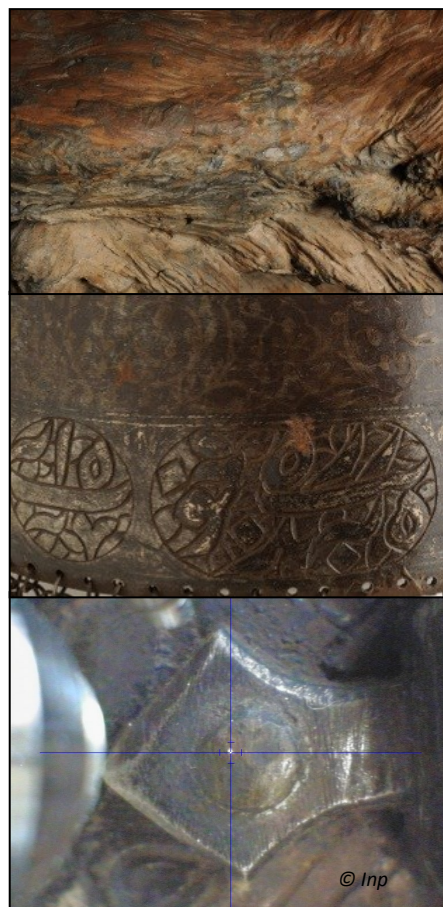


ICOM Métal France 2017

**Thématiques : - Objets Composites
- Métaux décorés**



Organisation

- Arc'Antique : Elodie Guilminot
- Inp : Anne Genachte - Le Bail

Table des matières

Programme de la Journée	5
Conférence invitée	
Présentation 1	8
<i>Rodorico Giorgi «Utilisation des gels en restauration»</i>	
Les Composites - Études scientifiques et exemples de traitements	
Présentation 2	12
<i>Céline Rémazeilles et al. «L'épave Lyon Saint-Georges 4, un composite grand format»</i>	
Présentation 3	18
<i>Aline Michel et al. «Conservation préventive d'objets composites : le cas des boîtes de conserve dans les collections»</i>	
Présentation 4	20
<i>Romain Jeanneret et al. «Entre innovation et tradition : la conservation-restauration du trésor de l'Abbaye de St-Maurice »</i>	
Les Composites - Cas des Objets dorés	
Présentation 5	22
<i>Cristina Chiavari et al. «Présentation du Projet National Italien sur les bronzes dorés»</i>	
Présentation 6	24
<i>Dominique Robcis et al. «Présentation du projet Alienor (Restauration d'objets avec dorure)»</i>	
Les Composites - Exemples	
Présentation 7	26
<i>Michaela Florescu «Conservation et restauration du Carrosse de Paul Arzens : œuvre composite, entre patrimoine automobile, design et sculpture contemporaine»</i>	
Présentation 8	30
<i>Alejandra Balboa «Étude préalable à la restauration : « sin titulo b/3 », de Cristina Iglesias (CAPC musée d'art contemporain de Bordeaux)»</i>	
Projets collaboratifs	
Présentation 9 - Partie 1	36
<i>Collaboration entre le CREAM (Vienne), le laboratoire TRACES (Toulouse) et le LaSie (La Rochelle) sur « la corrosion soufrée des alliages cuivreux archéologiques à partir du cas du dépôt de l'âge de bronze de la Motte »</i>	
Présentation 9 - Partie 2	38
<i>Collaboration entre le CREAM (Vienne), Le laboratoire TRACES (Toulouse) et le LaSie (La Rochelle) sur « la corrosion soufrée des alliages cuivreux archéologiques à partir du cas du dépôt de l'âge de bronze de la Motte »</i>	
Présentation 10	48
<i>Collaboration entre le LAPA (CEA Saclay) et A-Corros (Arles) : «Le Labcom LETRIP (Laboratoire d'Étude des Traitements et Revêtements Innovants pour le Patrimoine) : association d'un laboratoire public de recherche et d'une entreprise privée de conservation-restauration »</i>	

Table des matières

Les Métaux décorés - Études scientifiques et exemples de traitements

Présentation 11	52
<i>Solenn Reguer et al. «Développement de stratégies de protection d'objets métalliques peints : cas des collections scientifiques et techniques»</i>	
Présentation 12	56
<i>Françoise Mielcarek «Exemple d'intervention sur un objet métallique décoré»</i>	
Présentation 13	58
<i>Loretta Rossetti et al. «Objets d'Art islamique à base fer»</i>	
Présentation 14	62
<i>Annick Texier et al. «Étude pour la restauration de tableaux peints sur aluminium de Nicolas Untersteller»</i>	
Présentation 15	64
<i>Charlotte Rerolle «Altérations par des composés organiques volatils des vaisselles de bidriware au Musée Islamique de Sharjah, UAE»</i>	
Présentation 16	66
<i>Sabine Brechbühl Trijasse «Des monnaies corrodées ensemble - comment les rendre lisibles ?»</i>	
Présentation 17	68
<i>Philippe DeVivies «After Olympia : quand rouille et couche picturale se mélangent...»</i>	

Les Métaux décorés - Exemples

Présentation 18	70
<i>Julie Sutter «Exemples de restauration de couches picturales sur support métallique»</i>	
Présentation 19	72
<i>Ryma Hatahet «Problématiques de réintégration colorée sur des objets design en métal peint. Le cas d'un objet de design contemporain présentant une peinture mate et unie sur alliage ferreux tubulaire et plat»</i>	
Présentation 20	74
<i>Olivier Morel «Interventions sur des sculptures de Not Vital»</i>	
Liste des intervenants	76
Liste des participants	77
Contacts Organismes	80

Programme de la Journée

Accueil

9H10-9H30. Bilan récapitulatif de l'ICOM Metal 2016, New Delhi par Elodie Guilminot

9H30-10H10. 1. Rodorico Giorgi. «Utilisation des gels en restauration»

Objets Composites - Études Scientifiques et exemples de traitement

10H10-10H20. 2. Céline Rémazeilles et al. «L'épave Lyon Saint-Georges 4, un composite grand format»

10H20-10H30. 3. Aline Michel et al. «Conservation préventive d'objets composites : le cas des boîtes de conserve dans les collections»

10H30-10H40. 4. Romain Jeanneret et al. «Entre innovation et tradition : La conservation-restauration du trésor de l'Abbaye de St-Maurice»

Objets Composites - Cas des objets dorés

11H10-11H30. 5. Cristina Chiavari . «Présentation du Projet National Italien sur les bronzes dorés»

11H30-11H40. 6. Caroline Thomas et Dominique Robcis. «Présentation du projet Alienor (Restauration d'objets avec dorure)»

Objets Composites - Exemples de restauration

11H40-11H50. 7. Michaela Florescu. «Conservation et restauration du Carrosse de Paul Arzens : œuvre composite, entre patrimoine automobile, design et sculpture contemporaine»

11H50-12H00. 8. Alejandra Balboa. « Étude préalable à la restauration : «sin titulo b/3 », de Cristina Iglesias (CAPC musée d'art contemporain de bordeaux)»

Discussion et Bilan de la Session « Les Composites »

Exemples de collaboration Scientifiques / Restaurateurs

14H00-14H30. 9. Collaboration entre le CREAM (Vienne), Le laboratoire TRACES (Toulouse) et le LaSie (La Rochelle) sur « la corrosion soufrée des alliages cuivreux archéologiques à partir du cas du dépôt de l'âge de bronze de la Motte »

14H30-14H40. 10. Collaboration entre le LAPA (CEA Saclay) et A-Corros (Arles) : « Le Labcom LETRIP (Laboratoire d'Étude des Traitements et Revêtements Innovants pour le Patrimoine) : association d'un laboratoire public de recherche et d'une entreprise privée de conservation restauration »

Métaux décorés - Études Scientifiques et exemples de traitement

14H40-14H50. 11. Solenn Reguer et al. «Développement de stratégies de protection d'objets métalliques peints : cas des collections scientifiques et techniques»

14H50-15H00. 12. Françoise Mielcarek . «Exemple d'intervention sur un objet métallique décoré »

15H00-15H10. 13. Loretta Rossetti et al. «Objets d'Art islamique à base fer»

15H10-15H20. 14. Annick Texier et al. «Étude pour la restauration de tableaux peints sur aluminium de Nicolas Untersteller»

15H20-15H30. 15. Charlotte Rerolle. «Altérations par des composés organiques volatils des vaisselles de bidriware au Musée Islamique de Sharjah, UAE»

15H30-15H50. 16. Sabine Brechbühl Trijasse. «Des monnaies corrodées ensemble - comment les rendre lisibles ?»

15H50-16H00. 17. Philippe DeVivies. «After Olympia : quand rouille et couche picturale se mélangent...»

Métaux décorés - Exemples de restauration

16H30-16H40. 18. Julie Sutter. «Exemples de restauration de couches picturales sur support métallique»

16H40-16H50. 19. Ryma Hatahet. «Problématiques de réintégration colorée sur des objets design en métal peint. Le cas d'un objet de design contemporain présentant une peinture mate et unie sur alliage ferreux tubulaire et plat»

16H50-17H00. 20. Olivier Morel . «Interventions sur des sculptures de Not Vital»

Discussion et Bilan de la Session « Les Métaux décorés »

Conférence invitée

UTILISATION DES GELS EN RESTAURATION - CONSERVATION

Rodorico Giorgi

UNIFI, Dipartimento di Chimica 'Ugo Schiff', Via della Lastruccia, 3-13, 50019 Sesto Fiorentino, ITALIA

 Rodorico.giorgi@unifi.it

Biographie de Rodorico Giorgi

Rodorico Giorgi est spécialiste dans la physique chimie des surfaces et des colloïdes appliquée aux matériaux du patrimoine. Son activité principale se focalise sur l'étude des processus de dégradation et le développement d'une méthodologie pour la conservation de plusieurs matériaux d'art (peintures murales et sur toile, pierre, papier et bois). Sa production scientifique peut se résumer en quatre thèmes différents :

- Consolidation des peintures murales et application spécifique de la nanotechnologie dans ce domaine,
- Application de la tomographie par RMN à l'étude des processus de dégradation des pierres, du plâtre et du ciment,
- Étude des phénomènes de dégradation des matériaux à base de cellulose (papier, bois, textile) et développement des nanotechnologies pour la désacidification,
- Développement de microémulsions et de solutions de micelles pour l'élimination des résines polymères des surfaces peintes et la préparation de systèmes gélifiés (gels chimiques).

Rodorico Giorgi a d'abord travaillé sur le thème «Suspensions d'hydroxyde de calcium : applications dans la conservation du patrimoine culturel». Dans son travail, il a développé une nouvelle méthodologie basée sur l'application de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pour la consolidation des peintures murales et de la pierre. Ce travail a donné naissance à un brevet italien. En fait, l'hydroxyde de calcium est probablement la meilleure solution pour le renforcement des peintures murales, car il est physico-chimiquement compatible et il est le liant «original» utilisé par les artistes. Malheureusement, la faible solubilité de l'hydroxyde de calcium dans l'eau limite l'utilisation de l'eau de chaux. Les nanoparticules de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ont alors été synthétisées selon des méthodes innovantes pour obtenir des dispersions stables dans des milieux non aqueux. Ces solutions d'hydroxyde de calcium ont été appliquées avec succès, au lieu de colles organiques, comme fixateurs pour recoller les couches de peinture soulevées lors de la restauration des peintures murales de Santi di Tito dans la cathédrale de Florence, Filippo Lippi dans la cathédrale de Prato Le Santa Prisca dans Aventino Apse église à Rome et les peintures murales de Conrad Albrizio dans le State Exhibit Building Museum de Louisiane.

Rodorico Giorgi a obtenu son doctorat en février 2000, en Science de la Conservation du patrimoine culturel, pour une étude sur «l'application de la tomodensitométrie à la caractérisation de la structure et des propriétés physico-chimiques des matériaux de pierre utilisés dans le patrimoine culturel», sous la direction du prof. Bruno Maraviglia au Laboratoire de Résonance Magnétique du département de Physique de l'Université "La Sapienza" à Rome. Au cours de sa thèse, les procédés d'altérations des pierres et les effets induits par les traitements de restauration ont été étudiés par des techniques de résonance magnétique nucléaire. Des altérations dramatiques se sont produites sur des œuvres d'art, par le passé, à cause de mauvais traitements de conservation-restauration, à base de résines polymères synthétiques qui évoluent à long terme, notamment les résines organiques utilisées dans les années 60. Ces altérations étaient généralement dues à l'incompatibilité entre les produits utilisés pour la consolidation et la protection des pierres et du substrat inorganique. La RMN exploite les propriétés magnétiques des noyaux (hydrogène dans l'eau dans notre cas) sous un champ magnétique externe élevé et permet d'étudier la structure poreuse et les caractéristiques d'interface de manière non destructive. Des informations sur

les modifications induites par les traitements de restauration peuvent ainsi être obtenues en caractérisant la distribution de l'eau à l'intérieur des matériaux. L'eau piégée à l'intérieur de pierres poreuses joue un rôle crucial dans la plupart des processus de désintégration.

Rodorico Giorgi intègre ensuite le département de chimie de l'Université de Florence dans l'équipe du professeur Piero Baglioni, pour étudier la problématique de la désacidification du papier en développant des méthodes innovantes des Nanotechnologies. De nombreuses techniques et produits différents ont été étudiés ou développés afin d'éliminer l'acidité du papier. Malheureusement, jusqu'à présent, le problème est loin d'être résolu de manière satisfaisante, et les spécialistes sont à la recherche de nouveaux produits capables d'annuler l'acidité présente dans le papier. Les solutions aqueuses de calcium, de magnésium et d'hydroxyde de baryum ont été largement utilisées pendant de nombreuses décennies, mais, malheureusement, elles ont souvent induit des effets secondaires non souhaitables, en raison de leur forte alcalinité, ce qui favorise la dépolymérisation de la cellulose. Plusieurs procédés de désacidification non aqueux ont également été proposés. Même si des résultats appréciables sont obtenus, certains inconvénients sont plus longs à surmonter, en particulier en ce qui concerne les solvants utilisés, qui sont non respectueux de l'environnement. Malgré son utilisation rare, l'hydroxyde de calcium est un excellent agent désacidifiant. L'hydroxyde de calcium est physico-chimiquement compatible avec le papier et, une fois converti en carbonate de calcium, il fonctionne efficacement comme réservoir alcalin. Les nanoparticules d'hydroxyde de calcium dispersées dans l'alcool offrent une solution innovante pour la désacidification du papier. Les solvants utilisés sont respectueux de l'environnement. De plus, la dispersion non aqueuse permet différentes techniques d'application, telles que le brossage ou la pulvérisation, procurant d'excellents résultats.

Aujourd'hui, Rodorico Giorgi est professeur agrégé au département de Chimie de l'Université de Florence (UniFI) et enseigne le cours de technologie pour la Conservation du Patrimoine Culturel. Il développe de nouvelles thématiques de recherche toujours appliquées à la conservation du patrimoine culturel : la recherche en préparation et la caractérisation physico-chimique des microémulsions et des solutions de micelles pour l'élimination des résines polymères de la surface peinte. En particulier, des microémulsions avec un tensioactif non ionique ont été formulées et étudiées. L'étude de la structure des gels physiques et chimiques obtenue par chargement de la microémulsion est en cours. L'application potentielle de microémulsions et de gel est à l'étude dans plusieurs ateliers de restauration de peintures murales préhispaniques au Mexique. Dans le cadre de la journée ICOM Métal France, Rodorico Giorgi présentera ses travaux sur l'utilisation de ces gels et microémulsions afin que les restau-

Quelques articles de Rodorico Giorgi :

P. Baglioni, D. Berti, M. Bonini, E. Carretti, L. Dei, E. Fratini, R. Giorgi, Micelle, microemulsions, and gels for the conservation of Cultural Heritage, *Advances In Colloid And Interface Science* **205** (2014) 361-371

M. Baglioni, Y. Jaidar Benavides, D. Berti, R. Giorgi, U. Keiderling, P. Baglioni, An amine-oxide surfactant-based microemulsion for the cleaning of works of art, *Journal Of Colloid And Interface Science* **440** (2015) 204-210

N. Bonelli, D. Chelazzi, M. Baglioni, R. Giorgi, Rodorico, P. Baglioni, Confined Aqueous Media for the Cleaning of Cultural Heritage: Innovative Gels and Amphiphile-Based Nanofluids, In: Philippe Dillmann, Ludovic Bellot-Gurlet, Irène Nenner. *Nanoscience and Cultural Heritage* (2016) 283-311

G. Poggi, M.C. Sistach, E. Marin, J.F. Garcia, R. Giorgi, P. Baglioni, Calcium hydroxide nanoparticles in hydroalcoholic gelatin solutions (GeolNan) for the deacidification and strengthening of papers containing iron gall ink, *Journal Of Cultural Heritage* **18** (2016) 250-257

I. Brajer; M. Fossé-Le Rouzic; Y. Shashoua; M. Taube; D. Chelazzi; M. Baglioni; R. Giorgi; P. Baglioni, The removal of aged acrylic coatings from wall paintings using microemulsions. In: *ICOM-CC 17th Triennial Conference*, Melbourne (Australia), 15-19 Septembre 2014, Paris: International Council of Museums, (2014) 1-8


- P. Baglioni, R. Giorgi, D. Chelazzi, The degradation of wall paintings and stone: Specific ion effects. *Current Opinion In Colloid & Interface Science* **23** (2016) 66-71
- G. Poggi, N. Toccafondi, D. Chelazzi, P. Canton, R. Giorgi, P. Baglioni, Calcium hydroxide nanoparticles from solvothermal reaction for the deacidification of degraded waterlogged wood, *Journal Of Colloid And Interface Science* **473** (2016) 1-8
- P. Baglioni, D. Chelazzi, R. Giorgi, H. Xing, G. Poggi, Alkaline nanoparticles for the deacidification and pH control of books and manuscripts. In: Philippe Dillmann, Ludovic Bellot-Gurlet, Irène Nenner. *Nanoscience and Cultural Heritage* (2016) 253-281
- M. Baglioni, A. Bartoletti, L. Bozec, D. Chelazzi, R. Giorgi, M. Odlyha, M.D. Pianorsi, G. Poggi, P. Baglioni, Nanomaterials for the cleaning and pH adjustment of vegetable-tanned leather, *Applied Physics. A, Materials Science & Processing* **122** (2016) 1-11
- F. Andriulo, S. Braovac, H. Kutzke, R. Giorgi, P. Baglioni, Nanotechnologies for the restoration of alum-treated archaeological wood, *Applied Physics. A, Materials Science & Processing* **122** (2016) 1-9
- M. Baglioni, Y. Jáidar Benavides, A. Desprat-Drapela, R. Giorgi, Amphiphile-based nanofluids for the removal of styrene/acrylate coatings: Cleaning of stucco decoration in the Uaxactun archeological site (Guatemala), *Journal Of Cultural Heritage* **16** (2015) pp. 1-7
- P. Baglioni, N. Bonelli, D. Chelazzi, A. Chevalier, L. Dei, J. Domingues, E. Fratini, R. Giorgi, M. Martin, Organogel formulations for the cleaning of easel paintings, *Applied Physics. A, Materials Science & Processing* **121** (2015) 857-868
- F. Bellissima; M. Bonini; R. Giorgi; P. Baglioni; G. Barresi; G. Mastromei; B. Perito, Antibacterial activity of silver nanoparticles grafted on stone surface, *Environmental Science And Pollution Research International* **21** (2014) 13278-13286
- P. Baglioni, M. Baglioni, D. Berti, E. Carretti, L. Dei, R. Giorgi, Microemulsions and micellar solution for the cleaning of wall paintings, *Studies in Conservation* **502** (2005) 128-136

COMPOSITES

L'ÉPAVE LYON SAINT-GEORGES 4, UN COMPOSITE GRAND FORMAT

Céline Rémazeilles

LaSIE, UMR 7356 CNRS, Université de La Rochelle, Avenue Michel Crépeau, 17042 La Rochelle cedex 01

 celine.remazeilles@univ-lr.fr

Laure Meunier-Salinas - ARC Nucléart, CEA/Grenoble, 17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble cedex

Nicolas Plasson - LaSIE, UMR 7356 CNRS, Université de La Rochelle, Avenue Michel Crépeau, 17042 La Rochelle cedex 01

François Lévêque - LIENSs, UMR 7266 CNRS, Université de La Rochelle, 2 rue Olympe de Gouges, 17000 La Rochelle

Introduction

Lyon Saint-Georges 4 ou LSG4 est une épave gallo-romaine, découverte au cours de fouilles préventives pendant la construction d'un parking souterrain sur les bords de la Saône en 2003 (figure 1). 15 autres épaves avaient été découvertes, allant de la période romaine (1^{er} siècle après JC) à l'époque moderne (18^e siècle). Sur les six épaves gallo-romaines, trois ont été découpées, mises sur des cadres métalliques et stockées dans un lac, en attente de restauration. En 2013, un accord a enfin pu être conclu entre le département du Rhône, financeur du projet, le musée gallo-romain de Lyon-Fourvière, destinataire du bateau, et ARC-Nucléart, en charge de la restauration. Les opérations ont pu commencer en janvier 2014, par la préparation du relevage par l'équipe de scaphandriers qui avait officié sur Arles Rhône 3, précédente épave dont nous nous étions occupés. Les six sections ont été rapprochées de la berge par les scaphandriers, pour qu'une grue puisse ensuite les prendre et les déposer au sol, où nous les avons conditionnées pour éviter le séchage durant le transport par convoi exceptionnel. Les camions sont ensuite arrivés à Grenoble.



Figure 1 : Vue générale de l'épave LSG4 sur site de fouille
©INRAP

I- Stratégie adoptée face à la contamination de l'épave en sulfures de fer

Des analyses immédiates ont révélé la très forte teneur en sulfures de fer de l'épave. Il a alors été décidé de changer totalement le programme de prise en charge, pour passer à un démantèlement complet avec retrait de tous les clous et composés métalliques attenants avant la mise en bain de PEG. 2100 clous ont été retirés ainsi que les ferrures de l'emplanture de mât et le plâtrage en plomb de l'avant du bateau. Le retrait de ces éléments a apporté des éléments précieux sur la construction et l'entretien du chaland.

Le problème des matériaux composites bois/métal est bien connu, et nous nous sommes donc rapprochés de nos collègues qui géraient des épaves archéologiques à l'international pour faire un tour d'horizon des problèmes rencontrés et des solutions apportées. Le verdict a été assez rapide : ils ont presque tous des problèmes de sulfures de fer, souvent liés à de l'acidification.

Devant l'absence de traitement efficace face à ce problème récurrent, la solution d'attente consiste à investir massivement dans la climatisation en attendant des jours meilleurs, pour au moins stabiliser l'artéfact, une fois qu'il est consolidé. L'approche envisagée ici a été de prendre en compte dès le début ce problème de sulfures de fer, en mettant en place un plan d'action en plusieurs étapes. La première étape a consisté à retirer toutes les parties et le maximum de composés métalliques avant traitement. Nous avons ensuite poursuivi par un curetage complémentaire des passages de clous afin de retirer ce qui avait pu nous échapper ou qui était techniquement impossible d'extraire avant traitement dans le délai imparti.

Au cours de cette opération, nous nous sommes rendu compte que le bois proche du passage des clous était magnétique, notamment pour les courbes qui sont des pièces d'architecture navale reliant les parties hautes à la sole du bateau. De plus, ce magnétisme se concentrait essentiellement dans la partie basse, en contact avec le fond du bateau.

II- Identification et étude des composés fer/soufre présents dans le bois d'épave

Des échantillons de bois ont été prélevés à proximité des emplacements de clous après traitement au PEG et ont été étudiés afin de déterminer la nature exacte des composés minéraux, en l'occurrence fer/soufre encore présents. Certains échantillons se présentaient sous forme de copaux, soit secs, soit humides. D'autres se présentaient sous forme de fragments de bois, pouvant contenir des restes de clous. Enfin des fragments de bois encore humides non localisés et non traités ont également été intégrés au corpus. Chaque échantillon a été placé dans un sachet en plastique, envoyé au LaSIE, mis au congélateur à $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ dès réception au laboratoire et conservé de cette façon jusqu'à l'analyse. Une méthodologie analytique originale a été appliquée, combinant des techniques de caractérisation classiques comme la Microscopie Électronique à Balayage (MEB), couplée à la Spectroscopie à rayons X à Dispersion d'Énergie (EDS), la microspectroscopie Raman et la Diffraction des Rayons X (DRX) avec des techniques de caractérisation magnétique comme la mesure de susceptibilité magnétique et la détermination de courbes d'aimantation rémanente isotherme. Ces dernières permettent de différencier et d'identifier les phases minérales en fonction de leurs propriétés magnétiques. Pour obtenir ces courbes, les mesures sont effectuées directement et de manière non destructive sur les prélèvements de bois. Il est important de comprendre que le caractère magnétique du bois est donné par les composés minéraux magnétiques présents à l'intérieur, notamment des composés du fer. Ceux-ci sont dus à la corrosion des pièces en fer qui ont servi à l'assemblage des pièces de bois. Deux phases magnétiques en particulier sont à considérer, la magnétite (Fe_3O_4) et la greigite (Fe_3S_4). La première est un produit de corrosion courant des alliages ferreux et peut être associée à un processus de dégradation se produisant en milieu légèrement oxydant. La seconde est associée à un processus de corrosion influencé par une activité microbologique anaérobie sulfurogène.

