Jane FABRE, Rémy CHAPOULIE, Max SCHVOERER

Identification des constituants minéraux d'enduits peints de Retjons-Lugaut (Landes) par cathodoluminescence

Résumé

Les peintures murales de l'église de Retjons-Lugaut (Landes, France), datent du début du XIII^{e} s.. Dans le cadre d'un programme de recherche en collaboration avec la Direction des Monuments Historiques et l'association locale qui se charge de la sauvegarde du site, nous avons entrepris l'étude physique des pigments et des couches supports. Nous rendons compte ici d'un travail original qui avait pour objectif d'évaluer une nouvelle application d'une méthode physique, à la caractérisation des enduits peints. Il s'agit de l'observation et de l'analyse de la cathodoluminescence, c'est-à-dire l'émission de lumière visible et colorée par les constituants d'un échantillon minéral bombardé par des électrons. Ce phénomène physique est bien connu car il conduit à la formation des images de télévision. Cette méthode ayant donné d'intéressants résultats pour l'étude des dégraissants minéraux des céramiques, des matériaux de l'architecture et de la sculpture, son application aux enduits peints nous paraissait une démarche pertinente. L'expérience est effectuée sur de très petits échantillons (quelques mm^3) comportant la succession des couches supports et picturales. Après inclusion dans une résine et polissage, l'échantillon est soumis au bombardement d'un faisceau d'électrons. Chacun des constituants minéraux émet une luminescence dont l'intensité et la couleur dépendent de la nature du minéral et des impuretés chimiques qu'il contient. L'image correspondante, particulièrement contrastée, favorise l'étude de la texture de l'enduit, le repérage et l'identification des phases cristallines qu'il contient. Les bases physiques de la méthode mise en œuvre et l'équipement utilisé sont présentés. A titre d'illustration, les résultats obtenus sur des échantillons provenant de Retjons-Lugaut sont exposés.

La cathodoluminescence en archéologie.

Le bombardement de la surface d'un minéral, par des électrons produits par une source métallique (cathode), peut s'accompagner d'une émission de lumière visible dont la couleur et l'intensité dépendent de la nature de ce minéral et de sa composition : c'est la cathodoluminescence (CL) ([1]). Ce phénomène est familier de tous ceux qui utilisent un poste de télévision dont le tube est

([1]). COY-ILL, R., «*Quelques aspects de la cathodoluminescence des minéraux*», in Chem. Geol., 5, 1969/70, pp. 243-254.

