

**Les liants organiques présents dans les  
polychromies d'objets ethnographiques : leur  
documentation, étude et détermination  
analytique**

Mémoire présenté par :

Bruttin Vinciane

Pour l'obtention du Diplôme  
des Hautes écoles spécialisées de Suisse Occidentale

29 Août 2008



**Les liants organiques présents dans les  
polychromies d'objets ethnographiques : leur  
documentation, étude et détermination  
analytique**

Mémoire présenté par :

Bruttin Vinciane

Pour l'obtention du Diplôme  
des Hautes écoles spécialisées de Suisse Occidentale

29 Août 2008

## Remerciements

Je tiens à remercier :

- Mon mentor, Monsieur François Schweizer, ancien Conservateur responsable du laboratoire de recherche et des ateliers de restauration des Musée d'art et d'histoire de Genève, pour son suivi attentif.
- Mes différents responsables de stage, Monsieur Boris Wastiau, Conservateur des départements africain et américain du Musée d'Ethnographie de Genève, Madame Caroline Forster, Assistante à la Haute Ecole des Arts de Berne et Madame Ester Ferreira, Directrice du laboratoire de recherche de l'Institut suisse pour l'étude de l'art à Zürich pour leurs conseils et leur encadrement.
- Madame Karin Wyss pour les recommandations qu'elle m'a transmises afin de prélever au mieux les échantillons.
- Monsieur Nadim Scherrer, Assistant à la Haute Ecole des Arts de Berne, pour l'initiation à la microscopie polarisée.
- Monsieur Didier Roguet, ethnobotaniste, conservateur du Conservatoire et jardin botanique de Genève et Monsieur Peter Enz, Directeur des jardins botaniques de Zürich pour les réponses à mes questions sur les résines africaines.
- Toute l'équipe du laboratoire de recherche de la HKB ainsi que les conservatrices-restauratrices du département de technologie de l'art du SIK pour l'intérêt qu'elles ont porté à mon travail.
- Mes parents ainsi que toute ma famille pour leurs encouragements et le soutien qu'ils m'ont témoigné tout au long de cette année.
- Mes professeurs pour les connaissances qu'ils m'ont transmises au cours de mes années d'études.
- Les différentes institutions sans qui ce projet n'aurait pas été possible ainsi que toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de ce travail.

## Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>11</b>
<b>1 L'objet</b>	<b>13</b>
1.1 La collection africaine du Musée d'Ethnographie de Genève . . . . .	13
1.1.1 Quelques aspects généraux . . . . .	13
1.2 L'importance du corpus de référence . . . . .	13
1.2.1 Les critères que nous avons retenus pour la sélection d'objets . . . . .	13
1.2.2 Le nombre de pièces/L'importance du corpus pour la représentativité et l'objectivité du travail . . . . .	14
1.2.3 Les pièces retenues - Pourquoi celles-là et pas d'autres? . . . . .	14
1.3 Description des objets retenus . . . . .	15
1.3.1 Description de chaque objet . . . . .	15
1.3.2 Observation et diagnostic des objets (polychromie en particulier) . . . . .	18
1.4 Recherches littéraires sur les objets . . . . .	22
1.4.1 Techniques de réalisation . . . . .	22
1.4.2 Signification et utilisation . . . . .	23
1.5 Recherches littéraires sur la polychromie . . . . .	25
1.5.1 Importance de la triade rouge-blanc-noir . . . . .	25
1.5.2 Les différents liants utilisés dans ce type de polychromie . . . . .	26
1.5.2.1 Les huiles . . . . .	26
1.5.2.2 Les résines . . . . .	26
1.5.2.3 Les gommes et les protéines . . . . .	27
1.5.3 Aperçu général des pigments fréquemment utilisés . . . . .	28
1.6 Synthèse des différents éléments que nous connaissons à ce stade des recherches et constats de base pour orienter nos choix d'analyses . . . . .	29
<b>2 Les analyses</b>	<b>30</b>
2.1 Le but des démarches analytiques . . . . .	30
2.1.1 Que recherche-t-on? . . . . .	30
2.1.2 Jusqu'à quel stade pousse-t-on les investigations? . . . . .	30
2.2 Les échantillons . . . . .	31
2.2.1 Le choix des échantillons/des endroits de prélèvement . . . . .	31
2.2.2 La technique de prélèvement retenue . . . . .	32
2.3 L'importance de l'utilisation d'échantillons de référence . . . . .	33
2.4 La méthodologie retenue, la logique et la cohérence des démarches analytiques . . . . .	34
2.5 Les analyses Infra-rouges à transformée de Fourier . . . . .	34
2.5.1 Brève introduction théorique . . . . .	34

2.5.1.1	Principe de base . . . . .	34
2.5.1.2	Que permet cette analyse? . . . . .	37
2.5.1.3	Sous quelle forme obtient-on les résultats? . . . . .	37
2.5.2	Travail analytique pratique . . . . .	38
2.5.2.1	Préparation de l'échantillon pour l'analyse . . . . .	38
2.5.2.2	Description pratique de l'analyse . . . . .	38
2.5.2.3	Création d'une base de référence . . . . .	39
2.5.3	Résultats obtenus . . . . .	40
2.5.3.1	Comment interpréter un spectre IR? . . . . .	40
2.5.3.2	Quelles sont les sources d'erreurs possibles? . . . . .	42
2.5.3.3	Discussion des résultats obtenus par cette analyse . . . . .	42
2.5.4	Synthèse des analyses FTIR . . . . .	45
2.5.4.1	Que sait-on sur l'échantillon? . . . . .	45
2.5.4.2	Que peut-on (doit-on) encore étudier? . . . . .	46
2.5.4.3	Par quelle méthode analytique peut-on obtenir plus d'informations? . . . . .	46
2.6	La spectroscopie de masse par résolution thermique directe . . . . .	46
2.6.1	Brève introduction théorique . . . . .	46
2.6.1.1	Principe de base . . . . .	46
2.6.1.2	Que permet cette analyse? . . . . .	48
2.6.1.3	Sous quelle forme obtient-on les résultats? . . . . .	48
2.6.1.4	Quelles sont les limites de la méthode? . . . . .	52
2.6.1.5	Travail analytique pratique . . . . .	52
2.6.2	Préparation de l'échantillon pour l'analyse . . . . .	52
2.6.2.1	Description pratique de l'analyse . . . . .	53
2.6.3	Résultats obtenus . . . . .	53
2.6.3.1	Résultats analytiques . . . . .	53
2.6.3.2	Quelles sont les sources d'erreurs possibles? . . . . .	55
2.6.3.3	Discussion des résultats obtenus . . . . .	55
2.7	Les analyses chromatographiques en phase gazeuse couplées à la spectroscopie de masse . . . . .	55
2.7.1	Brève introduction théorique . . . . .	55
2.7.1.1	Principe de base . . . . .	55
2.7.1.2	Que permet cette analyse? . . . . .	57
2.7.1.3	Sous quelle forme obtient-on les résultats? . . . . .	58
2.7.1.4	Quelles sont les limites de la méthode? . . . . .	58
2.7.2	Travail analytique pratique . . . . .	59
2.7.2.1	Préparation des solutions standard . . . . .	59
2.7.2.2	Détermination des paramètres d'analyse et description pratique de l'analyse . . . . .	60
2.7.2.3	Préparation d'échantillons, dérivatisation par silylation . . . . .	61

2.7.2.4	Détermination analytique du temps de rétention des différents acides aminés et acides gras . . . . .	62
2.7.2.5	Analyse quantitative et courbes de calibration . . . . .	65
2.7.2.6	Analyses de substances protéiniques pures (échantillons de référence) . . . . .	66
2.7.2.7	Préparation et analyse des échantillons prélevés au MEG . . . . .	67
2.7.3	Résultats obtenus . . . . .	68
2.7.3.1	Résultats analytiques . . . . .	68
2.7.3.2	Quelles sont les sources d'erreurs possibles ? . . . . .	69
2.7.3.3	Discussion des résultats obtenus . . . . .	70
2.8	Brève note sur l'observation en microscopie polarisée des pigments . . . . .	70
<b>3</b>	<b>Synthèse</b>	<b>74</b>
3.1	Synthèse des résultats obtenus . . . . .	74
3.2	Discussion . . . . .	78
3.2.1	De la méthodologie . . . . .	78
3.2.2	Des résultats obtenus . . . . .	79
	<b>Conclusion</b>	<b>81</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>84</b>
<b>Annexes</b>	volume séparé	
1	Emplacement des prélèvements . . . . .	3
2	Spectres infrarouges des échantillons . . . . .	8
3	Spectres de masse des échantillons . . . . .	30
4	Chromatogrammes des échantillons . . . . .	35
5	Spectres infrarouges des références . . . . .	44
6	Spectres de masse des références . . . . .	52
7	Chromatogrammes des références . . . . .	58
8	Fiches d'inventaire . . . . .	63

**Résumé :**

Nous avons pu au cours de notre formation nous apercevoir que la majorité des produits organiques présents sur les artefacts ethnographiques (patines, liants de polychromie, etc.) est généralement insuffisamment étudiée, peu documentée et rarement analysée.

De ce fait, le conservateur-restaurateur qui souhaite connaître la nature d'un liant que se soit pour la documentation d'un objet ou le choix d'un traitement doit le plus souvent se contenter d'hypothèses ou d'approximations bien que techniquement il soit possible de réaliser les analyses adéquates. Nous soulignons qu'il est frappant de constater qu'il n'y a que très peu de spectres de référence déjà réalisés pour les matériaux ethnographiques et que les publications sont prioritairement liées à l'étude des liants traditionnels de la peinture de chevalet.

En partant de ce constat, nous avons choisi de réaliser l'étude complète (documentation et analyse) des différents liants pouvant être présents dans les polychromies d'un corpus d'objets ethnographiques.

Pour ce faire, nous avons travaillé au Musée d'ethnographie de Genève et avons dû définir les critères nécessaires à la constitution d'un corpus de référence. Nous souhaitons ainsi nous concentrer sur des objets africains, provenant d'une zone géographique ou d'une population définie et n'ayant pas fait l'objet de consolidations pouvant fausser les résultats analytiques. Nous avons retenu pour ce travail six objets polychromes provenant de la République démocratique du Congo. Nous en avons réalisé l'examen et la documentation des polychromies avant de prélever méticuleusement vingt-deux échantillons. Ces derniers nous ont servi à mener l'étude analytique. Cette partie du travail a été complétée par des recherches littéraires concernant la technologie des objets ainsi que les substances utilisées dans la réalisation des polychromies.

Suite à ces premières démarches, nous nous sommes concentrés sur les analyses. Cette partie relativement complexe de notre travail, nous a permis à la fois de nous familiariser avec les diverses techniques de laboratoire tout en fournissant des informations précieuses pour l'étude des artefacts.

Nous précisons qu'avant d'analyser à proprement parler les échantillons prélevés sur les artefacts, nous avons toujours dû créer notre propre base de données à l'aide de matériaux de référence. Ceci nous a permis de mieux appréhender les différentes techniques et de fournir les spectres de référence nécessaires à la comparaison et l'étude des résultats.

Nous avons débuté par l'analyse de tous les échantillons à l'aide de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR). Cette méthode basée sur l'absorption des infrarouges par les molécules permet de mettre en évidence le type de liaisons qui les constituent et de définir par ce biais leur nature.

Il a été possible suite à cette analyse de préciser que six échantillons ne présentent pas de liants, et que les autres contiennent en proportions variables des gommes, des cires, des résines, des huiles ou des protéines.

Nous avons alors poursuivi notre démarche en essayant de spécifier la nature précise des liants grâce à l'application de la chromatographie en phase gazeuse (GCMS) pour les échantillons protéiniques et par la spectroscopie de masse à résolution thermique directe (DTMS) pour les échantillons présentant d'autres types de liants. Nous avons de ce fait pu par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectroscopie de masse analyser neuf échantillons et confirmer la présence de protéines dans cinq d'entre eux. Par l'utilisation de la spectroscopie de masse par résolution thermique directe, nous sommes parvenus à préciser la nature des liants présents (huile, résine et huile, lipides et phase inorganique, résine et protéine, résine pure) dans les cinq échantillons analysés.

Nous avons également mené l'étude sommaire des pigments utilisés par microscopie en lumière polarisée (PLM). Cette analyse a été prioritairement appliquée aux échantillons ne présentant pas de pigment afin de compléter les informations obtenues par FT-IR.

Grâce aux recherches littéraires, à l'examen, la documentation des objets et le recours aux analyses, nous sommes parvenus en fin de travail à mieux comprendre et définir l'utilisation des liants dans ce type de polychromie.

#### **Zusammenfassung :**

Im Laufe unserer Ausbildung konnten wir feststellen, dass die Mehrheit der organischen Substanzen, die man auf ethnographischen Objekten findet ( Patina, Bindemittel der Polychromie usw.) im allgemeinen ungenügend untersucht und selten analysiert worden sind.

Dieser Umstand zwingt den Konservator-Restaurator, der die Natur eines Bindemittels für die Dokumentation oder die Behandlung eines Objektes zu kennen wünscht, sich mit Vermutungen oder ungenauen Angaben zufrieden zu geben, obwohl es von technischen Standpunkt aus durchaus möglich ist Analysen dieser Substanzen durchzuführen. Es sei an dieser Stelle betont, dass die analytischen Techniken vor allem für die Bestimmung der Bindemittel der Tafel- und Staffelmalerie angewendet und andere Stoffgruppen vernachlässigt werden. Daraus folgt ein Mangel an Referenz-Spektren, der durch die Schwierigkeit sich Proben von entsprechenden Rohmaterialien zu verschaffen, bedingt ist.

Wir haben diese Feststellung als Ausgangspunkt genommen und beschlossen eine vollständige Untersuchung (Dokumentation und Analyse) der verschiedenen Bindemittel, die sich auf einer Gruppe von polychromen ethnographischen Objekten befinden, durchzuführen.

Unsere Arbeit haben wir im Musée d'Ethnographie in Genf (MEG) aufgenommen und definierten als ersten Schritt eine Anzahl von Kriterien für die Auswahl einer Referenz-Gruppe. Wir haben uns auf Objekte aus Afrika, aus einer bestimmten geographischen Region und von einem bestimmten Volk beschränkt. Diese Objekte waren noch keine Behandlung oder Konsolidierung unterworfen worden, was die analytische Untersuchung verfälscht hätte.

Für unsere Arbeit haben wir sechs polychrome Objekte aus der Demokratischen Republik Kongo ausgewählt. Diese wurden genauestens untersucht und dokumentiert und anschliessend entnahmen wir 22 kleine Proben für die analytischen Untersuchungen.

Dieser Teil der Arbeit wurde durch das Studium der Fachliteratur, in Bezug auf technologische Aspekte zur Herstellung der Objekte sowie der Verwendung gewisser Substanzen für deren farbige Gestaltung, ergänzt.

Nach diesem ersten Schritt haben wir unsere Aufmerksamkeit den Analysen zugewendet.

Dieser, relativ komplexe Teil der Arbeit, hat uns einerseits gestattet uns mit den verschiedenen Untersuchungsmethoden in den Laboratorien vertraut zu machen, andererseits erhielten wir wertvolle Informationen zum Studium der Artefakte.

Wir weisen darauf hin, dass wir, bevor wir die entnommenen Proben analysieren konnten, gezwungen waren unsere eigene Datenbank an Referenzspektren herzustellen. Auf diese Weise konnten wir uns mit den verschiedenen Untersuchungsmethoden vertraut machen und die nötigen Referenzspektren für die Auswertung herstellen.

Wir haben die Untersuchungen mit der Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie ( FT-IR) begonnen. Diese Methode beruht auf der Absorption der infraroten Lichtwellen durch die Moleküle und gestattet, durch das Studium der Bindungsarten der verschiedenen funktionellen Gruppen, die Substanz zu identifizieren. Dank diesen Analysen war es möglich festzustellen, dass sechs Proben keine Bindemittel enthalten und dass die restlichen Gummen, Wachse, Harze, Öle oder Proteine in verschiedenen Mischungsverhältnissen enthalten. Wir haben unsere Untersuchungen fortgesetzt indem wir die genaue Natur der Bindemittel mittels der Gaschromatographie (GCMS) für die proteinhaltigen Bindemittel und mittels der direkte Temperaturlöste Massenspektroskopie für die anderen Bindemittel zu ermitteln versuchten.

Mittels der Kombination Gaschromatographie - Massenspektroskopie konnten wir bei fünf der neun untersuchten Proben die Anwesenheit von Proteinen nachweisen. Dank der direkte Temperaturlöste Massenspektroskopie war es uns möglich die Natur der vorliegenden Bindemittel zu bestimmen (Öl, Harz-Öl, Fett und anorganische Pigmente, Harze und Proteine sowie reines Harz).

Zusätzlich interessierten wir uns, in orientierender Weise, für die Natur der anwesenden Pigmente und haben diese mittels der Polarisationsmikroskopie zu bestimmen versucht. Diese Untersuchungen wurden vor allem von den Proben gemacht, die keine Bindemittel enthalten, um die durch die Infrarotspektroskopie erhaltenen Informationen zu ergänzen.

Dank dem Studium der Fachliteratur, der Untersuchung und Dokumentation der Objekte, sowie der Anwendung der Analysen gelang es uns am Ende der Arbeit die Bindemittel zu charakterisieren und deren Verwendung in der Polychromie besser zu verstehen.

**Abstract :**

During our vocational training we had noticed that most of the time the main part of organic substances present on ethnographical artefacts (patina, binding media, etc.) are insufficiently studied, not enough thoroughly researched and almost never analysed.

In fact, the conservator who wants to know the exact nature of a binding media either for making a accurate documentation of an artefact in order to choose the best treatment must content himself with hypothesis or approximations, although technically valuable analytical results can be obtained. We point out that for ethnographic material very few reference spectrums have been done till yet for ethnographical material and that in literature the emphasis is normally put on the study of easel painting and its painting materials.

We took this fact as a starting point and chose to realise the complete study (documentation and analysis) of the different kind of binding media present on the painted parts of a group of ethnological artefacts.

So, we started our work in the ethnographical museum of Geneva and defined significant criteria in order to select relevant artefacts. By doing this we wanted to limit the study to african woodcarvings coming from a delimited geographical area or a particular nation. The second important point was that the artefacts should not have been consolidated, in which case the final results would not be valid anymore.

For this report we chose to work on six painted artefacts coming from the Congo democratic Republic. First we undertook the examination and the documentation of the painted parts, secondly we collected meticulously twenty two samples from different areas of the selected artefacts. We were now able to perform the analytical work. This part of the total research has been supplemented by reading up the specialised publications concerning the technological process and materials usually used for making such artefacts.

After this first step, we put the emphasis on the analyses. This complex part of our work allowed us to familiarized us with all technical aspects of the work in the laboratory and to provide us valuable information.

We specify that before doing the analysis of the real samples we always started to work with references materials. Due to this, we were able to create our own reference database, which has been very useful for the interpretation of the final results on a comparative base.

We started the analyses by the Fourier transform infrared spectroscopy analysis. This method based on infrared absorption by the molecules indicates the kind of bonds present in them and enables us to determine the general family they belong to.

After that, we assume that six samples don't contain any binding media. The others seem to contain either proteins or resins, gums, waxes, oil.

We continued our work by learning to identify the exact composition of the binding medias by using mass spectroscopy gas chromatography (GCMS) for protein containing materials and direct resolve temperature mass spectroscopy for waxes, gums, resins or oil.

By GCMS, we could prove the presence of protein in six of the nine samples measured.

By DTMS we distinguished in the five samples we had measured either the presence of resin or oil.

We assume also that for one sample, a mixture form proteins and resin as been used.

We also studied briefly the composition of the pigments by polarised light microscopy (PLM). This analysis has first been done for samples without binding media. We were able to complete the information obtained by FT-IR.

At the end of our research (examination of artefacts, documentation, literature research, analysis, etc.) we are now able to understand better the use of binding media in such kind of painted artefacts.

## Introduction

*« Les liants présents dans les polychromies d'objets ethnographiques : leur documentation, étude et détermination analytique »*

Nous avons au cours de notre cursus d'étude réalisé que bon nombre de produits organiques utilisés comme liants (ou pigments) dans les polychromies extra-européennes est généralement connu par l'ethnologue, mais insuffisamment étudié ou analysé dans les recherches.

De ce fait, le conservateur-restaurateur qui souhaite connaître les matériaux constitutifs d'une polychromie (pour la documentation d'un objet, le choix d'un traitement, etc.) doit le plus souvent se contenter d'hypothèses ou d'approximations.

En effet, en ce qui concerne les objets ethnographiques, la plupart des liants ne peut pas directement être identifiée, faute de spectres de référence et de matériaux de comparaison. Les liants les plus connus et les mieux documentés dans les publications étant indéniablement ceux traditionnellement utilisés par les peintres (huile de lin, différents vernis (par exemple : dammar, mastic et gomme laque) etc.).

Nous souhaitons également mettre à profit l'opportunité de travailler pendant une année sur un sujet de recherche pour mieux nous familiariser avec les différentes techniques analytiques applicables en conservation-restauration.

Nous nous sommes donc naturellement orientés pour ce mémoire de fin d'études dans une recherche appliquée portant sur les liants présents dans les polychromies d'objets ethnographiques.

Nous souhaitons, en nous basant sur un corpus d'objets ethnographiques de référence réaliser l'étude des liants présents dans les couches picturales en nous basant sur l'observation et la documentation des artefacts, les recherches littéraires et la réalisation concrète des analyses appropriées. Ce dernier objectif nous permettra de mettre en pratique et d'approfondir les connaissances analytiques théoriques que nous avons pu acquérir au cours de nos études.

Il nous est rapidement apparu nécessaire de diviser clairement notre travail en deux parties. Dans un premier temps nous nous concentrerons sur l'objet (étude, documentation, etc.) et effectuerons les recherches nécessaires à la connaissance des matériaux utilisés (liants, pigments).

Une fois cette première partie achevée, nous nous concentrerons sur la réalisation du protocole analytique, la préparation des échantillons, leur analyse et l'interprétation des résultats obtenus.

La partie pratique de notre travail sera elle-même subdivisée en trois stages. Nous réaliserons l'étude des artefacts, la documentation et le prélèvement d'échantillons auprès du Musée d'Ethnographie de Genève (MEG), puis nous rendrons à Berne dans le laboratoire de recherche de la Haute Ecole des Arts de Berne (HKB) pour la réalisation d'une première série d'analyses. Enfin, nous continuerons la partie analytique pratique et affinerons les premiers résultats auprès du laboratoire de recherches de l'Institut suisse pour l'étude de l'art (SIK) à Zürich.

Le présent travail reprend la structure développée dans la méthodologie. Le lecteur trouvera ainsi deux grandes parties distinctes et cependant complémentaires, la première traitant de l'objet et la seconde présentant les analyses effectuées. L'étude de ces différents éléments va nous permettre de formuler une synthèse critique des différents éléments développés.

# **1 L'objet**

## **1.1 La collection africaine du Musée d'Ethnographie de Genève**

### **1.1.1 Quelques aspects généraux**

Le Musée d'Ethnographie de Genève (MEG) conserve environ huitante mille objets provenant des cinq continents. Cette collection est en importance, la deuxième de Suisse.

La collection africaine, un des six départements, compte à elle seule plus de dix-sept mille objets d'une très grande diversité (armes, ustensiles, outils, parures et habits, tableaux, peintures, vannerie, poterie et mobilier)<sup>1</sup>. Devant une telle abondance, nous avons été obligés de concentrer nos recherches sur une zone géographique délimitée et avons ainsi retenu pour notre étude des artefacts provenant de la République démocratique du Congo et n'ayant si possible pas transité par le marché de l'art.

## **1.2 L'importance du corpus de référence**

### **1.2.1 Les critères que nous avons retenus pour la sélection d'objets**

Afin de pouvoir mener à bien la sélection et le choix de nos objets, nous avons défini au préalable un certain nombre de critères. Comme nous allons effectuer un travail sur les liants, il est primordial que la polychromie des objets retenus n'ait pas fait l'objet de consolidation. En effet, si l'apport d'un liant a été effectué dans le cadre de travaux de conservation-restauration, les analyses que nous pourrions mener par la suite seraient faussées.

Dans le même but, nous avons également retenu comme critère la présence d'une fiche d'inventaire et de documentation sommaire des objets. En effet, il est important de pouvoir posséder les informations minimales sur leur passé pour émettre les réserves et doutes possibles quant à une consolidation notamment et de ce fait garder un regard critique lors de l'interprétation des analyses.

Enfin nous décidons de vérifier qu'il est possible de mener des recherches littéraires pour étudier et documenter ce type d'objets relativement complexe. Pour ce faire, nous avons besoin d'ouvrages fiables décrivant les artefacts, leur mode de production, leur technologie et utilisation. Nous devons également pouvoir nous baser sur des hypothèses et/ou des affirmations concernant les pigments, liants et autres charges magiques mise en œuvre dans les polychromies, patines et décorations de pièces.

Afin de mener une étude qui puisse aboutir à des résultats sensés, il est impératif de sélectionner des objets comparables. Il est ainsi nécessaire de réduire le champ d'étude à une population précise ou à une région géographique bien déterminée.

---

<sup>1</sup>MEG

### **1.2.2 Le nombre de pièces/L'importance du corpus pour la représentativité et l'objectivité du travail**

Nous avons concentré notre étude sur six objets. Bien que ce nombre soit relativement restreint, il nous semble impossible de mener à bien une étude complète de plus d'artefacts dans le temps imparti à la réalisation de ce travail. Il est important de souligner que ce nombre d'objets a été fixé en gardant en mémoire que le nombre d'analyses est lui-même limité (une vingtaine au maximum).

Par souci de représentativité des objets étudiés, nous devons sélectionner des artefacts pouvant être comparés, ayant des fonctions proches et/ou possédant une technologie similaire.

Bien que nous ayons veillé à rester le plus représentatif possible, il est nécessaire de souligner qu'un tel travail ne peut en aucun cas être assimilé à une étude complète des technologies picturales d'une région donnée. Par ces analyses, nous souhaitons uniquement approfondir les connaissances que nous avons pu acquérir sur ce type d'artefacts, les comparer aux descriptions littéraires ainsi qu'aux hypothèses que nous avons pu émettre au cours de la documentation.

### **1.2.3 Les pièces retenues - Pourquoi celles-là et pas d'autres ?**

Afin de sélectionner le plus judicieusement possible les artefacts nécessaires à notre travail, nous avons parcouru les collections et exposé les critères de sélection d'objets que nous avons retenu au Conservateur responsable de la collection. Nous avons ainsi d'entente déterminé qu'il serait judicieux d'arrêter notre choix sur une sélection d'objet provenant de la République démocratique du Congo.

Nous avons constitué ce corpus de référence, car :

- aucun objet n'a a priori été consolidé
- le musée possède les informations nécessaires à leur documentation
- il est possible de trouver de la littérature s'y rapportant
- les objets sont relativement anciens et sont le témoin de rituels actuellement disparu ou rare
- le corpus est délimité dans le temps et dans l'espace

Par souci de représentativité, nous nous sommes concentrés sur des objets montrant des similitudes.

Nous avons ainsi sélectionné deux masques, deux statuettes féminines ainsi qu'un fétiche et une statuette d'ancêtre.

Ces artefacts sont tous rehaussés des polychromies plus ou moins complexes, dont les couleurs dominantes sont le blanc, le rouge et le noir.

Nous pouvons ainsi dire que ces objets sont non seulement liés par leur provenance géographique, mais également par leur technologie et leur utilisation.

### 1.3 Description des objets retenus

#### 1.3.1 Description de chaque objet

a) Masque Bundu ETHAF 018740 [Fig.1]

(l 250 mm, L 335 mm, h 140 mm)

Masque Bundu représentant un visage dont la bouche grande ouverte, laisse apparaître la dentition . Les yeux en amande sont amplifiés par la présence de quatre lignes marquant les arcades sourcilières. Le pourtour du masque comporte des perforations régulières, laissant penser que ce masque devait comporter d'autres éléments qui auraient pu s'y accrocher.

Cet artefact qui a été taillé dans une essence de bois rougeâtre présente sur toute sa surface des petites stries qui sont les témoins du travail de creusage de la pièce de bois. Un mélange de pigment et de différentes substances d'aspect terreux comblent les rainures. La dentition est soulignée par l'application d'une polychromie. Cette dernière, qui présente un aspect grisâtre dans les zones non endommagées prends un aspect blanchâtre dans les zones écaillées.

b) Masque Lega ETHAF 032498 [Fig.2]

(L 145 mm, h 83 mm)

Petit masque, mesurant une quinzaine de centimètres de haut et protant une barbe confectionnée à l'aide de fibres naturelles faisant penser à du raphia. Ces fibres sont tissées sur un lien principal à l'aide de nœuds de macramé avant d'être liées au masque grâce à quatre perforations se situant dans le bas du visage (2 au niveau des mâchoires, 2 au niveau des pommettes du masque).

Le visage est sculpté dans un bois clair, léger, ne présentant pas d'aspérités. La partie supérieure du crâne est fortement lissée/patinée et ne présente pas de polychromie. En revanche, des arcades sourcilières au menton cet objet a reçu l'application d'une couche pigmentaire plus ou moins épaisse (il se peut également que l'application ait été menée en plusieurs étapes distinctes).

L'arrière de ce petit masque comporte une poignée destinée à la manipulation de l'objet. Une cordelette tressée y est nouée de manière à ce quelle puisse coulisser librement sur toute la longueur de la tige.

c) Statuette féminine Tsogho (?) ETHAF 031424 [Fig.3]

(h 470 mm)

Statuette en bois clair, représentant un personnage féminin se trouvant debout les genoux légèrement fléchis et les mains ramenées sur le ventre. Le corps de la statuette a été blanchi à l'exception de certaines zones qui ont été assombries (mains, pieds, sexe, détails du visage, coiffure, etc.).



FIG. 1 – Masque Bundu ETHAF 018740



FIG. 2 – Masque Lega ETHAF 032498



© Musée d'Ethnographie de Genève

FIG. 3 – Statuette féminine ETHAF 031424



© Musée d'Ethnographie de Genève

FIG. 4 – Statuette féminine ETHAF 031423



© Musée d'Ethnographie de Genève

FIG. 5 – Statue d'ancêtre ETHAF 04426



© Musée d'Ethnographie de Genève

FIG. 6 – Fétiche à clous ETHAF 021319

d) Statuette féminine Tsogho (?) ETHAF 031423 [Fig.4]

(h 470 mm)

Statuette en bois clair, représentant un personnage féminin se trouvant debout les genoux légèrement fléchis et les mains ramenées sur le ventre. Le corps de la statuette a été blanchi à l'exception des mains, des pieds, du sexe et de la coiffure qui ont été assombrés. Les détails du visage semblent avoir été pyrogravés.

e) Statue d'ancêtre ETHAF 04426 [Fig.5]

(660 mm)

Statuette sculptée dans un bois clair léger représentant un personnage assis en tailleur, les mains jointes. Il porte autour de la taille un morceau d'étoffe tricolore qui est grossièrement noué sur le bas ventre. Une couleur ocre est appliquée sur l'ensemble de l'artefact avec par endroits des rehauts de blanc (paupières, nombril). Les cheveux, les sourcils ainsi que le brassard sont de couleur noir foncé et plus brillants que le reste de la polychromie.

Les yeux de la statue sont réalisés à l'aide d'un morceau de verre qui est peint d'un badigeon blanc sur sa face interne. La pupille est confectionnée à l'aide d'un morceau de résine sombre permettant le maintien du morceau de verre.

Dans le pli de l'aîne, l'artefact présente une cavité circulaire d'un diamètre approximatif de 3 cm qui se prolonge à l'intérieur du tronc sur une dizaine de centimètres. Il s'agit vraisemblablement du cœur de l'arbre dans lequel la statuette fut sculptée.

f) Fétiche à clous ETHAF 021319 [Fig.6]

(h 750 mm ; l 350 mm)

Statue à clou « Konde » mesurant env. 75 cm de hauteur pour un diamètre maximal estimé à 35 cm. Ce fétiche est sculpté dans un bois clair qui a progressivement été patiné afin d'obtenir un aspect plus foncé (rouge-noirâtre), brillant sur certaines zones.

Le fétiche porte un grand pagne lui couvrant le sommet des cuisses et les genoux. Ce vêtement est constitué d'une multitude de matériaux enchevêtrés les uns avec les autres (fibres végétales, tissus, cordelettes, brins de laine, tissages, perles, graines, paquet de tabac, coquillage, plumes, divers éléments métalliques dont des clous, etc.) reposant sur une structure obtenue par un tissage de lianes. Le cou de la statue est masqué par une bande de peau semi-tannée enroulée à double tour avant d'être maintenue par une couture sommaire dans le dos. Le buste de la statuette est perforé par plus d'une centaine de clous et d'objets tranchants en alliage ferreux (lames de couteau, outils divers).

Des rehauts de polychromie (rouge, noir et blanc) ont été appliqués sur le visage et l'arrière de la tête, mais également sur le dos et le nombril (blanc uniquement).

### 1.3.2 Observation et diagnostic des objets (polychromie en particulier)

#### a) Masque Bundu ETHAF 018740 [Fig.1]

Comme nous l'avons mentionné dans la description précédente, la dentition de cet objet à été mise en valeur grâce à l'application d'un enduit blanc-jaunâtre tirant à certains endroits sur des tons grisâtres.

Cette couche polychrome homogène, présente des fissurations et des éclatements plus ou moins importants, avec par endroits une désolidarisation entre la couche polychrome et le substrat pouvant mener à la formation de décollements [Fig.7]. Ces dommages laissent apparaître une sous-couche blanchâtre qui contraste fortement avec la polychromie non endommagée [Fig.8].



FIG. 7 – Détail des soulèvements de polychromie



FIG. 8 – Zone d'éclatement de la polychromie

L'ensemble de la surface du masque semble avoir reçu l'application d'un pâte pigmentaire dont nous pouvons voir les traces dans les rainures laissées par l'outil du sculpteur lors du façonnage de l'artefact [Fig.9].



FIG. 9 – Détail du travail de la surface avec des irrégularités et un dépôt pigmentaire.



FIG. 10 – Détail de la couche polychrome

Cette observation nous laisse penser qu'une fois le masque sculpté, la surface de ce dernier à été colorée par l'application d'une pâte de pigment ou en frottant la surface à l'aide de matériaux tinctoriaux.

b) Masque Lega ETHAF 032498 [Fig.2]

Bien que la structure en bois soit en excellent état, ce petit masque présente une fragilité particulière des fibres constituant sa barbe. En effet, la moindre manipulation présente de forts risques d'abrasion des plus petits éléments.

Ce masque a reçu l'application d'une couche épaisse de matériau blanchâtre sur toute la face. Seule la partie supérieure du crâne et certains détails laissent apparaître le support de bois [Fig.10].

Nous remarquons que les rehauts de polychromie appliqués sur ce masque ont subi de nombreuses fissurations faisant parfois craindre une perte de matière par délitage.

c) Statuettes féminines Tsogho (?) ETHAF 031423 [Fig.3] et ETHAF 031424 [Fig.4].

La statuette féminine ETHAF 031424 ainsi que son pendentif ETHAF 031423 sont décorées de manière analogue. En effet, ces deux artefacts en bois clair présentent des rehauts de polychromie blanchâtre pouvant fluctuer en fonction de l'épaisseur de la couche pigmentaire appliquée. Il est nécessaire d'insister sur la forte pulvérulence du matériau et de ce fait sa dégradation lors des manipulations.

Nous avons pu constater que sur certaines zones plus propices à la manipulation et à l'abrasion, la polychromie est fortement endommagée, laissant apparaître l'âme de bois [Fig.11].



FIG. 11 – Détail - ETHAF 031424

Le noir, qui est utilisé pour souligner certains détails (traits du visage, chevelure, sexe, mains et pieds), ne présente pas les mêmes caractéristiques que l'enduit blanchâtre. La couleur sombre déposée à même la surface ne laisse pas de surépaisseur et son application a été menée de manière irrégulière.

Plusieurs hypothèses concernant la manière d'obtenir un tel résultat peuvent être envisagées :

- Nous pensons tout d'abord à l'application d'une préparation pigmentaire extrêmement liquide ou d'une décoction de plantes tinctoriales permettant de colorer les fibres de bois. Ceci semble être plausible, sans toutefois expliquer pourquoi la surface présente des zones lacunaires (dans les irrégularités et les creux notamment) [Fig.12].
- Nous constatons que les détails du visage pourraient être obtenus par une technique s'apparentant à la



FIG. 12 – Détail - ETHAF 031424



FIG. 13 – Détail - ETHAF 031423

pyrogravure en particulier les yeux et la dentition de l'artefact ETHAF 031423. Nous avons émis cette hypothèse, car les zones les plus profondes semblent avoir fait l'objet d'un brûlage [Fig.13].

- Nous ne pouvons pas exclure que toutes les zones foncées aient été assombries par l'utilisation de feu ou d'outil chauffés à blanc puis appliqués sur la surface.

d) Statue d'ancêtre ETHAF 04426 [Fig.5]

Cet artefact a été orné à l'aide d'application d'une couche picturale fortement pulvérulente de couleur ocre. Son épaisseur varie fortement suivant les zones et nous pouvons remarquer l'accumulation de pigments dans les creux et interstices (entre les doigts, sous le brassard, etc.) [Fig.14].



FIG. 14 – Détail avec accumulation pigmentaire.



FIG. 15 – Détail de l'application de blanc

Cette mise en teinte générale a été complétée à l'aide d'une préparation pigmentaire blanche, appliquée sous forme d'un ruban régulier partant du menton de la statue et atteignant le nombril [Fig.15]. Nous pouvons constater que cette bande irrégulière semble avoir été appliquée en une seule fois, avec une préparation peu liée. Il en résulte une couche picturale tout aussi pulvérulente que l'apprêt ocre. Une préparation similaire souligne l'intérieur des oreilles.



FIG. 16 – Détail de l'application de noir pour la chevelure



FIG. 17 – Détail de la polychromie au dos de la tête de la sculpture

Le blanc a aussi été utilisé en association avec d'autres matériaux pour réaliser les yeux de la statuette. Nous ne pourrions malheureusement pas mener d'analyse des matériaux utilisés pour la réalisation des yeux, car une plaque de verre originale recouvre les polychromies.

Le noir a également été abondamment employé pour souligner les détails du visage [Fig.16] et faire ressortir le brassard. Contrairement au blanc et à l'ocre, les surfaces noircies ne présentent pas de pulvéulence. Au contraire, elles paraissent satinées et contrastent fortement avec la matité de l'artefact dans son ensemble. De plus, leur épaisseur régulière, témoigne d'un procédé d'application a priori différent par rapport aux autres couleurs.

e) Fétiche à clous ETHAF 021319 [Fig.6]

Cet objet est de loin le plus complexe que nous ayons retenu pour ce travail. Ceci peut s'expliquer par la richesse de la polychromie et les différences que nous avons pu constater en fonction des zones étudiées. En effet, cet artefact a été décoré à l'aide de blanc, rouge et noir, dont l'aspect fluctue ; l'avant et le visage de la pièce sont généralement recouverts d'une application pigmentaire matte à tendance pulvérulente, l'arrière de la tête comporte des restes de polychromie brillante s'écaillant et se désolidarisant du support en bois alors que le sommet du crâne présente une sorte de patine sombre, se confondant parfois avec une préparation pigmentaire noire [Fig.17].

Il serait trop simpliste de diviser les techniques picturales en deux groupes fondamentaux : d'une part la zone du visage (pulvérulente) et d'autre part l'arrière de la tête et le sommet du crâne (polychromie plus liée, s'écaillant). En effet, l'application de pigment ne se limite pas uniquement sur la partie sommitale de la statue. Nous avons pu constater que l'ensemble des surfaces où le bois de la sculpture est visible a fait l'objet d'un traitement soigneux de mise en valeur (aspect satiné du bois) [Fig.18] et que sur le nombril, une accumulation de matériau granuleux brunâtre a été partiellement recouverte par l'application d'un badigeon blanc [Fig.19].



FIG. 18 – Détail montrant le travail de la surface.



FIG. 19 – Détail : nombril du fétiche.

## 1.4 Recherches littéraires sur les objets

« Le constat qui s'impose tout d'abord est l'extrême pauvreté des informations relatives à la statuaire, à sa fabrication, à la confection de la force dont on investit la figurine et à la technique de son utilisation<sup>2</sup>. »

### 1.4.1 Techniques de réalisation

En l'absence de littérature spécifique reprenant les techniques de façonnage caractéristiques propres aux peuples du Congo et devant l'impossibilité de décrire individuellement chaque étape de la production, nous nous sommes principalement basés sur les écrits de Louis Perrois pour documenter les techniques le plus vraisemblablement appliquées pour les objets que nous avons étudiés.

Tout commence par l'abattage de l'arbre par le sculpteur. Il a à disposition une large variété de bois mais, « *par expérience, l'artiste conscient de son degré d'habileté, se sait apte ou inapte à travailler telle ou telle essence*<sup>3</sup>. » En outre, le choix du bois dépend de l'objet à façonner : un bois tendre servira de préférence pour la confection de masques alors que les bois plus résistants, denses et ne se fendant pas au séchage sont généralement réservés à la sculpture de statues et d'objets usuels<sup>4</sup>.

« *Le sculpteur travaille toutes les parties à la fois, [...] il ôte de gros copeaux afin de dégager grossièrement les trois parties de la statue, tête, tronc et bras, jambes et socle. Alors seulement la sculpture proprement dite commence, à l'herminette cette fois. [...] Les détails apparaissent peu à peu, le sculpteur gardant en réserve les yeux, le nombril, le sexe*<sup>5</sup>. »

« *La fine sculpture des détails - yeux, oreilles, dents, mains, etc.- se fait au couteau court, recourbé à son extrémité en lame très tranchante*<sup>6</sup>. »

---

<sup>2</sup>Lehuard, 1996, p.IX

<sup>3</sup>Perrois, 1992, p.55

<sup>4</sup>Perrois, 1979, p.38

<sup>5</sup>Perrois, 1979, p.33

<sup>6</sup>Perrois, 1992, p.56

« Après le polissage, qui s'effectue avec les feuilles rugueuses d'un figuier sauvage, on procède à l'application des couleurs par couches successives : avec les doigts -ou un petit bâton écrasé à une extrémité (pour les parties étendues)- et avec des plumes de coq, ou de perroquet, pour les endroits délicats ou peu accessibles. Les couleurs (bleu, blancs, rouge, jaune, noir, gris) qui peuvent être combinées entre elles, proviennent de terres, cailloux pulvérisés, graines, charbons de bois et poudre de bois rouge, mélangées à de l'eau ou de l'huile de palme. La teinte noire, pour la coloration du raphia, est obtenue par macération des fibres dans la vase<sup>7</sup>. »

#### 1.4.2 Signification et utilisation

Nous traiterons dans ce paragraphe à la fois de la signification des objets et de leur utilisation en fournissant les informations que nous avons pu récolter aussi bien sur les fiches d'inventaire que lors de nos recherches bibliographiques.

##### a) Masque Bundu ETHAF 018740 [Fig.1]

Nous ne connaissons pas précisément le contexte d'utilisation de ce artefact ni sa signification. Il semblerait cependant qu'il ait été utilisé au cours du XIX<sup>ème</sup> siècle par la population Bundu lors de rituels ou de cérémonies religieuses<sup>8</sup>.

##### b) Masque Lega ETHAF 032498 [Fig.2]

Daniel P. Biebuyck<sup>9</sup> traite largement de l'utilisation de petit masque comme celui que nous avons étudié dans le chapitre consacré aux masquettes *lukwakongo lukungu* de son ouvrage sur la sculpture des Lega<sup>10</sup>. Il semblerait selon lui, que ce type d'objet « *« hérité » d'un parent proche ou lointain (par exemple un oncle maternel, plus rarement un neveu sorol), décédé ou vivant.[. . .]*<sup>11</sup>. » soit transmis à son nouveau propriétaire au cours d'une cérémonie dans laquelle tous les participants exhibent leur masquette. Biebuyck insiste sur le fait que cette utilisation des masques différencie les Lega des autres populations du Congo<sup>12</sup>.

« Les masquettes sont retirées du sac et leur visage est enduit d'une nouvelle couche d'argile blanche. Elles sont ensuite disposées en pile ou rangée, suspendues aux épaules, à une barrière ou à une hampe, gardées en mains (lors de la danse), tenues par leur barbe pour être tirées au sol ou balancées. Dans certains cas, des masquettes sont attachées au chapeau, la barbe de l'une d'elle couvrant partiellement le visage de l'initié. Dans d'autres cas assez rares, elles sont liées aux genoux ou accrochées au dos des danseurs, ou encore sur les côtés ou l'arrière de leur tête.<sup>13</sup>. »

---

<sup>7</sup>Sallée, 1975, p.87

<sup>8</sup>Informations provenant de la fiche d'inventaire

<sup>9</sup>Biebuyck, 1994

<sup>10</sup>Biebuyck, 1994, p.47-49

<sup>11</sup>Biebuyck, 1994, p.49

<sup>12</sup>Biebuyck, 1994, p.47

<sup>13</sup>Biebuyck, 1994, p.51

Notons enfin qu' « *en dehors du contexte initiatique il est absolument impossible d'attribuer une valeur particulière à telle ou telle masquette*<sup>14</sup>. »

c) Statuette féminine Tsogho (?) ETHAF 031424 [Fig.3] et ETHAF 031423 [Fig.4]

Nous traitons conjointement ces deux artefacts, qui peuvent vraisemblablement selon Pierre Sallée<sup>15</sup> être lié à l'art des masques blancs. « *On désigne sous ce nom des figures anthropomorphes peintes au kaolin, dont les variétés stylistiques doivent être considérées comme autant « d'avatars » d'une représentation commune interprétée par chaque tribu selon son génie propre. Le thème, une constante de l'art africain, puisqu'on le retrouve également chez les Guro et Bauté de Côte d'Ivoire et les Bayaka du Zaïre et d'Angola, en est celui de « la jeune fille morte », face blafarde et fantômatique d'un esprit ou d'un revenant, dont la froide beauté est parfois associée à celle de la lune*<sup>16</sup>. »

d) Statue d'ancêtre ETHAF 04426 [Fig.5]

Les statuettes d'ancêtres peuvent généralement être stylistiquement différenciées des fétiches par leur exécution plus soignée et un rendu des proportions du corps humain plus réaliste<sup>17</sup>. « *Toutes les particularités, surtout celles qui relèvent de l'ornementation du corps (tatouages, coiffure, bracelets, boucles d'oreilles, anneaux de cheville, etc.) sont rendues avec le plus grand soin. C'est ainsi qu'il s'agit [...] de représenter l'ancêtre de telle façon que le spectateur soit pénétré de l'importance, de la puissance, de la richesse, de la distinction et de la beauté du défunt. Aucun détail si minime soit-il n'est négligé*<sup>18</sup>. »

Au Congo, il est intéressant de souligner que presque toutes les populations pratiquent une forme de culte des ancêtres plus ou moins développé. De cette diversité des pratiques rituelles nous pouvons constater une utilisation fort variée des artefacts<sup>19</sup>. Dans certaines régions, la sculpture sert de monument funéraire et est déposée à l'intérieur des huttes à l'endroit même où est enterré le défunt. Bien que dans d'autres zones géographiques, de tels objets sont assimilés à des « portraits de famille » et sont conservés avec soin dans la hutte des ancêtres<sup>20</sup>.

e) Fétiche à clous ETHAF 021319 [Fig.6]

Ethymologiquement, le terme de fétiche désigne « *un objet fait par et pour l'homme*<sup>21</sup>. » Bien qu'il puisse être une sculpture zoomorphe ou anthropomorphe, il peut également s'agir d'un objet détourné de sa fonction première (calebasse, veilles potiches, bouteilles par exemple)<sup>22</sup>, pouvant contenir un certain nombre

---

<sup>14</sup>Biebuyck, 1994, p.51

<sup>15</sup>Sallée, 1975

<sup>16</sup>Sallée, 1975, p.85

<sup>17</sup>Olbrechts, 1959, p.44

<sup>18</sup>Olbrechts, 1959, p.45

<sup>19</sup>Olbrechts, 1959, p.107

<sup>20</sup>Olbrechts, 1959, p.106,108

<sup>21</sup>Olbrechts, 1959, p.44

<sup>22</sup>Op.Cit.

de substances diverses que le guérisseur y dépose au cours des cérémonies.

« Les fétiches, quelle que soit leur espèce, n'ont presque jamais l'aspect soigné et techniquement parfait que présente en règle générale les figures d'ancêtres. D'ordinaire, la tête du fétiche est exécutée avec soin, et témoigne d'un grand souci de réalisme. Le corps de la statue n'est souvent qu'ébauché, [...] il arrive fréquemment que les bras soient négligés, que le sexe ne soit même pas indiqué, que le torse et les jambes soient à peine équarris<sup>23</sup>. »

Confronté à la diversité et à la complexité des fétiches, nous avons poursuivi nos recherches en nous concentrant uniquement sur les fétiches anthropomorphes, plus particulièrement les fétiches à clous dit « Konde » ou « nkisi »<sup>24</sup>. La définition la plus pragmatique que nous ayons pu trouver d'un « nkisi » est : « un objet artificiel censément habité ou influencé par un esprit, en tout cas doué par lui d'un pouvoir surhumain<sup>25</sup>. »

J. Maes rapporte que les « konde » se situant dans une hutte spécifique proche de la hutte du féticheur appartiennent à la communauté et que chacun a le droit d'y recourir à la condition de faire don d'une offrande par l'intermédiaire du féticheur<sup>26</sup>.

« Les indigènes y ont recours lorsqu'ils se sentent ou se croient lésés dans leur personne, leur famille, leurs biens, ou leurs intérêts. En évoquant l'esprit, ils enfoncent dans la statuette un objet tranchant quelconque et expriment le voeu que celui qui fut la cause directe ou indirecte du tort qui leur fut fait, soit puni et frappé par [l'esprit du fétiche] et sa maladie<sup>27</sup>. »

## 1.5 Recherches littéraires sur la polychromie

### 1.5.1 Importance de la triade rouge-blanc-noir

Comme nous avons pu le remarquer, le blanc, le noir et le rouge sont des couleurs régulièrement utilisées sur le type d'artefacts que nous avons étudié. Sans trop nous attarder sur leur signification et utilisation complexe, nous retenons l'idée émise par Anita Jacobson-Widding<sup>28</sup> selon laquelle le rouge serait le symbole de l'imprévisible et de toutes ses manifestations, le blanc représenterait le bien et les actions justes et enfin le noir serait perçu comme le symbole d'intentions mauvaises et de troubles de l'ordre social. De plus, elle souligne que « *The colour triad is used in diagnosis, divination, ordeals, preparatory rituals and the portrait of distant ancestors. The common element of all these manifestations of the colour triad is their initiatory character*<sup>29</sup>. »

---

<sup>23</sup>Olbrechts, 1959, p.45

<sup>24</sup>Laman, 1936

<sup>25</sup>terme défini par Van Wing est rapporté par Falgayrettes-Leveau, 2000, p.195

<sup>26</sup>Maes, 1930, p.353

<sup>27</sup>Maes, 1930, p.324

<sup>28</sup>Jacobson-Widding, 1979

<sup>29</sup>Jacobson-Widding, 1979, p.299

L'utilisation principale de l'opposition des couleurs de cette triade semble être associée à des situations qui marquent le début d'une succession d'évènements futurs dont l'issue n'est pas connue<sup>30</sup>.

Il est nécessaire de souligner que « *Sur les couleurs fondamentales utilisées, les avis des spécialistes divergent : à la trilogie traditionnelle-le blanc, couleur de l'au-delà protecteur et bienfaiteur ; le rouge, pour le sang, la vitalité, la femme, le danger ; le noir, symbole de deuil, avec une probable influence chrétienne- s'ajoutent huit autres sous-types chromatiques et esthétiques possibles*<sup>31</sup>. »

## 1.5.2 Les différents liants utilisés dans ce type de polychromie

### 1.5.2.1 Les huiles

L'utilisation d'huile comme liant est très fréquemment citée quelles que soient les couleurs et pigments appliqués. De part les différentes lectures que nous avons menées, nous pouvons dire que généralement les huiles prioritairement utilisées sont des huiles non siccatives telles que l'huile de palme ou l'huile d'arachide. Nous soulignons cependant que bien souvent les auteurs parlent d'ajout d'huile dans la préparation pigmentaire, sans en préciser la nature exacte.

L'huile peut être utilisée comme liant et dans ce cas être directement mélangée aux pigments comme l'atteste les citations suivantes :

« La moitié de la figure et de la tête est teinte en rouge blanc, l'autre noircie au charbon de bois mélangé d'huile de palme<sup>32</sup>. »

« The face and the body are smeared with chalk and on the top of that lines a drawn with charcoal mix oil<sup>33</sup>. »

mais elle peut également être appliquée sans être mélangée au préalable<sup>34</sup> ou appliquée sur la sculpture ultérieurement lors de rituels par exemple.

« On les sort du panier [en faisant référence aux statuettes] et on les huile pour leur donner de la force au moment des danses dans lesquelles elles serviront<sup>35</sup>. »

### 1.5.2.2 Les résines

L'utilisation des résines comme liant de polychromie semble moins répandue que les huiles.

Au cours des recherches littéraires que nous avons menées, nous avons trouver la mention de trois résines principale : le copal, la résine d'oukoumé et une résine généralement désignée sous le terme vernaculaire de bulungu. Nous avons cherché à mieux connaître ces produits, c'est pourquoi nous nous sommes intéressés à leur nature et leur composition.

---

<sup>30</sup>Jacobson-Widding, 1979, p.280

<sup>31</sup>Falgayrettes-Leveau, 2000, p.266

<sup>32</sup>Maes, 1911a, p.184

<sup>33</sup>Mertens, 1942, p.13

<sup>34</sup>Maes, 1911a, p.182

<sup>35</sup>Delange-Fry, 1967a, p.172

Nous avons été rapidement confrontés à la difficulté de trouver des informations adéquates comme le souligne très justement Langenheim : « *The littérature on resins, although relatively abundant, is not very precise as far as exact use of terms is concerned. Confusion which, in a way, reflects the complexity of the world of resins*<sup>36</sup>. »

Nous avons alors contacté les différents jardins botaniques universitaires de Suisse, celui de Tervuren en Belgique (spécialisé dans la flore du Congo) ainsi que divers jardins botaniques africains<sup>37</sup>. Une fois de plus, malheureusement aucune précision utile n'a pu nous être fournie.

Comme nous en faisons mention en préambule de ce paragraphe, les résines sont prioritairement utilisées sous forme de « *peinture* » dans le processus de patination du bois, comme en ateste Louis Perrois<sup>38</sup>, ou comme consolidation générale<sup>39</sup>.

« La teinture des bois clairs se pratique généralement par l'imprégnation, à l'aide d'une décoction de racine de kondo ou d'écorce noire de mévina ; elle peut se faire également par l'application en surface d'une sorte de peinture obtenue à partir de la résine d'oukoumé ou de copal<sup>40</sup>. »

« La statuette blanchâtre ou jaunâtre, suivant le bois, peut être teintée à l'aide d'une décoction végétale à base de poudre d'ébène complétée par une sorte de vernis résineux (résine d'oukoumé ou de copal). On peut également enfouir l'objet brut dans la boue noirâtre d'un marécage pendant plusieurs semaines et l'enfumer ensuite avant de l'enduire de copal<sup>41</sup>. »

Une autre application des résines sert à la décoration des artefacts<sup>42</sup> et au maintien d'éléments appliqués sur la sculpture<sup>43</sup>. Nous avons pu également occasionnellement lire que la résine a pu par le passé servir directement au modelage de masques<sup>44</sup>

### 1.5.2.3 Les gommages et les protéines

Bien que nous n'ayons pas trouvé de sources littéraires confirmant l'utilisation de gommages et de protéines comme liant dans les polychromies dont notre travail fait l'objet, nous ne pouvons pas écarter cette éventualité. En effet, nous savons qu'un pigment blanc très fréquemment utilisé dans la région que nous étudions est le kaolin<sup>45</sup> et qu'il est généralement lié à l'aide de caséine ou de gomme arabique<sup>46</sup>, qui est une substance mucilagineuse extraite de l'acacia.

---

<sup>36</sup>Langenheim, 2003, p.23

<sup>37</sup>Jardin botanique du Kisante (Inkisi, Bas-Kongo);Jardin botanique de Limbe (Cameroon) African Botanical Gardens Network

<sup>38</sup>Perrois, 1992

<sup>39</sup>Maes, 1911b, p.18

<sup>40</sup>Perrois, 1992, p.57

<sup>41</sup>Perrois, 1977, p.84

<sup>42</sup>Maes, 1930, p.348

<sup>43</sup>Maes, 1911a, p.182 ;Biebuyck, 1994, p.57 ;Delange-Fry, 1967c, p.135

<sup>44</sup>Delange-Fry, 1967b, p.160

<sup>45</sup>Perrois, 1979, p.33

<sup>46</sup>Varichon, 2000, p.41

Nous pouvons souligner que lors des cérémonies, différentes substances ont pu être ajoutées sur les sculptures dont de l'huile de palme, différentes poudres végétales, du sang d'animaux sacrifiés<sup>47</sup> ou du vin de palme<sup>48</sup> produit à l'aide de la sève d'un palmier tropical.

### 1.5.3 Aperçu général des pigments fréquemment utilisés

Il est nécessaire avant toute chose de noter que la majorité des auteurs<sup>49</sup> insiste sur l'utilisation par les populations indigènes de tukula parfois aussi nommé ngula ou n'gula<sup>50</sup>. Il s'agit en fait d'un pigment végétal tiré du padouk d'Afrique (*Pterocarpus soyauxii* aussi nommé bois corail)<sup>51</sup> pouvant aussi bien servir de décoration corporelle lors de cérémonies festives que de pigment destiné à être appliqué sur des artefacts<sup>52</sup>.

