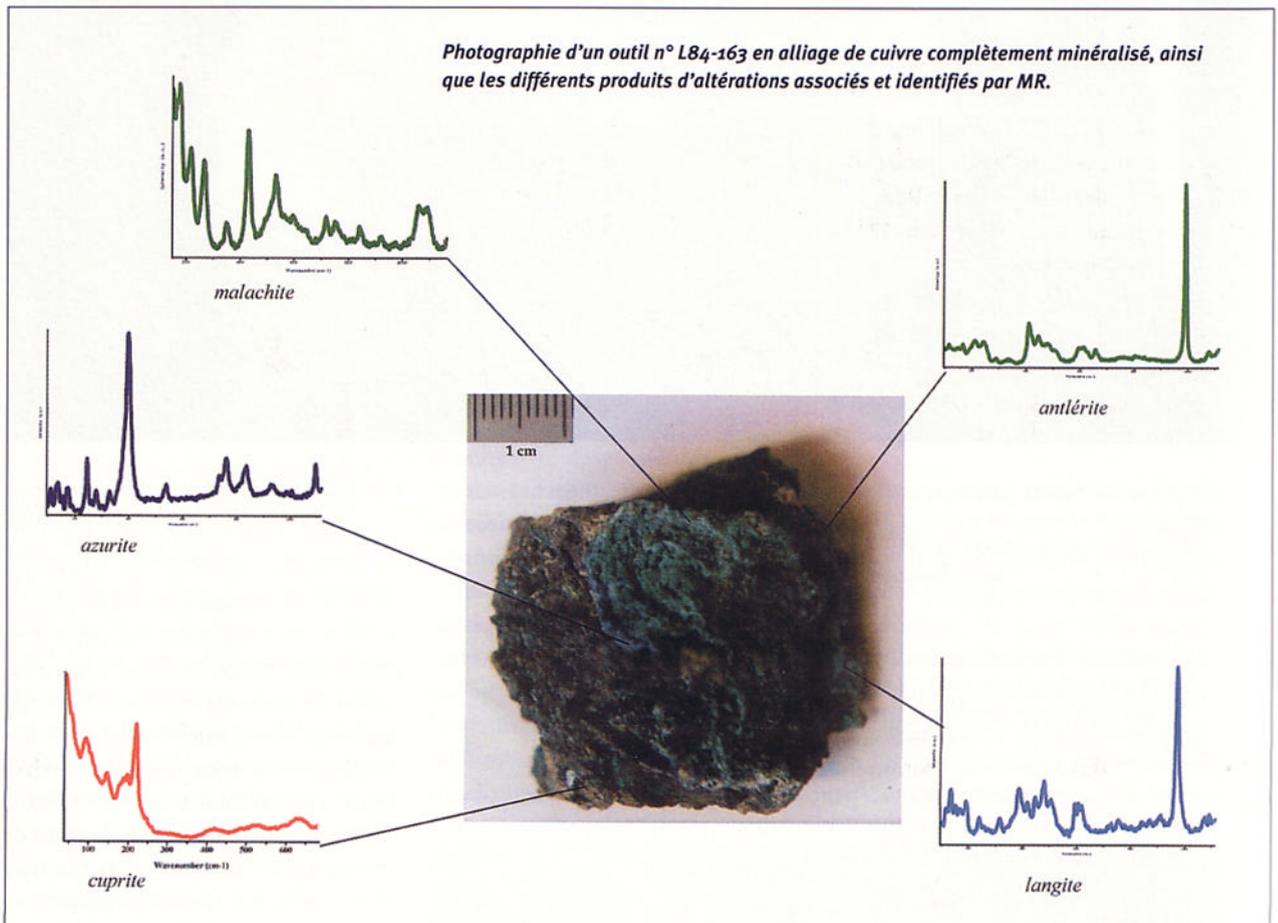


# Métalloraman

Par Michel BOUCHARD et David C. SMITH



La Microscopie Raman, un outil de sauvegarde et de prévention. C'est ainsi que peut être considérée de nos jours cette méthode d'analyse relativement récente appliquée depuis peu aux domaines de l'art et de l'archéologie. Son application aux métaux archéologiques, et plus précisément aux produits de corrosion qui leur sont associés, reste un des domaines d'étude les plus prometteurs.

**D**E nombreux objets métalliques issus de diverses Collections, telle que celle du "Département Amérique du Musée de l'Homme" ou celle de la "Commission du Vieux Paris" (avec la bienveillance de ses archéologues), ont été le sujet d'une étude détaillée basée sur des analyses effectuées par Micro-

scopie Raman (MR). Il s'agit notamment de masques en bronze de culture Mochica, de haches cérémonielles, de boucles de ceintures médiévales, de pièces de monnaies, etc.