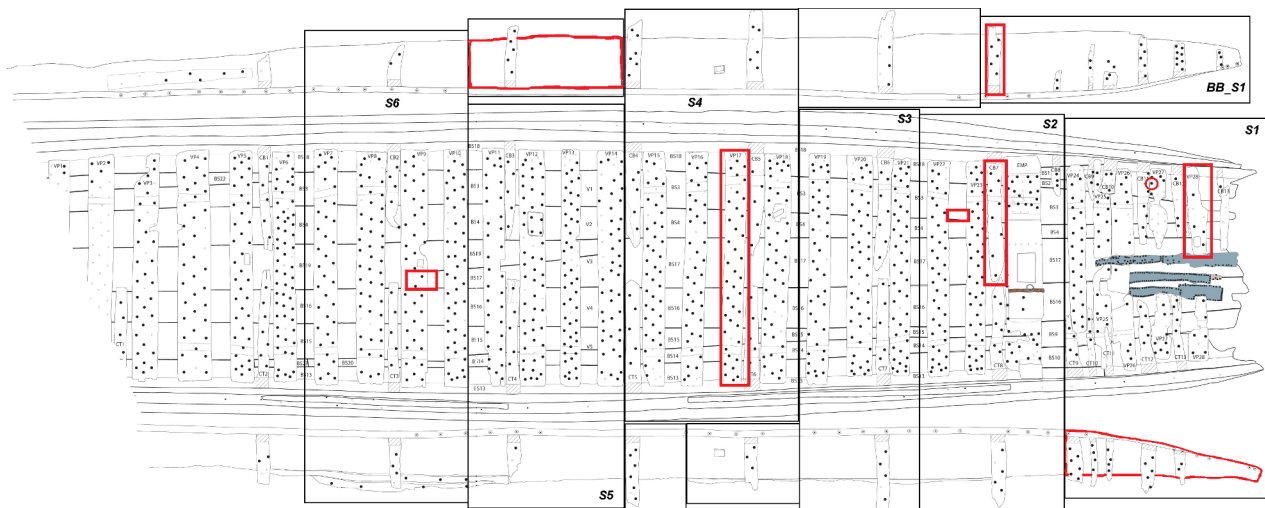


Figure 2 : Plan de l'épave LSG4 et disposition des zones de prélèvements des échantillons (encadrés en rouge)

La figure 2 montre le plan de l'épave et la disposition des zones de prélèvements des échantillons (encadrés en vert). Cela représente un ensemble de près de 60 échantillons. La susceptibilité magnétique de tous les échantillons a été mesurée. D'une manière générale, les échantillons les plus magnétiques sont ceux des zones S2 et S4. Les mesures relatives aux zones S6 et S1 sont très hétérogènes mais globalement beaucoup moins magnétiques. Les quelques échantillons de la zone S5 sont également peu magnétiques. Par ailleurs les échantillons issus de la sole sont globalement beaucoup plus magnétiques que ceux issus de la varangue. Les courbes d'aimantation rémanente isotherme d'une vingtaine d'échantillons ont ensuite été réalisées (figure 3). De l'ensemble des courbes se dégagent trois groupes : (i) le groupe 1 dont les propriétés magnétiques sont exclusivement dues à la greigite (ii) le groupe 2 qui mélange la magnétite (entre 15 et 30%) et la greigite (entre 70 et 85%) (iii) le groupe 3 qui mélange la magnétite et la greigite en proportions quasi-équivalentes. On note donc la présence systématique de greigite qui, bien qu'en théorie est instable à l'air, a été préservée durant les étapes de fouille, et d'échantillonnage. Nous avons, en l'occurrence, remarqué une bonne résistance à l'oxydation de la greigite contenue dans les échantillons de LSG4 lors des analyses. Enfin une dizaine d'échantillons a été analysée de manière complète, c'est-à-dire en combinant les techniques classiques aux mesures magnétiques.

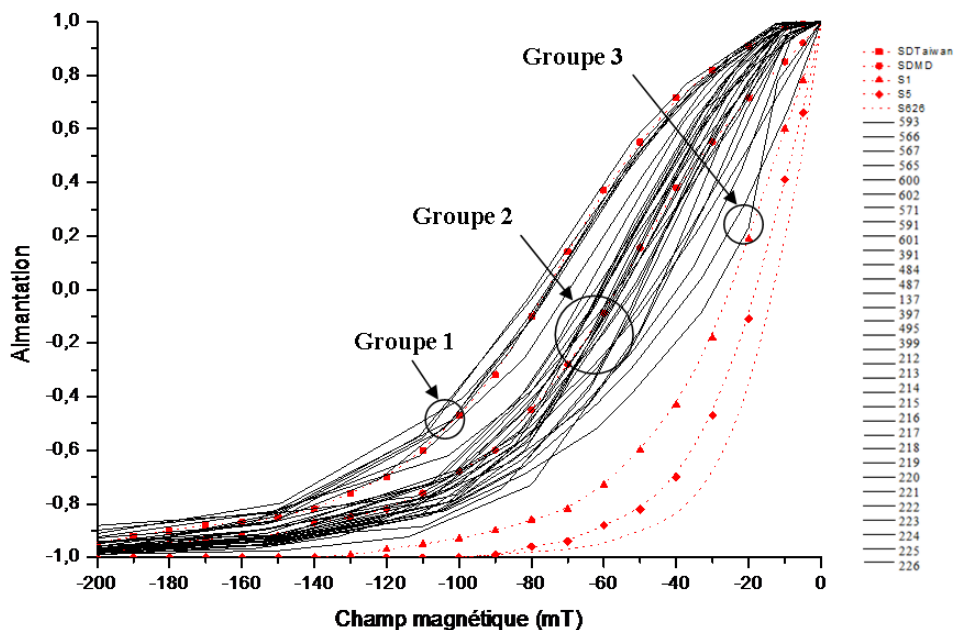


Figure 3 : Courbes d'aimantation rémanente isotherme (désaimantation en backfield) d'échantillons prélevés de l'épave LSG4. Groupe 1 = greigite seule, groupe 2 = mélange 2/3 greigite + 1/3 magnétite, groupe 3 = mélange 1/2 greigite + 1/2 magnétite

Les expériences en microspectroscopie Raman et en DRX ont confirmé la présence de greigite (figure 4). Mais les analyses effectuées avec les techniques dites classiques ont surtout mis en évidence la présence systématique et prédominante de la pyrite (FeS_2) dans tous les échantillons. Étant non ferromagnétique, cette phase n'est pas détectable par les méthodes de caractérisation magnétique. Or les micrographies MEB la montrent en abondance et la révèle selon différentes morphologies, euhédrale et framboïdale (figure 5). Il est à noter que la mackinawite, premier sulfure de fer à précipiter en présence de fer et de sulfure n'a pas été détectée. Il est probable qu'elle se soit formée dans un premier temps puis transformée durant l'enfouissement. L'activité microbiologique sulfurogène peut avoir pour effet de transformer les sulfures de fer en d'autres sulfures de fer plus riches en soufre, et ce de manière totalement anaérobie, selon le schéma global suivant : mackinawite (FeS) à greigite (Fe_3S_4) à pyrite (FeS_2). Enfin des restes de clous ont été analysés. Ils ne contiennent plus de métal. Celui-ci s'est transformé en carbonate de fer (sidérite FeCO_3) et en sulfure de fer (greigite et pyrite).

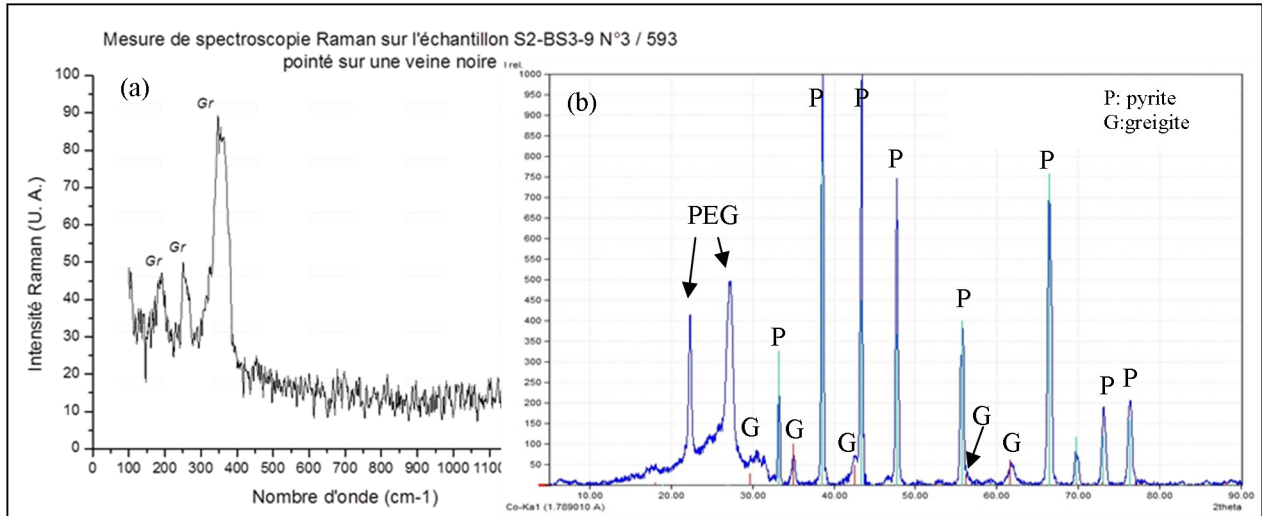


Figure 4 : Echantillon S2-BS3-9 : (a) Spectre Raman de la greigite (b) Diffractogramme montrant la greigite, la pyrite et le PEG

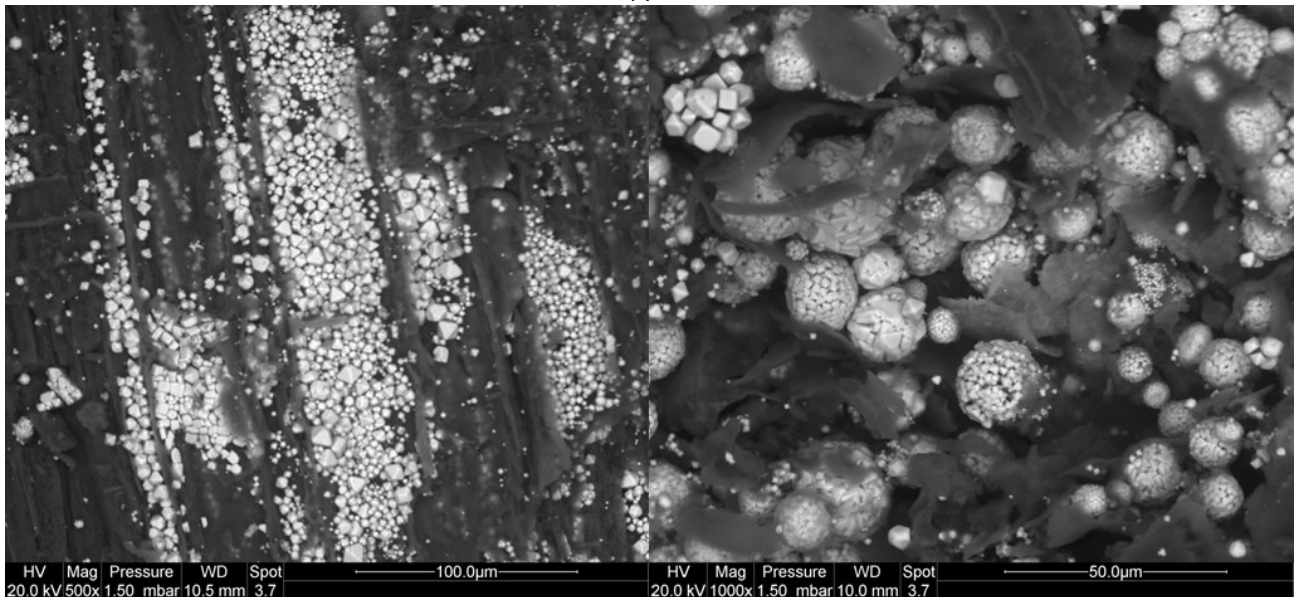


Figure 5 : Micrographies MEB montrant la pyrite dans les fibres de bois d'échantillons provenant de l'épave LSG4

III- Effet du traitement de restauration sur les sulfures de fer et les phases minérales

Le caractère composite des assemblages bois-fer gorgés d'eau rend compliquée la mise en place d'un traitement de conservation. Avoir conscience du problème des sulfures de fer dans ce type de vestiges doit être un préalable. Les résultats présentés ci-dessus concernent des échantillons qui ont été traités. Ils ont subi à ARC-Nucléart différents bains d'imprégnation au PEG. Or, nous démontrons ici que ce type de traitement n'élimine pas les sulfures de fer. Peut-être que certains ont été éliminés car facilement entraînés par convection lors des mouvements de liquide dans les bains mais cela peut rester mineur et en aucun cas ils n'ont été dissous. Les sulfures de fer restent donc à l'intérieur du bois après un traitement au PEG. Et cela constitue une menace pour la préservation future de l'épave LSG4. La maîtrise des conditions atmosphériques de la pièce dans laquelle elle sera exposée est absolument primordiale. Si la pyrite et la greigite semblent « contenues » pour l'instant, peut-être que le PEG enrobe les grains et constitue une faible barrière à l'air, une moindre défaillance climatique peut relancer le processus d'oxydation aérée des sulfures de fer et on sera alors confronté avec LSG4 à une problématique similaire à celle actuelle du *Vasa*.

Toutefois le traitement appliqué a eu un effet qui a pu être observé aussi de manière analytique. Des études antérieures, réalisées sur différents vestiges composites de bois d'épaves assemblés ou en contact avec des pièces en fer et non traités, ont montré la présence de nombreux sels, notamment sulfatés en plus des sulfures de fer. Le gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), la mélantérite ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), la rosénite ($\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), etc. mais aussi des carbonates de calcium, du quartz ont été détectés [1]. Or lors du séchage, les sels précipitent et par effet de volume peuvent occasionner des contraintes mécaniques suffisamment fortes pour fragiliser, effriter le bois et provoquer le détachement de morceaux. Les échantillons traités de LSG4 n'ont pas montré ces phases. En fait ils n'ont pas montré d'autres phases minérales que des sulfures de fer. En revanche des échantillons non traités et encore humides de LSG4 ont permis d'observer du gypse comme sur la micrographie de la figure 6. Les aiguilles plus foncées sur la veine de pyrite brillante correspondent à du gypse. Par ailleurs du quartz et de la calcite ont également été détectés. Le traitement a donc eu pour effet de dessaler efficacement l'épave.

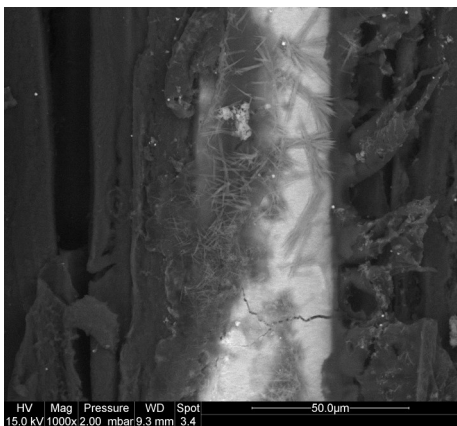


Figure 6 : Micrographie MEB d'un échantillon non traité provenant de l'épave LGS4 montrant des aiguilles de gypse précipité sur une veine de pyrite



Figure 7 : Photographie de l'épave LSG4 en cours de remontage ©ARC-Nucléart

Conclusion

L'épave gallo-romaine Lyon Saint-Georges 4 ou LSG4, fouillée en 2003 est traitée au PEG par Arc-Nucléart depuis 2014. Le traitement touche à sa fin et l'épave est en cours de remontage (figure 7).

La présence de très nombreux clous utilisés pour l'assemblage des planches de bois confère à ce vestige un caractère composite bois-fer qui complique considérablement la mise en place d'une stratégie de conservation. Ce type d'assemblage, durant son enfouissement est soumis à des conditions anoxiques. La présence abondante de matière organique et de fer constitue un environnement particulièrement favorable à l'établissement de colonies bactériennes anaérobies sulfurogènes. Ce type d'assemblage constitue en fait un fabuleux réacteur pour la production de sulfures de fer. Or ceux-ci sont très réactifs à l'air et conduisent après mise au jour à une acidification du bois compromettant sa stabilité chimique et mécanique à long terme. Arc-Nucléart a choisi de débiter le traitement de LSG4 par l'enlèvement de toutes les pièces en fer et en métal. Or les sulfures de fer produits durant l'enfouissement ont diffusé dans tout le bois. Et le traitement au PEG ne les a pas éliminés. En revanche il semble que le traitement appliqué aie bien éliminé les sels solubles, notamment le gypse, des pièces de bois. La pyrite et la greigite ont été largement détectées et représentent à l'heure actuelle une menace pour la préservation de l'épave. La greigite est intéressante à considérer, notamment de par ses propriétés magnétiques. La mesure des propriétés magnétiques du bois revient à détecter les espèces magnétiques qui l'imprègnent. L'étude des propriétés magnétiques à l'échelle de l'épave entière peut donc renseigner sur la répartition des phases magnétiques, notamment de la greigite et la magnétite. Or ces phases peuvent être significatives du caractère redox du milieu d'enfouissement. De par la répartition de chacune dans l'épave, on pourra alors émettre des hypothèses sur les conditions d'enfouissement à l'échelle des différentes parties qui la composent. De nombreux échantillons ont été étudiés, un dépouillement fin des données est nécessaire pour répondre à cette dernière problématique. Les travaux sont en cours.

Référence bibliographique


[1] C. Rémazeilles, K. Tran, E. Guilminot, E. Conforto, P. Refait, Study of Fe(II) sulphides in waterlogged archaeological wood, *Studies in Conservation* **58** (2013) 297-307.

CONSERVATION PRÉVENTIVE D'OBJETS COMPOSITES :

LE CAS DES BOÎTES DE CONSERVE DANS LES COLLECTIONS

Aline Michel

Haute Ecole Arc conservation-restauration, HES-SO, Neuchâtel, Suisse

 aline.michel@he-arc.ch

Régis Bertholon - Haute Ecole Arc conservation-restauration, HES-SO, Neuchâtel, Suisse

Laura Brambilla - Haute Ecole Arc conservation-restauration, HES-SO, Neuchâtel, Suisse

Résumé

Le projet CANS (Conservation of cAns in collectionNS) est un projet interdisciplinaire réunissant scientifiques de la conservation, conservateurs-restaurateurs, corrosionnistes, spécialistes des aliments et ethnologues. Né de la demande de musées en difficulté pour conserver leur collection de boîtes de conserve pleines, le projet CANS a été mis en place dans le but de définir les conditions de conservation adaptées à ces objets particuliers. Les boîtes de conserve sont composées de matériaux très différents et peu compatibles entre eux du point de vue de leur conservation à long terme. Elles comprennent principalement du fer blanc, une étiquette en papier ou peinte directement sur le métal, et un contenu alimentaire. En plus de ces éléments, il est également possible de trouver des colles et des revêtements polymériques prévenant de la corrosion sur la surface intérieure de la boîte. Les conditions climatiques adaptées à la conservation de ces objets composites complexes ne sont pas du tout identiques pour chacun de ces matériaux. Par exemple, le métal présentant une corrosion active nécessite une humidité relative très faible (en-dessous de 30%) [1, 2, 3]. Alors que le papier requiert des valeurs plus élevées pour éviter sa fragilisation [4]. Du point de vue de la température, le contenu alimentaire se conservera plus longtemps s'il est réfrigéré, alors que les basses températures peuvent induire des phénomènes de condensation et de fragilisation sur d'autres parties de l'objet, comme le revêtement étamé ou le polymère interne.

Ainsi il est nécessaire de trouver un compromis entre ces conditions de conservation divergentes. Des recherches bibliographiques ont été effectuées dans un premiers temps afin d'établir l'état de l'art pour chacun des matériaux en présence. Ensuite une valeur estimative des conditions climatiques générales adaptées à chaque matériau a été définie. Et enfin des scénarii privilégiant l'un ou l'autre des matériaux ont été projetés pour définir les conséquences d'une prédominance d'un climat sur les autres matériaux. Cette démarche a permis de mettre en évidence que la dégradation de certains matériaux a une grande influence sur la dégradation des autres alors que la réciproque n'est pas nécessairement effective. Pour définir les conséquences de la dégradation des matériaux, nous avons étudié ces dernières et les avons mises en corrélation avec nos observations des boîtes de conserve dans les collections muséales. Un parallèle avec les valeurs culturelles accordées à chaque élément constitutif de la boîte permet également de pondérer ces scénarii. Ainsi même si une plus grande valeur est accordée à l'étiquette, sa dégradation n'a que peu d'influence sur les autres matériaux. Par contre, si le contenant en fer blanc se corrode, cela va engendrer des fuites du contenu. La conséquence directe sera non seulement la contamination du contenu et l'accélération de sa dégradation, mais encore la perte partielle voire totale de l'étiquette et de sa lisibilité. Suite à nos recherches et observations, nous éprouvons maintenant ces données par des tests pratiques afin d'établir quelles sont les conditions les plus favorables à la conservation à long terme des boîtes de conserve dans les collections muséales.

Références bibliographiques

- [1] M.C. Bercucou, La conservation en archéologie. *Ed. Masson*, Paris (1990)
- [2] A. Levillain, La conservation préventive des collections. Fiches pratiques à l'usage des personnels de musées. *Ed. Musées des techniques et cultures comtoises. OCIM*, (2002) ou Note de l'ICC 9/2. Mise en réserve des métaux, *Ed. ICC*, Ottawa (1995)
- [3] SFIIC. Préserver les objets de son patrimoine. Précis de conservation préventive, *Ed. Mardaga*, Sprimont (2001)
- [4] Manuel de conservation des documents d'archives, Conseil canadien des archives (2004)

ENTRE INNOVATION ET TRADITION

LA CONSERVATION-RESTAURATION DU TRÉSOR DE L'ABBAYE DE ST-MAURICE

Romain Jeanneret

Conservateur-restaurateur indépendant en Métaux et Objets techniques, Rue du Pasquier 10a, 2114 Fleurier, Suisse

 romain.jeanneret@conservation-restauration.ch

Denise Witschard - Atelier de conservation- restauration, Abbaye de Saint-Maurice, 1890 Saint-Maurice, Suisse

Christian Degrygn - Haute École Arc Conservation-Restauration (HE-Arc CR), Espace de l'Europe 11, 2000 Neuchâtel, Suisse

Pierre-Alain Mariaux, Université de Neuchâtel (UNINE), Espace Louis-Agassiz 1, 2000 Neuchâtel, Suisse

Résumé

L'Abbaye de Saint-Maurice (Valais) en Suisse vient de fêter ses 1500 ans d'existence. Encore en activité aujourd'hui, elle renferme en ses murs un trésor d'orfèvrerie religieuse d'une importance majeure. Pour célébrer ce jubilé, le trésor a été redéployé dans une nouvelle exposition à l'intérieur même de l'abbaye. Composé de plus de 70 objets liturgiques et reliquaires, ce trésor vivant est essentiellement voué au culte de Saint-Maurice et ses soldats thébains.

Ces objets reliquaires sont majoritairement composés de tôles d'argent ou d'argent doré clouées sur une âme en bois. Rehaussées de pierres précieuses, d'émaux, de nielles et abritant des reliques et authentiques, ces pièces sont l'archétype même de l'objet composite. En ce qui concerne le métal, l'argent et l'argent doré ont développé au contact des gaz soufrés de l'atmosphère et des chlorures déposés lors de manipulations un ternissement généralisé. Cette couche, mélange de sulfures d'argent et de chlorures d'argent, forme une patine dont la teinte varie en fonction de son épaisseur, allant du jaune au violet, jusqu'à atteindre une coloration noire. Bien que cette patine ne pose pas de problème de conservation, elle a un impact esthétique important et modifie considérablement le rapport qu'ont les chanoines et le public face à ces objets de culte, précieux et sacrés. Il a donc été décidé de redonner à ces objets leur lustre d'antan en retrouvant l'aspect brillant et lumineux de l'argent et de l'or.



Figure 1 : Vue du traitement électrolytique localisé sur le buste reliquaire de St-Candida, 12^{ème} siècle

Pour atteindre cet objectif, il a été décidé d'utiliser les techniques de réduction électrolytique permettant de retrouver l'éclat métallique de ces pièces sans altérer mécaniquement la surface. Ces techniques, nécessitant habituellement une immersion de l'objet dans un électrolyte, avaient montré satisfaction lors de la restauration de la Châsse de St-Sigismond et de ses enfants, menée par Denise Witschard et Christian Degrigny en 2006 [1]. Pour cette occasion, la châsse avait été démontée et l'expérience a montré la complexité et les risques liés au retrait d'une multitude de clous. Pour cette nouvelle campagne de restauration, il a été décidé de développer un outil de réduction électrolytique localisée ne nécessitant pas d'immersion et donc pas de démontage. Un projet de recherche appliquée a alors été initié en collaboration avec la Haute Ecole arc de Conservation-restauration (HE-Arc CR). Ce travail de deux ans a débouché sur la création d'un pinceau électrolytique innovant permettant d'appliquer les traitements électrolytiques sans effectuer la dépose des éléments métalliques d'un objet composite. Baptisé « le Pleco », cet outil est disponible selon une philosophie *Open-source*, permettant aux conservateurs-restaurateurs de fabriquer gratuitement leur outil. La participation à un atelier de formation ou la commande de pièces démontées sous forme de kit est également possible. Les plans et fichiers de fabrication sont disponibles en ligne (<http://www.fablab-neuch.ch/pleco>), permettant à chaque restaurateur de modifier des pièces pour répondre à ses propres exigences.

