



Stabilisation des vestiges archéologiques en fer associés à des restes de bois. Caractérisation du degré de minéralisation et réflexions sur leur comportement dans des bains alcalins

Mémoire présenté par :

Marie-Jeanne Scholl

Pour l'obtention du

Master of Arts HES-SO in Conservation-restoration
Orientation objets archéologiques et ethnographiques

Année académique 2014-2015

Remise du travail : *20.07.2015*

Jury : *26/27.08.2015*

Nombre de pages : *177*

« J'atteste que ce travail est le résultat de ma propre création et qu'il n'a été présenté à aucun autre jury que ce soit en partie ou entièrement. J'atteste également que dans ce texte toute affirmation qui n'est pas le fruit de ma réflexion personnelle est attribuée à sa source et que tout passage recopié d'une autre source est en outre placé entre guillemets. »

Neuchâtel, le 20 juillet 2015.

Remerciements

Je tiens à adresser mes remerciements à toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail de diplôme de fin d'études en conservation-restauration du patrimoine archéologique et ethnographique.

Tout d'abord, je remercie le Service archéologique du canton de Berne, ainsi que Mme. Barbara Chevallier, responsable du laboratoire de conservation-restauration, qui m'a permis d'effectuer mon travail de diplôme en me mettant à disposition une place de travail au sein du laboratoire. J'aimerais remercier tout particulièrement Mme. Sabine Brechbühl-Trijasse, responsable de la restauration des métaux, qui a su me guider dans mes recherches tout au long de ce travail et qui m'a encadrée avec professionnalisme en acceptant le rôle de responsable de stage.

Je souhaite remercier également l'ensemble des collaborateurs du Service archéologique du canton de Berne que j'ai eu le plaisir de rencontrer et qui m'ont apporté leur aide et leur soutien durant les différentes étapes du travail, dont Mme. Frédérique-Sophie Tissier, responsable des matériaux inorganiques, pour la relecture de ce travail notamment, mais aussi Mmes. Katharina König, Regula Gubler, Friederike Moll-Dau, Johanna Klügl, Anna-Elisabeth Reide, Sandra Eichenberger, Carole Schneider, et Mrs. Markus Detmer, Beat Liechti, Mladen Andjelkovic, Ruedi Zwahlen, Fabian Rhis, Badri Redha, Christian Weiss, et toutes les personnes que j'aurais oubliées.

Je remercie chaleureusement Mme. Katharina Schmidt-Ott, responsable des objets archéologiques au laboratoire de conservation-restauration du Centre des collections du Musée National Suisse, qui a su me diriger et me conseiller durant ce travail en qualité de mentor.

Je voudrais remercier particulièrement les personnes qui ont aimablement accepté de me consacrer du temps et de mettre à disposition pour la partie expérimentale de ce travail différents appareils d'imagerie et d'analyse, à savoir Mr. Nadim Scherrer, chercheur et enseignant à la Haute Ecole des Arts de Berne, pour la microscopie électronique à balayage et la microspectroscopie Raman, ainsi que Mme. Laura Brambilla, adjointe scientifique à l'unité de recherche appliquée et développement de la Haute Ecole Arc conservation-restauration de Neuchâtel, pour la microspectroscopie IRTF.

J'aimerais remercier aussi Mr. Werner Schoch, responsable du laboratoire des bois quaternaires à Langnau am Albis, pour l'identification du bois minéralisé utilisé pour les tests, ainsi que pour le cours donné à la Zürcher Hochschule für Angewandte Wissenschaften à Wädenswil le 1^{er} décembre 2014.

Je tiens à remercier tous les professionnels de la conservation-restauration qui m'ont apporté leurs retours d'expériences ainsi que différentes informations et images dans le cadre de mon enquête, mais aussi les personnes qui m'ont redirigée vers d'autres conservateurs-restaurateurs, dont Mmes. Elsa Sangouard, Johanna Wolfram-Hilbe, Kathrin Wüst, Eva Schreiber, Maria Luisa Fernandez, Maya Wartmann, Emmanuelle Domon-Beuret, Sandra Gillioz, Laura Andrey, Myriam Krieg, Martine Rochat, Antoinette Rast-Eicher, Andrea Fischer, Anouk Gehrig et Mrs. Noé Terrapon, Giacomo Pegurri, Valerie Tomlinson, Benjamin Schäffer, David Cuendet, Olivier Berger, Stéphane Ramseyer, Pierre Harb, et toutes les personnes que j'aurais oubliées.

Un merci particulier à Mmes. Florence Lager et Christine Favre-Boschung, conservatrice-restauratrices du mobilier métallique au Service archéologique de l'Etat de Fribourg, ainsi que Mr. Vincent Chappuis, conservateur-restaurateur d'objets archéologiques et ethnographiques, pour leur accueil au sein de leur atelier et les informations aimablement partagées. Merci à l'Association suisse de conservation-restauration (SCR/SKR) et à la *Conservation DistList* pour la diffusion de mon sondage.

Je remercie les membres du collège, Mr. Régis Bertholon, directeur de filière et de la recherche du domaine conservation-restauration de la Haute Ecole Arc, Mr. Christian Degryny, chercheur et enseignant à la Haute Ecole Arc, Mr. Valentin Boissonnas, Mr. Tobias Schenkel et Mme. Hortense de Corneillan, enseignants à la Haute Ecole Arc, ainsi que tous les autres enseignants et collaborateurs de la Haute Ecole Arc de conservation-restauration de Neuchâtel, pour leur disponibilité et le suivi du travail durant les différentes étapes du diplôme mais aussi pour toutes les connaissances qu'ils m'ont permis d'acquérir tout au long de mes cinq années de formation. Merci aussi à Mme. Edith Joseph, adjointe scientifique à l'unité de recherche appliquée et développement de la Haute Ecole Arc, Mr. Ali Mezouar et Mr. Alexis Domjan, enseignants à la Haute Ecole Arc, pour leur aide et leurs conseils.

Enfin, je tiens à remercier mes collègues de formation et amis, pour tous les moments partagés et le soutien mutuel, ainsi que Jonathan, ma famille et mes amis, pour leurs encouragements et surtout leur patience. Merci à toutes les personnes qui ont pris le temps pour la relecture de ce mémoire.

Sommaire

REMERCIEMENTS.....	1
RESUME	5
ZUSAMMENFASSUNG	6
ABSTRACT	7
INTRODUCTION GENERALE	8
1. BOIS MINERALISE : ORIGINE ET INTERET POUR L'ARCHEOLOGIE	10
1.1 DEFINITION D'UN BOIS « MINERALISE »	10
1.2 OCCURRENCE DES RESTES ORGANIQUES MINERALISES EN FOUILLE	11
1.3 INFORMATIONS ARCHEOLOGIQUES CONTENUES DANS LES RESTES	15
2. PROCESSUS DE MINERALISATION	19
2.1 INTERACTION BOIS-METAL	19
2.2 FORMES DE MINERALISATION	22
2.3 NATURE DES PRODUITS DE CORROSION DE REMPLACEMENT	26
3. PROBLEMATIQUES DE CONSERVATION DES VESTIGES EN FER ASSOCIES A DES RESTES DE BOIS.....	27
3.1 REACTIVITE DU FER APRES EXCAVATION.....	27
3.2 METHODES DE STABILISATION DU FER UTILISEES EN CONSERVATION	28
3.3 REACTIVITE DES RESTES DE BOIS APRES EXCAVATION.....	32
3.4 PROBLEMATIQUES LIEES A LA PRESENCE DES RESTES DE BOIS POUR LA STABILISATION DE L'OBJET PAR IMMERSION DANS DES BAINS ALCALINS	33
3.4.1 <i>Bois peu minéralisé</i>	34
3.4.2 <i>Bois partiellement minéralisé</i>	35
3.4.3 <i>Bois très minéralisé</i>	35
3.5 ENQUETE/RECUEIL D'EXPERIENCES	35
3.5.1 <i>Observations relevées après traitement par bains alcalins</i>	37
3.6 RAPPEL DES OBJECTIFS DE L'ETUDE	38
4. MATERIEL ET METHODES D'ETUDE	39
4.1 MATERIEL D'ETUDE	39
4.2 CARACTERISATION DU DEGRE DE MINERALISATION	40
4.2.1 <i>Protocole expérimental</i>	40
4.2.2 <i>Sélection et préparation des échantillons</i>	42
4.3 COMPOTEMENT DES RESTES DE BOIS DANS LES BAINS ALCALINS.....	45
4.3.1 <i>Protocole expérimental</i>	45
4.3.2 <i>Application pratique : objets entiers</i>	46
4.4 TECHNIQUES EXPERIMENTALES	47
4.4.1 <i>Stéréomicroscopie, microscopie optique</i>	47
4.4.2 <i>Microscopie électronique à balayage</i>	47
4.4.3 <i>Microspectroscopie Raman</i>	48