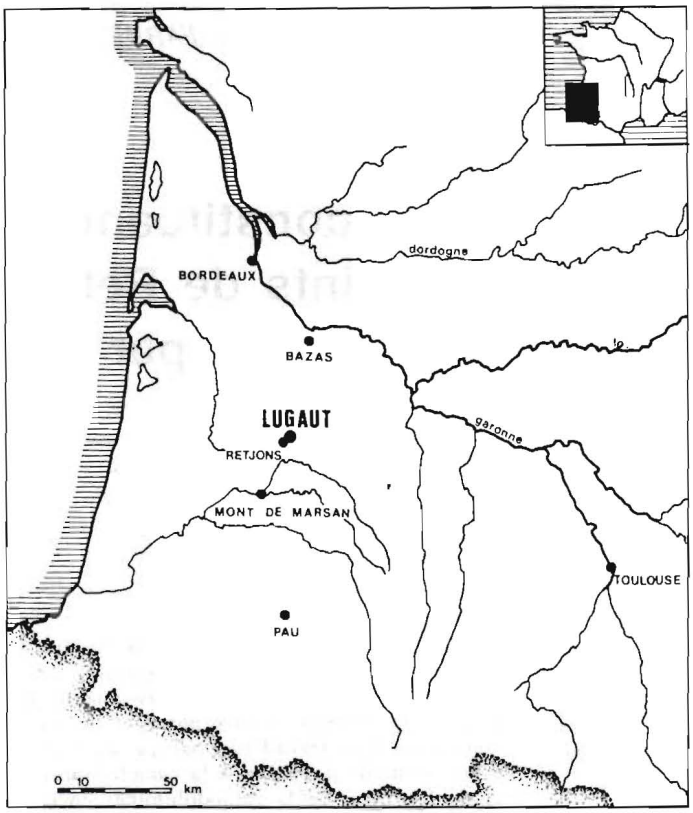


Fig. 1. *Situation de l'église de Retjons-Lugaut, Landes (France).*

précisément recouvert de cristaux minéraux qui, sous l'effet du bombardement électronique deviennent autant de «points» luminescents, à partir desquels peut être composée une image (2). Depuis quelques années, nous étudions à l'Université de Bordeaux, la CL des cristaux contenus dans des pâtes céramiques (3),(4) et dans des matériaux utilisés en sculpture, architecture ou pour façonner certains types d'outillages lithiques (5).

Le principal apport de la CL en archéologie est de favoriser, sur une coupe plane d'un échantillon, la caractérisation de sa texture, l'identification de la plupart des phases cristallines de dimensions perceptibles et dans quelques cas, grâce à la présence de cristaux «marqueurs» spécifiques, d'envisager une provenance ou une origine géologique (5). De mise en œuvre relativement rapide et peu

(2). LARACH, S. et HARDY, A.E., «*Cathode-Ray tube phosphors*» proc. of the IEEE, 61, n° 7, 1973, pp. 915-926.

(3). BETCHEL, F., SCHVOERER, M., «*La cathodoluminescence. Application à l'étude de la texture des pâtes céramiques*». PACT 10 Presses du CNRS, Centre Universitaire Européen pour les biens culturels de Ravello (I), 1984, pp. 247-260.

(4). SCHVOERER, M. GUIBERT, P., PIPONNIER, D., BECHTEL, F., «*Cathodoluminescence de Matériaux Archéologiques*». PACT 15, Ed. Conseil de l'Europe, 1986, pp. 93-110.

(5). CHAPOULIE, R., «*Cathodoluminescence (CL) de cristaux de synthèse ou naturels. Application en physique de l'état condensé et en Archéologie*», Thèse, Physique Appliquée à l'Archéologie (Physique de l'état condensé), Université de Bordeaux III, 1988, 207 p.

coûteuse, la CL peut également être utilisée pour étudier la texture des enduits peints et dans une certaine mesure identifier les constituants de l'enduit : c'est ce type d'application que nous envisageons ici.

Les peintures murales de Retjons-Lugaut, Landes (France), échantillonnage.

Les enduits peints étudiés proviennent de l'église de Retjons-Lugaut, petit édifice situé dans les Landes (40) aux abords de la route nationale 132 entre Bazas et Mont-de-Marsan (fig. 1). Mis au jour en 1961 ([6]), ils constituent le décor du chœur et représentent :

- **Sur le mur Est :** l'Annonciation et la Visitation (fig. 2).
- **Sur le mur Sud :**
  - — au registre supérieur : la Nativité et les saintes femmes au tombeau (fig. 2, 3).
  - — au registre inférieur : une frise de chiens (fig. 2, 4).
- **Sur le mur Nord partie gauche :**
  - — au registre supérieur : la descente aux limbes (fig. 2).
  - — au registre inférieur : un joueur de viole avec une danseuse puis deux combattants (fig. 2, 5).
- **Sur le mur Nord partie droite :**
  - — au registre supérieur : trois cavaliers accueillis par des moines de l'ordre hospitalier puis, en dessous, le commandeur des hospitaliers recevant l'acte de donation de l'église (fig. 2, 6).
  - — au registre inférieur : deux combattants, un homme et un quadrupède bâté (fig. 2).

L'iconographie et le style de ces peintures, permettent de penser qu'elles datent du début du XIII[e] s.; elles sont donc parmi les plus anciennes peintures murales médiévales d'Aquitaine ([6 à 8]).

Quatorze microprélèvements à la fois représentatifs des diverses couleurs et des différents murs peints ont été analysés (tableau 1) (fig. 2).

([6]). BATS, M. «*Les fresques de Lugaut-Retjons, 40*», Crédit Agricole Mutuel du Sud-Ouest, 1983, 25 p.

([7]). THIBOUT, M., «*L'église de Lugaut et son décor mural*», Bulletin Monumental, Tome CXXIII, 1965, pp. 37-44.