La préparation du pigment est relativement simple : « *two blocks of the wood are moistened with water and rubbed together, and the crimson paste which results from the friction is formed into cakes and allowed to harden. Before this hardening process is complete these cakes are often moulded and carved in ornamental shapes, but this custom seems on the decline, and the more modern specimens are not so carefully prepared and ornamented as those of former days. For the use, the requisite amount of crimson powder is scraped from the block, and mixed with water or palm oil to form a paste, which is then rubbed on the surface which is desired to decorate*<sup>53</sup>. »

Frans Olbrecht précise que les objets non taillés dans du bois peuvent être fabriqués à l'aide d'une « *matière très maléable, sorte de pâte épaisse, formée d'un mélange d'huile et de poudre qu'on obtient pas raclage du bois de l'arbre ngula ou tukula. Cette pâte séchée et durcie se travaille évidemment bien plus facilement que le bois et se laisse aisément modeler.*<sup>54</sup>. »

Ce pigment végétal est complété par une large gamme de terres rouges et d'oxydes de fer, comme le souligne Portell<sup>55</sup>.

« In Africa, both hard and soft clay (ochre) version of natural red earth deposits were used for making red pigment. Because the red ochre is more easily worked into paint consistency than hard iron rich rocks, it is likely that ochres were used whenever available<sup>56</sup>. »

---

<sup>47</sup>Perrois, 1977, p.75

<sup>48</sup>Lehuard, 1977, p.85

<sup>49</sup>Joyce, 1910, p.81 : « *The Bushongo, like many other tribes of the south-western Belgian Congo, have a great predilection for the rich crimson pigment obtained from the wood known to them as tukula* »

<sup>50</sup>Volavkova, 1971, p.58

<sup>51</sup>Cardon, 2003, p.226

<sup>52</sup>Joyce, 1910, p.81

<sup>53</sup>Joyce, 1910, p.82

<sup>54</sup>Olbrechts, 1959, p.126

<sup>55</sup>Portell, 1986

<sup>56</sup>Portell, 1986, p.121

Les blancs sont très souvent obtenus grâce au kaolin<sup>57</sup> ou diverses argiles<sup>58</sup> et terres blanches<sup>59</sup>.

Les tons noirs quant à eux semblent provenir autant bien de bois sombres<sup>60</sup> (poudre d'ébène) que de charbons de bois<sup>61</sup>. Louis Perrois fait également à plusieurs fois mention de l'obtention de décors noircis à l'aide d'un fer préalablement mis à rougir dans le feu<sup>62</sup>. Il souligne cependant que « *le noircissement par brûlage n'était pas pratiqué autrefois; aujourd'hui c'est un procédé rapide utilisé dans la sculpture des masques*<sup>63</sup>. »

En récapitulation de ce chapitre nous pouvons retenir que « *Le blanc est obtenu avec de l'argile blanche, le kaolin, qu'on trouve très communément; l'ocre avec de l'argile ordinaire, le noir avec du charbon de bois ou des arachides brûlées; le rouge avec de la poudre de padouk ou de petites graines végétales. Après l'arrivée des européens, on a employé d'autres couleurs, telles que le bleu ou le vert, rarement le jaune. Mais ce ne sont pas des couleurs traditionnelles*<sup>64</sup>. »

## **1.6 Synthèse des différents éléments que nous connaissons à ce stade des recherches et constats de base pour orienter nos choix d'analyses**

A ce stade de l'étude, il convient d'émettre un certain nombre d'hypothèses de travail quant aux matériaux probablement présents dans les échantillons de polychromie prélevés au MEG.

Comme nous l'avons étudié précédemment (chapitre 1.5.2), les liants les plus significatifs sont les huiles non siccatives et les résines. Il convient également de garder en mémoire que les protéines (sang et caséine en particulier) peuvent avoir été appliquées sur les objets et dans une moindre mesure utilisés comme liant.

Il est nécessaire de souligner que lors d'analyses, il ne sera pas aisé de mettre en évidence un liant particulier de manière certaine, car nous supposons que des mixtures complexes (multiples liants, mélanges pigmentaires, etc.) aient pu être élaborées et utilisées. Nous devons procéder par corrélation des différents résultats obtenus afin de mieux cerner les matériaux utilisés. De plus, certaines résines présentées dans les recherches littéraires sont inconnues en Occident et nous n'avons pas pu nous procurer d'échantillons de tels produits.

---

<sup>57</sup>Delange-Fry, 1967c, p.131

<sup>58</sup>Delange-Fry, 1967c, p.136

<sup>59</sup>Maes, 1930, p.349

<sup>60</sup>Perrois, 1977, p.83

<sup>61</sup>Perrois, 1979, p.33

<sup>62</sup>Perrois, 1997, p.38

<sup>63</sup>Perrois, 1979, p.57

<sup>64</sup>Perrois, 1979, p.33

## **2 Les analyses**

### **2.1 Le but des démarches analytiques**

#### **2.1.1 Que recherche-t-on ?**

Les analyses que nous souhaitons mener vont nous permettre de nous familiariser avec les techniques à notre disposition et de fournir des indications sur les différents échantillons. En effet, un des buts principaux des démarches analytiques que nous allons entreprendre est de déterminer quels sont les liants présents dans les différents échantillons de polychromie que nous avons prélevés grâce à la compréhension et la mise en œuvre de techniques analytiques appropriées.

Il est également nécessaire de préciser que nous souhaitons orienter notre travail en fonction des questions pouvant s'avérer précieuses en conservation-restauration. C'est pourquoi nous définissons les axes premiers des recherches comme étant :

- L'apprentissage des techniques analytiques, de leur mise en œuvre et de leur application
- Le développement d'un protocole analytique adapté à la problématique que nous traitons
- La réalisation pratique de l'analyse
- l'étude et pour autant que cela soit possible la détermination du ou des liant(s) présent(s) dans les échantillons

Nous soulignons également que nous envisageons si nécessaire de compléter sommairement les informations sur les échantillons à l'aide d'une brève étude sur les pigments.

#### **2.1.2 Jusqu'à quel stade pousse-t-on les investigations ?**

Nous souhaitons pousser les investigations pour obtenir des informations utiles sur les différents composants tout en étant conscients qu'une démultiplication des techniques n'est pas souhaitable. En effet, il nous semble plus intéressant de développer deux ou trois techniques analytiques que nous avons étudiées et dont nous pouvons saisir le fonctionnement plutôt que de démultiplier les analyses sans la compréhension nécessaire à leur bonne interprétation. Nous privilégions ainsi des résultats en moins grand nombre, mais fournissant des informations potentiellement plus pertinentes.

A ce stade du travail, nous percevons comme principales limites la complexité de la mise en œuvre analytique, notre inexpérience pratique en la matière, ainsi qu'une période restreinte pour la réalisation pratique des analyses.

## 2.2 Les échantillons

### 2.2.1 Le choix des échantillons/des endroits de prélèvement

Nous avons eu la possibilité de prélever une vingtaine d'échantillons. Suite à réflexion et discussion avec nos différents responsables de stage, nous avons choisi de nous limiter à ce nombre, car il était inenvisageable de mener plus d'analyses. Ceci est dû d'une part au temps imparti à la réalisation des analyses (12 semaines au total) et d'autre part à la complexité supposée des matériaux examinés.

Suite à la documentation des objets, il nous est apparu primordial de prélever au minimum un échantillon par couleur présente et par artefact. Sur les objets dont la polychromie est moins complexe et uniquement si nous avons pu constater une grande homogénéité dans l'application de la décoration picturale, nous n'avons pas jugé utile de démultiplier les échantillons. Ainsi nous avons prélevé entre un et dix échantillons par sculpture.

Ainsi, le choix des échantillons a été majoritairement dicté par la complexité de la polychromie des artefacts. Quand à la détermination des emplacements de prélèvement, nous avons dans la mesure du possible déterminé des zones peu visibles et/ou présentant un écaillage. Il a été ainsi possible, en adoptant une technique adéquate, de réaliser la prise d'échantillons sans que cela n'ait d'impact visuel sur l'œuvre.

Nous présentons en annexe la liste précise des divers échantillons prélevés, leur emplacement exact ainsi que la documentation photographique s'y rapportant. Nous précisons toutefois ci-dessous sommairement la référence de l'artefact, le nombre d'échantillons prélevés et leur numérotation [Tab.1].

Identification de l'artefact	Echantillons correspondants
ETHAF 018740 Masque Bundu	Echantillon 1 ; Echantillon 2
ETHAF 032498 Masque Lega	Echantillon 3
ETHAF 031424 Statuette féminine Tsogho (?)	Echantillon 4 ; Echantillon 5
ETHAF 031423 Statuette féminine Tsogho (?)	Echantillon 6 ; Echantillon 7 ; Echantillon 8
ETHAF 044426 Statuette d'ancêtre de style Yombe	Echantillon 9 ; Echantillon 10 ; Echantillon 11 ; Echantillon 12
ETHAF 021319 Statuette à clou Konde	Echantillon 13 ; Echantillon 14 ; Echantillon 15 ; Echantillon 16 ; Echantillon 17 ; Echantillon 18 ; Echantillon 19 ; Echantillon 20 ; Echantillon 21 ; Echantillon 22

TAB. 1 – Tableau récapitulatif des prélèvements effectués

### 2.2.2 La technique de prélèvement retenue

Suite à différentes lectures et aux précieux conseils que nous avons pu recevoir de la part de Mesdames Karin Wyss et Caroline Forster, nous avons décidé d'entente avec les différents partenaires de ce projet de prélever les échantillons à l'aide d'une aiguille et de les déposer entre deux lames microscopique en verre.

Cette technique de prélèvement largement répandue et quotidiennement appliquée dans de nombreux laboratoires, va nous permettre de prélever, de transporter et de conserver les échantillons de manière optimale en attendant leur analyse.

Pour ce faire, nous avons suivi le mode opératoire proposé par Mac Crone<sup>65</sup> et l'avons légèrement adapté à nos besoins (utilisation de la lame de scalpel). Avant de prélever les échantillons, nous avons préparé les lames microscopiques en les débarrassant de toute impureté grâce à l'élimination par grattage à l'aide d'une lame de cutter de la surface de verre. Ce premier dégrossissage a été poursuivi par un nettoyage méticuleux à l'aide de méthanol. Nous pouvons de ce fait garantir que les lames que nous allons utiliser n'ont plus sur leur surface de particules pouvant contaminer les échantillons et fausser les analyses.

Suite à cette première étape, nous prélevons grâce à une loupe microscopique pour chaque échantillon quelques microgrammes de polychromie à l'aide d'une fine aiguille. Lorsque cela est impossible en raison de la pulvéulence des matériaux, nous privilégions la pointe d'une fine lame de scalpel triangulaire.

Le micro échantillon obtenu est déposé délicatement au milieu d'une lame de verre préalablement marquée en son centre d'un cercle. Une seconde lame microscopique est déposée sur la surface afin d'emprisonner l'échantillon entre les deux plaquettes. Le tout est maintenu par une mince bande de ruban adhésif à chaque extrémité<sup>66</sup>.

Cette étape de préparation et de prélèvement des échantillons est toujours réalisée les mains gantées afin d'éviter la contamination des échantillons ou de la surface des lames par le dépôt d'acides gras lors des diverses manipulations. La quantité de matière prélevée par échantillon est de l'ordre de 50 microgrammes.

Pour plus de sécurité et en accord avec le responsable des objets, nous avons décidé de prélever à double les échantillons. Ce choix a été réfléchi et proposé, car il permet de mener plusieurs types d'analyse sur un double échantillon provenant exactement du même endroit. En effet, sans cela, en cas d'accident ou d'analyse nécessitant plus de matériel, il aurait été nécessaire de prélever un nouvel échantillon sans pour autant pouvoir garantir qu'il soit pris exactement au même endroit de la sculpture et ce malgré un travail de documentation des prélèvements très poussé.

---

<sup>65</sup>MacCrone, 1982, p.14

<sup>66</sup>Wulfert, 1999, p.172

### 2.3 L'importance de l'utilisation d'échantillons de référence

Afin de pouvoir mener une recherche sur les liants potentiellement présents dans les échantillons, il nous semble important de créer une base de références récapitulant les différentes caractéristiques des matériaux picturaux que nous pensons trouver dans les échantillons de polychromie.

Ce travail nécessaire constitue une étape importante de la recherche et de l'identification. En effet, un grand nombre de substances présentes dans les collections ethnographiques extra européennes n'on pas pour l'heure fait l'objet d'études approfondies ; les techniques analytiques étant prioritairement utilisées pour l'analyse de tableaux ou d'œuvres d'art européennes.

Il est également important de souligner que la littérature spécialisée présente prioritairement les liants communément employés en Europe, au détriment des huiles, cires, résines ou gommes moins connues. Au cours de ce travail, nous avons pris conscience de la difficulté d'obtenir des informations même sommaires sur ce type de substances. En effet, bien que nous ayons joint les différents jardins botaniques de suisse, ainsi que celui de Belgique et d'Afrique Centrale, aucun n'a pu répondre clairement à nos questions.

Suite à ces constats et démarches préalables, nous réaffirmons qu'il est impératif de connaître analytiquement les liants potentiellement utilisés ainsi qu'un certain nombre pigments afin d'interpréter correctement les résultats ultérieurs.

Suite aux recherches présentées dans la première partie de ce travail, nous avons pu sélectionner le plus judicieusement possible :

- Trois huiles non siccatives : l'huile de palme et l'huile de ricin dont l'utilisation par les populations locales est largement attestée. Nous avons également analysé un échantillon d'huile d'arachide, car bien que les sources littéraires ne s'accordent pas toutes sur son utilisation, certains auteurs en font mention dont Louis Perrois<sup>67</sup>.
- De la résine de Copal du Congo. Cette résine a été mentionnée à de nombreuses reprises tout comme la résine de Bulungu et d'Oukoumé. Nous n'avons cependant pas pu analyser ces dernières, car il nous a été impossible de nous en procurer malgré les demandes que nous avons faites aux différents jardins botaniques spécialisés.
- De la caséine ainsi que du beurre.
- Du sang.

Nous avons complété les références par certains pigments qui semblent a priori être contenus dans les échantillons qui nous intéressent dans le cadre de ce travail. Nous avons ainsi retenu des oxydes de fer rouge et noir, de l'ocre mais également des pigments végétaux tels que les extraits de bois rouge, de l'ébène et un échantillon de charbon de bois.

---

<sup>67</sup>Perrois, 1979

## 2.4 La méthodologie retenue, la logique et la cohérence des démarches analytiques

Fort de ces connaissances acquises lors des recherches et de la phase de documentation, nous avons pu commencer la partie analytique de notre travail. Cette dernière se déroule en deux étapes contiguës.

1. Dans un premier temps, nous avons décidé de mener des analyses infrarouge à transformée de Fourier. Ces dernières nous permettent d'obtenir des renseignements d'ordre général sur les matériaux organiques et inorganiques présents dans les échantillons. De part leur mise en œuvre relativement simple, ces analyses nous permettent également de nous familiariser avec le domaine analytique que nous ne connaissons guère.
2. Nous poursuivons les investigations à l'aide de la spectrométrie de masse, que ce soit par résolution thermique directe ou après une longue préparation chromatographique.

Grâce à cette subdivision du travail analytique en deux temps distincts, il nous a été possible suite aux analyses infrarouge de poser un regard critique sur les résultats et d'émettre les premières hypothèses quand à la nature des liants. De ce fait, nous avons pu subdiviser nos échantillons en groupes possédant des caractéristiques similaires, ce qui a eu l'avantage de pouvoir adapter au mieux le protocole analytique pour la suite du travail et a permis d'éviter un dédoublement inutile des analyses. Nous avons également pu déceler les échantillons ne présentant a priori pas de liant et envisager pour ces derniers une analyse des pigments utilisés.

## 2.5 Les analyses Infra-rouges à transformée de Fourier

### 2.5.1 Brève introduction théorique

#### 2.5.1.1 Principe de base

En introduction de ce chapitre, nous jugeons nécessaire de définir la notion de spectroscopie. Pour ce faire, nous citons Michèle Derrick, Dusan Stulik et James Landry qui proposent en ces termes la définition la plus simple communément admise « *spectroscopy is defined as the interaction of light with matter* <sup>68</sup>. »

Afin de saisir parfaitement la définition ci-dessus, il convient de se souvenir que la lumière est un phénomène ondulatoire caractérisé par une vitesse de propagation ( $c$ ), une fréquence ( $\nu$ ) et une longueur d'onde ( $\lambda$ ), dont les facteurs sont liés par la relation :

$$c = \lambda \cdot \nu$$

Dans cette équation<sup>69</sup>, la vitesse de propagation est constante. Ceci implique que la fréquence, et par corrélation la longueur d'onde, peuvent fortement fluctuer. De ces variations résulte une échelle des fréquences [Fig.20] sur laquelle nous pouvons constater que la lumière visible ne représente qu'une infime partie des radiations électromagnétiques.

---

<sup>68</sup>Derrick *et al.*, 1999, p.4

<sup>69</sup>Arnaud, 2004, p.52

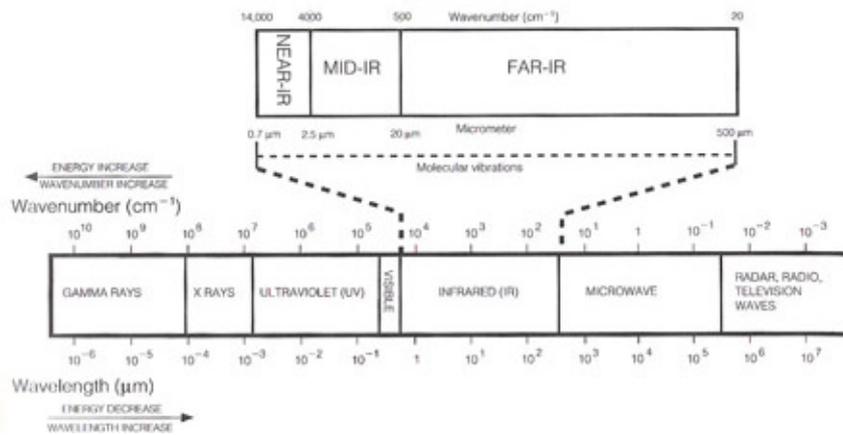


FIG. 20 – Spectre électromagnétique

Maintenant que nous avons brièvement redéfini la lumière, il convient de préciser quelle est la nature de l'interaction entre la matière et la lumière.

Il est important de noter que quelle que soit la forme que revêtent les échanges d'énergie (émission ou absorption<sup>70</sup>), ils peuvent être caractérisés par l'énergie de la radiation et son effet sur la matière<sup>71</sup>.

Dans le cas de radiations infrarouges, suffisamment d'énergie est fournie pour produire des mouvements au sein des molécules<sup>72</sup>.

« *Vibrational transitions produce the primary IR absorption bands. A fundamental transition occurs when the absorbed photon increases the energy level from the ground state ( $E_0$ ) to the first excited state ( $E_1$ ). An overtone occurs when the transition covers two transition levels. The very small energy difference between rotational levels results in very sharp, closely spaced rotational bands in a spectrum*<sup>73</sup>. »

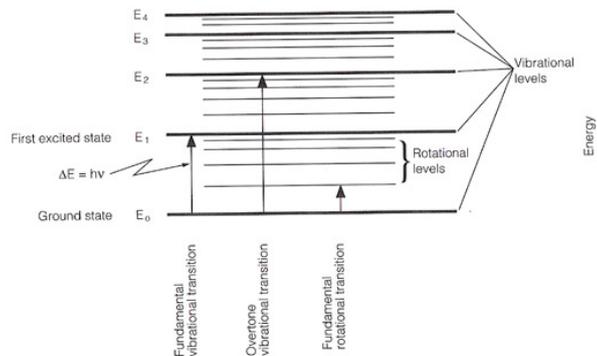


FIG. 21 – Schéma des différentes transitions électroniques possibles au sein d'une molécule

<sup>70</sup>Arnaud, 2004, p.54

<sup>71</sup>Derrick et al., 1999, p.14

<sup>72</sup>Derrick et al., 1999, p.9

<sup>73</sup>Op.Cit.

Nous soulignons que ces mouvements peuvent être de trois ordres : vibrationnels, rotationnels ou translationnels [Fig.21] en fonction de l'énergie absorbée. De ces variations visibles dans le spectre final, les spécialistes peuvent obtenir des informations sur la constitution de la matière grâce à une meilleure compréhension des liaisons et groupes fonctionnels présents.

Nous précisons aussi que la « *radiation de la lumière inférieure à celle de la lumière rouge*<sup>74</sup> » ou plus simplement infrarouge est caractérisée par une subdivision en trois domaines, ayant chacun leurs caractéristiques et leur utilité particulière <sup>75</sup> :

- Le proche infrarouge :  $14000$  à  $400\text{ cm}^{-1}$  : « *the ir region from 14 000 to 4000 spectra generated in the near-ir region consist entirely of overtones, combinations, and combinations of overtones of fundamental vibration modes from the mid-ir region.* »
- l'infrarouge moyen :  $4000$  à  $500\text{ cm}^{-1}$  : « *the region in which most fundamental vibrations for organic molecules occur.* »
- le proche lointain :  $500$  à  $20\text{ cm}^{-1}$  : « *The region of the electromagnetic spectrum ( $550\text{-}20\text{ cm}^{-1}$ ;  $20\text{-}500\text{ micron}$ ) that falls between the mid-ir and the microwave region. The far-ir region is well suited to the study of organometallic or inorganic compounds and is useful in the identification and differentiation of many minerals and colorants.* »

Basiquement nous pouvons synthétiser le principe de la spectroscopie infrarouge comme étant le balayage d'un échantillon par de la lumière infrarouge dont l'énergie est constamment modifiée.

Pour réaliser ce type d'analyse, il est nécessaire de posséder au minimum un spectromètre infrarouge mais actuellement la majorité des laboratoires sont équipés de microspectrophotomètres également nommés spectromètres interféromètres<sup>76</sup> ou parfois spectromètres à transformée de Fourier. Ce dernier doit ce nom au fait qu'au cours de l'analyse, les données collectées par le détecteur ne sont pas un spectre, mais un interférogramme résultant de l'addition de toutes les vagues sinusoïdales à l'exception des celles spécifiquement absorbées par l'échantillon. La transformation de ces résultats en un spectre de longueur d'onde est une étape réalisée par ordinateur grâce à l'application d'une opération mathématique complexe nommée transformation de Fourier<sup>77</sup>.

Le déroulement de l'analyse est relativement simple et rapide. Après avoir placé un petit échantillon dans l'appareil possédant une source de lumière infrarouge, l'analyste lance le programme informatique nécessaire au bon déroulement des étapes analytiques. « *Le spectrophotomètre mesure automatiquement, dans une domaine de fréquences donné, l'énergie lumineuse arrivant sur l'échantillon et enregistre sur un graphique le pourcentage de cette énergie qui est transmis. Toute radiation absorbée par la molécule apparaît comme une bande dans le spectre*<sup>78</sup>. »

---

<sup>74</sup>Arnaud, 2004, p.184

<sup>75</sup>Derrick *et al.*, 1999, p.201-203

<sup>76</sup>Ferratti, 1993, p.34

<sup>77</sup>Ferratti, 1993, p.35

<sup>78</sup>Hart et Corina, 2002, p.518-519

### 2.5.1.2 Que permet cette analyse ?

Grâce aux spectres infrarouges, il est possible « *par l'examen du domaine des groupes fonctionnels, de dire quels types de liaisons sont présents dans une molécule et, par l'examen du domaine des empreintes digitales, dire si deux substances sont identiques ou différentes*<sup>79</sup>. »

Comme le souligne Mills and White<sup>80</sup>, le plus grand avantage de cette technique est de fournir des informations sur les groupes fonctionnels présents permettant ainsi de déterminer un composé inconnu ou non formellement identifié.

En conservation-restauration, une telle méthode analytique est intéressante car elle permet de déterminer les grandes familles de composés d'un échantillon, même si la spectroscopie infrarouge peut se révéler moins performante en présence de mélanges complexes.

« Despite the limitation, infrared spectra of some classes of museum material are useful for analysis. Stable materials such as beeswax, for example, give a characteristic spectrum even then thousands of years old. But conventional infrared is probably at its most useful in identifying synthetic materials, such as those used in conservation, for these generally have a characteristic spectra which often permit identification without further tests<sup>81</sup>. »

### 2.5.1.3 Sous quelle forme obtient-on les résultats ?

Les résultats sont obtenus sous forme d'un spectre [Fig.22], dans lequel l'axe des abscisses représente en pourcentage de transmittance (%T) la quantité d'infrarouge perçu par le détecteur et ce en fonction de la fréquence en  $\text{cm}^{-1}$  (ordonnées).

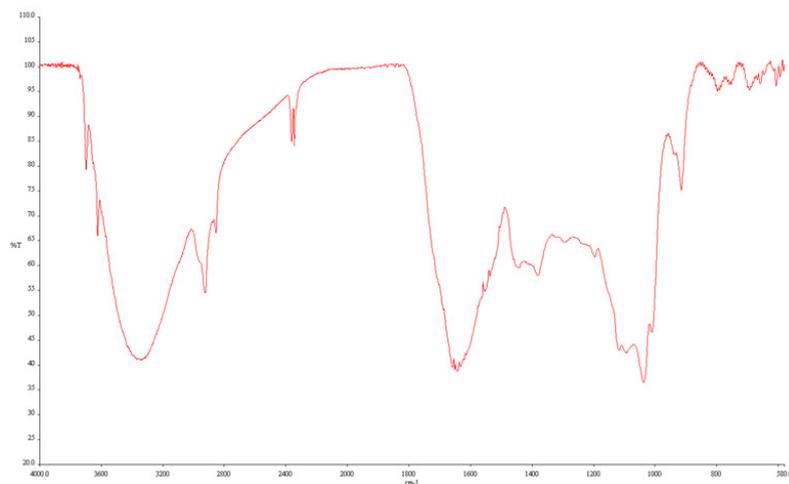


FIG. 22 – Représentation d'un spectre FTIR

---

<sup>79</sup>Hart et Corina, 2002, p.521

<sup>80</sup>Mills et White, 1996, p.20

<sup>81</sup>Mills et White, 1996, p.21

L'information enregistrée par le détecteur indique l'importance de l'interaction entre les radiations électromagnétiques infrarouges et l'échantillon à analyser comme si cela était proportionnel à l'intensité des radiations IR qui atteignent le détecteur après être passées au travers de l'échantillon<sup>82</sup>.

## 2.5.2 Travail analytique pratique

### 2.5.2.1 Préparation de l'échantillon pour l'analyse

Afin de réaliser cette analyse, il est nécessaire au préalable de préparer l'échantillon. Suivant le type d'appareil utilisé et les caractéristiques des échantillons, diverses méthodes peuvent être envisagées : broyage dans des pellets de bromure de potassium, maintien entre des cellules de compression ou amincissement sur une plaque de diamant notamment.

Pour ce travail, nous avons eu recours à l'utilisation d'une petite plaquette circulaire en diamant d'environ un centimètre de diamètre sur laquelle nous avons dû compresser quelques microgrammes d'échantillon afin d'obtenir une fine pellicule la plus régulière possible. Pour les liquides, une fine pellicule a été obtenue par l'application d'une goutte d'échantillon sur la surface.

Le support sur lequel a été déposé l'échantillon est alors placé sur une lame métallique percée en son centre et destinée à recevoir la pastille diamantée. L'ensemble est glissé dans le spectrophotomètre afin de réaliser l'analyse à proprement parler.

Nous devons préciser que tous les éléments et instruments pouvant entrer en contact avec les échantillons sont préalablement entièrement nettoyés à l'alcool ou à l'acétone afin d'éviter toute trace de contamination.

### 2.5.2.2 Description pratique de l'analyse

Avant toute chose, il est impératif de refroidir le détecteur à l'aide d'azote liquide versé dans le compartiment de l'appareil prévu à cet effet et d'attendre au minimum une dizaine de minutes. Une fois l'instrument prêt, il convient de vérifier les paramètres d'analyse et de le laisser se réinitialiser automatiquement. Ce n'est qu'au bout de cette procédure qu'il est possible de commencer les analyses.

Nous avons déterminé qu'il était judicieux d'analyser les échantillons dans le domaine de l'infrarouge moyen (soit de  $4000\text{ cm}^{-1}$  à  $580\text{ cm}^{-1}$ ) car il correspond au domaine dans lequel la plupart des vibrations se produit pour les composés organiques.

Afin de réaliser une analyse, il faut après avoir préparé l'échantillon, le déposer minutieusement avec la lame métallique sur la table du microscope. Il convient alors de rechercher à l'aide du microscope intégré au spectrophotomètre la zone d'échantillon la plus propice, c'est-à-dire une partie homogène, de faible épaisseur ayant dans sa proximité immédiate une zone où la surface de diamant est exempte de polychromie. Une fois l'em-

---

<sup>82</sup>Derrick *et al.*, 1999, p.12

placement déterminé, nous plaçons la pastille de réduction et ajustons l'emplacement de l'échantillon afin de ne voir que la partie diamantée. Après avoir fait pivoter le miroir interne de l'appareil (position IR), nous pouvons lancer le scan dit de *background* (bruit de fond). Cette étape permet de digitaliser les différents éléments pouvant parasiter l'analyse afin de les soustraire du spectre final. Une fois ce spectre obtenu, nous pivotons le miroir à nouveau afin d'ajuster l'emplacement à l'aide du microscope. Il convient cette fois-ci, de placer précisément la zone présélectionnée contenant l'échantillon à exposer. Une fois l'échantillon en place, les étapes et la réalisation de l'analyse sont similaires à la procédure mise en place pour le *background*.

Au final, nous obtenons le spectre de l'échantillon analysé avec la soustraction automatique des différents facteurs pouvant avoir une incidence sur les résultats. Bien qu'il soit nécessaire de faire au minimum deux analyses de chaque échantillon, nous en avons effectué trois dans la majorité des cas afin d'obtenir un spectre utilisable.

En effet, si nous effectuons la mesure dans une zone trop épaisse ou au contraire trop fine ou irrégulière de l'échantillon, le résultat final présente un spectre mal défini avec des pics mal dessinés.

Ce phénomène, particulièrement gênant au moment de l'interprétation peut masquer des informations (superposition de bandes), éluder certaines évidences (certains pics caractéristiques sont mal définis) ou tout simplement faire perdre énormément de temps (émission d'hypothèses à vérifier une à une).

### **2.5.2.3 Création d'une base de référence**

Avant de procéder à l'analyse des échantillons de polychromie prélevés au MEG, nous avons réalisé l'analyse des substances citées dans la littérature comme étant fréquemment employées sur le type d'artefacts dont notre travail fait l'objet.

Nous avons ainsi complété la base de référence que possède déjà la Haute Ecole de Arts de Berne en y introduisant les références suivantes :

- Pour les liants : huile de ricin, huile de palme, huile d'arachide, caséine, sang, résine de Copal du Congo, beurre
- Pour les pigments : bois rouge, extrait de bois rouge, kaolin, oxyde de fer noir, oxyde de fer rouge, ocre, graphite, charbon de bois et asphalte.

Cette base de référence, nous a permis de nous familiariser à la technique d'analyse, de pouvoir nous exercer à l'étude et la compréhension des spectres à l'aide de substances connues mais essentiellement de pouvoir avoir un référentiel permettant une comparaison des spectres obtenus à partir des échantillons de polychromie.

Cette étape indispensable, permet également d'obtenir de nouvelles références de matériaux fréquemment utilisés dans les polychromies extra-européennes et peut servir en conservation-restauration à l'identification de mélanges complexes.

### 2.5.3 Résultats obtenus

#### 2.5.3.1 Comment interpréter un spectre IR ?

Afin d'interpréter un spectre infrarouge différentes possibilités s'offrent au chercheur.

La première et peut-être la plus simple, est directement basée sur la comparaison visuelle entre un spectre de référence d'un matériau connu et le spectre à interpréter. Cette technique moyennement fiable nécessite énormément de temps afin de passer en revue un large éventail de spectres. C'est pourquoi cette démarche fastidieuse est confiée le plus fréquemment à un ordinateur, qui compare automatiquement les informations du spectre inconnu à celles d'une base de données.<sup>83</sup>

La deuxième méthode, et peut-être la plus fiable, fait appel à la détermination de bandes d'absorption caractéristiques de chaque groupe fonctionnel.

Le principe de cette méthode d'interprétation repose sur la division du spectre « *into several frequency regions. The presence and absence of absorption bands in each region are then used to characterize the sample* <sup>84</sup>. »

Il est alors possible de diviser l'ensemble du spectre obtenu (selon la fréquence,  $\text{cm}^{-1}$ ) en fonction des bandes d'absorption caractéristiques de chaque groupe fonctionnel. Plutôt que de nous attarder sur la mise en évidence de chaque groupe fonctionnel, nous préférons synthétiser les caractéristiques propres à chaque famille de composés organiques naturels se trouvant potentiellement dans les échantillons que nous étudions. Nous privilégions cette approche de l'interprétation spectrale, car elle nous permet de mettre en évidence les familles de composés de manière relativement simple et rapide. Pour ce faire, nous nous sommes largement basés sur les écrits de Derrick et al<sup>85</sup> et en avons retenu les points suivants :

- Les cires sont caractérisées par la présence de bandes d'absorption marquées à 2926 et 2850  $\text{cm}^{-1}$ . Ceci est lié à la présence de nombreux groupes méthylènes ( $\text{CH}_2$ ) au sein de la longue chaîne constituant une cire. Il est possible de confirmer une cire par la présence de petites bandes d'absorption doubles à 1466/1462  $\text{cm}^{-1}$  et 730/720  $\text{cm}^{-1}$ .
- Les spectres caractéristiques des huiles comportent une forte bande d'absorption pointue (carbonyle) entre 1750 et 1740  $\text{cm}^{-1}$  due à la présence du groupe ester. Les huiles sont ainsi facilement distinguables des autres classes de matériaux, car ce sont les seules à posséder une forte bande d'absorption dans cette région du spectre. « *However, in mixtures with some pigments, the carbonyl band may be shifted to slightly lower wavenumbers* <sup>86</sup>. » Il est possible de confirmer la présence d'huile dans l'échantillon mesuré par la présence de bandes aliphatiques (C-H) à 1464,1379 et 725  $\text{cm}^{-1}$  et de bandes C-O à 1240, 1165 et 1103  $\text{cm}^{-1}$  [Fig.23].
- Les résines sont distinguables des autres groupes à l'aide de deux bandes d'absorption caractéristiques. La première souvent faible et mal définie se produit entre 2700 et 2500  $\text{cm}^{-1}$  (vibrations O-H). La seconde,

---

<sup>83</sup>Derrick *et al.*, 1999, p.91

<sup>84</sup>Smith, 1979, p.7

<sup>85</sup>Derrick *et al.*, 1999

<sup>86</sup>Derrick *et al.*, 1999, p.103

bien plus intense, est attribuée au groupe carbonyle et a lieu entre  $1715-1695\text{ cm}^{-1}$  [Fig.24].

- Comme nous le savons, les protéines ont la particularité d'être constituées par un assemblage de diverses unités monomériques d'amino-acides. Cette spécificité permet d'identifier un spectre IR de protéine grâce à la présence des bandes amide I (vers  $1650\text{ cm}^{-1}$ ) et amide II (vers  $1550\text{ cm}^{-1}$ ) complétée parfois par une bande d'absorption de l'amide tertiaire vers  $1450\text{ cm}^{-1}$ . Ces trois bandes caractéristiques sont décalées les unes par rapport aux autres et forment un motif en escalier. La présence d'amide peut également être mise en évidence par une bande d'absorption due à la liaison *N-H* vers  $3350\text{ cm}^{-1}$  [Fig.25].
- Les gommés, tout comme la cellulose, produisent un motif caractéristique des polysaccharides. Il est ainsi possible de mettre en évidence dans un spectre infrarouge d'un échantillon de gomme deux larges bandes, l'une vers  $1080\text{ cm}^{-1}$  (*C-O*) et la deuxième vers  $3300\text{ cm}^{-1}$  (*O-H*). Ces deux bandes sont généralement d'intensité égale [Fig.26].

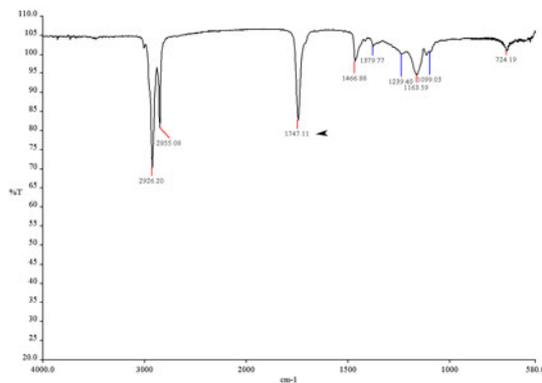


FIG. 23 – Spectre ftir que nous avons obtenu par analyse de l'huile de palme

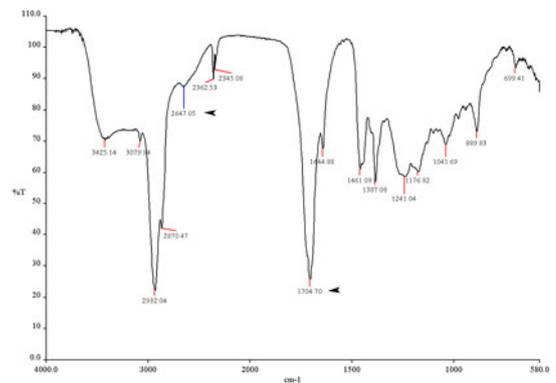


FIG. 24 – Spectre ftir que nous avons obtenu par analyse de la résine de copal

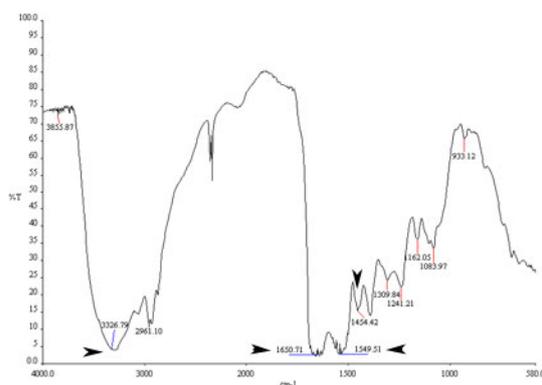


FIG. 25 – Spectre ftir que nous avons obtenu par analyse du sang

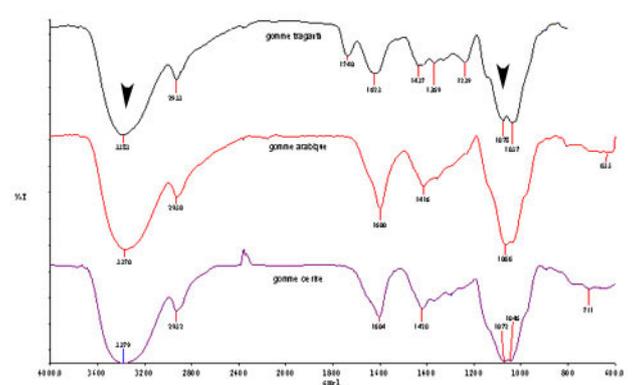


FIG. 26 – Comparaison des spectres de diverses gommés

### 2.5.3.2 Quelles sont les sources d'erreurs possibles ?

En comparaison visuelle simple, une erreur peut relativement vite survenir, car les différences entre des composés de nature similaire sont minimales. De plus cette technique nécessite énormément de temps, afin de passer en revue une grande quantité de spectres.

En utilisant un programme informatique de reconnaissance automatique, le risque d'erreur est tout aussi élevé (recherche automatique, base de données lacunaire ou inadaptée à l'appareil, etc.)<sup>87</sup>. Cependant, le recours à l'informatique s'avère être un précieux gain de temps et peut fournir au spécialiste une liste de spectres ressemblants à étudier en priorité.

La séparation des spectres en différentes longueurs d'ondes et l'étude des bandes d'absorption propres à chaque groupe fonctionnel demande de l'expérience. Même en adoptant la technique simplifiée que nous avons présentée précédemment (distinction des différentes familles de composés grâce à leurs caractéristiques propres), il n'est pas toujours possible de discerner les composés principaux. Ceci peut notamment être dû :

- à une mauvaise résolution du spectre [Fig.25]
- à une superposition des bandes d'absorption caractéristiques
- à la complexité des résultats (mélanges complexes, interférence entre les liants et pigments aboutissant à un décalage des bandes d'absorption, substance dégradée ne présentant plus les caractéristiques habituellement décrites, etc.)

### 2.5.3.3 Discussion des résultats obtenus par cette analyse

- Echantillon 1 ; masque Bundu<sup>88</sup> : Cet échantillon ne présente pas un spectre permettant de mettre clairement en évidence la présence d'un composé particulier.

Nous pourrions penser que le prélèvement contient de la cire (2856 et 2927  $\text{cm}^{-1}$ ) ou de l'huile dégradée (1729, 1456, 1378, 723, 1243, 1099  $\text{cm}^{-1}$ ) dont le pic carbonyle serait sous l'effet de la dégradation (1729  $\text{cm}^{-1}$  à la place des 1740  $\text{cm}^{-1}$  généralement présents dans l'huile fraîche).

Nous sommes également obligés de noter que la présence de protéines n'est pas exclue, car nous remarquons des bandes d'absorption pouvant correspondre à celles de l'amine primaire (1659  $\text{cm}^{-1}$ ) et secondaire (1549  $\text{cm}^{-1}$ ) avec des suspicions de la présence d'une amine tertiaire (1456  $\text{cm}^{-1}$ ). Cependant la bande d'absorption typique de la liaison *N-H* n'est pas clairement présente (bande d'absorption à 3326  $\text{cm}^{-1}$  et non à 3350  $\text{cm}^{-1}$  comme généralement constaté en présence de protéines).

- Echantillon 2 ; masque Bundu : Nous ne pouvons pas par examen de ce spectre déduire la présence d'un liant particulier. Nous soulignons cependant qu'il semble possible que l'échantillon contienne de l'huile dégradée en très faible quantité (1729  $\text{cm}^{-1}$ ).

---

<sup>87</sup>Derrick *et al.*, 1999, p.90

<sup>88</sup>Le lecteur qui le souhaite, trouvera en annexe plus de détail sur les échantillons

- Echantillon 3 ; masque Lega : Cet échantillon ne présente a priori pas de liant en quantité significative, bien que nous ne puissions pas exclure la présence de protéines (1653, 1557, 1459  $\text{cm}^{-1}$ , sans toutefois trouver une bande d'absorption marquée vers 3350  $\text{cm}^{-1}$ ).

Il est en revanche possible de dire que cet échantillon contient une forte proportion de kaolin (3698, 3655, 3622, 1116, 1040, 1009, 914, 798, 751, 694  $\text{cm}^{-1}$ ) avec certainement l'ajout d'un autre silicate (nous constatons un élargissement anormal à 1116, 1040 et 1009  $\text{cm}^{-1}$ ).

- Echantillon 4 ; statuette Tsogho : Nous avons préparé comme décrit précédemment l'échantillon et en avons réalisé quatre mesures FT-IR sur quatre zones différentes de la préparation. Nous avons obtenu deux spectres forts différents pour cet échantillon.

Dans le premier, nous ne pouvons pas définir avec certitude la présence d'un type de liant particulier.

Nous soulignons la présence éventuelle de protéines (3409, 1673, 1514, 1463  $\text{cm}^{-1}$ ) et remarquons la présence de deux bandes d'absorption à 3409 et 1061  $\text{cm}^{-1}$  pouvant indiquer la famille des gommés. Nous ne pouvons toutefois pas confirmer ou infirmer ces hypothèses, car les pics sont légèrement décalés par rapport aux schémas habituels (1650, 1550, 1450 et 3350  $\text{cm}^{-1}$  pour les protéines et environ 3300 et 1080  $\text{cm}^{-1}$  pour les gommés).

Dans le second spectre en revanche, pas de liant semble être présent, mais il correspond au spectre que nous avons obtenu grâce à l'analyse d'un échantillon de kaolin (3699, 3622, 1116, 1037, 1006, 914, 797, 752  $\text{cm}^{-1}$ ).

- Echantillon 5 ; statuette Tsogho : Cet échantillon ne présente pas de traces de liant organique. Nous pouvons en revanche attester de la présence de kaolin (3697, 3622, 1116, 1034, 1009, 913, 796, 754  $\text{cm}^{-1}$ ).

- Echantillon 6 ; statuette Tsogho : Cet échantillon ne présente pas ou que très peu de liant (éventuellement la présence de gommés). Il est également possible de constater une très forte hygroscopicité de l'échantillon (bande aux alentours de 1600  $\text{cm}^{-1}$ ).

- Echantillon 7 ; statuette Tsogho : Cet échantillon n'est a priori constitué que de kaolin.

- Echantillon 8 ; statuette Tsogho : Cet échantillon n'est a priori constitué que de kaolin.

- Echantillon 9 ; statuette Yombe : Le spectre obtenu par analyse de l'échantillon 9 est relativement complexe à interpréter, car il ne présente pas de bandes d'absorption véritablement caractéristiques. Nous supposons que des cires dégradées pourraient être présentes dans l'échantillon (2919, léger épaulement à 2847  $\text{cm}^{-1}$  ainsi qu'une bande d'absorption à 1462  $\text{cm}^{-1}$ ) bien que nous constatons la présence d'oxalates (1732  $\text{cm}^{-1}$ ) qui traduisent généralement la présence d'une huile non siccative oxydée.

Nous ne pouvons pas exclure non plus l'utilisation conjointe de différents liants (cire, huile, résine).

- Echantillon 10 ; statuette Yombe : Cet échantillon semble contenir des protéines (1650, 1552, 1455 et 3330  $\text{cm}^{-1}$ ) et quelques traces de kaolin (3698, 3622, 1036, 1011, 914 et 694  $\text{cm}^{-1}$ ).
- Echantillon 11 ; statuette Yombe : Le spectre obtenu par analyse de l'échantillon 11 pourrait éventuellement suggérer la présence de gommages (3207 et 1033  $\text{cm}^{-1}$ ) ou de résine (1712  $\text{cm}^{-1}$ ). Nous pouvons en revanche affirmer que l'échantillon analysé est fortement hygroscopique et que le pigment utilisé semble être une terre ocre (3698, 3622, 2929, 2858, 1117, 1033 et 915  $\text{cm}^{-1}$ ).
- Echantillon 12 ; statuette Yombe : Cet échantillon ne contient à priori aucun liant. Il est essentiellement constitué de kaolin auquel d'autres silicates semblent avoir été ajoutés (élargissement des bandes d'absorption typique et quelques légères fluctuations dans la zone d'empreinte).
- Echantillon 13 ; statuette Konde : En analysant le spectre FT-IR obtenu nous avons constaté la présence de bandes d'absorption à 3341, 1659, 1552 et 1451  $\text{cm}^{-1}$  ce qui laisse penser que des protéines sont présentes dans l'échantillon.  
Bien que nous ne puissions pas prouver la présence de cire (2922 et 2852  $\text{cm}^{-1}$  ainsi qu'une faible bande à 1464  $\text{cm}^{-1}$ ) ou de résine (bandes d'absorption présentes entre 1715 et 1695  $\text{cm}^{-1}$ ), nous n'excluons pas leur utilisation.
- Echantillon 14 ; statuette Konde : L'analyse du spectre obtenu par l'échantillon 14 laisse penser à la présence de protéines (3369, 1644, 1557 et 1453  $\text{cm}^{-1}$ ). Nous soulignons que nous ne pouvons pas exclure l'utilisation de gommages ou de polysaccharides (3369 et épaulement à 1085  $\text{cm}^{-1}$ ). Nous soulignons également la présence en faible quantité de kaolin (3699, 3623, 1010 et 914  $\text{cm}^{-1}$ ).
- Echantillon 15 ; statuette Konde : Nous pensons que cet échantillon contient des protéines (3318, 1650, 1547 et 1453  $\text{cm}^{-1}$ ). Comme nous constatons également la présence d'oxalates, nous ne pouvons pas exclure la présence d'huile ou de cire (les bandes d'absorption n'étant pas bien définies).
- Echantillon 16 ; statuette Konde : A priori cet échantillon ne contient aucun liant. Nous pensons qu'il est composé de kaolin mélangé à un ou d'autres silicates, car nous retrouvons les bandes d'absorption typiques du kaolin avec cependant des variations dans la zone d'empreinte.
- Echantillon 17 ; statuette Konde : Dans cet échantillon, nous pouvons constater la présence de protéines (3317, 1659, 1550 et 1445  $\text{cm}^{-1}$ ). Nous relevons la présence éventuelle de cire (2931 et 2856  $\text{cm}^{-1}$ ) sans toutefois pouvoir confirmer cette hypothèse.
- Echantillon 18 ; statuette Konde : Cet échantillon ne contient à priori pas de liant. Il semble être composé de quartz et de kaolin en proportions variables.

- Echantillon 19 ; statuette Konde : Nous constatons la présence de protéines bien que les bandes ne soient pas très marquées (3359, 1653, 1557 et 1459  $\text{cm}^{-1}$ ). Il est intéressant de souligner que, tout comme l'échantillon 4, cet échantillon de couleur noire contient du kaolin (3698, 3622, 1116, 1034, 1009, 914 et 796  $\text{cm}^{-1}$ ). Après avoir par deux fois obtenu de tels résultats (échantillon 4 et 19), et en réfléchissant sur les possibilités technologiques de retrouver du kaolin dans des échantillons foncés, nous émettons l'hypothèse de l'utilisation de kaolin comme base dans laquelle diverses substances colorantes ou pigments ont été ajoutés afin d'obtenir une couleur foncée.
- Echantillon 20 ; statuette Konde : Cet échantillon semble contenir des protéines (3319, 1650, 1548 et 1453  $\text{cm}^{-1}$ ) et de par les bandes d'absorption situées à 2923 et 2851  $\text{cm}^{-1}$ , nous pouvons penser à la présence de cire ou d'huile. Cependant, nous savons que généralement ces pics sont séparés l'un de l'autre, ce qui n'est pas le cas du spectre que nous étudions. Nous pouvons nous demander s'il s'agit bien de cire ou au contraire si ce n'est pas de l'huile en très petite quantité mélangée aux protéines (nous pensons notamment à l'utilisation d'œuf).  
Cet échantillon contient également du kaolin et un ou plusieurs silicates.
- Echantillon 21 ; statuette Konde : Cet échantillon ne contient à priori rien d'organique, car nous n'observons pas de bande d'absorption entre 3600 et 1350  $\text{cm}^{-1}$ . Il contiendrait plutôt quelque chose de minéral (un silicate autre que le kaolin). La bande d'absorption à 3622  $\text{cm}^{-1}$  indiquerait plutôt la présence d'hydroxydes.
- Echantillon 22 ; statuette Konde : Cet échantillon en plus de protéines (3342, 1642, 1550 et 1438  $\text{cm}^{-1}$ ) contient des traces de kaolin. De plus, il se peut qu'il contienne également une résine (épaulement vers 1700  $\text{cm}^{-1}$ , 1438 et 1382  $\text{cm}^{-1}$ ) et de la cellulose masquant partiellement les résultats (gommes non visibles dans ce cas). Enfin, nous constatons une forte hygroscopicité de l'échantillon.

## 2.5.4 Synthèse des analyses FTIR

### 2.5.4.1 Que sait-on sur l'échantillon ?

A ce stade des analyses, il est possible d'émettre un certain nombre d'hypothèses quand à la nature du ou des liants utilisés, fournir des informations sur les pigments et produits inorganiques potentiellement contenus dans les échantillons.

Nous sommes forcés de constater que huit échantillons ne semblent pas présenter de liant (échantillons 5-8, 12, 16, 18, 21). La majorité de ces derniers contient du kaolin pur ou mélangé à d'autres silicates.

Les quatorze autres échantillons contiennent tous des liants en plus ou moins grande quantité. Nous pouvons d'ores et déjà distinguer au sein de ce groupe les échantillons présentant plutôt un liant protéinique de ceux présentant a priori un liant du type huile, cire, résine. Ce constat est important, et nous permet dès lors d'orienter nos analyses futures.

#### **2.5.4.2 Que peut-on (doit-on) encore étudier ?**

Suite à cette première série d'analyses, un certain nombre de résultats est pour le moment formulé sous forme d'hypothèses. Afin de mieux caractériser les liants présents, il convient de poursuivre la démarche analytique en adoptant un protocole permettant de confirmer ou d'infirmer les résultats obtenus par la spectroscopie infrarouge.

#### **2.5.4.3 Par quelle méthode analytique peut-on obtenir plus d'informations ?**

Nous souhaitons poursuivre nos analyses à l'aide de deux techniques différentes reposant toutes les deux sur la spectroscopie de masse.

Nous privilégions pour les échantillons a priori constitués de cire, huile, résine ou gomme la spectroscopie de masse par résolution thermique directe. Cette technique rapide, ne nécessitant que peu de préparation de l'échantillon va permettre de distinguer les différentes familles de composés.

Pour les échantillons présentant des protéines ou des suspicions de protéines, nous proposons de travailler à l'aide de chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. Nous pourrions ainsi confirmer la présence de protéine, déterminer le type de protéine utilisée (analyse qualitative) et obtenir une appréciation de la quantité de liant présent au sein de l'échantillon (analyse quantitative).

## **2.6 La spectroscopie de masse par résolution thermique directe**

### **2.6.1 Brève introduction théorique**

#### **2.6.1.1 Principe de base**

*« Contrairement aux autres types de spectres étudiés [...] les spectres de masse ne sont pas dus à l'excitation d'une molécule d'un état énergétique à un autre<sup>89</sup> », mais ils sont le résultat de la fragmentation ionique qui est exprimée selon la masse mesurée et l'intensité<sup>90</sup>.*

En effet, nous pouvons rapidement décrire le procédé utilisé pour la spectroscopie de masse comme étant l'exposition d'un échantillon vaporisé à un faisceau d'électrons rapides<sup>91</sup> aboutissant à l'ionisation de l'échantillon<sup>92</sup>, car *« quand l'un de ces électrons entre en collision avec un atome, il peut en éjecter un électron, ce qui laisse l'atome avec une charge positive et crée ainsi un 'ion' positif<sup>93</sup>. »*

Il convient également de préciser qu'avant d'être détecté, les ions sont extraits de la source d'ionisation et transférés dans l'analyseur [Fig.27].

---

<sup>89</sup>Hart et Corina, 2002, p.533

<sup>90</sup>Mills et White, 1996, p.24

<sup>91</sup>Atkins, 1992, p.42

<sup>92</sup>Mills et White, 1996, p.24

<sup>93</sup>Atkins, 1992, p.42

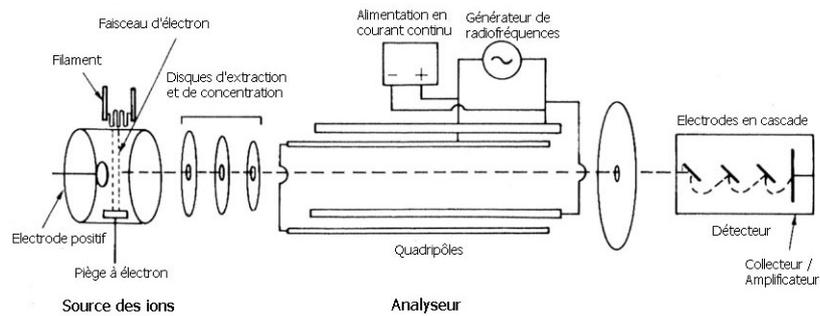


FIG. 27 – Schéma d'un spectromètre de masse avec quadripôles

Cette partie du spectromètre de masse est maintenue en dépression et contient deux paires d'électrodes allongées plus couramment nommés quadripôles. Ces derniers sont constamment conservés à une polarité opposée grâce à l'utilisation de courant continu<sup>94</sup>. « *Lorsqu'un ion passe entre les pôles d'un électro-aimant, sa trajectoire est dérivée en fonction de sa vitesse (et par conséquent, de sa masse)*<sup>95</sup>. » « *An oscillating field is generated within the region by application of radio frequency alternating voltages on each pair of rods, as a result of which the ions execute a 'dance' about an equilibrium position (the longitudinal axis of the quadrupole) and at any given frequency of excitation by the RF field only one particular ion mass maintains this equilibrium position. [...] Thus an isobaric ion stream will emerge from the outlet of the quadrupole filter to strike the ion detector*<sup>96</sup>. »

Comme le précise Atkins<sup>97</sup>, il est alors possible de calculer la masse de l'ion à partir de la valeur du champ qu'il a fallu appliquer pour produire le signal.

Bien que le système permettant la détection des ions peut varier d'un appareil à l'autre, nous pensons notamment aux spectromètres de masse (double focus à la place du quadripôle), les principes généraux décrits ci-dessus sont applicables à toutes les techniques faisant appel à la spectroscopie de masse, telles que par exemple la chromatographie en phase gazeuse avec spectroscopie de masse (GC-MS) ou la spectroscopie de masse par résolution thermique directe (DTMS).

Ce qui diffère selon la technique analytique retenue, est le procédé utilisé pour obtenir la vaporisation de l'échantillon à analyser. Dans ce chapitre, nous nous penchons sur la spectroscopie de masse par résolution thermique directe (ou direct mass spectrometry / DTMS). Comme son nom l'indique, cette technique analytique fait appel à l'élévation de la température afin de volatiliser l'échantillon à analyser : Une fois déposé sur un filament et introduit dans la chambre d'ionisation, l'échantillon est progressivement chauffé de la température ambiante jusqu'à 800°C. Il en résulte la désorption progressive des matériaux en fonction de leur poids moléculaire. Comme le mentionne Van der Weerd dans son travail de doctorat, les composés volatiles,

<sup>94</sup> Mills et White, 1996, p.24

<sup>95</sup> Atkins, 1992, p.42

<sup>96</sup> Mills et White, 1996, p.25

<sup>97</sup> Atkins, 1992

non polaires et dont le poids moléculaire est peu élevé sont désorbés par le filament à des températures basses. L'augmentation de la température permet de libérer les substances moins volatiles, tels que les composés oxydés et les composés polaires. Enfin, lorsque les températures atteignent leur maximum, nous assistons à la pyrolyse des matériaux présentant des liaisons fortes (cross-linked).