4.4.4	<i>Microspectroscopie IRTF</i>	49
4.4.5	<i>Tests microchimiques</i>	49
5.	RESULTATS ET DISCUSSION	50
5.1	CARACTERISATION DU DEGRE DE MINERALISATION.....	50
5.1.1	<i>Echantillons de Langenthal « Wuhrplatz »</i>	50
5.1.2	<i>Clous avec restes de bois</i>	74
5.1.3	<i>Synthèse et discussion sur les méthodes utilisées</i>	85
5.2	COMPOTEMENT DES RESTES DE BOIS DANS LES BAINS ALCALINS.....	88
5.2.1	<i>Interactions bois-solution</i>	88
5.2.2	<i>Interactions bois-métal</i>	103
5.2.3	<i>Comparaisons</i>	112
5.2.4	<i>Synthèse et discussion sur les méthodes utilisées</i>	113
	DISCUSSION	115
	CONCLUSION GENERALE	118
	LISTE DES REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	120
	LISTE DES FIGURES	131
	LISTE DES TABLEAUX	137
	LISTE DES ABREVIATIONS ET SIGLES	138
	GLOSSAIRE	139
	FOURNISSEURS	141
	ANNEXES	142
I.	PHOTOGRAPHIES ET RADIOGRAPHIES DU MATERIEL D'ETUDE	142
II.	IDENTIFICATION DU BOIS.....	144
III.	MISE EN ŒUVRE DES BAINS.....	149
a)	<i>Bains de sulfite alcalin (désoxygénation chimique)</i>	149
b)	<i>Bain alcalin sous azote (désoxygénation physique)</i>	150
c)	<i>Changement de bain, rinçage et séchage</i>	152
IV.	TECHNIQUES EXPERIMENTALES : APPAREILS ET PARAMETRES	153
V.	MISE EN ŒUVRE DES TESTS MICROCHIMIQUES	154
VI.	RESULTATS D'ANALYSES (COMPLEMENTS)	156
a)	<i>Analyses MEB-SDE</i>	156
b)	<i>Cartographies MEB-SDE et IRTF-μRTA</i>	167
c)	<i>Microspectroscopie Raman</i>	169
d)	<i>Microspectroscopie IRTF-μRTA</i>	172

Résumé

Le bois, comme tout matériau de nature organique, est rarement retrouvé en fouilles archéologiques, contrairement aux vestiges en fer. Il arrive parfois que ces deux matériaux se trouvent en contact durant leur enfouissement dans le sol, soit parce qu'ils font partie d'un même objet, soit parce qu'ils ont été associés de manière volontaire ou accidentelle. Parfois, le bois peut avoir été préservé au contact de l'objet métallique, notamment grâce à un processus de minéralisation de la partie organique. Mais sa forme d'origine est très souvent incomplète. Ces restes de bois, aussi petits soient-ils, peuvent néanmoins être porteurs d'informations archéologiques de grande valeur, permettant parfois la compréhension et la reconstitution d'artefacts archéologiques ou de leur contexte.

Afin de préserver l'intégrité technologique de l'ensemble, ces vestiges nécessitent une réflexion particulière sur leur traitement. L'association des deux matériaux, qui ont chacun des sensibilités et des besoins en conservation différents, ne permet généralement pas de traiter l'un des deux sans risques pour l'autre. Le fer archéologique est un matériau très instable à sa sortie de fouille, en raison de sa contamination par des chlorures issus du sol. Des traitements de stabilisation, notamment par immersion dans des solutions alcalines, sont souvent employés pour le retrait de ces chlorures. Or, ces solutions peuvent constituer un risque pour la préservation des restes de bois, dont l'ampleur sera différente selon leur état d'altération ou de minéralisation, caractérisant la proportion de matières inorganiques ayant imprégnés ou remplacés le bois.

Ce mémoire a pour but d'évaluer le comportement des restes de bois dans les bains alcalins, selon leur degré de minéralisation. Dans un premier temps, la manière d'évaluer ce degré, qui constitue l'une des phases difficiles avant le choix d'un traitement approprié, a été approfondie. Plusieurs observations ont été réalisées à partir d'un corpus d'objets archéologiques de différentes provenances, à l'aide de méthodes d'imagerie (loupe binoculaire, microscopes optique et électronique à balayage), et d'analyse (spectroscopie en diffraction d'énergie, microspectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et Raman) ainsi que des tests microchimiques. Celles-ci ont permis de mieux comprendre la structure et la manière dont le bois est imprégné par les produits de corrosion du fer ainsi que les fragilités intrinsèques des restes de bois. Différentes formes de minéralisation ont ainsi pu être mises en évidence.

Dans un second temps, nous avons mis en place plusieurs séries de tests. Des échantillons de bois minéralisé ainsi que des objets en fer associés à des restes de bois ont été immergés dans des bains alcalins durant une période définie. Les impacts chimiques et physico-mécaniques de ces bains ont été documentés. Les observations récoltées ont ensuite été mises en parallèle avec les expériences de professionnels de la conservation qui ont déjà été confrontés au traitement de tels objets par le passé. Nous avons ainsi pu souligner les points les plus importants dont il faut tenir compte vis-à-vis de la stabilisation à long terme de ces vestiges.

Zusammenfassung

Holz, wie auch jedes andere organische Material, ist selten in archäologischen Ausgrabungen erhalten, Eisenfunde hingegen schon. Manchmal befinden sich diese beiden Materialien während der Bestattung in der Erde in Kontakt mit einander. Dies ist der Fall wenn sie Teil des gleichen Objekts sind, oder weil sie in unmittelbarer Nähe zueinander lagen. Manchmal wurde das Holz in Kontakt mit Metallgegenständen, dank einer Mineralisierung des organischen Teils erhalten. Aber seine ursprüngliche Form ist sehr oft unvollständig. Die Holzreste, wie klein sie auch sind, können dennoch Träger von archäologischer Information von großem Wert sein. Vielfach können sie das Verständnis und die Rekonstruktion von archäologischen Artefakten oder Kontexten ermöglichen.

Um organische Reste mit aller enthaltenen Information zu erhalten, erfordern diese Spuren besondere Überlegungen zu ihrer Behandlung. Die Kombination der zwei Materialien, welche unterschiedliche Empfindlichkeiten und Erhaltungsbedürfnisse haben, erlauben in der Regel nicht die Behandlung des einen ohne Risiko für das andere. Archäologisches Eisen ist nach der Bergung, aufgrund der Kontamination mit Chloriden, ein sehr instabiles Material. Stabilisierungsbehandlungen, insbesondere durch Eintauchen in alkalische Lösungen, werden häufig zur Entfernung dieser Chloride verwendet. Jedoch können diese Lösungen eine Gefahr für die Erhaltung der Holzreste darstellen. Je nach Mineralisierungsgrad, und dem Anteil der anorganischen Materialien, die das Holz imprägniert oder ersetzt haben, ist das Risiko bei der Entsalzung unterschiedlich hoch.

Diese Arbeit zielt darauf ab, das Verhalten von Holzreste in alkalischen Bädern, nach dem Grad der Mineralisierung, zu untersuchen. Zum einen wurde eine Methode erarbeitet um den Grad der Mineralisierung zu messen, um so die Auswahl einer geeigneten Behandlung zu ermöglichen. Mehrere Beobachtungen wurden mit einer Auswahl von archäologischen Objekten von verschiedenen Fundorten gemacht. Bei den durchgeführten Arbeiten wurden bildgebenden Verfahren (Binokular, optische und Rasterelektronenmikroskopie), und Analyseverfahren (Energiebeugungsspektroskopie, Fourier Transformation Infrarot- und Raman Mikrospektroskopie) und mikrochemische Tests eingesetzt. Diese haben zu einem besseren Verständnis der Struktur und einem besseren Verständnis der Prozesse bei der Imprägnierung von Holz durch Eisenkorrosionsprodukte geführt. Verschiedene Formen der Mineralisierung konnten so differenziert werden.

Weiterhin wurden Testreihen zur Stabilität von Holz in alkalischen Lösungen durchgeführt. Proben von mineralisiertem Holz und Eisenobjekte mit Holzresten wurden für einen definierten Zeitraum in alkalischen Bädern eingebracht. Die chemischen und physikalisch-mechanischen Wirkungen dieser Bäder wurden dokumentiert. Die resultierenden Beobachtungen wurden dann mit den Erfahrungen von Konservierungs-Fachpersonen, die vergleichbare Objekte in der Praxis behandelt haben, verglichen. Die wichtigsten Punkte gegenüber der langfristigen Stabilisierung dieser Spuren werden hervorgehoben.

Abstract

Wood, like any material of organic nature, is rarely found in archaeological excavations, unlike iron remains. Sometimes these two materials find themselves in contact during their burial in the ground, either because they are part of the same object, or because they were brought together voluntarily or accidentally. Sometimes wood may have been preserved in contact with a metallic artifact, thanks to a mineralization process of the organic part. But its original shape is very often incomplete. The wood remains, as small as they are, may still bear archaeological information of great value, sometimes enabling the understanding and reconstruction of archaeological artifacts or context.

To preserve the technological integrity of the whole, these remains require particular thoughts on their treatment. The combination of the two materials, each with different sensitivities and conservation needs, generally does not allow to treat one of them without risks to the other. The archaeological iron is a very unstable material at its excavation, due to its chloride contamination from the soil. Stabilization treatments, especially by immersion in alkaline solutions, are often used for the removal of these chlorides. However, these solutions can be a risk to the preservation of the wood remains. The extent of it will be different depending on their state of alteration or mineralization, characterizing the proportion of inorganic materials that have impregnated or replaced the wood.

This thesis aims to evaluate the behavior of wood remains in alkaline baths, according to their degree of mineralization. First, the way to assess that degree, which is one of the difficult phases before choosing an appropriate treatment, has been deepened. Several observations were made from a corpus of archaeological objects from different sources, using imaging methods (binocular microscope, optical and scanning electron microscopes), and analysis (energy diffraction spectroscopy, Fourier transform infrared and Raman microspectroscopy) and microchemical tests. These have led to a better understanding of the structure and how wood is impregnated by iron corrosion products as well as the inherent fragility of the wood remains. Different forms of mineralization could thus be highlighted.

Secondly, we have implemented several series of tests. Samples of mineralized wood and iron objects associated with wood remains were immersed in alkaline baths for a defined period. The chemical and physical-mechanical impacts of these baths have been documented. The collected observations were then compared with the experiences of conservation professionals who have already faced the treatment of such objects in the past. We were so able to underline the most important points to be considered regarding long-term stabilization of these remains.