Le développement du Pleco et son application pour le nettoyage du ternissement de l'argent et de l'argent doré ont fait l'objet de nombreuses publications [2-7]. La présente communication propose de prendre du recul en replaçant l'application de cet outil au sein des étapes du traitement de conservation-restauration effectué sur une sélection d'objets phares du trésor. Le Pleco n'est en effet qu'une technique parmi d'autres, dans le large panel nécessaire à la restauration d'objets composites comme le Chef reliquaire de St-Candide, du Bras reliquaire de St-Maurice ou du Buste reliquaire de St-Victor.


Références bibliographiques

- [1] C. Degrigny, D. Witschard, La chasse des enfants de Saint Sigismond de l'Abbaye de Saint-Maurice: traitements électrochimiques des reliefs en argent en cours de restauration. *K. Anheuser & C. Werner, Eds. Châsses-reliquaires et orfèvrerie médiévales, Actes du colloque au Musée d'art et d'histoire*, Genève, 12–15 septembre 2001. London, (2006) 9–16
- [2] C. Degrigny, R. Jeanneret, D. Witschard, C. Baudin, G. Bussy, H. Carrel, « Le Pleco », un pinceau électrolytique innovant pour le nettoyage localisé d'objets composites en argent terni et matériaux organiques/inorganiques indissociables. In : *Cahier n°22 - XXVIIIe Journées des restaurateurs en archéologie 2014*. Arles, (2014)
- [3] C. Degrigny, R. Jeanneret, D., Witschard, Local cleaning with the pleco electrolytic pencil of the tarnished saint candide reliquary head at the treasury of saint-maurice abbey, valais (switzerland), *e-Preservation Science (e-PS)* **12** (2015) 20-27.
- [4] C. Degrigny, R. Jeanneret, D. Witschard, C. Baudin, G. Bussy, H. Carrel, A new electrolytic pencil for the local cleaning of silver tarnish, *Studies in Conservation* **61** (2016) 162-173
- [5] R. Jeanneret, G. Bussy, C. Degrigny, C. Baudin, B. Carrel, When Rapid Prototyping Meets Electrochemistry: The Pleco, an Electrolytic Pencil for the Localized Cleaning of Tarnished Silver and Gilded Silver, *WAAC Newsletter* **36** (2014) 37–40
- [6] R. Jeanneret, C. Degrigny, C. Fontaine, D. Witschard, A. Tarchini, Using the Pleco: Electrolytic Treatment of Metal Components on Artefacts. *Ed. Proceedings of the interim meeting of the ICOM-CC Metals working group, September 26-30, 2016. New Delhi, India* (2016) 228-234
- [7] D. Witschard, C. Degrigny, R. Jeanneret, Restaurer, étudier, développer des méthodes de traitement, *Ed. L'Abbaye de Saint-Maurice d'Agaune 515–2015, Le Trésor* (2015) 99–107

PRÉSENTATION DU PROJET NATIONAL ITALIEN SUR LE DEVELOPPEMENT DE METHODOLOGIES INNOVANTES POUR LA CONSERVATION DES BRONZES DORÉS

Cristina Chiavari

UNIBO - Università di Bologna - Via Zamboni, 33 - 40126 Bologna, ITALY

 cristina.chiavari@unibo.it

Andrea Balbo - Università di Ferrara, Via Saragat 1, 44122 Ferrara, Italy

Enrico Bernardi - Università di Bologna, Via Risorgimento 4, 40136 Bologna, Italy

Laura Brambilla - Haute Ecole Arc conservation-restauration, HES-SO, Neuchâtel, Suisse

Sara Goidanich - Politecnico di Milano, P.za Leonardo da Vinci 32, 20133 Milano, Italy

Carla Martini - Università di Bologna, Via Risorgimento 4, 40136 Bologna, Italy

Marta Mascacchi - Istituto di Fisica Applicata "Nello Carrara", Via Madonna del Piano, 10 50019 Sesto Fiorentino, Italy

Andrea Mencaglia - Istituto di Fisica Applicata "Nello Carrara", Via Madonna del Piano, 10 50019 Sesto Fiorentino, Italy

Salvatore Siano - Istituto di Fisica Applicata "Nello Carrara", Via Madonna del Piano, 10 50019 Sesto Fiorentino, Italy

Cecilia Monticelli - Università di Ferrara, Via Saragat 1, 44122 Ferrara, Italy

Résumé

Le projet a porté sur la conservation des bronzes dorés, utilisés depuis l'antiquité aussi bien pour des objets, des sculptures ou des éléments architecturaux. La préservation d'un tel patrimoine unique contre la corrosion à l'intérieur ou à l'extérieur est un problème très difficile qui, dans le cas des chefs-d'œuvre précieux, n'est pas résolu par les procédures actuelles de maintenance et de protection. En particulier lors des étapes de nettoyage et de protection, des limites sont rencontrées dès que l'œuvre comprend de la dorure. Les méthodes traditionnelles ne permettent pas la sauvegarde de couches d'or très minces et fragiles (0,1-10 μm). De nos jours, la meilleure façon de contrer les phénomènes de détérioration est de mettre en œuvre des mesures préventives, y compris des conditions de microclimat contrôlé, qui sont applicables dans des environnements confinés. Pour contrôler efficacement l'humidité relative et la température, et empêcher l'accumulation de dépôts, la conservation dans des vitrines scellées est habituellement proposée.

Ces méthodes sont adoptées dans de nombreux musées pour protéger des documents précieux, des panneaux de bois, des textiles, des objets métalliques archéologiques uniques, des bijoux et des objets d'argent, mais leur utilisation est souvent très discutable pour les objets d'art importants.

Au cours des dernières années, une intense activité de recherche dans le domaine du patrimoine culturel a été consacrée à la synthèse et au test de nouveaux inhibiteurs de corrosion, associés ou non à des revêtements protecteurs. Ils doivent être formulés de manière appropriée afin d'éviter tout changement perceptible sur les surfaces traitées.

Dans ce projet, des méthodologies innovatrices de conservation pour les travaux d'art en alliage de cuivre doré exposé en extérieur ou en intérieur ont été développées. Elles sont basées à la fois sur des conditions environnementales contrôlées et sur des traitements moins toxiques dont l'efficacité a été évaluée à l'aide de techniques de diagnostic innovantes et non invasives.

De nouvelles vitrines ouvertes à microclimat contrôlé et de nouveaux inhibiteurs ont été conçus et testés systématiquement sur des ensembles d'échantillons comprenant des alliages de cuivre patinés et dorés. Des échantillons patinés ont été produits par vieillissement accéléré et par des techniques chimiques et électrochimiques. Par la suite, les surfaces patinées ont été dorées pour mieux simuler les conditions réelles. Les techniques électrochimiques, telles que la résistance à la polarisation linéaire (R_p), la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) et les mesures de courant de macro-couple, ont été utilisées pour étudier l'efficacité de l'inhibition. Les mêmes techniques ont également été utilisées pour les mesures in situ. Les courants de macro-couple ont été mesurés à l'aide d'un capteur galvanique, qui a été conçu pour reproduire le comportement des bronzes dorés. Le capteur galvanique permet de suivre les vitesses de dégradation dues au couplage or / bronze, sous différentes conditions de température, d'humidité et de composition atmosphérique.


La caractérisation des matériaux et des surfaces, avant et après traitements inhibiteurs, a été une partie importante du projet, permettant de suivre l'évolution de l'altération et de comprendre les mécanismes de corrosion et d'inhibition. Des travaux de recherche ont également été consacrés à l'évaluation de la réversibilité / réapplicabilité des traitements de protection en exploitant la sélectivité élevée du nettoyage au laser et d'autres méthodes de nettoyage à faible impact.

L'ensemble des méthodologies de ce projet a été testé sur un cas de référence, la Porta del Paradiso, chef-d'œuvre en bronze doré de la Renaissance ancienne, fabriqué par Lorenzo Ghiberti. Une vitrine ouverte avec des débits d'air lents et secs sera conçue et expérimentée. Cette vitrine sera également utilisée pour tester l'application éventuelle d'inhibiteurs sur les surfaces dorées de la Porta en utilisant des capteurs galvaniques reproduisant ses caractéristiques compositionnelles et micro-stratigraphiques. Les premiers résultats du présent projet seront exploités pour l'exposition de la Porta au Musée de l'Opéra de Santa Maria del Fiore, à Florence, prévue pour l'année prochaine. Les méthodologies combinées développées dans ce projet peuvent aussi être utilisées dans les cas de corrosion active, rencontrés sur des bronzes dorés exposés en intérieur. Ces protocoles sont aussi adaptés pour les problèmes de conservation en extérieur des monuments en alliage cuivreux.

PROJET ALIENOR

Dominique Robcis

C2RMF 14 quai F. Mitterrand 75001 Paris

 dominique.robcis@culture.gouv.fr

Caroline Thomas - C2RMF 14 quai F. Mitterrand 75001 Paris

Résumé

Les pratiques actuelles en restauration du mobilier doré privilégient l'utilisation de produits de retouche colorée et de substituts à la feuille d'or qui, malgré leur intérêt, ne permettent pas toujours d'éviter la redorure. Or, cette pose de nouvelles feuilles d'or suivant les gestes traditionnels reste un acte irréversible pratiqué avec un matériau similaire à celui d'origine, ce qui pose de réelles difficultés déontologiques. De nouveaux produits et démarches favorisant la traçabilité des matériaux sont proposés par le Projet Aliénor portant sur les alliages d'or et les préparations, mené par le C2RMF en collaboration avec le batteur d'or Dauvet. Cette recherche appliquée à la restauration des dorures à la feuille a permis l'élaboration de nouvelles feuilles d'or intégrant un marqueur chimique qui rend l'intervention identifiable scientifiquement, tout en garantissant une mise en œuvre comparable à celle des feuilles d'or traditionnelles. Les couches préparatoires à la dorure peuvent également être marquées. Cette démarche de caractérisation des matériaux de restauration propose d'étoffer le panel d'outils à disposition pour une redorure efficiente en termes esthétiques et déontologiques.

CONSERVATION ET RESTAURATION DU CARROSSE DE PAUL ARZENS (MUSÉE DES ARTS ET MÉTIERS, EN DÉPÔT À LA CITÉ DE L'AUTOMOBILE) : UNE ŒUVRE COMPOSITE, ENTRE PATRIMOINE AUTOMOBILE, DESIGN ET SCULPTURE CONTEMPORAINE

Michaela Florescu

73 rue Marceau 93100 Montreuil

 Michaela.florescu@gmail.com

Résumé

Le *Carrosse* est un prototype de micro-car en aluminium daté de 1951. Ce véhicule unique en son genre a été conçu et fabriqué par Paul Arzens, un artiste français, également designer industriel et mécanicien autodidacte. Il souhaitait ainsi apporter sa réponse à la problématique de la « petite voiture populaire », présente dans l'histoire automobile depuis les années 30 et très actuelle au sortir de la guerre. Il considérait sa création comme une « sculpture roulante », et avait attaché une attention particulière à son esthétique, ainsi qu'au choix des matériaux et à leurs aspects de surface. Il a aussi mis au point des solutions techniques innovantes pour une automobile de cette époque, aussi bien au niveau de la fabrication qu'au niveau du fonctionnement du véhicule. Initialement destiné à être commercialisé dans une première version (état 1), le *Carrosse* est resté un véhicule réservé à un usage privé. Arzens a préféré faire de son véhicule un support d'expérimentation à partir des années 1970 (état 2), en le modifiant progressivement et en profondeur, aussi bien du point de vue technique qu'esthétique. Il l'a ainsi maintenu en condition roulante et l'a utilisé jusque dans les années 1990.

Le *Carrosse* est entré par dation dans les collections publiques en 1993. Il était depuis resté en réserve, et n'avait plus été présenté au public, contrairement à la *Baleine* et l'*Œuf*, deux autres véhicules emblématiques d'Arzens. Par ailleurs, il a subi d'importantes dégradations en réserve lors d'un prêt. Le Musée des Arts et Métiers (propriétaire depuis 1993), et la Cité de l'Automobile (dépositaire), souhaitaient pouvoir présenter ce véhicule aux côtés des autres créations automobiles d'Arzens, en sauvegardant l'authenticité et la cohérence de l'ensemble tel qu'il a été transmis à la mort de l'artiste.

L'étude et le projet de conservation-restauration du *Carrosse* se sont déroulés dans le cadre d'un mémoire de fin d'études à l'Institut National du Patrimoine, en vue de l'obtention du diplôme de Restaurateur du patrimoine dans la spécialité Arts du Feu, option Métal (soutenu en septembre 2015).

Le cadre académique imposait un certain formalisme dans le traitement du projet, ce qui s'est avéré être une opportunité rare d'explorer en profondeur toutes les étapes nécessaires à la construction d'un projet de conservation-restauration adapté à cette œuvre composite, aussi bien par ses matériaux constitutifs que dans sa dimension immatérielle.

Lors de son arrivée à l'Institut National du Patrimoine, le *Carrosse* était un ensemble hétérogène, constitué du véhicule lui-même et de plusieurs éléments dissociés. Plusieurs étapes préalables ont été nécessaires afin de comprendre l'histoire matérielle de l'œuvre et de dresser un panorama complet de son état de conservation.

La recherche a commencé par l'étude de la création et de l'évolution de l'œuvre dans son contexte historique. Dans ce cadre, la collaboration étroite établie avec la famille de l'artiste a permis l'accès à des archives et des informations inédites.

L'étude technique a considéré le mode de fabrication et les systèmes d'assemblage, l'analyse des systèmes fonctionnels du véhicule et la nature des matériaux constitutifs. Il a ainsi été possible de proposer une chronologie relative des différents états de l'œuvre et de comprendre l'utilisation ou les réemplois de plusieurs matériaux et éléments. Par ailleurs, l'étude a permis de comprendre le mode de fabrication du véhicule dans ses différents états (seuls le moteur et les pneus sont des éléments « constructeur », tout le reste a été conçu, fabriqué sur-mesure, assemblé sans usinage puis modifié par Arzens lui-même), les solutions techniques innovantes proposées (pédale de commande unique, système de suspensions formé de quatre bras de levier faisant office de ressorts) et le mode de fonctionnement de l'ensemble.

Ces deux volets de l'étude documentaire ont permis de révéler les trois facettes essentielles de cette œuvre : en tant que véhicule, il s'agit d'un objet du patrimoine technique et industriel, pour lequel on considère sa fonctionnalité, le caractère innovant des solutions techniques, son statut de prototype ; c'est aussi une œuvre artistique revendiquée comme telle, pour laquelle l'esthétique est essentielle, aussi bien dans les formes que dans le choix des matériaux et de leurs aspects de surface ; enfin, c'est une œuvre volontairement et fondamentalement modifiée par son créateur, aussi bien du point de vue technique qu'esthétique. Paul Arzens ne cherchant pas à atteindre un état final défini, l'objet a été en perpétuel mouvement, ce qui en fait ainsi le reflet du foisonnement d'idées et de l'élan permanent de son créateur. Ces trois aspects sont d'importance égale, en tant que filtres indépendants de lecture, mais aussi par leur articulation entre eux.

En parallèle de cette grille d'analyse, le *Carrosse* porte aussi des valeurs culturelles fortes, parmi lesquelles : une valeur de rareté inhérente à sa nature de prototype ; une valeur d'authenticité, puisque toutes les modifications sont liées à son créateur et tous les états sont originels ; une valeur documentaire, puisque certaines modifications sont seulement connues par leur observation sur l'œuvre, sans autre support d'information. Par comparaison à ces valeurs, la valeur d'usage est très faible, dans la mesure où le fonctionnement direct de l'objet n'est pas utile pour le comprendre : en effet, des archives vidéo du véhicule en conditions de roulage, aussi bien pour l'état 1 que pour l'état 2, permettent d'apprécier la plupart des sensations liées à la conduite.

En corrélation avec l'étude documentaire, le constat d'état a été mené sur trois axes : l'état structurel et la cohésion des différents états de l'œuvre ; l'état des organes fonctionnels ; l'état des matériaux constitutifs. Le troisième aspect était le plus préoccupant, dans la mesure où l'on pouvait constater une très grande variabilité dans l'état de conservation des matériaux, en raison d'interactions complexes entre un très grand nombre de facteurs intrinsèques et extrinsèques à différentes périodes de la vie matérielle de l'œuvre, avant et après son entrée dans les collections. Ainsi, les éléments textiles (garnitures des sièges, moquettes), les matériaux synthétiques (pneus et joints, phares, capote, mousses des sièges) présentaient des altérations significatives aussi bien mécaniques, physico-chimiques et biologiques, et pour certaines à un stade très avancé. On pouvait également constater la présence de produits de corrosion sur les alliages ferreux et les alliages en aluminium, entraînant essentiellement une perte de lisibilité des surfaces. D'un point de vue structurel, des manques, des éléments dissociés, mal positionnés ou déformés étaient à noter. Tous les organes avaient gardé leur capacité fonctionnelle, à l'exception des lubrifiants usagés, vieillis et débordants. Un grand nombre de ces dégradations étaient la conséquence de la conservation dans des conditions inadaptées lors d'un prêt à une institution extérieure.

Par ailleurs, les éléments appartenant à l'état 1 étaient très lacunaires et s'apparentaient davantage à des vestiges archéologiques du fait de leur abandon par Arzens au cours des phases de transformation du véhicule.

Le diagnostic des altérations observées a permis de mesurer un phénomène de discrédence, en distinguant les altérations faisant partie du sens de l'œuvre de celles qui affectaient de façon négative sa conservation et sa lisibilité. Ainsi, il a été possible de distinguer les traces de fabrication, d'usage ou les modifications successives effectuées par le créateur d'une part et les altérations intervenues après l'entrée dans les collections d'autre part.

A l'issue de cette phase d'études préalables, il a été possible d'établir les objectifs du projet de conservation-restauration. Afin de maintenir l'équilibre entre les trois facettes de l'œuvre et préserver les valeurs culturelles qui lui sont associées, plusieurs objectifs ont été définis :

- respecter un état de référence distinct pour les éléments appartenant à l'état 1 de ceux appartenant à l'état 2 : traiter les éléments appartenant à l'état 1 dans une optique dite « archéologique », de manière à restituer l'état d'abandon voulu par Paul Arzens ; retrouver un état « fin d'usage » pour le véhicule dans son état 2, en intervenant sur les altérations sans lien avec Paul Arzens ;
- faire le choix d'une restauration non fonctionnelle, afin d'être le moins interventionniste possible pour préserver l'authenticité et l'intégrité de l'œuvre, ainsi que sa valeur documentaire ;
- définir des protocoles d'intervention et des traitements ne pouvant pas être confondus avec les interventions ou réparations de Paul Arzens ;
- agir de manière à préserver ou restituer les finitions de surface d'origine, notamment sur les alliages d'aluminium.

Ces objectifs ont été définis en fonction des besoins directs de l'œuvre, en s'appuyant sur une méthodologie croisant les pratiques de conservation-restauration dans le domaine du patrimoine technique et industriel (en particulier le patrimoine des transports) et celles en vigueur pour l'art contemporain.

Par sa nature composite, le *Carrosse* a requis l'expertise de spécialistes dans le traitement des métaux, des textiles et des matériaux synthétiques, ainsi que des conseillers techniques pour la mécanique et la restauration automobile. Les propositions de traitement ont été discutées et validées en concertation avec les spécialistes et le responsable juridique de l'œuvre, dans le respect des objectifs fixés. Les choix effectués ont abouti à des compromis permettant de préserver la trace de Paul Arzens sans le sacraliser pour autant.

Dans un premier temps, des mesures de conservation préventive ont été prises : la mise hors sol pour soulager la pression exercée sur les pneus et le conditionnement des éléments épars appartenant à l'état 1.

Pour permettre l'accès aux parties internes et avoir une action homogène sur toutes les surfaces, le démontage s'est avéré une étape essentielle. Afin de maîtriser les risques de cette phase délicate, la méthodologie s'est appuyée sur un processus décisionnel en trois étapes (nécessité de démonter, possibilité de démonter, possibilité de remonter) et sur une documentation minutieuse à l'aide de photographies et de gammes de démontage.

Les lubrifiants débordants et vieillis ont été retirés à l'aide de solvants (White spirit, éthanol), par immersion ou par compresse. Des prélèvements systématiques ont été effectués pour documentation.

Le nettoyage des surfaces a été assuré par des méthodes adaptées pour chaque matériau, selon sa nature, l'aspect de surface désiré et le niveau d'encrassement constaté. Des méthodes sèches (micro-aspiration, brossage doux, gommage) ou humides (lavage avec ou sans tensio-actif, solvants seuls ou en mélanges, eau déminéralisée) ont été employées, seules ou en combinaison.

Les produits de corrosion ont été retirés mécaniquement, à l'œil nu ou sous loupe binoculaire, selon la dureté de l'alliage et l'aspect de surface désiré : à l'aide de laine d'acier et d'un tampon abrasif polyester imbibé d'éthanol pour les alliages ferreux ; au scalpel et bâtonnet de bois pour les alliages d'aluminium.

La problématique spécifique des finitions de surface sur les alliages en aluminium a conduit à mener une étude technico-scientifique, destinée à déterminer les caractéristiques optiques de ces surfaces, choisir des traitements adaptés et mettre au point une méthode d'évaluation visuelle des modifications induites par ces traitements, tant au niveau macroscopique que micro-topographique.

Sur un alliage de la même famille que ceux majoritairement présents sur le *Carrosse* (famille Al-Mg, aujourd'hui assimilée à la série 5000), plusieurs paramètres ont été testés : deux types de surfaces, six méthodes de traitement (chimiques et mécaniques), six temps d'application.

Les résultats obtenus ont validé la méthode d'évaluation visuelle sur des surfaces planes, à l'aide du reflet d'une échelle graphique en noir en blanc sur ces surfaces, permettant d'observer les variations de réflectivité et de perception des détails. Il a ainsi été possible de mettre en évidence les traitements de finition induisant le minimum de modification pour chaque type de surface. La méthodologie définie a ensuite pu être appliquée sur l'œuvre.

Les éléments déformés de l'armature de la capote côté droite ont été remis en forme à froid, à l'aide d'un étau, en suivant un patron tracé d'après l'élément symétrique gauche. Les différents éléments constitutifs de la capote ont ensuite été redispuestos dans une configuration correcte.

Les éléments textiles ont nécessité des consolidations structurelles importantes, effectuées par couture sur les moquettes des caissons avant et par collage sur les toiles bleues des sièges (garnitures inférieures), à l'aide d'un film de Beva 371® ultra fin appliqué sur une toile de renfort polyester mono-filament et collé sur la face non visible des toiles.

Sur le montant de la carrosserie initiale, les joints en caoutchouc très déformés, lacunaires et déchirés ont été consolidés par doublage, avec un papier de chanvre teinté au moyen d'une peinture acrylique et de gomme laque. Ils ont été remis en forme manuellement puis fixés en place au moyen de fines bandes de Melinex®, de manière à répartir les tensions de façon homogène.

Dans la phase finale d'intervention, le remontage de l'œuvre a été entrepris en suivant la documentation et les gammes de démontage établies préalablement. Les éléments dissociés ont pu être replacés sur l'œuvre. Lorsque cela s'est avéré nécessaire, certains éléments ne pouvant pas être remontés, en raison de leur état de dégradation, ont été remplacés : c'est le cas des rembourrages des sièges, initialement en mousse polyuréthane, remplacées par de la ouate de polyester. Pour les mêmes raisons, les lubrifiants usagés ont été remplacés par une graisse adaptée à la conservation statique des mécanismes.


La méthodologie rigoureuse qui a été suivie a permis d'affiner les niveaux d'intervention de façon spécifique pour chaque élément en fonction de son état. Dans le même état d'esprit, la validation des protocoles de traitement s'est fait au cas par cas, selon les matériaux et les éléments, pour permettre de répondre à des problématiques spécifiques tout en s'inscrivant dans l'objectif final global et intervenir sur l'œuvre dans le respect de ses multiples significations.

Par ailleurs, le projet a été servi par un fort esprit collaboratif, qui a permis à tous les acteurs d'échanger et de développer une réflexion commune pour la préservation des dimensions matérielles et immatérielles de cette œuvre complexe, oubliée depuis plus de vingt ans.