### 2.6.1.2 Que permet cette analyse ?

La spectrométrie de masse est un outil efficace et fort apprécié afin de déterminer les matériaux organiques<sup>98</sup>. Il convient de préciser que la spectroscopie de masse par résolution thermique directe permet de déterminer les structures moléculaires<sup>99</sup>, de donner des informations utiles sur un composé inconnu<sup>100</sup> mais elle est également appréciée par les scientifiques pour contrôler la qualité ou la composition d'un échantillon connu<sup>101</sup>. De ses multiples applications, nous retiendrons son rôle prépondérant dans les techniques analytiques applicables aux collections muséales et l'intérêt de ce type d'investigation en conservation-restauration pour la détermination de matériaux organiques complexes. Nous relevons l'utilisation possible de cette technique aussi bien pour la détermination des constituants d'échantillons picturaux dégradés<sup>102</sup>, que pour l'identification de résidus organiques présents dans des artefacts archéologiques<sup>103</sup>.

### 2.6.1.3 Sous quelle forme obtient-on les résultats ?

Il est nécessaire à ce stade du travail de décrire brièvement les différents points nécessaires à la compréhension d'un spectre DTMS.

Rappelons brièvement que « *le spectrographe de masse est un appareil qui converti les molécules en ions, classe ces ions selon les rapports de leur masse à leur charge ( $m/e$ )<sup>104</sup> et précise les quantités relatives de chaque ion présent<sup>105</sup> ».*

Si nous reprenons sommairement les éléments étudiés précédemment, nous pouvons dire qu'un échantillon introduit dans un spectromètre de masse est volatilisé puis bombardé par un faisceau d'électrons. Il en résulte la formation d'ions moléculaires qui peuvent alors dans certaines conditions particulières, être détectés pour obtenir le spectre de masse. Il faut cependant préciser que « *si les électrons de bombardement ont suffisamment d'énergie, ils produiront non seulement des ions moléculaires, mais aussi des ions fragments, nés de la rupture de ces derniers. En effet, ces ions moléculaires sont brisés en fragements plus petits, dont certains sont ionisés*

---

<sup>98</sup>Mills et White, 1996, p.24

<sup>99</sup>Hart et Corina, 2002, p.533

<sup>100</sup>Mills et White, 1996, p.24

<sup>101</sup>Van der Weerd, 2002, p.171

<sup>102</sup>Van den Berg, 2002

<sup>103</sup>Oudemans, 2006

<sup>104</sup>le rapport masse charge est parfois aussi exprimé sous la forme  $m/z$  où  $m$  est la masse moléculaire mesurée en uma et  $e$  ou  $z$  la charge portée par la molécule (sans unité)

<sup>105</sup>Hart et Corina, 2002, p.533.

et sont dérivés par le spectrographe selon leur rapport  $m/e^{106}$  »

C'est pourquoi les résultats d'une analyse spectrométrique de masse sont obtenus sous forme d'une courbe représentant le compte total d'ions (total ion count ou TIC)<sup>107</sup>. Cette dernière est formée d'une multitude de signaux d'intensité (ou d'abondance relative)<sup>108</sup> permettant de déterminer point par point l'intensité de la substance détectée en corrélation avec le temps écoulé<sup>109</sup>.

Un spectre de masse se présente sous forme d'un graphique dans lequel l'axe horizontal ou abscisse est gradué en fonction du temps écoulé (de 0 à 2 minutes) et l'ordonnée ou axe vertical représente l'abondance relative exprimée en pourcent, comme il est possible de le voir ci-dessous [Fig.28].

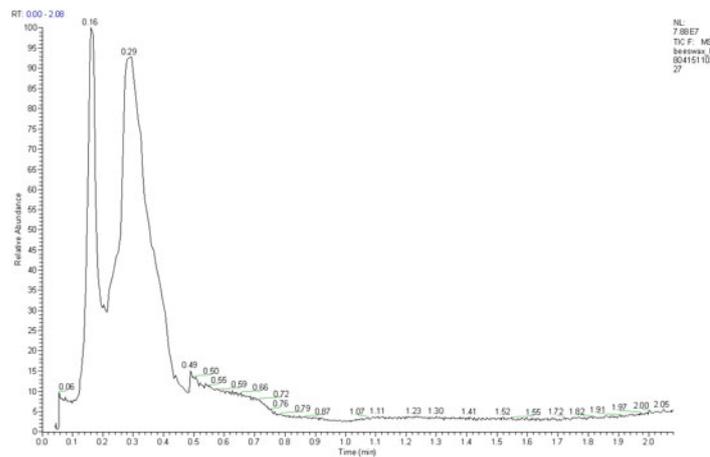


FIG. 28 – Spectre de masse obtenu par la spectroscopie de masse par résolution thermique

Pour chaque évènement, un graphique représentant l'abondance relative des différentes masses moléculaires peut être obtenu. Ce dernier met en évidence l'intensité relative d'une masse ionique particulière au sein d'un important nombre de pics<sup>110</sup>.

Comme le précise Van der Weerd <sup>111</sup>, les matériaux organiques sont identifiables grâce à la connaissance et la compréhension des différents ions moléculaires et de leur fragmentation spécifique, mais également par diverses informations données par la position d'un évènement dans la courbe TIC. « *For example, free fatty and terpenoid acids, arising from lipids and plant resins are mainly detected in the first part of the TIC curve, corresponding to the desorption region. Proteins, sugars and the cross-linked fractions of glycerolipids and*

---

<sup>106</sup>Hart et Corina, 2002, p.534.

<sup>107</sup>Learner, 2004, p.35

<sup>108</sup>Hart et Corina, 2002, p.534

<sup>109</sup>Learner, 2004, p.535

<sup>110</sup>Learner, 2004, p.35

<sup>111</sup>Van der Weerd, 2002

*plant resins are detected at higher temperatures, corresponding to the pyrolysis region of the TIC curve*<sup>112</sup> ».

Nous avons à ce stade défini les différents points principaux permettant l'interprétation d'un spectre de masse à savoir : la reconnaissance des ions moléculaires, l'identification des fragments ioniques, l'importance de la localisation d'un évènement dans la courbe.

Nous présentons ci-dessous l'interprétation d'un spectre de masse que nous avons obtenu lors de l'analyse d'un échantillon pur d'huile de palme.

Afin de mieux percevoir les différents ions moléculaires et ions de fragmentation, il convient de se remémorer que bien que les différentes huiles soient généralement caractérisées dans la littérature par leur pourcentage d'acides gras libres, elles sont issues de la combinaison entre le glycérol (sous forme d'alcool tri-hydrique) et les acides gras libres. La structure des huiles est de ce fait un triester de glycérol généralement nommé triglycéride<sup>113</sup>.

Nous savons en outre que l'huile de palme est composée principalement d'acide palmitique, linoéique et stéarique, dont la proportion d'acides gras libres peut fluctuer entre 12% dans l'huile fraîche jusqu'à atteindre 90% dans des huiles vieilles<sup>114</sup>. De ce fait nous pouvons supposer que les constituants principaux de l'huile de palme sont des triglycérides composés de glycérol et d'acides gras libres palmitique, linoléique et stéarique dans des arrangements différents. Il en résulte des molécules ayant chacune une masse moléculaire propre.

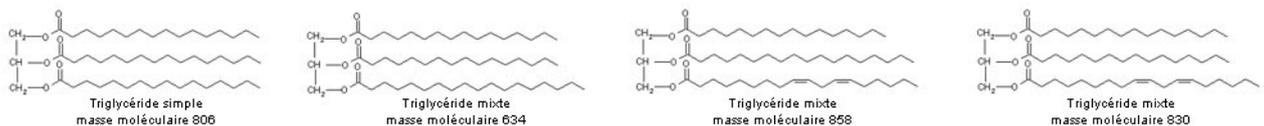


FIG. 29 – Triglycérides simples et triglycérides mixtes contenus dans l'huile de palme

Dans le cas du triglycéride palmitique simple (composé de 3 parties acides gras identique), sa masse moléculaire est de 806. En revanche, les triglycérides mixtes présentent des masses moléculaires de 858, 834 et 830, comme nous pouvons le voir [Fig.29].

Lors de l'ionisation de l'échantillon vaporisé, ces ions moléculaires aussi appelés ions parents, subissent, si le niveau d'énergie est suffisamment élevé, la fragmentation. Il en résulte de nouveaux ions dont une partie des acides gras ont été arrachés. Leur masse est donc logiquement inférieure à celle des ions parents ( $m/z$  603, 577,549) [Fig.30].

---

<sup>112</sup>Van der Weerd, 2002, p.173

<sup>113</sup>Roth, 2000, p.33

<sup>114</sup>Roth, 2000, p.142

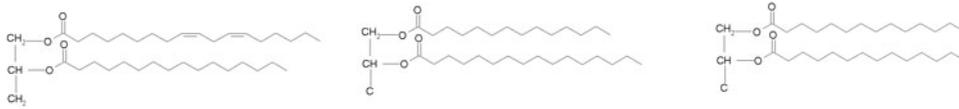


FIG. 30 – Schéma de fragmentation des triglycérides

En continuant ce processus de fragmentation, d'autres ions sont produits tels que le fragment monoglycéride d'acide palmitique  $C_{19}H_{31}O_2$  ( $m/z$  313)

Nous pouvons ainsi comprendre et interpréter le spectre d'abondance relative ci-dessous à l'aide des fragmentations spécifiques [Fig.31].

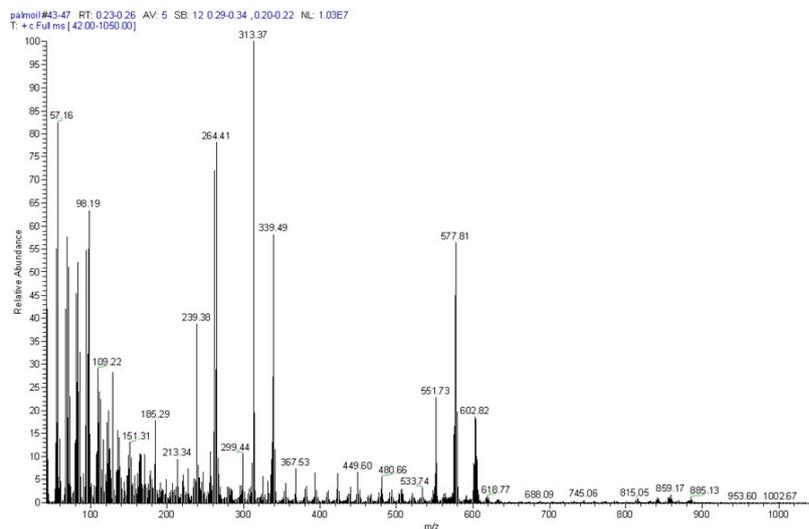


FIG. 31 – Graphique représentant l'abondance relative de chaque masse moléculaire dans le 3ème événement du spectre de l'huile de palme

Nous voyons en effet, que les ions moléculaires sont relativement peu abondants, car il n'y a pas de signal d'intensité marqué dans la zone  $m/z$  800-900. En revanche, nous constatons que les ions fragmentaires sont fortement présents, en particulier le fragment monoglycéride d'acide palmitique ( $m/z$  313). Nous retrouvons également les ions  $m/z$  603, 578, 551 qui sont respectivement des fragments diglycérides mixtes d'acide stéarique et linoléique, d'acide palmitique et stéarique et un fragment diglycéride simple d'acide palmitique. Les signaux ultérieurs correspondent à un fragment monoglycéride d'acide oléique ( $m/z$  339), d'acide palmitique ( $m/z$  313) et à l'ion acylium de l'acide linoléique ( $m/z$  262). Enfin,  $m/z$  239 peut être associé à de l'acide palmitique dans lequel le groupement hydroxyle a été arraché lors de la fragmentation.

#### 2.6.1.4 Quelles sont les limites de la méthode ?

Dans la littérature, la spectroscopie de masse avec résolution thermique directe est le plus souvent présentée comme étant une technique fiable et rapide permettant de déterminer les différents composés d'un échantillon<sup>115</sup> ; <sup>116</sup> ; <sup>117</sup>. En effet, l'augmentation rapide de la température rend l'analyse d'échantillon de polychromie contenant des fractions organiques et inorganiques possible. Jorrit Van den Berg<sup>118</sup> souligne cependant que la détection d'un matériau dépend de la volatilité et du potentiel d'ionisation du composé désorbé. « *The rapid increase to high-end temperature makes it possible to analyse paint samples, which consist of both inorganic and organic fractions. Whether a certain material will be detected depends on the volatility and ionisation potential of the desorbed compound*<sup>119</sup>. »

Contrairement aux différents types de chromatographie, la spectroscopie de masse n'est pas une technique permettant la séparation des différents constituants de l'échantillon en fonction du temps. Cette spécificité peut dans certains cas rendre l'interprétation des résultats plus complexes.

#### 2.6.1.5 Travail analytique pratique

### 2.6.2 Préparation de l'échantillon pour l'analyse

La spectroscopie de masse par résolution thermique directe ne nécessite pas une longue préparation de l'échantillon, mais il est nécessaire de travailler de manière minutieuse à chaque manipulation afin de limiter les risques de contamination.

La quantité d'échantillon nécessaire pour obtenir une analyse fiable est extrêmement faible. Les différents ouvrages que nous avons consultés s'accordent généralement pour dire que 1 à 2 microgrammes de matière sont suffisants<sup>120</sup>. N'ayant pas de balance nous permettant de peser si précisément d'infimes quantités, nous nous sommes contentés de prélever sous binoculaire quelques grains d'échantillon à l'aide d'une aiguille de tungstène. Nous avons ensuite introduit ce prélèvement dans un petit récipient conique et avons ajouté 5 microlitres de méthanol à l'aide d'une seringue de laboratoire préalablement rincée 10 fois à l'aide d'alcool méthylique. Après l'ajout de solvant, la seringue est à nouveau rincée 10 fois, ceci afin d'éviter d'introduire dans la préparation de l'échantillon des éléments contaminant l'analyse.

Une fois l'échantillon placé dans le solvant, il est nécessaire de bien le mélanger et si nécessaire de l'écraser sous microscope afin d'obtenir une suspension. Juste avant l'analyse de l'échantillon, ce dernier est homogénéisé à l'aide d'un agitateur.

---

<sup>115</sup>Van den Berg, 2002

<sup>116</sup>Hart et Corina, 2002

<sup>117</sup>Van der Weerd, 2002

<sup>118</sup>Van den Berg, 2002

<sup>119</sup>Van den Berg, 2002, p.89-90

<sup>120</sup>Van der Weerd, 2002, p.171

### 2.6.2.1 Description pratique de l'analyse

Pour la réalisation de ce travail analytique, nous avons eu recours à l'utilisation d'un spectrographe de masse DSQ II thermoelectron. La température du filament est linéairement augmentée de 5° C/s pendant 2 minutes. Les composés sont ionisés à 35 eV grâce à un flux d'électrons constant. La température de la chambre d'ionisation est maintenue à 220°C et les masses analysées vont de m/e 42 à 1050.

Le filament de tungstène doit préalablement être nettoyé par pyrolyse avant de pouvoir recevoir un échantillon. Ce dernier, mis en suspension et homogénéisé comme décrit plus haut est déposé à l'aide de la seringue de laboratoire sur le filament servant à l'analyse, puis on attend quelques secondes afin de laisser le solvant s'évaporer. Il est alors possible de procéder à l'analyse. Pour ce faire, le filament portant l'échantillon est introduit dans la chambre d'ionisation après en avoir diminué la pression interne.

Le programme informatique est alors lancé afin de permettre l'ionisation des composés et la récolte des informations. Une fois l'analyse terminée, le filament est retiré de la chambre d'ionisation, sa température est fortement augmentée afin de détruire toute particule d'échantillon pouvant rester sur sa surface, puis il est à nouveau introduit dans la chambre d'ionisation et nous procédons à la réalisation d'un blank<sup>121</sup>. Si le chromatogramme du test ne présente pas de trace d'échantillon, il est possible de procéder à une nouvelle analyse. Pour ce faire, nous retirons le filament de la chambre d'ionisation sans toutefois le sortir totalement du spectromètre. Nous devons préalablement refermer la vanne interne afin d'éviter tout risque d'endommager l'appareil par un trop grand changement de pression. Une fois la vanne interne close, il est possible de retirer totalement le filament et de recommencer toute la procédure avec un nouvel échantillon.

## 2.6.3 Résultats obtenus

### 2.6.3.1 Résultats analytiques

Nous présentons ici les résultats obtenus lors de l'analyse des échantillons retenus. Pour plus de détail sur la méthodologie et l'interprétation des résultats, le lecteur est prié de se référer au chapitre 2.6.1.2.

– Echantillon 1 ; masque Bundu : dans le premier évènement, nous pouvons retrouver par étude de la fragmentation de l'acide palmitique (m/e 256, 257), ainsi qu'un fragments monoglycéride d'acide palmitique (m/e 313), de l'acide oléique (m/e 265), ainsi que des fragments monoglycérides d'acide oléique (m/e 338,339). Nous pouvons également constater la présence de ions diglycéryles (37 : 0, 37 :1, 37 :2, 37 :3)(m/e 572-578) et de diglycérole (m/e 603).

Dans le second évènement, nous constatons la présence d'acide stéarique (m/e 284), ainsi que de fragment monglycérides d'acide oléique (m/e 339) et d'acide stéarique (m/e 341). Nous constatons également deux pics à (m/e 368.56 et 384.61) pouvant indiquer la présence de stérols (cholestérol lié à l'eau ou cholesteradiene (m/e 368), et cholestérol dégradé C<sub>27</sub>H<sub>46</sub>O (m/e 386).

---

<sup>121</sup>analyse de contrôle effectuée sans échantillon

Nous pouvons ainsi penser que l'échantillon contient de l'huile. Il est également intéressant de souligner la présence éventuelle de cholestérol pourrait venir des dépôts gras laissés par la manipulation de l'objet.

- Echantillon 2 ; masque Bundu : Dans le premier évènement, nous pouvons constater la présence d'acide palmitique (m/e 256), d'acide stéarique (m/e 284) et de fragments (m/e 341), ainsi que de triglycérides (m/e 878) et d'ion diglycéride (m/e 550). Notons également la présence de pics à (m/e 91 et 105).  
Le deuxième évènement comporte en plus l'ion acylium de l'acide oléique (m/e 264).  
Dans le troisième évènement, nous retrouvons l'acide stéarique ainsi qu'un pic (m/e 109) pouvant être associé à certains types de résine (triterpénoïdes).  
Dans le quatrième évènement le pic (m/e 109) est confirmé par la présence d'un second pic à (m/e 426).  
Nous trouvons également des indices de la résine par les pics présents à (m/e 253, 1460 et 1386).  
Il est ainsi possible de déterminer que cet échantillon contient non seulement de l'huile séchée (m/e 91 et 105) mais semble également contenir une résine de la famille des triterpénoïdes.
  
- Echantillon 11 ; statuette Yombe : Dans le premier évènement, nous trouvons de l'acide palmitique (m/e 256) ainsi que des triglycérides (m/e 854).  
Dans le second évènement il est possible de trouver les fragments d'acide dicarboxyliques (m/e 98). Il est nécessaire de noter que le pic (m/e 44) domine nettement tous les autres. Il peut, s'il s'agit de dioxyde de carbone, être produit lors de la pyrolyse de carbonates. Il convient également de souligner la présence de (m/e 84-86), n'étant a priori pas une fragmentation d'éléments organiques. Nous retrouvons donc dans cet échantillon des traces de lipides au milieu d'une partie inorganique.
  
- Echantillon 15 ; statuette Konde : Dans le premier évènement, il est possible de constater la présence d'acide gras palmitique (m/e 256) et stéarique (m/e 284) ainsi que la présence de stérols (cholestérol (m/e 386), cholestadiénone (m/e 382) ainsi que de cholestérol lié à de l'eau (m/e 368)). Nous retrouvons également les pics caractéristiques d'une résine (m/e 415, 426, 440, 454, 468).  
Dans le second évènement, nous trouvons en plus des acides gras déjà présents, un important pic à (m/e 149) probablement dû à des phtalates. Ces derniers sont extrêmement répandus dans l'atmosphère et sont probablement la trace d'une contamination de l'échantillon par une impureté (poussière). Comme dans l'échantillon 11, nous trouvons la présence de gaz carbonique produit lors de la pyrolyse.  
Nous émettons l'hypothèse que cet échantillon comporte des protéines (autres que de la gélatine car le spectre ne correspond pas parfaitement) ainsi que certains acides gras. Il est également important de souligner la présence d'une résine triterpénoïde.
  
- Echantillon 22 ; statuette Konde : Dans le premier évènement, (m/e 109, 203 et 426) semble indiquer la présence d'une résine. Ces pics sont confirmés par la présence de deux acides caractéristiques des résines triterpénoïques (acide ursonique et oléanoïque) (m/e 439).  
Le deuxième et le troisième évènement comprennent en plus (m/e 426, 439 et 454) qui confirment la

présence de résine.

### **2.6.3.2 Quelles sont les sources d'erreurs possibles ?**

La complexité de l'échantillon analysé (grande diversité de matériaux, interférence entre pigments et liant, etc.) rend l'interprétation de ce type de graphique difficile. Il est capital de signaler qu'une erreur d'interprétation de la fragmentation peut totalement fausser le résultat final.

Il est également nécessaire de souligner que la résolution thermique directe n'est pas une technique de séparation des composés et donc que les éléments ne sont pas au préalable élués en fonction de leur temps de rétention. Cette particularité de la technique analytique rend plus complexe l'attribution de chaque pic détecté à un élément propre.

De plus, grâce à l'étude des résultats, nous pouvons connaître un certain nombre de composés de l'échantillon. Il convient ensuite d'analyser de manière critique les informations obtenues afin de parvenir aux conclusions correctes.

Enfin, nous ajouterons qu'une connaissance préalable des matériaux est indispensable.

### **2.6.3.3 Discussion des résultats obtenus**

Par cette analyse, nous avons pu obtenir des informations complémentaires à celle obtenues précédemment par FT-IR.

Il n'est cependant pas possible ni souhaitable de tirer des conclusions à ce stade du travail. C'est pourquoi nous suggérons de poursuivre les analyses afin d'obtenir la meilleure vision globale possible, puis de réaliser une synthèse critique de tous les résultats obtenus au cours de ce travail de recherche.

## **2.7 Les analyses chromatographiques en phase gazeuse couplées à la spectroscopie de masse**

### **2.7.1 Brève introduction théorique**

#### **2.7.1.1 Principe de base**

Comme le rappelle Michael Schilling <sup>122</sup>, la chromatographie en phase gazeuse est une technique analytique qui a été appliquée à l'étude des classes majeures de composés organiques utilisés comme liants. Elle est communément déterminée comme étant « *une technique de séparation fondée sur l'aptitude des corps à s'adsorber, c'est-à-dire à adhérer aux surfaces* <sup>123</sup>. »

---

<sup>122</sup>Schilling *et al.*, 1996, p.45

<sup>123</sup>Atkins, 1990, p.12

L'appareil servant à réaliser une telle analyse est essentiellement composé d'un système d'injection de l'échantillon, d'une colonne ainsi que d'un détecteur [Fig.32]. Pour les analyses en phase gazeuse avec spectrométrie de masse que nous avons réalisées, toute la détection et l'enregistrement des données sont effectués par le spectromètre de masse. Comme nous avons déjà présenté l'appareil dans le chapitre précédent, nous développerons ici uniquement la technique de chromatographie sans insister sur la spectrométrie de masse.

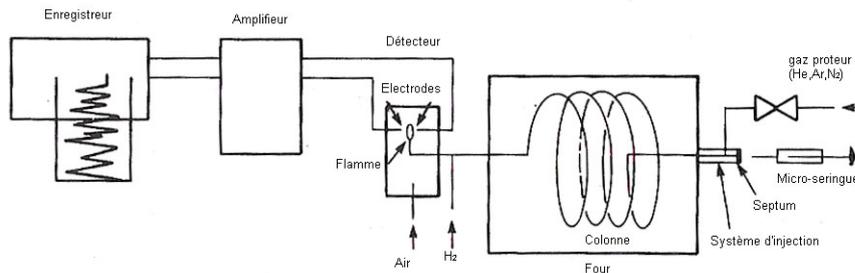


FIG. 32 – Schéma d'un chromatographe

La chambre d'injection est l'endroit dans lequel le micro-échantillon en solution est introduit dans l'appareil. Le principe essentiel peut être résumé de la manière suivante : « un gaz porteur, de préférence préchauffé, entre dans une chambre chauffée obturée par une pastille d'élastomère, le septum<sup>124</sup>. »

L'injection est alors réalisée grâce à l'introduction d'une seringue hypodermique au travers du septum directement dans la colonne ou dans une chambre d'injection. Ensuite, par pression du piston soit de manière manuelle, soit automatiquement, la quantité d'échantillon requise est injectée.

La colonne peut prendre différentes formes. Les plus anciennes généralement nommées « packed » columns consistent en un tube de métal ou de verre d'un ou deux mètres de long et de quelques millimètres de diamètre replié ou coudé de manière à tenir dans l'espace du four. Elles doivent leur nom au fait qu'elles sont généralement entourées d'un matériau homogène inerte tel que de la terre siliceuse. Les colonnes plus modernes quant à elles sont généralement appelées colonnes capillaires. Elles sont constituées d'un tube de 0.2 à 2 millimètres de diamètre et leur longueur est de plusieurs mètres pouvant aller jusqu'à une centaine de mètres. Nous pouvons distinguer les colonnes dont la phase stationnaire est simplement enduite le long de la paroi interne et celles dont la paroi bénéficie d'un support de soutien. Quelque soit le type de colonne, leur longueur et leur faible diamètre font d'elles des éléments extrêmement fragiles ayant tendance à être remplacées par des colonnes plus flexibles faites de quartz<sup>125</sup>.

Quelle que soit la colonne utilisée, cette dernière est placée dans un four servant à maintenir la colonne à une température constante appropriée pour l'analyse ou au contraire permettant de faire fluctuer la température en fonction des besoins de l'analyse et des paramètres choisis.

---

<sup>124</sup>Antot

<sup>125</sup>Mills et White, 1996, p.16

En effet, la chromatographie est un procédé de séparation réalisé grâce à la distribution des éléments d'une mixture entre deux phases, l'une nommée phase stationnaire et la seconde appelée phase mobile<sup>126</sup>. « *As a consequence, solutes are eluted from the system as local concentrations in the mobile phase in the order of their increasing distribution coefficients with respect to the stationary phase; ipso facto a separation is achieved* <sup>127</sup>. »

Nous pouvons ainsi dire que la « *séparation est basée sur l'entraînement différentiel des constituants présents dans la colonne. Ces derniers la parcourent avec un temps proportionnel à leurs propriétés intrasèques (taille, structure, ...) ou à leur affinité avec la phase stationnaire (polarité, ...). A leur arrivée en bout de colonne, le détecteur mesure en continu la quantité de chacun des constituants du mélange*<sup>128</sup>. »

En résumé de cette introduction théorique nous pouvons dire qu'« *en chromatographie en phase gazeuse, l'échantillon est vaporisé puis entraîné par un flux d'hélium, le « gaz vecteur », à travers un long tube chauffé. Ce tube est rempli d'oxyde d'aluminium (ou d'une substance inerte comparable) chargé de la « phase stationnaire », à savoir un liquide de faible volatilité. Le constituant qui est le moins fortement adsorbé par la phase stationnaire sort le premier à l'autre bout de la colonne et peut être détecté électroniquement. Au fur et à mesure que le temps s'écoule, les autres constituants du mélange de départ sortent les uns après les autres, sont détectés et signalés par un pic sur le graphe. Ce graphe, enregistrement de la sortie du détecteur, est appelé « chromatogramme »* <sup>129</sup>. »

### 2.7.1.2 Que permet cette analyse ?

Cette technique a la particularité de permettre la séparation d'un mélange complexe en composés individuels. Elle sert à la fois à isoler certaines molécules au sein d'un important échantillon de matière tout en fournissant une estimation quantitative de chaque élément<sup>130</sup>.

Comme le souligne Scott<sup>131</sup>, la chromatographie est un outil précieux pour « *the isolation of relatively small amounts of materials that have comparatively high intrinsic value.* »

La chromatographie en phase gazeuse trouve de multiples applications dans des domaines aussi variés que l'industrie (isolation de molécules particulières), la sécurité (détection d'explosifs), le développement et le contrôle de la qualité de produits chimiques et pharmaceutiques. Elle est également un outil de choix dans le domaine de l'art où elle permet la détermination des matériaux utilisés par les artistes. En conservation-restauration, elle est un outil de pointe pour l'étude des matériaux organiques naturels ou synthétiques, que ce soit les liants, les vernis ou les constituants d'œuvres d'art.

---

<sup>126</sup>Scott, 2003b, p.1

<sup>127</sup>Scott, 2003b, p.2

<sup>128</sup>Van der Weerd, 2002, p.174

<sup>129</sup>Atkins, 1990, p.12

<sup>130</sup>Scott, 2003b, p.1

<sup>131</sup>Scott, 2003b

### 2.7.1.3 Sous quelle forme obtient-on les résultats ?

Les résultats sont obtenus sous forme d'un graphique généralement nommé *chromatogramme* [Fig.33].

Il est possible à partir de ce dernier de déterminer divers facteurs tels que le point d'injection, le volume de rétention, etc. dont bon nombre ne nous a pas servi directement au cours de ce travail. C'est pourquoi nous n'allons pas développer ici tous les concepts, mais nous concentrons sur les points essentiels à la compréhension des analyses.

Nous pouvons, en nous basant sur les définitions usuelles formulées par Raymond Scott<sup>132</sup>, définir les termes suivants :

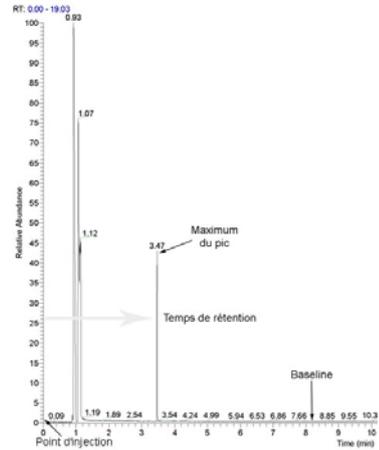


FIG. 33 – Chromatogramme

- la ligne de base plus couramment nommée baseline est toute partie du chromatogramme où seule la phase mobile émerge de la colonne.
- le maximum du pic est le point le plus élevé d'un pic donné
- le point d'injection est le moment auquel l'échantillon est placé dans la colonne
- le temps de rétention se définit comme étant le temps qui s'est écoulé entre le point d'injection et le maximum d'un pic donné. Chaque soluté a un temps de rétention caractéristique.

Lors de l'interprétation et de la compréhension des différents résultats obtenus, nous ferons notamment appel à ces différentes notions.

### 2.7.1.4 Quelles sont les limites de la méthode ?

De part sa grande précision et son efficacité, la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectroscopie de masse est une technique de pointe qui tend à se généraliser.

Hormis sa complexité<sup>133</sup> et la difficulté pour une interprétation nuancée fiable des résultats, la principale limite que nous avons observée est la difficulté et le temps nécessaire à la préparation des échantillons protéiniques avant de pouvoir les injecter<sup>134</sup>.

Nous pourrions également signaler qu'une fois les échantillons hydrolysés et dérivatisés, ils doivent être injectés dans les plus brefs délais, car suite à la silylation (voir chapitre 2.7.2.3) ils se révèlent le plus souvent comme des composés extrêmement dégradables par l'oxygénation.

---

<sup>132</sup>Scott, 2003b, p.14

<sup>133</sup>Schilling et Mazurek, 2007

<sup>134</sup>Scott, 2003a, p.46

## 2.7.2 Travail analytique pratique

### 2.7.2.1 Préparation des solutions standard

Préalablement à toute analyse, nous avons préparé les solutions standard d'acides aminés et d'acides gras. Ces dernières nous ont permis de réaliser le chromatogramme des différents acides et de déterminer pour chaque élément le temps de rétention qui lui est propre dans les conditions d'analyses que nous avons retenues.

Nous avons décidé de préparer des solutions de 100 ml à une concentration de 500 ppm. Cette concentration nous permet d'obtenir aisément des dilutions dont la concentration est plus faible et de minimiser les erreurs pouvant émaner d'une légère imprécision dans la préparation des solutions (la balance de précision que nous possédons ne nous permet pas de peser exactement des masses inférieures à 100 microgrammes = 100 µg). Afin de réaliser la préparation des solutions standard d'acides aminés, nous avons utilisé le kit fourni par l'entreprise Sigma. Ce dernier contient, sous forme poudreuse, les vingt acides aminés naturels ainsi que de l'hydroxyproline. Il convient de peser précisément les diverses poudres d'acides aminés, de les déposer dans une fiole jaugée et de compléter le niveau de la solution avec de l'acide chlorhydrique ( $HCl$  0.1 M) jusqu'à l'obtention du volume nécessaire afin de parvenir à la concentration souhaitée. Comme précisé plus haut, nous avons décidé de préparer une solution 500 ppm. En utilisant l'approximation de l'eau pour déterminer le volume d'acide chlorhydrique nécessaire, nous avons pesé 500 µg de chaque acide aminé que nous avons déposé dans une fiole jaugée de 100 ml. Cette dernière contient dans le fond quelques millilitres d' $HCl$ . Une fois tous les acides aminés ajoutés, nous avons complété le volume à l'aide d'acide chlorhydrique 0.1 M jusqu'à l'obtention des 100 ml.

Pour la préparation des solutions d'acides gras, le solvant nécessaire est un mélange (1 :2) d'éthanol et de chloroforme.

Afin de déterminer les différents acides gras, il est nécessaire de préparer un standard contenant au minimum l'acide stéarique, palmitique, oléique ainsi qu'un acide typique de la dégradation : l'acide azelaïque. Le laboratoire du SIK possède les préparations de référence pour ces différents acides ainsi que de l'acide laurique et myristique. Nous avons souhaité préparer deux solutions standard à 500 ppm. Une première contenant tous les acides gras à disposition à l'exception de l'acide oléique et une seconde ne contenant que de l'acide oléique. Cette décision a été motivée par le fait que contrairement aux autres acides gras, l'acide oléique à disposition avait déjà été utilisé par le passé et nous pensions qu'il pouvait être dégradé malgré une conservation à basse température et à l'abri de la lumière. Ainsi en injectant séparément l'acide oléique dans le chromatographe, nous pouvons en contrôler ses propriétés et recommander si nécessaire auprès du fournisseur de l'acide oléique non oxydé.

Une fois ces diverses solutions standard préparées, nous avons dû créer une solution de norleucine 1000 ppm dans de l'acide chlorhydrique 0.1 M. La norleucine va être ajoutée à tous les échantillons qui vont subir la silylation et être analysés. Cette dernière, en tant que standard interne, rend possible d'une part la détermination de la concentration des autres acides gras ou acides aminés présents dans le chromatogramme en fonction de

l'aire du pic de norleucine et d'autre part, d'attester que la silylation a fonctionné comme prévu.

### 2.7.2.2 Détermination des paramètres d'analyse et description pratique de l'analyse

Avant toute chose, il est nécessaire de déterminer quel est le temps de rétention du solvant que nous utilisons, à savoir la pyridine ainsi que de l'agent de silylation. Cette démarche a pour but de connaître le temps à partir duquel le spectre de masse peut être enregistré sans saturer le détecteur par le solvant. Cette étape est nécessaire afin de préserver le détecteur et d'éviter une dégradation trop rapide de l'instrumentation.

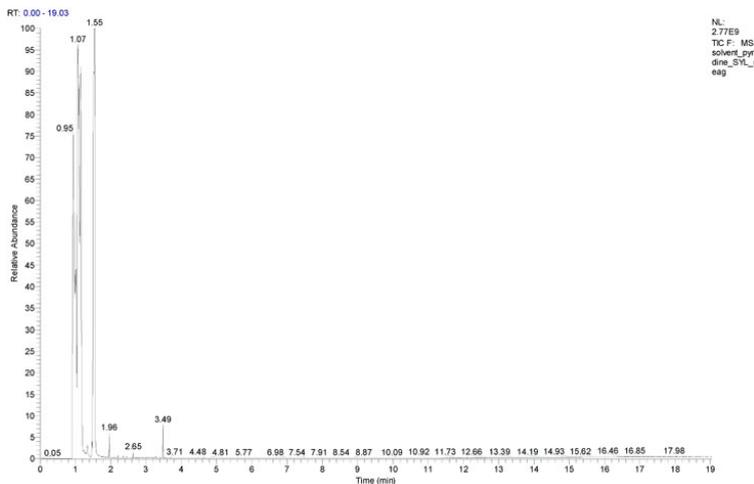


FIG. 34 – Chromatographe obtenu par injection de pyridine et d'agent de silylation

chromatogramme correspondait à un temps de rétention de huit minutes.

Nous avons alors repoussé le temps de collecte des informations par le détecteur et avons fixé arbitrairement le début de la transcription des informations à 6 minutes. Il est ainsi possible d'éviter la saturation du détecteur par le solvant et l'agent de silylation tout en pouvant garantir la détection des différents temps de rétention.

Une fois cette première démarche effectuée, il a été nécessaire d'adapter le protocole mis en œuvre par Michael Schilling<sup>135</sup> et l'équipe de la section des technologies analytiques de la Getty Conservation Institute for Science. En effet, nous avons repris les différents paramètres analytiques proposés et les avons testés sur l'appareil que nous avons à disposition pour réaliser nos analyses.

Nous avons ainsi pu déterminer que la séparation complète des divers éléments s'effectuait idéalement avec les conditions analytiques suivantes : La température du four est progressivement augmentée de 105°C à 320°C (7°C par minute) avec un maintien de la température de départ constante pendant une minute et la conser-

---

<sup>135</sup>Schilling et Mazurek, 2007

vation de la température finale pendant trois minutes. Il en résulte un programme d'analyse de trente-quatre minutes. Chaque injection mesure précisément 0.1 microlitre. Avant toute injection, la seringue est nettoyée cinq fois à l'aide de dichlorométhane et un premier échantillon de solution à analyser est prélevé et rejeté. Ce n'est qu'une fois ces manipulations préparatoires que l'échantillon final est prélevé, injecté automatiquement et analysé. La seringue subit alors 6 cycles de rinçage à l'aide de dichlorométhane afin d'éviter toute contamination pouvant interférer dans l'interprétation des analyses.

Ce protocole analytique est celui que nous avons retenu et appliqué à la majorité de nos analyses. Si nous ne précisons pas dans le texte des paramètres d'analyses différents, le lecteur est prié de se référer au protocole décrit ci-dessus.

### 2.7.2.3 Préparation d'échantillons, dérivatisation par silylation

Afin de pouvoir analyser un échantillon de matière protéinique brute, que ce soit une substance de référence ou un échantillon prélevé sur un artefact, il convient de l'hydrolyser et de lui faire subir une silylation.

L'hydrolyse a pour but de rompre les chaînes moléculaires afin de libérer les différents constituants de base tels que les acides aminés.

« L'hydrolyse complète d'un peptide ou d'une protéine conduit à un mélange d'acides aminés. Pratiquement cela se fait par chauffage avec HCl, 6N à 110° pendant 24 heures<sup>136</sup>. »

La silylation quant à elle sert à dérivatiser un élément afin que ce dernier soit sous une forme permettant son injection et sa détection par chromatographie en phase gazeuse. En effet, les éléments constituant des matériaux organiques naturels ne sont généralement pas suffisamment volatiles pour pouvoir être directement analysés. C'est pourquoi il convient de les transformer en ester afin qu'ils puissent être transportés par le gaz vecteur<sup>137</sup> et ainsi atteindre le détecteur<sup>138</sup>.

« GC samples are usually derivatized to render higher polar materials sufficiently volatile so that they can be eluted at reasonable temperatures without thermal decomposition or molecular rearrangement. Examples of such materials that need to be derivatized are the organic acids, amides, poly hydroxyl compounds, amino acids, etc. In order to render such material more volatile, they are esterified, silylated or acetylated using one of a number of different methods of derivatisation<sup>139</sup>. »

Nous avons ainsi préparé et pesé nos échantillons avant de déposer ces derniers dans de petits récipients résistants à la chaleur et aux acides. Nous avons ensuite ajouté un aliquot de norleucine (standard interne) afin que la concentration de cette dernière soit de 50 ppm dans le volume final d'injection. Puis 100 µl d'*HCl*

---

<sup>136</sup>Hart et Corina, 2002, p.440

<sup>137</sup>Le but de la silylation est de rendre les matériaux polaires suffisamment volatiles pour être élués à une température basse, évitant ainsi un réarrangement moléculaire.

<sup>138</sup>Mills et White, 1996, p.17

<sup>139</sup>Scott, 2003a, p.66

6 M sont ajoutés. A ce stade, les récipients sont purgés pendant 20 secondes à l'aide d'azote sous forme gazeuse avant d'être clos hermétiquement grâce à un couvercle en téflon et silicone. Pour réaliser l'hydrolyse complète des échantillons, il convient de fournir pendant 24 heures une température constante de 105°C. Idéalement cela est réalisé grâce à un four de laboratoire, cependant en l'absence du matériel adéquat, nous avons chauffé les récipients à l'intérieur d'un bloc de chauffe posé sur une plaque de cuisson. Cette dernière possède un régulateur thermique, il est donc possible de limiter à 3 degrés près les fluctuations de température. Nous avons ainsi pu garantir le maintien de la température constante.

Lorsque l'hydrolyse est parvenue à son terme, les récipients refroidis sont ouverts et leur contenu est évaporé sous un flux d'azote. A l'évaporation totale, 40  $\mu\text{l}$  d'eau pure sont ajoutés et les échantillons sont agités et centrifugés. Une seconde évaporation sous azote est nécessaire avec cette fois un contrôle attentif du point d'évaporation. Ceci est primordial afin de ne pas détruire les acides aminés les plus sujets à l'évaporation. La même opération de rinçage est recommencée une seconde fois avec de l'alcool. Ces manipulations successives réalisées, nous pouvons dire que les échantillons sont exempts de toute trace d'acide ayant servi à l'hydrolyse. Il est dès lors possible de procéder à la silylation.

Le réactif de silylation (*MTBSTFA/TBDMCS*) dans une solution de pyridine saturée à l'aide d'hydroxychlorure de pyridine 37, est ajouté aux échantillons à raison d'1  $\mu\text{l}$  pour 2  $\mu\text{g}$  d'échantillon pesé au début du mode opératoire. Toutefois ces proportions peuvent varier selon le type d'échantillon et le mode de chauffage des récipients. En effet, si les échantillons sont des substances protéiniques pures, il convient de mettre 300  $\mu\text{l}$  par 100  $\mu\text{g}$ . De plus, si nous utilisons un bloc chauffant à la place d'un four de laboratoire, il est nécessaire de mettre au minimum 50  $\mu\text{l}$  dans le récipient contenant l'évaporat des échantillons.

Une fois le réactif ajouté en proportion requise, il est utile de fournir de l'énergie sous forme de chaleur afin de catalyser la réaction de silylation. Nous avons donc chauffé les récipients de la même manière que lors de l'hydrolyse et ce pendant 4 heures 30.

Une fois ce protocole réalisé, nous laissons lentement refroidir les solutions, les centrifugeons afin d'accélérer la décantation des particules et pigments potentiellement en suspension dans le milieu et pipetons 20  $\mu\text{l}$  de chaque échantillon afin de le transférer dans un récipient approprié à l'injection.

#### **2.7.2.4 Détermination analytique du temps de rétention des différents acides aminés et acides gras**

Afin de connaître le temps de rétention propre de chaque acide aminé en fonction de l'appareil utilisé et des paramètres que nous avons programmés, il est nécessaire de procéder à l'injection de la solution standard d'acides aminés et d'acides gras. Pour ce faire, nous retenons les paramètres analytiques que nous avons défini précédemment et injectons 0.5  $\mu\text{l}$  de solution. Nous obtenons un premier chromatogramme dans lequel nous pouvons clairement détecter la présence de la norleucine et de divers éléments.

Après l'étude par fragmentation des différents événements et leur comparaison à des références publiées ainsi qu'à la base de données interne, nous avons pu définir avec certitude 15 des 20 acides aminés. En revanche, la tyrosine, l'asparagine, l'arginine, la cystéine et l'hydroxyproline ne peuvent pas être clairement identifiées. Nous avons ainsi décidé de répéter leur injection en préparant une solution contenant tous ces acides aminés à l'exception de l'hydroxyproline. En effet, pour chaque acide aminé que nous souhaitons réexaminer il est possible de le définir par une fragmentation spécifique ne pouvant pas être confondue avec les autres. L'hydroxyproline en revanche ne peut pas si clairement être distinguée et au vu de l'importance de cet acide aminé, nous avons souhaité travailler séparément. Nous avons ainsi réinjecté selon le même protocole les deux solutions, à savoir : hydroxyproline d'une part et tyrosine, asparagine, arginine et cystéine d'autre part.

Nous avons ainsi définitivement pu attribuer un pic du graphique à chaque acide aminé, comme il est possible de le voir sur le chromatogramme ci-dessous [Fig.35].

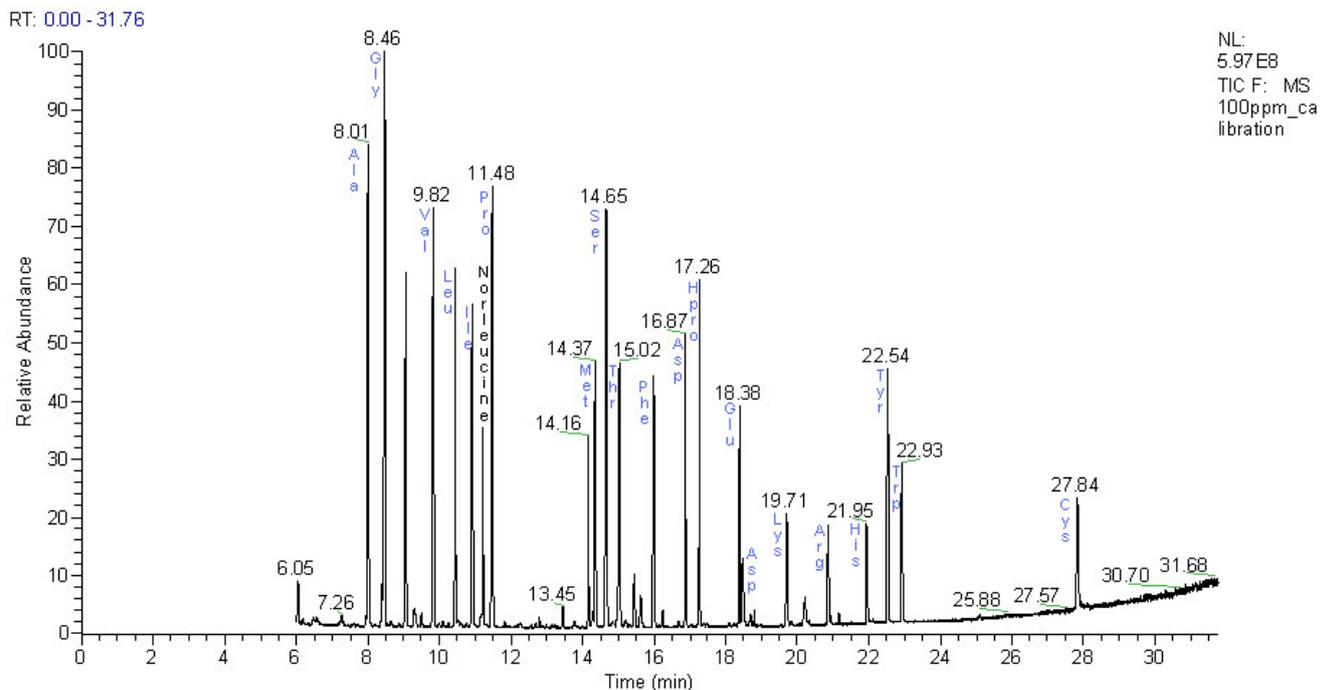


FIG. 35 – Chromatogramme des différents acides aminés avec leur temps de rétention propre (ala : alanine ; gly : glycine ; val : valine ; Leu : leucine ; Ile : isoleucine ; Pro : Proline ; Met : méthionine ; Ser : sérine ; Thr : thréonine ; Phe : phénylalanine ; Asp : acide aspartique ; Glu : acide glutamique ; Asn : asparagine ; Lys : lysine ; His : histidine ; Tyr : Tyrosine ; Trp : tryptophane ; Cys : cystéine)

Nous avons procédé de même pour les différents acides gras et avons également pu attribuer un pic caractéristique pour les différents acides gras, bien que le graphique obtenu ne soit pas si clair que celui des acides aminés. Nous pouvons expliquer cela par la plus forte présence de contamination dans le blank ainsi que la concentration plus faible des acides gras dans la solution finale.

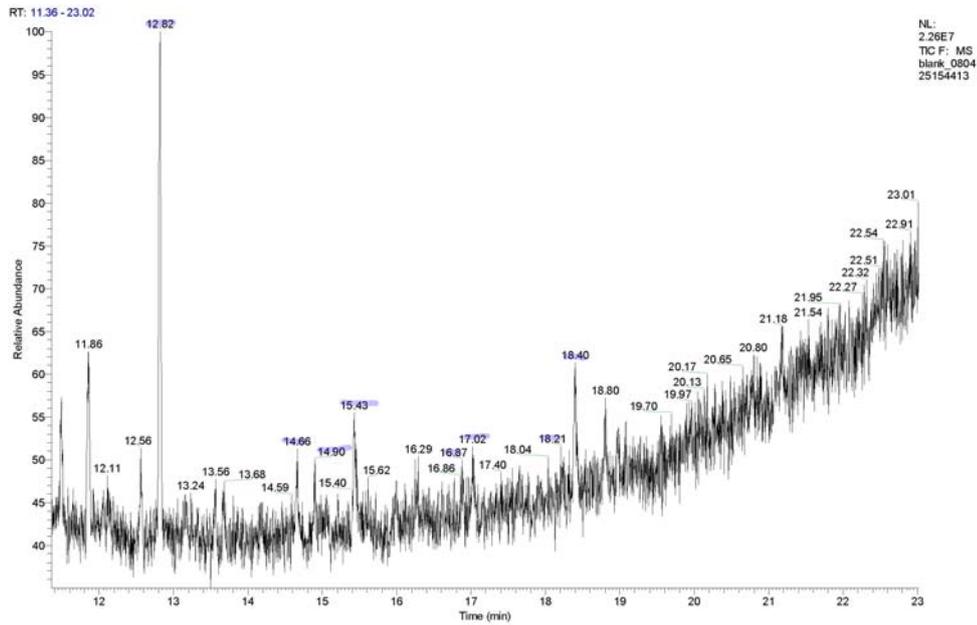


FIG. 36 – chromatogramme de contrôle  
avec en bleu les pics à soustraire du chromatogramme réel des acides gras (contamination)

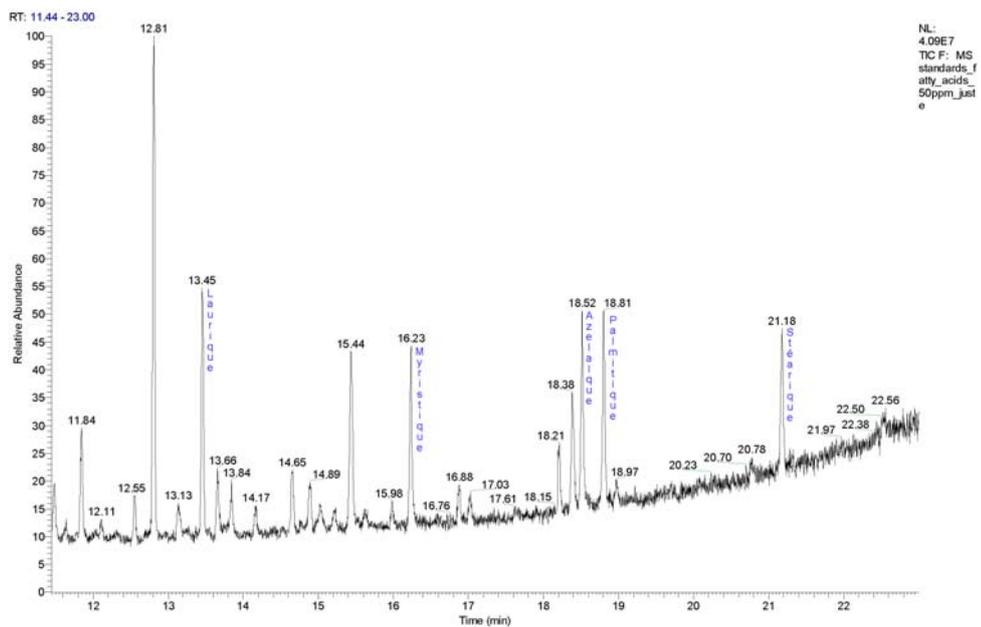


FIG. 37 – chromatogramme des différents acides gras contenus dans la solution standard injectée

L'extrait du chromatogramme ci-dessus représente les pics que nous avons trouvés lors de l'analyse du *blank* [Fig.36] . Ils correspondent aux différents éléments qui ont contaminé l'injection que se soit au moment de la préparation de l'échantillon ou de son injection. Tous ces pics doivent être mémorisés et supprimés du graphique provenant de l'échantillon analysé. Il est ainsi possible d'interpréter uniquement les événements liés à l'échantillon et de faire abstraction des diverses contaminations (certains de ces pics semblent indiquer la présence de phtalates provenant de l'injecteur).

Nous pouvons ainsi déterminer sur le deuxième chromatogramme [Fig.37] le temps de rétention des différents acides gras que nous avons injectés.

### 2.7.2.5 Analyse quantitative et courbes de calibration

Comme nous l'avons précisé précédemment, toutes les analyses GC-MS que nous avons réalisées l'ont été avec un standard interne : la norleucine. Bien que ce dernier permette de vérifier que les différentes étapes de dérivatisation se sont déroulées normalement, il sert essentiellement à quantifier la concentration d'un élément donné dans un échantillon. Ceci peut être réalisé grâce à la mesure de l'aire du pic dans le chromatogramme et les courbes de calibration.

Il est nécessaire de réaliser les courbes de calibration de l'appareil sur lequel nous travaillons, car chaque instrument possède ses propres valeurs.

Nous avons ainsi procédé à l'injection des solutions standard d'acides aminés à des concentrations prédéfinies de dix, vingt-cinq, cinquante et cent pourcent. Comme nous connaissons précisément le temps rétention et donc l'emplacement du pic de chaque acide aminé dans le chromatogramme, nous avons pu attribuer les pics caractéristiques aux différents aminoacides injectés. Il est alors possible de mesurer l'aire de chaque pic et grâce à une extrapolation, d'en déduire sa concentration.

Pour ce faire, il convient de calculer l'aire du pic en tenant compte de l'aire de la norleucine. Nous obtenons ainsi une aire corrigée ( $ac$ ). Pour pouvoir calculer la concentration réelle, il faut de plus calculer la pente de la courbe ( $a$ ) et le point auquel la pente coupe l'axe d'origine ( $b$ ). En connaissant ces paramètres, nous pouvons obtenir la concentration grâce à la formule suivante :

$$\text{concentration} = \frac{ac-b}{a}$$

Nous avons réalisé ces calculs grâce à un logiciel de calcul et avons pu déduire les différentes courbes de calibration [Fig.38].

Afin d'optimiser la détermination du type de protéines dans la suite des démarches analytiques, il est important de posséder des courbes de calibration fiables. C'est pourquoi, en adoptant un regard critique sur le travail réalisé jusque-là, nous observé que ces premières courbes présentaient comme défaut principal de ne pas couper les axes au point d'origine. Ceci peut avoir une influence sur le calcul de la concentration de chaque type d'acide aminé et être ainsi répercuté sur l'interprétation de la source possible des protéines présentes dans un

échantillon.

Afin de maximaliser les résultats, nous avons décidé de légèrement forcer les courbes en ajoutant un point 0. Cette technique a été retenue car, contrairement à un déplacement des courbes pour les faire coïncider avec l'origine du repère orthonormé, elle permet une régulation de la pente des courbes de calibration sans pour autant modifier les maximas.

Nous avons ainsi obtenu les courbes de calibration ci-dessous [Fig.38] et les avons utilisées pour la suite de notre travail pratique.