Introduction générale

Les vestiges archéologiques en fer issus du milieu terrestre contiennent très fréquemment des chlorures dans leur structure issus de leur enfouissement dans le sol. Suite à leur excavation, l'équilibre qui s'était établi entre l'objet et son environnement d'enfouissement est rompu. Les chlorures peuvent, en réagissant avec l'oxygène (alors absent dans le sol) combiné à l'humidité de l'air, mener à une reprise de la corrosion aux conséquences irréversibles sur l'objet, à savoir des fissurations internes menant dans le pire des cas à sa destruction totale. Pour stabiliser ce type d'objets, le retrait des sels et en particulier des chlorures représente une mesure importante pour leur conservation. L'une des méthodes les plus utilisées en conservation-restauration est la déchloruration par immersion dans des bains de sulfite alcalin¹.

L'association d'éléments en bois à ces vestiges amène une difficulté supplémentaire pour le conservateur-restaurateur, car les deux matériaux possèdent des sensibilités très différentes, que ce soit au niveau des traitements ou des mesures de stockage. Le fer nécessite généralement d'être conservé dans un milieu le plus sec possible (<12%HR, pour éviter sa corrosion), alors que le bois, souvent retrouvé humide en fouille, a besoin d'un milieu humide (>50%HR) voire une immersion ainsi qu'une consolidation des parois cellulaires, fragilisées par l'enfouissement. En outre, le bois est particulièrement sensible aux solutions fortement alcalines utilisées pour la stabilisation du fer, telles que les solutions d'hydroxyde de sodium. Celles-ci peuvent mener au gonflement, à la décomposition des hémicelluloses et de la lignine et à la réduction de la résistance mécanique². Il est donc très difficile de traiter l'un des éléments sans endommager l'autre.

La déchloruration des composites fer-bois fait l'objet de recherches en conservation-restauration depuis la fin des années 1980³, en particulier en ce qui concerne les objets archéologiques en fer associés au bois gorgé d'eau issus du milieu marin.

Le bois que l'on retrouve associé à certains fers archéologiques provenant du milieu terrestre constitue toutefois une problématique à part. Il est souvent très altéré et à l'état de restes de petite taille, pouvant être préservés grâce au dépôt ou à l'imprégnation des fibres par les produits de corrosion du fer. De nombreuses autres matières organiques peuvent être préservées par ce biais, comme les cuirs, textiles, fourrures, plumes, etc. Peu parlants au premier abord, ces vestiges n'ont pas toujours été considérés comme des matériaux à conserver, le métal étant souvent privilégié⁴. Or, les restes organiques peuvent constituer une source d'information importante pour la compréhension du contexte archéologique d'un site et l'identification des vestiges. De plus, ceux-ci peuvent faire partie des matériaux d'origine de l'objet. Dès les années 1980, les connaissances des processus de

¹ Rimmer, *et al.*, 2012, p.29.

² Unger, *et al.*, 2001, p.43-44.

³ Hawley, 1989, p.223.

⁴ Roberts, 1989, p.42.

minéralisation des matières organiques ainsi que l'évolution des techniques d'imagerie et analyse ont contribué à faire émerger une nouvelle sensibilité pour de tels restes. Des méthodologies d'étude des restes organiques ont notamment été développées⁵.

Des états d'altération très différents peuvent être rencontrés, correspondant à des degrés de minéralisation*⁶ plus ou moins importants. Ceux-ci caractérisent la quantité de fraction organique et de fraction minérale présentes dans le matériau et la manière dont l'aspect morphologique des fibres a été préservé par ce processus. Le matériau organique peut y être dans un état peu dégradé, donc proche du matériau d'origine, partiellement ou complètement minéralisé, jusqu'à la formation d'une empreinte positive ou négative laissée par les produits d'altération du fer.

Ce travail de Master se limite à l'étude des restes de bois, car ce matériau est fréquemment rencontré sur les fers archéologiques issus du milieu terrestre. D'autres métaux peuvent également préserver certaines matières organiques, mais les problématiques sont différentes.

L'objectif de cette étude est de mettre en évidence des problématiques concernant la stabilisation des vestiges archéologiques en fer associés à des restes de bois. Deux champs d'investigations ont été choisis, à savoir la caractérisation du degré de minéralisation des restes de bois et le comportement de ces derniers dans les bains alcalins. Nous nous limitons à cette méthode de déchloration car celle-ci est la plus couramment utilisée par les institutions en Suisse notamment.

Il s'agira de répondre, dans la mesure du possible, aux questions suivantes :

- ➔ La caractérisation du degré de minéralisation du bois est-elle possible ? Si oui, quels sont les moyens les plus adaptés et quelles informations peut-on en tirer ?
- ➔ Comment les restes de bois archéologiques associés aux vestiges en fer se comportent-ils dans les bains alcalins (interactions chimiques et physico-mécaniques avec la solution) et dans quelle mesure la proportion de composants organiques/inorganiques est-elle problématique ?

Ce travail comprend une partie théorique (recherche documentaire, tour d'horizon des pratiques chez les conservateurs-restaurateurs) et des expérimentations pratiques. Ces dernières sont réalisées sur des échantillons archéologiques de bois peu, partiellement ou très minéralisés provenant de différents objets composites. Ceux-ci ont été mis à disposition par le Service archéologique du canton de Berne (ADB⁷) pour cette étude. Nous avons eu la chance de pouvoir accéder à des méthodes d'imagerie et d'analyse scientifiques de la Haute Ecole des Arts de Berne (HKB) et de la Haute Ecole Arc de Neuchâtel (HE-Arc) pour répondre aux objectifs de ce travail.

⁵ Proust, 2006.

⁶ Les astérisques* se réfèrent au glossaire, en page 139.

⁷ Une liste des abréviations se trouve en page 138.

1. Bois minéralisé : origine et intérêt pour l'archéologie

1.1 Définition d'un bois « minéralisé »

Peu de milieux sont propices à la conservation du bois, en raison de sa vulnérabilité face aux attaques chimiques, physiques et biologiques. Bien qu'il fasse partie des matériaux organiques les plus résistants, sans doute en raison de la présence de régions cristallines dans sa structure (liaisons intermoléculaires fortes⁸), le bois est un matériau issu du vivant et donc par définition voué à disparaître⁹. Les bois enfouis ou immergés subissent un processus naturel appelé diagenèse, par lequel les matériaux sédimentaires sont lentement compactés pour former finalement des minéraux. L'état physique et chimique d'un bois archéologique peut se présenter sous des formes diverses, de proche de son état normal à sa désintégration totale¹⁰.

Si des fibres organiques ont été préservées après des centaines voire des milliers d'années, il doit y avoir eu des conditions environnementales particulières et propices à leur préservation, comme par exemple une sécheresse ou un froid extrême, une carbonisation, un environnement anaérobie (tourbières, dépôts sédimentaires¹¹) ou leur association directe avec un objet métallique.

Les charbons de bois et bois subfossiles par exemple peuvent fournir des renseignements tant pour l'archéologue que le paléobotaniste. Dans notre cas, nous nous limiterons aux bois préservés par la minéralisation* au contact des métaux. Ce processus, proche de celui de la fossilisation, est généralement défini comme le « *remplacement des formes physiques des fibres par des minéraux*¹² » permettant ainsi la conservation des caractéristiques morphologiques. Les minéraux dont il est question sont issus de la corrosion de l'objet métallique à proximité.

Mais le processus décrit ci-dessus se limite à la formation de « pseudomorphes* » de bois, à savoir le remplacement total de la matière organique par des matières inorganiques¹³. Or, les modes de préservation sont nombreux, engendrant différentes formes de minéralisation*. La structure du matériau peut y être plus ou moins remplacée par les produits de corrosion, tandis que la matière organique peut y être plus ou moins dégradée.

Dans ce travail, nous considérerons le terme « bois minéralisé » selon la définition suivante : *bois dont les caractéristiques morphologiques des fibres ont été préservées par imprégnation ou dépôt de produits de corrosion de l'objet métallique avec lequel il était en contact durant son enfouissement.*

⁸ Gillard, *et al.*, 1994, p.136.

⁹ Hurcombe, 2007, p.119.

¹⁰ Florian, 1990, p.5.

¹¹ Hedges, 1990, p.120.

¹² Chen, *et al.*, 1998, p.1016, selon Barford, 1979.

¹³ Gillard, *et al.*, 1994, p.132.

1.2 Occurrence des restes organiques minéralisés en fouille

Certains milieux d'enfouissement bien particuliers, comme les tombes par exemple (Fig. 1), où des objets personnels étaient couramment enterrés avec le défunt, offrent des conditions favorables à la préservation des matières organiques sur des métaux par le processus de minéralisation. La plupart des matériaux minéralisés sont retrouvés dans des sols plutôt acides, très humides et sablonneux, propices à la circulation de l'eau et de l'air¹⁴.

