à l'exposition universelle. Complétée durant les cinq années qui suivirent, la maquette fut donnée en 1930 par la veuve de l'auteur à l'Etat belge, au profit de l'Université. Longue de 113 cm pour 106 cm de large, elle est aujourd'hui protégée par une vitre et posée sur une table haute d'un peu plus d'1 m.



*Figure 1 : détails de la maquette © M. Botty*

### Les objectifs du projet

Avant même de décrire les objectifs scientifiques poursuivis à travers ce projet, il convient d'évoquer avant tout l'impact positif qu'il suscitera en terme de muséologie: la numérisation va en effet permettre d'une part d'accroître et d'améliorer l'accessibilité au public de la maquette tout en appuyant d'autre part les opérations de conservation-restauration. En effet, désormais installée dans la salle des manuscrits d'où l'on ne peut plus la sortir pour des raisons techniques, « La cité de Liège vers 1730 » n'est visible que sur demande, et encore, par des individus isolés ou des petits groupes. Cette confidentialité sera oubliée dès lors que la maquette sera virtuellement reconstituée puisqu'il sera possible de la visualiser très facilement, sur tout types de supports, y compris en 3D. Bien plus, la qualité et la souplesse de l'examen virtuel permettront de voir ce que, dans la réalité, les yeux des visiteurs actuels ne voient pas, ou voient mal. Enfin, les maigres indications actuellement délivrées sur de minuscules cartons dont l'encre s'efface progressivement, seront remplacées par de véritables explications. D'autre part, les modèles virtuels permettront aux scientifiques intéressés par la maquette ou le passé de Liège d'éviter des manipulations indésirables compte tenu de la fragilité de la maquette ancienne et des impératifs de conservation. Enfin les scans primaires permettront aux spécialistes de visualiser et surveiller dans le détail les zones les plus fragiles de l'œuvre et pourront servir de relevé de référence si un monitoring est ultérieurement envisagé.



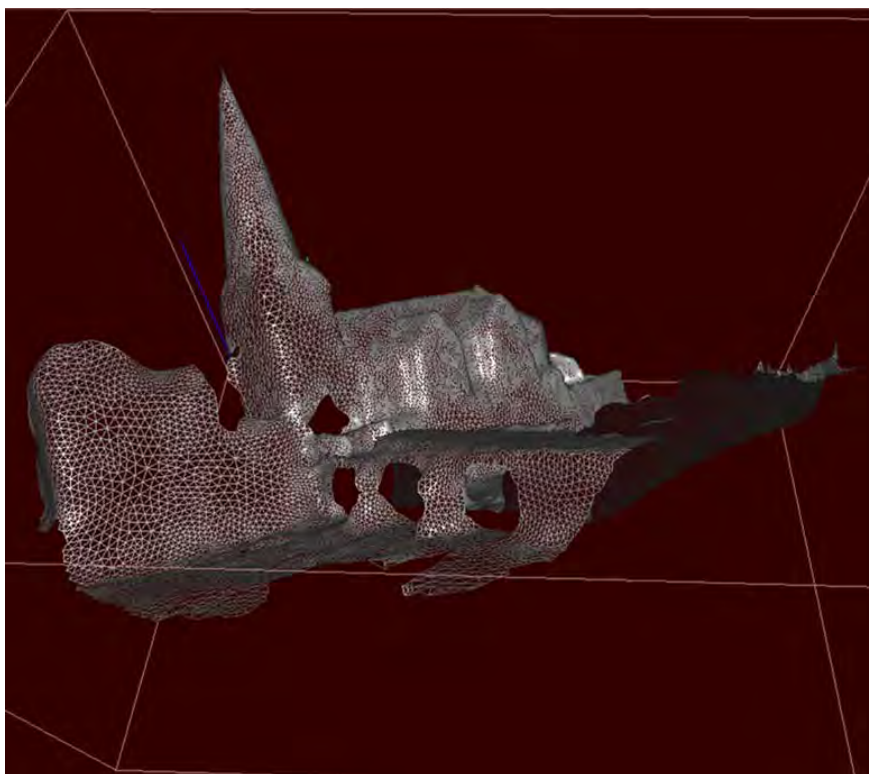
D'un point de vue strictement scientifique, les objectifs du projet se situent dans trois domaines distincts : l'archéologie, la physique et la géomatique. L'archéologie parce que, l'opportunité étant là d'associer au modèle 3D une importante somme de documentation, une vaste enquête préliminaire a été programmée pour documenter à la fois le mode et le contexte de fabrication de la maquette ainsi que les sources documentaires utilisées par l'auteur, ceci afin d'évaluer la fiabilité des restitutions qu'il propose. Celles-ci seront ensuite confrontées aux découvertes postérieures réalisées par l'archéologie et l'histoire urbaine durant le XX<sup>ème</sup> siècle, c'est à dire après la réalisation de la maquette. Une fois rassemblée et synthétisée, cette documentation subira une phase de modélisation pour pouvoir s'arrimer au reste de la base de données construite par l'équipe géomatique.

Les objectifs scientifiques des physiciens se focalisent sur l'amélioration d'une technique de scan mise au point il y a quelques années au profit de l'étude d'objets de natures et de dimensions quelque peu différentes et dont le scanning présentait des difficultés moindres. Ce système fonctionne selon la technologie dite de lumière structurée, constituée de projection de franges qui fournit une numérisation avec une haute densité de points: en quelques secondes, deux caméras intégrées capturent les niveaux de franges qui sont projetées sur l'objet, sans contact avec lui et donc sans risquer de l'abîmer. Après un traitement d'image, le logiciel calcule les coordonnées 3D des points obtenus durant la mesure. Les données ainsi collectées sont alors utilisées pour construire des images de synthèse en trois dimensions (objets numériques). Les améliorations ponctuelles à apporter dans le cadre de ce projet consistent à concevoir une plateforme de déplacement horizontal du capteur et à travailler améliorer le rendu colorimétrique et textural des objets scannés.

Enfin, le dernier objectif scientifique poursuivi se situe dans le domaine de la géomatique. Il consiste en la création d'un protocole de traitement permettant de générer, à partir d'un modèle digital de surface (tel que celui obtenu à partir du scan), des objets urbains 3D en utilisant le format City GML (le nouveau standard en information géographique). Ce protocole est en réalité composé de plusieurs étapes : la première vise à construire une première version des objets à l'aide d'un logiciel d'édition 3D mais en tenant compte des primitives géométriques et de l'organisation sémantique correspondant aux spécifications du format City GML. La deuxième consiste à enregistrer et stocker dans un système de gestion de base de données spatiale la géométrie et la base de données liées. Idéalement, la base de données archéologique viendra alors se greffer sur cet ensemble. A partir de là, d'autres extensions pourront être implémentées tels que des modules d'analyse spatiales et / ou temporelles ou des liens vers les objets du monde réel.