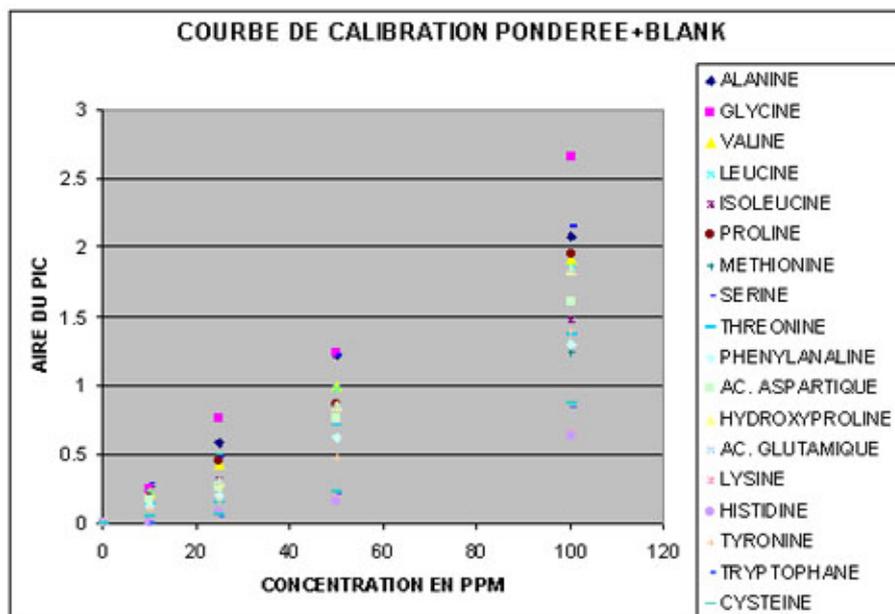


FIG. 38 – courbes de calibration  
obtenues suite à l'analyse des différents acides aminés présents dans la solution standard

#### 2.7.2.6 Analyses de substances protéiniques pures (échantillons de référence)

Avant de réaliser l'analyse d'échantillons réels, nous avons procédé à l'analyse d'un certain nombre de mesures d'échantillons de protéines pures. Nous avons ainsi retenu conformément à ce que nous pensions pouvoir trouver dans les polychromies dont notre travail fait l'objet différentes sources protéiniques à savoir : une colle animale (de la colle de peau de lapin), une gélatine, de la caséine de lait, du jaune ainsi que du blanc d'œuf et un échantillon de sang.

Ces différents échantillons ont été pesés afin de déterminer avec précision leur poids. Nous nous sommes rendus dans le laboratoire technique de la Haute Ecole bernoise afin de pouvoir réaliser au mieux la pesée. En effet, nous avons décidé de réaliser avec ces échantillons le processus exact de mise en œuvre que nous avons choisi d'appliquer pour les échantillons prélevés au MEG. Nous avons ainsi pesé entre 25 et 50  $\mu\text{g}$  de chaque

échantillon et en avons précisément noté le poids.

Une fois de retour au SIK, nous avons procédé à l'hydrolyse, la silylation et l'injection des différents échantillons. Nous avons effectué le premier essai du protocole dans des conditions en tous points similaires à celles qui attendent les échantillons réels. Nous avons constaté très rapidement, que de si faibles quantités de matière ne permettaient pas d'obtenir de bons résultats analytiques : les pics sont mal définis et très faibles.

Nous avons ainsi dû réfléchir à nouveau au protocole que nous souhaitions appliquer aux échantillons de polychromie et avons été forcés de constater que si une matière protéinique pure ne donnait pas suffisamment de signal pour être interprétée de manière fiable, des échantillons de polychromie poudreuse ne pourront en aucun cas livrer des résultats satisfaisants. En partant de ce constat, nous avons été dans l'obligation de laisser l'analyse quantitative de côté en mettant tout le prélèvement disponible dans l'éprouvette d'analyse et ce quelque soit son poids. Nous avons cependant mesuré à l'aide de la balance de précision que nous possédions dans le laboratoire de Zürich le poids de tous nos échantillons et avons estimé qu'ils étaient globalement compris entre 50 et 100  $\mu\text{g}$ .

Cette première mise en œuvre du protocole avec des échantillons réels nous a démontré que les différentes étapes de préparation, d'hydrolyse et de silylation marchaient correctement. Elle a également mis en lumière que des échantillons de trop petite taille ne pouvaient pas donner de résultats fiables.

Grâce à cette étape nous avons pu déterminer définitivement les paramètres à appliquer à des échantillons de polychromie pulvérulente et sommes parvenus à la constitution d'une base de données des différents liants disponibles nous intéressant dans le cadre de ce travail.

Il est également important de préciser que nous avons contrôlé quel devait être le volume minimum présent dans la fiole d'injection afin de garantir une analyse fiable. Pour ce faire, nous avons injecté 0.1  $\mu\text{l}$  d'un alcane linéaire avec les paramètres retenus pour les échantillons réels en faisant varier le volume de solvant présent dans le récipient d'injection. Nous avons ainsi procédé avec 50, 25 et 10  $\mu\text{l}$ . Nous avons ensuite comparé l'aire du pic de solvant afin de percevoir les variations pouvant interférer avec notre analyse. Les trois fois, l'aire du pic a été jugée conforme à ce que nous attendions avec très peu de variation. De ce test, nous pouvons penser qu'un volume dans la fiole d'injection de 10  $\mu\text{l}$  pourrait être suffisant. Afin de garantir les conditions optimales pour l'analyse, nous choisissons de travailler avec dans la fiole d'injection, un volume d'échantillon de 20  $\mu\text{l}$ .

#### **2.7.2.7 Préparation et analyse des échantillons prélevés au MEG**

Comme nous venons de le mentionner dans le paragraphe précédent, nous avons prévu de peser précisément entre 20 et 50  $\mu\text{g}$  de chaque échantillon. Les tests préalables nous ont montré que de telles quantités ne sont pas envisageables. Nous avons donc abandonné les analyses quantitatives au profit de meilleures analyses qualitatives. Nous avons pour ce faire mis la totalité de la matière pulvérulente que nous possédions dans la fiole à analyse avant de la peser afin d'en estimer le poids. Une fois cette minutieuse étape de transfert exécutée, nous avons appliqué le protocole d'hydrolyse et de silylation conformément à ce qui a été décrit dans

les chapitres précédents. Nous avons ensuite procédé à l'injection et avons effectué l'analyse des différentes solutions.

### **2.7.3 Résultats obtenus**

#### **2.7.3.1 Résultats analytiques**

Après avoir préparé et injecté nos échantillons selon la méthodologie présentée précédemment (2.7.2.3), nous avons obtenu le chromatogramme des neuf échantillons analysés. Après une première étude de ces graphiques, nous nous sommes rapidement aperçu que quatre échantillons (MEG 4, MEG 10, MEG 13 et MEG 14) ne présentaient pas le standard interne indispensable à la validation de l'analyse (norleucine). En effet, même si aucune protéine n'est présente dans l'échantillon (aucun pic caractéristique dans le chromatogramme), le pic de norleucine est et doit être visible (son temps de rétention propre est de 11 minutes 22 dans les conditions d'analyses que nous avons définies).

Nous ne savons pas exactement pour quelles raisons ce phénomène s'est produit et avons essayé de comprendre ce résultat inattendu par l'émission de différentes hypothèses.

- Bien que nous ne puissions pas écarter totalement l'erreur de manipulation ou de préparation, le risque semble limité, car nous avons méthodiquement préparé tous ces échantillons de manière similaire, en effectuant pour tous la même étape du protocole. De plus, ces échantillons sont les derniers que nous avons analysés et nous n'avons jamais auparavant eu de tels problèmes.
- Nous avons ensuite pensé à un mauvais déroulement de la silylation. Là encore, le risque semble minime, car tout le lot d'échantillons a été dérivatisé en une seule et même fois. Il paraît de ce fait bizarre que dans des conditions similaires, la même réaction se déroule dans certaines fioles normalement alors que dans d'autres totalement similaires, la réaction n'ait pas lieu.
- Ces deux premières hypothèses écartées, nous nous sommes demandé si une interférence pouvait provenir des pigments contenus dans l'échantillon. Bien que nous n'ayons pas trouvé d'articles dans la littérature spécialisée pouvant appuyer cette hypothèse, nous avons décidé de tester si la réaction de silylation se déroulait normalement en présence d'une forte concentration d'ocre. Ce pigment a été retenu, car nous savons que le fer peut dans certains cas interférer sur les résultats d'analyse. Nous avons ainsi préparé un échantillon d'ocre contenant 5 % de gélatine. Nous l'avons laissé sécher pendant 4 heures et avons réalisé un échantillon comparable à ceux que nous avons analysés. Nous l'avons ensuite préparé et injecté selon le protocole appliqué à toutes nos analyses. Nous avons ainsi pu obtenir le chromatogramme de cet échantillon test. Nous pensons que les pigments contenus dans un échantillon peuvent avoir une influence sur les résultats, car nous n'avons trouvé ni le pic de la norleucine, ni ceux des acides aminés attendus dans l'échantillon d'ocre.

Quand aux cinq autres échantillons (MEG 3, MEG 15, MEG 17, MEG 19, MEG 20) les chromatogrammes obtenus présentent le pic de norleucine ainsi que différents pics que nous avons par étude du temps de rétention pu attribuer aux différents acides aminés.

Nous pouvons ainsi confirmé la présence d'acides aminés (constituants de base des protéines) dans ces échantillons. Nous énumérons ci-dessous les différents acides aminés trouvés avec entre parenthèse leur temps de rétention en minutes.

- Echantillon 3 ; masque Lega : alanine (8.01) glycine (8.46), valine (9.82), leucine (10.45), isoleucine (10.92), serine (14.65), phénylalanine (15.99) et acide aspartique (16.87).
- Echantillon 15 ; statuette Konde : alanine (8.01), glycine (8.46), valine (9.82), leucine (10.45), isoleucine (10.92), proline (11.48), serine (14.65), thréonine (15.02) et phénylalanine (15.99).
- Echantillon 17 ; statuette Konde : alanine (8.01), glycine (8.46), valine (9.82), leucine (10.45), isoleucine (10.92), proline (11.48), serine (14.65), thréonine (15.02), phénylalanine (15.99) et acide aspartique (16.87).
- Echantillon 19 ; statuette Konde : alanine (8.01), glycine (8.46), valine (9.82), leucine (10.45), isoleucine (10.92), proline (11.48), serine (14.65), thréonine (15.02), phénylalanine (15.99) et acide aspartique (16.87).
- Echantillon 20 ; statuette Konde : alanine (8.01), glycine (8.46), valine (9.82), leucine (10.45) et isoleucine (10.92).

A ce stade de l'interprétation, il est d'ores et déjà possible d'affirmer que les échantillons analysés ne contiennent ni de gélatine ni de colle de peau, car ces substances contiennent toutes les deux de l'hydroxyproline (17.27). Il est ainsi possible de confirmer que les objets n'ont pas fait l'objet d'un traitement de consolidation à l'aide d'un adhésif protéinique (colle d'os, colle de peau).

### **2.7.3.2 Quelles sont les sources d'erreurs possibles ?**

Les sources d'erreurs d'interprétation sont multiples. Il convient dans un premier temps de préciser que tout le travail d'interprétation des données repose sur la détermination analytique du temps de rétention des différents acides aminés et la calibration à l'aide de courbes que nous avons dû créer.

Ainsi, s'il est rapidement possible de mettre en évidence la présence ou l'absence de protéines dans un échantillon, il est extrêmement complexe de déterminer avec précision quel est le type de protéines précis. Ce travail ardu repose sur le calcul du pourcentage molaire de chaque acide aminé détecté. Il convient pour cela de mesurer l'aire des différents pics caractéristiques et d'en réaliser manuellement l'intégration. C'est à notre avis une étape délicate, au cours de laquelle bon nombre d'imprécisions peuvent se glisser dans les valeurs malgré le soin apporté à l'opération.

Nous soulignons que le cumul de toutes ces imprécisions, aussi minimes soit-elles, peut totalement fausser les résultats.

De plus, nous précisons que dans le cadre de notre travail, il était impossible de répéter une analyse d'échantillon sans procéder à de nouveaux prélèvements (analyse destructive des micro-échantillons prélevés).

### **2.7.3.3 Discussion des résultats obtenus**

Nous relevons que vu les difficultés que nous avons rencontrées au cours de la détermination précise du type de protéine exact et notre peu d'expérience en la pratique de telles analyses, les résultats finaux sont à considérer avec précaution.

De cette série d'analyse, nous pouvons cependant affirmer que les différents échantillons dont nous avons pu mener l'analyse jusqu'au bout présentent tous des protéines. Ces protéines ne proviennent pas a priori de l'application d'un consolidant (colle de peau, gélatine, colle d'os, etc.) car aucun échantillon ne comporte l'acide aminé caractéristique de ce type de liant/consolidant (hydroxyproline).

## **2.8 Brève note sur l'observation en microscopie polarisée des pigments**

Afin de maximaliser les informations obtenues sur les divers composés constituant nos échantillons et de documenter de manière plus approfondie les pigments utilisés, nous avons après la réalisation des analyses FT-IR récupéré chaque échantillon et préparé sur une lame microscopique afin de pouvoir réaliser ultérieurement l'étude des pigments.

Nous présentons brièvement dans ce chapitre les différentes observations que nous avons effectuées par microscopie en lumière polarisée (PLM).

Cette technique de microscopie permet de mener l'identification d'un important nombre d'éléments cristallins (pigments, fibres) grâce à l'observation en lumière polarisée. Différentes techniques d'examen peuvent être utilisées, mais elles sont généralement toutes basées sur l'observation des particules et leurs réactions lors de la rotation de la plaque microscopique et/ou la création d'un fond sombre par croisement de deux filtres internes (analyseur et polarisateur).

- Echantillon 1 ; masque Bundu : Cet échantillon est probablement le plus complexe que nous avons étudié. Il semble être composé à la fois de petites particules rosées, anisotropes<sup>140</sup>, présentant une biréfringence<sup>141</sup> modérée. Par comparaison avec les autres échantillons et un échantillon de référence, nous pensons qu'il puisse s'agir de quartz.

---

<sup>140</sup>une substance anisotrope est une substance au travers de laquelle la lumière traverse à des vitesses différentes en fonction de la direction

<sup>141</sup>différence d'index de réfraction

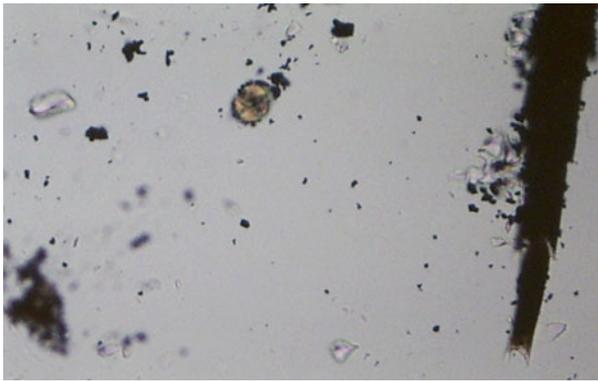


FIG. 39 – photographie en lumière polarisée de l'échantillon 1  
agrandissement env. 500 fois

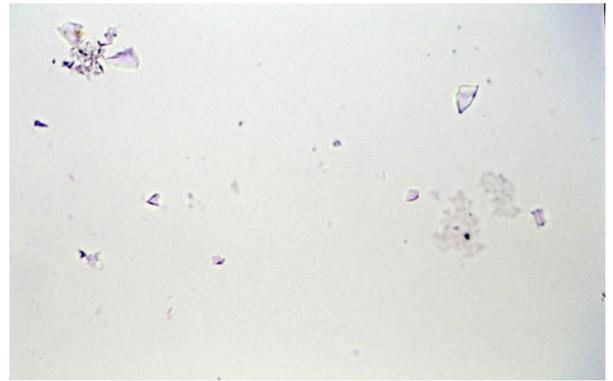


FIG. 40 – photographie en lumière polarisée de l'échantillon 3  
agrandissement env. 500 fois

Nous notons également la présence de petits grains de pigment rouge-brunâtres, anisotrope, pléochroïques<sup>142</sup>. Il pourrait s'agir d'hématite.[Fig.39]

Nous soulignons également la présence d'éléments faisant penser à des particules végétales.

- Echantillon 3 ; masque Lega : Cet échantillon présente des grains de diverse tailles [Fig.40]. Les plus gros, transparent à rosés en lumière normale, présentent un grand relief et présentent des bords irréguliers (à fracture conchoïdale). Ils sont pléochroïques, anisotropes, peu ou pas biréfringents et présentent un indice de réfraction inférieur à celui de la résine ( $n_d=1.66$ ). Nous pensons qu'il puisse s'agir de quartz. Nous pouvons également observer de plus petites particules jaunâtres, planes, allongées que nous identifions par comparaison à du kaolin. Nous signalons également la présence d'un troisième type de particules extrêmement transparentes et peu visibles. M. Scherrer qui nous a orientés dans l'utilisation du microscope confirme la présence de Quartz et de kaolin au sein de cet échantillon. Il pense que le troisième type de particules se rapproche de la famille générales des silicates.
- Echantillon 4 ; statuette Tsogho : Il est important de souligner que cet échantillon d'extrêmement petite taille offre peu de particules à examiner. Nous avons cependant pu en distinguer trois types [Fig.41]. Premièrement, nous notons la présence de grains de taille variables, rosés, anisotropes légèrement biréfringents avec un indice de réfraction inférieur à celui de la résine. Nous pensons qu'il s'agit de quartz. Nous notons également la présence de petits grains anisotropes et biréfringents, dont les contours sont nettement définis. Par comparaison avec un échantillon de référence, nous avons pu identifier le kaolin. Enfin, nous soulignons la présence de petits grains irréguliers de couleur brunâtre sombre, dont les bords sont anisotropes. Il se peut que ce soit des particules de charbon de bois.

---

<sup>142</sup>une particule est pléochroïque lorsque vue en lumière polarisée plane, elle change de couleur ou devient plus foncée/claire lors de la rotation de la table du microscope



FIG. 41 – photographie en lumière polarisée de l'échantillon 4  
agrandissement env. 500 fois

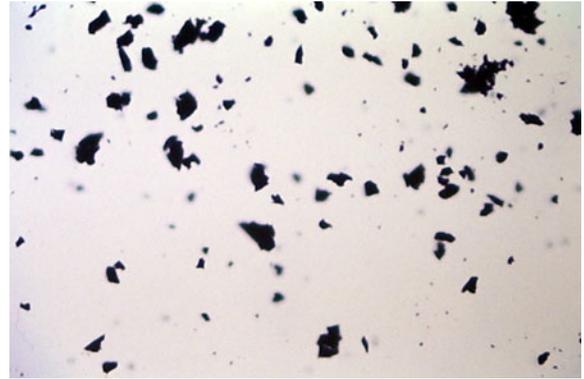


FIG. 42 – photographie en lumière polarisée de l'échantillon 6  
agrandissement env. 500 fois

- Echantillon 5 ; statuette Tsogho : Bien que les particules soient difficilement visibles, nous pensons suite à la comparaison avec un échantillon de référence, qu'il s'agisse de kaolin.
- Echantillon 6 : particules granuleuse arrondies à allongées, présentant des fractures pointues. Elles apparaissent en lumière normale comme des particules transparentes brunâtres. Nous constatons que leurs bords sont anisotropes. Ces particules semblent être du noir de charbon de bois. [Fig.42]
- Echantillon 10 ; statuette Yombe : Nous avons dans cet échantillon pu constater la présence de différents types de particules.  
Nous notons la présence de petits grains allongés anisotropes, blanchâtres faisant penser à du kaolin, ainsi que de petits grains sombres, en agglomérat. Ces derniers sont anisotropes et biréfringents et non pléochroïques. Nous ne sommes malheureusement pas parvenu à en déterminer précisément la nature.  
Nous constatons la présence d'amas de petits grains bruns orangés, légèrement biréfringent et partiellement isotropes. Afin de déterminer plus précisément leur nature et ainsi éviter toute confusion, nous avons procédé à la comparaison de l'échantillon avec divers échantillons de référence. Nous pouvons de ce fait confirmer que le pigment étudié est de l'ocre jaune.  
Nous avons également pu observer des particules brunâtres, en forme de petites plaquettes, mais n'avons pas réussi à la identifier formellement.
- Echantillon 11 ; statuette Yombe : Cet échantillon ne semble contenir qu'un seul type de particules [Fig.43]. Ces dernières sont de couleur rosée et présentent des fractures conchoïdales. Elles sont anisotropes et leur indice de réfraction est inférieur à 1.66 [Fig.44]. Nous pensons qu'il s'agit de quartz.
- Echantillon 14 ; statuette Konde : Nous pouvons constater la présence d'amas de pigments, constitués

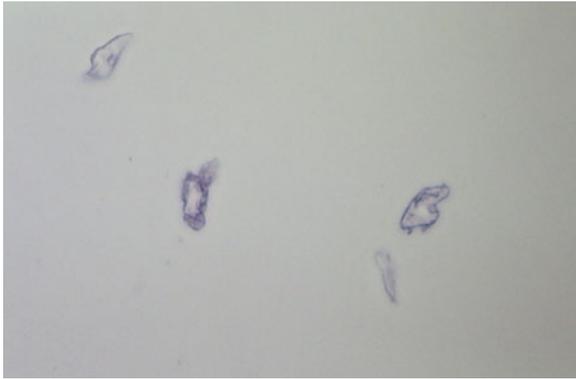


FIG. 43 – photographie en lumière polarisée de l'échantillon 11  
agrandissement env. 500 fois



FIG. 44 – photographie en polarisation croisée de l'échantillon 11  
agrandissement env. 500 fois



FIG. 45 – photographie en lumière polarisée de l'échantillon 14  
agrandissement env. 500 fois



FIG. 46 – photographie en lumière polarisée de l'échantillon 18  
agrandissement env. 500 fois

d'une multitude de grains fins. Certains sont allongés alors que d'autres ressemblent à de petites plaquettes [Fig.45]. Ces particules sont anisotropes, légèrement biréfringentes et pléochroïques (couleur variant du brun rouge au orange vif). Nous pensons qu'il s'agisse d'hématite.

– Echantillon 16 ; statuette Konde : Cet échantillon comporte au minimum deux types de particules différentes [Fig.47]. Les premières, se présentent comme des grains violacés transparents, anisotrope, légèrement biréfringents et pléochroïques [Fig.48]. Nous pensons qu'il s'agit de quartz. Le deuxième type de particules peut par ses caractéristiques être identifié par comparaison à du kaolin.

– Echantillon 18 ; statuette Konde : Nous pouvons constater dans cet échantillon la présence de trois types de particules différentes [Fig.46].

Les premières présentant des fractures conchoïdales, sont transparentes à rosées en lumière normale. Leur indice de réfraction est inférieur à celui de la résine Meltmount. Ces particules anisotropes sont faiblement

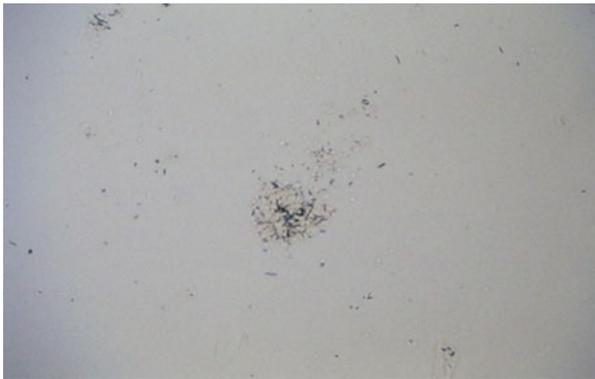


FIG. 47 – photographie en lumière polarisée de l'échantillon 16  
agrandissement env. 500 fois



FIG. 48 – photographie en polarisation croisée de l'échantillon 16  
agrandissement env. 500 fois

biréfringentes. Il s'agit probablement de quartz.

Le deuxième type de particule est caractérisé par des petits grains transparents, allongés, très faiblement biréfringents. Nous pensons qu'il s'agisse de kaolin.

Enfin de petites particules anisotropes jaunes, non pléochroïques, s'aglutines en petits amas dans les contours sont cernés de sombre. L'indice de réfraction, relativement dur à déterminer sur ce type de particule, semble inférieur à 1.66. Par comparaison aux données publiées dans la littérature, nous pensons qu'il puisse s'agir d'ocre jaune.

- Echantillon 21 ; statuette Konde : Cet échantillon comporte des particules de taille moyenne, aplaties et allongées en forme de grain. Bien qu'elles soient difficilement visibles, nous pensons qu'il ne s'agisse pas de kaolin car bien que possédant des caractéristiques relativement proches, ces particules ne sont pas similaires à l'échantillon de kaolin de référence. Nous pensons qu'il s'agisse d'un silicate autre que le kaolin.

### 3 Synthèse

#### 3.1 Synthèse des résultats obtenus

Nous souhaitons dans ce chapitre présenter les conclusions auxquelles nous sommes parvenus grâce à la mise en œuvre d'analyses appropriées et la synthèse de leur résultats. Nous décrivons ci-dessous les informations obtenues échantillon par échantillon en précisant à chaque fois quelle a été la méthode analytique appliquée. Pour des précisions supplémentaires concernant la partie analytique, nous prions le lecteur de se référer aux chapitres correspondants.

- Echantillon 1 ; masque Bundu : Si suite aux analyses FT-IR, nous émettions différentes hypothèses (huile ou cire avec éventuellement la présence de protéines), nous avons pu par DTMS confirmer la présence d'huile.

Il semble en revanche peu probable que l'échantillon contienne de la cire. Il est important de noter que nous ne pouvons pas écarter totalement la présence de protéines, sachant que nous avons pu par DTMS détecter de faibles quantités de stérols. Il se peut cependant que ces derniers ne fassent pas partie de la polychromie, mais soient le témoin des manipulations qu'a pu subir l'objet.

Lors de l'examen des pigments par PLM, nous avons souligné la présence de quartz et éventuellement d'hématite en faible quantité. Nous avons également observé la présence d'éléments organiques.

Il paraît ainsi probable que ce masque ait subi l'application de tukula mélangé à de l'huile, conformément à ce que nous avons pu lire dans la littérature spécialisée.

- Echantillon 2 ; masque Bundu : Les analyses DTMS confirment le résultat obtenu par FT-IR et indiquent que l'huile utilisée est une huile non siccative. Cependant, suite aux analyses par spectroscopie de masse, nous soulignons qu'une résine ait également pu être utilisée, bien que les analyses FT-IR ne corroborent pas ce résultat. Technologiquement, l'utilisation d'huile est attestée tout comme celle de résine, mais semble cependant plus courante dans ce type de polychromie.
  
- Echantillon 3 ; masque Lega : Si suite aux analyses FT-IR nous soulignons la présence éventuelle de protéines au sein de l'échantillon, il est possible après chromatographie en phase gazeuse de confirmer leur utilisation. Les pigments utilisés sont du kaolin (FT-IR, PLM) mais également du quartz et un autre silicate que nous ne sommes pas parvenus à définir. (PLM)  
La présence de kaolin, plus ou moins pur, dans ce type de polychromie est attestée par de nombreux auteurs.
  
- Echantillon 4 ; statuette Tsogho : Lors des analyses FT-IR nous évoquons la présence éventuelle de gommes au sein de l'échantillon. Cette hypothèse n'a pas pu être confirmée. Nous souhaitons confirmer la présence de protéines par GC-MS mais le chromatogramme de cet échantillon ne présente pas le standard interne nécessaire à son interprétation. En revanche, nous savons suite à une étude des pigments que cet échantillon contient en plus du kaolin (FT-IR, PLM), du quartz et vraisemblablement un pigment végétal (charbon de bois par exemple)(PLM).  
Il est intéressant de souligner que cette composition pigmentaire pourrait confirmer une hypothèse que nous avons émise lors des analyses FT-IR en remarquant la forte proportion de kaolin dans l'échantillon. Nous pensons que la préparation pulvérulente utilisée pour la réalisation des zones foncées de la chevelure de l'artefact est un mélange de kaolin (base de la polychromie) teinté à l'aide de pigments ou substances colorantes végétales.
  
- Echantillon 5 ; statuette Tsogho : L'analyse des pigments (PLM) a confirmé que cet échantillon est composé de kaolin. Il ne contient apparemment aucun liant (FT-IR).
  
- Echantillon 6 ; statuette Tsogho : Cet échantillon ne contenant a priori pas de liant, est extrêmement hygroscopique (FT-IR). Par PLM nous avons pu déterminer que le pigment utilisé est en fait un charbon de

bois.

Nous pensons, suite à observation de l'artefact, que les yeux de l'objet ont été pyrogravés dans le bois, ce procédé est attesté dans la littérature.

- Echantillons 7 et 8 ; statuette Tsogho : Ces deux échantillons ne contiennent pas de liant (FT-IR) et sont composés de kaolin plus ou moins pur.
- Echantillon 9 ; statuette Yombe : Nous n'avons pas réussi à déterminer précisément la composition de cet échantillon (FT-IR). Nous pensons qu'il contient soit de la cire, soit de l'huile non siccative ou un mélange de différents composés.
- Echantillon 10 ; statuette Yombe : Nous aurions souhaité pouvoir confirmer par chromatographie la présence de protéines au sein de cet échantillon (FT-IR), malheureusement en l'absence du standard interne, le chromatogramme ne peut pas être utilisé.  
En revanche, nous pouvons dire que les pigments utilisés sur cet artefact sont majoritairement du kaolin (FT-IR, PLM) et de l'ocre jaune (PLM).
- Echantillon 11 ; statuette Yombe : Les analyses FT-IR suggèrent qu'une gomme ou une résine ait été utilisée. Les analyses DTMS quant à elles semblent écarter la présence d'une résine, et éventuellement corroborer la présence d'une gomme. Nous trouvons en effet, des traces de lipides au milieu d'une partie inorganique. Nous savons par FT-IR que de l'ocre jaune a été utilisé. Les analyses PLM nous ont surtout permis de mettre en évidence la présence de quartz.
- Echantillon 12 ; statuette Yombe : Cet échantillon ne contenant pas de liant est essentiellement composé de kaolin auquel divers silicates ont été ajoutés (FT-IR).
- Echantillon 13 ; statuette Konde : Suite aux analyses FT-IR nous émettions l'hypothèse de la présence de protéines ou de cire, de résine. Au vu du petit échantillon que nous possédions, il n'était pas envisageable de réaliser deux analyses distinctes. Nous avons donc privilégié la recherche de protéines (liant le plus probable) au sein de cet échantillon. Malheureusement il fait partie des 4 échantillons dont les résultats chromatographiques ne sont pas interprétables.
- Echantillon 14 ; statuette Konde : La confirmation de protéines dans cet échantillon (FT-IR) n'a pas abouti par chromatographie. En revanche, si nous soulignons la présence de kaolin en petite quantité (FT-IR), l'examen PLM semble indiquer la présence d'hématite.
- Echantillon 15 ; statuette Konde : Si la présence de protéines dans cet échantillon semble indéniable (FT-IR, DTMS, GCMS), la présence d'huile (FT-IR) quant à elle est confirmée (DTMS). De plus, l'analyse spec-

Objet Echantillon	Liant			Pigment	
	FT-IR	DTMS	GCMS	PLM	
ETHAF 018740 Masque Bundu Prélèvement sourcils	1	Cire ? Huile ? Protéine ?	Huile cholestérol	°	Quartz Hématite Végétaux
ETHAF 018740 Masque Bundu Prélèvement dentition	2	Huile dégradée ?	Huile sèche Résine ?	°	°
ETHAF 032498 Masque Lega Prélèvement œil droit	3	Protéines ? Kaolin + silicate	°	Protéines	Quartz Kaolin Silicate
ETHAF 031424 Statuette Tsogho Prélèvement chevelure	4	Protéines ? Gommes Kaolin	°	X	Quartz Kaolin Charbon
ETHAF 031424 Statuette Tsogho Prélèvement jambe	5	Kaolin	°	°	Kaolin
ETHAF 031423 Statuette Tsogho Prélèvement œil gauche	6	Pas de liant Gommes ?	°	°	Charbon de bois
ETHAF 031423 Statuette Tsogho Prélèvement dos/bras	7	Pas de liant Kaolin	°	°	°
ETHAF 031423 Statuette Tsogho Prélèvement épaule	8	Pas de liant Kaolin	°	°	°
ETHAF 044426 Statuette Yombe Prélèvement chevelure	9	Huile ? Mélange de divers liants ?	°	°	°
ETHAF 044426 Statuette Yombe Prélèvement œil droit	10	Protéines Kaolin	°	X	Kaolin Ocre jaune Divers pigments
ETHAF 044426 Statuette Yombe Prélèvement brassard	11	Gommes ? Résine ? Terre ocre	Lipides Fraction inorganique	°	Quartz
ETHAF 044426 Statuette Yombe Prélèvement nombril	12	Aucun liant Kaolin+silicates	°	°	°
ETHAF 021319 Statuette Konde Prélèvement haut tête	13	Protéines ? Cires ? Résine ?	°	X	°
ETHAF 021319 Statuette Konde Prélèvement oreille g.	14	Protéines Gommes ? Polysaccharides	°	X	Hématite
ETHAF 021319 Statuette Konde Prélèvement dos tête	15	Protéines Huile ? Cire ?	Protéines Résine	Protéines	°
ETHAF 021319 Statuette Konde Prélèvement visage	16	Aucun liant Kaolin+silicates	°	°	Quartz Kaolin
ETHAF 021319 Statuette Konde Prélèvement dos tête	17	Protéines Cire ?	°	Protéines	°
ETHAF 021319 Statuette Konde Prélèvement dos tête	18	Pas de liant Quartz Kaolin	°	°	Quartz Kaolin Ocre jaune
ETHAF 021319 Statuette Konde Prélèvement haut crâne	19	Protéines Kaolin	°	Protéines	°
ETHAF 021319 Statuette Konde Prélèvement cou	20	Protéines Cire ou huile ?	°	Protéines	°
ETHAF 021319 Statuette Konde Prélèvement nombril	21	Pas de liants Silicate	°	°	°
ETHAF 021319 Statuette Konde Prélèvement nombril	22	Protéines Kaolin Résine ?	Résine	°	silicate

° = Analyse non effectuée X= résultat inexploitable

TAB. 2 – Tableau récapitulatif des différentes analyses effectuées et des résultats obtenus

troscopique de masse semble souligner la présence de résine que le spectre infrarouge ne mentionnait pas. Lors de l'observation de l'artefact, nous avons remarqué que toute la partie sommitale de la sculpture et l'arrière de sa tête présentait une sorte de patine brillante. Nous savons technologiquement que cette dernière est le plus souvent obtenue par l'ajout de résine sur les parties saillantes de l'artefact. Le résultat de l'analyse DTMS ne pouvant pas être confirmé par FT-IR est cependant technologiquement plausible.

- Echantillon 16 ; statuette Konde : Cet échantillon ne comportant pas de liant (FT-IR) est composé de kaolin (FT-IR, PLM) ainsi que de quartz (PLM).
- Echantillon 17 ; statuette Konde : La présence de protéines (FT-IR) a pu être confirmée par analyse chromatographique en phase gazeuse.
- Echantillon 18 ; statuette Konde : Lors des analyses FT-IR nous soulignons l'absence de liant et l'utilisation de quartz et de kaolin en proportions variables. Ces résultats ont été confirmés et nous soulignons que le mélange quartz/kaolin comprend un troisième élément, vraisemblablement des particules d'ocre jaune.
- Echantillon 19 ; statuette Konde : Cet échantillon contient des protéines (FT-IR, GCMS).
- Echantillon 20 ; statuette Konde : Si la présence de cire ou d'huile (FT-IR) n'a pas été démontrée pour cet échantillon, il est en revanche possible d'affirmer qu'il contient des protéines (FT-IR,GCMS). Du kaolin et d'autres silicates ont également été trouvés (FT-IR).
- Echantillon 21 ; statuette Konde : Cet échantillon qui ne contient pas de liant (FT-IR), est composé d'un pigment proche du kaolin (FT-IR) sans toutefois pouvoir y être assimilé (PLM).
- Echantillon 22 ; statuette Konde : Cet échantillon comprend à la fois des protéines (FT-IR) et une résine (DTMS). Cette utilisation de deux liants (ou du moins de la présence de deux familles de liants) au sein de cet échantillon n'est pas surprenante. En effet, cet échantillon provenant du nombril de l'artefact, se situe dans une zone décrite le plus souvent dans la littérature comme étant une forme d'empâtement de substances diverses et de résines <sup>143</sup>.

## 3.2 Discussion

### 3.2.1 De la méthodologie

La méthodologie, que nous avons exposée en début de travail, nous a permis de réaliser pas à pas la documentation et l'étude des objets, les recherches littéraires inhérentes à notre travail ainsi que les analyses. Nous

---

<sup>143</sup>Maes, 1930

soulignerons que la division du travail en différents étapes présente certains inconvénients. Il est notamment impératif de s'organiser au mieux et d'anticiper les recherches afin de ne pas perdre de temps et de profiter pleinement de l'infrastructure dont nous avons pu bénéficier au cours de nos différents stages. Cette subdivision en différentes périodes de stage concises implique également d'acquérir rapidement les réflexes nécessaires au travail dans un laboratoire de recherche et de pouvoir se familiariser en peu de temps avec des techniques de préparation d'échantillons et des protocoles analytiques qui nous étaient jusque là inconnus. Nous soulignons également qu'il est impératif de documenter au maximum toutes les étapes du travail à l'aide de notes personnelles afin de pouvoir synthétiser et restituer fidèlement les différentes problématiques rencontrées et les réponses que nous avons été amenés à formuler. Cependant, cette méthodologie nous a permis de pouvoir mener en parallèle travail analytique pratique et recherche tout en nous laissant prendre un certain recul.

Nous souhaitons plus particulièrement porter l'accent sur la méthodologie appliquée aux analyses. Nous rappelons que nous avons dans un premier temps étudié tous les échantillons à l'aide de la spectroscopie infrarouge. Cette dernière nous a permis d'obtenir les caractéristiques principales des échantillons et nous avons ainsi mieux pu orienter nos choix, rationaliser notre travail et appliquer à chaque échantillon le protocole le plus approprié.

Nous avons aussi directement pu déterminer qu'un certain nombre d'échantillons ne comportait pas de liant et éviter ainsi de démultiplier les analyses inutiles, tout en nous concentrant sur l'étude des pigments les composant.

Il est également important de souligner que cette première analyse nous a permis de décider définitivement l'emploi que nous souhaitions faire de la chromatographie en phase gazeuse et de l'importance de cette dernière dans notre travail (détermination des protéines).

Les recherches littéraires concernant la technologie nous ont permis à la fois de gagner du temps lors du choix des matériaux de référence à analyser pour la réalisation des spectres de références et de mieux interpréter les résultats obtenus.

Le choix de la division des échantillons entre substances protéiniques et cire/résine/huile s'explique aisément. Nous avons opté pour cette solution, car la différenciation entre les différents liants peut s'effectuer rapidement par DTMS. Le choix de la chromatographie en phase gazeuse pour l'analyse des protéines nous intéressait tout spécialement, car bien que longue et complexe, une telle analyse peut nous renseigner sur la composition à la fois quantitative et qualitative d'un échantillon. Il était également intéressant et stimulant pour nous de pouvoir mettre en place la réalisation de l'analyse, d'optimiser le protocole adéquat et de réaliser la calibration et l'adaptation de la technique analytique car jamais auparavant le laboratoire de recherche du SIK n'avait réalisé l'analyse de substances protéiniques par GCMS.

### **3.2.2 Des résultats obtenus**

En préambule de ce chapitre, nous tenons à signaler que malgré toute l'application et le sérieux que nous avons apporté à la réalisation des analyses et leur interprétation, notre peu d'expérience en la matière ainsi

que la complexité des techniques font que les résultats doivent être toujours consultés en gardant à l'esprit cette mise en garde.

Il est également nécessaire de souligner que les résultats obtenus sont valables pour les échantillons prélevés. Bien que nous ayons sélectionnés ces derniers avec soin, il ne sont pas nécessairement représentatifs de toute la surface picturale.

En essayant de poser un regard critique sur le travail effectué et les résultats obtenus, nous soulignons que dans l'ensemble les différentes analyses nous ont permis de répondre à bon nombres des questions. Nous revenons ci-dessous particulièrement sur les difficultés et problèmes que nous avons rencontrés au cours de ce travail et essayons d'y présenter une alternative.

- En spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier, nous avons par moment rencontré des difficultés à poser un diagnostic précis. Ces imprécisions peuvent provenir d'une mauvaise résolution des pics caractéristiques qui parfois peut être imputée à une mauvaise préparation de l'échantillon. Lors que cela était possible (échantillon trop épais par exemple), nous avons recommencé la préparation afin de maximaliser les résultats.
- Grâce aux analyses DTMS, nous avons pu préciser à un certain nombre d'hypothèses. Nous soulignons cependant que les difficultés rencontrées lors de l'interprétation, bien qu'inhérentes à la méthode, pourraient être amenuisées par l'extraction du liant de l'échantillon et son analyse seule. Cette technique réduirait le risque d'interférence entre les différents éléments présents (pigments, poussières, etc.).
- En chromatographie, les principales difficultés sont liées à la mise en œuvre non optimale de la technique. Bien que nous ne soyons pas parvenus à effectuer les analyses quantitatives (échantillons trop petits et manque de précision dans les pesées) nous avons tout de même réussi à obtenir la confirmation de la présence de protéines dans un certain nombre d'échantillons. Une plus grande expérience en chromatographie serait nécessaire afin d'optimiser les résultats.

Enfin, nous soulignons que les analyses menées ne permettent pas de déterminer quelle à été la technique de réalisation des artefacts (application de la polychromie en couches successives par exemple). Ce type d'informations peut cependant s'obtenir par la réalisation de coupe transversales.

## Conclusion

En conservation-restauration, le recours aux analyses est un précieux outil qui malheureusement n'est pas toujours employé à sa juste valeur.

Le plus souvent, par faute d'accès aux technologies, le conservateur-restaurateur est obligé de se résoudre à un examen visuel attentif. De plus, la complexité et le coût des analyses peuvent également être perçus comme des facteurs empêchant leur diffusion à large échelle. Ces constats sont d'autant plus dommageables que la recherche en conservation-restauration ne cesse de faire des progrès et s'ouvre petit à petit à de nouveaux sujets de recherches.

Comme nous avons pu le constater au cours de ce travail, les matériaux ethnographiques ne sont encore que peu étudiés. Il semble cependant nécessaire que dans les prochaines années des études soient menées à l'image des travaux déjà publiés portant sur les liants présents dans la peinture de chevalet et que les bases de données s'enrichissent de produits de référence moins traditionnels. Ceci permettra à terme de pouvoir comparer rapidement et plus efficacement des échantillons provenant d'objets ethnographiques ou archéologiques.

Au terme de ce travail, nous sommes satisfaits de constater que malgré des résultats analytiques parfois incomplets, nous sommes toutefois parvenus à déterminer les liants présents dans les échantillons polychromes que nous avons étudiés.

Nous tenons cependant à souligner que ce qui nous importe le plus n'est pas le résultat en soi, mais la possibilité que nous avons eue d'acquérir et de développer le savoir-faire nécessaire à la réalisation de telles analyses. Ces acquis vont nous permettre dans notre vie professionnelle future de mieux appréhender le domaine analytique et d'être capable de discerner le type d'analyses que nous souhaitons effectuer pour documenter un objet ou choisir un traitement.

Nous serons également vraisemblablement amenés en tant que conservateurs-restaurateurs à mandater d'autres spécialistes pour la réalisation d'analyses. Nous espérons par l'expérience que nous avons pu acquérir au cours de cette année, d'être à même de nous poser les questions nécessaires à la réalisation de la prise d'échantillons afin que cette dernière soit effectuée le plus judicieusement possible. Enfin, nous souhaitons que le travail effectué nous facilite la compréhension de rapports d'analyses, afin de pouvoir plus aisément les étudier tout en veillant à garder un regard critique sur les conclusions suggérées.

## Bibliographie

- Antot, Edith. Description sommaire d'un chromatographe en phase gazeuse. In Umbert, Jean. *Site de l'accadémie de Nancy-Metz*. en ligne . janvier 2008 . consulte le 10 mars 2008 . [www.ac-nancy-metz.fr/enseign/physique/CHIM/Chromato01/chromato01.htm](http://www.ac-nancy-metz.fr/enseign/physique/CHIM/Chromato01/chromato01.htm).
- Arnaud, Paul. *Chimie Physique*. 5ème édition revue par Françoise Rouquérol, Gilberte Chambaud et Roland Lissillour. Dunod, Paris, 2004.
- Atkins, Peter. *Chimie générale*. De Boeck Université, Berkeley, 1990.
- Atkins, Peter. *Chimie Générale*. InterEditions, Paris, 1992. Chapitre 2, La composition de la matière, p.33-64.
- Biebuyck, Daniel. *La sculpture des Lega*. Galerie Hélène et Philippe Leloup, Paris, 1994.
- Cardon, Dominique. *Le monde des teintures naturelles*. Belin, Paris, 2003.
- Delange-Fry, Jacqueline. *Arts et peuples de l'Afrique noire : introduction à l'analyse des céractions plastiques*. Gallimard, Paris, 1967a. Chapitre 5, Le Congo oriental, p.164-183.
- Delange-Fry, Jacqueline. *Arts et peuples de l'Afrique noire : introduction à l'analyse des céractions plastiques*. Gallimard, Paris, 1967b. Chapitre 4, Le Congo central, p.150-163.
- Delange-Fry, Jacqueline. *Arts et peuples de l'Afrique noire : introduction à l'analyse des céractions plastiques*. Gallimard, Paris, 1967c. Chapitre 3, Le Congo occidental, p.127-146.
- Derrick, Michel *et al.* *Infrared Spectroscopy in conservation science*. The Getty Conservaiton Institute, Los Angeles, 1999.
- Falgayrettes-Leveau, Christiane. *Arts d'Afrique*. Gallimard, Paris, 2000.
- Ferratti, Marco. *Scientific Investigations of Works of Art*. ICCROM, Rome, 1993.
- Hart, Harold et Corina, Jean-Marie. *Introduction à la chimie organique*. Dunod, Paris, 2002. Chapitre 16, Polymères, Produits pharmaceutiques et Spectroscopie, p. 491-542.
- Jacobson-Widding, Anita. *Red-White-Black as a Mode of Thought : a study of triadic classification by colours in the ritual symbolism and cognitive throught of the peoples of the lower Congo*. UPPSALA, Stockholm, 1979.
- Joyce, T. A. Africa : Congo, note on the pigment-blocks of the Bushongo, Kasai District, Belgian Congo. *MAN : journal of the royal anthropological institute*, 1910, 10, p.81-82.
- Laman, Karl. *Dictionnaire kikongo-français : avec une étude phonétique décrivant les dialectes les plus importants de la langue dite Kikongo*. Campenhout, Bruxelles, 1936.
- Langenheim, J. *et al.* *Plant resins : chemistry, evolution, ecology and ethnobotany*. Timber Press, Londres, 2003.

- Learner, Thomas. *Analysis of modern paint*. The Getty Conservation Institute, Los Angeles, 2004. Chapitre 4, Pyrolysis-Gas Chromatography-Mass Spectrometry, p. 32-45.
- Lehuard, Raoul. *Les Arts Bateke : Congo, Gabon, Zaire*. Collection Arts d'Afrique noire, Arnouville, 1996.
- Lehuard, Raoul. *Les phemba du Mayombé*. Arts d'Afrique noire, Paris, 1977.
- MacCrone, W.C. The microscopical identification of artist's pigments. *Journal of International Insitiute for Conservation-Canandian group 7,,* 1982, p.11-34.
- Maes, J. Notes sur le matériel du féticheur, Baluba. *MAN : journal of the royal anthropological institute*, 1911a, 11, p.181-185.
- Maes, J. Kese et Tambue fétiches des wazimba. *MAN : journal of the royal anthropological institute*, 1911b, 11, p.18-19.
- Maes, J. Les figures sculptées du Bas-Congo. *Africa : journal of international institute of african langues and cultures*, 1930, III, p.348-359.
- MEG. *Collections*. en ligne . Musée d'ethnographie de Genève, 2008 consulté le 27 février 2008 .[www.ville-ge-ch/meg/collections.php](http://www.ville-ge-ch/meg/collections.php).
- Mertens, R.P. *Les chefs couronnés chez les Ba kongo Orientaux. Etude du régime successoral*. Edition Georges Van Campenhout, Bruxelles, 1942. Chapitre I, Introduction, p. 1-14.
- Mills, John et White, Raymond. *The Organic Chemistry of Museum Objects*. Butterworth-Heinmann, Oxford, 1996. Chapitre 2, Analytical Methods, p.14-30.
- Olbrechts, Frans. *Les arts plastiques du Congo Belge*. Edition Erasme, Bruxelles, 1959.
- Oudemans, Tatiana. *Molecular studies of organic residues preserved in ancient vessels*. Molart, Amsterdam, 2006. Chapter 4, Identifying Biomolecular Origins of Solid Organic Residues using Direct Temperature-resolved Mass Spectrometry and Multivariate Analysis, p.67-97.
- Perrois, Louis. *Byeri Fang : sculpture d'ancêtres en Afrique*. Réunion des Musées nationaux, Marseille, 1992. Chapitre 3, Des œuvres aux artistes, p.55-61.
- Perrois, Louis. *Arts du Gabon : les arts plastiques du bassin de l'Ogooué*. ORSTOM, Arnouville, 1979. Chapitre 2, Les caractères de la sculpture traditionnelle, p.29-44.
- Perrois, Louis. *Problème d'analyse de la sculpture traditionnelle du Gabon*. ORSTOM, Paris, 1977.
- Perrois, Louis. *Patrimoine du sud, collection du nord*. Institut français pour la recherche scientifique pour le développement en coopération, Paris, 1997.
- Portell, Jean. African Red Pigments. In Barclay R., Gilbert M., McCawley J.C. et Stone T. (éd.). *Symposium 86, L'entretien et la sauvegarde des matériaux ethnologiques*. Institut canadien de conservation, Ottawa, 1986. p.119-129.

- Roth, Lutz *et al.* *Ölpflanzen-Pflanzenöle : Fette, Wachse, Fettsäuren, Botanik, Inhaltsstoffe, Analytik*. Ecomed, Landsberg, 2000.
- Sallée, Pierre. *Arts et Artisanat Tsogho*. Musée des arts et traditions du Gabon, Paris, 1975. Chapitre 3, Les Masques Mitsogho, p. 85-103.
- Schilling, Michael et Mazurek, Joy. Procedure for quantitative GC-MS analysis of amino acids, fatty acids and glycerol as (t-butyl-dimethylsilyl) derivatives. In *GCMS workshop handbook, 10-14 septembre 2007*,. User's group of mass spectrometry and chromatography, Philadelphia, 2007, p.17-23.
- Schilling, Michael *et al.* Gas Chromatographic analysis of amino acids as ethyl chloroformate derivatives. Part 1, composition of proteins associated with art objects and monuments. *Journal of American Institute for Conservation*, 1996, 35, p.45-59.
- Scott, Raymond. *Gas Chromatography*. Chrom-ed book serie, Londres, 2003a.
- Scott, Raymond. *Principles and practice of chromatography*. Chrom-ed book serie, Londres, 2003b.
- Smith, A. *Applied Infrared Spectroscopy : fundamentals, techniques and analytical problem solving*. John Wiley and Sons, New York, 1979.
- Van den Berg, Jorrit. *Analytical chemical studies on traditional linseed oil paint*. Molart, Amsterdam, 2002. Chapitre 4, Direct temperature resolved mass spectrometry of oil paint constituents and aged oil paints, p. 87-128.
- Van der Weerd, Jaap. *Microspectroscopic analysis of traditional oil paint*. Molart, Amsterdam, 2002. Chapitre 6, Characterisation of painting layers by direct temperature mass spectrometry (DTMS) in samples from works-of-art, p.171-191.
- Anne Varichon. *Couleurs - pigments et teintures dans les mains des peuples*. Seuil, Ligugé, 2000.
- Volavkova, Zdenka. Nkisi Figures of the lower Congo. *African Arts*, 1971, p.52-59.
- Wülfert, Stefan. *Der Blick ins Blid : Lichtmikroskopische Methoden zur Untersuchung von Bildaufbau, Fasern und Pigmenten*. Ravensburger Buchverlag, Ravensburger, 1999. Bücherei des Restaurators, Band 4.

## Table des figures

1	Masque Bundu ETHAF 018740 . . . . .	16
2	Masque Lega ETHAF 032498 . . . . .	16
3	Statuette féminine ETHAF 031424 . . . . .	16
4	Statuette féminine ETHAF 031423 . . . . .	16
5	Statue d'ancêtre ETHAF 04426 . . . . .	16
6	Fétiche à clous ETHAF 021319 . . . . .	16
7	Détail des soulèvement de polychromie . . . . .	18
8	Zone d'éclatement de la polychromie . . . . .	18
9	Détail du travail de la surface . . . . .	18
10	Détail de la couche polychrome . . . . .	18
11	Détail - ETHAF 031424 . . . . .	19
12	Détail - ETHAF 031424 . . . . .	20
13	Détail - ETHAF 031423 . . . . .	20
14	Détail avec accumulation pigmentaire. . . . .	20
15	Détail de l'application de blanc . . . . .	20
16	Détail de l'application de noir pour la chevelure . . . . .	21
17	Détail de la polychromie au dos de la tête de la sculpture . . . . .	21
18	Détail montrant le travail de la surface. . . . .	22
19	Détail : nombril du fétiche. . . . .	22
20	Spectre électromagnétique . . . . .	35
21	Schéma des différentes transitions électroniques possibles au sein d'une molécule . . . . .	35
22	Représentation d'un spectre FTIR . . . . .	37
23	Spectre ftir que nous avons obtenu par analyse de l'huile de palme . . . . .	41
24	Spectre ftir que nous avons obtenu par analyse de la résine de copal . . . . .	41
25	Spectre ftir que nous avons obtenu par analyse du sang . . . . .	41
26	Comparaison des spectres de diverses gommes . . . . .	41
27	Schéma d'un spectromètre de masse avec quadripôles . . . . .	47
28	Spectre de masse obtenu par la spectroscopie de masse par résolution thermique . . . . .	49
29	Triglycérides simples et triglycérides mixtes contenus dans l'huile de palme . . . . .	50
30	Schéma de fragmentation des triglycérides . . . . .	51
31	Graphique représentant l'abondance relative de chaque masse moléculaire dans le 3ème évènement du spectre de l'huile de palme . . . . .	51
32	Schéma d'un chromatographe . . . . .	56
33	Chromatogramme . . . . .	58
34	Chromatographe obtenu par injection de pyridine et d'agent de silylation . . . . .	60
35	Chromatogramme des différents acides aminés avec leur temps de rétention propre . . . . .	63

36	chromatogramme de contrôle . . . . .	64
37	chromatogramme des différents acides gras contenus dans la solution standard injectée . . . . .	64
38	courbes de calibration . . . . .	66
39	photographie en lumière polarisée de l'échantillon 1 . . . . .	71
40	photographie en polarisation croisée de l'échantillon 3 . . . . .	71
41	photographie en lumière polarisée de l'échantillon 4 . . . . .	72
42	photographie en polarisation croisée de l'échantillon 6 . . . . .	72
43	photographie en lumière polarisée de l'échantillon 11 . . . . .	73
44	photographie en polarisation croisée de l'échantillon 11 . . . . .	73
45	photographie en lumière polarisée de l'échantillon 14 . . . . .	73
46	photographie en polarisation croisée de l'échantillon 18 . . . . .	73
47	photographie en lumière polarisée de l'échantillon 16 . . . . .	74
48	photographie en polarisation croisée de l'échantillon 16 . . . . .	74

## Source des figures

- 1-6 MEG, 2008.
- 7-19 Photographies que nous avons réalisées au cours de notre stage au MEG.
- 20 Derrick *et al.*, 1999, p.5
- 21 Derrick *et al.*, 1999, p.9
- 22-26 Spectres IR que nous avons réalisés au cours de notre stage à la HKB.
- 27 Mills et White, 1996, p.25
- 28 Spectre de masse que nous avons réalisé lors de notre stage auprès du SIK.
- 29-30 Schemas explicatifs que nous avons réalisés pour illustrer le texte.
- 31 Spectre de masse que nous avons réalisé lors de notre stage auprès du SIK.
- 32 Mills et White, 1996, p.17
- 33-38 Chromatogrammes que nous avons réalisés lors de notre stage auprès du SIK.
- 39-48 Photographies que nous avons réalisées lors de notre stage auprès du SIK.

## Liste des tableaux

1	Tableau récapitulatif des prélèvements effectués . . . . .	31
2	Tableau récapitulatif des différentes analyses effectuées et des résultats obtenus . . . . .	77

# **Annexes**

Bruttin Vinciane

29 Août 2008

## **Table des matières**

<b>1</b>	<b>Emplacement des prélèvements</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Spectres infrarouges des échantillons</b>	<b>8</b>
<b>3</b>	<b>Spectres de masse des échantillons</b>	<b>30</b>
<b>4</b>	<b>Chromatogrammes des échantillons</b>	<b>35</b>
<b>5</b>	<b>Spectres infrarouges des références</b>	<b>44</b>
<b>6</b>	<b>Spectres de masse des références</b>	<b>52</b>
<b>7</b>	<b>Chromatogrammes des références</b>	<b>58</b>
<b>8</b>	<b>Fiches d'inventaire</b>	<b>63</b>

## 1 Emplacement des prélèvements



Fig. 1 – Endroit de prélèvement de l'échantillon 1

Prélèvement rouge effectué sur le masque Bundu ETHAF 018740.

L'échantillon a été pris entre la deuxième et la troisième ligne de l'arcade sourcillière.



Fig. 2 – Endroit de prélèvement de l'échantillon 2

Prélèvement rouge effectué sur le masque Bundu ETHAF 018740.

L'échantillon est constitué d'une écaille (accumulation de la polychromie blanche par débordement) provenant de la face interne du masque.



Fig. 3 – Endroit de prélèvement de l'échantillon 3

Prélèvement blanchâtre effectué sur le masque Lega ETHAF 032498.

L'échantillon provient de la zone d'écaillement située sous l'oeil droit de l'artefact.



Fig. 4 – Endroit de prélèvement de l'échantillon 4

Prélèvement noir effectué sur la statuette féminine ETHAF 031424.

L'échantillon a été pris à environ 2 cm du départ de la chevelure entre deux cannelures de la coiffure.



Fig. 5 – Endroit de prélèvement de l'échantillon 5

Prélèvement blanc effectué sur la statuette féminine ETHAF 031424.

L'échantillon a été prélevé à la jointure entre la jambe et le corps de la statuette, dans la face interne de la cuisse.