ÉTUDE PRÉALABLE À LA RESTAURATION : « SIN TITULO B/3 », DE CRISTINA IGLESIAS, APPARTENANT AU CAPC MUSÉE D'ART CONTEMPORAIN DE BORDEAUX

Alejandra Balboa

Laboratoire de Conservation, Etude et Restauration des matériaux Métalliques et Composites (LCERM), 33600 Pessac

 conservation_labo57@yahoo.fr

Anne Cadenet - Musée d'Art contemporain CAPC, 7 rue Ferrere, 33000 Bordeaux

Introduction - L'artiste et son œuvre

Cristina Iglesias est née en 1956 à San Sébastien. Elle vit et travaille à Torrelodones dans la province de Madrid. Considérée comme l'un des plus grands sculpteurs espagnols contemporains, Cristina Iglesias crée depuis la fin des années 80 des installations ambivalentes qui mêlent architecture et lumière et confronte sa sculpture à la nature. Dans ses premières œuvres, elle utilise le ciment qu'elle teinte avec des pigments et y agrège des pavés de verre, de l'acier, de l'albâtre, des surfaces réfléchissantes comme le miroir, le verre, le cuivre qui lui permettent de développer les notions de labyrinthe et de jardin. Elle dessine ainsi des espaces sensoriels qui invitent le spectateur à voyager dans une architecture onirique.

Sin Titulo B/3, 1987 explore l'architecture du CAPC musée et plus particulièrement les murs en pierre qui séparent les arcs en demi-cintre des galeries qui rythment les espaces d'exposition. L'œuvre est une structure en appui contre l'un de ses murs et sa forme redouble le phénomène des arches. La sculpture est alors ouverte avec un « dedans » et un « dehors ».

Cristina Iglesias a représenté l'Espagne à la biennale de Venise en 1986 et 1993. Son œuvre a fait l'objet de plusieurs rétrospectives : Reina Sofia 2013, Ludwig Museum 2006, Whitechapel Gallery (Londres) 2003, Stedelijk van Abbemuseum 1993. Elle a réalisé plusieurs commandes publiques notamment en 2007 les portes de l'extension du *Museo del Prado* à Madrid et en 2010 un monument pour la protection des fonds marins au large de l'État de Basse Californie non loin de l'île d'Esperitu Santo.

L'objet d'étude

L'œuvre est une installation d'art contemporain en dialogue avec l'architecture du musée. Il s'agit d'un ensemble d'éléments en technique mixte (3 éléments en « ciment », fer et verre et 3 éléments en alliage cuivreux sur fer ou alliage ferreux) de qualité industrielle, assemblés et mis en forme par l'artiste à l'aide de diverses techniques.

L'installation comprend 6 éléments :

- trois « miroirs » rectangulaires concaves, qui reflètent trois éléments architecturaux en forme d'arc en « ciment » armé et verre sur une structure en alliage ferreux.

Les arcs s'appuient partiellement sur l'architecture du musée. L'installation explore un espace au sein d'un autre espace et joue avec le rythme des arches en pierre et le béton du sol. Cristina Iglesias accentue le redoublement d'un phénomène de perception existant dans tout l'Entrepôt¹. L'équilibre de chaque pièce est fragile et relève de l'intention initiale de l'artiste. Ses structures sont à la fois en appui et en soutien. Cristina Iglesias a produit d'autres pièces similaires où les éléments de la sculpture sont en prise et avec le mur et avec le sol sans fixation particulière. Le ciment travaillé comme une boue ou un plâtre intègre des éléments en verre accentuant les effets de transparence.

¹ Le CAPC musée est installé dans un ancien entrepôt portuaire : l'Entrepôt réel des Denrées coloniales.

Les dommages de l'œuvre

En 2014, au cours d'une inspection des œuvres de la collection du musée conservées dans une réserve externalisée, des altérations ont été constatées sur des éléments en cuivre de cette installation. Les altérations du métal devaient faire l'objet d'un diagnostic précis tout comme l'ensemble des structures de cet ensemble (béton et éléments en acier).

Constat d'état

Matériaux et techniques

Chaque élément rectangulaire ou « miroir » semble formé par deux planches métalliques dont l'aspect plutôt rouge et brillant correspond à un cuivre laminé de qualité industrielle. Ces éléments en cuivre sont apparemment collés sur la face concave d'une planche en alliage ferreux, laissant un joint visible au milieu.

Les trois arcs en ciment, verre et alliage ferreux semblent modelés sur une âme métallique en alliage ferreux (apparemment un béton armé) à l'aide d'une structure préalable, probablement en bois (technique de coffrage) puis retouchés à la main à l'aide d'une spatule ou d'une truelle. L'âme métallique est visiblement soudée à des poutres vraisemblablement en fer/ alliage ferreux. Les éléments rectangulaires en verre qui faisaient partie de ces arcs avaient été unis entre eux par le ciment frais. La base de l'arc reposait d'un côté sur deux poutres verticales, qui semblent soudées à l'âme métallique de la structure.

Pathologies

Les tôles métalliques, *a priori* du cuivre non allié, présentaient des dépôts de produits de corrosion dont la coloration était plutôt caractéristique des alliages cuivreux : rouge, verte et bleue. Ces dépôts se présentaient sous la forme de nombreuses plaques et taches de taille variée sur les zones voisines du joint, dans la partie centrale et la plus profonde de la face concave de l'œuvre. Ces taches étaient accompagnées d'autres dépôts poudreux de couleur jaunâtre qui semblaient correspondre plutôt aux produits de corrosion des alliages ferreux.

Les tôles en cuivre ou alliage cuivreux présentaient aussi de la corrosion générale et la texture du papier bulle de l'emballage était localement « imprimée » dans les produits de corrosion. Elles présentaient aussi des nombreuses rayures, réparties sur toute la surface, ainsi que des déformations mineures. Les planches présentaient aussi des déformations et un décollement partiel sur la plupart des angles extérieurs.

Les planches en fer présentaient une corrosion localisée, avec l'empreinte du papier bulle, qui donnait une texture hétérogène de « nid d'abeille » à la surface. Sur ces zones, le papier bulle était fortement collé à la surface, attrapé dans les produits de corrosion. L'épiderme métallique était détruit sur ces zones avec des pertes de surface comprises entre 10 et 30% approximativement.

En ce qui concerne les arcs en « ciment », verre et alliage ferreux, deux des éléments en « ciment » armé présentaient des fissures localisées, notamment dans les zones où la partie horizontale de l'arc s'unit à la base. Sur l'un de ces éléments, une hétérogénéité de couleur localisée était accompagnée d'un détachement de matière. Les éléments en verre et métal semblaient en bon état de conservation, bien que quelques soudures eussent lâché.

Méthodologie et objectifs

- Documentation rigoureuse de l'état de conservation de l'objet, avant et après l'intervention, afin de faciliter le suivi de son évolution après le traitement. Photographies de détail afin de sauvegarder le maximum de données sur l'état actuel de l'objet.
- Élaboration d'un questionnaire pour l'artiste afin de caractériser plus précisément les matériaux et techniques de l'œuvre et ainsi comprendre leur évolution
- Analyse des produits de corrosion, par diffraction des rayons X afin de caractériser plus précisément les pathologies des éléments métalliques.
- Analyse des mortiers, afin de caractériser avec précision le ciment/béton ainsi que les éventuelles pathologies impliquées dans la fissuration. L'étude initiale prévue comprenait un échantillonnage avec prélèvement, afin d'obtenir une lame mince pour analyse pétrographique qui nous permettrait d'identifier plus précisément le mélange, un test à la phénolphthaléine, afin d'écarter la présence de carbonatation dans le mortier, tests d'absorption d'eau et dureté.

Discussion et résultats

Résultats du questionnaire sur les matériaux et techniques élaboré pour l'artiste

Si le questionnaire n'a pas été rempli par l'artiste, il a été possible en revanche d'obtenir quelques renseignements de la part de son assistant/collaborateur, qui ont permis de caractériser partiellement les matériaux et techniques de l'œuvre.

D'après ces renseignements, les trois "miroirs" ont été mis en forme à partir de tôles de cuivre laminé, de qualité industrielle. La texture de surface est celle d'origine, celle du cuivre laminé à chaud, non traité, fixé sur la planche d'alliage ferreux à l'aide de colle contact.

La protection/patine de l'œuvre sur la partie ferreuse est assurée par une couche de bitume noir.

Nous n'avons pas de renseignements supplémentaires concernant la composition ou l'origine des planches en alliage ferreux ni sur la technique de mise en forme employée.

En ce qui concerne les éléments en « ciment », il s'agit de ciment Portland chargé avec du « sable de fleuve ». Donc, bien que le ciment fasse partie du mélange, les éléments ont été réalisés en mortier (ciment avec ajout de sable, à la différence du béton qui incorpore du gravier). La structure se compose de deux âmes d'acier parallèles « dans la partie la plus longue ».

Analyse par diffraction des rayons X des produits de corrosion

Afin de caractériser les produits de corrosion présents sur la surface de l'œuvre, deux prélèvements de poudre de produits de corrosion ont été effectués par nos soins en décembre 2016 sur place dans la réserve du CAPC.

La poudre de produits de corrosion a été obtenue par brossage local et dégagement ponctuel au scalpel sur deux zones différentes de la même planche :

- La zone A, qui présentait des produits de corrosion jaunâtres dont l'aspect semblait correspondre à la présence d'oxydes et hydroxydes de fer.
- La zone B, qui présentait des produits de corrosion du rouge et noir au bleu-vert, dont l'aspect semblait correspondre plutôt à la présence de produits de corrosion propres aux alliages cuivreux.

L'analyse par Diffraction des rayons X de la poudre a été effectuée par les services scientifiques et techniques de l'Université de Barcelone. Les résultats de l'analyse des produits de corrosion de couleur jaune et marron, ont confirmé la présence majoritaire d'hydroxydes de fer. Ceux des produits de corrosion de couleurs verte et bleue ont révélé la présence de carbonates de cuivre. L'analyse n'a pas détecté la présence de chlorures.

Examens non destructifs des éléments en mortier et alliage ferreux

Les analyses que nous avons envisagées n'ont pas été possibles pour deux raisons : d'une part, nous n'avons pas obtenu l'autorisation de l'artiste pour le prélèvement sur les mortiers. D'autre part, les renseignements obtenus de la part de l'artiste nous indiquent que nous sommes en présence d'un mortier, et non d'un béton. Donc, le prélèvement sous forme de « carottage » devient plus risqué, car le matériau peut facilement se fissurer, le prélèvement risquant alors de s'effriter et de devenir inutile.

C'est pourquoi finalement nous avons eu recours à des examens non destructifs en lumière UV. La présence ponctuelle d'une fluorescence caractéristique sur les zones « suspectes » de l'élément le plus endommagé semble confirmer la présence d'une colle ou d'un mortier de réparation qui pourrait cacher un dommage non documenté.

Interprétation des résultats - Métaux

L'absence de chlorures, au moins en quantité assez significative pour être mesurée par les logiciels d'analyse, nous indique que l'œuvre ne présente pas de corrosion active.

La présence d'hydroxydes de fer est habituelle dans la corrosion humide des alliages ferreux. En revanche, la présence, parmi d'autres, de chalconatrite, un carbonate de cuivre assez rare qui ne se forme qu'en présence d'une proportion importante de sodium, nous indique certainement que le liquide qui a causé la corrosion contenait cette substance. Donc, le métal a été attaqué par une substance alcaline type hydroxyde de sodium (soude).

Interprétation des résultats - Mortier

L'interprétation des résultats a été établie avec l'aide d'un ingénieur spécialiste en ciment du Groupe Lafarge Holcim et d'un conservateur-restaurateur en pierre. L'avis a été unanime : *a priori* l'œuvre ne présente pas d'indices de carbonatation ou de dégradation du matériau constitutif, il s'agit plus d'un problème de structure aggravé par le stockage et sa manutention : la structure métallique, mise en forme par deux baguettes parallèles sans lien entre elles, n'est pas suffisamment solidarifiée aux poutres en alliage ferreux ; elle est de plus insuffisante pour maintenir les arcs en mortier et verre à moins qu'ils ne soient appuyés contre un mur. La localisation des fissures semble indiquer la présence d'un choc pendant que l'œuvre était en position horizontale. Le propre poids de l'arc inversé en ciment aurait contribué à la propagation de la fissure dans la structure en mortier.

Diagnostic

À partir du constat d'état, des résultats d'analyse des produits de corrosion, des examens UV, et des renseignements fournis par l'artiste et le musée, nous avons pu élaborer un diagnostic sur l'état de conservation de l'installation et sa probable évolution future.

Les éléments métalliques ou « miroirs » ont été attaqués par un écoulement local d'un liquide alcalin contenant de la soude qui a provoqué l'apparition locale de taches de corrosion plus ou moins étendues et profondes en fonction de la situation des planches dans l'emballage. Le couplage galvanique entre le fer et le cuivre, en présence de l'électrolyte apporté par l'eau, aurait provoqué la corrosion des métaux. Le papier bulle qui entourait les éléments métalliques dans leur emballage en bois aurait piégé l'humidité à l'intérieur de l'emballage, ralentissant l'évaporation et aggravant la corrosion. Une fois déclenchée, la corrosion risque de s'aggraver d'elle-même, car les zones corrodées s'anodisent (se corrodent en faveur du métal le plus noble) pendant que les non corrodées jouent le rôle de cathode.

L'assemblage des planches métalliques à l'aide de colle contact, normalement à base de néoprène, plutôt adaptée au collage des matériaux souples, est relativement problématique. Le collage n'est pas tout à fait homogène et il y a de l'air et des débris entre les deux planches, ce qui explique les déformations et pertes locales d'adhérence entre le cuivre et l'alliage ferreux.

En ce qui concerne les éléments en mortier, les examens non destructifs et les renseignements apportés par l'assistant de l'artiste nous orientent plutôt vers un problème structurel (manque d'un squelette métallique approprié) aggravé par la position horizontale de stockage de l'ensemble et un accident suivi d'une réparation non documentée. Puisque les renseignements obtenus de la part de l'artiste sont insuffisants, et les prélèvements non autorisés, le diagnostic dans ce cas n'est que partiel.

Si la problématique posée par les éléments métalliques peut être résolue par la neutralisation des liquides alcalins impliqués dans la corrosion, un nettoyage des produits de corrosion et l'application d'une couche de protection, les éléments en mortier armé et verre présentent plus de difficultés pour une conservation future.

Des préconisations très contraignantes seront nécessaires en ce qui concerne le stockage et la manutention de l'œuvre : devront être réalisés une structure de stockage qui épouse parfaitement les arcs, une manutention à l'aide de cette structure, et des points d'appui ainsi qu'une procédure de manipulation et d'installation adaptée.

Conclusions

Cette étude a permis d'identifier la plupart des pathologies de l'œuvre, ainsi que de réaliser des propositions de traitement et un stockage adapté. L'étude scientifique des matériaux composites implique souvent la réalisation de nombreux prélèvements sur l'œuvre, qui dans le cas de cette étude n'ont pas toujours été possibles, soit à cause des caractéristiques des matériaux, soit pour des raisons de conservation ou encore en l'absence d'autorisation, etc. Cependant, il a été possible de compléter en partie ces analyses par les renseignements apportés par l'artiste. Ces informations nous ont permis d'identifier plusieurs matériaux et techniques de l'œuvre même si certains détails ne nous ont pas été transmis car trop lointain depuis sa réalisation. L'information technique apportée par l'artiste est précieuse pour la compréhension et la conservation de l'œuvre, il est donc important de rappeler la nécessité du questionnaire qui est adressé aux artistes au moment de l'acquisition.

Remerciements : Nous tenons à remercier vivement le Groupe Lafarge Holcim pour sa contribution à cette étude, ainsi que l'artiste Cristina Iglesias et toutes les personnes qui ont collaboré dans ce projet.

Projets collaboratifs

CONTEXTE ET GENÈSE DU PROGRAMME DE RECHERCHE CONCERNANT LE DÉPÔT DE L'ÂGE DU BRONZE DE LA MOTTE D'AGDE

Véronique Langlet-Marzloff

CREAM 11 rue du 24 avril 1915, 38200 Vienne

 vlangletmarzloff@mairie-vienne.fr

Pascale Chantriaux - CREAM 11 rue du 24 avril 1915, 38200 Vienne

Patrick Pliska - CREAM 11 rue du 24 avril 1915, 38200 Vienne

Douze années se sont écoulées entre l'exondation du dépôt de la Motte d'Agde et les premiers résultats d'un programme de recherche qui est apparu indispensable pour tenter de stabiliser les objets.

Nous revenons sur les différentes étapes qui ont abouti à la réalisation des premiers objectifs de la recherche.

Séquence 1 : les promesses d'une découverte exceptionnelle (2004-2008)

Le dépôt de la Motte est découvert en février 2004 et réceptionné dans la foulée par le CREAM dans son état de prélèvement. Les travaux de démontage sont réalisés en collaboration étroite avec l'archéologue : inventaire, photographies, relevés sont conduits conjointement avec toute la rigueur et les précautions nécessaires au regard de la complexité et de la fragilité du bloc. Environ 330 numéros d'inventaire sont isolés. Ils constituent un ensemble homogène exceptionnel, appartenant à une riche parure féminine de la fin de l'âge du Bronze -1^{er} âge du Fer. La collection est dans le même temps dévolue au musée de l'Éphèbe du Cap d'Agde.



Figure 1

Le caractère particulier et préoccupant de la corrosion est repéré dès les premiers travaux. Les objets de la Motte se caractérisent par une instabilité physico-chimique rare et sont donc retirés du conditionnement en eau dans lequel ils avaient été placés. Une étude de corrosion est réalisée par le C2RMF (Benoît Mille, 2005) et permet la caractérisation d'une corrosion à base soufre très spécifique. La présence de soufre n'alerte pas pour autant les restaurateurs puisque cet élément n'est pas connu jusque-là pour être réactif ou facteur d'une corrosion active. De plus, c'est au niveau de la gangue que s'en manifestent les effets les plus spectaculaires.

De petites sélections d'objets choisies par la conservatrice du Musée feront l'objet de campagnes de traitement. Les objets restaurés intègrent au fur et à mesure les vitrines du musée. L'étude et la publication complètes du dépôt sont menées à bien durant cette période : les restaurations permettront de vérifier l'extrême précision des observations archéologiques.



Figure 2

Séquence 2 : le choc et les interrogations (2009 à 2012)

En 2009, une reprise de corrosion spectaculaire sur l'objet n°11 est constatée : la surface d'origine, qui avait été soigneusement dégagée et qui présentait une surface parfaite, se disloque jusqu'au noyau métallique. Les dégâts sont imputés à une variation brutale de l'hygrométrie au sein du musée.

Une deuxième étude de corrosion est réalisée par A-Corros - Expertise d'Arles durant l'été 2011 et confirme la présence de soufre mais souligne également le manque de références bibliographiques. On parle alors de corrosion de la corrosion.

En septembre 2011, le problème est présenté en commission de restauration Languedoc-Roussillon. Il est demandé de cesser toute intervention sur les objets non traités.

Une communication faite à l'automne 2012, lors des Journées annuelles des restaurateurs en archéologie, suscite l'intérêt de la communauté professionnelle et scientifique. ¹

Séquence 3 : l'espoir d'un programme de recherche (2013-2016)

Traumatisés et très démunis devant les effets spectaculaires apparus après le dégagement des objets, les restaurateurs du CREAM se tournent vers la communauté professionnelle et scientifique. Une journée d'étude entre professionnels est organisée au musée de l'Éphèbe en avril 2013 sur les questions physico-chimiques très précises que pose la reprise de corrosion. Elle confirme l'intérêt et la nouveauté du champ de recherches apparu à partir du cas du dépôt de la Motte et suscite l'intérêt des chercheurs des laboratoires TRACES ² et LaSIE ³. A l'issue de la journée, les axes d'un programme de recherches et les tâches afférentes sont également définis. Reste alors à trouver le financement de ce programme. Un comité scientifique est aussi constitué qui se veut ouvert à de nombreux acteurs puisqu'il rassemble archéologues, professeurs, corrosionnistes, conservateurs, restaurateurs.

Le cas d'Agde est présenté au conseil scientifique du CREAM ⁴ en juin 2013 où il est comparé à une maladie orpheline. Ce terme fait d'abord référence à « la maladie du bronze » qui se caractérise par l'action des chlorures sur les bronzes et alliages cuivreux et qui est jusqu'alors considérée comme singulière. Très méconnus, les phénomènes observés sur le dépôt de la Motte évoquent une maladie différente nommée orpheline, car rare et sans traitement disponible. Convaincue par l'urgence d'une solution à trouver, Dominique Dupuis-Labbé, chef du bureau des acquisitions, de la restauration, de la recherche et de la conservation préventive au Service des Musées de France, s'engage à en financer le coût à hauteur de 80%. Les recherches de mécénat s'avérant infructueuses, la Direction du développement culturel de la ville de Vienne s'engage, tout comme la ville d'Agde en prenant à leur charge les 20% manquants.

Le programme est donc amorcé et a permis de caractériser les composés soufrés très instables et réactifs. Comme le titre l'indique, nous n'en sommes toutefois qu'à l'étude exploratoire visant à caractériser cette corrosion récidivante. Restent à entreprendre et financer les diverses tâches qui avaient été définies et notamment la plus importante, celle qui concerne la recherche de traitements qui permettraient de stabiliser sur le long terme l'ensemble des objets constituant cette parure.

¹ Patrick Pliska, « Une corrosion qui sent le soufre et qui ne manque pas d'air »

² Luc Robbiola, Université de Toulouse


³ Céline Rémazeilles, Université de La Rochelle

⁴ Instance qui réunit des acteurs de la conservation et où sont représentés le Service des Musées de France, le C2RMF ainsi que des représentants de l'archéologie préventive et des musées régionaux.

ÉTUDE EXPLORATOIRE POUR LA CARACTÉRISATION DE LA CORROSION RÉCIDIVANTE DE BRONZES DU 1^{ER} ÂGE DU FER, PROVENANT DU SITE SUBAQUATIQUE DE LA MOTTE (FLEUVE HÉRAULT) AU MUSÉE DE L'ÉPHÈBE À AGDE (HÉRAULT)

Céline Rémazeilles

LaSIE, UMR 7356 CNRS, Université de La Rochelle, Avenue Michel Crépeau, 17042 La Rochelle cedex 01

 celine.remazeilles@univ-lr.fr

Véronique Langlet-Marzloff - CREAM, 11 rue du 24 avril 1915, 38200 Vienne

Guillaume Lotte - LaSIE, UMR 7356 CNRS, Université de La Rochelle, Avenue Michel Crépeau, 17042 La Rochelle cedex 01

Luc Robbiola - TRACES, UMR 5608 CNRS, Université Toulouse Jean Jaurès, 5 allée Antonio Machado, 31058 Toulouse cedex 9

Christophe Deshayes - CEMES, 29 rue Jeanne Marvig, BP 94347 Toulouse Cedex 4

Introduction

Les objets dits « du dépôt de la Motte » ont été mis au jour en 2004 lors d'une prospection subaquatique menée dans le fleuve Hérault. Un bloc compact d'objets de bronze agglomérés par une épaisse gangue de produits de corrosion émergeait partiellement de la couche de sédiment argileux. Après prélèvement, le dépôt, scindé en deux blocs principaux plus une cinquantaine d'objets isolés, ont été placés dans des caisses en plastique remplies de sable de piscine et d'eau du fleuve. L'ensemble est arrivé au laboratoire du CREAM la semaine de sa mise au jour. Le sable a été enlevé des caisses et l'eau du site remplacée par de l'eau déminéralisée. Le démontage, mené en étroite collaboration avec les archéologues, a révélé qu'il s'agissait d'une parure en bronze composée d'appliques, de pendeloques et de bracelets. Il a aussi permis d'observer l'état de dégradation avancée des objets avec une gangue externe épaisse, une corrosion interne importante et une grande fragilité mécanique. L'ensemble a malgré tout été démonté sans casse et regroupe plus de 320 pièces [1,2]. Toutefois des effets préoccupants de cette corrosion ont rapidement été observés. L'instabilité préoccupante de cette collection s'est rapidement manifestée par la chute spontanée de fragments de gangue et la désagrégation du matériau noir sous-jacent [2]. Une intervention devenait urgente et les objets ont été séchés. Afin de guider le choix de conservation-restauration, une expertise corrosion a été réalisée. Les observations directes et les premières radiographies effectuées en 2004 au CREAM indiquaient que le noyau métallique était très dégradé, voire complètement minéralisé pour certains objets [2]. L'étude physico-chimique menée par le C2RMF en 2005 sur quatre objets corrodés a révélé une surprenante forme de corrosion due à la présence de soufre. La gangue épaisse (pouvant dépasser 2mm) recouvrant le niveau de surface d'origine correspond à un sulfure de cuivre (II), la covellite de formule CuS. Le matériau interne est également très affecté par la présence de soufre. L'analyse élémentaire a montré qu'il se compose de soufre, de cuivre et d'étain mais la ou les phases minérales correspondantes n'ont pas été identifiées [3]. Le protocole de conservation-restauration adopté a consisté à dégager minutieusement la gangue par micro-meulage sous loupe binoculaire pour faire apparaître la surface originelle, avec infiltration de résines polymères pour consolider le matériau interne, instable au fur et à mesure du dégagement, et à appliquer un vernis de protection en fin de traitement.