### Les réalisations 2009

Durant l'année 2009 ce projet en était à sa phase de test : un premier scan a été réalisé au printemps 2009. Il portait sur le quartier de l'église Saint Nicolas au pont, un monument disparu depuis le début du dix-neuvième siècle et aujourd'hui remplacé en partie par la place Grétry. Les opérations de scan ont été réalisées sans ôter la vitre de protection qui recouvre la maquette. Le fichier obtenu (un nuage de points) a fait l'objet d'un premier traitement visant à éliminer les interférences et imprécisions de l'enregistrement.



**Figure 2 :** Nuage de points obtenus d'après le scan de Saint Nicolas au Pont © P. Blain

Le nouveau fichier a été transmis à l'équipe géomatique qui a de son côté élaboré puis testé le protocole de conversion – modélisation. Enfin, l'équipe archéologique a enquêté pour rassembler les données nécessaires à la critique de restitution de la forme donnée à l'église par Gustave Ruhl. Cette campagne de tests n'a certes pas encore livré tous ses résultats, mais elle a néanmoins conduit les conservateurs de la maquette à s'engager dans une campagne de conservation restauration préalable au scan général. D'autre part il a également été décidé de procéder au démontage de la vitre de protection de la maquette, non seulement pour le temps nécessaire à la restauration mais aussi durant les semaines nécessaires au scan général.

### Conclusions

En comparaison avec d'autres projets de numérisation de maquettes, Virtual Leodium se distingue par son interdisciplinarité et sa sophistication technologique et scientifique. Il représente aussi une importante amélioration dans la manière d'héberger, d'exprimer et d'exploiter l'information liée au patrimoine culturel : au-delà de la « simple » visualisation 3D, c'est un véritable système d'information qui sera construit.

## D.4 DATATION

### D4.1 L'abbaye de Vauclair (Aisne - France) au XIII<sup>e</sup> siècle : approche d'une chronologie relative basée sur l'analyse des mortiers

*C. Maggi, P. Hoffsummer*

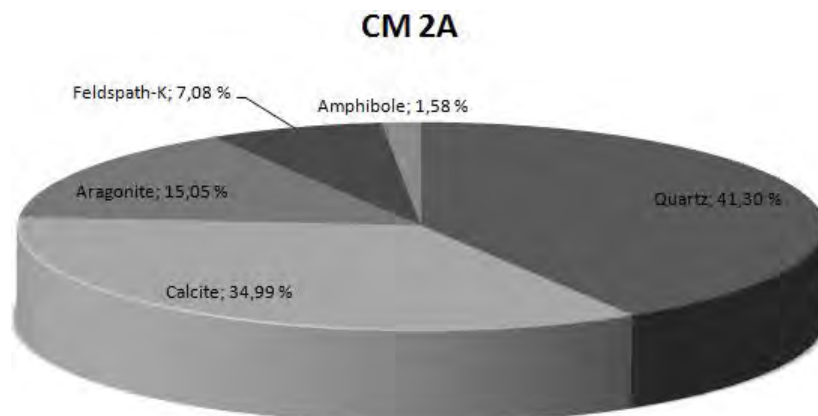
#### Introduction

L'analyse du mortier seul ne peut apporter une réponse certaine à la question du phasage chronologique. Cependant, associée à tout un ensemble d'autres éléments, l'étude des mortiers permet de resserrer la fourchette chronologique à laquelle appartient la construction concernée et aide à la compréhension du chantier par l'analyse de la répartition spatiale. Certains mortiers peuvent se révéler caractéristiques de campagnes de construction qui se développent sur l'intégralité du site, d'autres témoignent de chantiers plus localisés. La coexistence de certains types doit être envisagée. Au sein d'une même phase de construction, nous pouvons évoquer des chantiers synchrones ou une légère diachronie attestant d'un arrêt momentané de l'activité [1].

Dans le cadre de cette recherche, les échantillons de mortier de l'abbaye de Vauclair [2] ont subi deux méthodes d'analyses différentes principalement basées sur l'étude de l'inerte. Pour identifier les mortiers, les confronter respectivement l'un à l'autre et ainsi établir une typologie, il faut déterminer les composants de leur mélange. A cette fin, la diffraction des rayons X (DRX) définit précisément la matière cristalline – métaux, céramiques, minéraux, etc. – constituant le mortier. Les données acquises ont trait à l'identification des minéraux et à leur valeur quantitative. Dans le cas d'une DRX l'échantillon étudié est relativement réduit. Afin de s'assurer de la représentativité de chaque échantillon, le reste des prélèvements est traité à l'acide chlorhydrique. En comparant le poids du prélèvement avant l'attaque à l'acide avec le poids de la fraction non-carbonatée obtenue après la désagrégation, nous obtenons une indication sur la quantité de charge carbonatée que possède l'échantillon. Cette information permet de valoriser les résultats obtenus par DRX et d'en authentifier la véracité.

#### Recherche

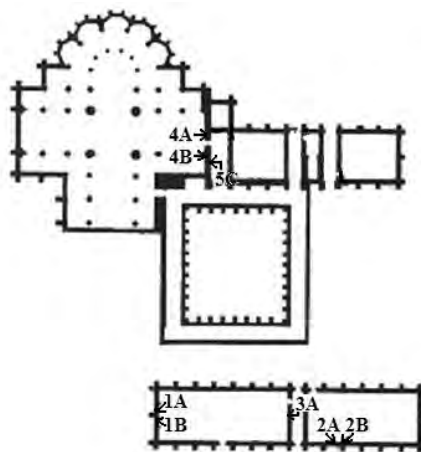
Les résultats de l'analyse DRX ont été traités avec les programmes informatiques EVA, pour la partie graphique, et Excel, pour les calculs de proportions [3]. La première constatation qui ressort, au vu des graphiques, est la présence récurrente de minéraux identiques pour l'ensemble des mortiers prélevés dans l'abbaye.



**Figure 1** : Représentation quantitative des minéraux présents dans les mortiers prélevés à l'abbaye de Vauclair (phase XIII<sup>e</sup> siècle). Echantillon CM 2A prélevé sur la paroi intérieure ouest du réfectoire, entre la 4<sup>e</sup> et 5<sup>e</sup> assise, à une profondeur de 12 cm dans la maçonnerie.