Fig. 6 – Endroit de prélèvement de l'échantillon 6

Prélèvement noir effectué sur la statuette féminine ETHAF 031423.

L'échantillon a été prélevé entre les deux bordure de l'oeil gauche de l'artefact.



Fig. 7 – Endroit de prélèvement de l'échantillon 7

Prélèvement noir effectué sur la statuette féminine ETHAF 031423.

L'échantillon a été prélevé à l'arrière de la statuette, à la jonction entre le bras et le corps.



Fig. 8 – Endroit de prélèvement de l'échantillon 8

Prélèvement beige effectué sur la statuette féminine ETHAF 031423.

L'échantillon a été prélevé sur l'épaule de la statuette, dans une zone présentant une tache beige-rosâtre.



Fig. 9 – Endroit de prélèvement de l'échantillon 9

Prélèvement noir effectué sur la statue d'ancêtre ETHAF 044426.

L'échantillon est constitué d'une écaille provenant de l'arrière du crâne (zone de la chevelure).



Fig. 10 – Endroit de prélèvement de l'échantillon 10

Prélèvement foncé (brun-grisâtre) effectué sur la statue d'ancêtre ETHAF 044426.

L'échantillon a été prélevé de la statue à la limite entre le bord interne de l'oeil droit et la plaquette de verre formant l'oeil.



Fig. 11 – Endroit de prélèvement de l'échantillon 11

Prélèvement jaune/ocre effectué sur la statue d'ancêtre ETHAF 044426.  
L'échantillon provient du dessous du brassard (zone d'accumulation de la préparation pigmentaire).



Fig. 12 – Endroit de prélèvement de l'échantillon 12

Prélèvement blanc effectué sur la statue d'ancêtre ETHAF 044426.  
L'échantillon a été pris sur le ventre de l'artefact, à la hauteur du nombril.



Fig. 13 – Endroit de prélèvement de l'échantillon 13

Prélèvement rouge-brunâtre effectué sur le fétiche à clous ETHAF 021319.  
L'échantillon a été pris sur le sommet de la tête de l'artefact, dans la fissure dorsale.



Fig. 14 – Endroit de prélèvement de l'échantillon 14

Prélèvement rouge effectué sur le fétiche à clous ETHAF 021319.  
L'échantillon provient d'une écaille de polychromie se détachant du substrat. Il a été prélevé sous l'oreille gauche de l'objet.



Prélèvement noirâtre effectué sur le fétiche à clous ETHAF 021319.

L'échantillon a été prélevé au dos de la tête dans la ligne centrale noire.

Fig. 15 – Endroit de prélèvement de l'échantillon 15



Prélèvement blanc effectué sur le fétiche à clous ETHAF 021319.

L'échantillon provient de la bande blanchâtre au fond du visage de l'artefact. L'échantillon a été prélevé à quelques centimètres du collier en peau semi-tannée.

Fig. 16 – Endroit de prélèvement de l'échantillon 16



Prélèvement blanc effectué sur le fétiche à clous ETHAF 021319.

L'échantillon provient du visage et a été prélevé sur une couche de surface.

Fig. 17 – Endroit de prélèvement de l'échantillon 17



Prélèvement blanchâtre effectué sur le fétiche à clous ETHAF 021319.

L'échantillon a été prélevé à quelques millimètres de l'échantillon précédant, sur une couche inférieure de la polychromie.

Fig. 18 – Endroit de prélèvement de l'échantillon 18



Prélèvement noir effectué sur le fétiche à clous ETHAF 021319.

L'échantillon a été provient du sommet du crâne, sous le renflement de la chevelure.

Fig. 19 – Endroit de prélèvement de l'échantillon 19



Prélèvement blanchâtre effectué sur le fétiche à clous ETHAF 021319.

L'échantillon provient d'une écaille prélevée à la limite entre le bois et la peau semi-tannée, sur le cou de l'objet.

Fig. 20 – Endroit de prélèvement de l'échantillon 20



Prélèvement blanc effectué sur le fétiche à clous ETHAF 021319.

L'échantillon provient de la partie supérieure de l'accumulation de matériaux se situant à l'emplacement du nombril de l'artefact.

Fig. 21 – Endroit de prélèvement de l'échantillon 21



Prélèvement provenant du nombril de l'artefact ETHAF 021319.

L'échantillon, d'aspect résineux, provient de la partie inférieure de l'accumulation de matériaux se situant à l'emplacement du nombril de l'artefact.