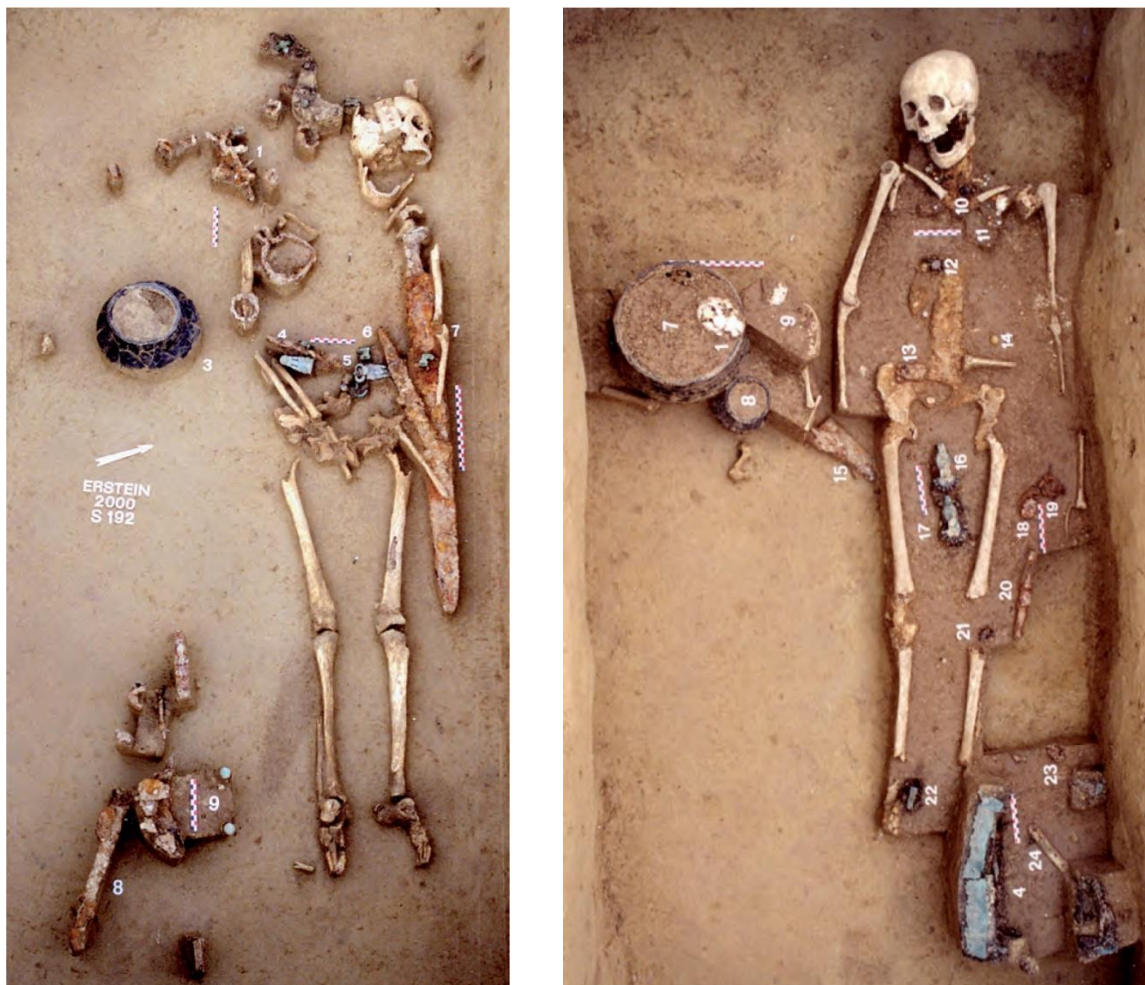


Fig. 1 : Exemples de sépultures masculine (à gauche) et féminine (à droite) où des restes organiques minéralisés peuvent être retrouvés associés à des vestiges métalliques. ©P.Rohmer

Tout matériau organique peut être minéralisé. Il peut s'agir de fibres textiles, issus des vêtements du défunt par exemple (Fig. 2, p.12), de bois, de cuir, de fourrure, voire même de peau. Celles-ci sont généralement retrouvées sous la forme de traces et sous une forme difficilement reconnaissable, cachées par des sédiments issus du sol et pouvant être confondues avec les produits de corrosion du métal avec lequel elles sont associées. C'est pourquoi il est difficile de les détecter sur la fouille.

¹⁴ Fischer, 1997, p.3.

Elles sont généralement découvertes durant les traitements de nettoyage et de restauration de l'objet en laboratoire.

Certains matériaux peuvent se ressembler sur le plan structurel (notamment le bois et la corne, ou encore les fibres textiles et le cuir). De plus, leur état de conservation est très complexe à caractériser et surtout très variable. Leur identification est une question d'expérience, mais nécessite parfois l'utilisation de techniques d'imagerie et d'analyse spécifiques, comme la microscopie électronique à balayage¹⁵. Certaines caractéristiques peuvent fournir des indices, tels qu'un aspect de surface formant une structure régulière, ou encore des zones de texture et de couleur différentes¹⁶. Dans le cas des restes de bois, un aspect fibreux est caractéristique.



Fig. 2 : Textile minéralisé retrouvé sur une fibule. ©F.Médart

Les matériaux de nature cellulosique et le bois en particulier sont utilisés dans la vie quotidienne de l'être humain depuis des millénaires, que ce soit pour en extraire l'énergie, pour construire des habitations, des éléments de mobilier, de moyens de locomotion ou encore des outils, des armes, des jouets, des œuvres d'art, etc. Le bois figure parmi les matériaux organiques les plus souvent rencontrés parmi la culture matérielle, car il peut être facilement travaillé avec des outils simples¹⁷. L'association des restes de bois à un artefact métallique retrouvé en fouille peut être fortuite, accidentelle ou délibérée¹⁸. Il peut s'agir d'un artefact en bois comportant un ou plusieurs éléments métalliques, tels des rivets, poignées, clous (Fig. 3), préservés aux endroits en contact avec celui-ci. C'est notamment le cas d'un bouclier, d'une boîte, d'un coffre en bois (cas des clous de cercueil),



Fig. 3 : Lots de clous avec restes de bois minéralisés. ©ADB

¹⁵ Prats, 1998, p.45-47.

¹⁶ Cronyn, *et al.*, 1985, p.24-25.

¹⁷ Unger, *et al.*, 2001, p.3.

¹⁸ Edwards, 1989, p.3.

d'éléments de construction (portes, poutres, canalisations, etc.) (Fig. 4) ou encore des clous qui étaient dans des poutres, des charnières de portes, etc. Ce cas de figure est le plus fréquent dans le cas des restes minéralisés.



Fig. 4 : Exemple de bois minéralisé sur une frette romaine en fer (joint métallique entre deux conduits en bois utilisés comme canalisation). ©Augusta Raurica, Photo : María Luisa Fernández

Il peut aussi s'agir d'un objet métallique comportant une ou plusieurs parties organiques, comme des armes (Fig. 5), outils ou autres objets du quotidien (Fig. 6, p.14), dont la poignée ou le manche était en bois (hache, lance, poignard, etc.).



Fig. 5 : Traces de bois à l'intérieur de la douille d'une hache en bronze fenestrée (en cours de restauration).
©Musée Bible et Orient, Photo : E.Forster

Ces restes organiques peuvent dater de toutes les époques dès l'utilisation des métaux par l'Homme. Les plus fréquemment rencontrés datent de la période gallo-romaine, mais aussi du haut Moyen-Âge au Moyen-âge tardif. Beaucoup de restes de bois ont notamment été retrouvés sur des couteaux, scramasaxes, épées longues ou « spatha », fers de lances, pointes de flèches, haches et boucliers, dans des nécropoles¹⁹, notamment en Allemagne (Württemberg), en France (Bas-Rhin) mais aussi en

¹⁹ Rast-Eicher, 2001, p.48; Médart, *et al.*, 2007.

Suisse (Tessin, Fribourg, Zoug²⁰). Différents états de minéralisation sont rencontrés. Ils sont en général humides et partiellement voir entièrement minéralisés. Les situations où le bois est peu minéralisé et associé à du métal sont rares et datent généralement des périodes plus récentes (18-20^{ème} siècle).

Il est parfois difficile d'expliquer la provenance de certains bois minéralisés, comme sur les épées, car les restes de bois peuvent provenir d'un éventuel fourreau mais aussi d'un arc en bois ou d'un cercueil dont le bois se serait retrouvé en contact avec l'épée durant l'enfouissement.

Différentes traces organiques sont parfois associées et superposées (Fig. 7), notamment dans le cas d'une tombe où les objets sont fréquemment emballés. Les ensembles funéraires hallstattiens sont bien connus pour l'emballage d'objets déposés²¹. Le fourreau d'une épée peut par exemple être à la fois constitué de bois, de cuir ou encore de fourrure²².



Fig. 6 : Outils en fer avec restes de bois (couteau, serpe). ©UBC

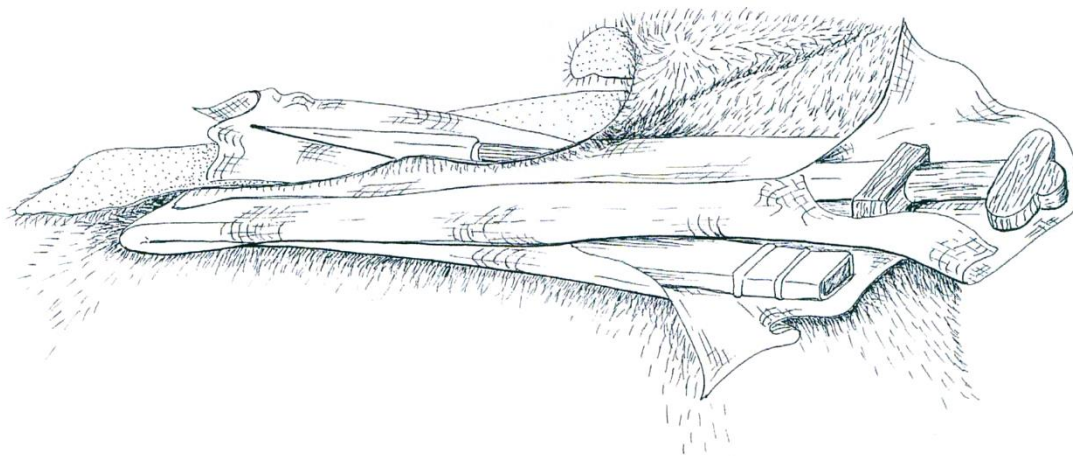


Fig. 7 : Exemple d'emballage d'objets dans une tombe montrant les possibilités de superposition des matériaux organiques (reconstitution d'une épée avec fourreau et pointe de lance). ©Steiner

²⁰ Rast-Eicher, 2008.