Deux minéraux en particulier sont davantage représentés. Il s'agit du quartz et de la calcite. Les grains de quartz sont présents dans tous les niveaux du lutétien [4], mais la majeure partie provient des sables utilisés pour la charge. La calcite est un minéral composé de carbonate de calcium (CaCO<sub>3</sub>). Il s'agit du constituant principal de nombreuses roches sédimentaires, tels les calcaires. Sa présence dans

le mortier est essentiellement due à la famille de roche utilisée pour obtenir la chaux. Dans le cas présent, c'est le calcaire local d'étage lutétien qui fut calciné. Les autres minéraux apparaissant en quantité plus restreinte sont l'aragonite, le feldspath et l'amphibole. L'aragonite est un polymorphe du carbonate de calcium (CaCO<sub>3</sub>). Elle compose un grand nombre de coquilles de mollusque. La présence relativement importante de l'aragonite dans la recette découle du fait que de nombreux tests de nummulites se retrouvent dans les mortiers. Les feldspaths et les amphiboles sont deux familles de minéraux qui constituent l'essentiel des roches magmatiques ou métamorphiques.



**Figure 2 :** Plan schématique des lieux réguliers de l'abbaye de Vaclair au XIII<sup>e</sup> siècle avec la répartition géographique des échantillons de mortier.

**Tableau 2 :** Description précise de la situation géographique de chaque échantillon avec leurs teneurs en quartz et en calcite. On constate une évolution de la recette vers une augmentation de la quantité de calcite au dépend du quartz.

Nom de l'échantillon	Lieu de provenance	Hauteur dans la maçonnerie	Profondeur dans la maçonnerie	Teneur en quartz (%)	Teneur en calcite (%)
CM-1A	Paroi intérieure nord du cellier	Entre la 2 <sup>e</sup> et la 3 <sup>e</sup> assise	10 cm	54,14	23,93
CM-2A	Paroi intérieure ouest du réfectoire	Entre la 4 <sup>e</sup> et la 5 <sup>e</sup> assise	12 cm	41,3	34,99
CM-3A	Paroi intérieure nord du passage	Entre la 6 <sup>e</sup> et la 7 <sup>e</sup> assise	9 cm	46,73	29
CM-1B	Paroi intérieure nord du cellier	Entre la 9 <sup>e</sup> et la 10 <sup>e</sup> assise	10 cm	36,77	39,75
CM-2B	Paroi intérieure ouest du réfectoire	Entre la 12 <sup>e</sup> et la 13 <sup>e</sup> assise	9 cm	37,05	35,31
CM-4A	Paroi intérieure sud de l'église	Entre la 2 <sup>e</sup> et la 3 <sup>e</sup> assise	8 cm	29,69	53,87
CM-4A	Paroi intérieure sud de l'église	Entre la 4 <sup>e</sup> et la 5 <sup>e</sup> assise	9 cm	35,98	51,02
CM-5C	Paroi intérieure nord de la sacristie	Entre la 5 <sup>e</sup> et la 6 <sup>e</sup> assise	12 cm	62,91	20,31

Les recettes sont homogènes dans la globalité : le quartz est présent à plus ou moins 47%, la calcite à 32%, l'aragonite à 15%, le feldspath à 5% et l'amphibole à 2%. En détail, nous constatons que les échantillons 1A, 2A et 3A prélevés à un niveau peu élevé dans la structure sont proches de la moyenne avec une teneur en quartz qui dépasse d'environ 10% celle de la calcite. Les deux échantillons 1B et 2B, recueillis entre des assises situées à un niveau plus élevé, possèdent une teneur en calcite légèrement supérieure à la moyenne au dépend du quartz, les deux étant plus ou moins en équilibre. Un bâtiment comme celui des convers ne se construit pas en un an. Les mélanges étant exécutés à l'œil, il est normal de voir une recette varier légèrement au fil des années. La répartition spatiale et la cohérence des mortiers 1A-2A-3A et 1B-2B tendent à démontrer que le bâtiment des convers a dû être dressé d'une seule volée et non pièce après pièce. En considérant les prélèvements 4A et 4B, la modification du mélange vers une augmentation de la quantité de calcite au dépend du

quartz s'avère, cette fois, se concrétiser comme une hypothèse plausible pour l'évolution de la recette. Ces deux échantillons, localisés dans le secteur de la phase XIIIe estimé comme le plus récent, possèdent un taux de calcite nettement plus élevé que la moyenne doublant presque celui du quartz. Ce mélange est suffisamment caractéristique que pour y voir une nouvelle recette. En outre, le prélèvement 5C recueilli sur le mur intérieur nord de la sacristie, entre la cinquième et la sixième assise se situe dans la tendance des échantillons 1A, 2A et 3A. Les analyses de mortiers réaffirment ainsi la position présumée de l'église en tant que construction plus tardive, au sein de la même phase du XIIIe siècle. La paroi sud de son transept vient donc s'appuyer sur le mur déjà dressé de la sacristie.

### Conclusion

Après avoir caractérisé l'évolution de la recette des mortiers sur le chantier du XIIIe siècle à l'abbaye de Vauclair, nous allons pouvoir raccrocher l'une ou l'autre formule à des éléments d'ordre chronologique. Ainsi, en couplant les résultats obtenus sur les mélanges avec l'évolution des traces d'outils repérés sur les maçonneries, nous pouvons approcher la chronologie relative des lieux réguliers et apprendre que ceux-ci ont été construits du sud au nord, c'est-à-dire, du quartier des convers à celui des moines et terminés par l'église.

### Remerciements

Ce travail a été rendu possible grâce au soutien de l'Université de Liège (bourse de doctorat non-FRIA).

### Références :

- [1] C. Sapin, *Enduits et mortiers : archéologie médiévale et moderne*, Paris (1991).
- [2] R. Courtois, *Dix-sept ans de fouilles à l'abbaye de Vauclair*, bilan provisoire (1966-1982), dans *Sociétés d'histoire et d'archéologie de l'Aisne*, t. XVIII, pp. 77-106 (1983).
- [3] D. M. Moore et R. C. Reynolds, *X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals*, Oxford (1989).
- [4] F. Frohlich et H.-J. Schubnel, *Le lutétien. La pierre de Paris*, Paris (2001).

**E – DIVERS**





## E.1 ENSEIGNEMENT

### E.1.1 Master en histoire de l'art et Archéologie orientation archéométrie

*P. Hoffsummer et D. Strivay*

#### Introduction

L'Université de Liège dispose d'une habilitation exclusive en Belgique francophone pour organiser un Master en Histoire de l'art et archéologie, orientation archéométrie. Ce Master, à finalité approfondie, s'est ouvert pour la première fois à la rentrée 2005-2006.