Fig. 22 – Endroit de prélèvement de l'échantillon 22

## 2 Spectres infrarouges des échantillons

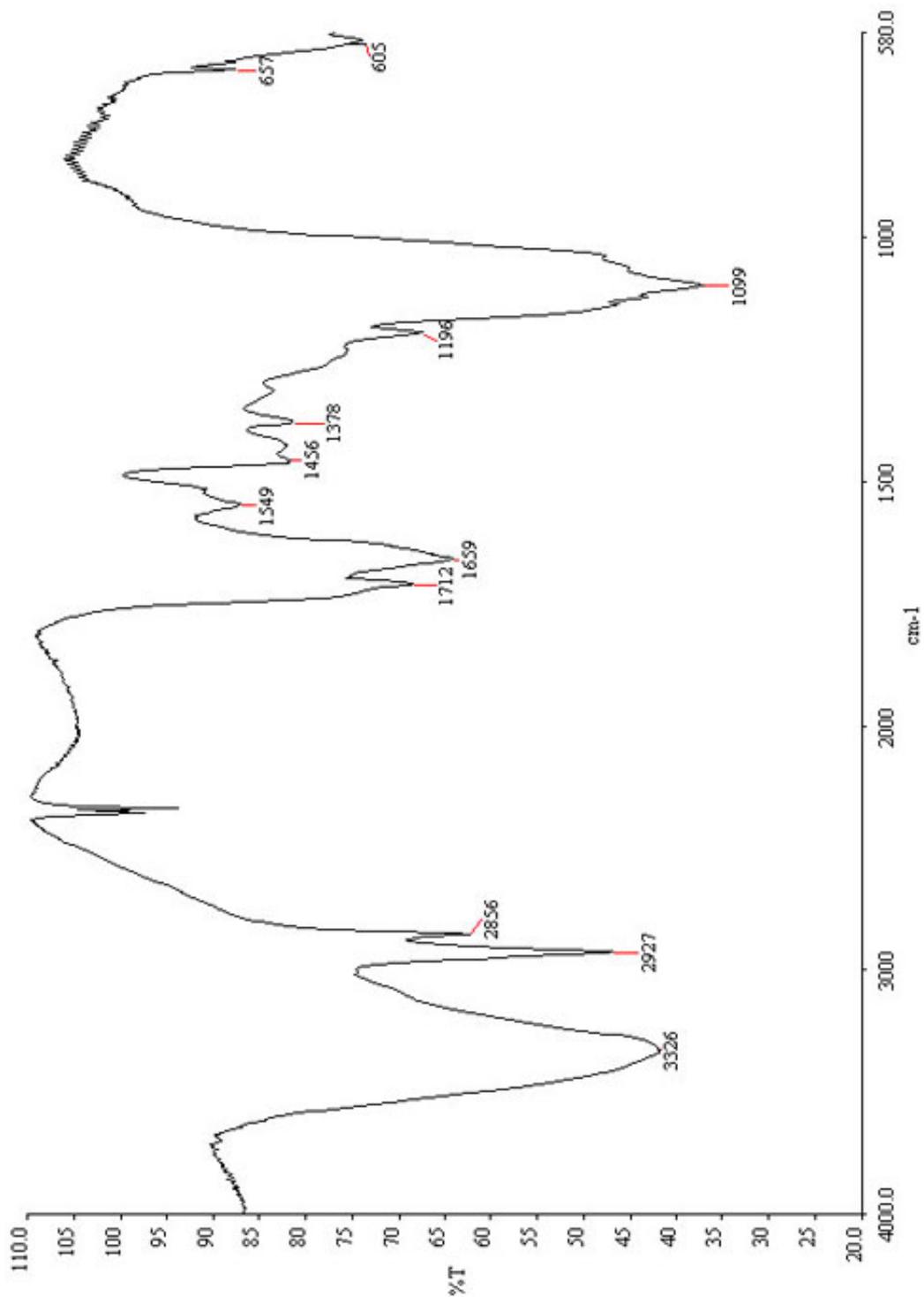


Fig. 23 – Spectre obtenu par analyse FTIR de l'échantillon 1

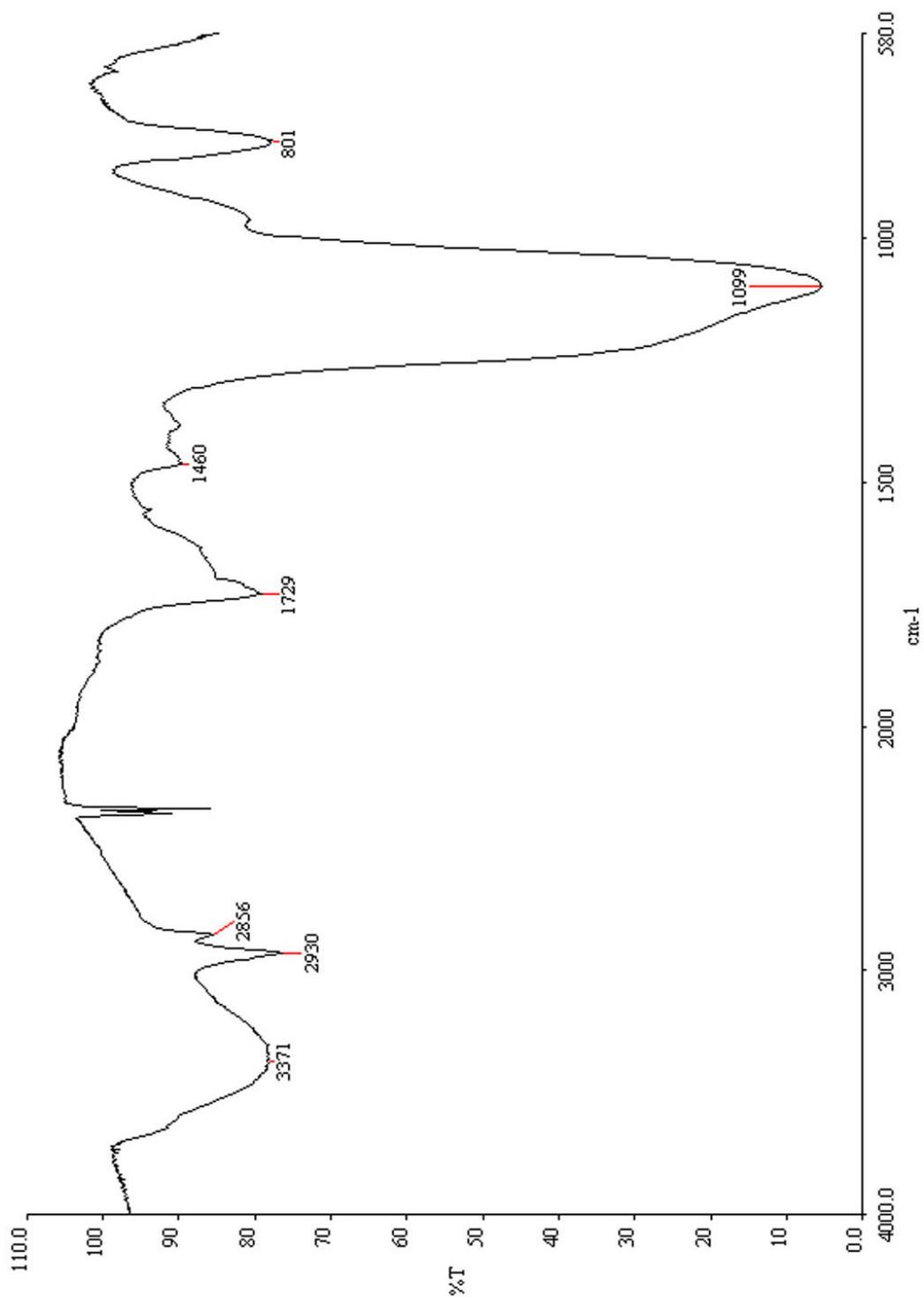


Fig. 24 – Spectre obtenu par analyse FTIR de l'échantillon 2

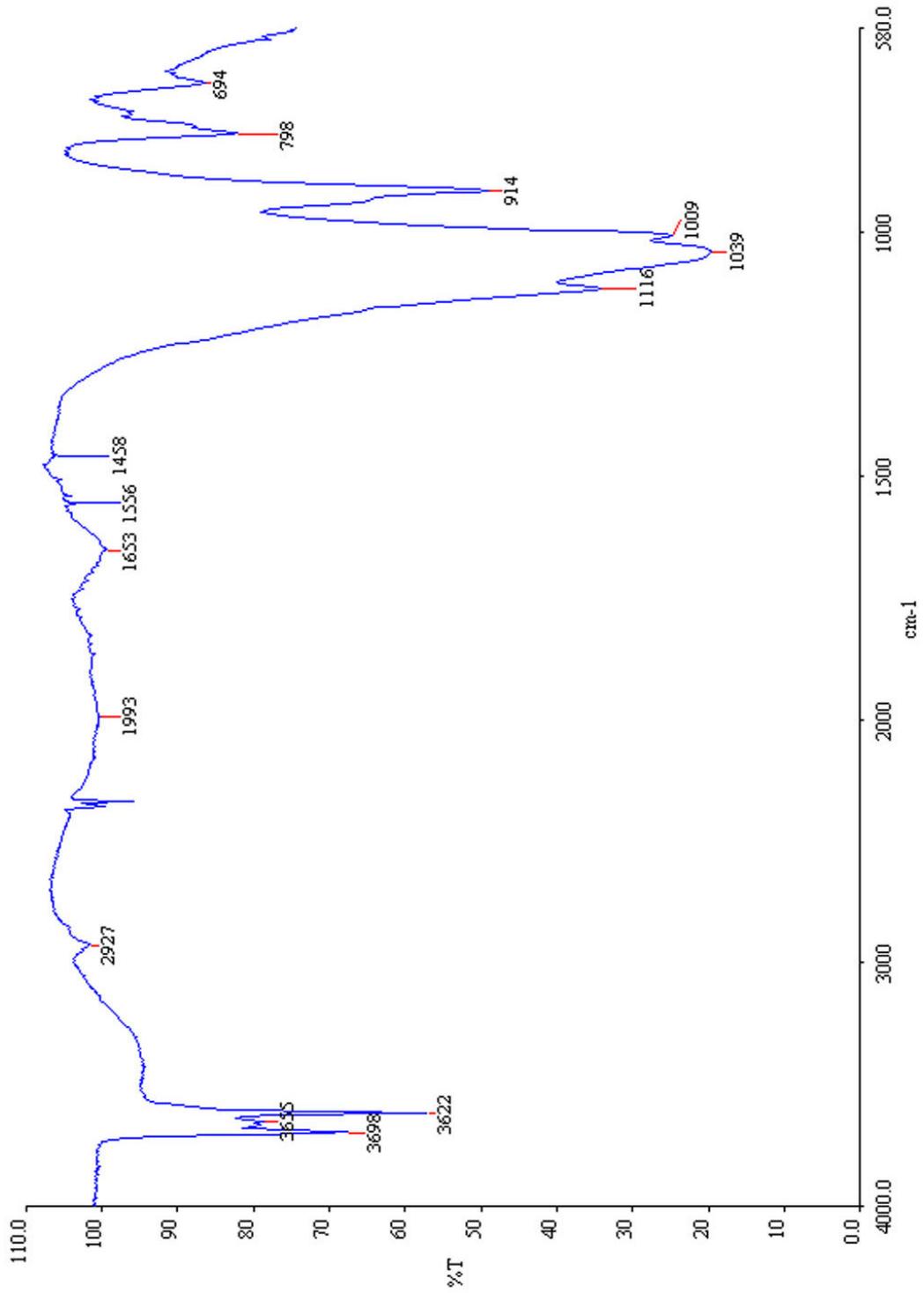


Fig. 25 – Spectre obtenu par analyse FTIR de l'échantillon 3

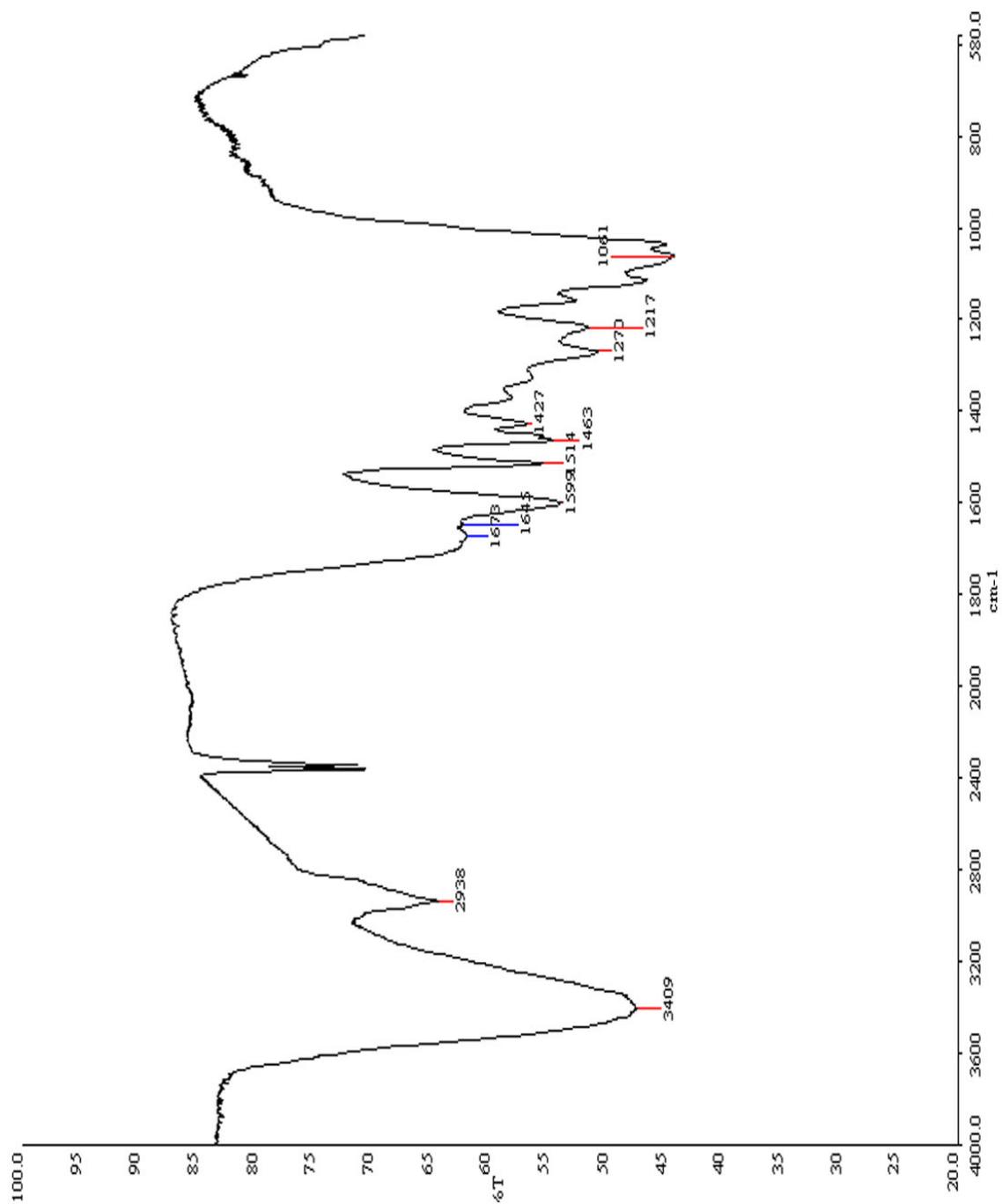


Fig. 26 – Spectre obtenu par analyse FTIR de l'échantillon 4

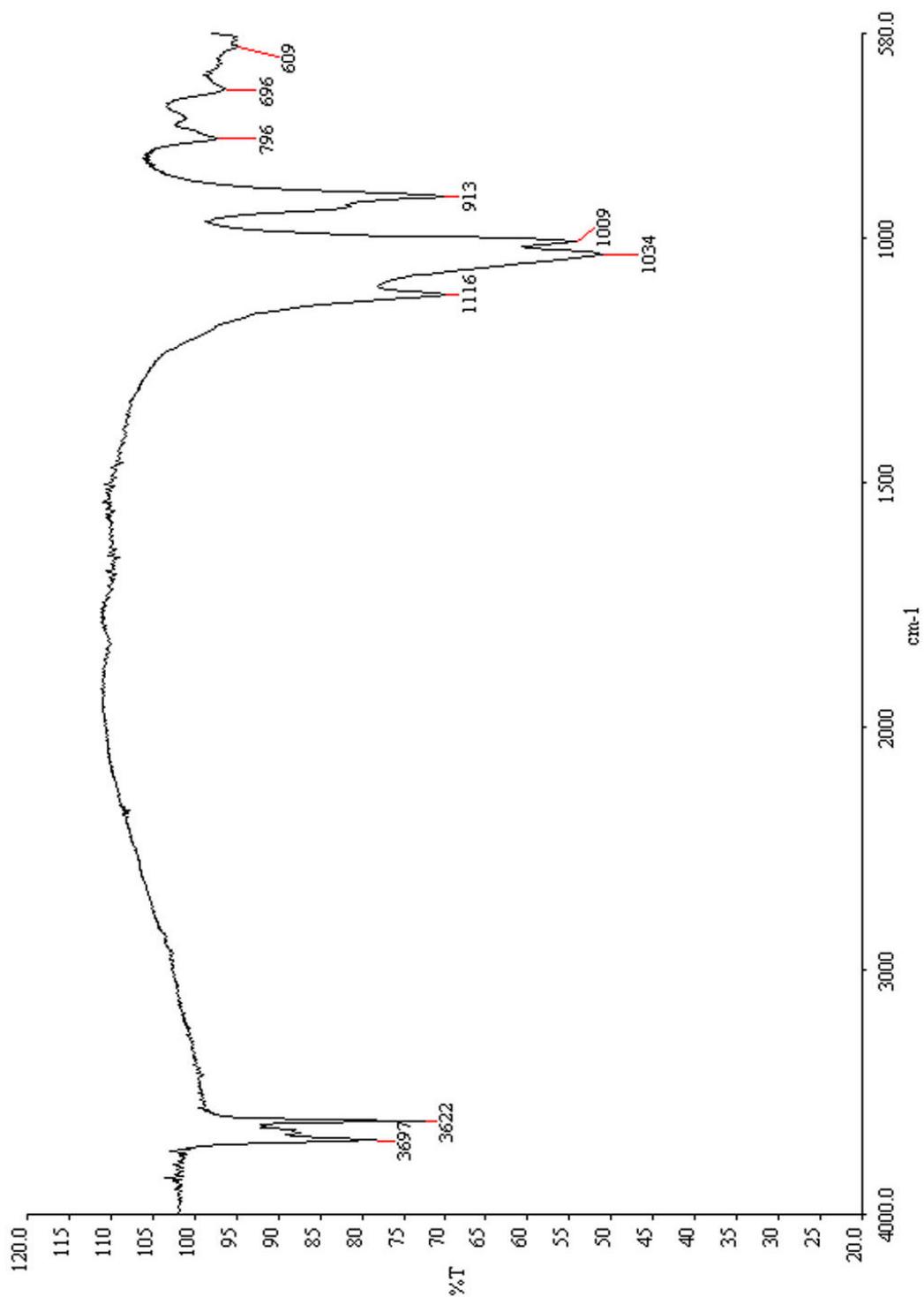


Fig. 27 – Spectre obtenu par analyse FTIR de l'échantillon 5

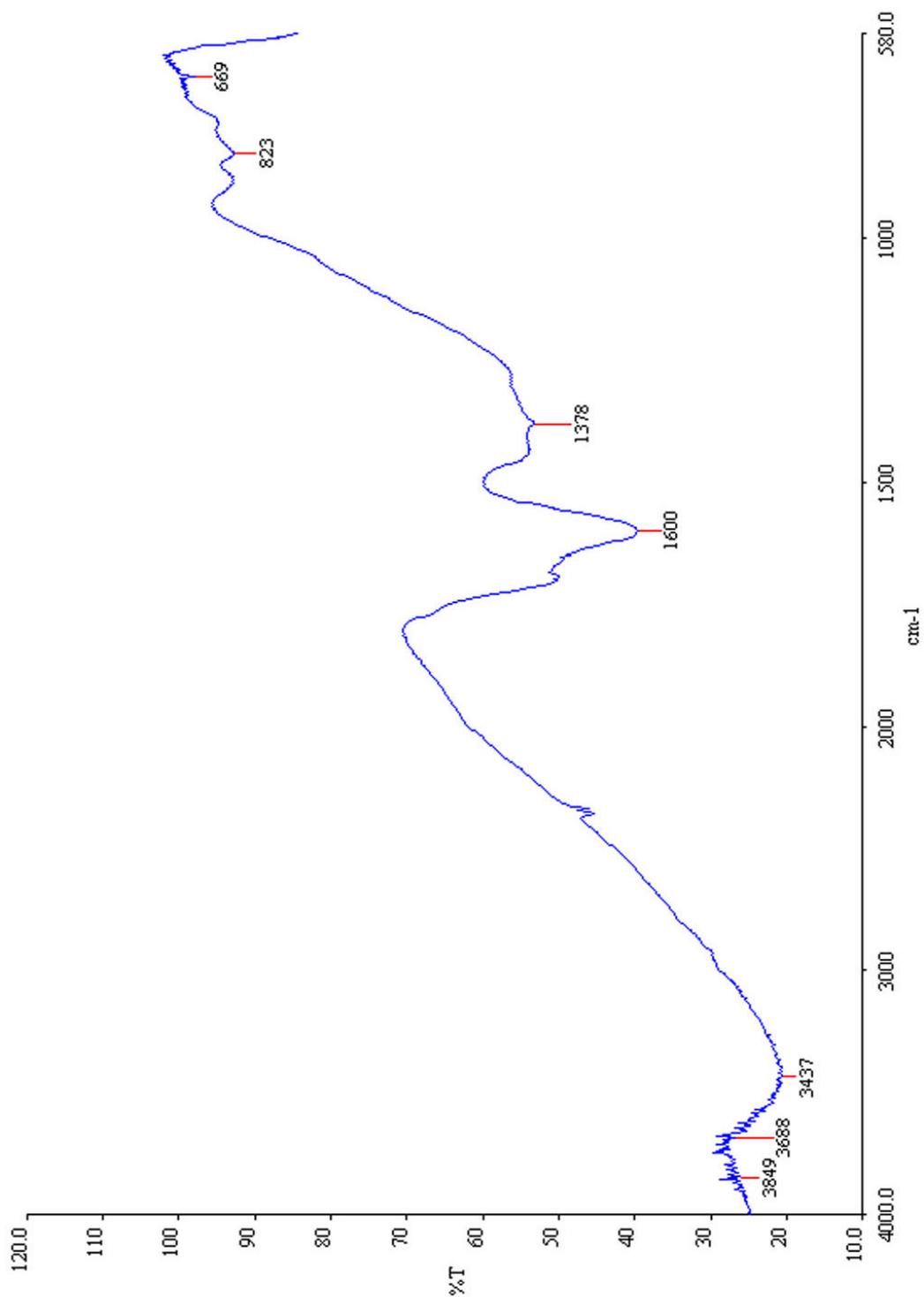


Fig. 28 – Spectre obtenu par analyse FTIR de l'échantillon 6

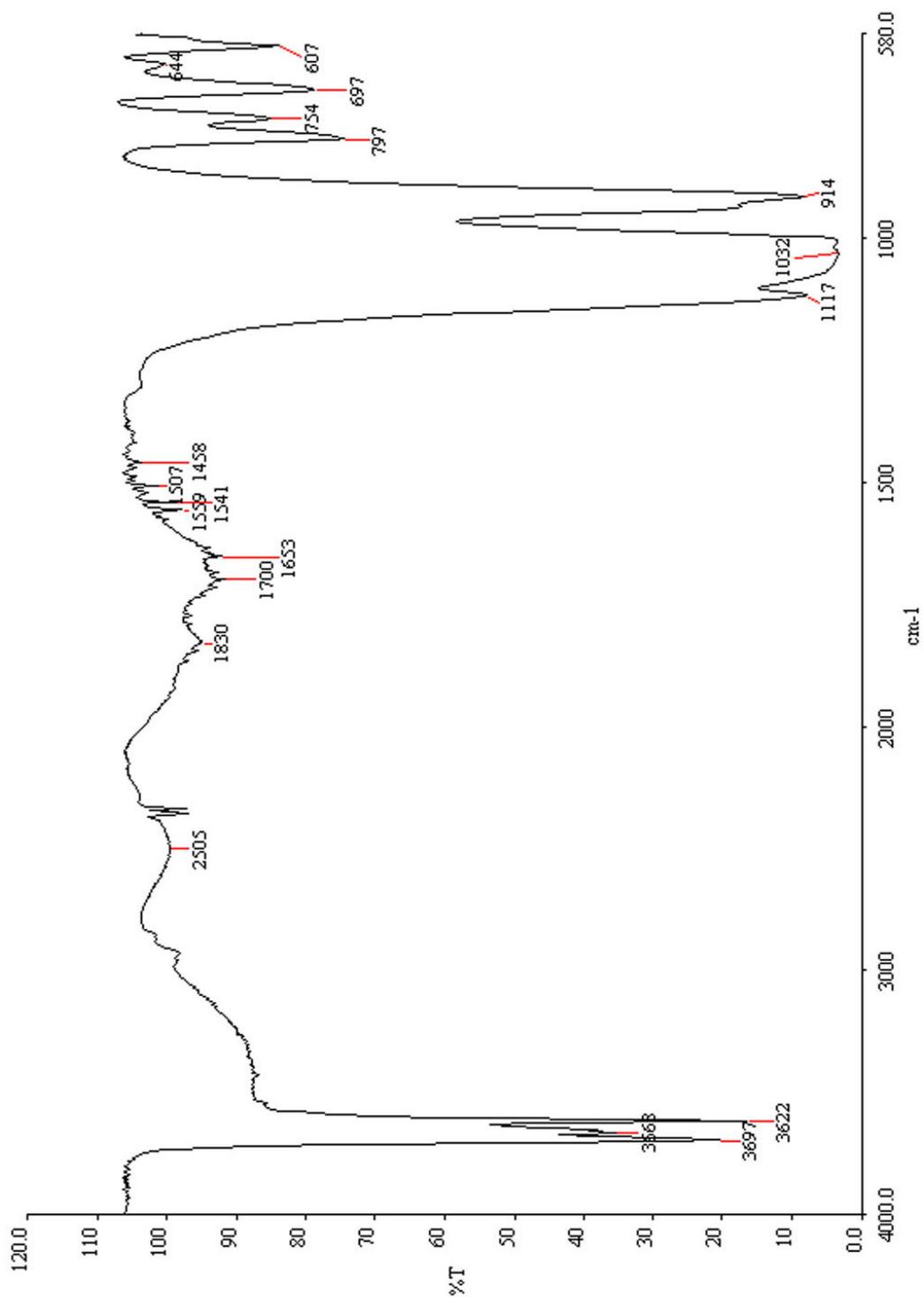


Fig. 29 – Spectre obtenu par analyse FTIR de l'échantillon 7

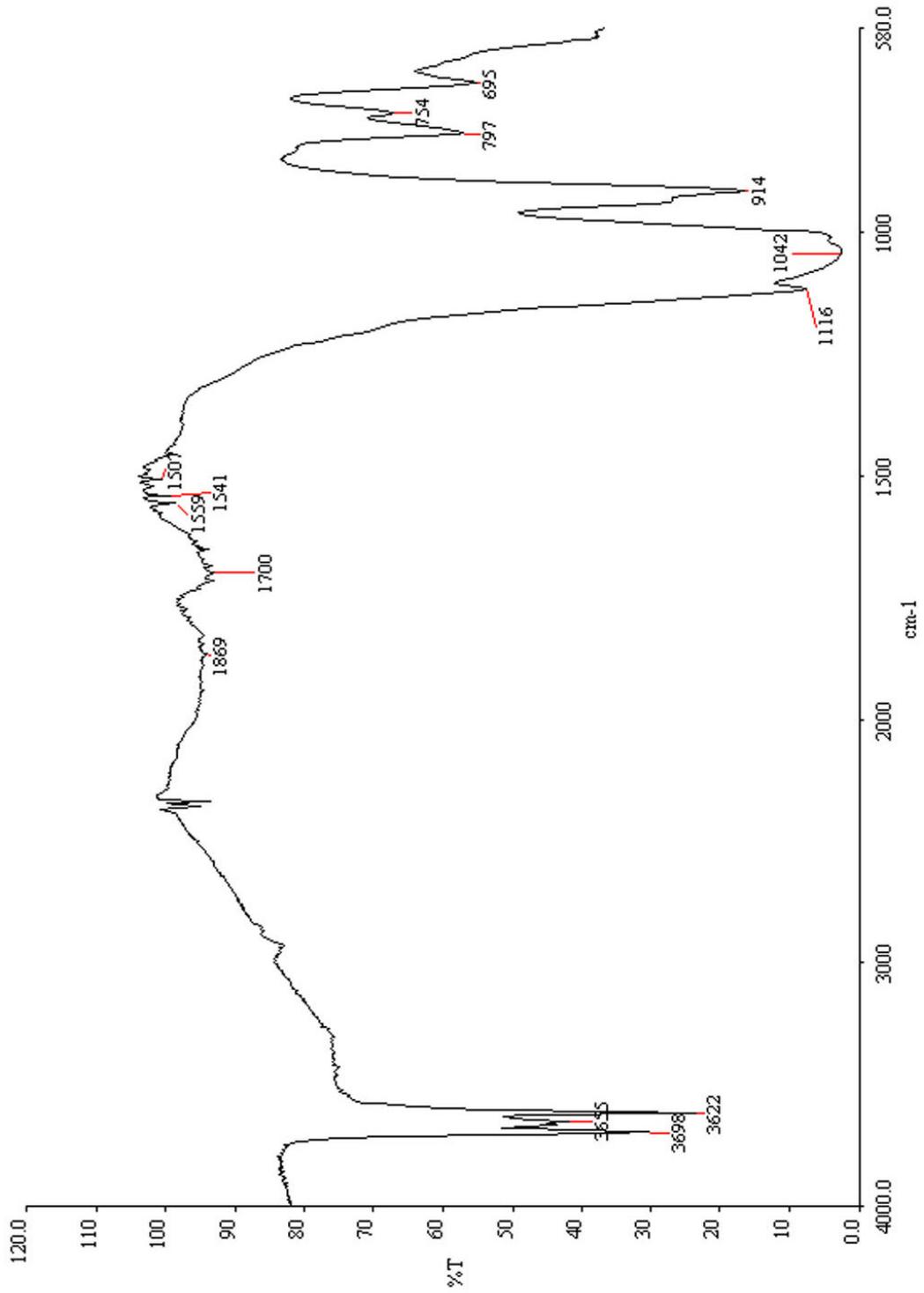


Fig. 30 – Spectre obtenu par analyse FTIR de l'échantillon 8

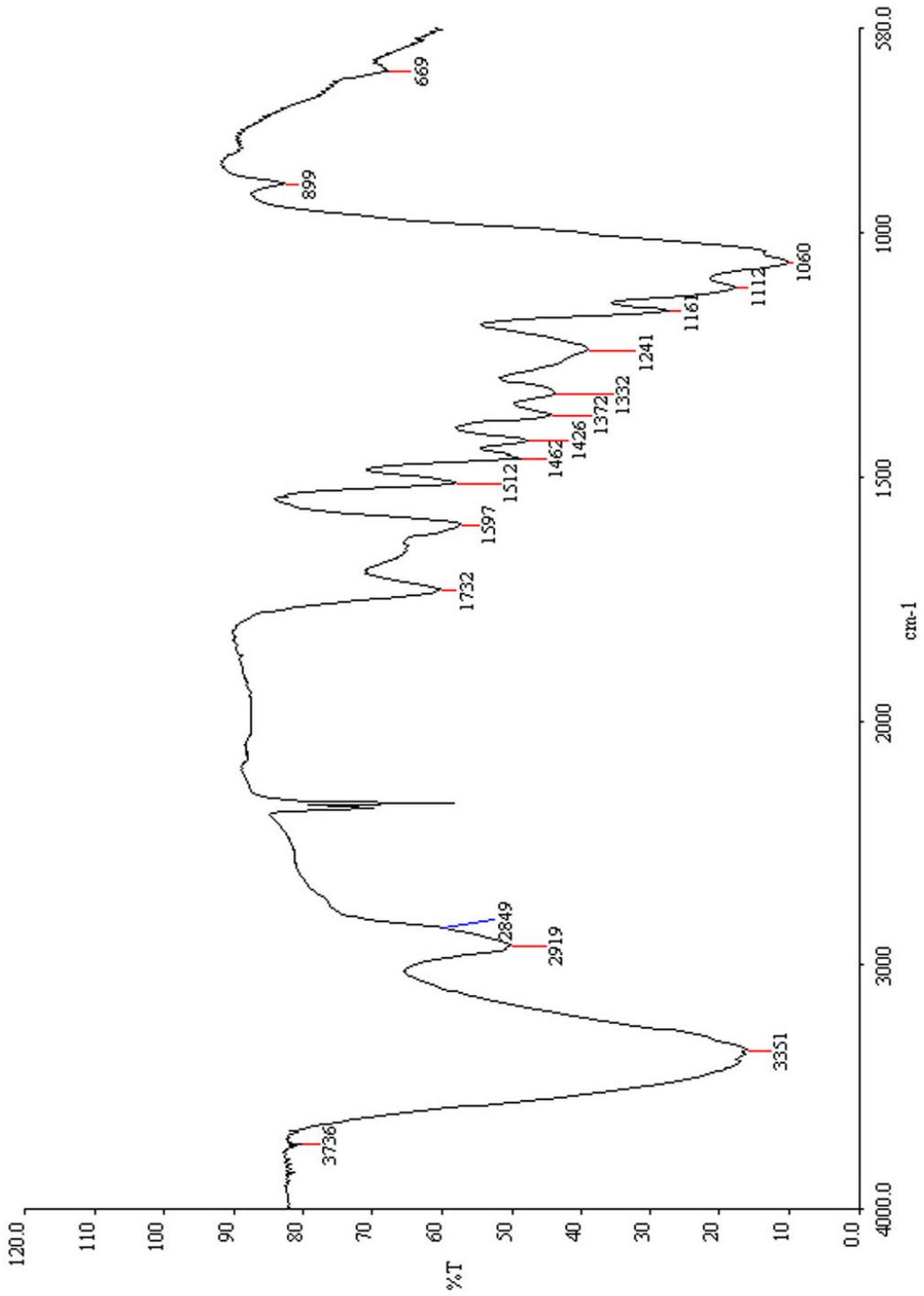


Fig. 31 – Spectre obtenu par analyse FTIR de l'échantillon 9

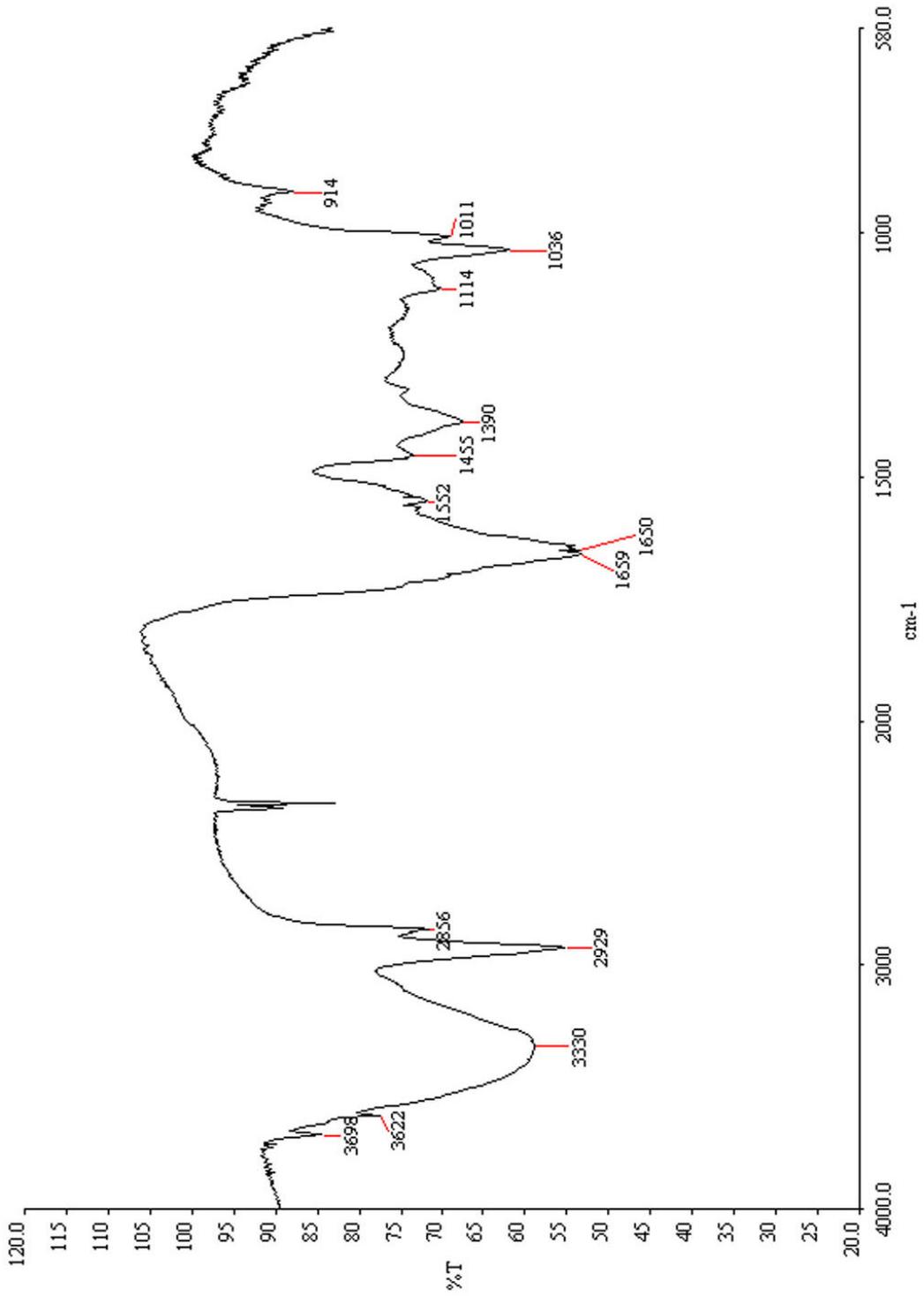


Fig. 32 – Spectre obtenu par analyse FTIR de l'échantillon 10

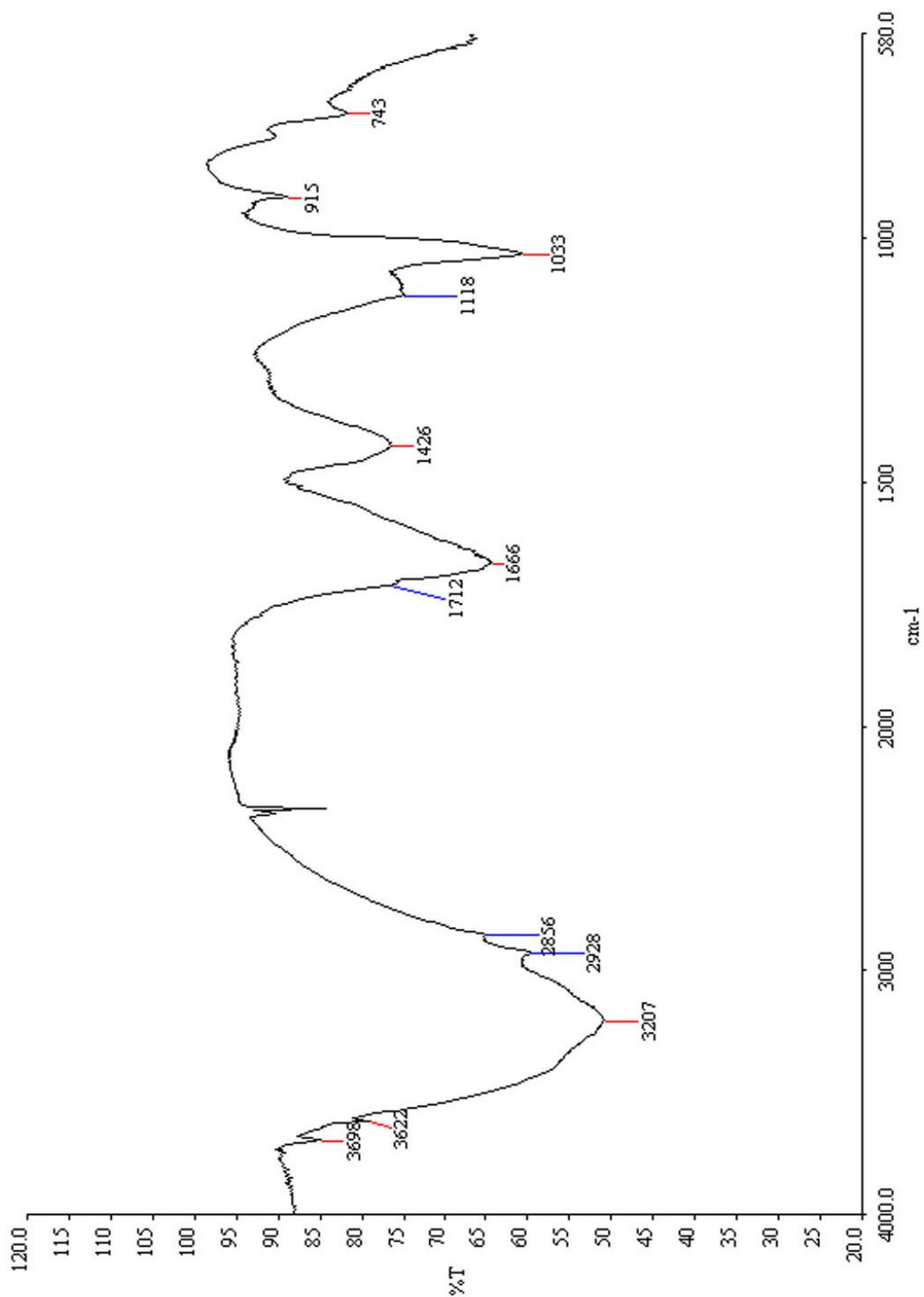


Fig. 33 – Spectre obtenu par analyse FTIR de l'échantillon 11

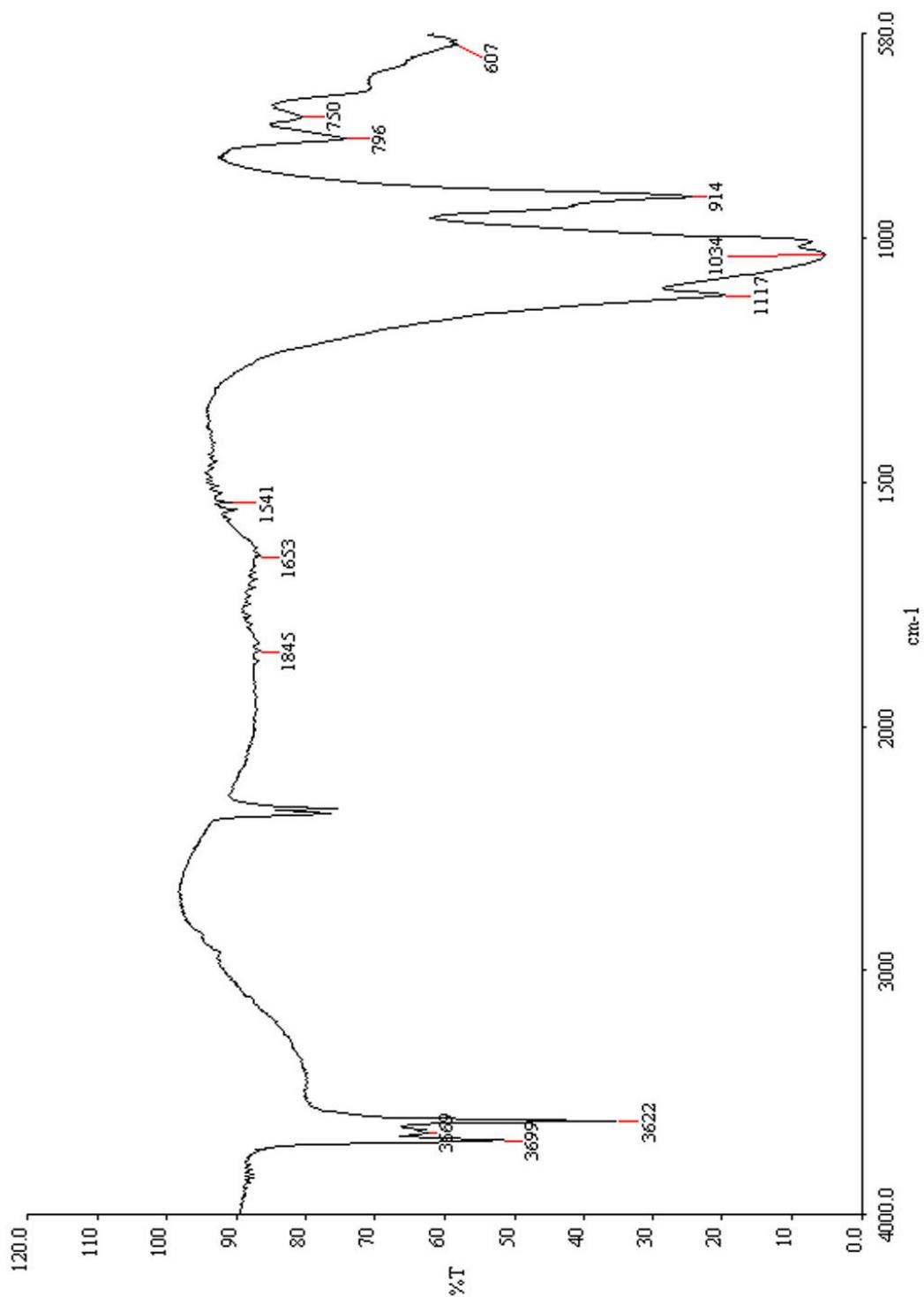


Fig. 34 – Spectre obtenu par analyse FTIR de l'échantillon 12

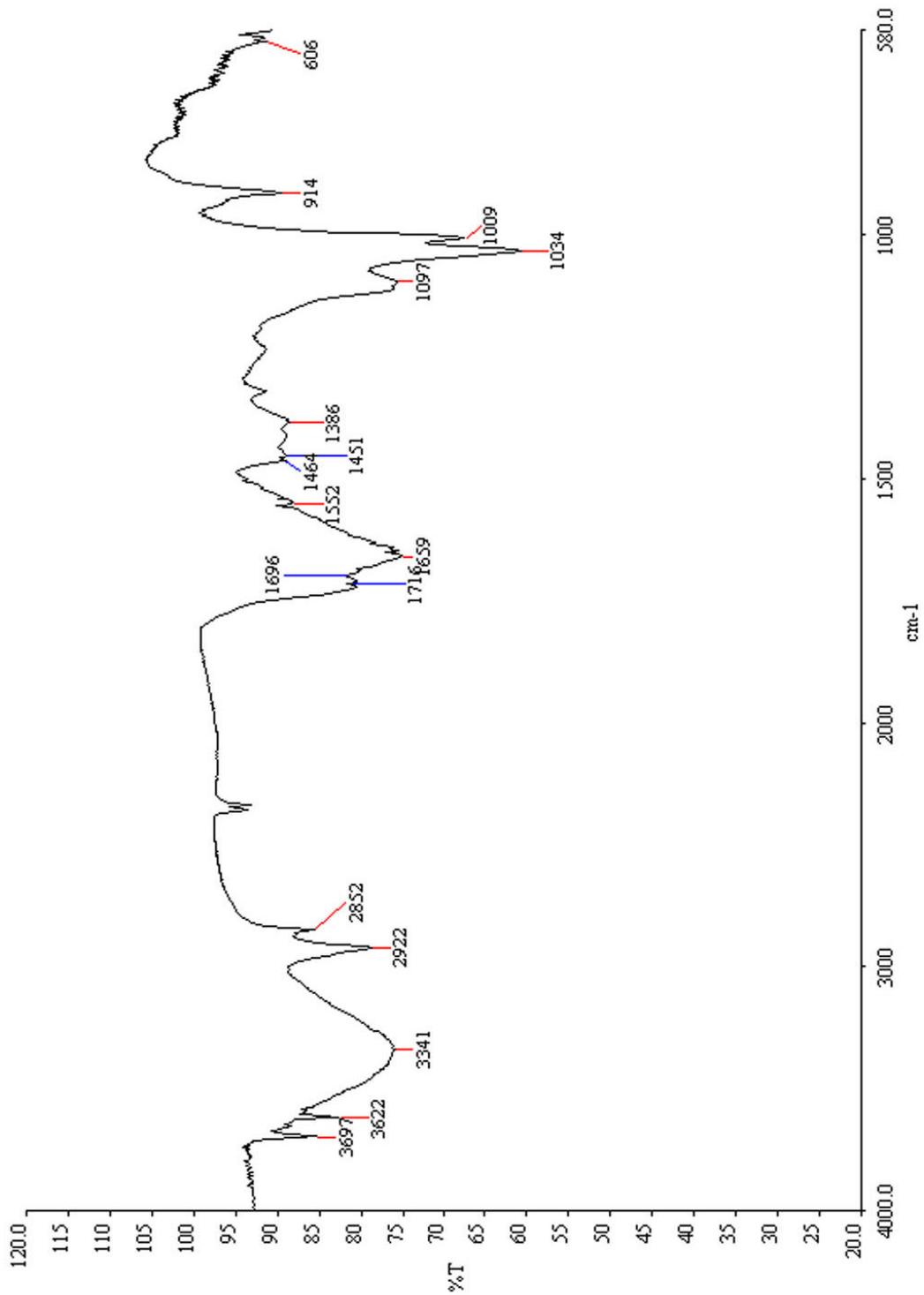


Fig. 35 – Spectre obtenu par analyse FTIR de l'échantillon 13

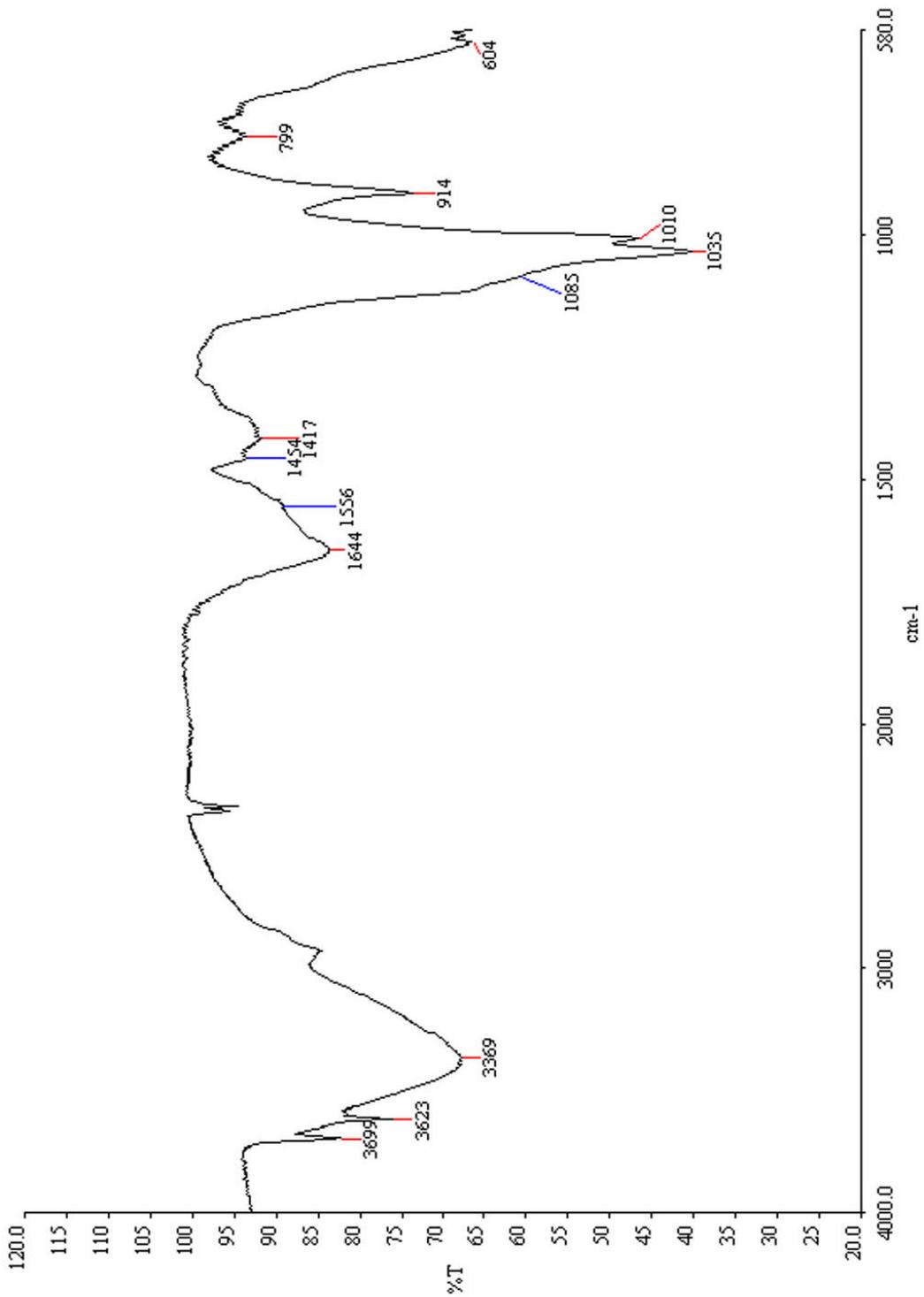


Fig. 36 – Spectre obtenu par analyse FTIR de l'échantillon 14

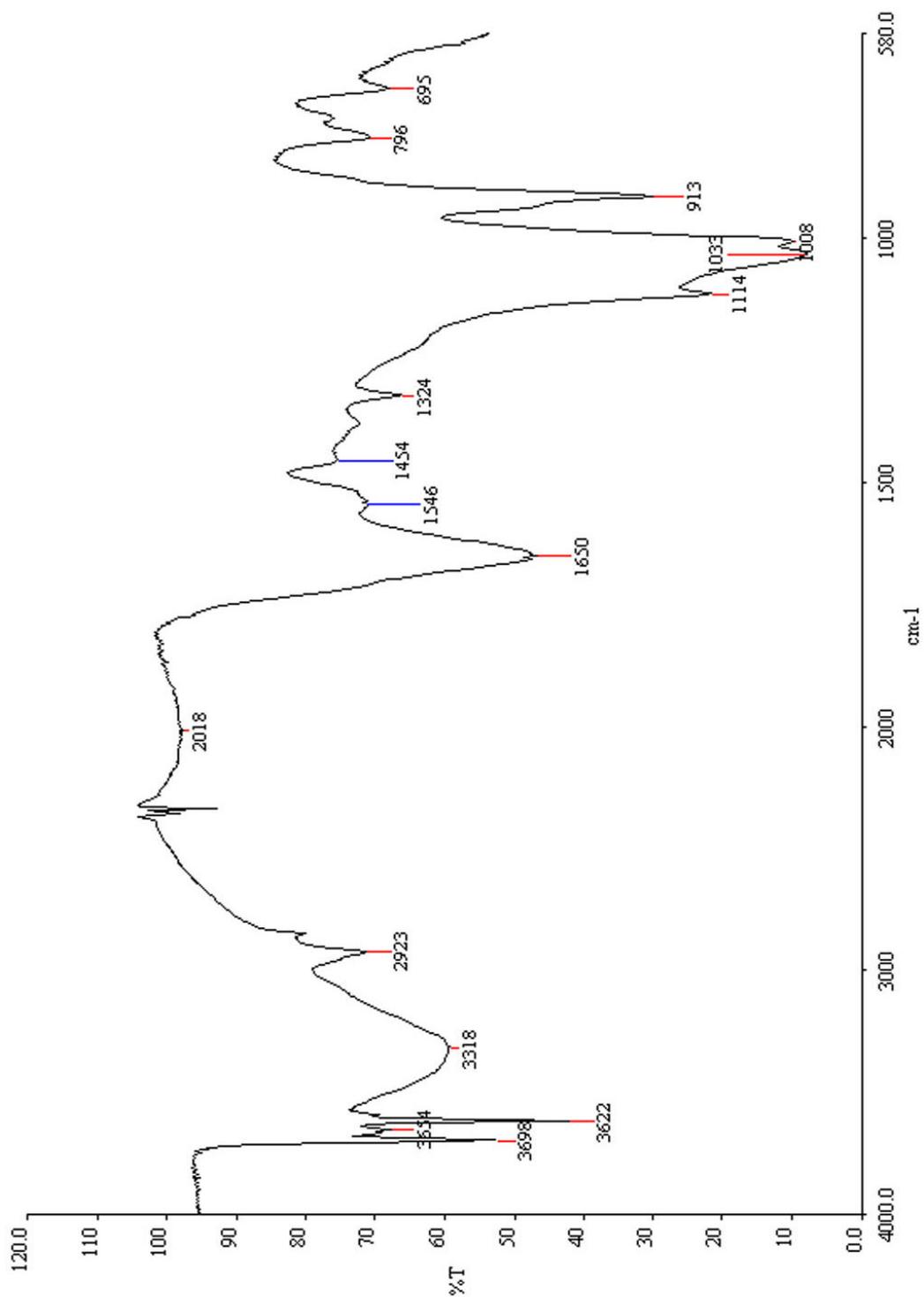


Fig. 37 – Spectre obtenu par analyse FTIR de l'échantillon 15

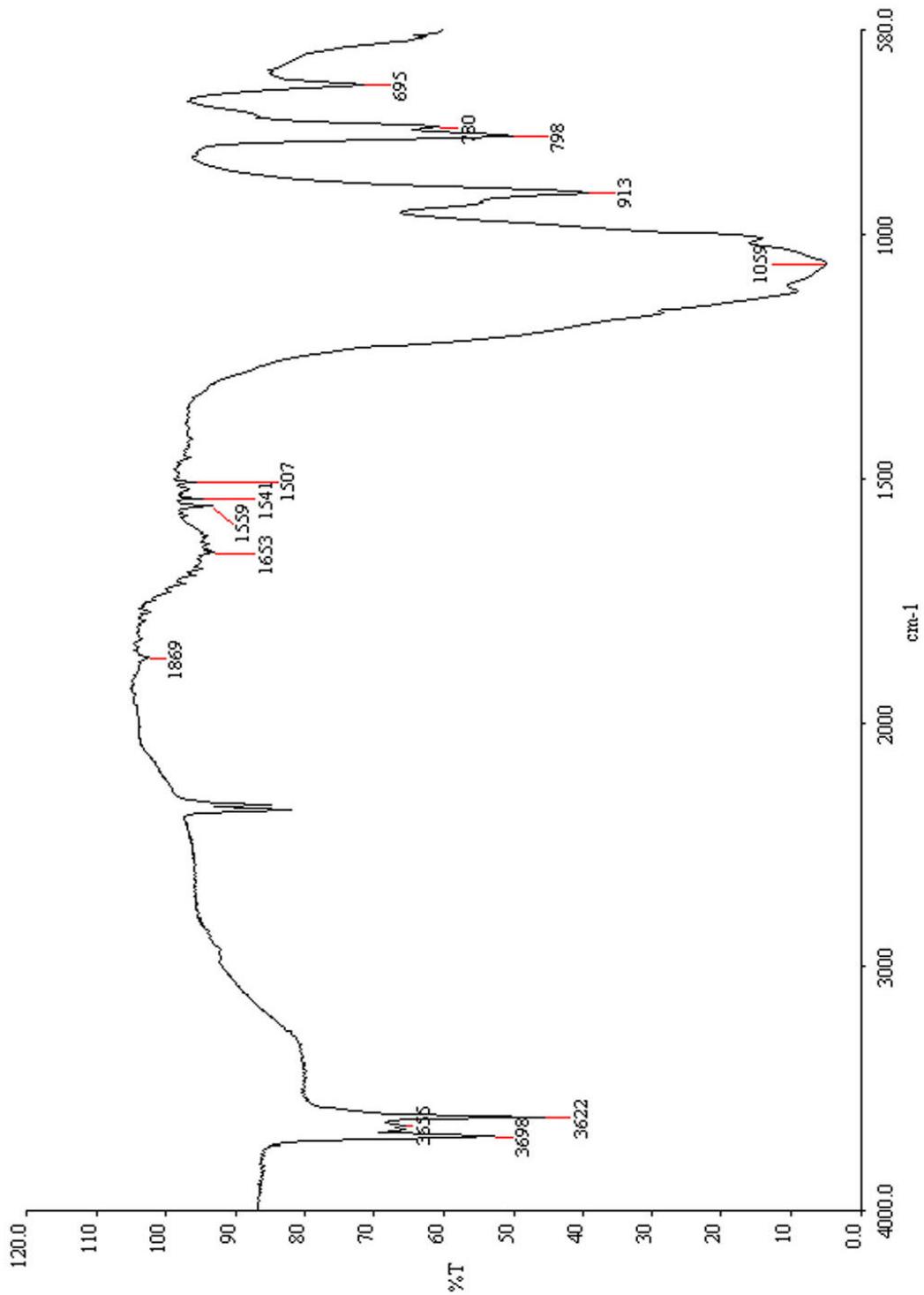


Fig. 38 – Spectre obtenu par analyse FTIR de l'échantillon 16

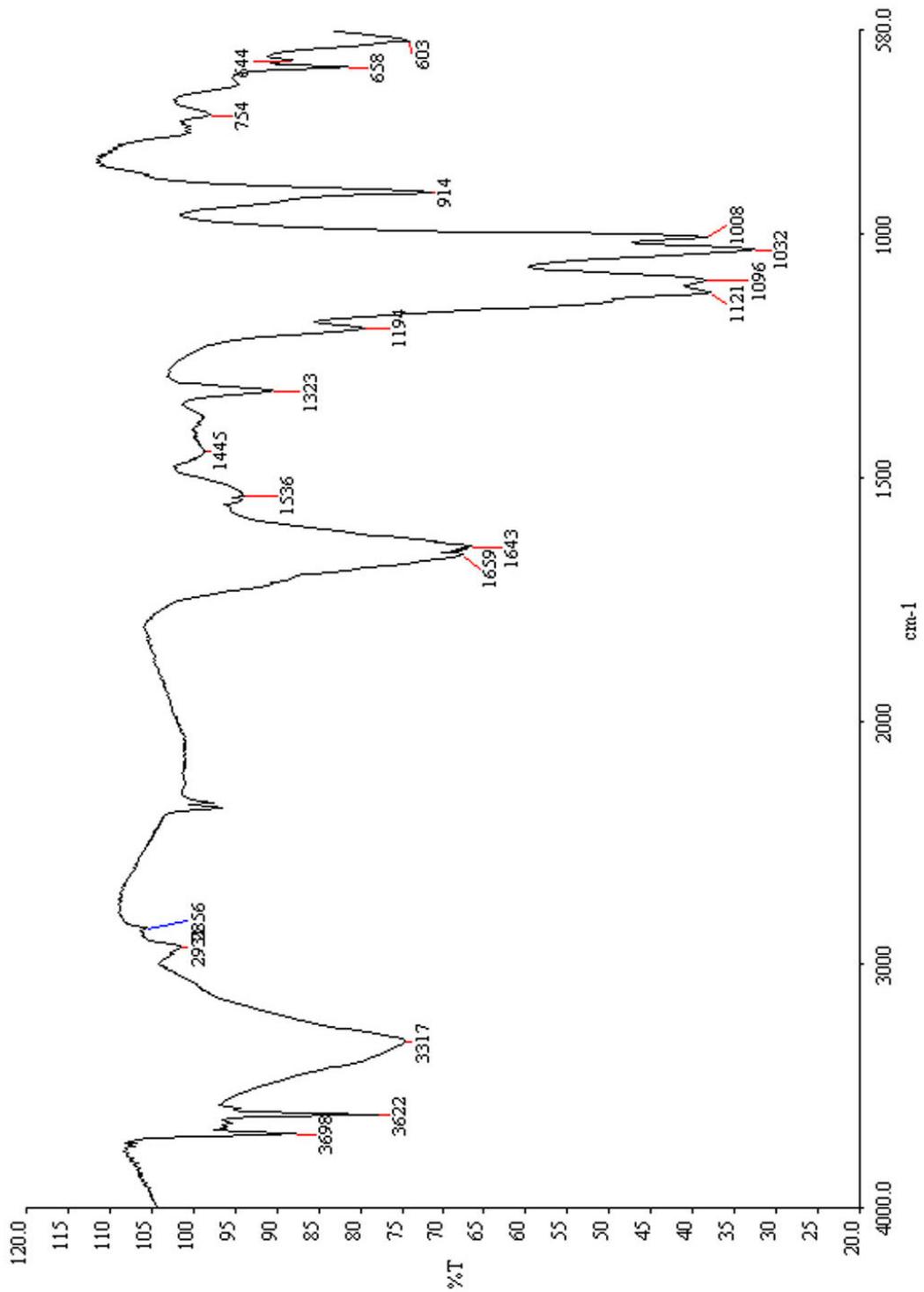


Fig. 39 – Spectre obtenu par analyse FTIR de l'échantillon 17

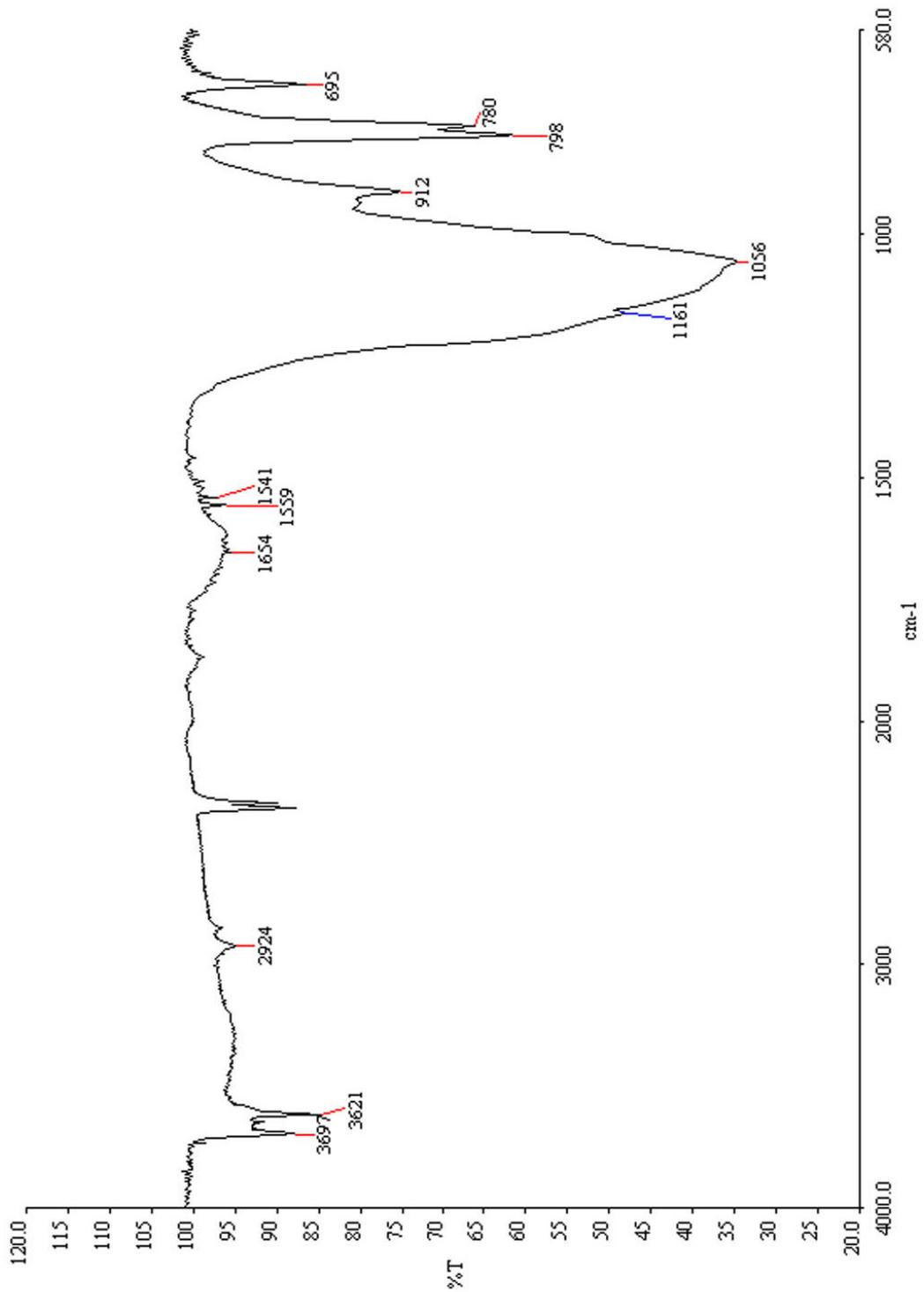


Fig. 40 – Spectre obtenu par analyse FTIR de l'échantillon 18

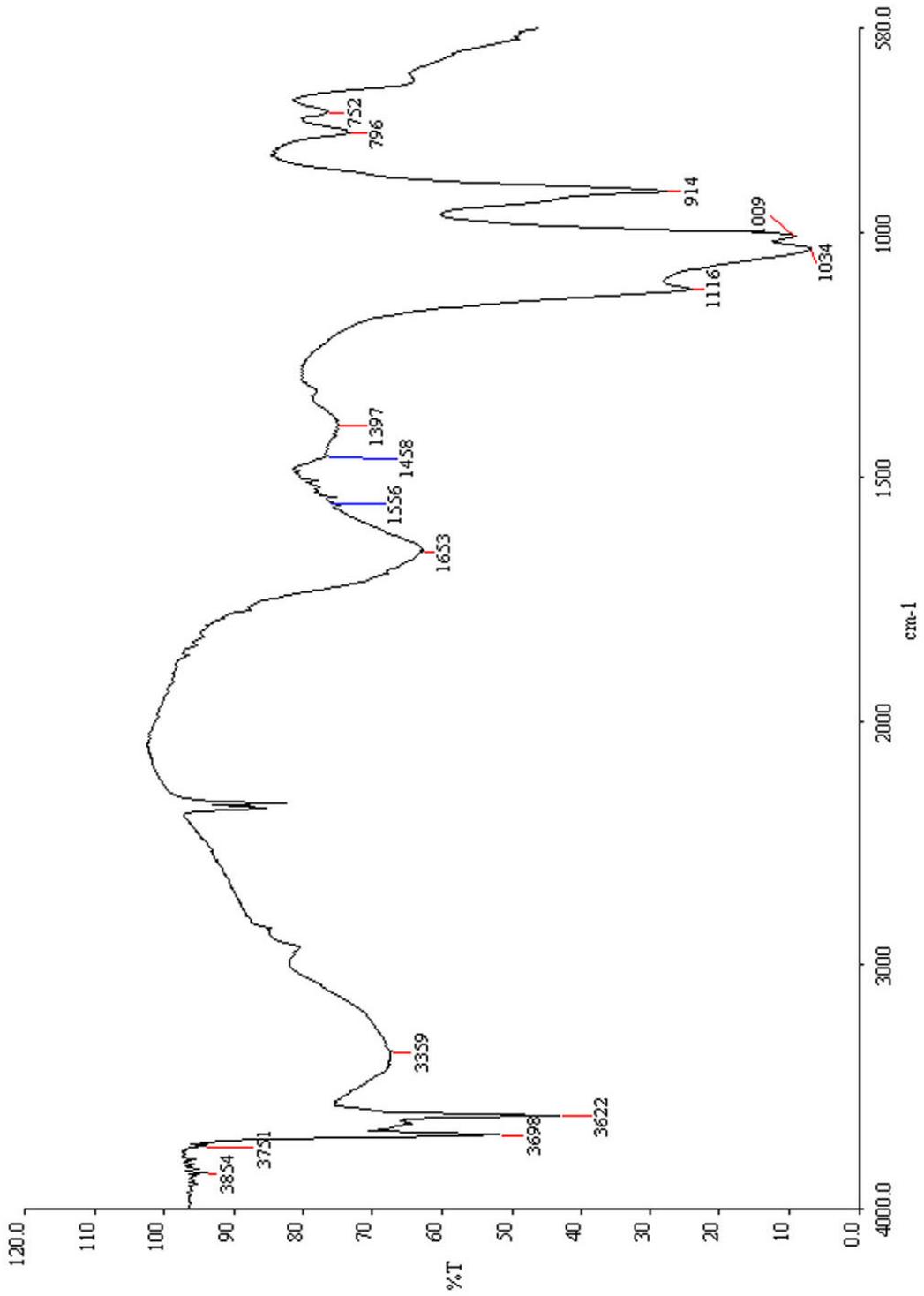


Fig. 41 – Spectre obtenu par analyse FTIR de l'échantillon 19

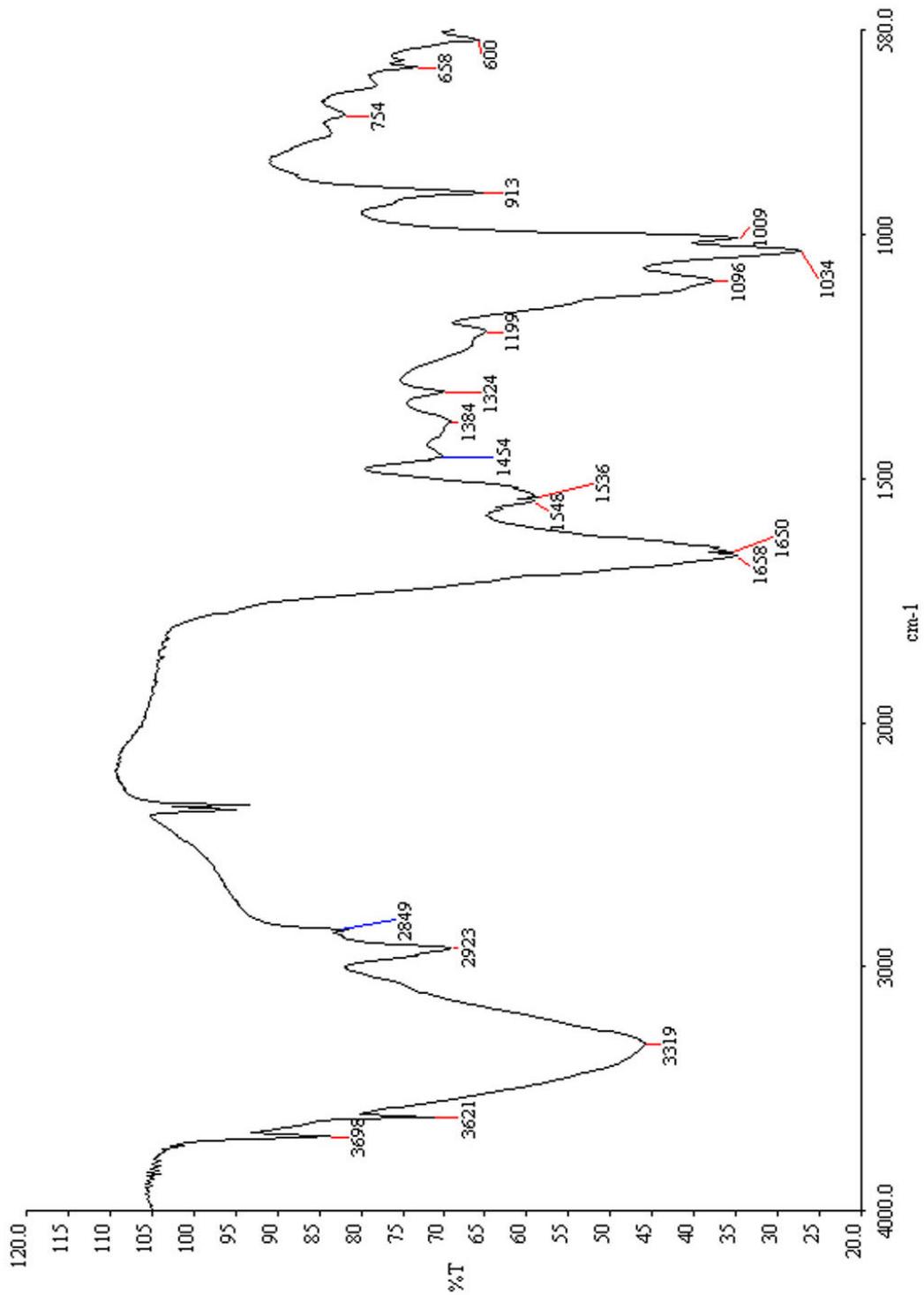


Fig. 42 – Spectre obtenu par analyse FTIR de l'échantillon 20

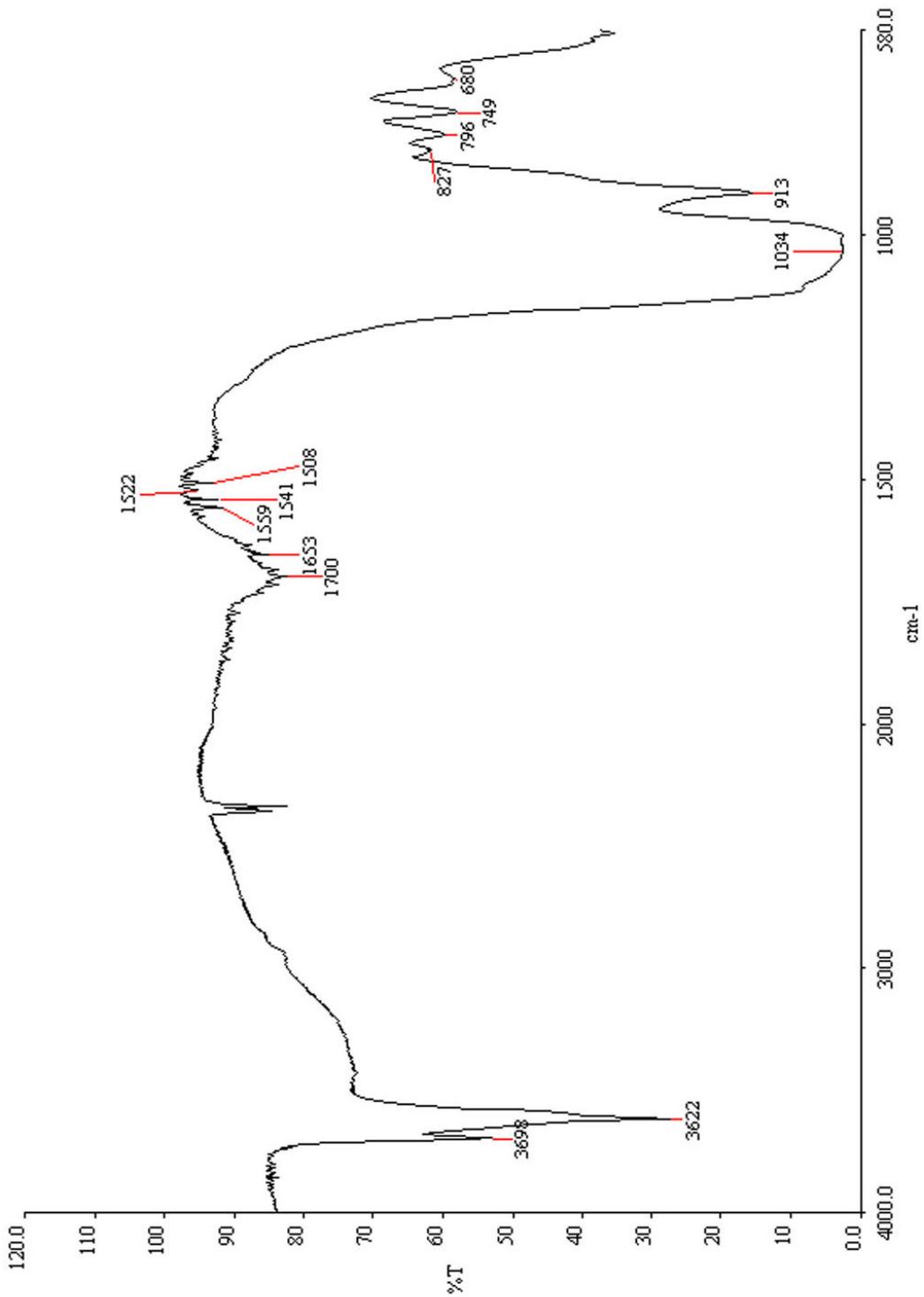


Fig. 43 – Spectre obtenu par analyse FTIR de l'échantillon 21

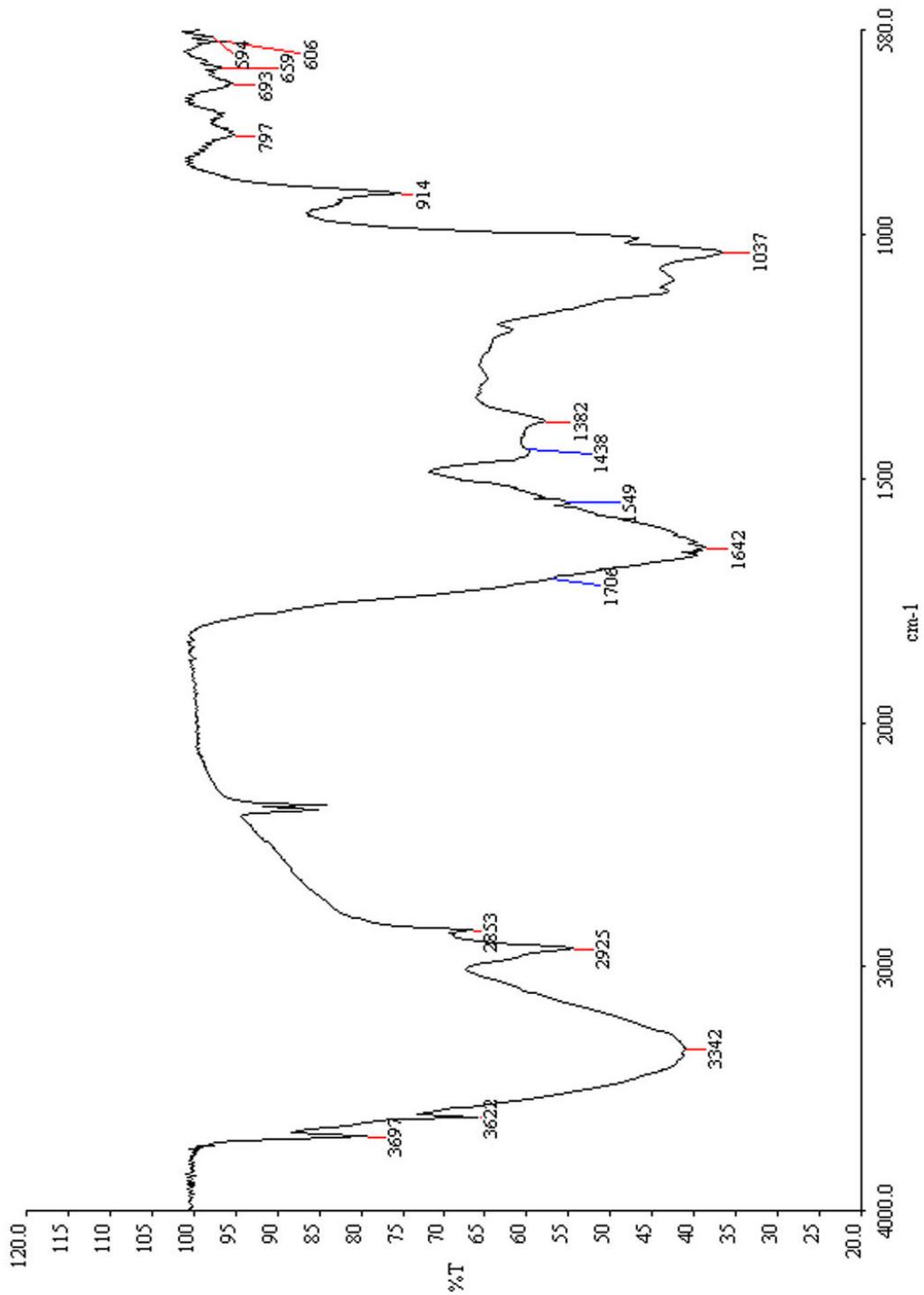


Fig. 44 – Spectre obtenu par analyse FTIR de l'échantillon 22

### 3 Spectres de masse des échantillons

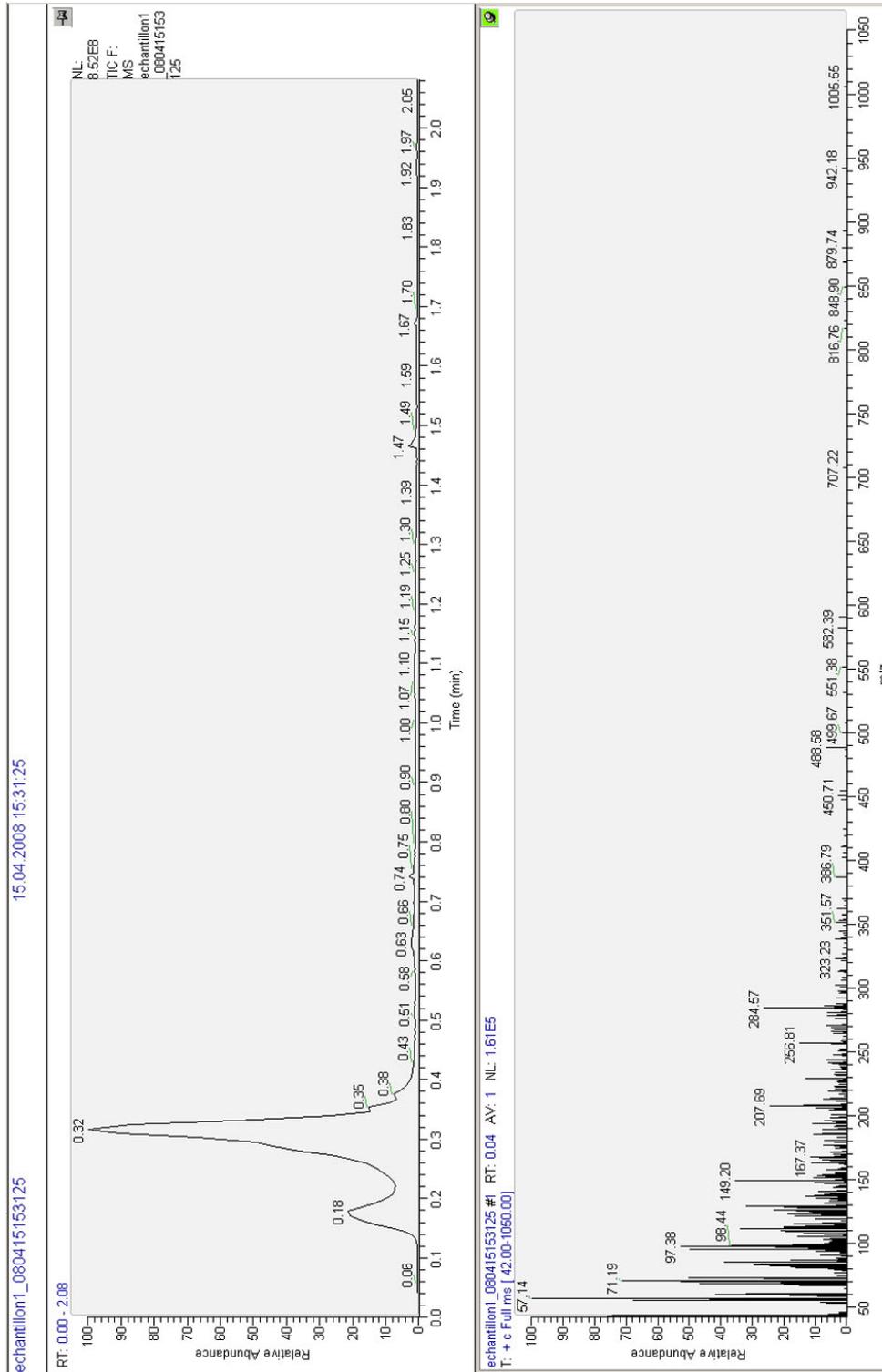


Fig. 45 – Résultats obtenus par analyse DTMS de l'échantillon 1

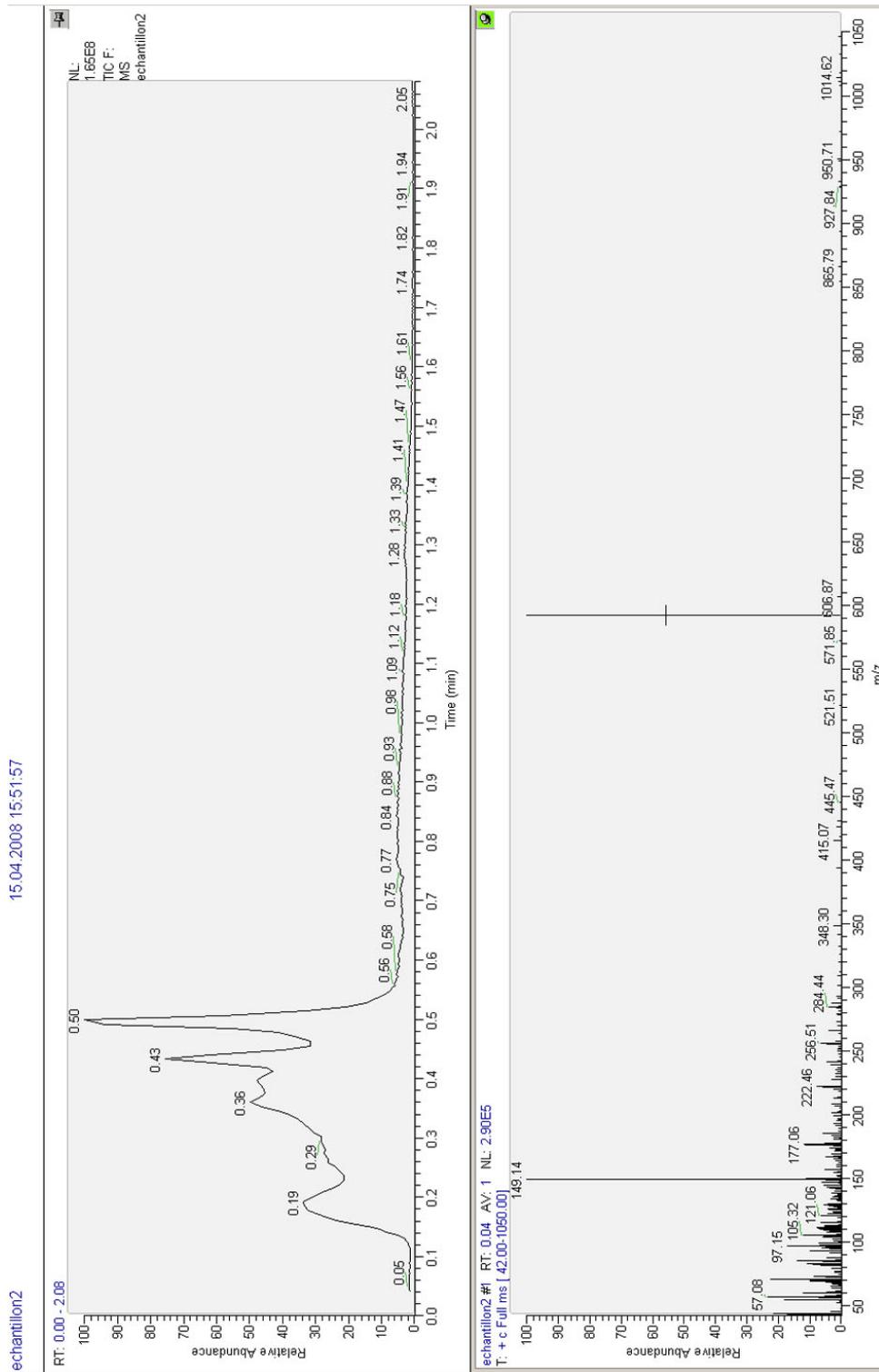


Fig. 46 – Résultats obtenus par analyse DTMS de l'échantillon 2

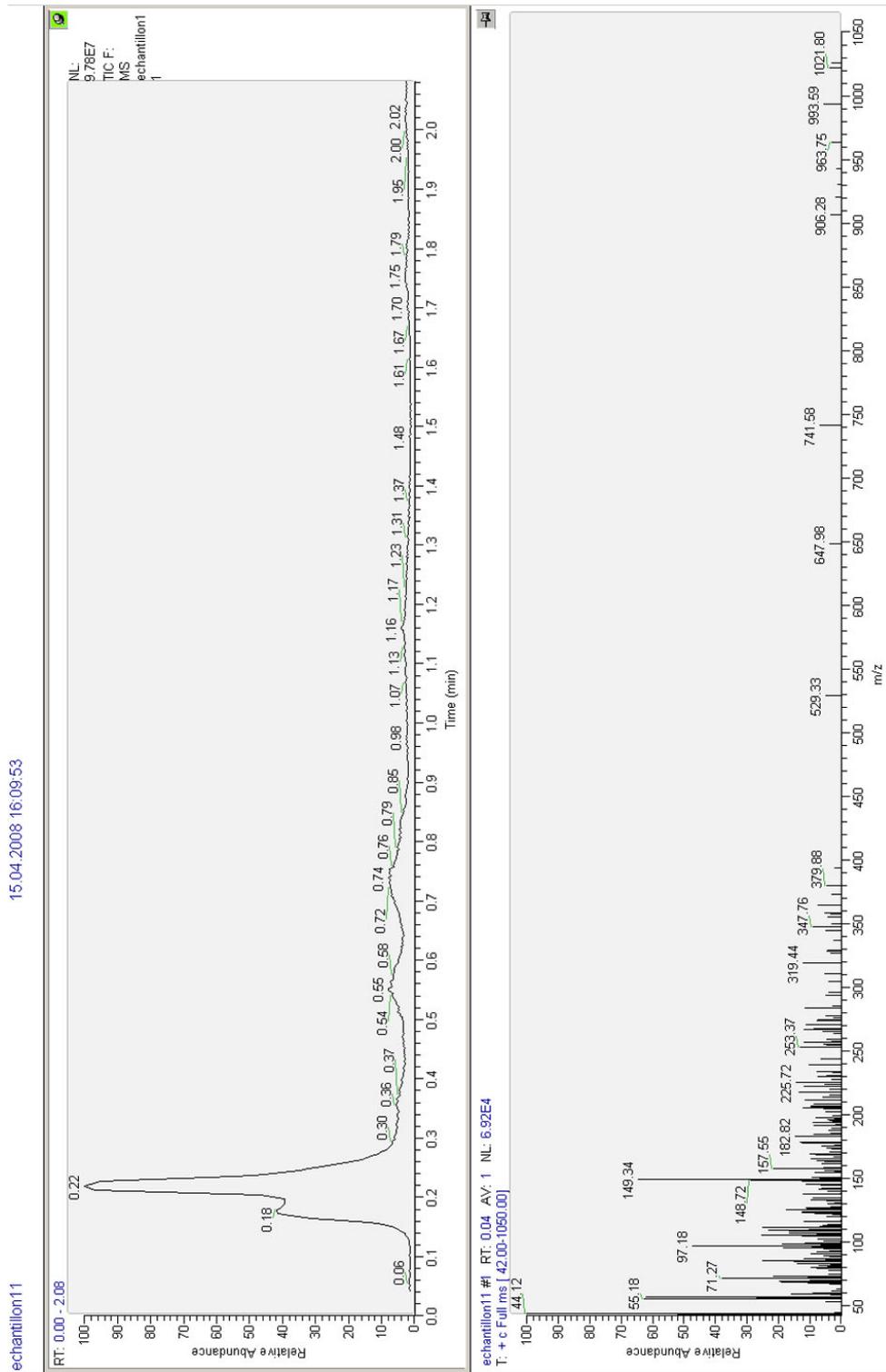


Fig. 47 – Résultats obtenus par analyse DTMS de l'échantillon 11

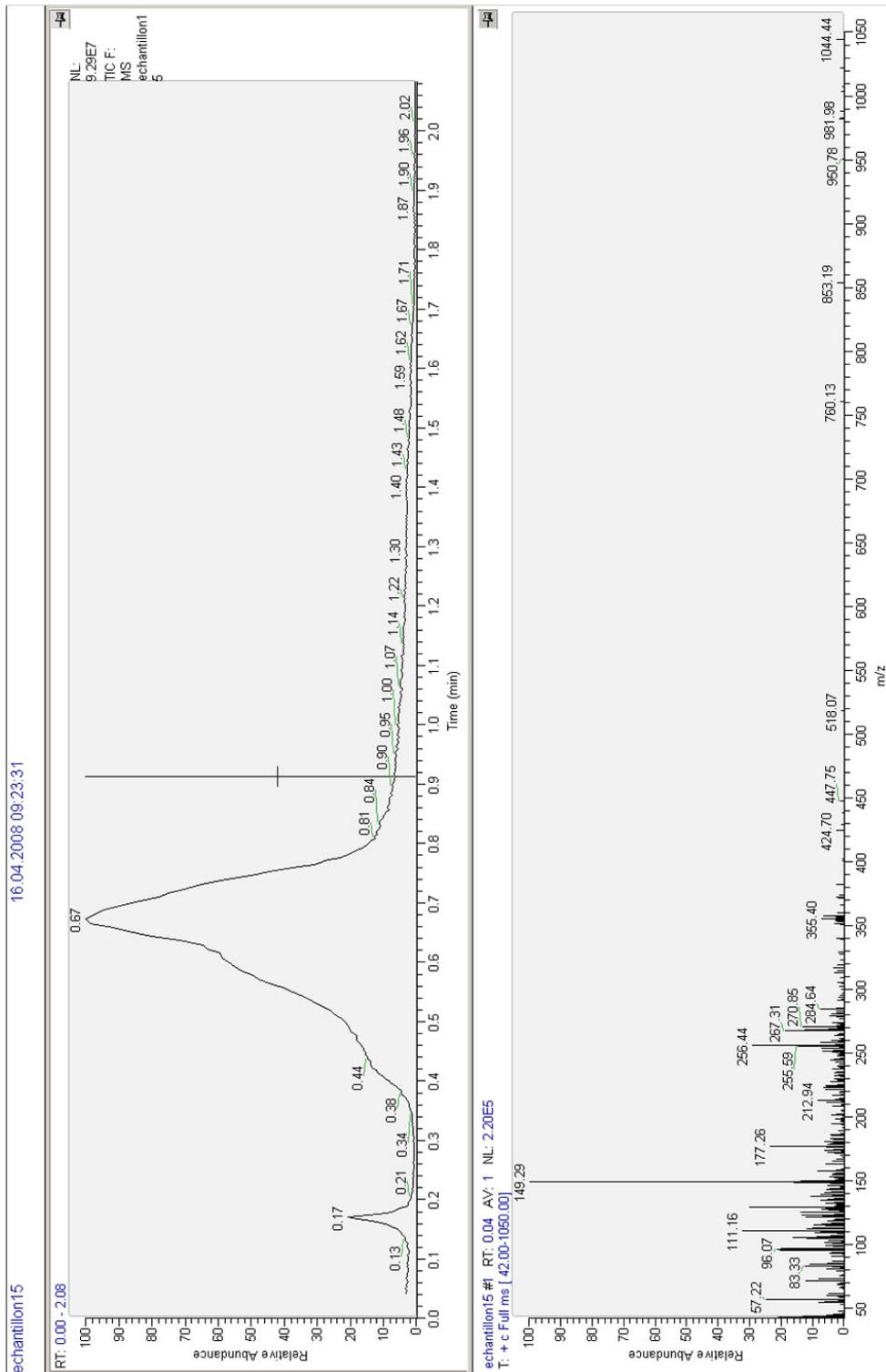


Fig. 48 – Résultats obtenus par analyse DTMS de l'échantillon 13

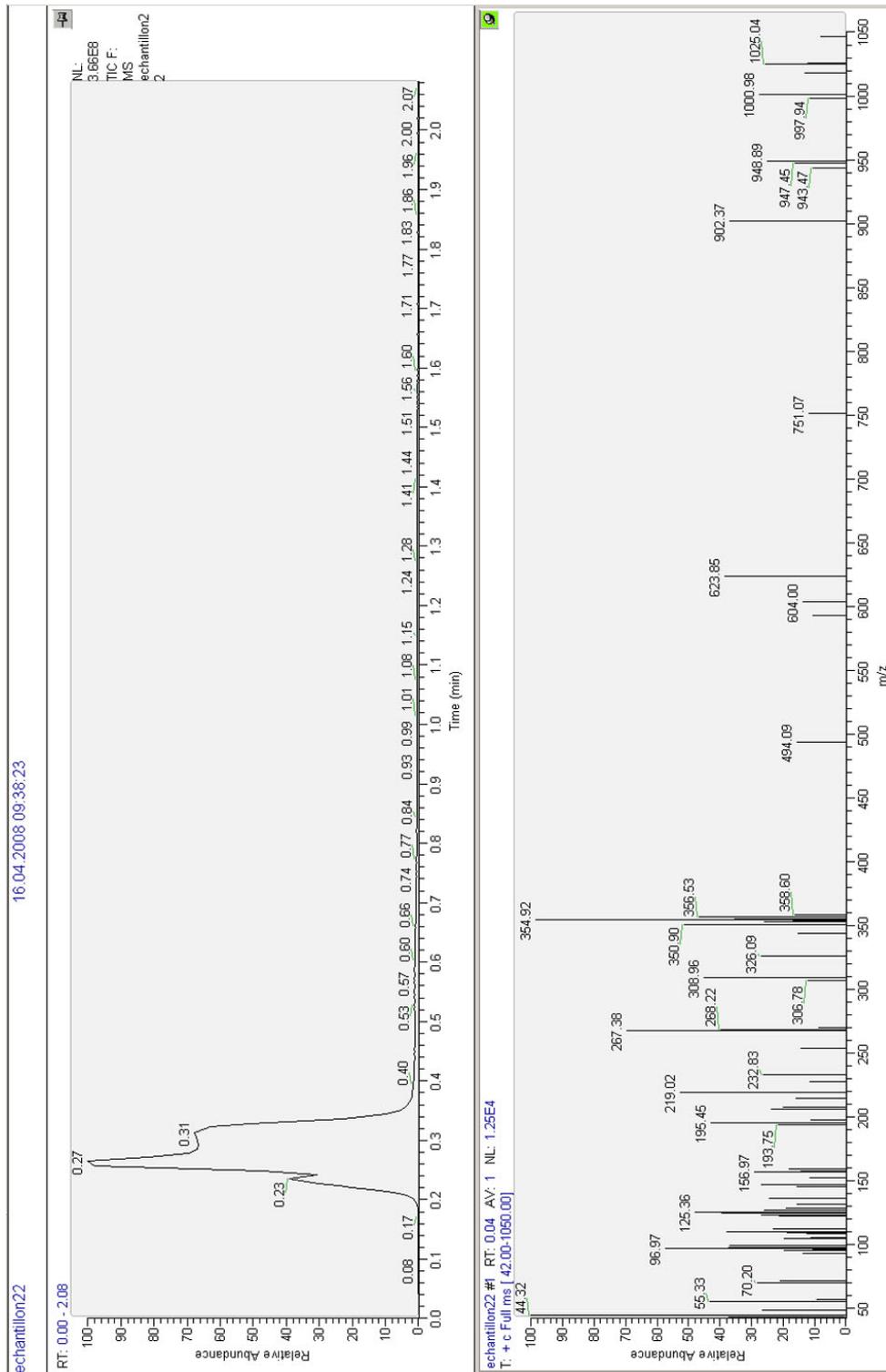


Fig. 49 – Résultats obtenus par analyse DTMS de l'échantillon 22

## 4 Chromatogrammes des échantillons

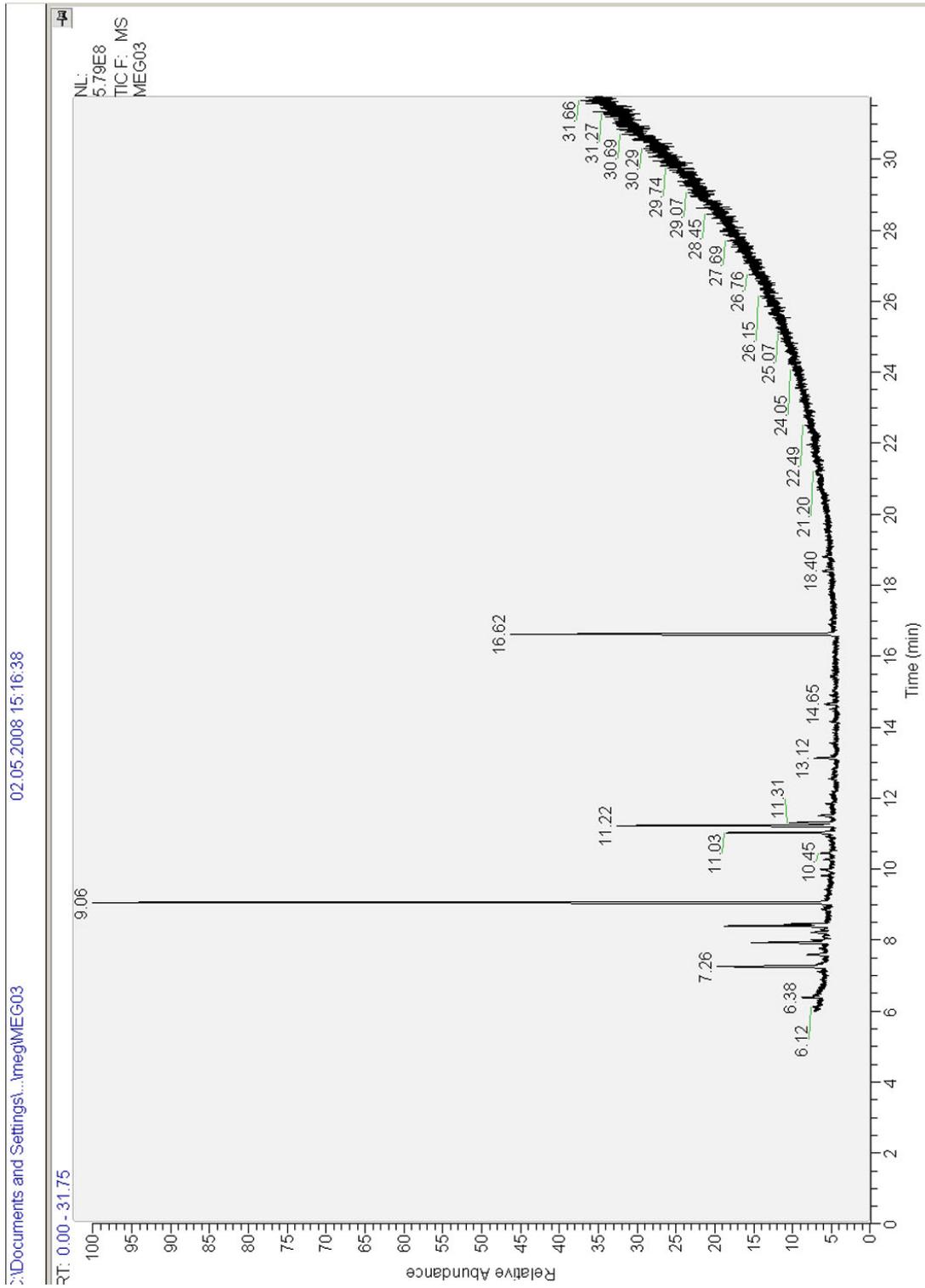


Fig. 50 – Chromatogramme de l'échantillon MEG 03

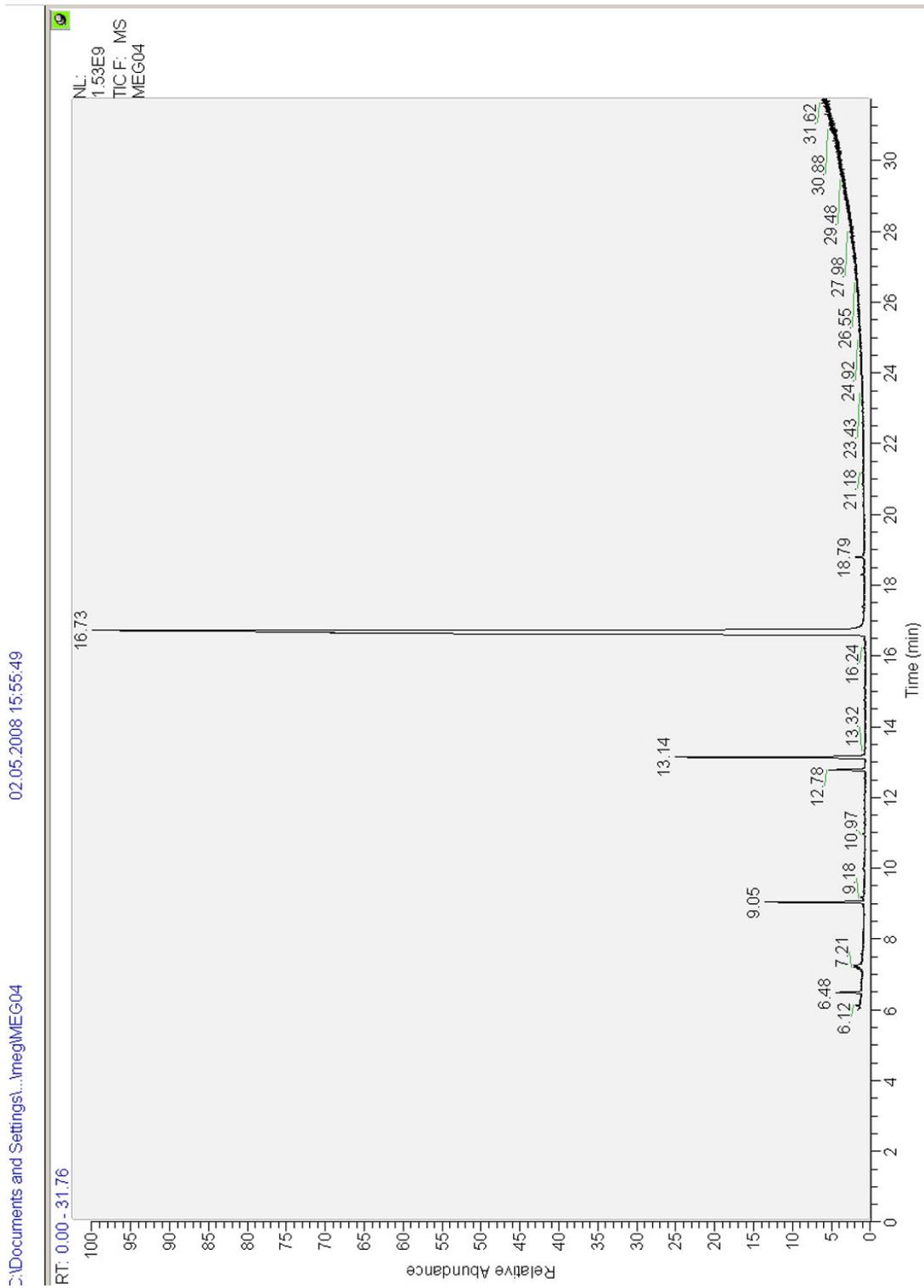


Fig. 51 – Chromatogramme de l'échantillon MEG 04

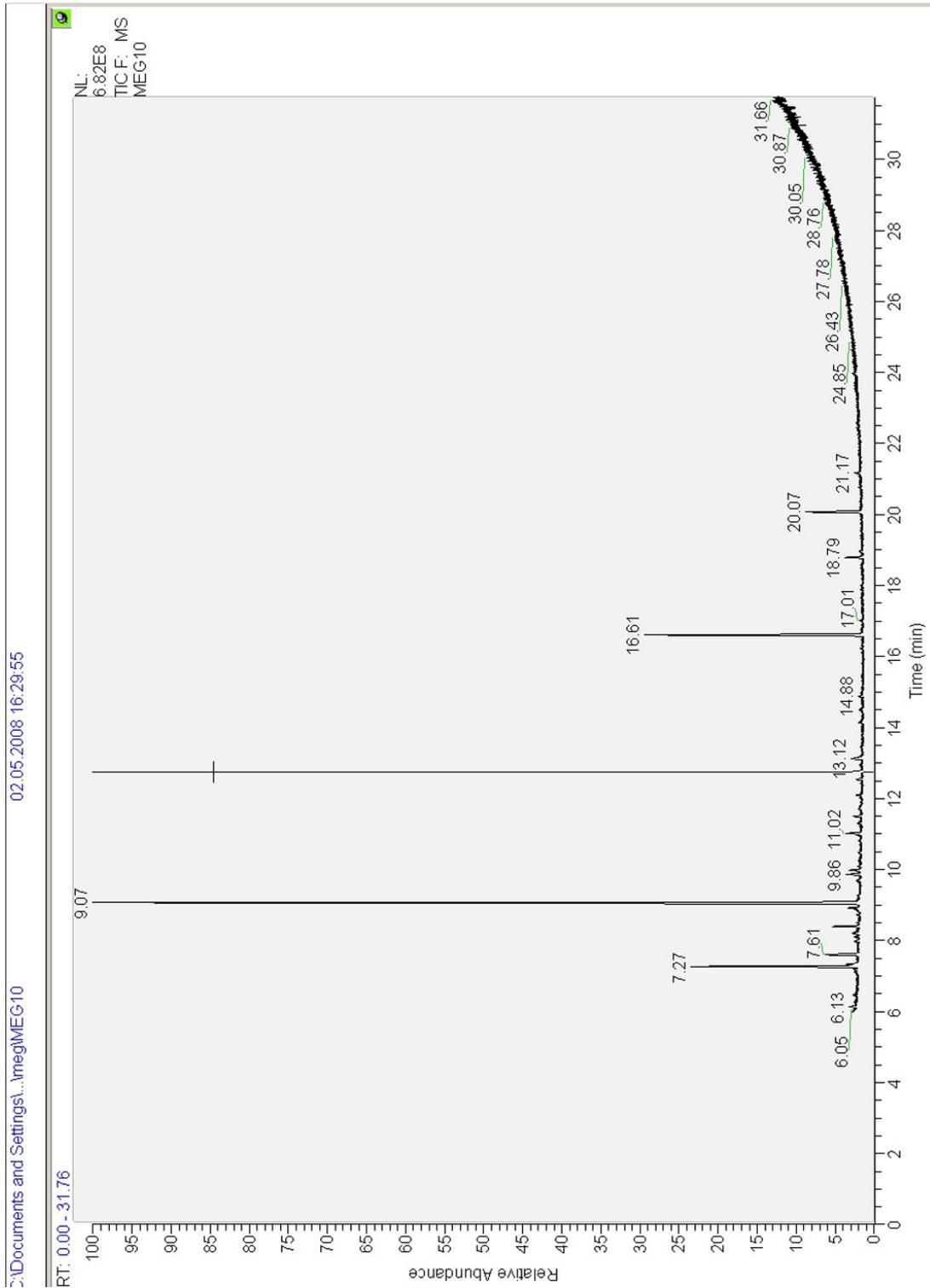


Fig. 52 – Chromatogramme de l'échantillon MEG 10

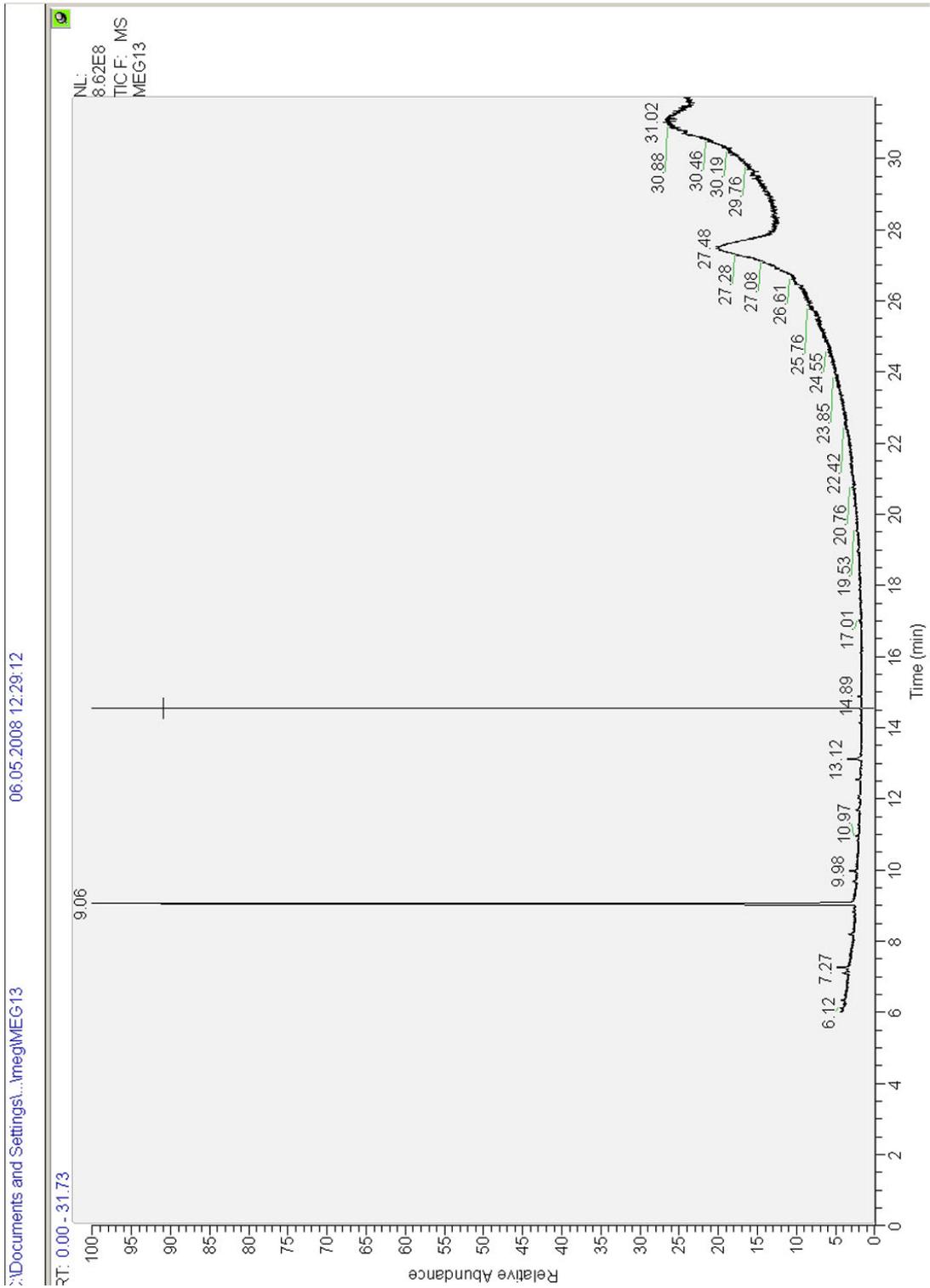


Fig. 53 – Chromatogramme de l'échantillon MEG 13

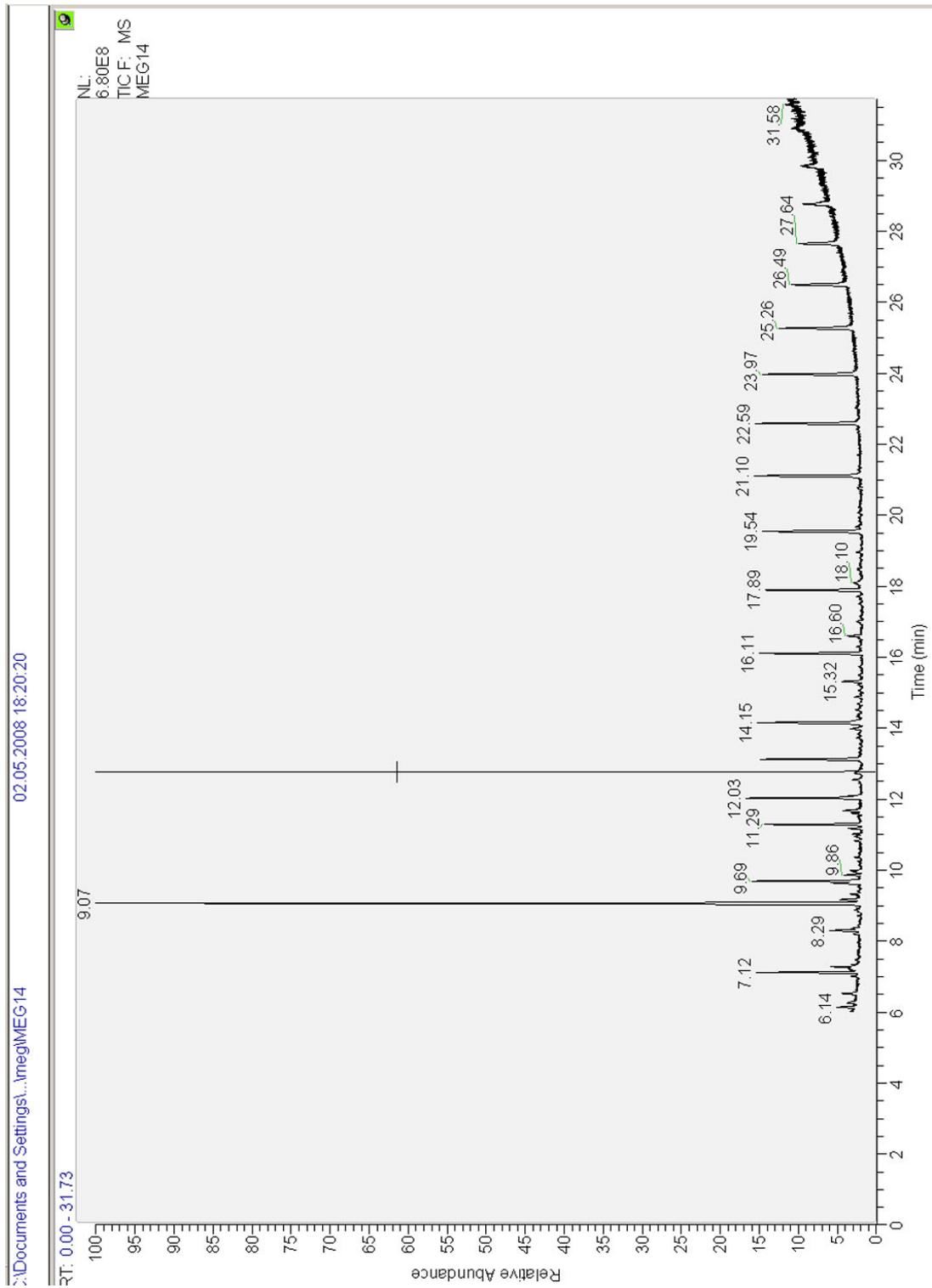


Fig. 54 – Chromatogramme de l'échantillon MEG 14

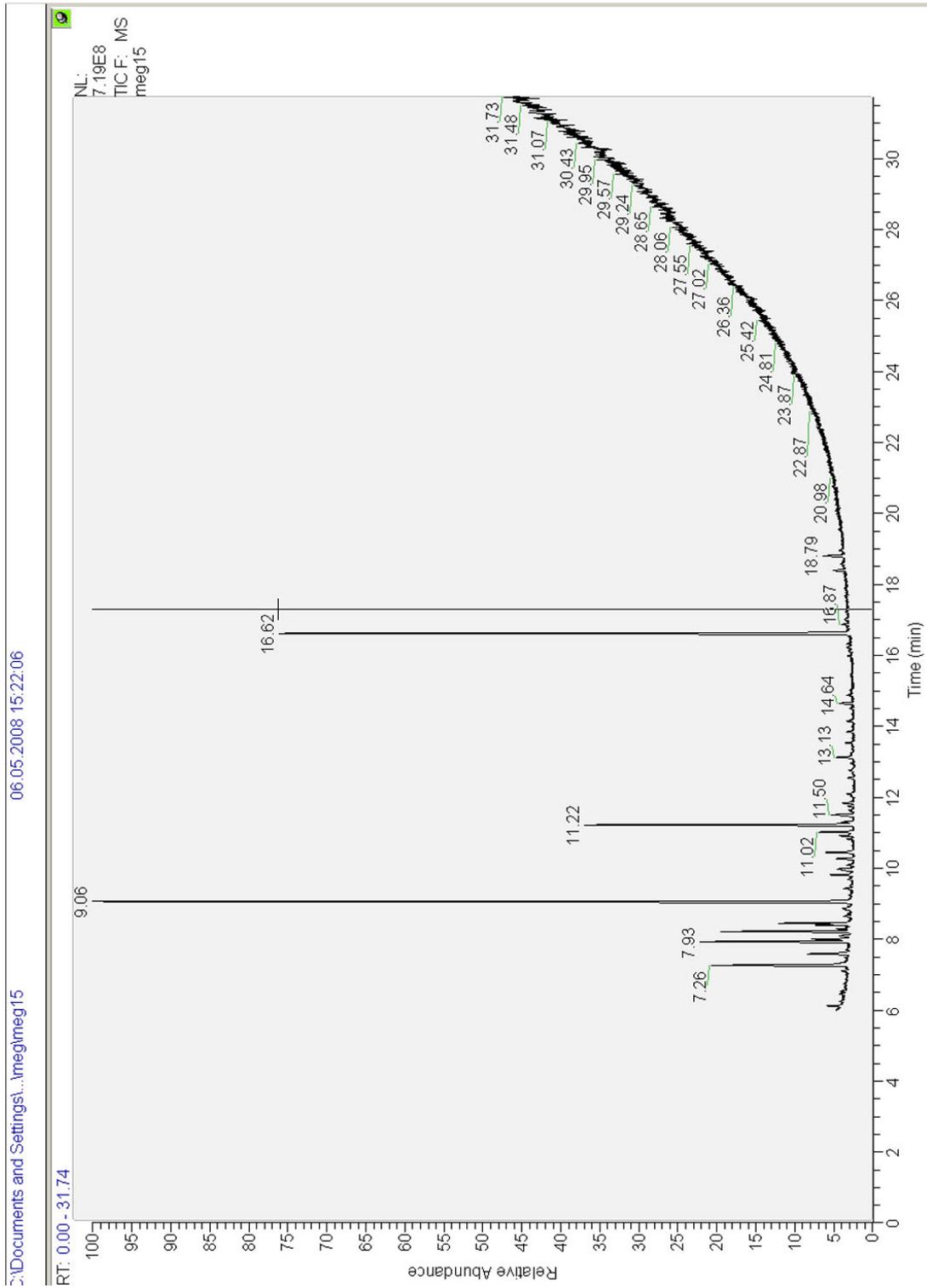


Fig. 55 – Chromatogramme de l'échantillon MEG 15

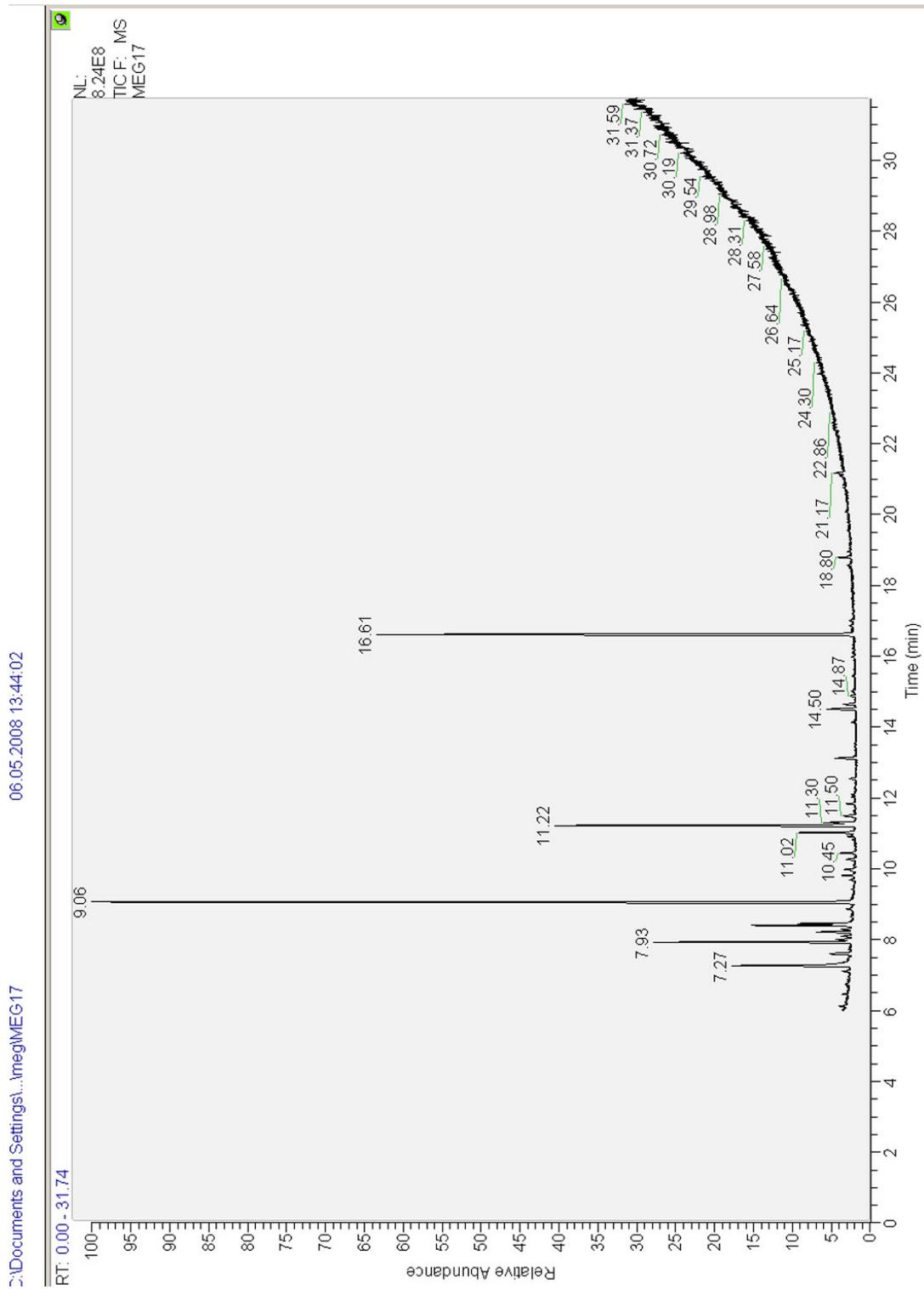


Fig. 56 – Chromatogramme de l'échantillon MEG 17

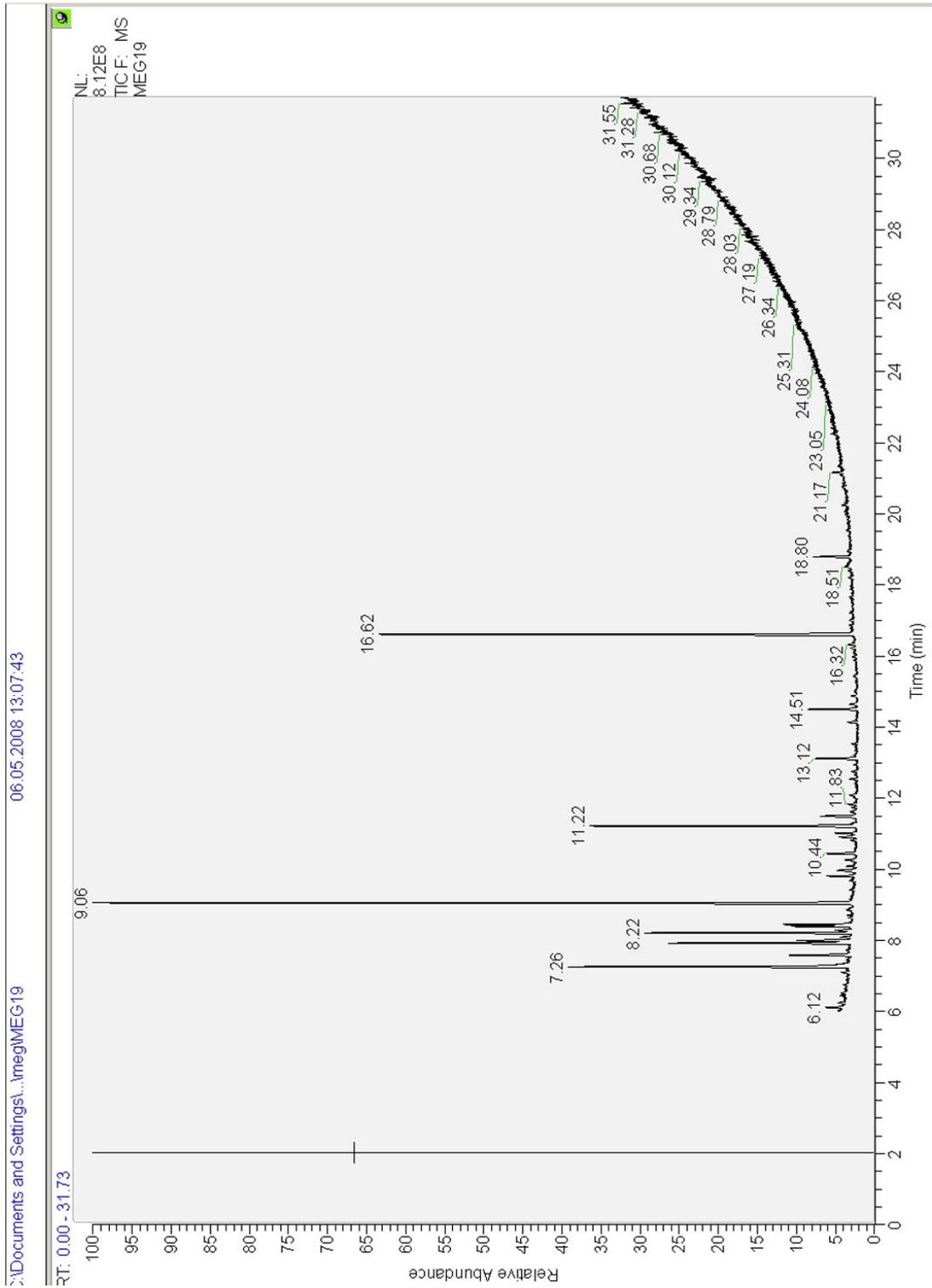


Fig. 57 – Chromatogramme de l'échantillon MEG 19

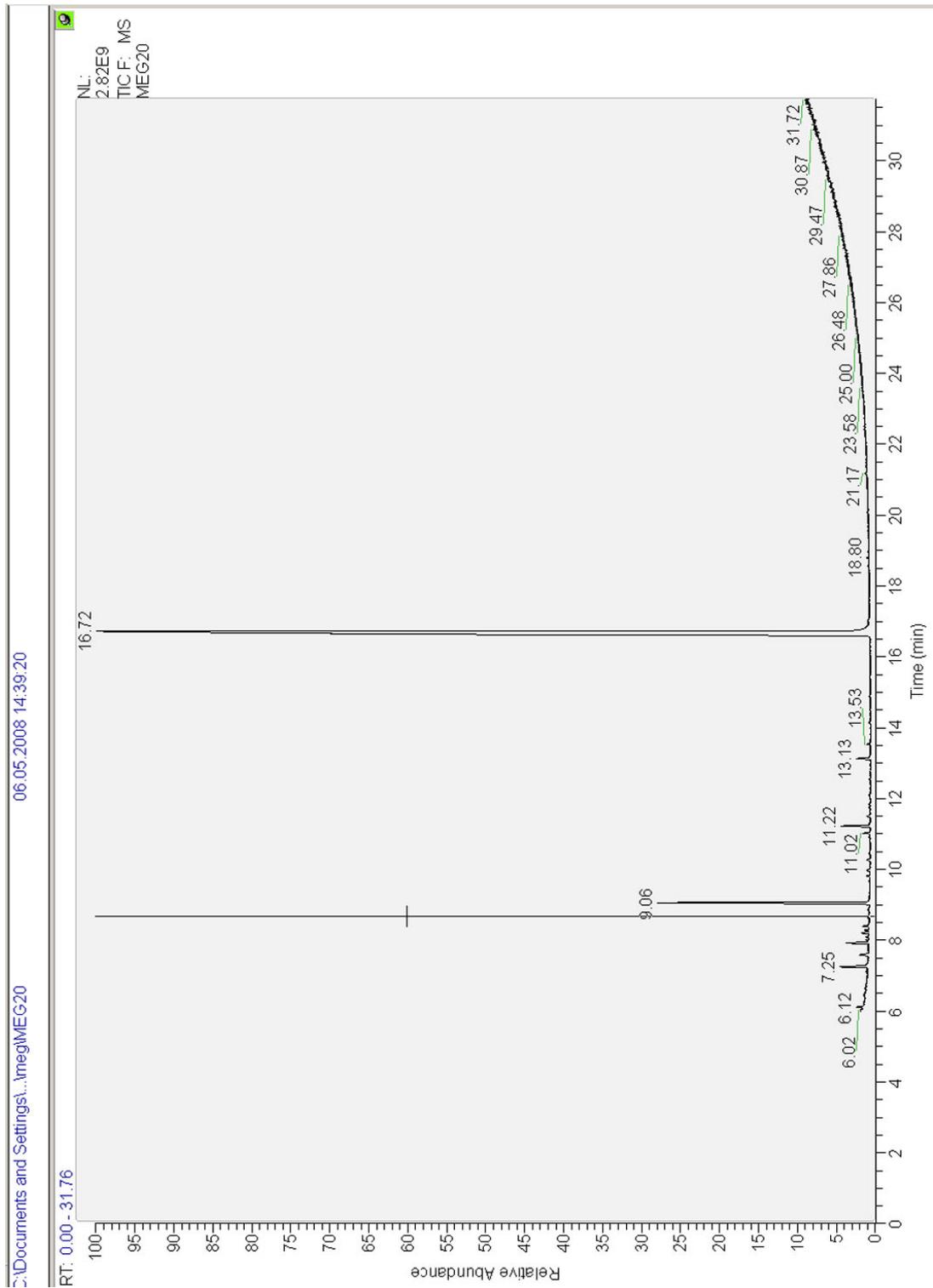


Fig. 58 – Chromatogramme de l'échantillon MEG 20

## 5 Spectres infrarouges des références

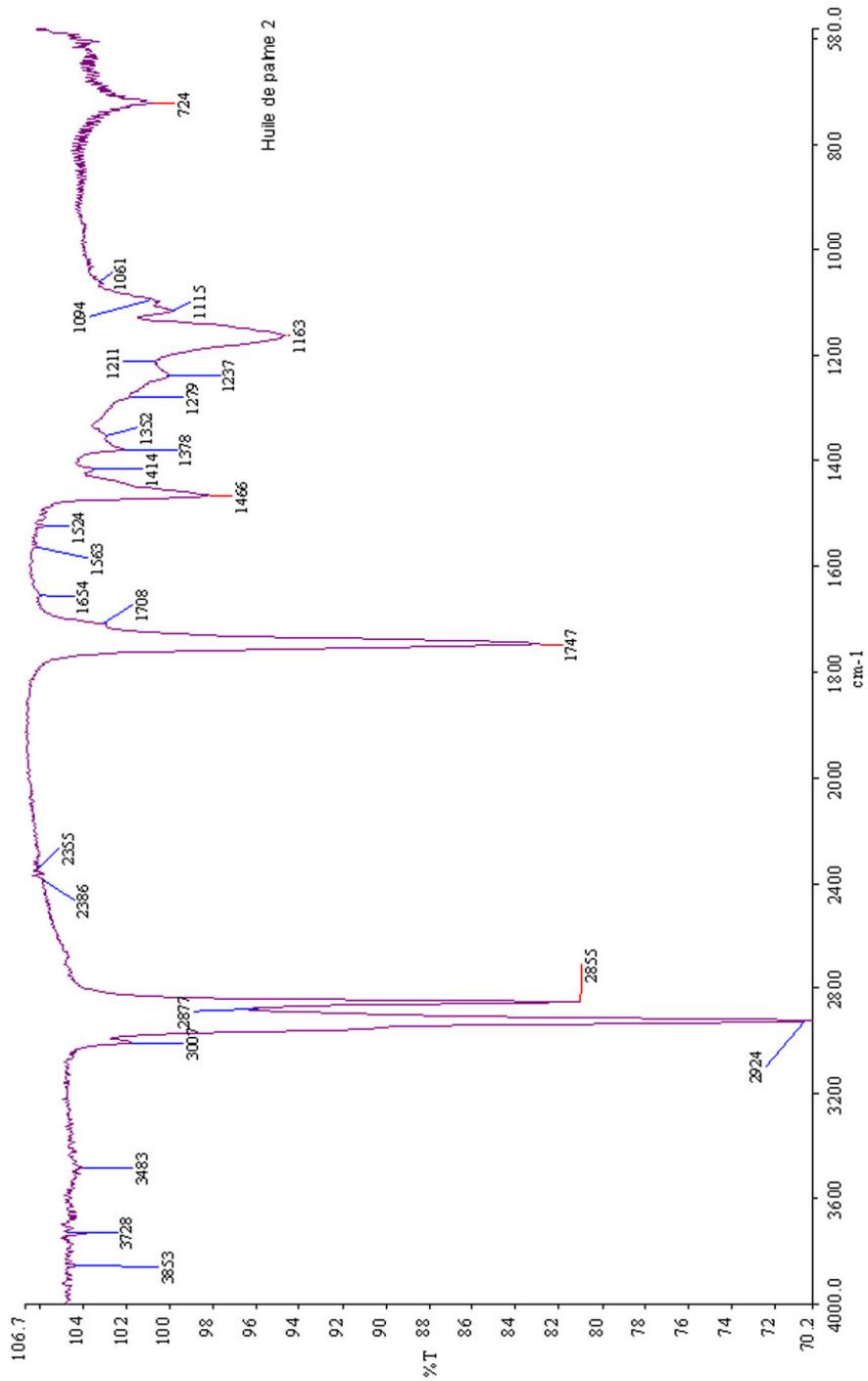


Fig. 59 – Spectre de référence de l'huile de palme

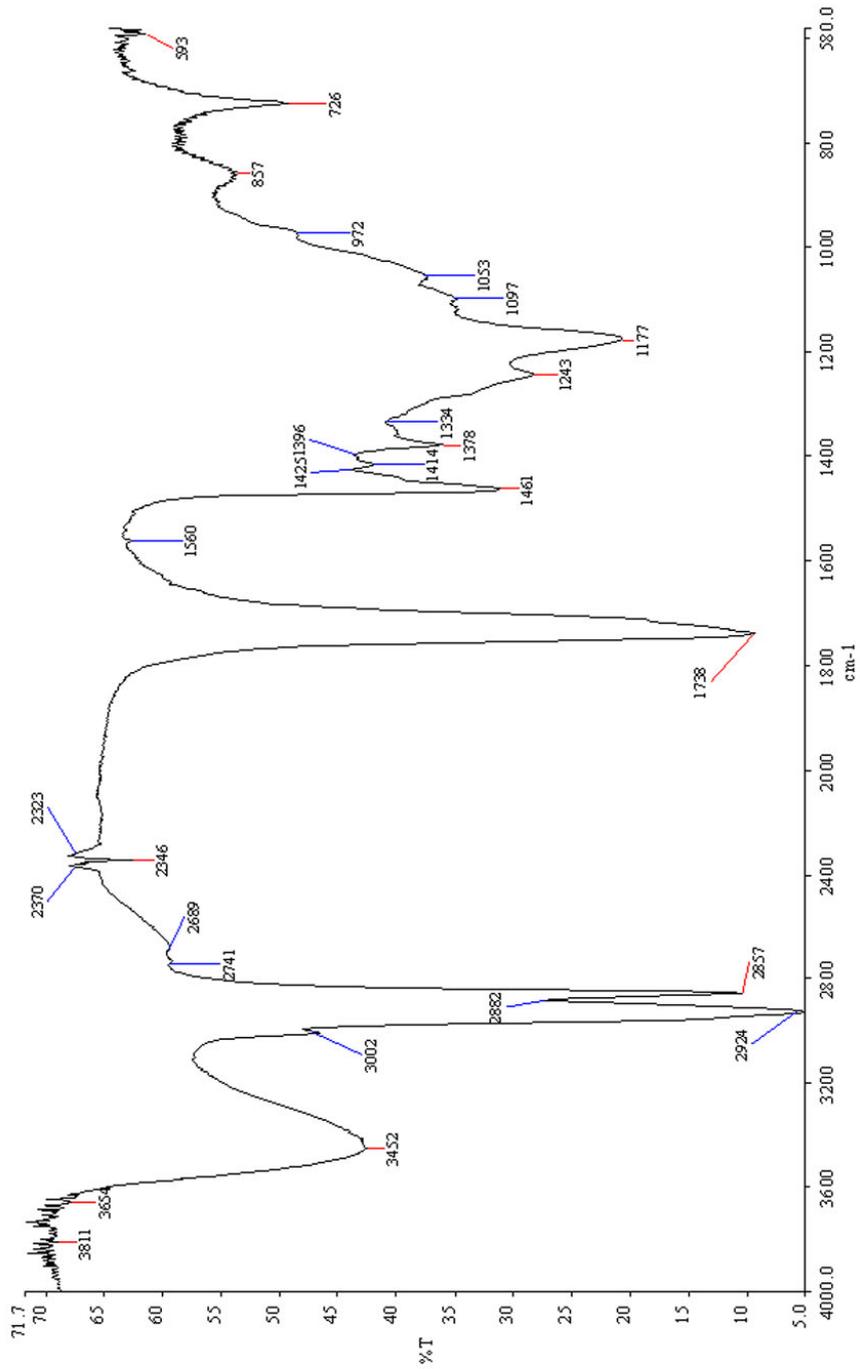


Fig. 60 – Spectre de référence de l'huile de ricin

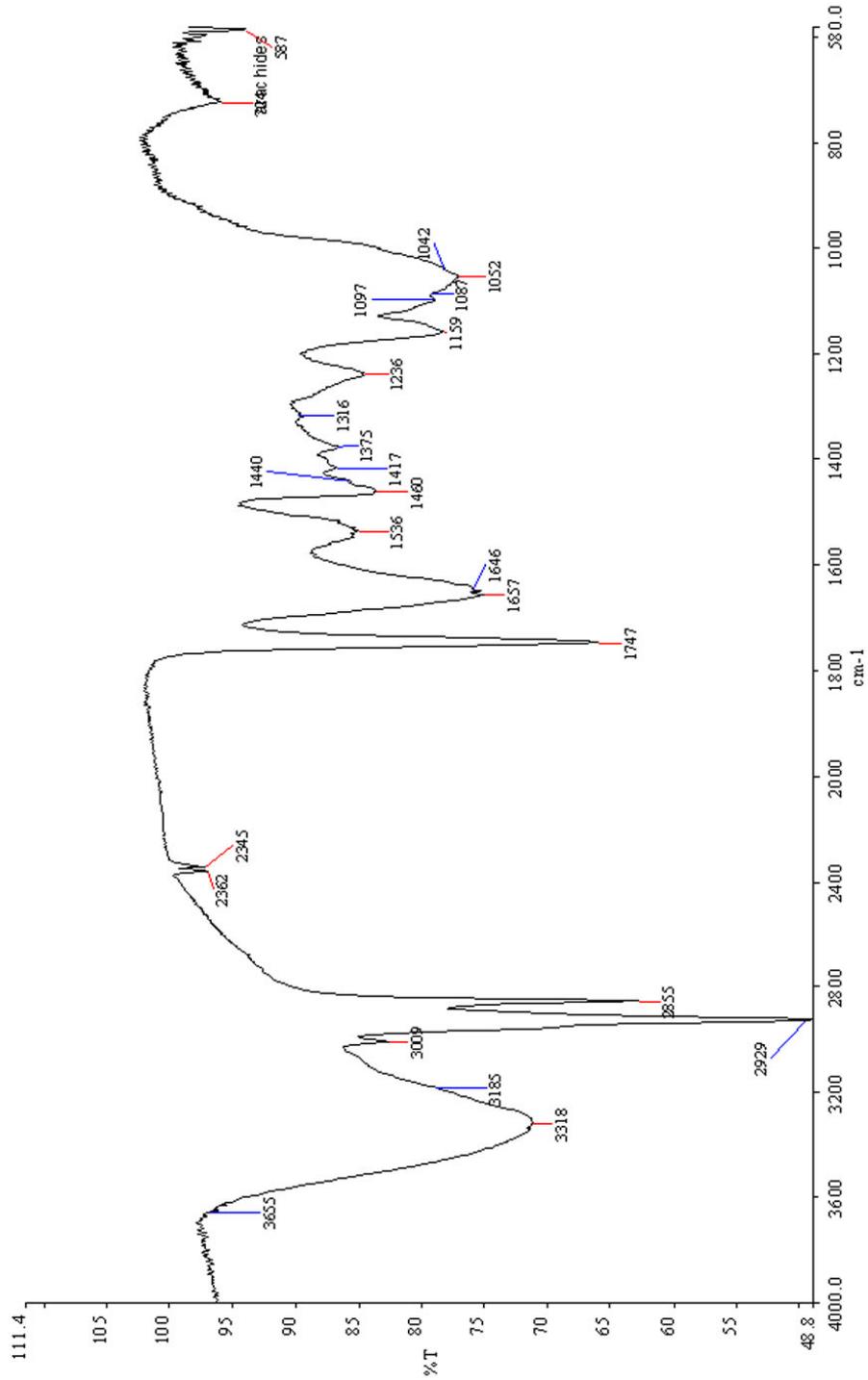


Fig. 61 – Spectre de référence de l'huile d'arachides

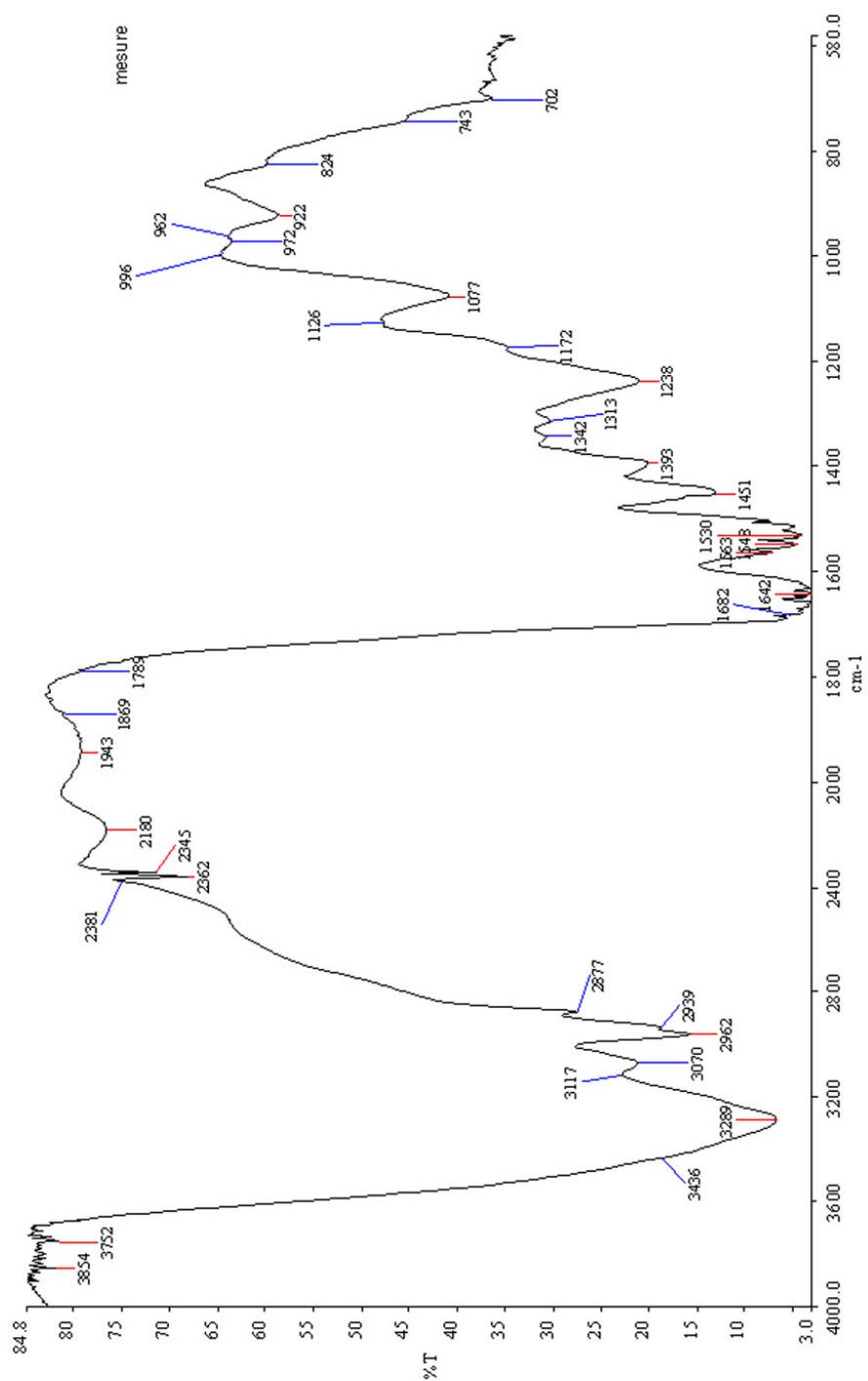


Fig. 62 – Spectre de référence de la caséine

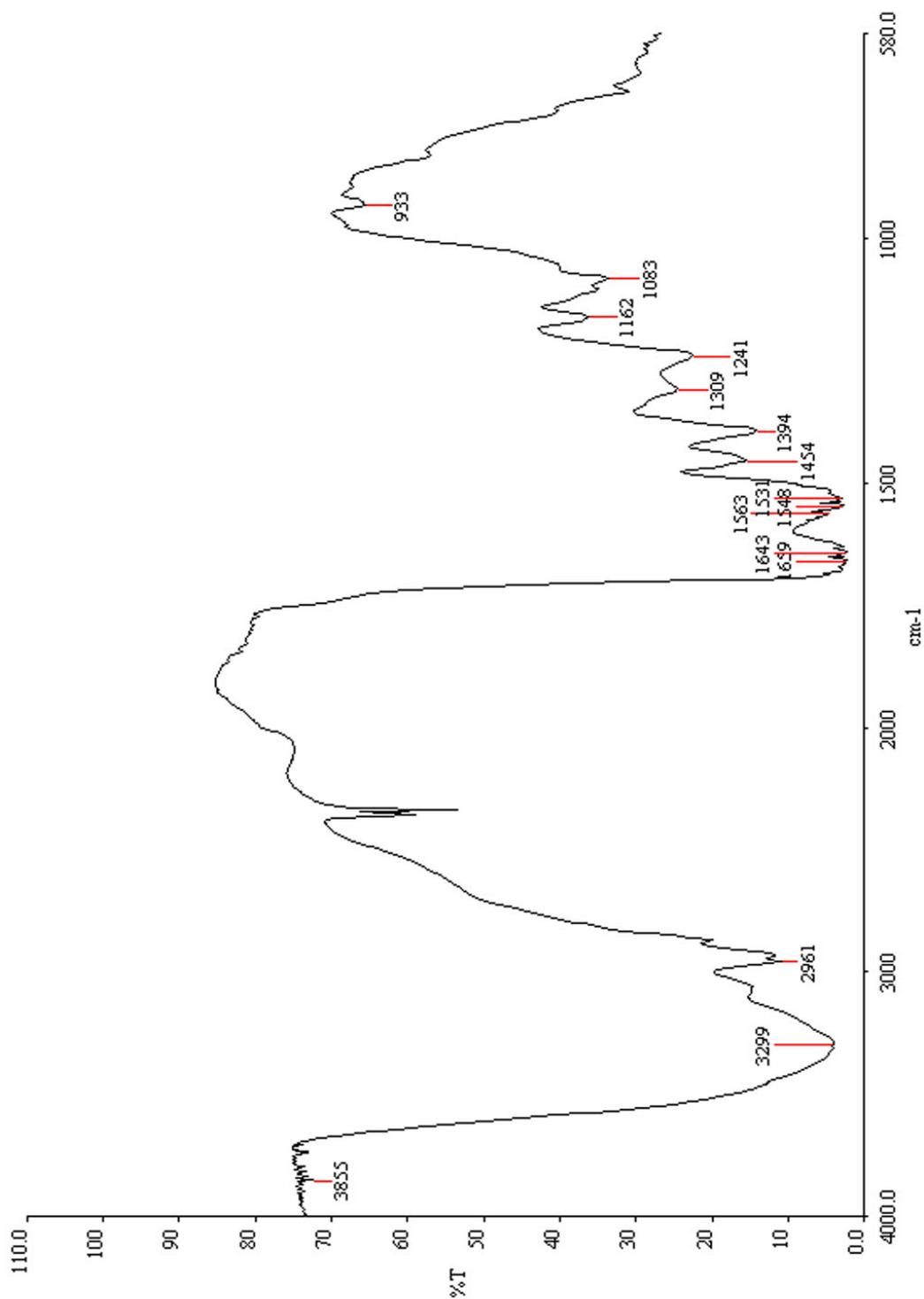


Fig. 63 – Spectre de référence du sang

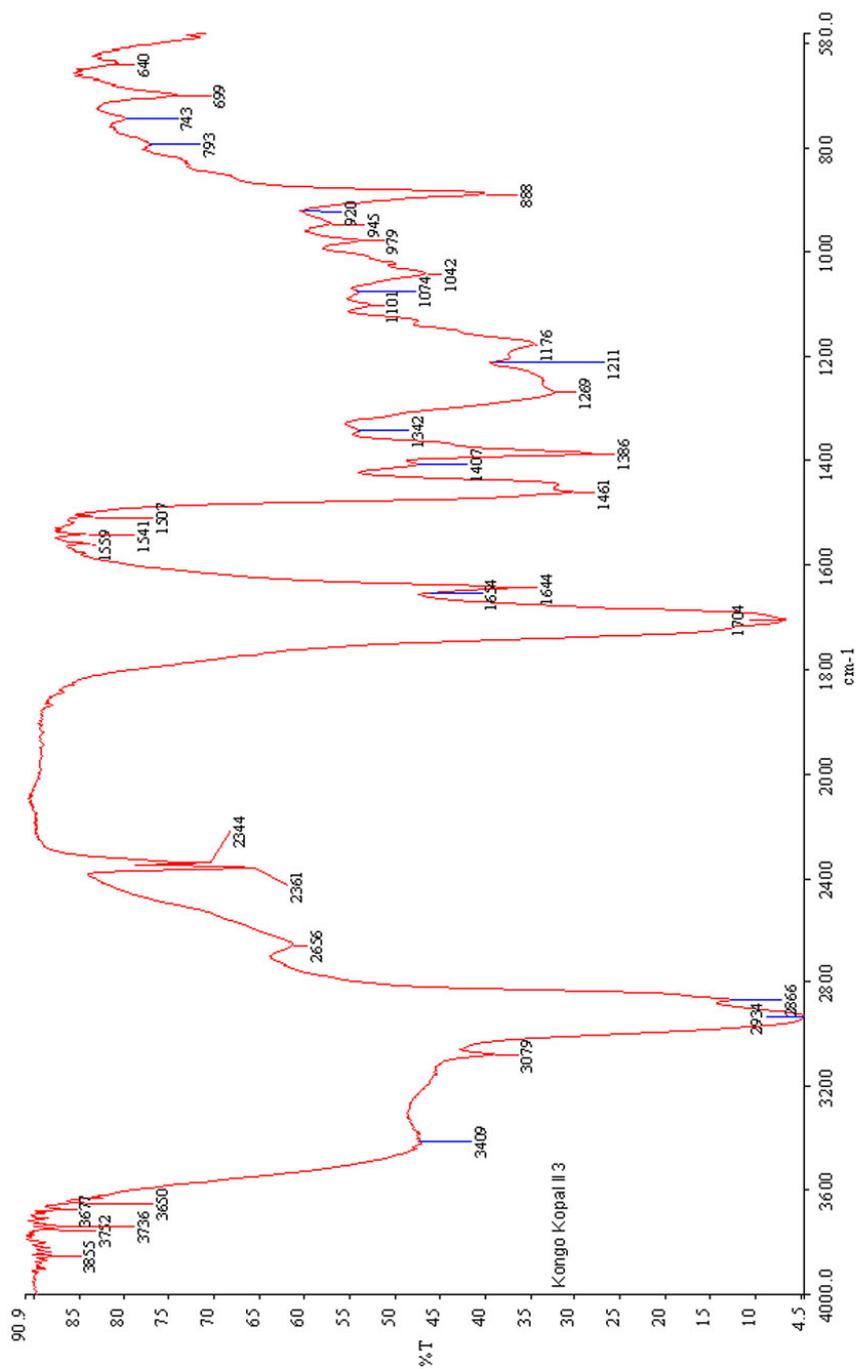


Fig. 64 – Spectre de référence de la résine de copal

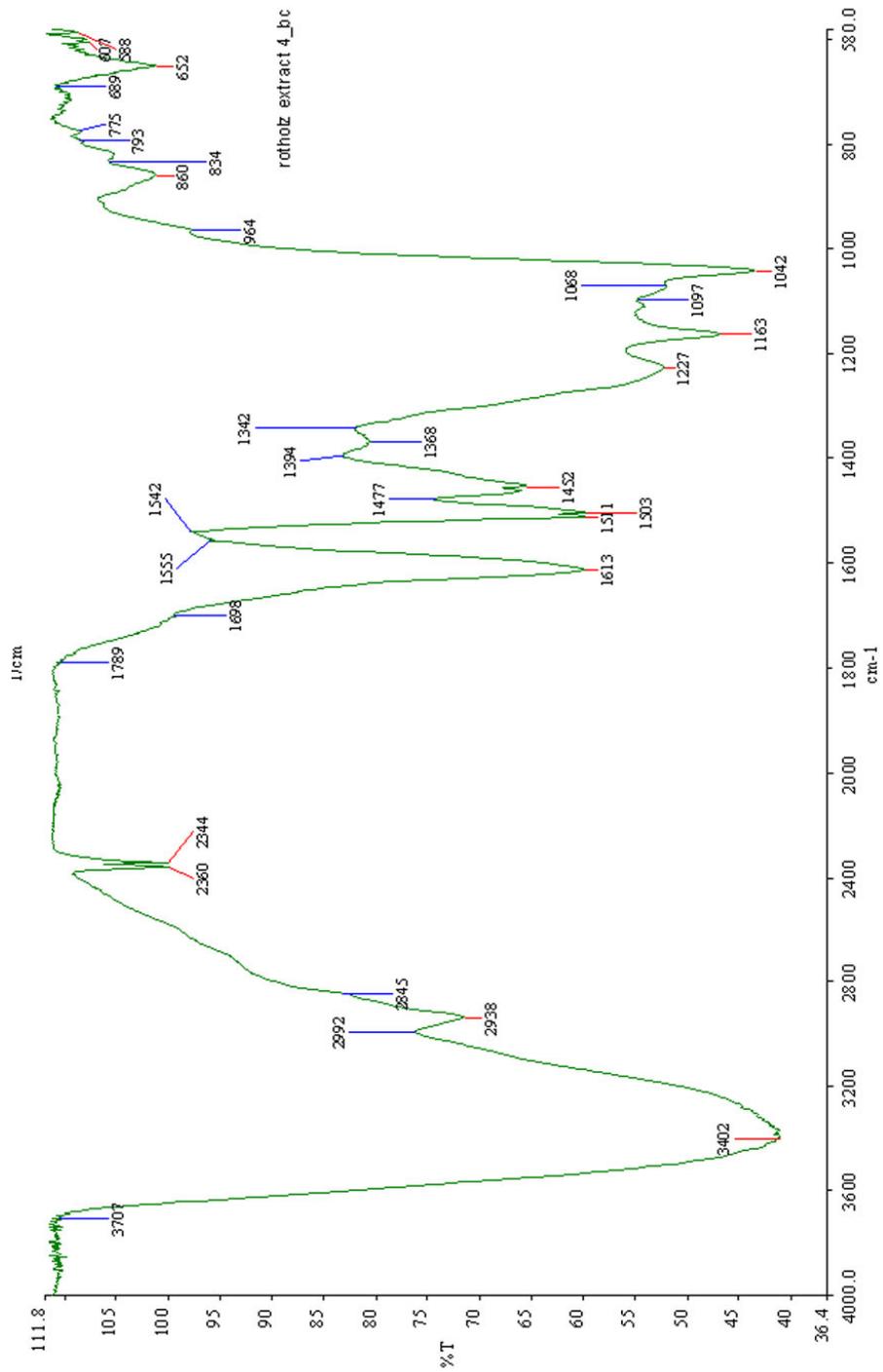


Fig. 65 – Spectre de référence de l'extrait de bois rouge Kremer

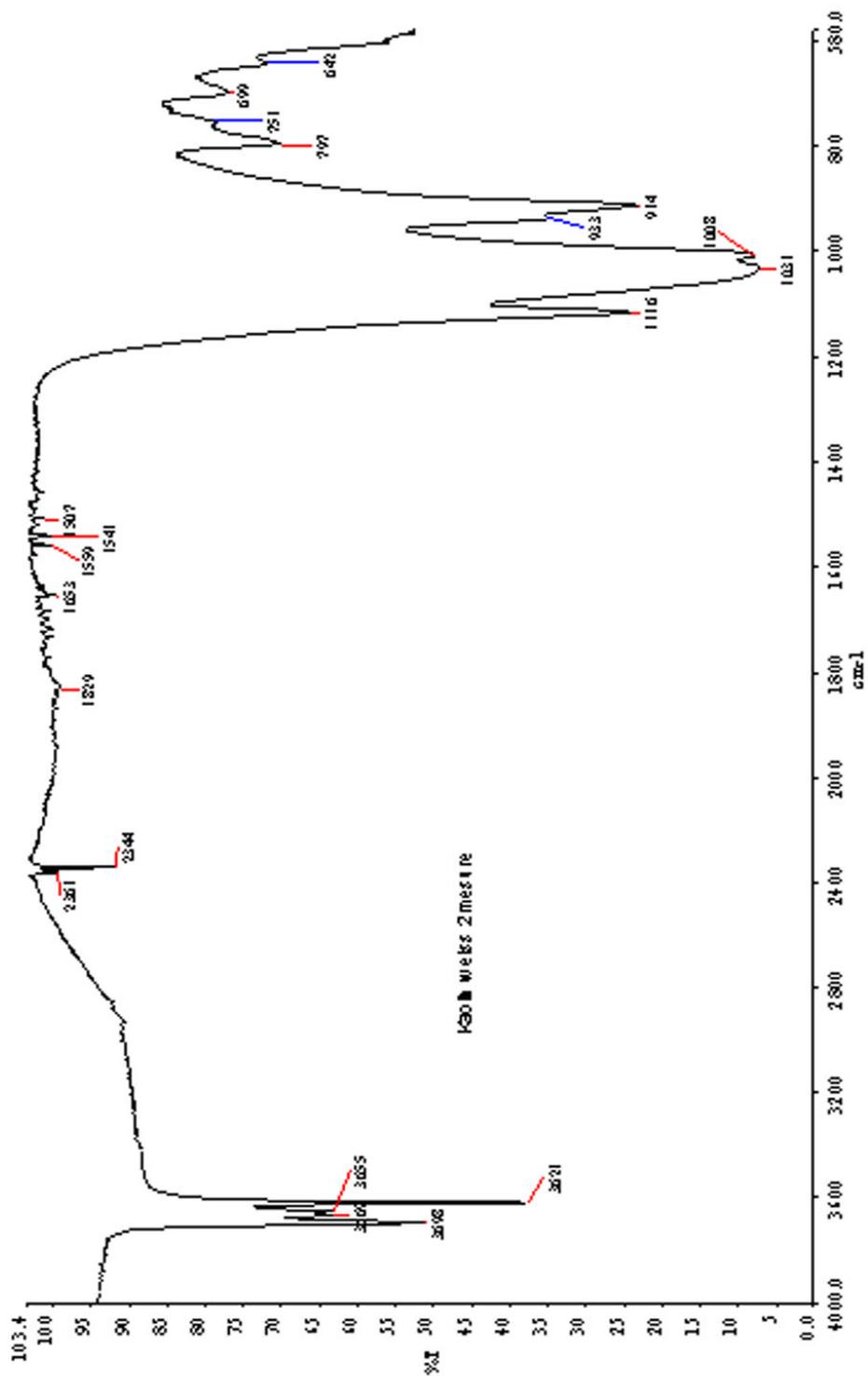


Fig. 66 – Spectre de référence du kaolin

## 6 Spectres de masse des références

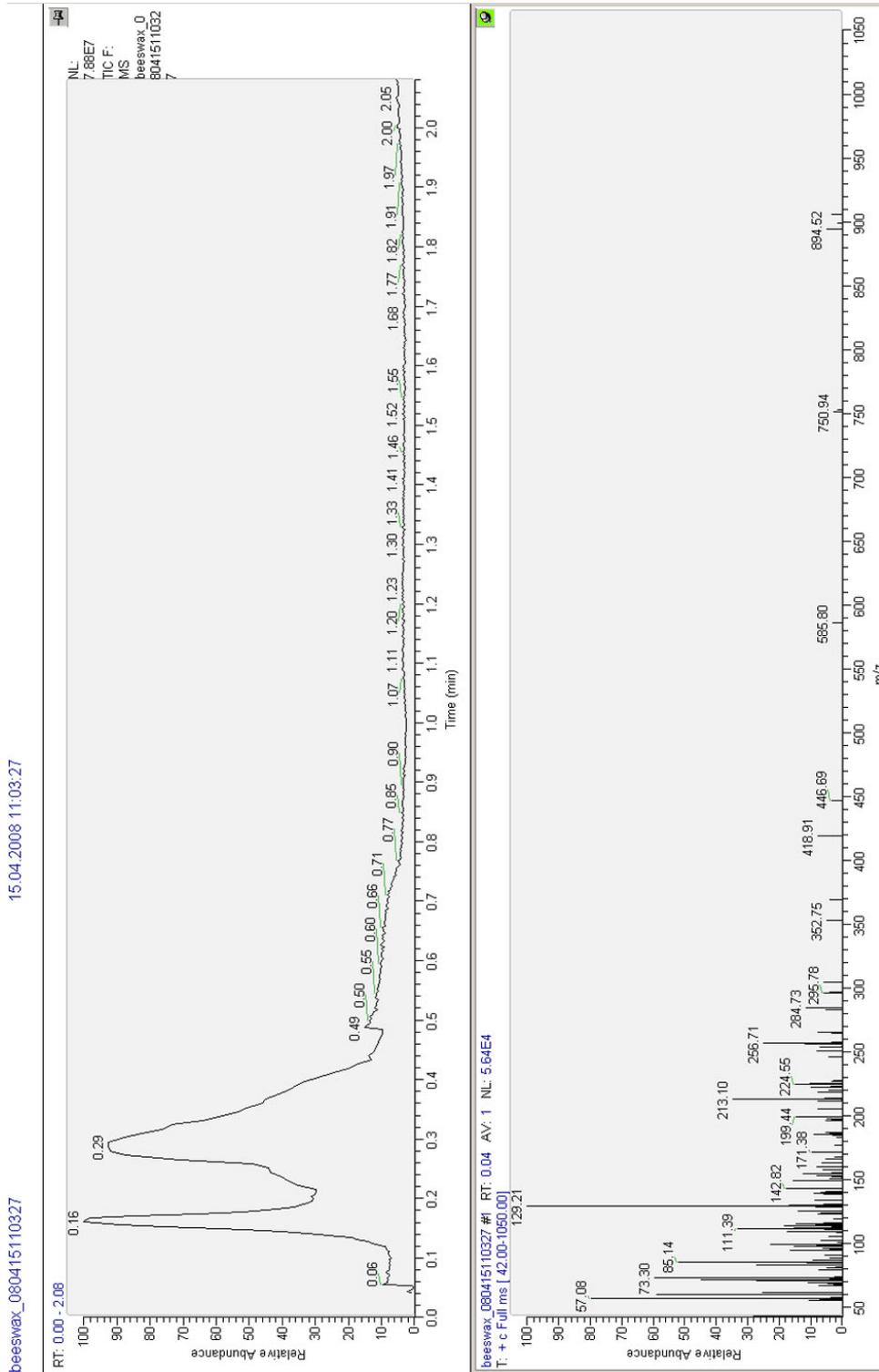


Fig. 67 – Résultats obtenus par analyse DTMS de cire d'abeille

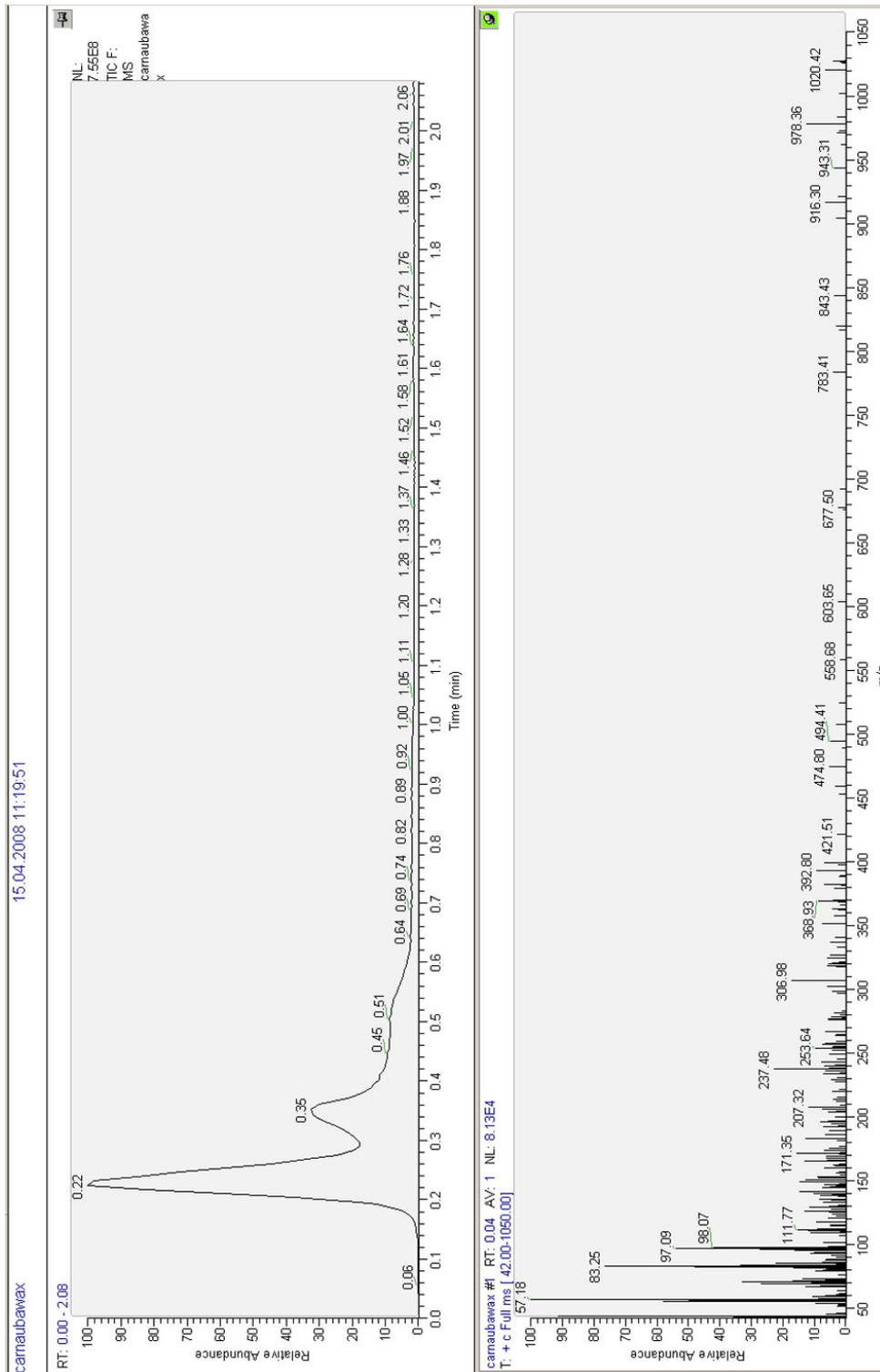


Fig. 68 – Résultats obtenus par analyse DTMS de cire de carnauba

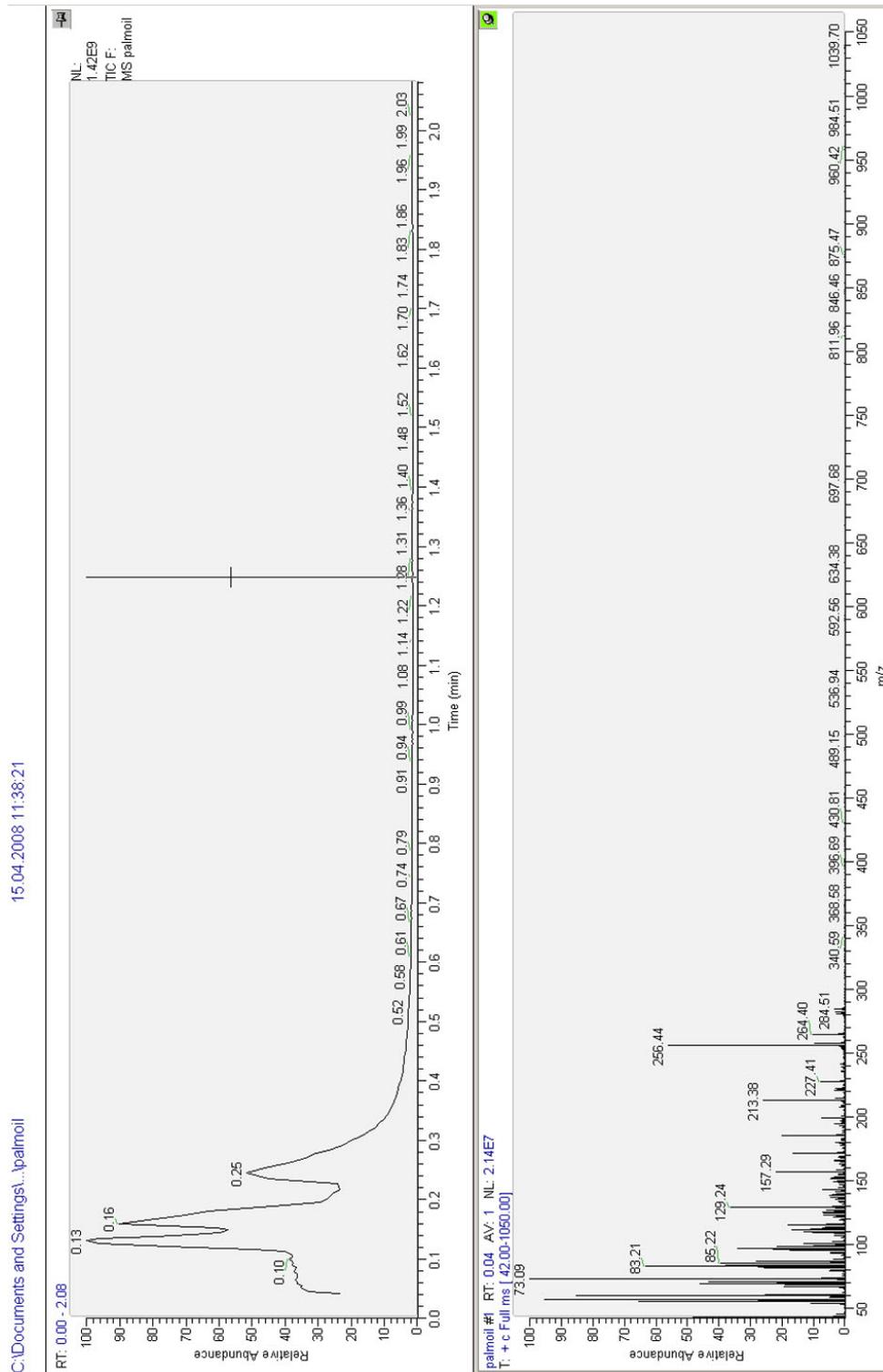


Fig. 69 – Résultats obtenus par analyse DTMS d'huile de palme

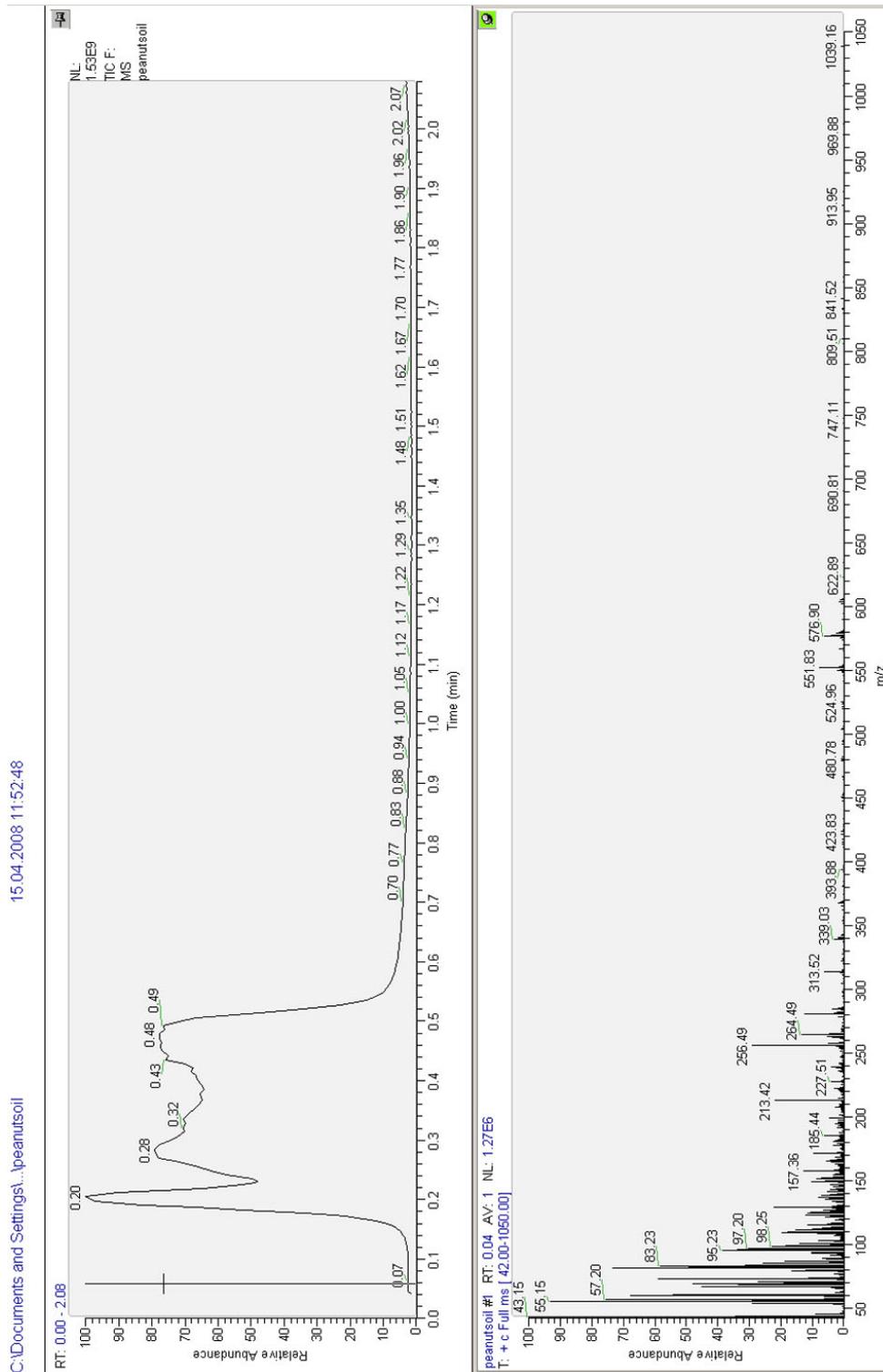


Fig. 70 – Résultats obtenus par analyse DTMS d'huile d'arachides

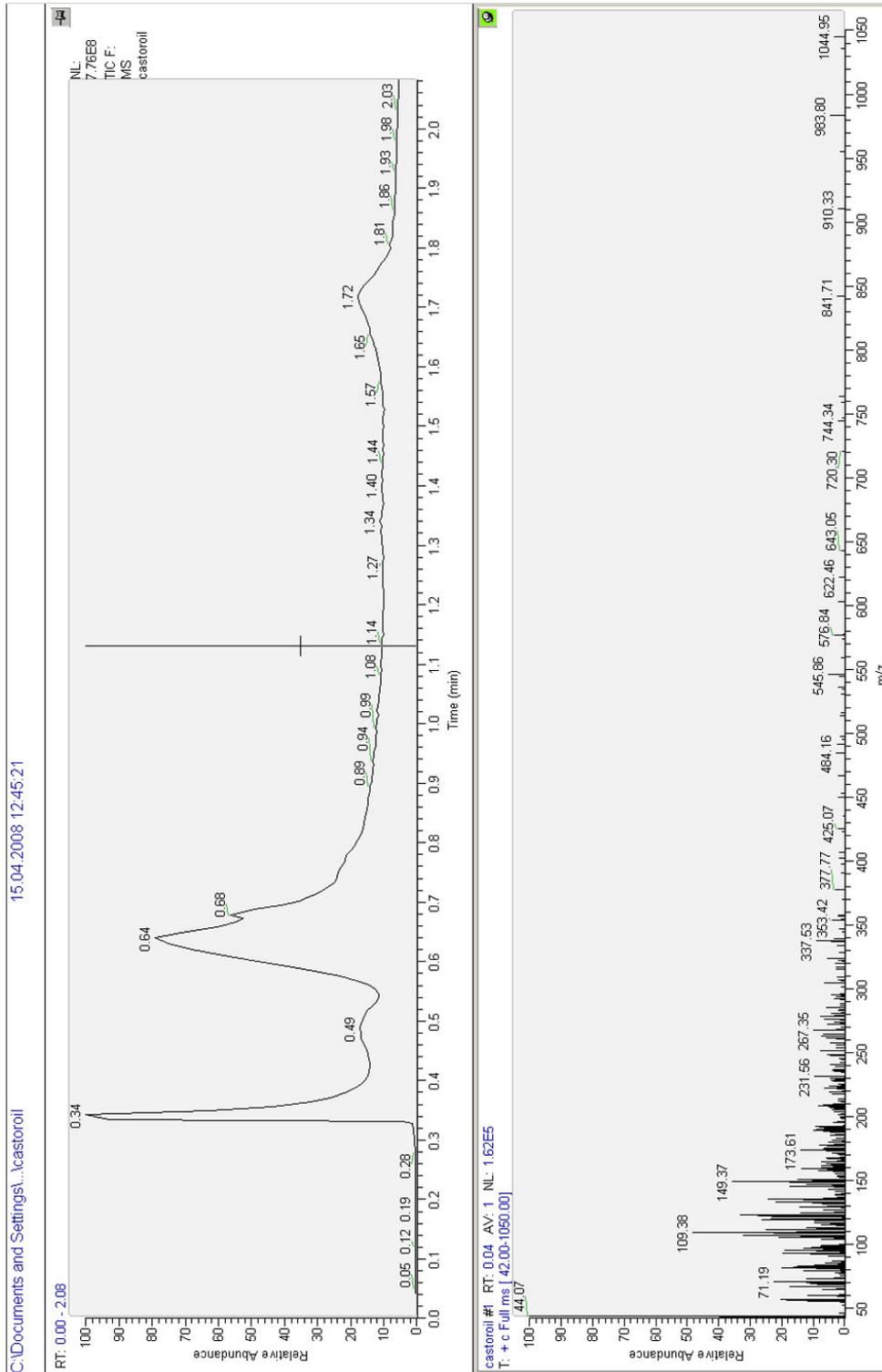


Fig. 71 – Résultats obtenus par analyse DTMS d'huile de ricin

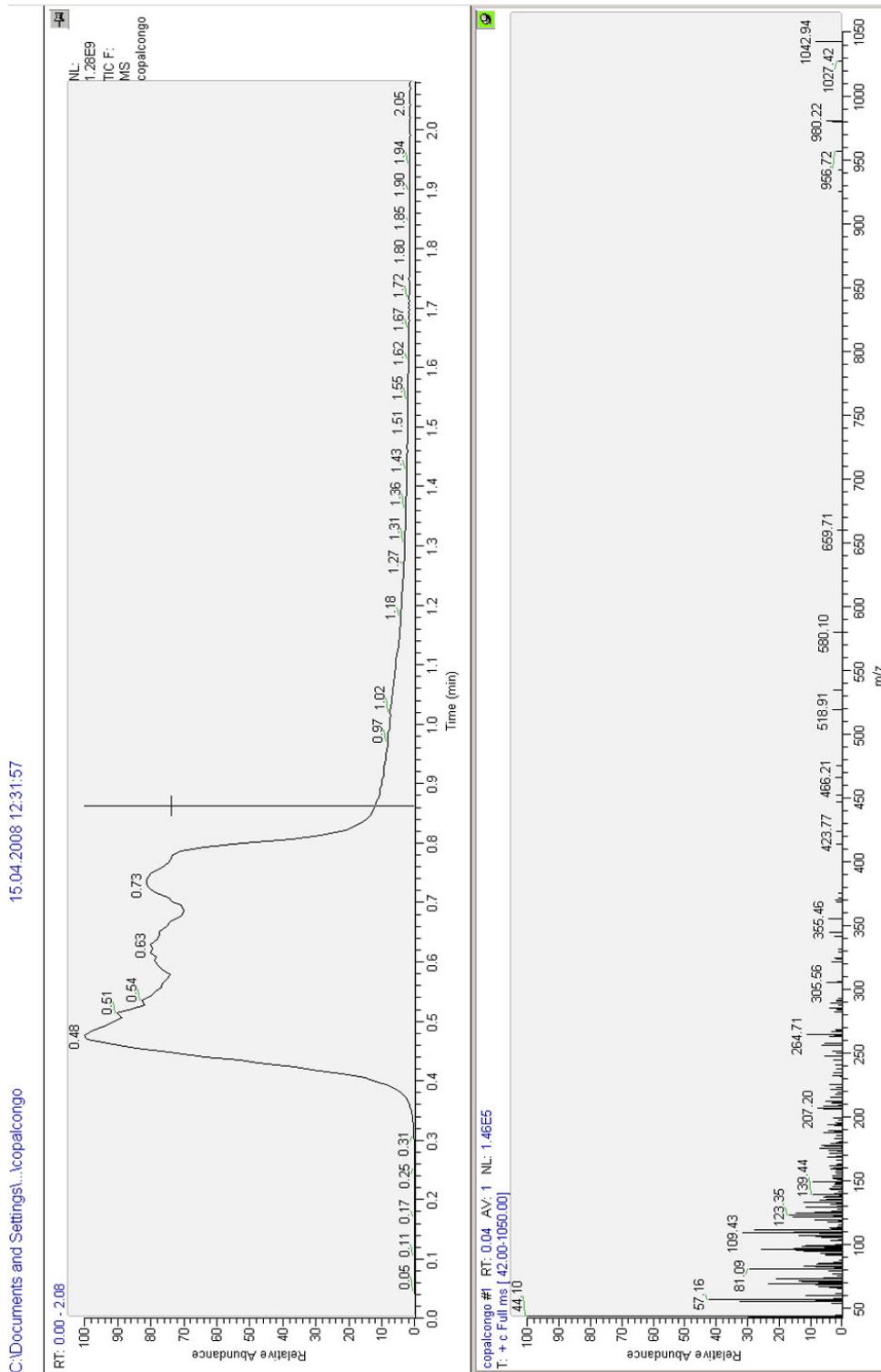


Fig. 72 – Résultats obtenus par analyse DTMS de copal du Congo

## 7 Chromatogrammes des références

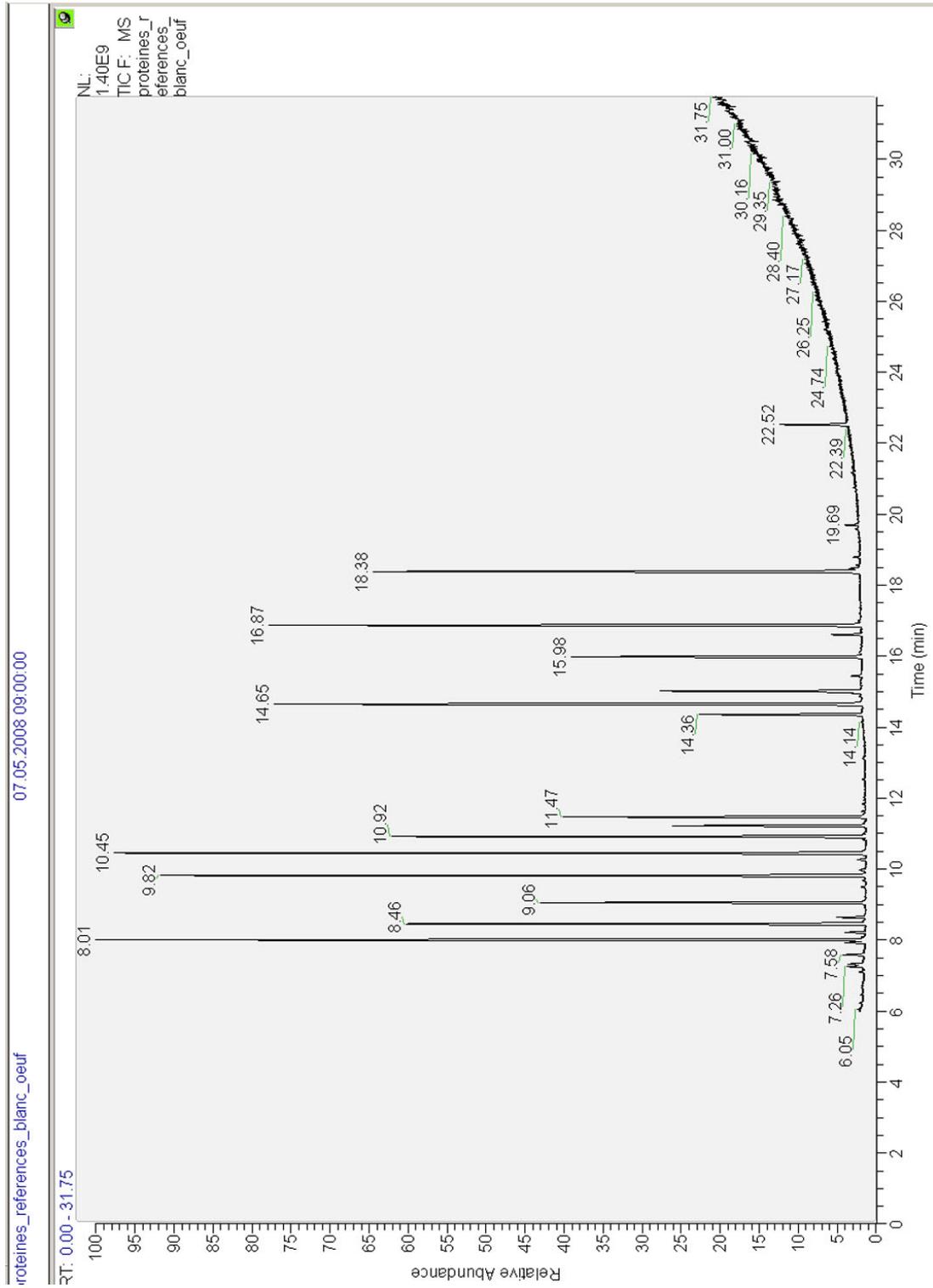


Fig. 73 – Chromatogramme de référence du blanc d'oeuf

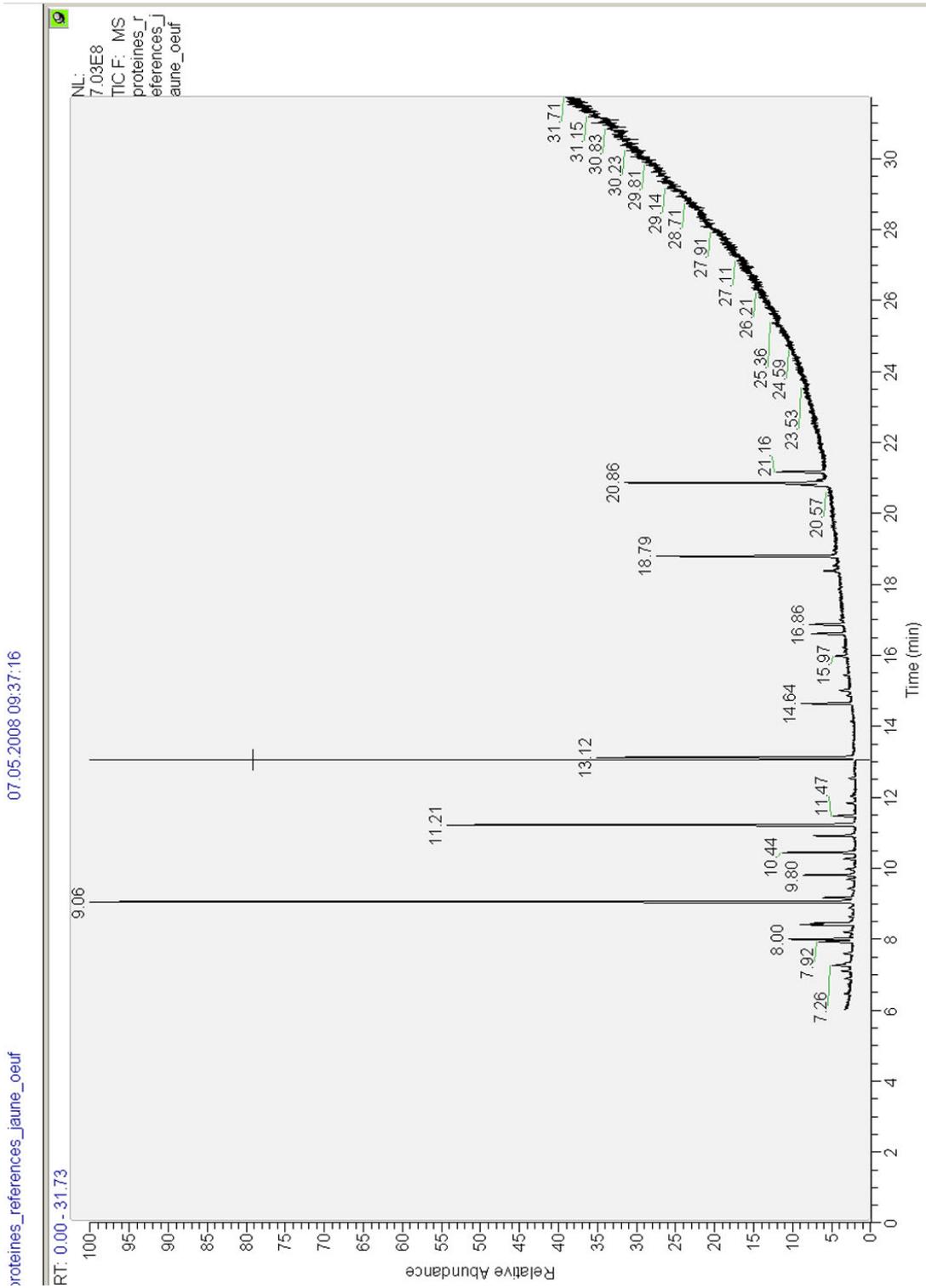


Fig. 74 – Chromatogramme de référence du jaune d'oeuf

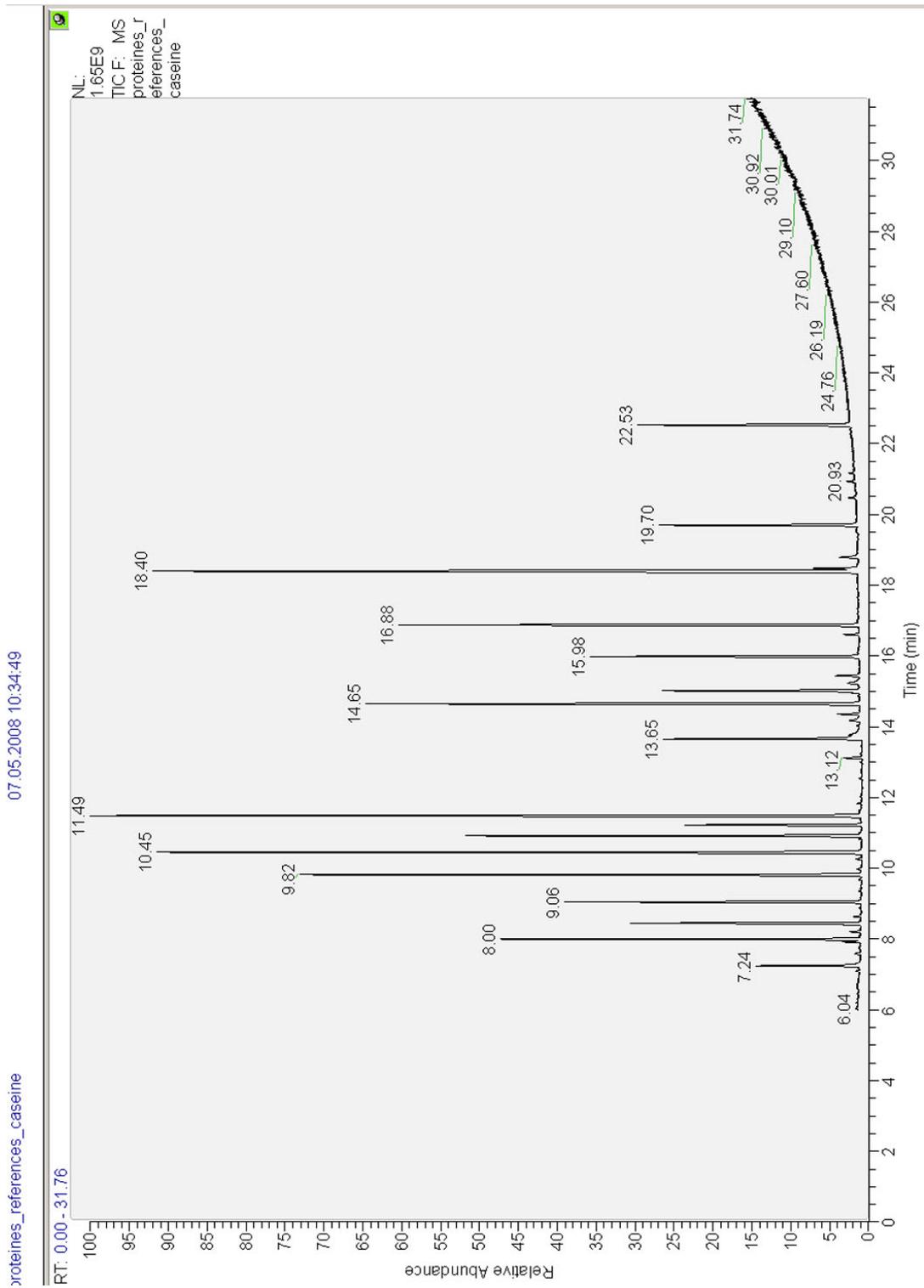


Fig. 75 – Chromatogramme de référence de la caséine

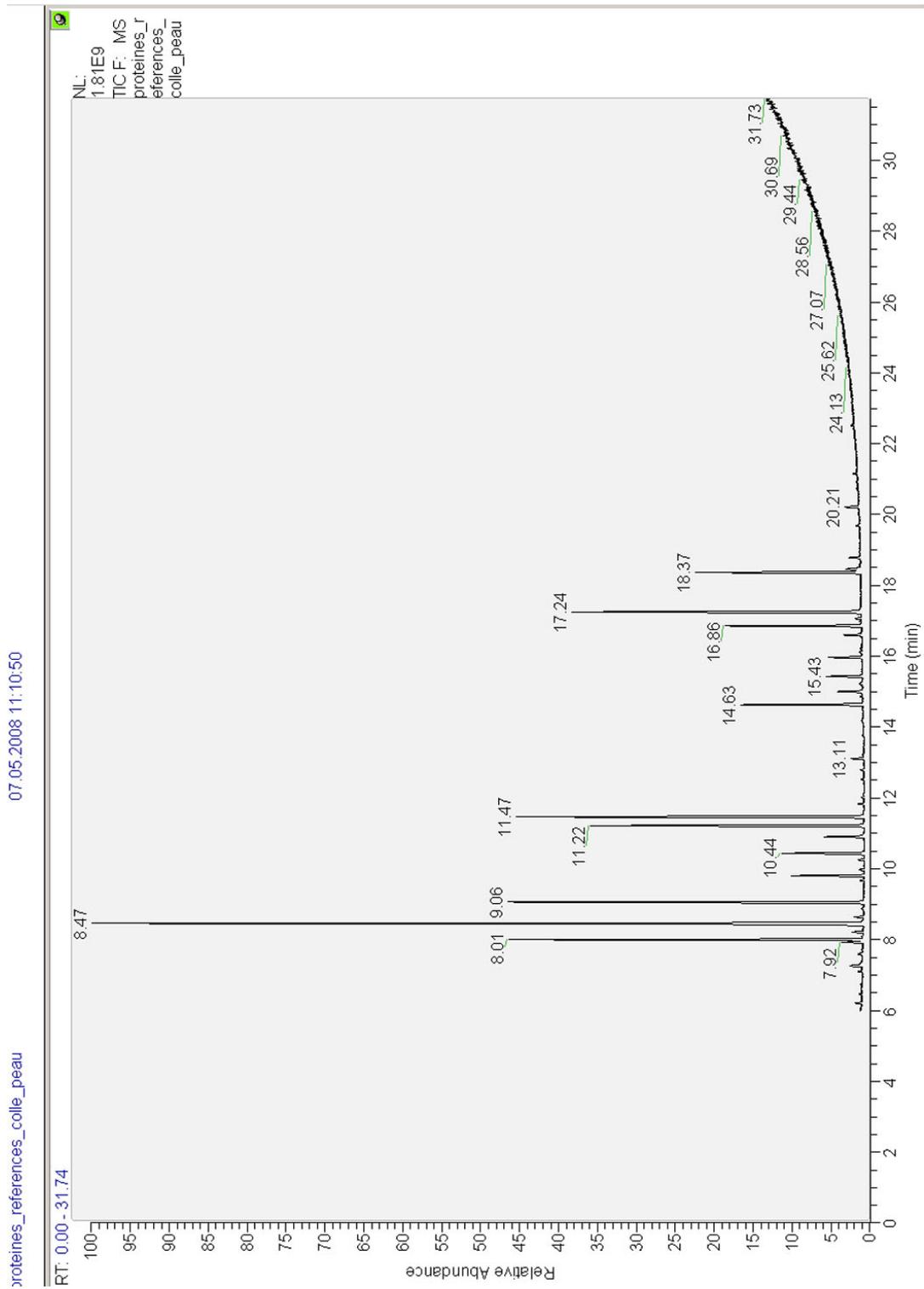


Fig. 76 – Chromatogramme de référence de la colle de peau de lapin

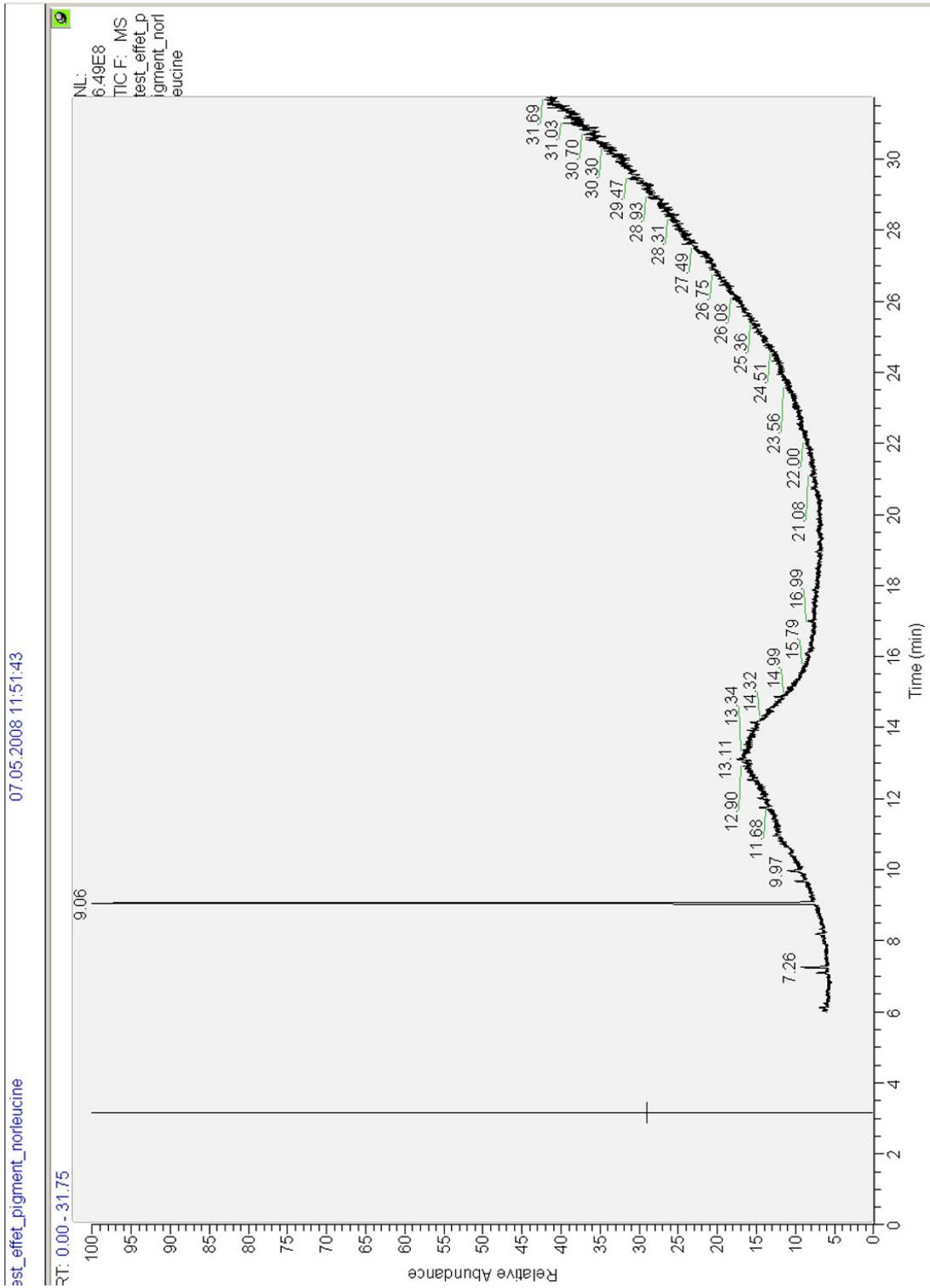


Fig. 77 – Chromatogramme présentant le test d'influence des pigments sur la norleucine

## 8 Fiches d'inventaire

<b>ETHAF 018740</b>		
<b>Statut fiche</b> online	<b>Description succincte</b> masque	<b>Période de récolte</b>
<b>Type d'objet</b> O3D	<b>Période de fabrication</b> 19e s.	<b>Lieu de récolte</b>