([8]). TERRÉ, M., «*Les peintures murales médiévales de l'église de Retjons-Lugaut*», Mémoire de maîtrise, rapport interne CRIAA-Université de Bordeaux III, 1986, 110 p.

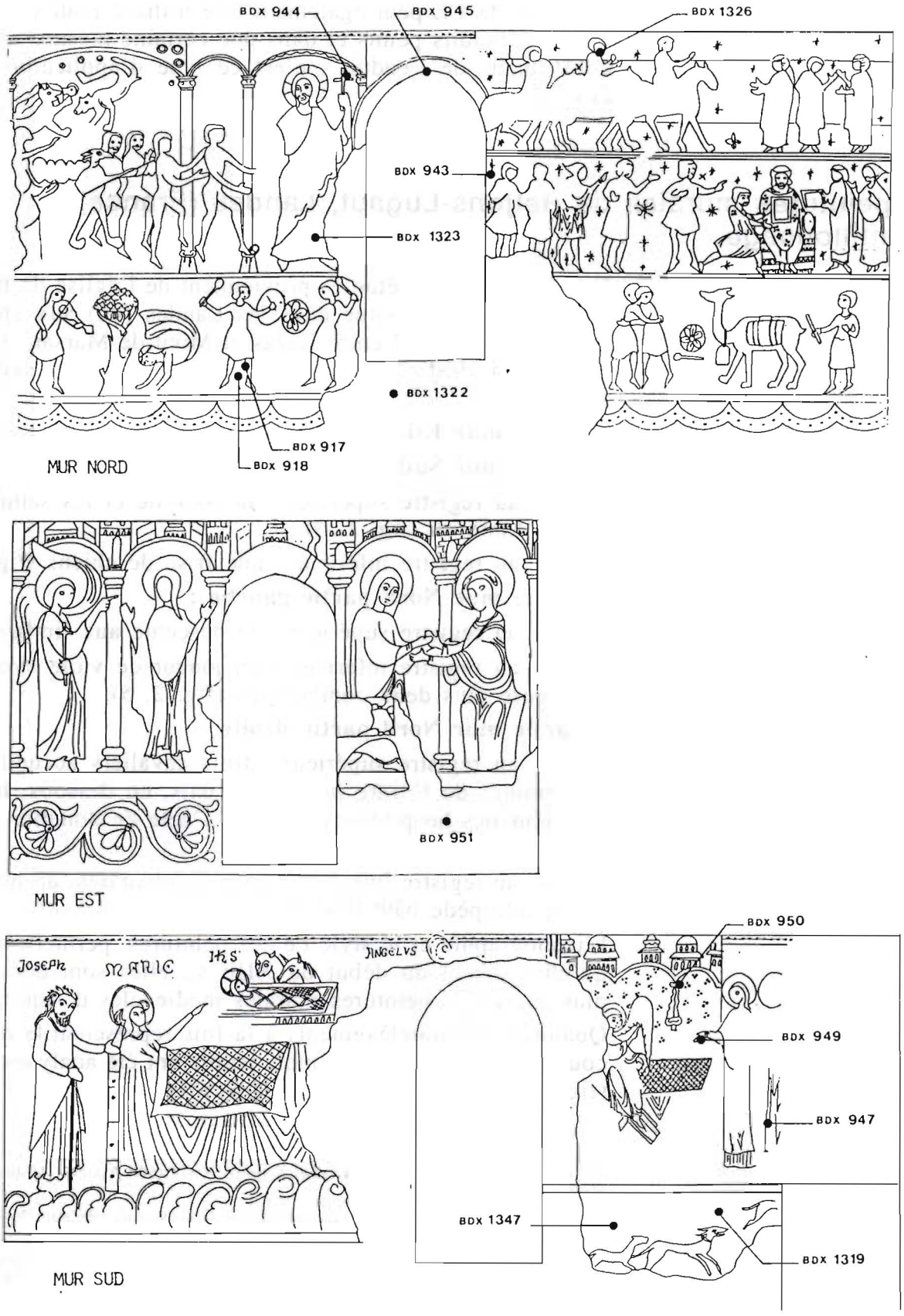


Fig. 2. *Eglise de Retjons-Lugaut (Landes). Schéma de situation des prélèvements sur les différents murs.*