#### Description du projet

L'attractivité des cours spécifiques de la nouvelle orientation attire de nombreux étudiants. En effet, l'année académique 2008-2009 a rassemblé 6 étudiants en 1<sup>ère</sup> année et 15 étudiants en 2<sup>ème</sup> année. En 2009-2010, le Master a attiré 11 étudiants en 1<sup>ère</sup> année et 14 étudiants en 2<sup>ème</sup> année. De plus, certains cours optionnels sont aussi suivis par d'actuels étudiants de Master ou des élèves libres.

De nouveaux cours ont été créés et organisés pour la circonstance et ces enseignements offrent une formation extrêmement concrète aux étudiants, le plus souvent sous forme de séminaires interactifs organisés en journées ou demi-journées avec des visites ou activités en laboratoire à l'ULg (chimie analytique, Station scientifique des Hautes-Fagnes, Institut de Physique Nucléaire Atomique et de Spectroscopie, services de géographie, paléontologie...) ou à l'extérieur (Institut Royal du Patrimoine Artistique, ateliers de restauration de l'Ecole Saint-Luc, chantiers dans des monuments classés).

Les professeurs adjoints (Philippe WALTER, Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France à Paris ; Christian SAPIN, Centre d'études médiévales d'Auxerre) ont dispensé 20 heures de cours très appréciées en plus des conférences destinées au grand public à l'occasion de leur séjour. Cette tribune a aussi été occupée par d'autres conférenciers de haut niveau [1].

#### Mémoires en cours

Vous trouverez ci-dessous la liste des sujets de mémoire en cours.

1<sup>ère</sup> année :

- BOLLY Valérie : *La céramique de Franchimont*
- BOURGEOIS Catherine : *Etude du tableau La Vierge à l'Enfant avec sainte Marie-Madeleine et une donatrice du Maître à la Vue de Sainte-Gudule*
- HERIN Frédérique : *Une étude d'oeuvres de Gérard de Lairesse*
- LAMBERT Alexis : *Etude du matériel protohistorique de la collection Eloy du site de Marche-les-Dames*
- LAURICELLA Melina : *Etude de la dégradation du bleu de Prusse*
- LEROY Amandine : *La technologie du verre au Moyen Âge*
- MICHELS Marina : *Contribution des techniques d'imagerie à l'étude des reliures anciennes*
- PFEIFFER Michelle : *La maquette de Gustave Ruhl-Hauzeur*
- STASSART Edith : *La céramique post-médiévale à Vauclair*
- THIEBAUX Aurélie : *Les techniques de datation à l'usage des embarcations fluviales gallo-romaines*
- VANDERSMISSEN Alice : *Étude archéométrique d'une partie du matériel du musée des Celtes de Libramont*

2<sup>ème</sup> année :

- ANCION Virginie : *Les châssis de fenêtre de la ville de Liège du XVII<sup>e</sup> au XVIII<sup>e</sup> siècles*
- BIANCHIN Sébastien : *Les premières technologies humaines*
- BOLS Stéphanie : *La dorure et l'argenture à l'époque romaine et au début du Moyen-âge*
- DELAUNOIS Elise : *Altération différentielle des vestiges en archéologie paléolithique. Contribution à l'élargissement d'une méthodologie de contrôle stratigraphique et d'homogénéité des collections*
- D'HOEN Amélie : *Etude de la composition granulométrique des assemblages lithiques du site de la Cour Saint-Hubert*
- FABRY Orine : *La Tour Rosen à Liège*

- FETTER Sylvain : *L'occupation néolithique du site de "La Houssaie" (Landenne-sur-Meuse)*
- FIEVET Sarah : *Etude archéométrique d'un imprimé peint fin 16e-début 17e*
- JACOLETIG Loraine : *L'évolution de la taille de la pierre dans l'architecture theutoise*
- JANSSEN Karine : *Les techniques picturales d'Antoine Wiertz*
- LANTAIR Maud : *L'évolution des toitures de l'église de Fosses-la-Ville*
- WILMET Aline : *Les peintures murales médiévales en région Mosane: le cas de l'abbaye de Floreffe aux XIIIe et XIVe siècles (le titre devra peut-être être adapté)*

### **Références**

- [1] M. van Ruymbeke, ce rapport, contribution E.2.2.

## E.2 DIFFUSION

### E.2.1 Colloque “Quand l’art invite la science au musée”, Musée du Grand Curtius

*F. Mathis, C. Oger, M. Van Ruymbeke et D. Strivay en collaboration avec C. Chariot, Directeur-Conservateur en chef des Musées de la Ville de Liège*

#### Introduction

A l’instar du Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF) implanté au cœur du Musée du Louvre, le Centre Européen d’Archéométrie de l’Université de Liège et le Grand Curtius souhaitent s’engager dans un partenariat durable. Construite en étroite collaboration avec les conservateurs et restaurateurs des musées communaux liégeois, cette coopération scientifique conduira à une compréhension des pièces muséales améliorée par l’emploi de technologies de pointe. In fine, les recherches et résultats de ces analyses trouveront en les murs de l’institution une vitrine de grand choix, rendant visible et compréhensible pour tous l’apport remarquable de l’archéométrie quant à l’étude du patrimoine.

Le colloque « Quand l’art invite la science au musée » a visé à aborder collégialement la question de la nécessité de rendre accessible à tous et en particulier aux visiteurs des musées, les résultats des travaux menés par les chercheurs dans le terrain muséal. Cette rencontre s’est voulue avant tout un échange abordable, ouvert à la fois aux professionnels, aux étudiants et aux amateurs intéressés par les nouveautés de la recherche en matière culturelle.

Cette rencontre a eu un succès indéniable puisque nous avons fait salle comble et avons dû refuser des inscriptions.

#### Programme

Ce colloque, soutenu par la Politique Scientifique Fédérale via le Pôle d’Attraction Interuniversitaire NACHO (P6/16), s’est déroulé le 12 octobre 2009 dans l’auditorium du Musée du Grand Curtius.