En 2010, une corrosion récidivante a été observée sur un objet traité, le sistre n°11 exposé au Musée de l'Éphèbe d'Agde. Cette corrosion se manifeste par la formation et la chute d'écailles, conduisant à une perte irréversible de matière (figure 1). Des efflorescences blanches viennent également combler un réseau de fissures présageant la désolidarisation d'autres écailles [2]. Une deuxième expertise a été réalisée en 2011 par la société A-Corros.



Figure 1 : Sistre en bronze n°11 en 2010 au Musée de l'Ephèbe d'Agde [2]

L'objectif était de déterminer la nature des produits pulvérulents blancs et les mécanismes de dégradation mis en jeu [4]. Les auteurs ont avancé le fait que cette corrosion récidivante n'est pas due à la corrosion du noyau métallique résiduel mais résulte d'une transformation post-fouille et post-traitement des produits de corrosion cuivreux et sulfurés. Le tableau 1 présente les échantillons étudiés par le C2RMF en 2005 et par A-Corros en 2011.

Échantillons étudiés par le C2RMF	n ° inventaire	Description
Applique triangulaire à deux griffes	225	Bronze minéralisé très altéré
Fragment d'anneau de sistre	51	Bronze complètement minéralisé/forme "préservée"
Fragment de bracelet	166	Bronze minéralisé très altéré
Pendeloque	123	Étain corrodé (CuFeS ₂ - SnO ₂)
Échantillons étudiés par A-Corros	n ° inventaire	Description
Éléments de parure	190	Fragments totalement minéralisés (sauf R159-2 à 4 ; partie interne métallique)
Anneau d'attache	59	Élément de couche externe
Sistre	11	Fragments

Tableau 1 : Objets étudiés par le C2RMF (2005) et A-Corros (2011)

Suite à ces constats, aux premiers résultats et aux questions qu'ils soulevaient, une journée d'étude a été organisée par le CREAM au Musée de l'Ephèbe d'Agde en 2013 entre restaurateurs, conservateurs, archéologues et corrosionnistes. Il a été reconnu que ce cas d'altération était particulier et pouvait s'apparenter à un nouveau cas de maladie du bronze non pas lié aux chlorures mais aux sulfures. Un projet de recherche a ensuite été déposé, centré sur les objets cuivreux corrodés du dépôt de la Motte, avec pour enjeux : (i) caractériser précisément les produits de corrosion, (ii) comprendre les mécanismes de transformation mis en jeu. Pour cela une étude bibliographique préliminaire sur les sulfures de cuivre dans un contexte archéologique s'avérait nécessaire tant les connaissances sur ce sujet sont limitées et les études de cas rares dans la littérature.

Ces tâches ont été confiées aux laboratoires LaSIE et TRACES. Les premiers résultats sont présentés ci-après.

I- La présence de phases sulfurées dans les objets cuivreux archéologiques corrodés

Les produits de corrosion mis en évidence dans les objets du dépôt de la Motte sont majoritairement des composés cuivre/soufre. Les phases contenant l'étain n'ont pas été clairement identifiées lors des précédentes expertises. La littérature, bien que mince sur le sujet, a néanmoins permis de démontrer le caractère exceptionnel de ces vestiges car les phénomènes de dégradation observés ne correspondaient que très partiellement à des cas précédemment décrits.

Si le réflexe est souvent d'attribuer la présence de sulfures métalliques dans une couche de corrosion à une corrosion bactérienne, concernant les objets cuivreux exposés dans les musées, les sulfures de cuivre peuvent avoir d'autres origines. Il convenait donc d'être le plus exhaustif possible sur les origines des sulfures de cuivre sur un substrat cuivreux en contexte muséal. Pour n'en citer que quelques-unes, la pollution atmosphérique, notamment le dioxyde de soufre (SO₂), peut occasionner une patine sulfurée ou bien transformer une patine sulfurée en de nouveaux composés. A partir des composés sulfurés de la patine initiale, souvent de la digénite (Cu_{1,8}S) et/ou de la yarrowite (Cu_{1,2}S), peuvent se former des sulfures cuivriques, des sulfates de cuivre et du sulfure d'étain Sn₂S₃ [5]. Par ailleurs, l'emploi de pâtes à modeler (Plastiline®) pour fixer les objets sur des supports dans les musées peut être à l'origine d'efflorescences noires dites « blacks spots » sur les objets cuivreux [6]. Certaines formulations contiennent du soufre, qui en atmosphère confinée au sein d'une vitrine peut se retrouver sous la forme de sulfure d'hydrogène gazeux (H₂S) et réagir avec le cuivre pour former de la digénite (Cu_{1,8}S), identifiée comme principal composant de ces « blacks spots » [6,7].

Nom minéral	Formule chimique	Nom minéral	Formule chimique
Anilite	Cu ₇ S ₄	Nukundamite	(Cu, Fe) ₄ S ₄ ou Cu _{3,4} Fe _{0,6} S ₄
Chalcocite alpha (<103°C)	Cu ₂ S	Bornite	Cu ₅ FeS ₄
Chalcocite beta (>90°C)	Cu ₂ S	Idaite	Cu ₃ FeS ₄ ou Cu ₅ FeS ₆
Covellite	CuS	Mooihoekite	Cu ₉ Fe ₉ S ₁₆
Digenite, low	Cu _{1,8} S ou Cu ₉ S ₅	Haycockite	Cu ₄ Fe ₅ S ₈
Digenite, high	Cu _{7,2} S ₄	Herzenbergite	SnS
Djurleite	Cu _{1,96} S ou Cu ₃₁ S ₁₆	Berndtite	SnS ₂
Geerite	Cu _{1,6} S ou Cu ₈ S ₅	Ottemannite	β-Sn ₂ S ₃
Roxbyite	Cu _{1,78} S ou Cu _(1.74-1.82) S ou Cu ₅₈ S ₃₂	Kuramite	Cu ₃ SnS ₄
Spionkopite	Cu _{1,32} S ou Cu _{1,4} S ou Cu ₃₉ S ₂₈	Mohite	Cu ₂ SnS ₃
Yarrowite	Cu _{1,2} S ou Cu ₉ S ₈	Sphalérite ou blende	ZnS
Chalcopyrite	CuFeS ₂	Stannite	Cu ₂ FeSnS ₄
Cubanite	CuFe ₂ S ₃	Kësterite	Cu ₂ ZnSnS ₄
Isocubanite	CuFe ₂ S ₃	Ferrokësterite	Cu ₄ FeZnSn ₂ S ₈
Fukuchilite	Cu ₃ FeS ₈		

Tableau 2 : Principaux sulfures à base d'éléments d'alliage cuivreux [10,11]

En contexte archéologique, les quelques études de cas exposées dans la littérature révèlent que la présence de covellite (CuS) dans les couches de corrosion des alliages cuivreux est peu courante. Le produit sulfuré le plus souvent rencontré est la chalcocite (Cu₂S). Cette phase est considérée comme la première à précipiter en présence de sulfures. Toutefois elle est capable d'évoluer dans le temps lorsque la teneur en sulfures augmente au profit de phases de plus en plus riches en soufre. L'étude de Schweitzer est la seule s'appuyant sur des caractérisations physico-chimiques et des données thermodynamiques, notamment le diagramme potentiel-pH Cu-S-H₂O [8]. L'auteur identifie deux types de patines sur les cuivreux archéologiques dont les compositions sont liées à la nature du milieu d'enfouissement et non à la microstructure de l'alliage. La patine terrestre (« land patina ») est caractérisée par la présence d'hydroxy-sels de cuivre (malachite [Cu₂(OH)₂CO₃], antlérite [Cu₃(OH)₄SO₄], brochantite [Cu₄(OH)₆SO₄]). Elle correspond aux sols aérés et aux environnements oxydants.

La patine lacustre (« lake patina») contient des sulfures et correspond aux sols réducteurs, gorgés d'eau et faiblement oxygénés. Les objets analysés par Schweitzer, datant de l'âge du bronze tardif, ont montré la chalcocite, la djurleite ($\text{Cu}_{1.93-1.97}\text{S}$) et la chalcopryrite (CuFeS_2) [8]. La présence de composés sulfurés du cuivre (I) a été aussi mise en évidence dans le cas d'un bronze immergé dans une solution aqueuse saturée en H_2S impliquant la formation des ions hydrosulfure (HS^-) et sulfures (S^{2-}) en solution, cas rencontrés localement dans les sols anoxiques ou les sédiments marins [9].

Ce bref survol bibliographique révèle d'une part qu'il existe plusieurs sulfures de cuivre. Ils constituent une famille de plus d'une dizaine de composés minéraux auxquels s'ajoutent les sulfures mixtes du cuivre avec les autres éléments de l'alliage ou avec le fer présent dans l'environnement (tableau 2). Les composés susceptibles de se former sont donc nombreux et les mécanismes concomitants sont multiples et complexes. D'autre part la nature des sulfures de cuivre ne semble pas liée à l'âge de l'objet ni à la durée d'abandon.

L'étude bibliographique détaillée fait l'objet d'un rapport rédigé dans le cadre de ce projet. Il résulte de ce travail de collectage que les objets du dépôt de La Motte ne s'apparentent à aucun cas répertorié. Il nous a donc été impossible de nous appuyer sur la littérature pour expliquer les faciès de corrosion observés sur ces objets. Et l'origine uniquement bactérienne des composés cuivre/soufre, en l'occurrence de l'épaisse couche de covellite, reste encore à prouver.

II-Morphologie des couches de corrosion et identification des phases sulfurées

Le corpus étudié pour ce projet regroupe sept objets représentatifs des états d'altération observés (tableau 3). Les échantillons ont été étudiés d'abord sous loupe binoculaire afin d'observer la morphologie des couches de corrosion et de sélectionner les zones intéressantes pour la micro-analyse. Ils ont ensuite été analysés au Microscope Électronique à Balayage (MEB), couplé à la Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS), en micro-spectroscopie Raman et par Diffraction des Rayons X (DRX). La micro-spectroscopie de fluorescence X (XRF) a été utilisée en complément afin de confirmer la stœchiométrie de certaines phases minérales.

Échantillons	n ° inventaire	Description
Applique conique à bélière	29	Dimensions : D=35 mm H=25 mm Poids : 14,5 g Quelques fragments détachés
Fragment d'anneau de section circulaire	64	Dimensions : L=19 mm D section=6,5mm Poids : 1,7g
Bouton à griffes, isolat de la parure 190	b1/190	Diamètre : 9x11 mm Poids : 0,6 g
Bouton à griffes	258	S'est disloqué pendant le stockage.
Bouton à griffes	313	Diamètre : 9mm Poids : 0,3g
Ecarteur ou espaceur	325	Dimensions: L= 45 mm ; D= 8mm Poids: 7,5g Élément tubulaire constitué d'un fil enroulé en spirale
Sistre	11	Dimensions : L= 139 mm l=104mm épaisseur=30 mm Poids : 105,7 g Très dégradé par la reprise de corrosion après sa restauration. La surface se détache du substrat métallique.

Tableau 3 : Corpus et caractéristiques des objets étudiés

A l'image de l'échantillon 313, dont les résultats sont détaillés ici (figure 2), les observations ont montré que les objets sont constitués d'une couche externe de covellite, dense et épaisse. Des concrétions blanches sont visibles à la surface ou dans des fissures (flèche sur la figure 2c). Les micrographies MEB des concrétions observées sur l'échantillon 29 montrent qu'elles se présentent sous forme de bâtonnets compacts mais fragiles contenant les éléments Cu, S et O avec un rapport atomique S/Cu proche de 1 (figure 3).

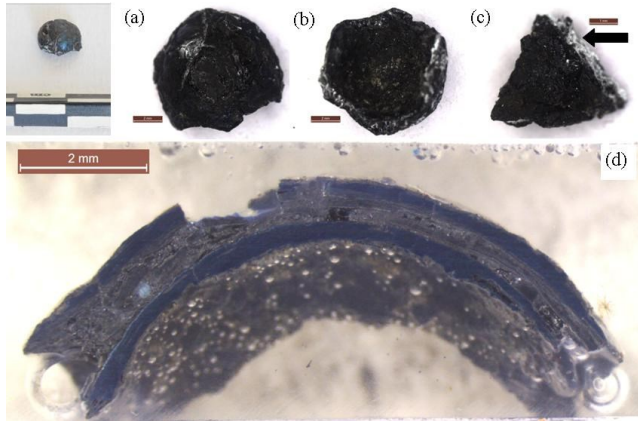


Figure 2 : Photographies de l'échantillon 313: dessus (a), dessous (b), fragment détaché avec flèche mon-

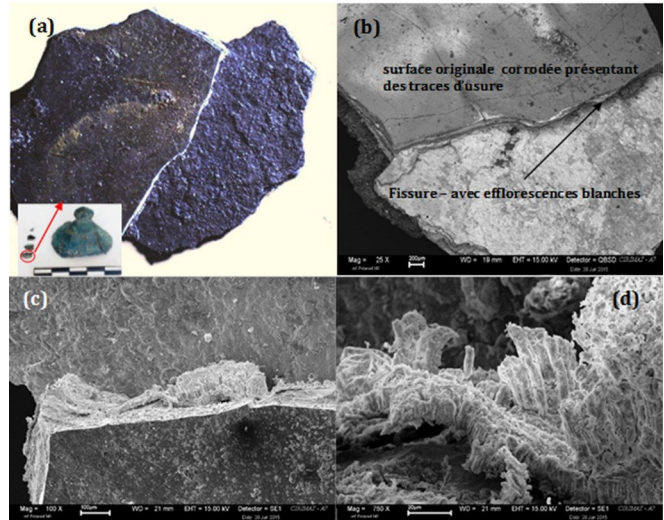


Figure 3 : Fragment de l'échantillon 29: (a) image optique d'une fissure, (b) Micrographies MEB (contraste chimique) et (c et d) détail des produits efflorescents à l'interface de la fissure (électrons secondaires)

Les figures 2d et 4 montrent une coupe transversale du bouton 313, réalisée après enrobage dans de la résine. La covellite apparaît en bleu en lumière naturelle et montre un réseau de microfissures. La partie interne est très fragilisée. Elle se compose de liserés gris extrêmement fissurés ainsi que de concrétions pulvérulentes blanches. Il n'y a plus de métal. La figure 4 regroupe les cartographies élémentaires du soufre, du cuivre, de l'étain, du fer et de l'oxygène. On note que l'élément soufre est réparti sur toute la section de l'échantillon, de même que le cuivre mais le contraste est plus faible en interne, signifiant qu'il est en proportion moins importante dans cette zone. A l'inverse, l'étain et l'oxygène sont concentrés en interne. L'étain suit les liserés gris alors que l'oxygène marque davantage les concrétions blanches.

Les analyses en micro-spectroscopie Raman ont confirmé que la phase apparaissant en bleu est la covellite. Elles ont aussi permis d'identifier les concrétions blanches, observables aussi bien en externe qu'en interne. Il s'agit de deux sulfates de cuivre, la chalcantinite ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) et la bonattite ($\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). La figure 5 regroupe les spectres Raman obtenus en différents endroits de la section de l'échantillon. Les spectres Raman des liserés gris (s2, s4 et s6 de la figure 5) ont été plus difficiles à interpréter. L'analyse en DRX a été déterminante pour identifier la phase correspondante. Le diffractogramme de la figure 6 a été obtenu après broyage de l'écaille de la figure 2c. En plus de la covellite et de la chalcantinite, il met en évidence la présence d'un sulfure mixte de cuivre et d'étain, de formule proposée Cu_2SnS_3 . Cette formule chimique correspond à la mohite. Cette phase n'a jamais été mise en évidence, à notre connaissance, sur des objets archéologiques cuivreux corrodés. Par ailleurs les spectres Raman obtenus s'avèrent parfaitement compatibles avec ceux de sulfures mixtes de cuivre et d'étain comme la mohite (Cu_2SnS_3) ou la kuramite (Cu_3SnS_4) [12,13], voire même avec des phases quaternaires de type stannite ($\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$). La présence de stannite est aussi probable car la chalcopyrite (CuFeS_2) a été détectée à la surface des échantillons 313 et 29. Le fer a effectivement été mis en évidence en externe comme le montre la cartographie de la figure 4 pour l'objet 313.

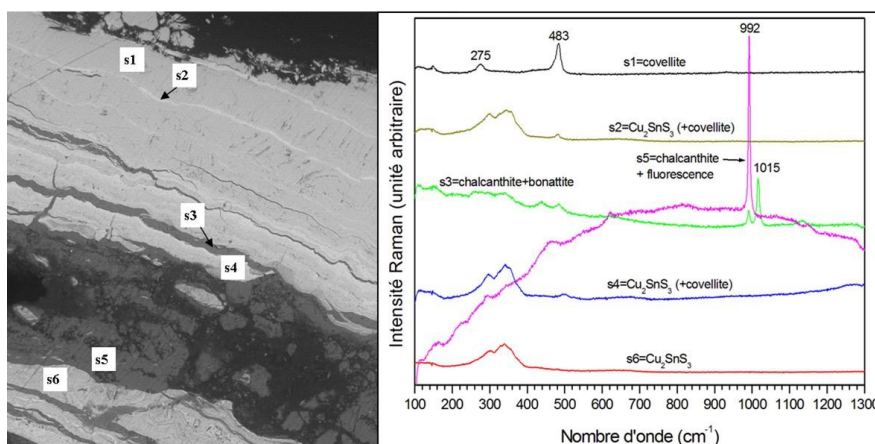


Figure 5 : Micrographie MEB (contraste chimique) de la section de l'échantillon 313 avec emplacement « s_x » des spectres Raman (dessus) [12, 13, 14]

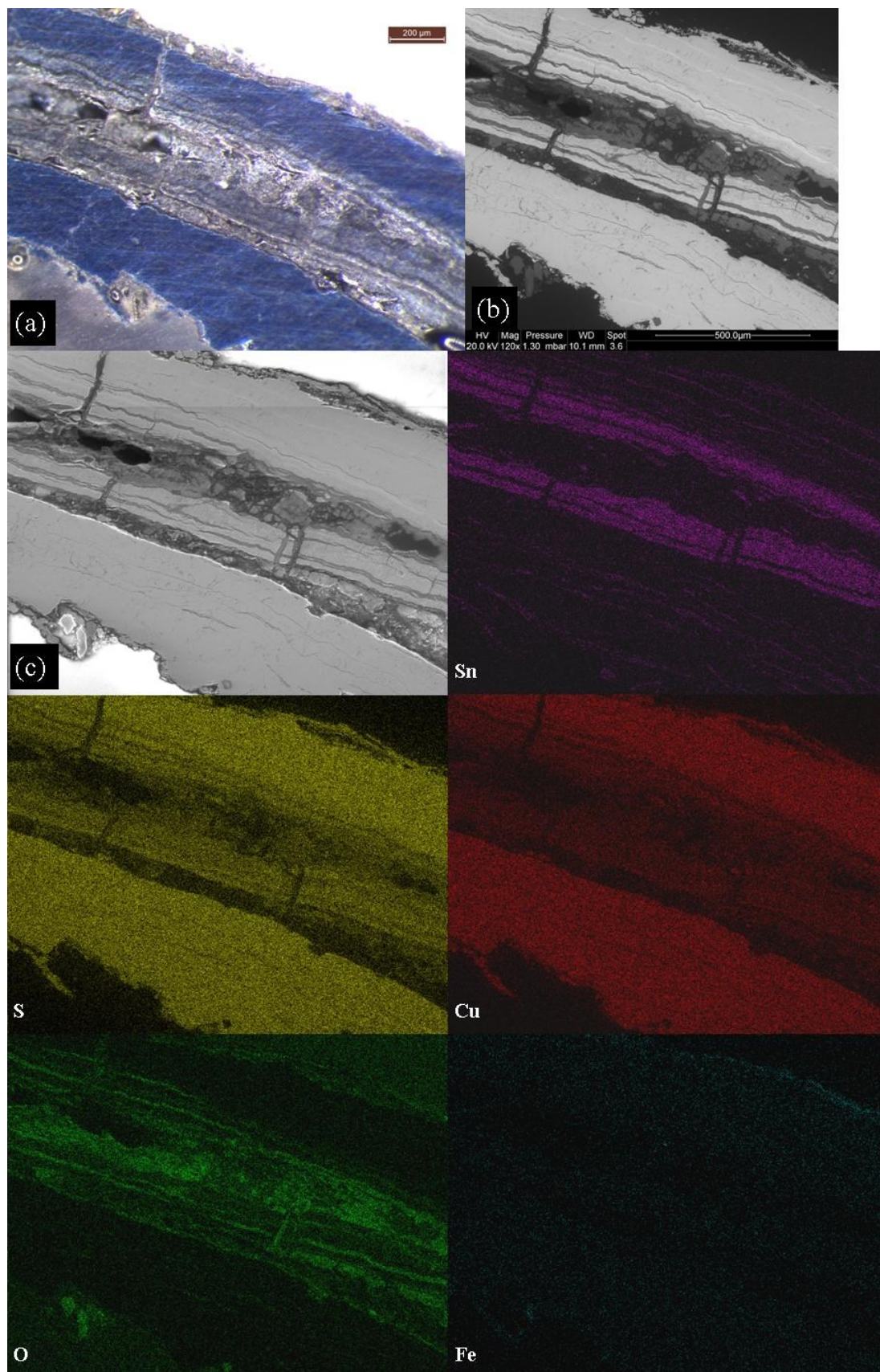


Figure 4 : Photographie en lumière naturelle (a), micrographies MEB en contraste chimique (b), contraste topographique (c) et cartographies élémentaires de l'échantillon 313 en coupe transverse

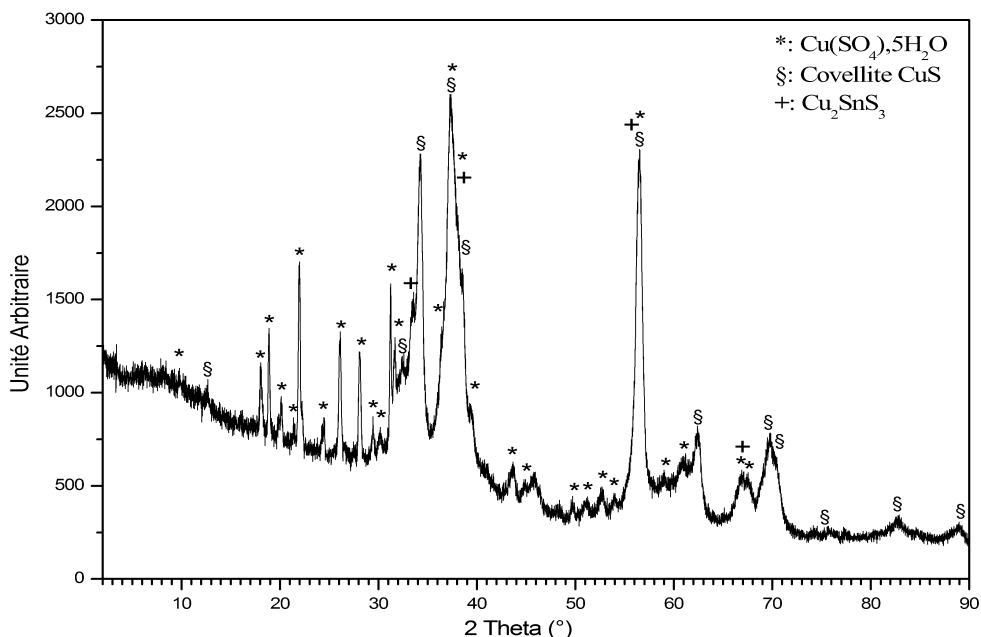


Figure 6: Diffractogramme du fragment détaché de l'échantillon 313 : $\text{Cu}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_5$ (bleu), Cu_2SnS_3 (vert) et CuS (rouge)

III- Des composés ternaires Cu-Sn-S à l'origine de la corrosion récidivante

Une étude plus approfondie a été menée pour préciser la nature des composés ternaires Cu-Sn-S. Des analyses de micro-fluorescence X (XRF) ont été réalisées pour déterminer la stœchiométrie du composé gris interne des échantillons 313 et 64 et comparées aux mesures quantitatives EDS conduites au MEB. La figure 7 montre la zone analysée de l'échantillon 313 et un spectre de micro-fluorescence X typique. La composition chimique correspond à un mélange de cuivre, de soufre et d'étain. Du fer et du plomb ont été détectés mais font partie des éléments traces. Nous les avons exclus car les teneurs n'étaient pas significatives et ne justifiaient pas leur intégration dans la stœchiométrie du composé en question. Les spectres XRF sont, pour les éléments lourds, compatibles avec les spectres MEB/EDS qui n'avaient détecté que le carbone et l'oxygène en plus comme éléments légers (provenant du traitement organique appliqué pour la conservation de l'objet). Le tableau 4 montre les rapports atomiques du cuivre et du soufre par rapport à l'étain obtenus par XRF et EDS pour les échantillons 313 et 64. On note une légère différence entre les résultats XRF et EDS. Les rapports atomiques obtenus par XRF des deux échantillons sont compatibles avec la stœchiométrie Cu_2SnS_3 , à savoir celle de la mohite. Par EDS sur l'échantillon 64, on obtient une stœchiométrie plus proche de la kuramite Cu_3SnS_4 . En fait, il est probable que l'on ait un composé de stœchiométrie intermédiaire $\text{Cu}_x\text{SnS}_{1+x}$ avec $2 < x < 3$. Par ailleurs l'observation en coupe transverse de l'échantillon 313 suppose que ce composé est fortement lié aux sulfates de cuivre, voire même en est à l'origine car il est très réactif au contact de l'air. Notons que le phénomène observé ne semble pas s'accompagner de la formation de composés à base d'étain et d'oxygène (SnO_2) qui n'ont pas été détectés.