Fig. 3. *Eglise de Retjons-Lugaut (Landes). Mur Sud, registre supérieur. Détail : ange de la scène des «saintes femmes au tombeau».*

	COULEUR	SITUATION	REF. BORDEAUX
1	Vert-bleu	Mur nord (jambe gauche combattant)	BDX 917
2	Vert-bleu	Mur nord (dessus de la niche)	BDX 945
3	Bleu-gris	Mur nord, fond	BDX 918
4	Bleu-gris	Mur sud, fond	BDX 1319
5	Bleu-gris (pâle)	Mur sud, fond	BDX 1347
6	Rouge	Mur nord (donation bord fenêtre)	BDX 943
7	Rouge	Mur nord (robe du Christ)	BDX 1323
8	Rouge et jaune	Mur nord (croix du Christ)	BDX 944
9	Rouge et blanc	Mur sud (encensoir)	BDX 950
10	Rouge et blanc	Mur nord (niche)	BDX 1322
11	Jaune Brun Noir	Mur sud (saintes femmes)	BDX 947
12	Noir Blanc Jaune Rouge	Mur nord (visage d'un cavalier)	BDX 1326
13	Blanc	Mur est (visitation fond)	BDX 951
14	Blanc Noir	Mur sud (saintes femmes, main)	BDX 949

Tableau 1. *Liste des microprélèvements effectués en vue des analyses.*

D'une manière générale, les observations sont effectuées sur de très petits prélèvements (quelques mm^3) comprenant la couche picturale et la ou les couches supports. Après observation à la loupe binoculaire de la surface peinte et des couches supports, l'échantillon est inclus dans une résine (Araldite AY 103, durcisseur HY 956), en raison de sa fragilité. Ce mode d'inclusion permet de présenter l'échantillon en coupe. Il est poli afin d'obtenir un bon rendement de luminescence ([5]).

Fig. 4. *Eglise de Retjons-Lugaut (Landes). Mur Sud, registre inférieur. Détail : la frise des chiens.*

Fig. 5. *Eglise de Retjons-Lugaut (Landes). Mur Nord, partie gauche, registre inférieur. Détail : musicien et danseuse.*

Fig. 6. *Eglise de Retjons-Lugaut (Landes). Mur Nord, partie droite, registre supérieur. Détail : commandeur des hospitaliers recevant l'acte de donation des mains d'Amanieu d'Albret.*

L'expérimentation en cathodoluminescence (CL)

Fig. 7. *Chambre de cathodoluminescence (CL) Nuclide, vue partielle.*
1. échantillon, 2. canon à électrons, 3. chambre de CL, 4. accès pour l'introduction de l'échantillon, 5. aimants de déflexion du faisceau d'électrons, 6. réglage du vide, 7. fenêtre d'observation, 8. détection (œil, appareil photographique).

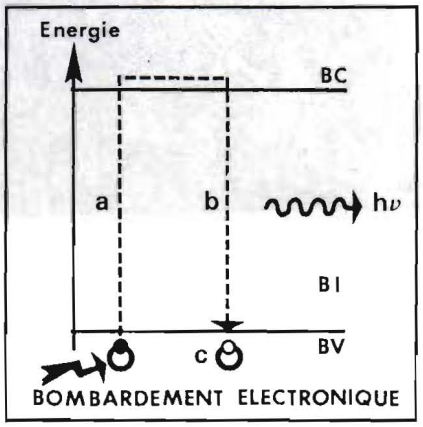


Fig. 8. *Cathodoluminescence matricielle : proposition de mécanisme.*
a. ionisation d'un solide (un électron est arraché). b. désexcitation radiative avec émission de lumière visible (CL). c. recapture de l'électron (BV, BI, BC = bandes de valence, interdite et de conduction).