Le programme de la matinée était modéré par le Professeur André Gob (ULg) et consistait de :

- 9h30 : Accueil et Introduction; l’archéométrie au service des musées  
C. Chariot, directeur-conservateur en chef des Musées de la Ville de Liège
- 10h00 : Le bain et le miroir : un mariage inédit entre l’archéologie et la science  
I. Bardies, conservateur en chef du Musée de Cluny (Paris)
- 10h30 : Le Centre Européen d’Archéométrie de l’Université de Liège, une équipe à la recherche des bonnes questions  
M. Van Ruymbeke, chercheur CEA
- 11h30 : Des examens destructeurs au service de la muséologie, une apparente incompatibilité : les haches du IV<sup>e</sup> s. de la nécropole Saint-Michel (Montpellier, Hérault, France) et leur analyse métallographique.  
G. Pagès, post-doctorant du CEA
- 12h00 : Analyse de bijoux mérovingiens en Belgique  
F. Mathis, chargé de recherches FNRS, CEA

La séance de l’après-midi était modérée par Pierre-Yves Kairis, chef de travaux agrégé de l’Institut Royal du Patrimoine Artistique et consistait de :

- 14h00 : Recherches récentes au Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France  
P. Walter, directeur de recherche CNRS, C2RMF (Paris)
- 14h30 : « Art et science » dans le domaine de l’archéométrie  
H. De Clercq, chef de département, Institut Royal du Patrimoine Artistique
- 15h30 : Autour d’un ensemble de quatre panneaux du XV<sup>e</sup> siècle. Etude technologique et stylistique en vue d’une filiation.  
C. Van Hauwermeiren, restauratrice au Grand Curtius  
C. Oger, maître de conférence de l’ULg

16h00 : Conclusions et perspectives  
D. Strivay, directeur du CEA



## E.2.2 Conférences : Les rencontres du CEA en 2009

*M. van Ruymbeke*

Six conférences ont été organisées par notre centre en 2009 :

Le Jeudi 12 Février : Sylvain AUMARD, Archéologue au Centre d'Etudes Médiévales d'Auxerre, Chercheur associé à l'UMR 5594 ARTeHIS – Dijon : « Les tuiles du Moyen Age: vers une archéologie des couvertures ».

Le Jeudi 5 Mars : Nadine WARZEE, Docteur en Sciences appliquées, Responsable du Laboratoire de l'Image: Synthèse et Analyse, Chargée de cours à l'Université Libre de Bruxelles : « Les technologies 3D au service de l'Archéologie ».

Le Jeudi 19 Mars : Marc AUCOUTURIER, C2RMF, Département de recherche : « Reflets d'or: la céramique lustrée, des potiers Abbassides aux artistes Hispano - Mauresques ».

Le Jeudi 30 Avril : Emilien BOUTICOURT, Doctorant à l'Université d'Aix-en-Provence : « Les charpentes de la moyenne vallée du Rhône à la fin du Moyen Age : techniques et décors ».

Le vendredi 15 Mai : Constantin CHARIOT, Conservateur en chef des Musées de la Ville de Liège : « L'archéométrie dans la vie des Musées ».

Le lundi 30 Novembre : Pascale RICHARDIN, Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France, Paris : « Science et patrimoine: les secrets de nos ancêtres révélés au cœur de la matière organique ».



Figure 1 : Affiches des Rencontres et du Colloque organisés par le CEA en 2009

## E.2.3 PhD Day

*D. Strivay*

### Introduction

Afin de renforcer les liens entre les doctorants du Centre Européen d'Archéométrie et des principaux laboratoires participant au PAI NACHO, nous avons organisé en 2009 la première édition du PhD Day. Cette première édition a rencontré un beau succès et sera de nouveau organisée en septembre 2010.

### Programme



Cette journée, soutenue par la Politique Scientifique Fédérale grâce au Pôle d'Attraction Interuniversitaire NACHO (P6/16), s'est déroulée le jeudi 2 juillet 2009 dans la salle de radiologie de l'Institut d'Anatomie (Université de Liège).

Le programme était le suivant:

- 9.00 Welcome
- 9.20 Line Van Wersch - Université de Liège  
*Verre mérovingiens mosans (Ve-VIIIe siècles). Etudes archéologiques et archéométriques*
- 9.45 Simone Cagno - Universiteit Antwerpen  
*Provenance Analysis of historical glass*
- 10.10 Veerle van der Linden - Universiteit Antwerpen  
*Analysis of micro computed tomography images; a look inside historic enamelled metal objects*
- 10.35 Coffee break
- 11.00 Kaatje De Langhe - Universiteit Gent  
*Handheld XRF: comparison of different instruments and their compatibility with Archaeology*
- 11.25 Grégoire Chêne - Université de Liège  
*RBS beam line and cross-section measurements*
- 11.50 Thomas Dupuis - Université de Liège  
*High-energy alpha PIXE*
- 12.15 Björn De Samber - Universiteit Gent  
*Micro- and nanochemical imaging of biological model organisms using laboratory and synchrotron X-ray sources*
- Lunch
- 14.00 Muriel Van Ruymbeke - Université de Liège  
*Modéliser les objets historiques et archéologiques. L'exemple des sites antiques et alto-médiévaux du bassin de la Vesdre*
- 14.25 Kerstin Leterme - Universiteit Gent  
*Pictorial practices in antique Egyptian wall paintings : Methodological approach and comparative study of five eighteenth dynasty private tombs*
- 14.50 Annelien Deneckere - Universiteit Gent  
*In situ investigations of mediaeval wall paintings in the Antwerp cathedral*
- 15.15 Geert van der Snickt - Universiteit Antwerpen  
*Pigment analysis*
- 15.50 Coffee break
- 16.10 Tom Schoonjans - Universiteit Gent  
*Stardust cometary matter analyzed by synchrotron nano-XRF: new results and developments*
- 16.25 Matthias Alfeld - Universiteit Antwerpen  
*Evaluation of Full-field XRF*
- 16.50 Louise Samain - Université de Liège  
*Degradation of Prussian Blue*