Échantillon 64	XRF	EDS
% _{at} Cu/% _{at} Sn	2,4 ± 0,2	2,8 ± 0,3
% _{at} S/% _{at} Sn	3,1 ± 0,2	3,8 ± 0,3
Échantillon 313		
% _{at} Cu/% _{at} Sn	2,4 ± 0,2	-
% _{at} S/% _{at} Sn	3,1 ± 0,2	-

Tableau 4 : Rapports atomiques du cuivre et du soufre par rapport à l'étain obtenus par micro-XRF et EDS pour les échantillons 313 et 64

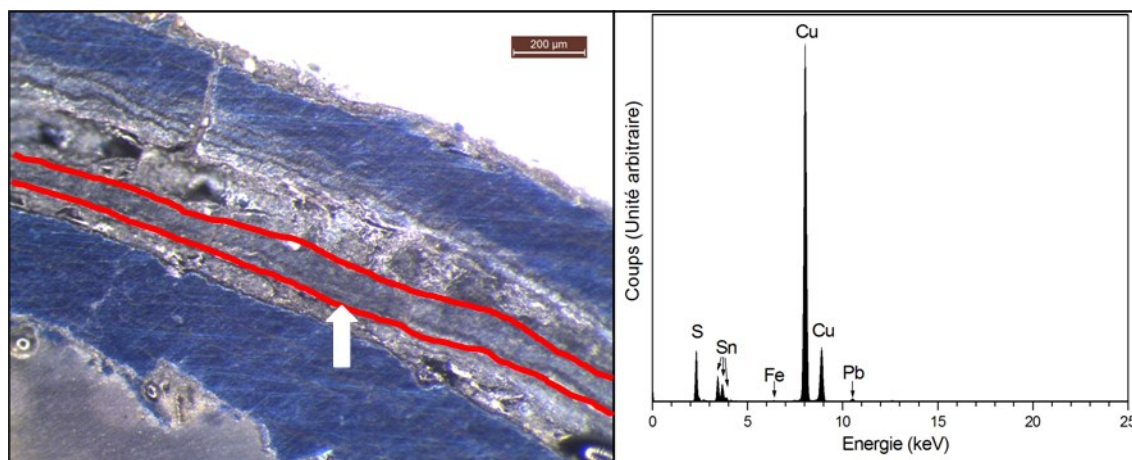
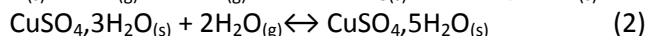
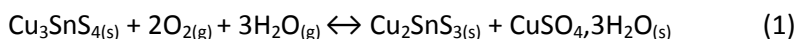


Figure 7 : Photographie de la section de l'échantillon 313: l'intérieur du liseré délimité en rouge correspond à la zone analysée en XRF, exemple de spectre XRF associé.

Ainsi la kuramite et la mohite ne diffèrent d'un point de vue stœchiométrique que d'un atome de Cu et de S. On pourrait alors envisager un mécanisme réactionnel comprenant des réactions impliquant une réduction du dioxygène de l'air, une oxydation du sulfure et la formation de sulfates :



Les analyses EDS suggèrent aussi que des composés intermédiaires plus ou moins stables comme la dolérophanite ($\text{Cu}_2(\text{SO}_4)\text{O}$) ou des composés de type Cu-Sn-O-S sont susceptibles d'intervenir dans le processus.

La covellite recouvrant les objets ne s'avère donc pas assez protectrice, tout comme le traitement organique qui a été appliqué. Les produits de corrosion formés en contexte archéologique semblent sensibles à des effets de tensions mécaniques, impliquant des microfissures. Dès lors que l'air (oxygène + humidité) passe au travers des composés de surface, le composé Cu-Sn-S réagit en se transformant en sulfates de cuivre. La réaction (1) exprime une transformation kuramite/mohite mais celle-ci peut n'être qu'une étape d'un processus plus global de désulfuration. Par ailleurs un équilibre thermodynamique (réaction (2)) a été démontré entre les deux sulfates de cuivre [14]. La prédominance de l'un ou de l'autre dépend des conditions ambiantes de température et d'humidité. Si le phénomène a lieu dans des microfissures, celles-ci tendent à s'écarter lors de la croissance des cristaux de sulfates de cuivre, conduisant sous l'effet de contraintes mécaniques à des éclatements de matière s'amorçant en interne. Enfin, il semble que la présence d'eau soit plus « néfaste » que l'oxygène. Une étude thermodynamique récente démontre que la mohite et la kuramite peuvent être stables à température et pression ambiantes à condition d'être en milieu anhydre [15]. La covellite en revanche, formée durant l'enfouissement, semble relativement stable chimiquement en conditions aérées. Les résultats analytiques n'ont laissé entrevoir aucune évolution post-fouille de cette phase.

Conclusion

Sept échantillons prélevés d'objets du dépôt de la Motte, mis au jour en 2004 dans le fleuve Hérault et exposés au Musée de l'Éphèbe d'Agde ont été analysés. Les objets d'origine ont montré une surprenante forme de corrosion récidivante. Celle-ci se traduit par une destruction de l'objet avec desquamation des surfaces, qui jusque-là avaient préservé la forme et la plupart des détails de surface. Cette reprise de corrosion très active s'observe un certain temps après l'exposition des objets à l'air. Des études antérieures avaient mis en évidence la présence massive de composés sulfurés, notamment la covellite (CuS). Des efflorescences blanches avaient été également constatées une fois les objets exposés à l'air. Ces concrétions étaient pressenties comme résultant de l'évolution post-fouille de produits de corrosion du substrat cuivreux, formés durant l'enfouissement. La présente étude confirme cette hypothèse. Les objets, pour la plupart, ne contiennent plus de métal et montrent une stratigraphie générale avec (i) une partie interne composée de sulfures mixte cuivre/étain de type kuramite (Cu_3SnS_4) et/ou mohite (Cu_2SnS_3) (ii) une partie externe essentiellement composée d'une couche épaisse de covellite (CuS).

Ces composés ternaires Cu-Sn-S sont particulièrement réactifs à l'atmosphère et jouent un rôle majeur dans le phénomène observé. A l'air et en présence d'eau, ils se transforment en sulfates de cuivre hydratés, à savoir la bonattite ($\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) et la chalcantite ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) qui constituent les efflorescences blanches observées dans les fissures. Ceci est à rattacher à un réseau de microfissures au sein de la couche externe de covellite qui permet à l'atmosphère de réagir avec les composés internes Cu-Sn-S. Ainsi lorsque la formation de ces efflorescences a lieu localement au niveau interne de l'objet altéré, d'importantes contraintes mécaniques sont générées engendrant des desquamations. L'eau semble jouer un rôle majeur dans ce processus de transformation de phases. Des conditions de conservation anhydres ou faiblement humides pourraient être envisagées pour préserver les objets.

Remerciements : Les auteurs remercient le Service des Musées de France et les villes d'Agde et de Vienne, financeurs de ce projet. Juans Creus, professeur au LaSIE est aussi chaleureusement remercié pour la réalisation des expérimentations XRF.

Références bibliographiques

- [1] S. Verger, A. Dumont, P. Moyat, B. Mille, Le dépôt de bronzes du site fluvial de La Motte à Agde (Hérault), *Jahrbuch des Römisch-germanischen Zentralmuseums* **54** (2007) 85-168.
- [2] P. Chantriaux, Etude de la corrosion des objets de bronze du dépôt de La Motte (Agde – Fleuve Hérault) pour le musée de l'Ephèbe du Cap d'Agde, *Rapport CREAM de Vienne* (2011) 27 pages.
- [3] B. Mille, Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France, *Compte-rendu d'Etude C2RMF/Z3402*, (2005) 9 pages.
- [4] P. De Viviès P., J.B. Memet, Étude des mécanismes de corrosion des objets du « dépôt de la Motte – Hérault (34) », *Rapport n° R159* (2011) 28 pages.
- [5] J.M. Bastidas, A. Lopez-Delgado, F.A. Lopez, Characterization of artificially patinated layers on artistic bronze exposed to laboratory SO_2 contamination *Journal of Materials Science* **32** (1997) 129–133.
- [6] G. Eggert, U. Sobottka-Braun, Black spots on bronzes and elemental sulphur, ICOM. Committee for conservation Triennial meeting (12th), Lyon, 29 August - 3 September 1999: preprints. *Proceedings of Metal 1999* **2** (1999) 823-827
- [7] G. Eggert, Plastiline: Another Unsuspected Danger in Display Causing Black Spots on Bronzes, *Beiträge* **2** (2006) 112-116.
- [8] F. Schweitzer, Bronze objects from lake sites: From patina to 'biography', Ancient and Historic Metals Conservation and Scientific Research, Ed. Scott D.A., Podany J., Considine B.B. (1991) 33-50.
- [9] M. Chan, A. Capek, D.A. Brill, S.J. Garrett, Characterization of the patina formed on a low tin bronze exposed to aqueous hydrogen sulfide, *Surface and Interface Analysis* **46** (2014) 433-441.
- [10] D.A. Scott, Copper and bronze in art. Corrosion, Colorants, Conservation, Ed. Getty Publications (2002) 515p.
- [11] <http://www.handbookofmineralogy.org> & <http://webmineral.com>
- [12] Y.X. Guo, W.J. Cheng, J.C. Jiang, J.H. Chu, The effect of substrate temperature, Cu/Sn ratio and post-annealing on the phase-change and properties of Cu_2SnS_3 film deposited by ultrasonic spray pyrolysis, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **27** (2016) 4636-4646.
- [13] H. Guan, H. Shen, C. Gao, X. He, Structural and optical properties of Cu_2SnS_3 and Cu_3SnS_4 thin films by successive ionic layer adsorption and reaction, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **24** (2013) 1490-1494.
- [14] I.M. Chou, R.R. Seal II, B.S. Hemingway, Determination of the melanterite-rosenite and chalcantite-bonattite equilibria by humidity measurements at 0.1MPa, *USGS Staff-Published research* (2002) paper 329.
- [15] A. Giaccherini, G. Montegrossi, F. Di Benedetto, Stability of naturally relevant ternary phases in the Cu-Sn-S system in contact with an aqueous solution, *Minerals* **6** (2016) doi:10.3390/min6030079.

LE LABCOM LETRIP (LABORATOIRE D'ÉTUDE DES TRAITEMENTS ET REVÊTEMENTS INNOVANTS POUR LE PATRIMOINE) : ASSOCIATION D'UN LABORATOIRE PUBLIC DE RECHERCHE ET D'UNE ENTREPRISE PRIVÉE DE CONSERVATION RESTAURATION

Delphine Neff

LAPA – IRAMAT, NIMBE, CEA/CNRS, Université Paris Saclay, UMR3685, Gif/Yvette

 delphine.neff@cea.fr

Philippe de Viviès—A-CORROS Expertises, Arles

Marine Bayle- A-CORROS Expertises, Arles

Philippe Dillmann- LAPA – IRAMAT, NIMBE, CEA/CNRS, Université Paris Saclay, UMR3685, Gif/Yvette

Jean-Bernard Memet - A-CORROS Expertises, Arles

Résumé

Le laboratoire commun LETRIP (Laboratoire d'Étude des Traitements et Revêtements Innovants pour le Patrimoine) formé par le partenariat entre A-Corros expertise et le NIMBE/LAPA (UMR CEA/CNRS/Université Paris Saclay) a été soutenu par l'agence nationale de la recherche dans le cadre de l'appel Labcom. Il s'inscrit dans le cadre de la recherche en conservation du patrimoine métallique. La protection et la conservation des objets du patrimoine culturel (archéologiques, musée, monuments, statuaire, ...) est un enjeu sociétal majeur. Ceux-ci subissent des altérations dues aux interactions avec l'environnement. C'est tout particulièrement le cas des métaux (fer - acier, cuivres - bronzes, plomb, etc) qui se corrodent. Cette altération peut avoir lieu dès leur abandon mais également lors de leur exposition au public. La mise en place de traitements efficaces de restauration et de protection est alors cruciale. Or, ceux-ci ne peuvent être de simples transpositions de solutions utilisées dans l'industrie des traitements anticorrosion. En effet, il existe pour le patrimoine des exigences spécifiques de préservation de l'aspect des objets lors du traitement et de réversibilité des revêtements appliqués. De plus ces systèmes de long terme ont des spécificités physico-chimiques (hétérogénéité, réactivité,...). Ainsi, tant les traitements de restauration que les revêtements de protection, doivent faire l'objet de recherches adaptées mettant en jeu des techniques de caractérisation multi-échelle et des tests représentatifs des conditions d'utilisation.

La société A-CORROS est spécialisée dans la mise en œuvre et le développement de ces traitements. Elle a mis au point un prototype de déchloruration unique en Europe, étape essentielle de traitement des métaux archéologiques, par voie subcritique. Une fois opérationnel, ce protocole réduira de plusieurs ordres de grandeur les temps de traitements, avec des conséquences économiques majeures pour la restauration des objets archéologiques métalliques. Avant de passer à une phase d'exploitation commerciale, ce nouveau procédé nécessite cependant des recherches approfondies sur l'évolution de la structure et de la texture des produits de corrosion au cours du traitement afin d'en assurer la reproductibilité et la fiabilité.

Par ailleurs, A-CORROS, comme l'ensemble des acteurs du patrimoine, utilise un certain nombre de revêtements de protection qu'elle met en œuvre sur les objets de grandes dimensions exposés, notamment en plein air. Ces traitements, actuellement basés sur l'utilisation de cires microcristallines ou d'inhibiteurs de corrosion sont d'une efficacité limitée dans le temps. Ainsi, une action de R&D afin de comprendre les mécanismes d'action de ces composés et d'optimiser leur fonction de neutralisation des zones réactives au sein des produits de corrosion poreux tout en répondant aux critères du patrimoine serait cruciale en ce domaine.

Le Laboratoire Archéomatériaux et Prévision de l'Altération du NIMBE développe depuis quinze ans des recherches fondamentales sur la corrosion à long terme des métaux. Ses recherches portent entre autres sur les objets archéologiques et les traitements à mettre en œuvre. Elles sont basées sur des techniques de caractérisation fine du nano au micromètre (Raman, μ XRD, FESEM, TEM, XAS, STXM sous synchrotron) et sur la remise en corrosion de systèmes anciens en milieu marqué isotopique dans des montages expérimentaux originaux, afin de cerner les processus mis en jeu. Le NIMBE maîtrise également les procédés de synthèse de revêtements de surface et les approches nanométriques pour les matériaux.

Le Labcom LETRIP (Laboratoire d'Étude des Traitements et Revêtements Innovants pour le Patrimoine) a pour but d'associer les prototypes expérimentaux et les compétences d'A-CORROS en conservation/restauration avec celles en recherche fondamentale du LAPA afin de produire de la R&D sur les deux axes évoqués plus haut. Leur complémentarité déjà éprouvée autour d'un projet de thèse permettra d'optimiser le traitement subcritique d'objets archéologiques métalliques dans le cadre de prestations adaptées à leurs spécificités. L'association d'une structure de recherche publique avec une entreprise privée dans un partenariat soutenu par l'agence nationale de la recherche permet de mettre en commun les problématiques de la recherche en conservation en développant des stratégies de court et moyen terme afin de produire des résultats innovants pour ce domaine d'activité.


Cet accroissement d'activité permettra alors d'aborder des recherches à plus longue échéance (subcritique sur autres métaux et nouveaux traitements de protection).

MÉTAUX DÉCORÉS

DÉVELOPPEMENT DE STRATÉGIES DE PROTECTION D'OBJETS MÉTALLIQUES PEINTS : CAS DES COLLECTIONS SCIENTIFIQUES ET TECHNIQUES

Solenn Reguer

Ligne DiffAbs, Division Expériences, Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, 91190 Saint Aubin

 solenn.reguer@synchrotron-soleil.fr

Jacqueline Riddle - Ligne DiffAbs, Division Expériences, Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, 91190 Saint Aubin

Anne Genachte-Le Bail, Marie-Anne Loeper-Attia, Sigrid Mirabaud, Marie Fays, Marie Grima, Julia Jouet - INP, Département des restaurateurs, 124 rue Henri Barbusse 93300 Aubervilliers

Remi Catillon, Anne-Laure Carré - Musée des arts et métiers, CNAM, 60 rue Réaumur 75003 Paris

Mandana Saheb - Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA), UMR CNRS 7583 Université Paris-Est Créteil et Université Paris Diderot, 61 Avenue du Général de Gaulle 94010 Créteil

Ludovic Bellot-Gurlet - "De la Molécule aux Nano-objets : Réactivité, Interactions et Spectroscopies" MONARIS (UMR 8233) Université Pierre et Marie Curie (Paris 6), 4 Place Jussieu 75252 Paris

Anne-Marie Geffroy - 109 rue du Chemin Vert 75011 Paris

Emmanuel Rocca - Institut Jean Lamour (IJL), UMR 7198, Université de Lorraine-CNRS, Parc de Saurupt, CS 50840, 54 011 Nancy

François Mirambet - C2RMF 14 quai F. Mitterrand 75001 Paris

Contexte / Objectif du projet de recherche

Sur une très grande partie des éléments métalliques du patrimoine, il est nécessaire de conserver la patine, les couches de peinture, voire même les produits de corrosion car ils peuvent contenir des éléments susceptibles de révéler des informations sur la technique et/ou l'histoire de l'objet : traces, inscriptions, décors, surface originelle.

Dans cette optique, le présent projet de recherche vise à développer des produits de protection efficaces et non toxiques pour des objets métalliques du patrimoine culturel, peints et corrodés avec des couches de corrosion d'épaisseur très variable (de quelques micromètres à quelques millimètres). L'équipe pluridisciplinaire réunie autour de cette problématique met en synergie les travaux menés au sein d'institutions patrimoniales et des laboratoires de recherche pour répondre de manière scientifique à une problématique de conservation appliquée.

Études préalables

Le projet européen PROMET [1], le projet POINT [2] et le projet national PNRCC CARBOTAN (2011-2013) ont déjà permis de fédérer plusieurs équipes issues de laboratoires de recherche, de laboratoires de restauration-conservation et des industriels pour développer une nouvelle famille d'inhibiteurs de corrosion à partir de diverses formulations à bases d'acides carboxyliques, dérivés d'acides gras extraits des huiles végétales, pour la protection de nombreux substrats métalliques comme le fer, le cuivre, le zinc, le magnésium et le plomb [3-5]. Des formulations ont pu être spécifiquement mises au point pour les éléments métalliques du patrimoine. Ces inhibiteurs organiques ont un mode d'action ayant pour effet de bloquer les phénomènes de diffusion et la réactivité de certaines phases en formant un film tridimensionnel par précipitation. Les performances anti corrosion du décanoate de sodium $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COO}^- \text{Na}^+$ sur le fer ont pu être démontrées à l'aide de mesures électrochimiques, au moyen de tests de vieillissement en enceinte climatique et en conditions environnementales non contrôlées dans des réserves de musées [6]. La combinaison de plusieurs techniques analytiques a mis en évidence la précipitation, à la surface du métal, d'une couche passive de carboxylate de fer de faible épaisseur ($< 1 \mu\text{m}$). La structure cristallographique du carboxylate de fer formé a été déterminée. Il est constitué par des agrégats de type Fe_3O dans l'entité chimique $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ [6-8]. Enfin, des formulations aqueuses récentes de carboxylates à longues chaînes carbonées, contenant jusqu'à 18 atomes de carbone, montrent, sur du fer sain, une efficacité anticorrosion surprenante en raison de la très faible solubilité des savons de fer formés et de leur importante hydrophobicité. L'efficacité de ce type de traitement ayant été démontrée sur les métaux sains et corrodés, le présent projet propose de s'intéresser aux objets composites que sont les éléments métalliques peints, comme c'est le cas de certains objets patrimoniaux (e.g. enseignes).

Programme scientifique

Choix du corpus et constat d'état

Ce projet de recherche s'intéresse aux objets métalliques conservés dans des institutions muséales et possédant différents états de surface représentatifs, allant de fines couches de produits de corrosion à des surfaces moyennement altérées.

Une première partie du projet porte sur un corpus d'objets issus des collections scientifiques et techniques présents dans les réserves du Musée des arts et métiers.

La première étape du projet est de réaliser des constats d'états sur les objets sélectionnés. L'approche doit être adaptée aux questions relatives aux altérations des métaux peints. C'est pourquoi cette étape cruciale de diagnostic se fait en concertation avec tous les acteurs du projet, particulièrement l'atelier Arts du Feu-Métal de l'Inp.

Il s'agit ensuite de déterminer l'origine de la dégradation, à savoir si elle est liée à une dégradation propre à la peinture, tel un manque de cohérence ou de stabilité du revêtement peint, ou si la corrosion du métal sous-jacent est responsable de la dégradation du revêtement. Pour ce faire, une approche macroscopique décrivant l'objet et les altérations visibles, argumentée de photographies, est complétée par des analyses du revêtement ainsi que des couches de produits de corrosion.

L'objectif applicatif du projet est de développer un produit et un protocole de traitement, dont la composition et l'application auront été validées par des professionnels de la restauration.

Caractérisation de la couche de protection et de son efficacité

La complexité de certains objets, avec la dégradation des couches picturales par soulèvement du fait de la corrosion sous-jacente du support, nécessite une restauration en deux temps : stabilisation du support métallique et consolidation des couches picturales. Il s'agit alors d'évaluer l'impact du produit stabilisateur du métal sur les couches picturales (couleurs, stabilité).

La seconde partie du projet se concentre donc sur des tests en laboratoire sur des coupons métalliques peints. Différentes conditions et modes d'applications des produits stabilisateurs (pinceau, immersion, tampon) sont étudiés. Ce travail permet également de vérifier que les principes déontologiques de la conservation-restauration (intervention minimale avant l'application des systèmes de protection, assurance de leur innocuité et de leur non toxicité) soient parfaitement respectés.

D'une part, la stabilité des couches de protection et des couches picturales est évaluée lors d'expositions en enceinte lumineuse. D'autre part, l'efficacité des performances anticorrosion des traitements est évaluée par des techniques de vieillissement accéléré (mesures électrochimiques lors d'immersion en eau corrosive, enceinte climatique) en simulant au mieux les conditions climatiques cycliques de la corrosion atmosphérique. Par ailleurs, un vieillissement naturel sur des sites d'expositions préalablement sélectionnés permettra de tester les traitements sur une longue durée. Un suivi régulier (prise de vue) des performances du système de protection sera effectué tout au long des tests de vieillissement ainsi qu'un contrôle des fluctuations des paramètres environnementaux (lumière, température et humidité relative).

La caractérisation fine des peintures et produits de protection formés par l'interaction entre la solution et les phases constitutives des couches de corrosion et leur devenir sur les objets lors du vieillissement est réalisée à différentes échelles en combinant plusieurs techniques analytiques. La morphologie des couches est observée par microscopie optique et électronique (MEB-FEG). La caractérisation chimique et structurale des produits transformés ou nouvellement formés en surface est réalisée par Diffraction des Rayons X (DRX), diffusion aux petits angles (SAXS) et spectroscopie d'absorption des rayons X (XANES et EXAFS), ainsi que par des techniques de spectroscopie vibrationnelle (Raman, InfraRouge). La caractérisation de la partie organique des échantillons réels et modèles est effectuée par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse, afin de déterminer si l'ajout de carboxylates joue un rôle dans la dégradation du liant des peintures.

Détermination du mécanisme de protection par suivi cinétique

Le mécanisme de formation de la couche protectrice sur des couches corrodées lors du traitement par ces solutions innovantes se doit d'être parfaitement étudié. Pour ce faire, plusieurs expériences qui permettront de reproduire *in situ* et sous contrôle le processus de protection sont envisagées.

D'une part, des expériences *in situ* en cellule électrochimique sur du fer et sur des produits de corrosion purs, dont le protocole a été validé lors de précédentes études [8, 9], sera mis en œuvre.

D'autre part, la méthode d'analyse *in situ* récemment développée pour suivre différents mécanismes (i) de déchloration dans une cellule chimique contenant un prélèvement de métal archéologique corrodé [10] et (ii) de dégradation du métal dans les liants hydrauliques des monuments historiques [11] pourra être adaptée au traitement présent.

Les produits protecteurs formés lors de ces traitements sont susceptibles de présenter une structure amorphe ou peu cristallisée. C'est pourquoi, combiner différentes techniques d'analyses telles que DRX, XANES et EXAFS permettra de caractériser finement le composé formé (taille des composés, structure, environnement chimique). Le suivi des transformations *in situ* au cours de ces expérimentations est rendu possible grâce à des acquisitions rapides, obtenues par le couplage du haut flux d'une source synchrotron et des performances temporelles des optiques (monochromateur quick-exafs) et des détecteurs récemment développés (tels les détecteurs issus de la technologie des pixels hybrides).