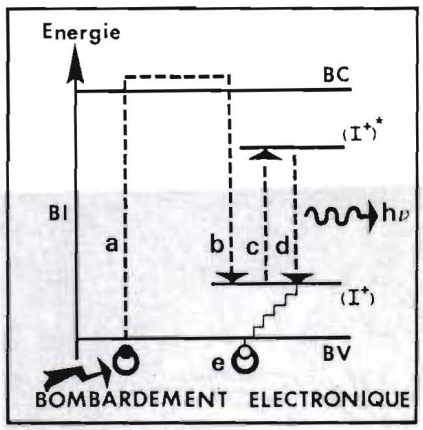
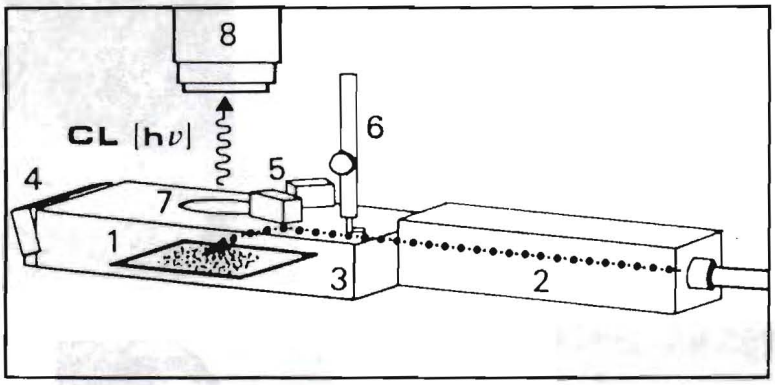


Fig. 9. *Cathodoluminescence due à la présence d'une impureté : proposition de mécanisme.*
a. ionisation d'un solide (un électron est arraché). b. capture de l'électron par l'impureté (I^+). c. excitation en $(I^+)^*$. d. désexcitation radiative avec émission de lumière visible (CL). e. recapture de l'électron (BV, BI, BC = bandes de valence, interdite et de conduction).

Dans les expériences réalisées, des électrons accélérés par une différence de potentiel électrique de quelques kilovolts sont dirigés grâce au champ magnétique ajustable de petits aimants, sur la surface de l'échantillon à étudier (fig. 7).



La cathodoluminescence (CL) qui apparaît provient de transitions radiatives qui se produisent au niveau des électrons périphériques de certains atomes ou/et de porteurs de charge libres et de signes opposés, lors de leur recombinaison (fig. 8, 9).

Les expériences sont effectuées à l'aide d'une chambre de CL Nuclide équipée d'un système de prise de vue, monté sur un microscope optique (Wild Leitz : SM-Lux-Pol). Les films utilisés couramment sont de type Kodak Ektachrome lumière du jour 400 ASA (fig. 10).

Pour les isolants électriques, la CL est visible dans la mesure où les photons émis ont une énergie comprise entre 1,6 électron-volt (eV) et 3,1 eV correspondant respectivement à de la lumière rouge et à de la lumière violette. Elle existe aussi pour les semi-conducteurs mais dans ce cas, les photons correspondants sont situés dans le proche infrarouge.

Physiquement, on peut considérer que la CL de tels solides a deux origines. D'une part, les défauts «physiques» tels que des lacunes atomiques capables de capturer des porteurs de charge arrachés aux ions du matériau par le bombardement électronique et qui, ayant piégé un porteur, se comportent comme de pseudo-atomes capables, si on les excite, d'émettre ou d'absorber de la lumière. On peut considérer qu'il s'agit alors de centres colorés (appelés par exemple centres F pour les électrons piégés dans les lacunes d'anions). D'autre part, il y a les défauts «chimiques» que sont les atomes d'impuretés, présents lors de la formation du solide et insérés en substitution ou en position interstitielle dans le réseau cristallin. Il s'agit souvent de cations de métaux