²¹ Mauvilly, *et al.*, 2011, p.97.

²² Edwards, 1989, p.5 et 7.

1.3 Informations archéologiques contenues dans les restes

Les vestiges de bois et d'autres matières organiques retrouvés sur les métaux peuvent fournir différentes informations pour la recherche archéologique, qu'ils fassent partie des matériaux d'origine d'un objet composite ou qu'ils proviennent d'un autre objet associé. Tous ne possèdent pas une importance archéologique, notamment ceux provenant du milieu naturel (feuilles, racines), associés à l'objet de manière fortuite. Le contexte archéologique joue pour cela un rôle déterminant. Des matériaux organiques naturels, enterrés de manière volontaire, comme des fleurs, des herbes ou de la nourriture, peuvent par exemple renseigner sur les pratiques funéraires et le mode de vie des populations anciennes.

La plupart des restes de bois sont d'origine anthropique. Un objet est, par définition et de manière universelle, quelle que soit sa taille et sa complexité, lié à une activité humaine. Comprendre sa nature ne se résume pas uniquement à étudier ses caractéristiques physico-chimiques, mais aussi et surtout à révéler une part du processus humain qui l'a produit, qu'il soit lié à une création artistique ou au développement culturel²³. L'association du bois avec d'autres matériaux, comme la pierre par exemple, s'est faite dès les débuts du travail du bois par l'homme. Il n'est donc pas étonnant de retrouver plus tard des objets composés à la fois de bois et de métal, lorsque la métallurgie fait son apparition dans les sociétés humaines, d'abord par l'intermédiaire du cuivre et du bronze puis du fer. Considéré au départ comme un produit de luxe, ce dernier, que l'on ne trouve pas à l'état natif, s'est peu à peu imposé à tous les domaines de la vie quotidienne. Son utilisation a provoqué de nombreux changements tant au niveau technologique dans la manière de construire et d'élaborer des objets, qu'au niveau de l'organisation sociale des communautés²⁴.

Le problème de ces vestiges est qu'il s'agit justement de restes, par définition incomplets. Leur apparence externe d'origine, pouvant être porteuse de traces de façonnage ou d'utilisation²⁵ n'est alors plus présente. Néanmoins, ils peuvent fournir des renseignements d'importance pour l'archéologie. Les textiles et cuirs préservés grâce à leur association avec des métaux (boucles de ceinture, épées) sont notamment les premières sources de connaissance de l'habillement et l'armement gallo-romains²⁶ (Fig. 8).

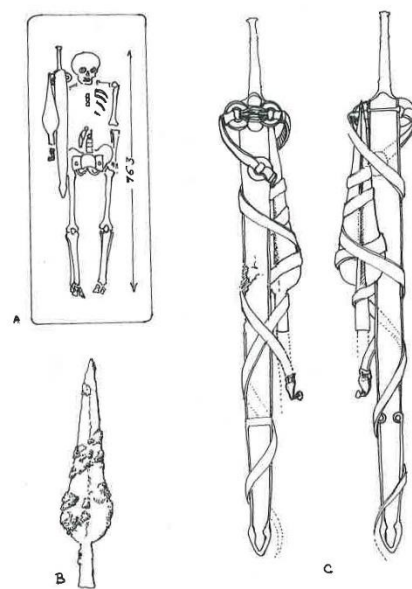


Fig. 8 : Exemple de reconstitution d'un ceinturon de suspension d'épée grâce aux restes de cuir. ©A.Brisson et A.Rapin

²³ Artioli, 2010, p.6.

²⁴ Domergue, 2004, p.175.

²⁵ Sands, 1997, p.1-5.

²⁶ Moulherat, 2002; Lejars, 2011

L'identification de l'essence d'un bois peut donner des renseignements quant à la nature et à la fonction de l'objet métallique composite ou de l'objet en bois, mais elle peut aussi permettre d'expliquer certains phénomènes sociaux²⁷, notamment « [...] *dans quelle mesure nos ancêtres ont fait appel à leur univers familier pour s'équiper, ou au contraire ont pratiqué des échanges plus ou moins lointains, ou encore jusqu'où allait leur technicité, révélée par le choix précis de certains bois pour un emploi déterminé*²⁸. » Les caractéristiques physiques et chimiques d'un bois jouent en effet un rôle important quant à la manière dont celui-ci sera débité, travaillé, assemblé et utilisé. Dès les premières utilisations de ce matériau, l'être humain a observé qu'il existe des différences au niveau de la résistance du bois à divers facteurs (dont les attaques biologiques) en fonction de l'essence de celui-ci. Theophrastos (371-287 av. J.-C.) avait déjà dressé une liste des bois les plus durables. On trouve également de manière récurrente des références au sujet de l'influence de la saison et des phases de la lune durant lesquelles l'arbre était abattu sur sa durabilité naturelle²⁹. Par exemple il était coutume d'employer un bois résistant, comme le chêne, pour façonner des boucliers ou le manche des épées, et des bois souples, comme de l'if, du frêne ou du noisetier pour des arcs et armes de jet, comme des lances. Le bois de l'if ainsi que les écorces (dont celle de peuplier) sont particulièrement résistants à la décomposition, d'où leur utilisation fréquente³⁰. Les bois les plus durs, tels que le chêne, le mélèze, le sorbier ou l'orme, étaient plus généralement employés comme base aux constructions ou pour la fabrication de moyens de locomotion³¹ (Fig. 9). L'identification du bois et l'observation des restes organiques peut donc permettre de réaliser des essais de reconstruction, en tenant compte à la fois des éléments organiques et inorganiques en tant qu'unité³².

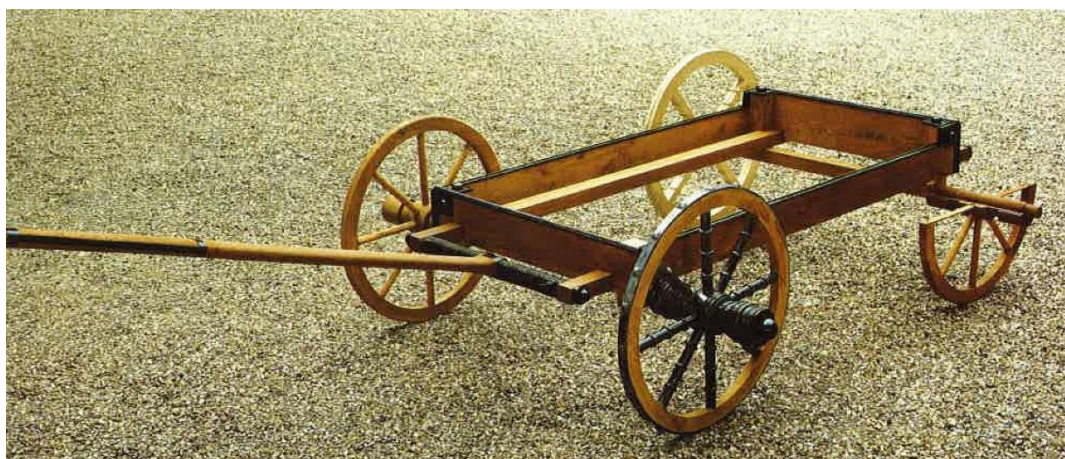


Fig. 9 : Exemple d'une reconstitution d'un char grâce aux restes de bois sur les parties en fer. ©M.A.N

²⁷ Huisman et Klaassen, 2009, p.19.

²⁸ Trenard, 1992, p.39.

²⁹ Unger, *et al.*, 2001, p.3.

³⁰ Schweingruber, 1990, p.196.

³¹ Trenard, 1992, p.40-42.

³² Fischer, 1997, p.1.

Le char d'Apremont³³, reconstitué au Musée des Antiquités de Saint-Germain-en-Laye (F) grâce à l'étude des traces de bois préservés sur les parties métalliques (Fig. 10), ou encore de l'épée en fer du tumulus 4 de Matran/Le Perru³⁴ (Fribourg), dont les nombreux restes organiques (Fig. 11) ont permis non seulement de reconstituer l'épée notamment grâce à son manche et son fourreau en bois), mais aussi d'apporter des informations sur l'emballage de l'arme (Fig. 12), en sont des exemples parlants.