**PUBLICATIONS 2009**



---

**Theme A : MATIERE PICTURALE**

- A1 Le Centre Européen d'Archéométrie**  
D. Strivay et P. Hoffsummer  
Dans *Les peintures murales, les techniques* Actes du colloque de Liège 2et 3 octobre 2006, S. Denoël (dir.) Les dossiers de l'IPW, **5**, Institut du patrimoine Wallon, Namur (2008)
- A2 A propos des peintures romanes de la cathédrale de Tournai**  
S. Denoël, S. Moris, L. Lepot, B. Gilbert  
Dans *Les peintures murales, les techniques* Actes du colloque de Liège 2et 3 octobre 2006, S. Denoël (dir.) Les dossiers de l'IPW, **5**, Institut du patrimoine Wallon, Namur (2008)
- A3 La peinture murale à Liège au XVI<sup>e</sup> siècle : analyse technologique d'une peinture de la cathédrale Saint-Paul de Liège**  
C. Oger, S. Denoël, D. Strivay et G. Weber  
Dans *Les peintures murales, les techniques* Actes du colloque de Liège 2et 3 octobre 2006, S. Denoël (dir.) Les dossiers de l'IPW, **5**, Institut du patrimoine Wallon, Namur (2008)
- A4 Les enduits peints des sépultures royales de Calakmul**  
R. Garcia Moreno  
Dans *Les peintures murales, les techniques* Actes du colloque de Liège 2et 3 octobre 2006, S. Denoël (dir.) Les dossiers de l'IPW, **5**, Institut du patrimoine Wallon, Namur (2008)
- A5 Analysis of early 20th century pigments in R. Heintz painting using portable analysis systems**  
C. Defeyt , H. Calvo del Castillo, A. Deneckere, F.-P. Hocquet, T. Dupuis, N. Deprez, P. Vandenabeele and D. Strivay  
Technart 2009, Athènes (Grèce), (2009)
- A6 In situ investigation of the so-called "Wyts tryptich" after Jan Van Eyck**  
A. Deneckere, F.-P. Hocquet, A. Born, P. Klein, S. Rakkaa, S. Lycke, K. De Langhe, M. P. J. Martens, D. Strivay, P. Vandenabeele and L. Moens  
5th International Congress on the Application of Raman Spectroscopy in Art and Archaeology, Bilbao, Espagne, (2009)
- A7 Non-invasive analysis of a Belgian Tratatium of the 17th Century**  
S. Fievet, A. Cervera, H. Calvo del Castillo, F.-P. Hocquet, F. Mathis, R. Garcia Moreno, C. Oger, B. Gilbert and D. Strivay  
19th International Conference on Ion Beam Analysis, Cambridge, Angleterre, (2009)
- A8 Looking for the origin of archaeological cinnabar: natural or synthesized**  
R. Garcia Moreno, B. Vekemans, F.-P. Hocquet, L. Samain, G. Silversmit, N. Thomas, L. Vincze and D. Strivay  
Synchrotron and Neutron Workshop 2009, Bruxelles, (2009)
- A9 Data treatment and preliminary results from EDXRF and UV/visible spectroscopy of wall painting analysis of Egyptian tomb of Menna (TT69)**  
F.-P. Hocquet, F. Mathis, R. Garcia-Moreno, S. Rakkaa, M. Hartwig, D. Laboury, H.-P. Garnir, A. Marchal, M. Clar and D. Strivay  
3ième Journée Scientifique de l'école doctorale METAMORPHOSE, Mons, (2009)

- A10 Characterization of non-aged and aged modern Prussian Blue pigments by Mössbauer spectroscopy, x-ray powder diffraction and x-ray absorption spectroscopy**  
L. Samain, G. Silversmit, M. T. Sougrati, F. Hatert, J. Sanyova, F. Grandjean, G. Long, B. Vekemans, L. Vincze and D. Strivay  
Groupe de contact FNRS Rayonnement synchrotron, Namur, Belgium, (2009)
- A11 Fading of Prussian blue**  
L. Samain, M. T. Sougrati, F. Grandjean, G. J. Long, P. Walter and D. Strivay  
E-MRS - Precise processing of materials for art diagnostics, characterization, identification & restoration, Strasbourg, (2009)
- A12 Multi-disciplinary investigation of the tomb of Menna (TT69), Theban Necropolis, Egypt**  
P. Vandenabeele, R. Garcia-Moreno, F. Mathis, K. Leterme, E. Van Elslande, F.-P. Hocquet, S. Rakkaa, D. Laboury, L. Moens, D. Strivay and M. Hartwig  
Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, **73**, 546-552 (2009)
- A13 Case studies of pigment analysis in Spain by mobile XRF and colorimetry**  
F.-P. Hocquet  
3<sup>rd</sup> NACHO Workshop, Brussels (2009)

#### Theme B : BOIS

- B1 The history of roofs: a cooperation project with partners from different european countries**  
P. Hoffsummer  
Dans Dachkonstruktionen der Barockzeit in Norddeutschland und im benachbarten Ausland, P. Zalewski (dir.), Studien zur internationalen Architektur und Kunstgeschichte; **66**, p. 147-152 Michael Imhof Verlag, Petersberg (2009)
- B2 Roof Frames from the 11th to the 19th Century: Typology and development in Northern France and in Belgium: Analysis of CRMH Documentation**  
P. Hoffsummer (dir.)  
Architectura Mediaeva; 3, Brepols, Turnhout (2009)
- B3 Charpentes d'Europe**  
P. Hoffsummer (Dir.)  
Carnet du patrimoine, 62, Institut du Patrimoine Wallon, Namur (2009)

#### Theme C : PIERRE ET ARTS DU FEU

- C1 On going study of treated and non-treated corundum samples**  
H. Calvo del Castillo, G. Chêne, S. Dupuis, F. Mathis, A. Deneckere, L. Moens, P. Vandenabeele, T. Calderón and D. Strivay  
Technart 2009, Athènes (Grèce), (2009)
- C2 Towards the differentiation of non-treated and treated corundum minerals by ion-beam-induced luminescence and other complementary techniques**  
H. Calvo del Castillo, N. Deprez, T. Dupuis, F. Mathis, A. Deneckere, P. Vandenabeele, T. Calderón and D. Strivay  
Analytical and Bioanalytical Chemistry, **394**, 1043-1058 (2009)