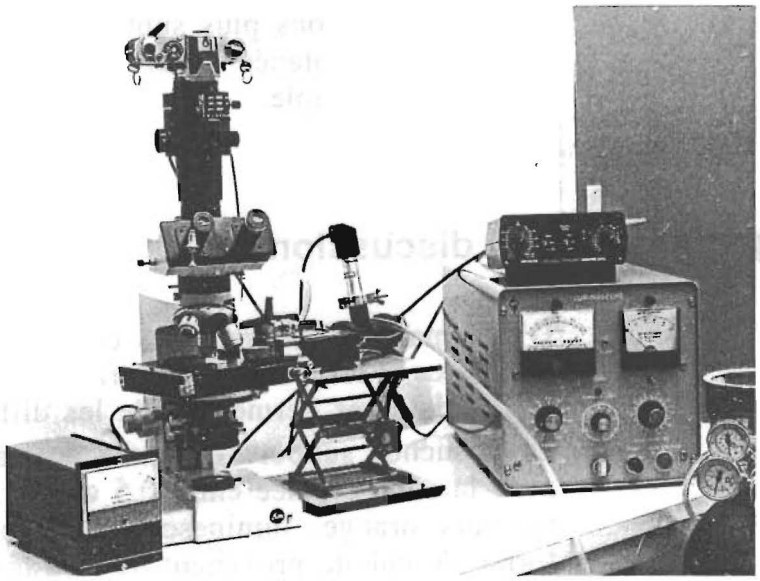


Fig. 10. *Appareillage de cathodoluminescence.*

de transition ou de terres rares qui créent localement une anomalie électrostatique du champ cristallin.

On peut considérer que la CL observée est la combinaison des émissions de ces deux types de défauts : les émission dues aux défauts physiques sont généralement caractéristiques du cristal correspondant, celles dues aux impuretés dépendent de la nature de celles-ci, de leur mode d'insertion dans le cristal et du champ de ligands environnant ([5]). Autrement dit, la couleur de CL d'un solide déterminé qui est la résultante d'une émission propre et de celle(s) d'impureté(s) peut être, a priori, quelconque. L'expérience montre qu'il n'en est rien et que dans une très large majorité des situations rencontrées, la couleur de la CL est quasi constante pour un type de cristal : généralement les quartz présentent une CL mauve à marron, les feldspaths potassiques, bleue, les feldspaths sodiques, verte, les calcites, orange. Des écarts à ce schéma ayant cependant été observés, on doit considérer que la correspondance couleur-nature du cristal n'est pas absolument univoque; il est donc nécessaire, dans certains cas difficiles, de croiser plusieurs méthodes de caractérisation (CL, microscopie en polarisation, cartographie élémentaire sous microscope électronique à balayage, notamment ([4,9])). Les écarts à la couleur habituelle de la CL peuvent dès lors être traités comme des indices d'une origine géologique, d'un procédé technologique ou d'un état d'altération particuliers. Ce n'est donc pas dans l'identification des cristaux que la CL est la plus féconde mais dans l'accès

([9]). BECHTEL, F., «*Thermoluminescence et temps*», Thèse de Doctorat ès Sciences, Université de Bordeaux I, Juin 1983, 305 p.

à des informations plus subtiles telles que le repérage et la localisation instantanée de cristaux de nature différente, dans un enduit par exemple.

Résultats expérimentaux – discussion

D'une manière générale, les couches supports, les couches préparatoires et les couches picturales présentent en CL des couleurs caractéristiques permettant de les différencier aisément.

Les couches supports ont une épaisseur assez faible comprise pour la série étudiée entre 0,5 cm et 1,5 cm. En CL, le liant est toujours orange, luminescence caractéristique de $CaCO_3$ sous forme de calcite provenant de la transformation de la chaux qui s'est bien carbonatée. L'agrégat (fig. 11) est diversement coloré : mauve à marron lorsqu'il s'agit de quartz (SiO_2) (les grains les plus nombreux), bleu intense lorsque ce sont des feldspaths orthoclases (potassiques) K ($AlSi_3O_8$), vert jaune lorsqu'il s'agit de feldspaths sodiques Na ($AlSi_3O_8$). Cet agrégat est donc un sable siliceux; de plus, il apparaît nettement en CL que les grains les plus proches de la surface sont sensiblement orientés parallèlement à celle-ci, ce qui indique un lissage de l'enduit (fig. 12).

Des couches préparatoires (mises en évidence sous loupe binoculaire) existent pour quelques échantillons : en CL, elles apparaissent en orange, couleur semblable à celle qui est observée pour le liant de l'enduit. On peut penser que cette couche a été obtenue par application d'un lait de chaux plus ou moins dilué qui apparaît maintenant bien carbonaté.