Deux études parallèles ont été menées. La première d'entre elles consistait en l'analyse d'objets archéologiques très fortement corrodés (conservant plus ou moins

la forme originelle) et visait à établir une banque de données de produits d'altération. La deuxième étude était effectuée sur des objets de valeur en meilleur état, bien que considérablement corrodés. Le but était de répertorier les produits de corrosion présents sur les divers objets, et de déduire si une intervention urgente était à mener pour améliorer leur sauvegarde.

Grâce à ses différents avantages (analyse *in situ*, non-destructive,...), la MR apparaît alors comme un outil de prévention essentiel et indispensable à tout travail de restauration dans le domaine de l'archéologie des métaux.

Voici une liste non exhaustive des produits de corrosion – stables ou encore actifs – observés sur les objets archéologiques étudiés :

**Les oxydes de cuivre.** Ceux-ci sont représentés dans les échantillons analysés par la *ténorite* ( $\text{CuO}$  ou oxyde cuivrique) généralement de couleur noire et difficilement identifiables par MR, et par la *cuprite* ( $\text{Cu}_2\text{O}$  ou oxyde cuivreux) de couleur rouge orangée.

**Les hydroxy-carbonates de cuivre.** L'espèce la plus commune étant la *malachite* ( $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ). De couleur verte caractéristique, ce carbonate, qui en fait correspond à la classique appellation de "patine" sur les anciens objets en alliage de cuivre, se forme à une concentration de  $\text{CO}_2$  ambiante et à humidité élevée. Il est *a priori* inoffensif pour l'objet, contrairement aux carbonates de plomb (ex. *céruite* :  $\text{PbCO}_3$ ) extrêmement néfastes. On observe d'autre part un autre carbonate non moins connu, *l'azurite* ( $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ) qui se forme quant à elle à une concentration de  $\text{CO}_2$  plus élevée et/ou à une humidité relative faible.

**Les hydroxy-sulfates de cuivre.** Un peu moins connus que les altérations précédemment citées, cette sorte de corrosion est relativement courante sur les objets archéologiques à base de cuivre. On a particulièrement identifié et différencié la *langite* ( $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) de *l'antlérite* ( $\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$ ).

Enfin, **les chlorures de cuivre.** Ceux-ci, particulièrement néfastes pour les produits en cuivre, ont été jusqu'à présent observés sous deux formes hydroxylées *l'atacamite* et la *paratacamite* ( $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ ) ; ces deux espèces polymorphes (même composition chimique mais structure cristallographique différente) sont généralement issues de l'hydratation de la nantokite ( $\text{CuCl}$ ).

Photographie de divers objets précolombiens en cuivre analysés par MR (hache cérémonielle, masque de bronze de culture Mochica, hache plate à visage humain de culture Vicus, miroirs en "pyrite", Equateur).



On a également observé des produits mixtes, tel que la *connellite* ( $\text{Cu}_{19}\text{Cl}_4\text{SO}_4(\text{OH})_{32} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) ; ce produit généralement issu de l'action de différents facteurs corrosifs, multiplie considérablement les produits susceptibles d'être trouvés sur les métaux archéologiques et complexifient de la même manière le travail de recherche.

En ce qui concerne les objets en fer, on y observe le plus souvent des oxyhydroxydes de fer telle que *l'hématite* ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) de couleur rouge orangée à noir, selon la cristallisation, ainsi que sa forme polymorphe : la *maghémite* ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) ; la *goethite* qui est quant à elle hydroxylée ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) se présente sous forme de poudre jaunâtre ou de longs cristaux dorés ; enfin dernière espèce observée dans cette étude, la *lépidocrocite* ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ), polymorphe de la goethite et caractérisée par des

couleurs allant du rouge au noir. Les chlorures étant également un fléau pour les objets en fer, il est de mise de pourchasser ces derniers en essayant de les mettre en évidence dans les objets qui semblent être "contaminés".

Nous avons aussi procédé à l'analyse d'une pièce de monnaie en zinc qui a notamment fourni le spectre de l'oxyde de zinc ( $\text{ZnO}$ ). D'autre part, un objet en plomb a fait l'objet d'analyse par MR en vue d'identifier la présence de carbonates de plomb, aussi dangereux pour ces derniers que le sont les chlorures pour le cuivre et le fer. On n'a cependant observé que le spectre de l'oxyde de plomb ( $\text{PbO}$ ) et ceci fort heureusement pour l'objet en question !

L'intérêt de la Microscopie Raman dans ce domaine précis de la corrosion des métaux est très novateur et semble voué à un avenir assez prometteur. Ce sont ses qualités particulières, telle que la capacité à cibler un seul cristal sans effectuer le moindre prélèvement, qui distinguent actuellement cette méthode des très nombreuses autres techniques archéométriques. ■