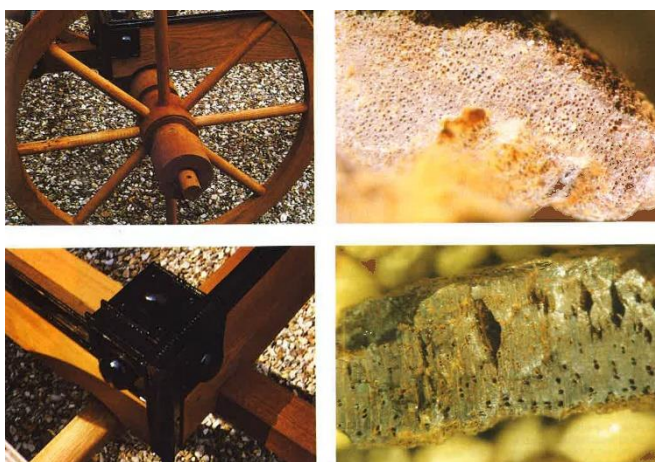


Fig. 10 : A gauche : détails des jantes de la roue et d'une pièce métallique. A droite : restes de bois (sorbier et frêne) qui ont permis l'identification. ©M.A.N et Y.Trenard



Fig. 11 : Restes organiques sur des fragments de l'épée de Matran/Le Perru. ©SAEF, Photo :C.Favre-Boschung

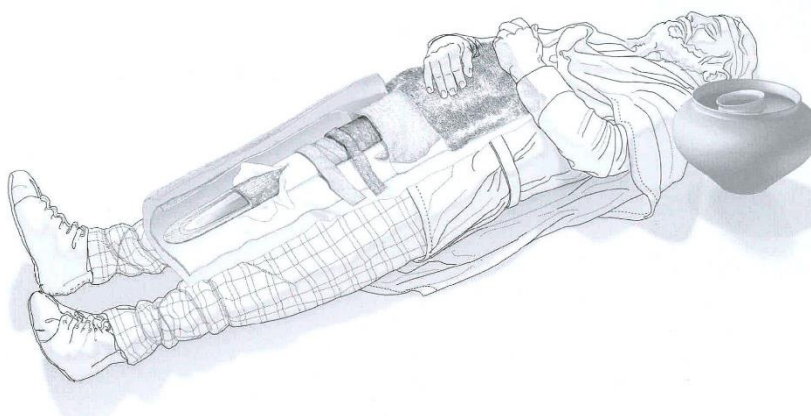


Fig. 12 : Essai de restitution de la tombe du tumulus 4 de Matran/Le Perru. ©Mauvilly, et al.

³³ Trenard, 1992, p.41-42.

³⁴ Mauvilly, et al., 2011, p.95.

La présence de certaines substances d'imprégnation, comme des cires, laques, poix voire peintures peut également être observée par le remplissage des cellules du bois³⁵.

Du point de vue de l'archéologie, le bois joue généralement un rôle important pour la datation d'un objet ou d'un site par le carbone 14*, en fonction de la localisation du mobilier dans la stratigraphie du sol. Toutefois, les restes de bois retrouvés en association avec des métaux sont souvent trop dégradés pour de telles analyses. La dendrochronologie* peut éventuellement être réalisée si l'état de conservation et la quantité de bois sont suffisants pour étudier les cernes* annuels³⁶.

Il est également possible de déterminer la coupe du bois et de localiser sa situation dans le tronc (Fig. 13) en observant la direction et la nature des fibres (cellules longitudinales ou cellules de rayon, aubier ou duramen)³⁷. Son orientation peut également être connue en étudiant la courbure des cernes annuels³⁸. Dans le cas de clous provenant d'un coffre par exemple, les fibres restantes peuvent permettre de déterminer la direction de la planche de bois par rapport à celle du clou, ou encore l'assemblage de deux planches pour lequel le clou a été utilisé³⁹. L'étude de la localisation des fibres de bois et leur direction a permis dans le cas d'une sépulture de la nécropole gauloise de l'hôpital Avicenne à Bobigny (Seine-Saint-Denis), d'identifier la présence d'un appareillage composé d'une barre courbe et d'une structure en bois (Fig. 14) destiné à soutenir un individu atteint d'une maladie musculaire⁴⁰.

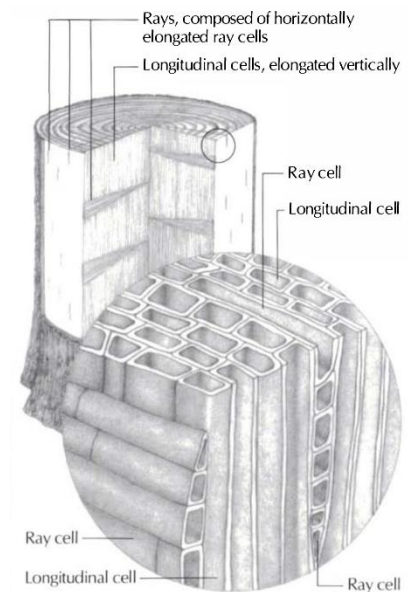


Fig. 13 : Cellules longitudinales et de rayon. ©Hoadley

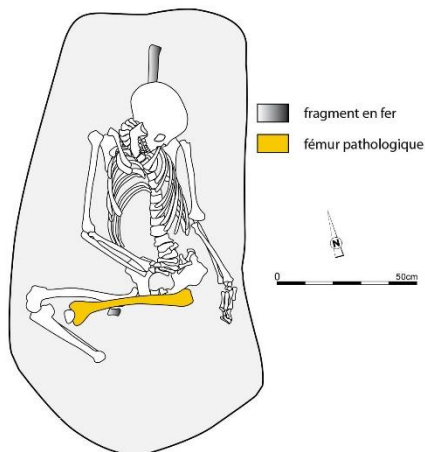


Fig. 14 : Localisation et photographie des éléments en fer sur lesquels des traces de fibres végétales ont été identifiées. ©C.Le Forestier, Inrap, E.Jacquot, CG93

³⁵ Gondar et Jankovich, 1989, p.65.

³⁶ Lejars, 2011, p.142.

³⁷ Hoadley, 1990, p.9.

³⁸ Fischer, 1997, p.42.

³⁹ Keepax et Robson, 1978, p.37.

⁴⁰ Le Forestier et Proust, 2009, p.3.

2. Processus de minéralisation

2.1 Interaction bois-métal

Les processus de dégradation du fer et du bois sont propres à leur composition chimique, mais leur association a une influence sur ces derniers et les formes sous lesquels ces deux matériaux seront retrouvés. Généralement, la présence du bois provoque une accélération de la corrosion du fer, en raison de son humidité, qui joue le rôle d'électrolyte*, mais aussi de son acidité. Des zones de confinement (Fig. 15) existent à l'interface* métal-bois, engendrant la création de zones anodiques* (formations d'ions H^+ et Fe^{2+}) et cathodiques* (formation d'ions OH^-) sur les zones qui ne sont pas en contact avec le bois. L'absence d'oxygène peut ralentir la biodégradation du bois mais des bactéries sulfato-réductrices peuvent accélérer la corrosion du fer⁴¹. Il a aussi été démontré que la corrosion du fer accélère la dégradation du bois à l'interface, en catalysant la décomposition des constituants du bois (polysaccharides⁴²). La décomposition du bois acidifie le milieu, en raison de la présence de CO_2 . Puis, lorsque l'activité microbienne cesse, le pH du sol redevient plus neutre voir alcalin⁴³.

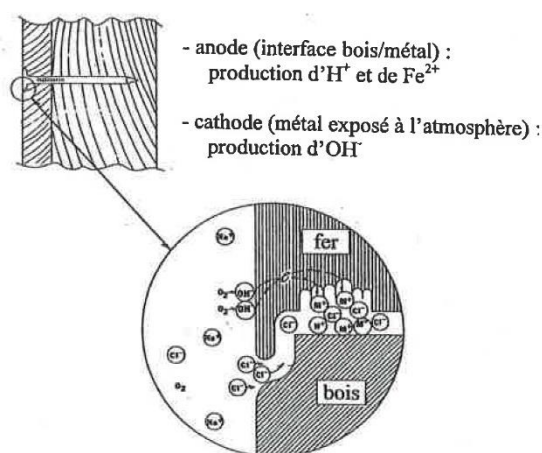


Fig. 15 : Création de zones de confinement à l'interface métal-bois d'un objet composite. ©Degrigny et Guilminot, d'après Baker

La préservation du bois au contact du fer par un processus de minéralisation dépend de nombreux facteurs, notamment de l'environnement archéologique (localisation géographique, climat, utilisation du terrain, propriétés physiques et chimiques du sol), influençant à la fois la corrosion du métal et la dégradation du bois, mais aussi de la nature et de la composition de ces deux matériaux.

Le sol constitue un système complexe, généralement très hétérogène et constamment en train d'évoluer, c'est pourquoi il est difficile de caractériser les types de milieux d'enfouissement propices à l'apparition d'un phénomène de minéralisation, mais nous pouvons néanmoins mettre en évidence les mécanismes en jeu permettant la préservation du bois sur le fer.

⁴¹ Degrigny et Guilminot, 2000, p.6.

⁴² Baker, 1980, p.982.

⁴³ Chen, *et al.*, 1998, p.1019.

Les situations de minéralisation des restes organiques se produisent le plus souvent sur le fer et le cuivre, mais elles peuvent également se produire avec le plomb et l'argent, De tels cas n'ont pour l'instant été que peu étudiés⁴⁴. Les processus et formes de minéralisation sont différents d'un métal à l'autre, bien que des situations similaires puissent parfois être rencontrées.

Dans le cas du cuivre, les produits de corrosion (en général des chlorures et carbonates basiques, notamment dans le cas du bois⁴⁵) agissent comme inhibiteurs de l'activité des micro-organismes qui dégradent la matière organique (effet biocide, en particulier sur les champignons), en imprégnant le matériau (Fig. 16), à condition qu'une grande quantité d'ions cuivre passe en solution⁴⁶. C'est pourquoi les fibres préservées en contact avec des alliages cuivreux auront tendance à posséder plus de matière organique d'origine que le cas des ferreux, mais le matériau aura tendance à être déformé, avoir rétréci ou être taché par les produits de corrosion du cuivre. Il arrive aussi que les couleurs originales soient préservées⁴⁷ (Fig. 17). Néanmoins, les ions cuivre peuvent parfois mener à la dégradation de la matière organique en catalysant l'oxydation* des fibres⁴⁸.