Les couches picturales peuvent être rattachées à deux séries :

• **Une série luminescente :** les couches blanches, jaunes, rouges et brunes. Les couches blanches présentent la même luminescence que le liant du mortier et les couches préparatoires, c'est à dire une CL de couleur orange caractéristique de la calcite. Cela permet de penser que le blanc a été peint avec une eau de chaux maintenant carbonatée.

Les couches jaunes, rouges et brunes émettent une luminescence brune voisine de la luminescence de la calcite mais plus foncée. Ces couches picturales se présentent aujourd'hui comme un mélange de carbonate de calcium luminescent et d'un pigment non luminescent que nous avons identifié par analyse en fluorescence X sous microscope électronique à balayage à de l'ocre (mélange d'argile et d'oxydes de fer) (fig. 12).

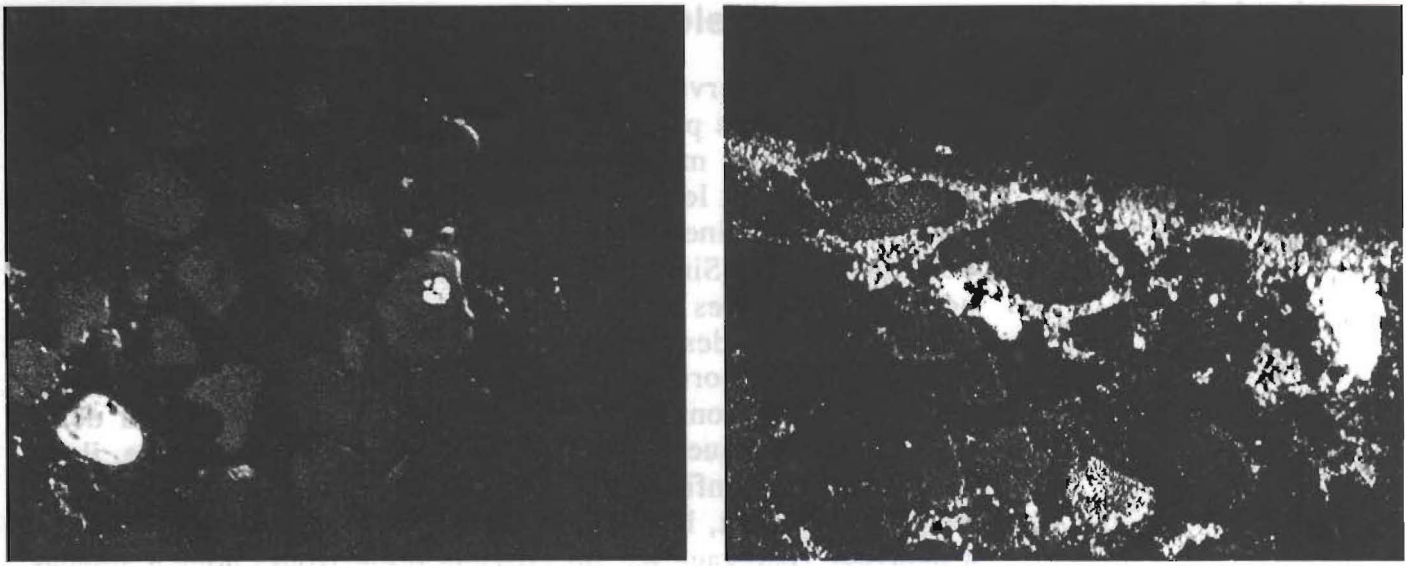


Fig. 11. *Image en CL de l'agrégat d'un enduit peint rouge (BDX 944), vue en coupe.*
– les grains mauves sont des quartz, les bleus des feldspaths potassiques, le vert un feldspath sodique : la matrice orange correspond au liant (calcite, chaux carbonatée). L'aire étudiée représente 1,9 mm sur 1,4 mm.