<b>Ancien N° inventaire</b>	<b>Pays de provenance</b> Congo, la République démocratique du	<b>Période d'acquisition</b>
<b>N° contrat de prêt</b>	<b>Région de provenance</b> Zambèze	<b>Mode d'acquisition</b> ACH
<b>Localisation</b> PF S04-28-C-04	<b>Lieu de fabrication</b>	<b>Source d'acquisition</b> Vente des Missions
<b>Ensemble rangement</b> Masques	<b>Population</b> Bundu	<b>Montant de l'achat</b>
<b>Etat de conservation</b>	<b>Style</b>	<b>Entrée dans l'inventaire</b> 1942
<b>Date de l'observation</b>	<b>Terme vernaculaire</b>	<b>Collection particulière</b>
<b>Problème observé</b>	<b>Fonction 1</b> rituel et religion	
<b>Date informatisation</b> 30.06.2003	<b>Fonction 2</b>	
<b>Dernière modification</b> 23.11.2006	<b>Typologie</b> masque	
	<b>Matière</b> bois	
<b>Description</b> Masque en bois sculpté, rouge, grande bouche ouverte.		
<b>Texte iconographique</b>		
<b>Autres descriptions</b>		
© 2007 Musée d'ethnographie, Genève		

Fig. 78 – Fiche d'inventaire de l'artefact ETHAF 018740

<b>ETHAF 032498</b>		
<b>Statut fiche</b> online	<b>Description succincte</b> masque	<b>Période de récolte</b>
<b>Type d'objet</b> O3D	<b>Période de fabrication</b> 20e s.	<b>Lieu de récolte</b>
<b>Ancien N° inventaire</b>	<b>Pays de provenance</b> Congo, la République démocratique du	<b>Période d'acquisition</b>
<b>N° contrat de prêt</b>	<b>Région de provenance</b> Leopoldville	<b>Mode d'acquisition</b> ACH
<b>Localisation</b> PF S04-28-D-05	<b>Lieu de fabrication</b>	<b>Source d'acquisition</b> Edgar Beer
<b>Ensemble rangement</b> Masques	<b>Population</b> Lega	<b>Montant de l'achat</b> 1'400 CHF
<b>Etat de conservation</b>	<b>Style</b>	<b>Entrée dans l'inventaire</b> 1964
<b>Date de l'observation</b>	<b>Terme vernaculaire</b>	<b>Collection particulière</b>
<b>Problème observé</b>	<b>Fonction 1</b> rituel et religion	
<b>Date informatisation</b> 20.10.2003	<b>Fonction 2</b>	
<b>Dernière modification</b> 23.11.2006	<b>Typologie</b> masque	
	<b>Matière</b> bois	
	<b>hauteur</b> 145 mm	
	<b>largeur</b> 83 mm	
<b>Description</b> " Masque en bois sculpté d'une seule pièce. "Miniature", pourvue au dos d'une poignée. Visage allongé. Longue barbe en fibre. Couleur de fond brune, mais le visage est recouvert partiellement d'un gris."		
<b>Texte iconographique</b>		
<b>Autres descriptions</b>		
© 2007 Musée d'ethnographie, Genève		

Fig. 79 – Fiche d'inventaire de l'artefact ETHAF 032498

<b>ETHAF 013423</b>		
<b>Statut fiche online</b>	<b>Description succincte</b> statuette féminine, Tsogho (?)	<b>Période de récolte</b>
<b>Type d'objet</b> O3D		<b>Lieu de récolte</b>
<b>Ancien N° inventaire</b>	<b>Période de fabrication</b> av. 19e s.	<b>Période d'acquisition</b> 195
<b>N° contrat de prêt</b>	<b>Pays de provenance</b> Congo, la République démocratique du, Gabon	<b>Mode d'acquisition</b> ACI
<b>Localisation</b> PF S04-24-B-01	<b>Région de provenance</b>	<b>Source d'acquisition</b> Par (Fri
<b>Ensemble rangement</b> Sculpture/statuettes	<b>Lieu de fabrication</b>	<b>Montant de l'achat</b>
<b>Etat de conservation</b>	<b>Population</b> Tsogho (?)	<b>Entrée dans l'inventaire</b> 0
<b>Date de l'observation</b>	<b>Style</b>	<b>Collection particulière</b>
<b>Problème observé</b>	<b>Terme vernaculaire</b>	
<b>Date informatisation</b> 25.08.2000	<b>Fonction 1</b> rituel et religion	
<b>Dernière modification</b> 24.11.2006	<b>Fonction 2</b> art	
	<b>Typologie</b> statuette	
	<b>Matière</b> bois	
	<b>hauteur</b> 470 mm	

**Description** Statuette de bois recouverte d'un lait de kaolin représentant un personnage féminin debout les mains ramenées sur le ventre, les mains, les pieds, la coiffure aux appendices latéraux, etc. pyrogravés.

**Texte iconographique**

**Autres descriptions**

© 2007 Musée d'ethnographie, Genève

Fig. 80 – Fiche d'inventaire de l'artefact ETHAF 013423

<b>ETHAF 044426</b>		
<b>Statut fiche online</b>	<b>Description succincte</b> statuette d'ancêtre de style Yombe (?)	<b>Période de récolte</b>
<b>Type d'objet</b> O3D		<b>Lieu de récolte</b>
<b>Ancien N° inventaire</b>	<b>Période de fabrication</b> 20e s.	<b>Période d'acquisition</b> 27/
<b>N° contrat de prêt</b>	<b>Pays de provenance</b> Congo, la République démocratique du	<b>Mode d'acquisition</b> DO
<b>Localisation</b> PF S04-23-C-03	<b>Région de provenance</b> Bas Congo	<b>Source d'acquisition</b> Em Chz
<b>Ensemble rangement</b> Sculpture/statuettes	<b>Lieu de fabrication</b>	<b>Montant de l'achat</b>
<b>Etat de conservation</b>	<b>Population</b> Yombe	<b>Entrée dans l'inventaire</b> 0
<b>Date de l'observation</b>	<b>Style</b> Yombe	<b>Collection particulière</b> Chz
<b>Problème observé</b>	<b>Terme vernaculaire</b>	
<b>Date informatisation</b> 15.09.1997	<b>Fonction 1</b> art, rituel et religion (?)	
<b>Dernière modification</b> 01.11.2007	<b>Fonction 2</b>	
	<b>Typologie</b> sculpture	
	<b>Matière</b> bois, coton, verre	
	<b>hauteur</b> 660 mm	

**Description** Statuette en bois léger sculpté d'une seule pièce et peint en ocre jaune, représentant un personnage assis, jambes croisées et les mains réunies. Sculpture réaliste dont les traits (favoris, sourcils et coiffure) sont rehaussés de noir pyrogravé, avec un anneau de bras et un morceau d'étoffe multicolore nouée autour des reins. Les yeux sont marqués par des fragments de verre.

**Texte iconographique**

**Autres descriptions**

© 2007 Musée d'ethnographie, Genève

Fig. 81 – Fiche d'inventaire de l'artefact ETHAF 044426

<b>ETHAF 021319</b>		
<b>Statut fiche</b> online	<b>Description succincte</b> statue à clous	<b>Période de récolte</b>
<b>Type d'objet</b> O3D		<b>Lieu de récolte</b>
<b>Ancien N° inventaire</b>	<b>Période de fabrication</b> 19e s.	<b>Période d'acquisition</b> 1931
<b>N° contrat de prêt</b>	<b>Pays de provenance</b> Congo, la République démocratique du	<b>Mode d'acquisition</b> DO
<b>Localisation</b> PF S04-25-E-01	<b>Région de provenance</b>	<b>Source d'acquisition</b> Ref Lau M.
<b>Ensemble rangement</b> Sculpture/statuettes	<b>Lieu de fabrication</b>	<b>Montant de l'achat</b>
<b>Etat de conservation</b>	<b>Population</b>	<b>Entrée dans l'inventaire</b> 1936