- 
- C3 Control of the porosity of anatase thin films prepared by EISA: Influence of thickness and heat treatment**  
C. Henrist, J. Dewalque, F. Mathis and R. Cloots  
Microporous and Mesoporous Materials, **117**, 292-296 (2009)
- C4 Intentional patina of metal archaeological artefacts; a non-destructive investigation of Egyptian and Roman museum treasures**  
F. Mathis, M. Aucouturier, D. Robcis, J. Castaing, J. Salomon, L. Pichon, E. Delange and S. Descamps  
Eurocorr 2009, Nice, (2009)
- C5 HMTY-KM (Black Copper) and the Egyptian bronzes collection of the Musée du Louvre**  
F. Mathis, E. Delange, D. Robcis and M. Aucouturier  
Journal of Cultural Heritage, **10**, 63-72 (2009)
- C6 Combined PIXE/PIGE and IBIL with external beam applied to the analysis of Merovingian glass beads**  
F. Mathis, G. Othmane, O. Vrielynck, H. Calvo del Castillo, G. Chêne, T. Dupuis and D. Strivay  
19th International Conference on Ion Beam Analysis, Cambridge (UK), (2009)
- C7 Detection et analyse des patines intentionnelles des bronzes antiques : apport des IBA en faisceau extrait**  
F. Mathis, J. Salomon, L. Pichon, B. Moignard, D. Robcis, S. Descamps, E. Delange and M. Aucouturier  
20 ans AGLAE, Paris, (2009)
- C8 Iron production in the region of Liège in the Middle Age: Contribution of slag inclusions analyses**  
A. Mertens, F. Mathis, P. Dillmann and P. Hoffsummer  
World of Iron Conference 2009, London, (2009)
- C9 Emergence du procédé indirect d'élaboration du fer en région liégeoise : apport d'une étude technique de fers de charpentes datées par dendrochronologie**  
A. Mertens, F. Mathis, P. Dillmann and P. Hoffsummer  
Chimie Nouvelle, **101**, 24-28 (2009)
- C10 Des examens destructeurs au service de la muséologie, une apparente incompatibilité : les haches du IV<sup>e</sup> s. de la nécropole Saint-Michel (Montpellier, Hérault, France) et leur analyse métallographique**  
G. Pagès  
Quant l'Art invite la science au musée, Liège (Belgique), (2009)
- C11 Les demi-produits ferreux antiques assimilés à la typologie des Saintes-Maries-de-la-Mer : réseaux d'échange et destinations fonctionnelles**  
G. Pagès, P. Fluzin, K. Chuniaud and C. Raynaud  
17<sup>e</sup> Colloque du GMPCA, Montpellier (France), (2009)
- C12 Chapitre 13. L'évolution d'une forge routière vers un atelier de type « villageois »**  
G. Pagès, P. Fluzin and M. Mangin  
dans Une maison des Ier-IIe siècles dans l'agglomération routière d'Ambrussum (Villetelle, Hérault). Fouille de la zone 9, 1995-1999, F. Jean-Luc, Publication de l'UMR 5140 du CNRS « Archéologie des Sociétés Méditerranéennes », Association pour le Développement de l'Archéologie en Languedoc-Roussillon, Lattes (34, France) (2009)



- C13 Forgerons à travers les générations : un flot spécialisé dans la métallurgie à Olbia de Provence de la fin du IV<sup>e</sup> au milieu du I<sup>er</sup> siècle avant notre ère**  
R. Roure, G. Pagès and V. Salles  
Symposium international sur la " Concentration spatiale des activités et la question des quartiers spécialisés ", Lille (France), (2009)
- C14 Compte-rendu de : « Archéologie médiévale, n°36, 2006**  
L. Van Wersch  
Le Moyen Âge, **115, fasc.1**, (2009)
- C15 Merovingian pottery in the Mosan Valley: diffusion and consumption**  
L. Van Wersch, Y. Coquinot, F. Mathis et A. Bouquillon.  
Abstracts of emac'09, 10th European Meeting on Ancient Ceramics, 9-13 september 2009, (2009)
- C16 Étude des verres du Haut Moyen Âge découverts dans l'église des saints Hermès et Alexandre à Theux**  
L. Van Wersch, Fr. Mathis et P. Hoffsummer.  
Vitrail, verre et archéologique entre le Ve et le XIIe siècle. Actes de la table ronde réunie au Centre d'études médiévales, Auxerre, (2009)
- C17 Productions verrières à l'époque mérovingienne**  
L. Van Wersch, Fr. Mathis, Th. Dupuis et D. Strivay.  
Congress of AIHV on the History of glass, Thessaloniki, (2009)
- C18 Recent developments of IBIL on gemstones**  
H. Calvo del Castillo  
3<sup>rd</sup> NACHO Workshop, Brussels (2009)

#### **Theme D : METHODES D'ANALYSE ET DEVELOPPEMENTS**

- D1 New Vacuum Chamber dedicated to Non-Rutherford differential cross sections measurements in the 6-20 MeV energy range**  
G. Chêne, T. Dupuis, F. Mathis, A. Marchal, M. Philippe, D. Strivay and H. P. Garnir  
19th International Conference on Ion Beam Analysis, Cambridge, Angleterre, (2009)
- D2 Beam energy characterization using charged particle retrodiffusion on a double thin carbon foil system**  
G. Chêne, F. Mathis, A. Marchal, M. Philippe, D. Strivay and H. P. Garnir  
19th International Conference on Ion Beam Analysis, Cambridge, Angleterre, (2009)
- D3 Preliminary experiments: High-Energy [alpha]-PIXE in archaeometry**  
T. Dupuis, G. Chêne, F. Mathis, A. Marchal, M. Philippe, H. P. Garnir and D. Strivay  
19th International Conference on Ion Beam Analysis, Cambridge (UK), (2009)
- D4 Ontology-based Models for improving the interoperability of 3D urban information**  
C. Metral, R. Billen, A.-F. Cutting-Decelle and M. Van Ruymbeke  
Urban Ontologies for an improved communication in urban development projects,  
Proceedings of the Final Conference of the Cost action C21- Towntology, Liège, (2009)
- D5 Virtual Model of the city of Liège in the eighteenth century – "Virtual Leodium"**  
R. Billen, P. Blain, O. Donneau, S. Habracken, Y. Renotte, V. Silva, M. Van Ruymbeke,  
Proceedings of 3D Stereo MEDIA 2009, International 3D Stereo Film and Technology  
Festival (3D Stereo MEDIA), J. Verly (ed.), Liège, Belgium, 1-3 Dec. 2009.

**D6 Cultural heritage objects analysis at the University of Liège**

D. Strivay

AGLAE 20 anniversary: Ion beam analysis and cultural heritage, Paris (France), (2009)

**D7 High-Energy Ion Beam Analysis of Cultural Heritage Objects**D. Strivay, F. Mathis, H. Calvo del Castillo, G. Chêne, T. Dupuis, F.-P. Hocquet, L. Samain,  
C. Defeyt and H.-P. Garnir

Nuclear Science Symposium/Medical Imaging Conference, Orlando, USA, (2009)



## **RESUMES DES PRINCIPALES PUBLICATIONS**



## Theme A : MATIERE PICTURALE

### **Multi-disciplinary investigation of the tomb of Menna (TT69), Theban Necropolis, Egypt**

P. Vandenabeele, R. Garcia-Moreno, F. Mathis, K. Leterme, E. Van Elslande, F.-P. Hocquet, S. Rakkaa, D. Laboury, L. Moens, D. Strivay and M. Hartwig  
Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, **73**, 546-552 (2009)

The archaeometrical survey of the tomb of Menna (TT69), which took place in November–December 2007, is part of the extended research program that aims to study and preserve this tomb in all its aspects. Menna was a high official who served as an overseer of Cadastral surveys during the reigns of pharaohs Tuthmosis IV and Amenhotep III (ca. 1419–1370 bc). The research team aimed to gather information, in a totally non-destructive way, on the materials used and the painting techniques. The technical examinations included photography with normal and raking light, macrophotography, ultra-violet (UV) fluorescence photography, and microscopy. On selected points X-ray fluorescence (XRF) was combined with diffuse reflectance UV-spectrometry, near infrared (NIR) diffuse reflectance spectroscopy and Raman spectroscopy. The technical aspects as well as problems that are inherently associated with an interdisciplinary survey of this extent, are discussed. The project worked with a large team of people with different backgrounds and sensitive technical equipment. Working conditions were quite hostile, including elevated temperatures and dust hampering the examinations.