Fig. 12. *Image en CL d'un enduit peint rouge (BDX 1323), vue en coupe.*
– couche brune : couche picturale (calcite + oxyde de fer); grains verts : feldspaths sodiques : grain bleu : feldspath potassique, matrice orange : liant (calcite, chaux carbonatée). L'aire étudiée représente 1,9 mm sur 1 mm.

• **Une série non luminescente :** les couches picturales noires n'émettent pas de luminescence et se présentent en coupe sous forme de couches obscures. Les couches picturales noires sont vraisemblablement constituées d'un pigment à base de carbone car on n'obtient pas de signal en microfluorescence X. Le matériau correspondant ne luminesce pas.

Remarque : l'étude de couches vert-bleu et bleu-gris est actuellement en cours. Elle est rendue complexe en particulier par l'existence de phénomènes d'altérations de la couche picturale qui pourraient être dus pour les bleu-gris, à la présence de pigments non minéraux.

En résumé, la couleur de CL est caractéristique des matériaux et éventuellement des techniques utilisées. Les couches picturales à base de pigments foncés ne «luminescent» pas. Les couches picturales composées d'un mélange de carbonate de calcium et d'ocre caractéristique d'une technique «a Fresco» (pigments appliqués sur enduit frais) ou «a Fresco Secco» (pigments appliqués avec de l'eau de chaux sur enduit sec réhumidifié) ont une luminescence brune. Les couches préparatoires obtenues à partir d'un lait de chaux maintenant carbonatée présentent une luminescence orange. Les couches supports constituées d'un mélange de chaux (maintenant carbonaté) et de sable siliceux se caractérisent par une luminescence orange pour le liant et des luminescences bleue, verte ou mauve à marron pour les grains du sable.

La cathodoluminescence et ses développements

Préciser au conservateur ou au restaurateur la nature des constituants des enduits peints, apporter au chercheur des informations de qualité sur les matériaux choisis et les technologies mises en œuvre, telles sont les données les plus immédiates, désormais accessibles en routine, grâce à l'observation visuelle de la cathodoluminescence. Simple de mise en œuvre, peu coûteuse et ne nécessitant que des échantillons microscopiques, elle vient enrichir l'ensemble des méthodes et des techniques auxquelles on peut recourir, désormais, pour étudier et sauvegarder le précieux patrimoine que constituent les édifices peints. Au niveau de la recherche et chaque fois que cela peut s'avérer nécessaire, il est possible d'aller infiniment plus loin encore dans la finesse des analyses. En effet, le principe même du microscope électronique à balayage (balayage par un faisceau d'électrons) nous a amenés à envisager l'utilisation de la cathodoluminescence pour caractériser des matériaux dont le faciès ou la texture présentent des particularités à l'échelle micrométrique. L'équipement que nous venons d'installer, un appareillage de microcathodoluminescence couplé au microscope électronique à balayage permet ce progrès important : il est désormais possible pour une même plage, de l'ordre de quelques microns carrés ou davantage d'un échantillon, de visualiser la texture, de connaître la composition élémentaire par fluorescence X en dispersion d'énergie et d'observer la cathodoluminescence globale avec ou sans sélection chromatique.

Annexe

Note 1:

C'est grâce à l'action conjuguée de l'Association des Amis de Lugaut, du Ministère de la Culture, de l'Inspection Régionale d'Aquitaine des Monuments Historiques, et d'un groupe de travail sur les peintures murales médiévales d'Aquitaine qu'une étude en laboratoire destinée à caractériser les constituants des enduits peints par des méthodes physiques, microscopie électronique à balayage, microfluorescence X, cathodoluminescence, colorimétrie... a pu être entreprise. Cette étude associe le Centre de Recherche Interdisciplinaire d'Archéologie Analytique (CRIAA) de l'Université de Bordeaux III-CNRS et le Centre Régional de Recherche Archéologique et Historique de Commarque (C.R.R.A.H.C.) animé par H. de COMMARQUE.

Note 2 :

Les schémas de localisation des prélèvements ont été réalisés par Marie TERRÉ et Elisabeth MILON, étudiantes en stage au CRIAA, les illustrations (dessins et photos) de cet article sont dues respectivement à Mme Claude NEY et M. Jean-Paul GESS du CNRS, membres du CRIAA.