<b>Date de l'observation</b>	<b>Style</b>	<b>Collection particulière</b>
<b>Problème observé</b>	<b>Terme vernaculaire</b> konde	
<b>Date informatisation</b> 20.10.2003	<b>Fonction 1</b> rituel et religion	
<b>Dernière modification</b> 24.11.2006	<b>Fonction 2</b>	
	<b>Typologie</b> statuette	
	<b>Matière</b> fer	
	<b>hauteur</b> 750 mm	
		
	<b>Description</b> "Statue à clous, "konde". ACQUISITION : don de Laurent Rehous, statue achetée à Bruxelles (Walschott ou Dehoudt ?) En 1935 ou 1936"	
<b>Texte iconographique</b>		
<b>Autres descriptions</b>		

© 2007 Musée d'ethnographie, Genève

Fig. 82 – Fiche d'inventaire de l'artefact ETHAF 021319

## Table des figures

1	Endroit de prélèvement de l'échantillon 1 . . . . .	3
2	Endroit de prélèvement de l'échantillon 2 . . . . .	3
3	Endroit de prélèvement de l'échantillon 3 . . . . .	3
4	Endroit de prélèvement de l'échantillon 4 . . . . .	3
5	Endroit de prélèvement de l'échantillon 5 . . . . .	3
6	Endroit de prélèvement de l'échantillon 6 . . . . .	4
7	Endroit de prélèvement de l'échantillon 7 . . . . .	4
8	Endroit de prélèvement de l'échantillon 8 . . . . .	4
9	Endroit de prélèvement de l'échantillon 9 . . . . .	4
10	Endroit de prélèvement de l'échantillon 10 . . . . .	4
11	Endroit de prélèvement de l'échantillon 11 . . . . .	5
12	Endroit de prélèvement de l'échantillon 12 . . . . .	5
13	Endroit de prélèvement de l'échantillon 13 . . . . .	5
14	Endroit de prélèvement de l'échantillon 14 . . . . .	5
15	Endroit de prélèvement de l'échantillon 15 . . . . .	6
16	Endroit de prélèvement de l'échantillon 16 . . . . .	6
17	Endroit de prélèvement de l'échantillon 17 . . . . .	6
18	Endroit de prélèvement de l'échantillon 18 . . . . .	6
19	Endroit de prélèvement de l'échantillon 19 . . . . .	7
20	Endroit de prélèvement de l'échantillon 20 . . . . .	7
21	Endroit de prélèvement de l'échantillon 21 . . . . .	7
22	Endroit de prélèvement de l'échantillon 22 . . . . .	7
23	Spectre obtenu par analyse FTIR de l'échantillon 1 . . . . .	8
24	Spectre obtenu par analyse FTIR de l'échantillon 2 . . . . .	9
25	Spectre obtenu par analyse FTIR de l'échantillon 3 . . . . .	10
26	Spectre obtenu par analyse FTIR de l'échantillon 4 . . . . .	11
27	Spectre obtenu par analyse FTIR de l'échantillon 5 . . . . .	12
28	Spectre obtenu par analyse FTIR de l'échantillon 6 . . . . .	13
29	Spectre obtenu par analyse FTIR de l'échantillon 7 . . . . .	14
30	Spectre obtenu par analyse FTIR de l'échantillon 8 . . . . .	15
31	Spectre obtenu par analyse FTIR de l'échantillon 9 . . . . .	16
32	Spectre obtenu par analyse FTIR de l'échantillon 10 . . . . .	17
33	Spectre obtenu par analyse FTIR de l'échantillon 11 . . . . .	18
34	Spectre obtenu par analyse FTIR de l'échantillon 12 . . . . .	19
35	Spectre obtenu par analyse FTIR de l'échantillon 13 . . . . .	20
36	Spectre obtenu par analyse FTIR de l'échantillon 14 . . . . .	21

37	Spectre obtenu par analyse FTIR de l'échantillon 15	22
38	Spectre obtenu par analyse FTIR de l'échantillon 16	23
39	Spectre obtenu par analyse FTIR de l'échantillon 17	24
40	Spectre obtenu par analyse FTIR de l'échantillon 18	25
41	Spectre obtenu par analyse FTIR de l'échantillon 19	26
42	Spectre obtenu par analyse FTIR de l'échantillon 20	27
43	Spectre obtenu par analyse FTIR de l'échantillon 21	28
44	Spectre obtenu par analyse FTIR de l'échantillon 22	29
45	Résultats obtenus par analyse DTMS de l'échantillon 1	30
46	Résultats obtenus par analyse DTMS de l'échantillon 2	31
47	Résultats obtenus par analyse DTMS de l'échantillon 11	32
48	Résultats obtenus par analyse DTMS de l'échantillon 13	33
49	Résultats obtenus par analyse DTMS de l'échantillon 22	34
50	Chromatogramme de l'échantillon MEG 03	35
51	Chromatogramme de l'échantillon MEG 04	36
52	Chromatogramme de l'échantillon MEG 10	37
53	Chromatogramme de l'échantillon MEG 13	38
54	Chromatogramme de l'échantillon MEG 14	39
55	Chromatogramme de l'échantillon MEG 15	40
56	Chromatogramme de l'échantillon MEG 17	41
57	Chromatogramme de l'échantillon MEG 19	42
58	Chromatogramme de l'échantillon MEG 20	43
59	Spectre de référence de l'huile de palme	44
60	Spectre de référence de l'huile de ricin	45
61	Spectre de référence de l'huile d'arachides	46
62	Spectre de référence de la caséine	47
63	Spectre de référence du sang	48
64	Spectre de référence de la résine de copal	49
65	Spectre de référence de l'extrait de bois rouge Kremer	50
66	Spectre de référence du kaolin	51
67	Résultats obtenus par analyse DTMS de cire d'abeille	52
68	Résultats obtenus par analyse DTMS de cire de carnauba	53
69	Résultats obtenus par analyse DTMS d'huile de palme	54
70	Résultats obtenus par analyse DTMS d'huile d'arachides	55
71	Résultats obtenus par analyse DTMS d'huile de ricin	56
72	Résultats obtenus par analyse DTMS de copal du Congo	57
73	Chromatogramme de référence du blanc d'oeuf	58
74	Chromatogramme de référence du jaune d'oeuf	59

75	Chromatogramme de référence de la caséine . . . . .	60
76	Chromatogramme de référence de la colle de peau de lapin . . . . .	61
77	Chromatogramme présentant le test d'influence des pigments sur la norleucine . . . . .	62
78	Fiche d'inventaire de l'artefact ETHAF 018740 . . . . .	63
79	Fiche d'inventaire de l'artefact ETHAF 032498 . . . . .	63
80	Fiche d'inventaire de l'artefact ETHAF 013423 . . . . .	64
81	Fiche d'inventaire de l'artefact ETHAF 044426 . . . . .	64
82	Fiche d'inventaire de l'artefact ETHAF 021319 . . . . .	65

## Source des figures

- 1-22 Photographies de détail de prélèvements que nous avons réalisées au cours de notre stage au Musée d'ethnographie de Genève.
- 23-44 Spectres IR que nous avons réalisés au cours de notre stage à la HKB.
- 45-49 Spectres de masse DTMS des échantillons réalisés au cours de notre stage auprès du SIK.
- 50-58 Chromatogrammes que nous avons réalisés au cours de notre stage au SIK.
- 59-66 Spectres IR que nous avons réalisés au cours de notre stage à la HKB.
- 67-72 Spectres de masse DTMS que nous avons réalisés au cours de notre stage au SIK.
- 73-78 Chromatogrammes que nous avons réalisés lors de notre stage auprès du SIK.
- 79-82 Fiches d'inventaire des objets, propriété du Musée d'ethnographie de Genève.