Conclusion

Pour les différents axes, des techniques d'analyses de pointe permettent de répondre à une problématique de conservation/restauration appliquée, donnant tout son sens au consortium interdisciplinaire réuni autour de ce projet.


Références bibliographiques

- [1] V. Argyropoulos, *et al.*, The PROMET consortium, Metals and Museums in the Mediterranean: Protecting, Preserving and Interpreting, Ed by Vasilike Argyropoulos (2008)
- [2] G. Rapp, C. Degriigny, F. Mirambet, S. Ramseyer, A. Tarchini, The application of non-toxic corrosion inhibitors for the temporary protection of iron and copper alloy in uncontrolled environments, *Proceedings of of the ICOM-CC Metal WG interim meeting, International Conference on Metals Conservation, Clemson University, Charleston (USA), METAL2010*, (2010) 138-143
- [3] G. Bertrand, E. Rocca, C. Savall, C. Rapin, J.-C. Labrune, P. Steinmetz, In-situ electrochemical atomic force microscopy studies of aqueous corrosion and inhibition of copper, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **489** (2000) 38-45
- [4] E. Rocca, C. Rapin, F. Mirambet, Inhibition treatment of the corrosion of lead artefacts in atmospheric conditions and by acetic acid vapour: use of sodium decanoate, *Corrosion Science* **46** (2003) 653-665
- [5] E. Rocca, C. Caillet A. Mesbah M. Francois, J. Steinmetz, Intercalation in Zinc-Layered Hydroxide: Zinc Hydroxyheptanoate Used as Protective Material on Zinc, *Chemistry of Materials* **18** (2006) 6186-6193
- [6] S. Hollner, *Thèse de doctorat*, Université Henri Poincaré – Nancy I (2009)
- [7] S. Hollner, F. Mirambet, E. Rocca, S. Reguer, Evaluation of new non-toxic corrosion inhibitors for conservation of iron artefacts, *Corrosion Engineering Science and Technology* **45** (2010) 362-366
- [8] F. Mirambet, S. Reguer, E. Rocca, S. Hollner, D. Testemale, A complementary set of electrochemical and X-ray synchrotron techniques to determine the passivation mechanism of iron treated in a new corrosion inhibitor solution specifically developed for the preservation of metallic artefacts, *Applied Physics A* **99** (2010) 341-349
- [9] J. Monnier, S. Réguer, E. Foy, D. Testemale, F. Mirambet, M. Saheb, P. Dillmann, I. Guillot, XAS and XRD in situ characterisation of reduction and reoxidation processes of iron corrosion products involved in atmospheric corrosion, *Corrosion Science* **78** (2014) 293-303
- [10] F. Kergourlay, *Thèse de doctorat*, Université Paris Est (2012)
- [11] S. Grousset, F. Kergourlay, D. Neff, E. Foy, J.-L. Gallias, S. Reguer, P. Dillmann, A. Noumowé, In situ monitoring of corrosion processes by coupled micro-XRF/micro-XRD mapping to understand the degradation mechanisms of reinforcing bars in hydraulic binders from historic monuments, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **30** (2015) 721-729

EXEMPLE D'INTERVENTION SUR UN OBJET MÉTALLIQUE DÉCORÉ

Françoise Mielcarek

LC2R - 19, rue Frédéric Mireur, 83300 Draguignan

 fra.mielcarek@gmail.com

Résumé

Le Laboratoire de Conservation, Restauration et Recherche (LC2R) intervient depuis plusieurs années sur des collections métalliques provenant de musées corses et notamment celle du musée départemental d'archéologie d'Aléria, dont le conservateur en chef, Jean-Claude Ottaviani, a sollicité le LC2R pour initier la restauration du mobilier métallique provenant des fouilles de la nécropole préromaine d'Aléria opérées dans les années 1964 par Jean Dehasse et son équipe.

Parmi les objets traités, la restauration d'une paire de jambière en alliage cuivreux a permis de révéler la présence d'un remarquable décor incisé ($< 1 \mu\text{m}$) représentant une gigantomachie. En concertation avec le conservateur, différentes analyses (radiographies, scan, analyses par micro-spectroscopie de fluorescence X) furent proposées par le LC2R dans le cadre d'une démarche scientifique afin d'enrichir les données archéologiques.


En raison de l'extrême finesse du décor, du fait qu'il soit endommagé par la corrosion, des essais de numérisation furent réalisés. Cependant, la surface lisse des jambières, la finesse du décor incisé, les limites techniques actuelles du matériel employé pour la numérisation ont engendré de nombreux problèmes techniques, ce qui nous a amené à contacter d'autres professionnels afin de combiner différentes technologies (micro-tomographie, scan laser, etc.) pour permettre d'améliorer la lisibilité du décor et favoriser l'étude de ces remarquables scènes mythologiques.

Ce travail de recherche, toujours en cours, est le fruit d'une équipe interdisciplinaire de professionnels (conservateurs, conservateurs-restaurateurs, ingénieurs, photographes, etc.). L'apport des nouvelles technologies aux techniques classiques de restauration offre de nouvelles perspectives tant sur le plan technique que sur le plan de la recherche et permettent de développer de nouvelles approches. Elles vont devenir incontournables et faciliteront la diffusion des données, des échanges tant entre professionnels du patrimoine qu'au niveau du grand public.

UNE ÉTUDE D'OBJETS D'ART ISLAMIQUE À BASE FER : PREMIERS RÉSULTATS

Loretta Rossetti

Laboratoire Arc'Antique - GPLA, 26 rue de la Haute Forêt, 44300 Nantes

 Loretta.ROSSETTI@loire-atlantique.fr

Mahault Koczor - Laboratoire Arc'Antique - GPLA, 26 rue de la Haute Forêt, 44300 Nantes

Charlène Pelé-Meziani - Laboratoire Arc'Antique - GPLA, 26 rue de la Haute Forêt, 44300 Nantes

Stéphane Lemoine - Laboratoire Arc'Antique - GPLA, 26 rue de la Haute Forêt, 44300 Nantes

Résumé

En septembre 2015, le musée des beaux-arts de Rennes a contacté le laboratoire Arc'Antique de Nantes pour une expertise sur des objets d'Art Islamique à base fer, en vue d'une exposition temporaire. La variété des aspects repérés sur les surfaces du métal de base ainsi que sur les nombreuses décorations, a incité à la prudence les restaurateurs qui ont proposé de ne pas intervenir dans l'immédiat, mais de démarrer plutôt une étude pour une meilleure compréhension des œuvres (Figure 1). Cette proposition a été favorablement accueillie par le conservateur en charge des objets et a trouvé écoute et soutien de la part des collègues chercheurs.



Figure 1 : exemple d'objets présents dans le corpus sélectionné pour l'étude (Musée des Beaux-Arts de Rennes)

En effet, ces objets comportent des incrustations métalliques qui présentent diverses colorations (noires, grises et jaunes) ; les décors en argent par exemple, peuvent apparaître d'aspect métallique ou être recouverts d'une couche noire (Figure 2). Quant au métal de base (fer), il apparaît parfois à nu, parfois recouvert de produits allant de l'orangé au noir. Que nous parlions du fer (métal de base) ou des métaux utilisés pour les décors, l'existence des différentes patines est attestée dans la bibliographie comme pouvant être naturelle ou artificielle. La question est donc légitime : quel était l'aspect original de ces œuvres ?



Figure 2 : Détail du casque (Musée des Beaux-Arts de Rennes) montrant la coexistence de lignes de décors noirs et grises

Dans un premier temps, un questionnaire a été diffusé afin d'interroger d'autres restaurateurs susceptibles d'avoir rencontré ce type de problématique. Les réponses ont confirmé le peu d'informations disponibles sur ce sujet et conforté notre choix d'étudier plus en profondeur ces pièces.

Les œuvres d'art islamique en base fer n'ont fait l'objet que de peu d'études comparées à celles en base cuivre. Le travail de recherche vise donc à dresser un état des connaissances sur la fabrication et la décoration des objets et des armes d'art islamique en base fer. Pour cela, d'autres conservateurs, ayant en charges des collections semblables (Louvre, Musée Dobrée à Nantes, Musée de Sharyjan aux Emirats Arabes) ont été consultés. Une aide précieuse nous a été aussi fournie par le directeur du programme de développement de l'artisanat au centre de recherche international sur les arts et l'artisanat traditionnels à Istanbul, qui a permis de répondre tant à certaines de nos interrogations qu'à appréhender l'artisanat actuel du fer.

La problématique sous-jacente à cette étude concerne les techniques analytiques qui permettraient de distinguer les produits de corrosion naturels de ceux obtenus artificiellement. Pour cela, chercheurs et universitaires nous ont aiguillé sur les publications et les précédentes études et nous ont suggéré des pistes de recherche (Université d'Oxford, C2RMF, CEA Saclay).

Plus de 130 prélèvements ont été réalisés sur un lot d'objets sélectionnés afin de réaliser des analyses élémentaires par microscopie électronique à balayage, couplée à un spectromètre à énergie dispersive (MEB-EDS), par diffraction des rayons X (DRX) et moléculaires par spectroscopie infra-rouge et Raman.

Les logigrammes des figures 3 et 4 illustrent la réflexion autour de ces questionnements et synthétisent une méthodologie pour tenter de répondre à une partie des questions concernant les colorations sur le fer et les incrustations.

Sur la base fer, l'observation de la qualité de la coloration peut apporter des indices quant à son intention. Une coloration localisée sur certaines parties de l'objet pourrait être due aux conditions de conservation ou aux nettoyages. Si un doute survenait, des analyses seraient alors conseillées.

Pour une coloration homogène sur le fer, une analyse élémentaire réalisée sur un prélèvement au MEB-EDS permettra de faire un premier tri entre des compositions organiques et des oxydes de fer. Dans le cas d'une forte présence d'oxygène et de fer, la DRX est une méthode qui permettrait de distinguer les différents types d'oxydes de fer. Néanmoins, aucune réponse sur l'origine de la présence de ces oxydes de fer ne peut être apportée à ce stade. En effet, les recherches sur les conditions de formations n'ont pas encore été exploitées par manque de temps. Si les analyses MEB-EDS révèlent une coloration composée principalement de carbone et d'oxygène, le matériau est probablement de nature organique. Une analyse en spectroscopie infra-rouge (IR) peut alors être envisagée. Les pics observés en IR indiquent les types de liaisons analysés et la comparaison des spectres obtenus à des spectres de références peuvent appuyer l'identification de l'échantillon. Cependant, la base de références du laboratoire Arc'Antique reste incomplète et tous les composés ne peuvent pas être identifiés précisément.

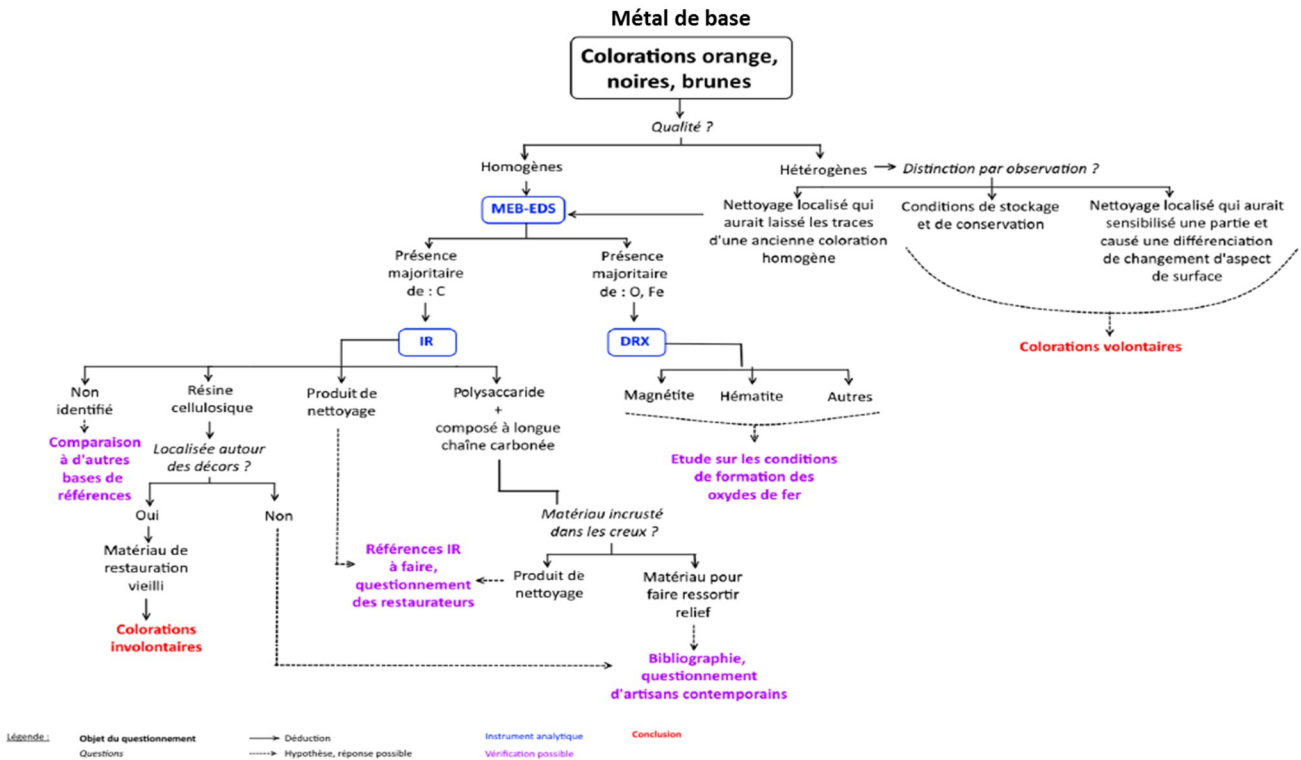


Figure 3 : logigramme schématisant la réflexion autour des colorations dites orangées, noires et brunes

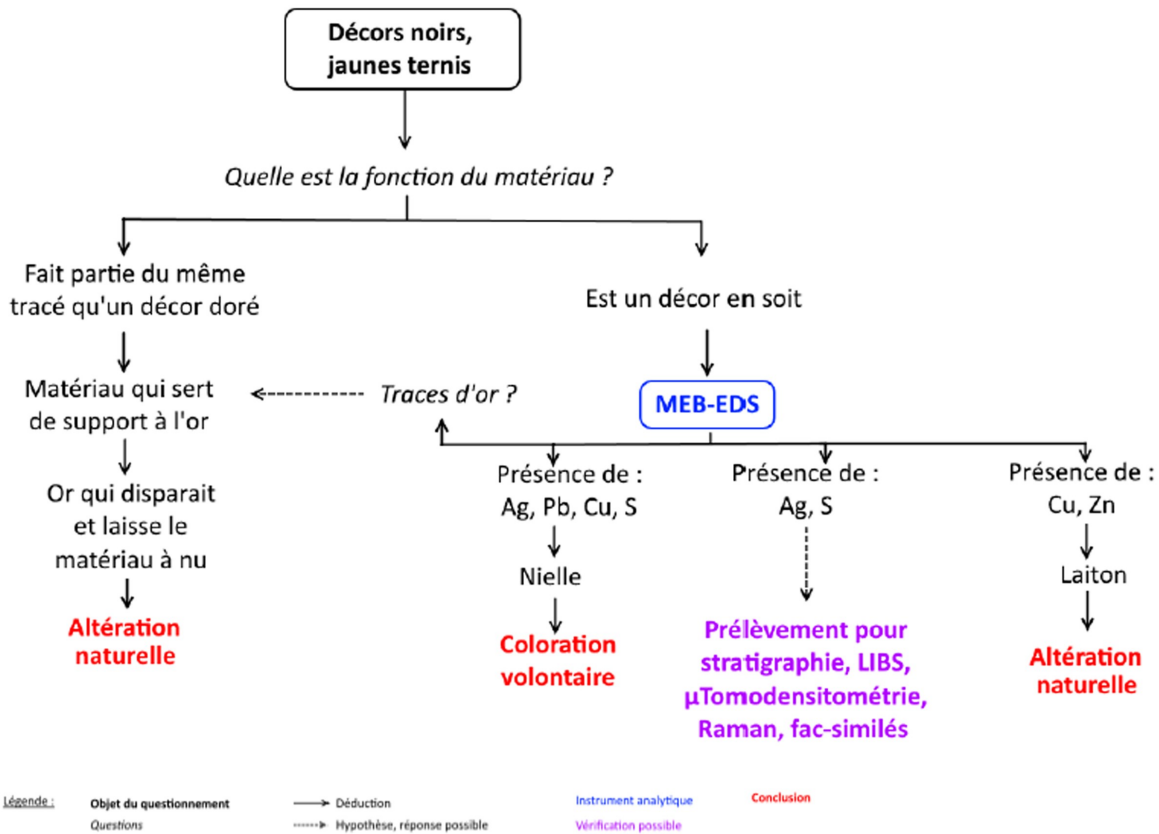


Figure 4 : logigramme schématisant la réflexion autour des décors et incrustations

Il faudrait poursuivre le référencement de matériaux tels que ceux utilisés par les restaurateurs et les artisans pour discriminer des produits liés à une restauration ou appliqués initialement à l'objet. Ce référencement passerait par un enrichissement de la base de données, mais aussi par un questionnement auprès de ces acteurs sur les matériaux qu'ils sont susceptibles d'utiliser.

Pour les décors, plusieurs cas se sont présentés dans notre étude. Une première question sur la fonction du matériau de décor peut aider à discriminer une corrosion volontaire d'un décor coloré volontairement par altération. Certaines traces d'or ont pu être observées sur de l'argent ou du laiton. Il est supposé que dans ce cas, ces traces soient les vestiges d'un placage doré altéré qui aurait laissé le matériau sous-jacent à nu et donc soumis à l'atmosphère corrosive. Dans ce cas, l'altération de ce matériau aurait entraîné une coloration (sulfuration pour l'argent, ternissement pour le laiton) qui n'aurait pas lieu d'être. Si aucune trace d'or n'est visible à l'œil nu sur le tracé de décors noircis ou jaunes ternis, des analyses en MEB-EDS après prélèvements peuvent être réalisées. L'hypothèse de trouver de possible traces d'or peut laisser penser à un matériau qui aurait servi de sous-couche à de l'or. Cette possibilité reste à confirmer par l'analyse d'autres échantillons et d'autres objets.

Par rapport au nielle, les indices bibliographiques ont pu être confirmés par les analyses en MEB-EDS. La présence d'argent, de soufre et de plomb et/ou de cuivre tend à confirmer l'utilisation de ce matériau comme décor. L'aspect noir ou bleuté est donc bien souhaité et la question d'intention de la coloration est ici résolue.

Cependant, aucune réponse certaine n'a pu être apportée lorsque les analyses mettent en évidence la présence d'argent et de soufre seuls. Là encore, rien ne discrimine au vu de nos résultats une sulfuration volontaire ou involontaire de l'argent. Plusieurs solutions peuvent être proposées et se basent principalement sur la différence supposée d'épaisseur d'un sulfure d'argent provoqué et d'un sulfure involontaire. Également, il a été évoqué qu'un sulfure d'argent volontaire pourrait présenter un profil homogène car le soufre aurait été appliqué de façon homogène. On suppose qu'une altération naturelle causerait un profil de sulfure d'argent plus aléatoire. Dans le cas des objets de musées, des prélèvements plus importants pourraient être réalisés pour étudier la stratigraphie du décor, mais pour éviter une trop grande intrusion, d'autres méthodes sont à explorer.

Ainsi, la nécessité d'une réflexion multidisciplinaire sur l'étude des objets d'Art de l'Islam a été rendue possible par la collaboration de nombreux spécialistes ; c'est ce qui sera mis en avant dans cette présentation, bien que toutes les réponses n'aient pas encore été apportées à ce jour.

Remerciements

Nous remercions pour leur aide les conservateurs François Coulon, Camille Broucke, Chrystelle Quebriac et Gwenaëlle Fel-langer, respectivement conservateurs aux musées des Beaux-Arts de Rennes, au musée Dobrée de Nantes et au département des Arts de l'Islam du musée du Louvre.

Jean-Gabriel Aubert, d'Arc'Antique, pour les radiographies.

Pierre-Emmanuel Petit, Philippe Deniard, Jean-Yves Mevellec et Nicolas Stephant de l'Institut des Matériaux de Nantes pour l'accompagnement dans les analyses de spectroscopie IR, DRX et MEB-EDS.


L'équipe du laboratoire CELIA de Bordeaux qui nous a permis d'explorer les possibilités du LIBS.

Les nombreux collègues français et étrangers avec qui nous avons entamé des échanges fructueux.

ÉTUDE POUR LA RESTAURATION DE TABLEAUX PEINTS SUR ALUMINIUM DE NICOLAS UNTERSTELLER

Annick Texier

LRMH, CRC, Unité CNRS 3224, 29 Rue de Paris, 77420 Champs-sur-Marne

 annick.texier@culture.gouv.fr

Carol Dusfour -

Marie-Agnès Sonrier -

Résumé

L'église Sainte Barbe, à Crusnes en Meurthe-et-Moselle, a été bâtie en 1937-39 comme lieu de culte des mineurs de la cité minière. C'est un ensemble unique de par sa conception. En effet, l'église Sainte Barbe est le prototype d'un projet de grande envergure de constructions préfabriquées. Elle a été classée Monument Historique en 1990.

A l'intérieur, 31 plaques d'aluminium, peintes par le peintre Nicolas Untersteller, de 106 cm de haut sur 116 cm ou 250 cm de long, étaient fixées à plus de 4,33 m du sol et situées sous les verrières dégradées depuis de nombreuses années. Ces peintures représentent des saints locaux et des saints étrangers ainsi que le cycle de la vie de Sainte Barbe.

Les couleurs sont peu nombreuses ; le fond est basé sur le bleu (bleu outremer) et le blanc (blanc de lithopone), ce qui permet un bon contraste avec les couleurs vives des personnages (rouges et jaunes de cadmium, verts ou jaunes de chrome). Les scènes sont amples et laissent peu de place aux éléments de décor sur les fonds. Malgré l'usure et les altérations, le style reste vigoureux et énergique. Le liant semble être constitué d'huile, probablement de lin, cuite avec de la litharge (présence de plomb). La couche picturale est très chaotique, mêlant intimement les pigments et les oxydes d'aluminium, créant ainsi un affadissement généralisé de la couleur par un apport important de grains blancs. Très localement, des zones non corrodées, où les coups de pinceau sont visibles, montrent la texture originale de la peinture, accompagnée de son vieillissement. Cependant, ces zones restent également très fragiles au frottement, avec une altération du liant qui se traduit par une forte pulvérulence.

Les phénomènes distincts de corrosion du support en aluminium et de dégradation de la couche picturale semblent entrer en jeu dans les altérations examinées sur ces panneaux qui ont été exposées de nombreuses années dans l'atmosphère polluée et humide de l'église.

La compatibilité entre le métal et la peinture n'est pas parfaitement établie, et peut être à l'origine d'altérations importantes. La restauration s'avérant très complexe, elle s'est orientée vers un compromis entre la conservation du support et celle de la peinture. Cependant, elle doit être basée sur la compatibilité des produits utilisés et le respect d'intégrité de l'œuvre.

Pour le traitement des 31 panneaux, il fallait privilégier un mode opératoire simple et rapide en rapport avec le nombre de tableaux à traiter. Une recherche pluridisciplinaire, pour la sauvegarde ces tableaux, associant une restauratrice peinture et le LRMH, a été financée par la DRAC Grand Est (site de METZ).

La réflexion a été menée afin de répondre au double objectif de consolider et de protéger tant la face que le revers des panneaux puisqu'après restauration, les tableaux retrouveront leur place dans l'édifice qui lui-même est restauré mais dont l'atmosphère n'est pas contrôlée.

Il était nécessaire de prendre en compte toutes les étapes de la démarche, de mettre en évidence les altérations de la couche picturale, et la qualité des adhésifs choisis pour la consolidation.

Après la réalisation complexe de plaques tests représentatives du sujet de par le choix du métal support, des peintures (pigment et liant), des adhésifs (concentration, mode d'application), des essais de vieillissement suivis de diverses techniques d'évaluation ont permis d'établir un protocole de restauration (choix de traitement et mode opératoire) et de le valider sur un des panneaux de Crusnes. Aujourd'hui, l'ensemble des panneaux a été restauré.




Figure 1 : Plaque n°8 : procession de la vierge noire à Czestochowa - Cliché LRMH.