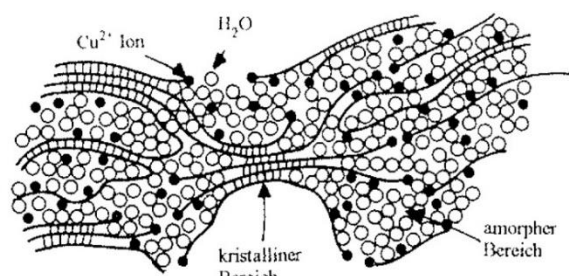


Fig. 16 : Fibre imprégnée par des sels de cuivre (points noirs). ©Fischer

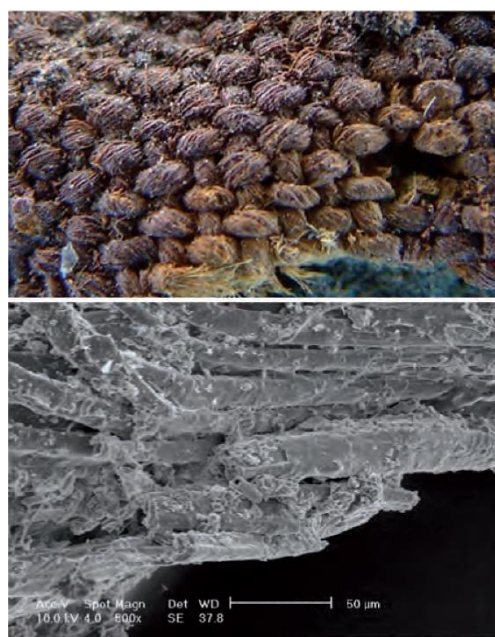


Fig. 17 : Fibres de laine préservées sur une fibule, vue macroscopique et sous MEB. ©C2RMF, C.Moulherat

⁴⁴ Scott, 2002, p.72.

⁴⁵ Keepax, 1975, p.149.

⁴⁶ Janaway, 1989, p.21.

⁴⁷ Edwards, 1989, p.5.

⁴⁸ Fischer, 1997, p.8.

Le phénomène de protection par effet biocide est spécifique aux sels de cuivre et de plomb. Les sels de fer ne possèdent pas cette propriété⁴⁹. La préservation de la matière organique par le fer se produit par dépôt (interne ou externe) et/ou remplacement progressif des cellules par précipitation des produits de corrosion. La matière y est très souvent fortement dégradée, ce qui expliquerait pourquoi ces matériaux sont en général plus fragiles que ceux préservés par les sels de cuivre⁵⁰. De plus, les produits de corrosion du fer peuvent former une gangue volumineuse autour de l'objet, avec laquelle les matériaux organiques peuvent être amalgamés (Fig. 18).



Fig. 18 : Fibres textiles préservées sur un élément d'une boucle de ceinture en fer (vue générale et détail).
©Kantonaes Museum für Urgeschichte, Zug, Photo : Atelier de conservation S.Ramseyer

Pour que la minéralisation du bois se produise, la vitesse de corrosion du métal doit être supérieure à la vitesse de dégradation du matériau organique ou que la dégradation des fibres soit simultanée. La qualité de la préservation du bois, ou du moins de son aspect, par les produits de corrosion dépend donc de la vitesse à laquelle les produits de corrosion précipitent à l'intérieur ou sur la matière organique⁵¹. Il faut que le milieu soit suffisamment agressif pour le fer pour que le phénomène se produise. Les sépultures constituent des conditions idéales pour la minéralisation, en raison de la présence d'un corps en décomposition⁵².

La dégradation du bois dans le sol diffère selon s'il s'agit d'un milieu aérobie ou anaérobie, selon les espèces vivant dans ces milieux. Elle peut en effet être causée de manière biologique (champignons, bactéries ou actinomycètes) ou de manière chimique (hydrolyse). L'altération peut toucher

⁴⁹ Scott, 2009, p.105.

⁵⁰ Watson, 1988, p.67.

⁵¹ Janaway, 1989, p.21.

⁵² Idem, 1987, p.146.

préférentiellement certains composants du bois (cellulose, hémicelluloses et lignine principalement) ou certaines couches de la paroi des cellules⁵³. La décomposition de ces composants par les enzymes produits par les microorganismes⁵⁴ permet ainsi la pénétration des ions métalliques par le biais de l'eau dans la structure des fibres. Elle se produit dans les porosités engendrées par celle-ci. Sachant que les fibres de bois sont interconnectées par le biais de ponctuations* (trous dans la membrane), permettant le passage de l'eau dans le bois, nous pouvons aussi imaginer que les ions ferreux se diffusent grâce à ceux-ci (Fig. 19). Une étude a comparé le processus de minéralisation à celui de la teinture, où les molécules peuvent soit diffuser à l'intérieur de la structure des fibres ou former des précipités insolubles à la surface de celles-ci⁵⁵.

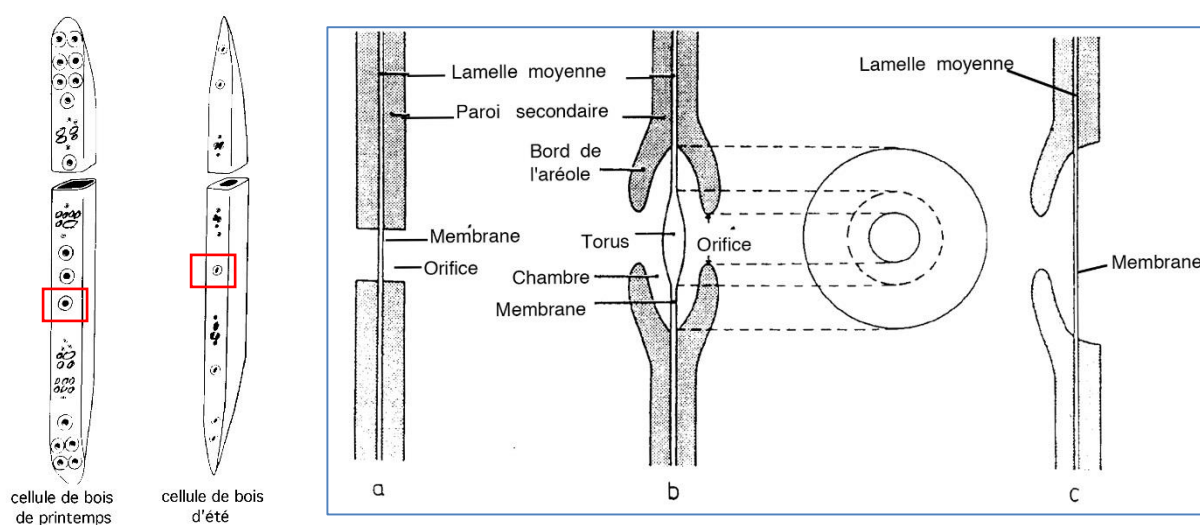


Fig. 19 : Exemple de cellules (fibres) d'un conifère. Détail des différentes ponctuations rencontrées (vue en coupe de deux fibres côte à côte) : a) simple b) aréolée c) semi-aréolée. ©EPFL

2.2 Formes de minéralisation

Plusieurs formes de minéralisation des fibres peuvent être rencontrées. Celles-ci dépendent principalement des vitesses respectives de dégradation des deux matériaux associés, qui est elle-même influencée par la nature et les propriétés physico-chimiques du milieu d'enfouissement (activité microbiologique, pH du sol, température, humidité, taux d'oxygène, nature des sédiments, conductivité⁵⁶). Nous pourrions tenter de représenter les différentes situations sous la forme de graphiques (Fig. 20, p.23). Toutefois, ces courbes ne témoignent pas des conditions réelles des vitesses d'altération des matériaux, car elles ne sont pas linéaires dans le temps. De plus, après un certain temps d'enfouissement, l'objet atteint un certain équilibre avec son milieu et la dégradation peut être fortement ralentie.

⁵³ Keepax, 1983, p.15.

⁵⁴ Nilsson et Daniel, 1990, p.67-68.

⁵⁵ Chen, *et al.*, 1998, p.1019.

⁵⁶ Fischer, 1997, p.8 et 12.