## Theme B : BOIS

### **Roof Frames from the 11th to the 19th Century: Typology and development in Northern France and in Belgium: Analysis of CRMH Documentation**

P. Hoffsummer (dir.)  
Architectura Mediaevi; 3, Brepols, Turnhout (2009)

In 1927, the architect in charge of historical monuments in France, Henri Deneux, published an important study devoted to the development of carpentry from the 11th century forward. Research has made considerable progress in the field since then, particularly thanks to the contribution of dendrochronology. This book offers a synthesis with regard to carpentry from north of the Loire to Belgium. It contains a typological and chronological classification with 300 examples of carpentry constructions, and a catalogue of beautiful models preserved at the Centre of Research on Historical Monuments in Paris. It is a valuable reference work for all those - art historians, architects, building restorers - who are interested in historic carpentry.

## Theme C : PIERRE ET ARTS DU FEU

### **Towards the differentiation of non-treated and treated corundum minerals by ion-beam-induced luminescence and other complementary techniques**

H. Calvo del Castillo, N. Deprez, T. Dupuis, F. Mathis, A. Deneckere, P. Vandenabeele, T. Calderón and D. Strivay  
Analytical and Bioanalytical Chemistry, **394**, 1043-1058 (2009)

Ionoluminescence (IL) has mainly been used to detect impurities or defects inside synthetic materials. This paper gives a summary of new applications of IL to natural minerals that might be found in ancient pieces of jewellery or decorative artefacts (affreschi, stucchi, mosaics). Some relevant examples of its use for archaeometrical purposes are given to highlight the potential of the technique.

Chemical information can be obtained by luminescent characterization of minerals. IL spectra act as digital imprint for elements or defects inside each material, enabling differentiation of natural specimens from imitations and/or synthetic analogues. Crystal field theory indicates it is the coordination number of the emitter inside the crystalline structure that gives information on its

valence. Historical confusion between rubies and red spinel can easily be resolved by analysis of IL spectra. Modern synthetic diamonds can also be discriminated and blue

sapphire can be distinguished from blue kyanite, a silicate that is currently being sold as its imitation. The technique can also differentiate between the synthetic and the natural gems. Polymorphs can be identified, and it is possible to recognize minerals from isomorphic series (from the same chemical group with the same structure) even when they share the same light emitter (e.g.  $Mn^{2+}$ , in carbonates).

High-quality glasses (e.g. laser glasses) which are normally used for faking gemstones can be also detected. We fully believe IL will, in the future, be a powerful technique for determining the crystallinity of solids. This paper gives an overview of possible applications of IL to archaeometry for mineral characterization; this is a new application that still requires further study.

### **Combined PIXE/PIGE and IBIL with external beam applied to the analysis of Merovingian glass beads**

F. Mathis, G. Othmane, O. Vrielynck, H. Calvo del Castillo, G. Chêne, T. Dupuis and D. Strivay  
19th International Conference on Ion Beam Analysis, Cambridge (UK), (2009)

The archaeometry dedicated line of the cyclotron of the Institute of Nuclear and Atomic Physics and of Spectrometry of the University of Liege has been recently improved to allow the use of PIXE/PIGE and IBIL in extracted beam for the analysis of cultural heritage objects.

The extraction is performed thanks to a 100 nm thick Silicon Nitride window, and the extraction nozzle is surrounded by two X-ray and one  $\gamma$ -ray detectors, and a fibre optic linked to a UV-visible spectrometer.

This set-up has been previously used for the analysis of modern corundum [1] and is now adapted to the analysis of archaeological artefacts.

We used it to analyse glass beads coming from the Merovingian necropolis of Bossut-Gottechain (Belgium). This necropolis is one of the most important ever found in Belgium by its size (436 tombs) and the period of occupation (from the end of the 5<sup>th</sup> century to the beginning of the 7<sup>th</sup>).

More than 5000 beads made of glass and sometimes of amber have been found on this archaeological site. The IBA analyses have been performed on a selected corpus of 300 beads (fig. 1) to help answering some questions of great archaeological importance:

- confirming the topologic division of the different groups of beads by the chemical composition analysis in order to refine the site datation (datation by ceramic and other artefacts leads to define three phases of occupation of the site, datation by glass beads allows to recognize 6 phases);
- study the technology of fabrication of these beads by the identification of the glass matrix and the colorant and try to identify if the glass is a re-use of roman glass, of Merovingian fabrication or imported from Near East;
- understand degradation phenomena of yellow lead stained glass which can be very important for their conservation.

### **Emergence du procédé indirect d'élaboration du fer en région liégeoise : apport d'une étude technique de fers de charpentes datées par dendrochronologie**

A. Mertens, F. Mathis, P. Dillmann and P. Hoffsummer  
Chimie Nouvelle, **101**, 24-28 (2009)

The region of Liège has been known for being one of a few places where the indirect process for the reduction of iron ores appeared quite early on during the Middle Age. But to this date, the exact chronology of the development of this new process - as far as it may be established from written sources - has remained a matter of controversy. In the present work, samples were taken from ferrous reinforcements in frames that had been well-dated by dendrochronology, in a number of medieval buildings of the city of Liège, in such a way as to cover a period of time ranging from the XIII<sup>th</sup> to the XVII<sup>th</sup> centuries. These samples have been submitted to a detailed microstructural characterisation. More particularly, the non-reduced compounds present in the slag inclusions contained in these



materials have been analysed, by EDS X-ray spectrometry combined with SEM, with a special attention to major elements such as phosphorus, aluminium, magnesium and potassium that are known for exhibiting different behaviours in the direct and indirect processes. As far as the present work is concerned, some evidences of the use of the indirect process dating as far back as 1330 have thus been detected.