Visualisation des dégradations de la baie de vitrail au-dessus du panneau, des écoulements d'eau et de la corrosion des tôles de fer constituant l'édifice

ALTÉRATIONS PAR DES COMPOSÉS ORGANIQUES VOLATILS DES VAISSELLES DE BIDRIWARE AU MUSÉE ISLAMIQUE DE SHARJAH, ÉMIRATS ARABES UNIS

Charlotte Rerolle

Conservation restauration d'objets archéologiques et historiques, 89 avenue Grammont, 37000 Tours

 charlotte_rerolle@yahoo.fr

Hazelle Page - ACR Collection Manager - Sharjah Museums Department, P.O. Box 39939 Sharjah - UAE

Résumé

La collection du musée de la civilisation Islamique de Sharjah (Émirats arabes Unis) a été constituée par la famille du Sheikh Al Qassimi, Émir de Sharjah. Le premier musée islamique a ouvert ses portes en 1996 dans une maison traditionnelle faite de blocs de corail. Puis la muséographie a été repensée lors du transfert de la collection en 2008 dans un bâtiment moderne de l'ancien souk de l'or. Lors de cette rénovation, la plupart des objets ont été traités : nettoyage, stabilisation si nécessaire et pose d'une protection adéquate. Les matériaux organiques ont été passés préventivement en anoxie et un soclage des objets a été fait par des professionnels. En 2012, lors de la visite annuelle du contrôle de l'état des collections, il a été constaté qu'un type d'objets spécifiques, les bidriwares présentaient d'importantes reprises de corrosion blanche poudreuse. Les bidriwares apparaissent en Inde aux XIV-XVème siècles mais cette production se développe surtout aux XVIII-XIXème siècles. Ce type d'objets est encore fabriqué aujourd'hui dans la région d'Hyderabad. Les bidriware de Sharjah datent essentiellement du XIXème siècle. Ce sont des objets en alliage cuivre/zinc sur lesquels une patine chimique a été apposée pour obtenir une surface noire mate. Des incrustations d'argent blanches et brillantes mettent en valeur un décor recherché.


La corrosion observée sur ces objets se développe à l'interface des incrustations, sur les bords et les pieds, il s'agit d'une poudre blanche légèrement adhérente. Après analyses, cette altération a été identifiée à des formates. De nombreux polluants à très hautes concentrations ont aussi été repérés dans les vitrines. On suppose que ces produits de corrosion se sont formés suite à la réaction avec les composés organiques volatiles dégagés par les supports muséographiques en MDF des vitrines. Au moment du redéploiement des collections dans le nouveau bâtiment, la muséographie a été développée par une entreprise étrangère spécialisée chargée de la conception et de l'interprétation des collections de musée. A l'époque, on pensait que les vernis acryliques (marque Dacrylate®) permettaient de stopper l'émission de composés organiques volatiles du MDF. Tous les supports muséographiques avaient alors été reçus ce traitement. Rapidement après l'ouverture du musée, des dépôts blancs ont été observés sur les vitres à l'intérieur des vitrines. Malgré un nettoyage régulier des surfaces touchées, le dépôt blanc se reformait au bout de trois mois environ. L'analyse de ces dépôts a montré qu'il s'agissait de carbonate de plomb. Le plomb provient outre des objets, de la peinture au plomb utilisée sur les boutons de fixation des modules d'étagères des vitrines.

Après de nombreux tests, le protocole de traitement établi consiste en un nettoyage mécanique des produits de corrosion sous loupe binoculaire et la pose d'un vernis de protection. La muséographie des 80 vitrines a été entièrement repensée et est en cours de renouvellement.

DES MONNAIES CORRODÉES ENSEMBLE - COMMENT LES RENDRE LISIBLES ?

Sabine Brechbühl Trijasse

Service Archéologique du canton de Berne, Brünnenstr. 66, Postfach 5233, CH-3001 Bern, Suisse

 sabine.brechbuehl@erz.be.ch

Résumé

Les fouilles de 2014 d'un cimetière médiéval à Schüpfen en Suisse ont révélé parmi 342 inhumations une tombe plus récente et hors du commun puisqu'elle contenait le squelette d'un homme enterré sur le ventre. Sur le dos du défunt se trouvaient un couteau ainsi qu'une bourse contenant plus de quarante monnaies.

Les monnaies se présentent aujourd'hui en quatre mottes verdâtres et dures. À peine est-il possible de distinguer quelques disques des monnaies individuelles. En effet il s'agit avant tout de bractéates en argent allié, agglomérés par de volumineux produits de corrosion du cuivre. En raison de cette inhumation particulière et de l'incertitude stratigraphique sur le site, il devient déterminant de pouvoir lire et dater les monnaies présentes. Mais comment faire ?

Au service archéologique du canton de Berne SAB, chaque année entre 50 et 200 monnaies entrent dans la collection grâce à la soixantaine de fouilles qui a lieu par an. Une procédure standard leur confère un traitement minimal au laboratoire de conservation-restauration du service, le but étant d'obtenir une détermination concise de chaque pièce par le numismate. Souvent les bractéates font exception à la règle et demandent un traitement plus coûteux en raison de leur fragilité et de la dureté des produits de corrosion qui dissimulent leur frappe. Ils sont traités généralement chimiquement avec l'EDTA et l'acide formique pour ramollir la couche de corrosion, qui est ensuite dégagée mécaniquement. Bien que le traitement fonctionne, les monnaies s'en trouvent fragilisées, et des cassures surviennent occasionnellement.

Se présentent donc avec les mottes de Schüpfen des artefacts déjà compliqués à traiter qui plus est complètement inaccessibles et enfermés dans des concrétions. La tentative de séparer les monnaies par des traitements de restauration semblait alors risquée et gourmande en temps de travail. Pour cette raison le service a opté pour la tomographie aux rayons x. Les progrès réalisés avec cette technique laissent présumer qu'il serait peut-être possible de rendre les monnaies lisibles virtuellement, sur l'écran d'ordinateur.

L'examen a eu lieu à l'EMPA à Dübendorf en Suisse. Le tomographe μ DETECT a permis de produire des images 3D des monnaies avec une très haute résolution de 18,2 μ m. Il était alors possible d'examiner et dater les monnaies. A titre d'exemple une monnaie a été imprimée en 3D, pour ainsi repasser du virtuel au concret, et fermer la boucle des possibilités aujourd'hui disponibles.



Figure 1 : L'une des quatre « mottes » de monnaies corrodées ensemble



Figure 2 : L'examen des monnaies par tomographie aux rayons x à l'EMPA Dübendorf

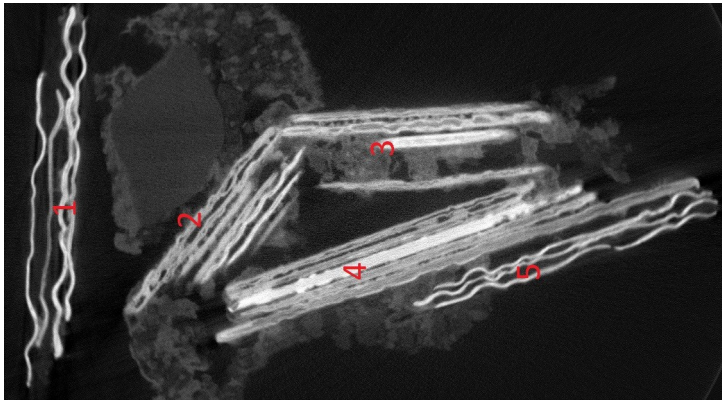


Figure 3 : La coupe virtuelle à travers la motte permet d'obtenir une vue d'ensemble

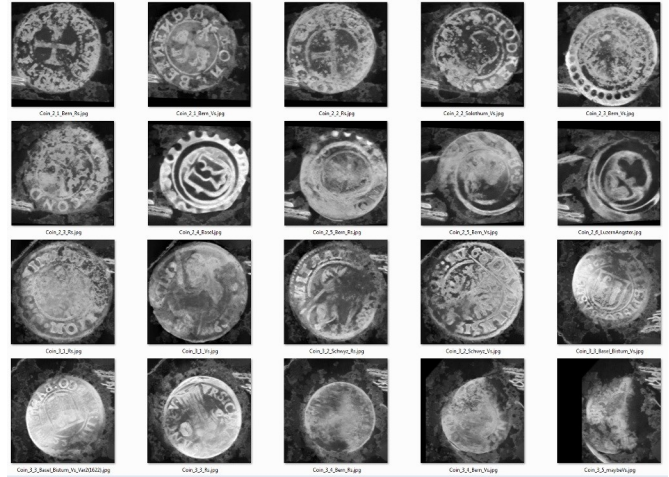


Figure 4 : Images 2D extraites des données CT, visualisant à chaque fois le recto et verso d'une monnaie, sans superposition de la frappe



Figure 5 : Images 3D, rendu avec une lumière virtuelle. Le software gratuit « slicer » permet d'obtenir ce résultat facilement




Figure 6 : Images du CT en voxel transformées en topographie de surface, qui permettront l'impression en 3D par la suite

AFTER OLYMPIA : QUAND ROUILLE ET COUCHE PICTURALE SE MÉLANGENT...

Philippe De Vivies

A-CORROS, 17 Route de Séverin, 13200 Arles

 devivies@a-corros.fr

Résumé

Suite à un voyage en Grèce, Anthony Caro, artiste anglais, réalise une œuvre monumentale inspirée du fronton de Zeus à Olympie.

D'une longueur de 24 m pour un poids de 18 tonnes, cette œuvre réalisée en éléments d'acier et de fonte, déformés, pliés, soudés et boulonnés entre eux, présentait une surface de type « rouillée » recouverte d'un vernis altéré. Initialement réalisée pour être exposée en intérieur, elle se retrouve pourtant exposée en extérieur suite à son achat en 1985, à La Défense à Paris.

Rapidement, la géométrie de l'œuvre, un plateau sur lequel sont soudés des éléments verticaux, va favoriser la rétention d'eau dans certaines zones et conduire à des corrosions importantes. En 1991, un vernis pour exposition en extérieur est appliqué puis, en 2007, une campagne de restauration est conduite sous la responsabilité de l'atelier de l'artiste pour une exposition au sein du Musée Rodin, et une nouvelle couche de vernis est appliquée sur l'ensemble de la surface.

L'œuvre est transportée en 2015 au sein du laboratoire de restauration A-CORROS à Arles pour sa restauration. Un constat d'état détaillé de l'œuvre est réalisé et des échanges avec l'atelier de l'artiste permettent de définir un protocole de restauration sensiblement différent des propositions réalisées.

Les tests préparatoires ont mis en évidence la présence d'une couche picturale composée de pigments métalliques, de type « rouille » recouverte d'un vernis altéré blanchi. Un second vernis coloré, provenant de la campagne de restauration de 2007 se retrouve sur certaines zones.


Il est très vite mis en évidence que le vernis altéré ne peut être éliminé sans entraîner la perte de la couche picturale. Des tests sont alors réalisés afin de leur redonner une transparence permettant une remise en valeur de la couche picturale d'origine.

Un protocole est validé et la campagne de restauration lancée, qui s'appuie sur deux temps forts : une restauration de l'œuvre qui préserve la couche picturale d'origine et, une campagne d'entretien qui doit permettre la pérennisation de l'œuvre dans le temps.

EXEMPLES DE RESTAURATION DE COUCHES PICTURALES SUR SUPPORT MÉTALLIQUE

Julie Sutter

16 rue de Riquewihr, 68 180 HORBOURG-WIHR

 julie.sutter@live.fr

Résumé


La restauration des couches picturales sur support métallique pose de nombreuses questions, liées aux conséquences sur les polychromies des traitements appropriés aux surfaces métalliques, mais également aux interactions possibles avec le métal des traitements menés sur les couches colorées. Dans le cas des alliages ferreux notamment, instables par nature, la préservation de la couche picturale conditionne en grande partie la conservation du support et inversement.

L'exemple de restauration présenté dans cette session montrera les compromis trouvés par rapport à ces œuvres composites, afin de favoriser un certain équilibre de l'ensemble des matériaux. J'évoquerai les choix de restauration sur un ensemble exceptionnel de 12 grands panneaux en tôles peintes datant de la fin du XIXe siècle, provenant du chœur de l'Église de Niedermorschwihr en Alsace. Cette présentation permettra également de souligner les interrogations qui demeurent lors des traitements et d'évoquer certaines problématiques qui mériteraient d'être approfondies.

PROBLÉMATIQUES DE RÉINTÉGRATION COLORÉE SUR DES OBJETS DESIGN EN MÉTAL PEINT : CAS D'UN OBJET DE DESIGN CONTEMPORAIN PRÉSENTANT UNE PEINTURE MATE ET UNIE SUR ALLIAGE FERREUX TUBULAIRE ET PLAT

Ryma Hatahet

5 Ave du Gal Leclerc, 75014 Paris

 ryma.hatahet@gmail.com

Résumé

Les objets de design portent en eux une ligne issue du dessin, une forme issue de la fonction. Les fluidités conceptuelles et visuelles forment un tout qui remet en question les pratiques de la retouche colorée communément admises lorsqu'il s'agit de pièces de musées, notamment son caractère discernable à l'œil nu. Cette position est évidemment discutable, cependant la demande est réelle et les techniques existantes se trouvent difficiles à mettre en œuvre et peu compatibles au regard de la finition et du rendu des surfaces, éléments majeurs qui définissent tout ou une partie de certains objets du design moderne et contemporain.

Sans rentrer dans la définition du statut d'un objet de design dans une collection publique ou privée, ni s'attarder sur ce que cela engendre dans la démarche de restauration (sujet à part entière) il est aisé de se rendre compte que la tâche à réaliser en matière de retouche sera juchée de difficultés.

À la multitude de finitions peintes et des substrats métalliques existants s'ajoute l'aspect tridimensionnel multiforme. Les paramètres à prendre en compte sont donc très nombreux : solubilité, brillance, couleur, variabilité de la teinte, porosité, rendu de surface, couleurs et éclats du substrat métallique sous-jacent, etc.

Toutefois plusieurs points nous ont particulièrement interpellés. Il s'agit d'une part du caractère couvrant de la peinture malgré son extrême finesse et d'autre part de l'emplacement délicat des lacunes. De nombreux objets présentent en effet une peinture ténue et couvrante à la fois avec des lacunes particulièrement visibles comme sur les zones horizontales plates (assises de chaises) et les lignes ou formes saillantes captant la lumière (bordures à angle droit, coudes arrondis, sphères).

Par ailleurs, outre la mise en œuvre difficile de réintégration colorée dans ce contexte, l'identification de la peinture s'avère être périlleuse. Malgré des tests rigoureux de solubilité, l'identification précise n'est jamais réalisée, empêchant le restaurateur d'anticiper le comportement du matériau dans le temps et de ce fait sa compatibilité avec les ajouts employés pour la retouche.

Dans un contexte d'exécution des travaux in-situ et/ou dans un temps imparti (prestataire externe), la réalisation d'une réintégration colorée sur un objet de design pose donc de nombreuses questions. La nécessité d'effectuer des tests et des recherches est largement ressentie. Celle de partager les retours d'expérience également.

La réflexion que nous présentons est issue de nos observations émises au cours du traitement récent d'un objet de design contemporain a priori peint avec des méthodes industrielles. Le métal est tubulaire ou plat selon les parties de l'objet. La peinture est mate, très fine et de couleur gris clair.

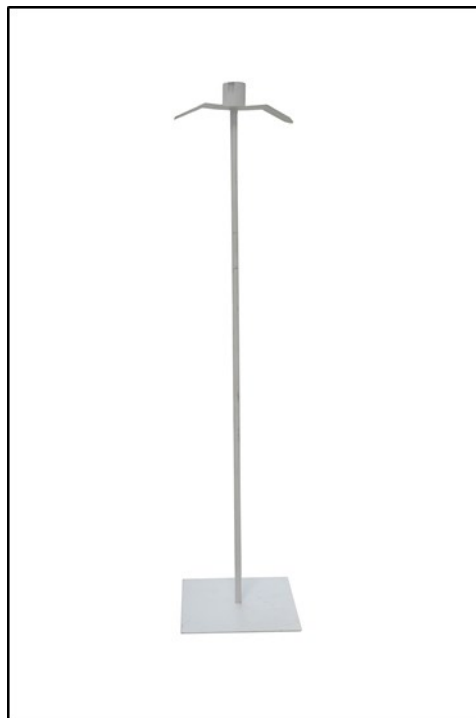



Figure 1 : RADI Designers, Mannequin

INTERVENTIONS SUR DES SCULPTURES DE NOT VITAL

Olivier Morel

60, rue des Orteaux, 75020 Paris

 olivier.morel13@wanadoo.fr

Résumé

Not Vital réalise depuis les années 70 des sculptures monumentales qui utilisent en général des matériaux tels que l'acier, les métaux précieux, le marbre. Ses œuvres se trouvent dans de nombreux musées ou dans des collections particulières. Enfin, il partage sa vie entre les États-Unis, l'Afrique, la Chine et la Suisse.

Souvent installées en extérieur, ses sculptures en acier inoxydable « Heads » sont sujettes à deux types de dégradation : une oxydation qui en modifie la couleur ou des chocs qui altèrent la patine et parfois aussi le métal. Or, Not Vital fait fabriquer ses sculptures en Chine où il est partiellement installé et s'il est facile d'exporter des productions de la Chine vers l'Europe, il est pratiquement impossible de les y renvoyer en cas de problème, l'organisation du commerce chinois ne le permettant pas.

J'ai été contacté à plusieurs reprises par l'artiste afin d'intervenir sur des sculptures dégradées et dont, en particulier, la patine était altérée. Si cette altération était due à une oxydation, l'intervention était assez classique puisqu'un polissage approprié pouvait être réalisé. A l'inverse, les rayures dues aux coups posaient d'autres problèmes liés aux conditions de fabrication et à la patine particulière réalisée sur ces œuvres. Cette patine est en effet obtenue par un traitement dit PVD (Physical Vapour Deposition). Ma présentation se concentrera sur ces dernières interventions.

Nom, prénom	Fonction	email
Balboa Alejandra	Restauratrice Indépendante	conservation_labo57@yahoo.fr
Brechbühl Sabine	Restauratrice	sabine.brechbuehl@erz.be.ch
Chiavari Cristina	Scientifique - Université de Bologne	cristina.chiavari@unibo.it
DeVivies Philippe	Restaurateur - A-Corros	devivies@a-corros.fr
Florescu Michaela	Restauratrice Indépendante	Michaela.florescu@gmail.com
Giorgi Rodorico	Scientifique - Université de Florence	giorgi@csgi.unifi.it
Hatahet Ryma	Restauratrice Indépendante	ryma.hatahet@gmail.com
Jeanneret Romain	Restaurateur - HEC ARC	romain.jeanneret@conservation-restauration.ch
Langlet-Marzloff Véronique	Restauratrice CREAM	vlangletmarzloff@mairie-vienne.fr
Meunier Salinas Laure	Restauratrice ARC Nucléart	laure.meunier-salinas@cea.fr
Michel Aline	Assistante Scientifique - HEC ARC	aline.michel@he-arc.ch
Mielcarek Françoise	Restauratrice LC2R	fra.mielcarek@gmail.com
Morel Olivier	Restaurateur Indépendant	olivier.morel13@orange.fr
Neff Delphine	Scientifique LAPA	delphine.neff@cea.fr
Reguer Solenn et al.	Scientifique - Soleil et LISA	solenn.reguer@synchrotron-soleil.fr
Remazeilles Céline	Université de la Rochelle	celine.remazeilles@univ-lr.fr
Rerolle Charlotte	Restauratrice	charlotte_rerolle@yahoo.fr
Robbiola Luc	Scientifique - Université de Toulouse	robbiola@univ-tlse2.fr
Robcis Dominique	Restaurateur - C2RMF	Dominique.robcis@culture.gouv.fr
Rossetti Loretta	Restauratrice Arc'Antique	Loretta.ROSSETTI@loire-atlantique.fr
Sutter Julie	Restauratrice	julie.sutter@live.fr
Texier Annick	Scientifique - LRMH	annick.texier@culture.gouv.fr

Albini Monica	Scientifique – HE-ARC	monica.albini@unine.ch
Aucouturier Marc	Scientifique – C2RMF	marc.aucouturier@wanadoo.fr
Bailly Martine	Restauratrice - INP	canopestudio@free.fr
Beauvoit Emmie	Etudiante – C2RMF	emmie.beauvoit@laposte.net
Bellot-Gurlet Ludovic	Scientifique – Université Pierre et Marie Curie	ludovic.bellot-gurlet@upmc.fr
Beziers Camille	Restauratrice – Paris	camillebeziers@gmail.com
Biron Marina	Restauratrice – INRAP	marina.biron@inrap.fr
Blouet-Ménard Elise	Restauratrice	eblouet@hotmail.com
Bouchard Michel	Scientifique - CARAA	abouchacra.michel@gmail.com
Brambilla Laura	Scientifique - HEC ARC	laura.brambilla@he-arc.ch
Chalvidal Clémence	Restauratrice	clemence.chalvidal@gmail.com
Crevat Stephane	Restaurateur – ARLIAGE	Stephane.crevat@wanadoo.fr
Da Silva Diana	Restauratrice	dianadasilva20@gmail.com
Devillez Armelle	Restauratrice - Allemagne	a.devillez@landesmuseen-ol.de
Didelot Catherine	Restauratrice - UTICA	uticasaintdenis@wanadoo.fr
Djema Hélène	Restauratrice – Service Départemental 95	helene.djema@valdoise.fr
Dupuis-Labbé Dominique	Conservateur – C2RMF	dominique.dupuis-labbe@culture.gouv.fr
Dussère Florence	Restauratrice – Département 95	florence.dussere@valdoise.fr
Fays Marie	Etudiante INP	marie.fays@inp.fr
Flament Julien	Doctorant – IRAMAT CEB	julien.flamen@gmail.com
Flot Alice	Restauratrice – Paris	alice.flot@live.com
Jouet Julia	Etudiante INP	julia.jouet@inp.fr
Geffroy Anne-Marie	Restauratrice	amgeffroy@yahoo.fr
Giralt Gaëlle	Restauratrice - Lyon	gaelle.gi@wanadoo.fr
Grima Marie	Etudiante INP	marie.grima@inp.fr
Hannotte Charlotte	Restauratrice – Ville de Chartres	charlotte.hannotte@agglo-ville.chartres.fr
Huyseune Hélène	Restauratrice – Atelier Hylé	helenehuyseune@yahoo.fr
Huynh Clara	Etudiante INP	clara.huynh@inp.fr

Joseph Edith	Scientifique – HE-ARC	edith.joseph@unine.ch
Labroche Sylvie	Restauratrice - Arc'Antique	Sylvie.labroche@loire-atlantique.fr
Lafitte Aude	Étudiante INP	aude.lafitte@inp.fr
Lagger Florence	Restauratrice – Service archéo de l'État de Fribourg	florence.lagger@fr.ch
Lambert Marie Pierre	Restauratrice – LAM Nancy	Lam@grand-nancy.org
Lamouche Emmanuel	Maitre de conférences - Université de Nantes	emmanuel.lamouche@hotmail.fr
Latour Jean-Baptiste	Restaurateur - CREAM	cream@mairie-vienne.fr
Lemoine Stephane	Restaurateur - Arc'Antique	arcanique.metaux@wanadoo.fr
Leroux Manuel	Restaurateur – C2RMF	manuel.leroux@culture.gouv.fr
Loeper-Attia Marie-Anne	Restauratrice - Paris	loeperattia@orange.fr
Lotz Hélène	Étudiante – CEA LAPA	helene.lotz13@gmail.com
Martin Claire	Restauratrice - DHAAP Paris	Claire.Martin2@paris.fr
Massiot Benedicte	Restauratrice métal - Musée national de la Marine	b.massiot@musee-marine.fr
Memet Jean Bernard	Scientifique – A CORROS	jbmemet@a-corros.fr
Milbled Solenne	Restauratrice - Archéologie Alsace	solenne.milbled@archeologie.alsace.fr
Monachon Mathilde	Doctorant – HE-ARC	mathilde.monachon@unine.ch
Ottenwelter Estelle	Restauratrice – Institut d'archéologie de Prague	ottenwelter@arup.cas.cz
Paillier Aurélie	Restauratrice - CCE de la Somme	apaillier@somme.fr
Païn Sylvia	Restauratrice - Service interdépartemental 78/92	s.pain@epi78-92.fr
Petitmangin Aline	Maître de conférences - Université Créteil (LISA)	Aline.Petitmangin@lisa.u-pec.fr
Plasson Nicolas	Scientifique - Université de Bordeaux Montaigne	nicolas.plasson@yahoo.fr
Pliska Patrick	Restaurateur - CREAM	cream@mairie-vienne.fr
Scholl Marie-Jeanne	Restauratrice – Service archéo de l'État de Fribourg	marie-jeanne.scholl@fr.ch
Relier Caroline	Restauratrice - UTICA	uticasaintdenis@wanadoo.fr
Rivas-Pavon Raquel	Étudiante Paris I	rakelrp_@hotmail.com
Sebbahi Sahra	Restauratrice - Musée du Bourget	Sahra.Sebbahi@museeairespace.fr
Vigneron Anaïs	Restauratrice – Archéologie Alsace	anais.vigneron@archeologie.alsace.fr
Viseux Anne-Cécile	Restauratrice - Montreuil	atelier.anne.cecile@gmail.com
Zelinsky Juliette	Restauratrice	juliette.zelinsky@yahoo.com

JOURNEE ICOM METAL FRANCE 2017

Elodie Guilminot
Grand Patrimoine de Loire Atlantique - Arc'Antique
26 rue de la Haute Forêt
44300 NANTES

Téléphone : 02 51 81 09 40
Messagerie : Elodie.GUILMINOT@Loire-atlantique.fr

Anne Genachte Le Bail
Inp - Département des Restaurateurs
124 Rue Henri Barbusse
93300 AUBERVILLIERS

Téléphone : 01 49 46 57 24
Messagerie : anne.genachte-lebail@inp.fr

Organisation