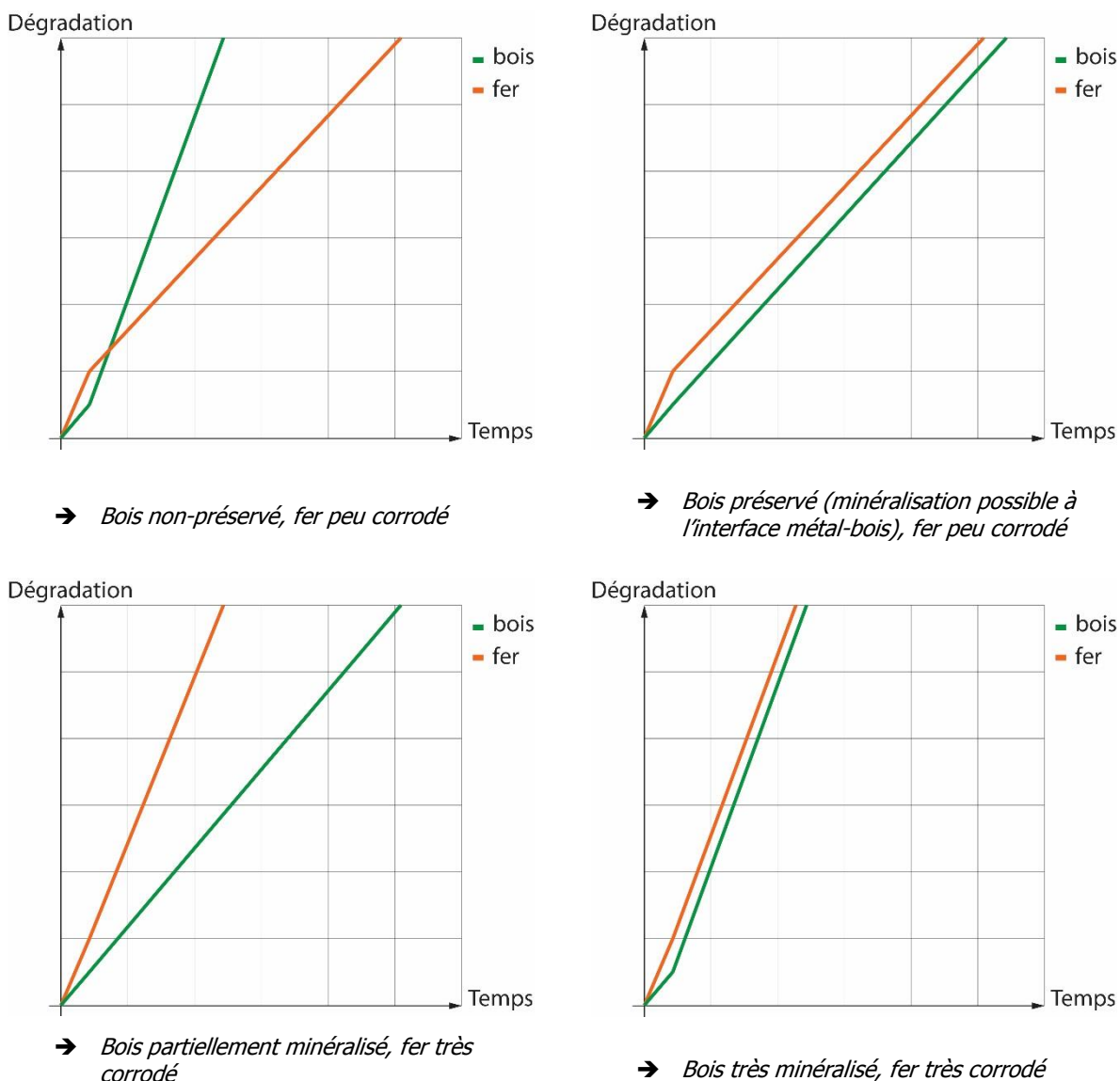


Fig. 20 : Diagrammes des vitesses de dégradation et résultats sur la minéralisation. ©HE-Arc CR

Différents cas de figure ont été observés par Moulherat (2000) sur des tissus minéralisés⁵⁷. Ces formes ont notamment été reprises par Bertholon (2000) pour la méthode de description des strates* de corrosion d'un métal (strate POM = pseudomorphe de matériau organique⁵⁸) (Fig. 21, p.24). Les formes déterminées par Keepax (1989) sont plus spécifiques au cas du bois⁵⁹, mais les principes de minéralisation observés restent les mêmes (Fig. 22, p.24).

La conservation des détails de l'aspect de surface et de la structure d'une fibre minéralisée (micromorphologie) peut être plus ou moins précise.

⁵⁷ Moulherat, 2000.

⁵⁸ Bertholon, 2000, p.257.

⁵⁹ Keepax, 1983, p.15.

L'essence du bois joue aussi un rôle sur la minéralisation, car la micromorphologie des fibres est très différente d'une espèce à l'autre (voir Annexes, p.144). Ceci peut avoir une influence sur la cohésion du matériau minéralisé.

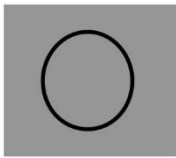
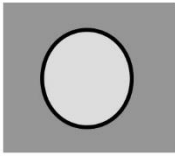


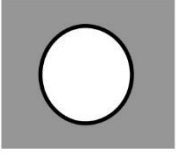
Minéralisation positive (pseudomorphe) <i>Positive mineralisation (pseudomorph)</i>	Minéralisation superficielle <i>Superficial mineralisation</i>	Minéralisation positive partielle <i>Incomplete positive mineralisation</i>	Minéralisation négative arrêtée <i>Interrupted negative mineralisation</i>	Minéralisation négative (empreinte) <i>Negative mineralisation</i>
Fibre pleine		Fibre partiellement pleine		Fibre creuse
couleur de la fibre identique à celle des produits de corrosion	couleur de la fibre différente de celle des produits de corrosion	couleur de la fibre identique à celle des produits de corrosion	couleur de la fibre différente de celle des produits de corrosion	
				
code : POM ,p	code : POM ,s	code : POM ,ip	code : POM ,in	code : POM ,n

Fig. 21 : Types de minéralisation des textiles pseudomorphes. ©Bertholon, selon Moulherat

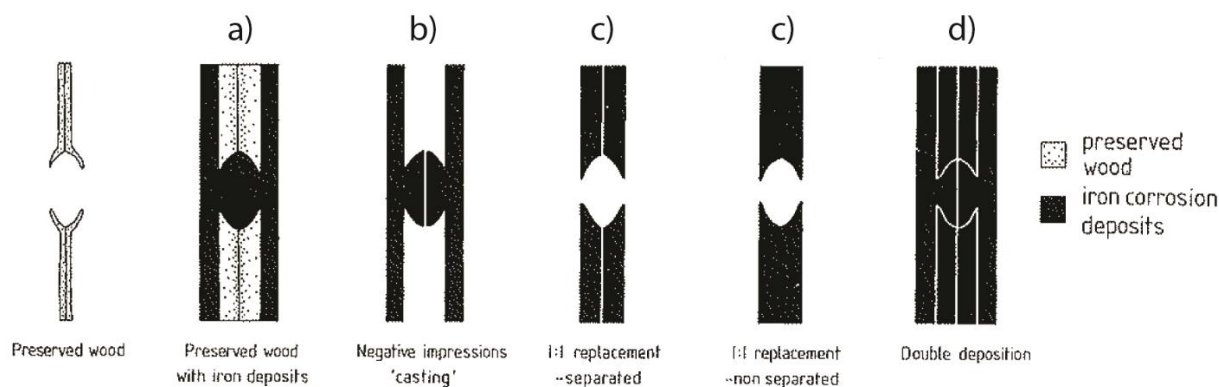


Fig. 22 : Classification des structures observées pour les fibres de bois. © Keepax

- a) La situation où le bois est préservé (minéralisation superficielle) est rare et se produit plutôt en milieu humide (où le bois est généralement gorgé d'eau) ou au contraire très sec. Les produits de corrosion du fer peuvent précipiter dans les cavités cellulaires (à la place de l'eau) et autour de la fibre tandis que les parois cellulaires sont préservées (fibre « enveloppée⁶⁰ »).

⁶⁰ Moulherat, 1998, p.52.

- b) Le second cas de figure est l'empreinte négative (moule). Il se produit principalement dans un milieu aérobie. Le mécanisme de préservation y est similaire à la première situation, à savoir une précipitation des produits de corrosion à l'intérieur des cellules (lumen*), mais les parois cellulaires du bois sont dégradées (ou partiellement dégradées) par les microorganismes, formant une empreinte négative (vides structuraux⁶¹). Cette situation a majoritairement été observée sur les ferreux, sachant que les produits de corrosion ont tendance à se déposer rapidement en raison du potentiel d'oxydation* élevé du fer et de leur insolubilité, menant à leur cristallisation à la surface de la fibre⁶². Le remplacement se fait en plusieurs étapes et il est possible d'observer des différences de stades de dépôt au sein d'un même échantillon.
- c) Les produits de corrosion du fer peuvent également remplacer la matière organique par imprégnation, comme si celle-ci était fossilisée, formant une empreinte positive de la paroi cellulaire des fibres. Cette situation est plus fréquente dans un milieu aérobie, car ce phénomène s'accompagne d'une dégradation rapide de la matière organique. Le bois d'origine est dégradé (ou partiellement dégradé), comme dans le cas précédent, mais la structure originale est conservée. Parfois, les séparations entre les parois cellulaires des fibres du bois sont encore discernables, parfois elles ne le sont plus.
- d) Enfin dans de rares cas, il peut également se produire la situation suivante : les produits de corrosion remplissent l'intérieur des cellules (empreinte négative) et en même temps les parois cellulaires sont remplacées par des produits de corrosion (empreinte positive). Il ne subsiste alors que les traces des séparations entre les parois cellulaires des fibres du bois. Il semble que ce résultat soit obtenu en deux phases distinctes de minéralisation, en commençant par un dépôt au sein du lumen puis par un remplacement des parois⁶³.

Dans la suite de ce travail, nous allons regrouper ces formes de minéralisation selon la terminologie suivante :

- Bois peu minéralisé (forme a)
- Bois partiellement minéralisé (formes b et c)
- Bois très minéralisé (forme d)

Il faut néanmoins tenir compte du fait qu'il est possible de rencontrer, sur un même objet, ces différentes formes de minéralisation, notamment dans le cas de restes organiques volumineux. Les zones d'interface métal-bois sont souvent plus minéralisées que le reste.

⁶¹ Gillard, *et al.*, 1994, p.138.

⁶² Chen, *et al.*, 1998, p.1016.

⁶³ Keepax, 1989, p.18.

2.3 Nature des produits de corrosion de remplacement

Peu d'études ont été réalisées sur l'identification des produits de corrosion intervenant dans la minéralisation des matières organiques, c'est pourquoi tous les produits de corrosion du fer peuvent être envisagés⁶⁴. Néanmoins, nous pouvons mettre en évidence certaines tendances. Selon Watkins et Cameron (1987), ce sont principalement des oxydes et hydroxydes de fer qui ont été détectés dans le cadre d'objets provenant d'une tombe d'un guerrier de l'âge du fer⁶⁵. Scott et Eggert (2009) montrent également que les composants les plus fréquemment retrouvés sont la goethite (α -FeOOH) et la lépidocrocite (γ -FeOOH), mais ils ont aussi découvert de la sidérite (FeCO_3) contenant une certaine proportion de goethite. Cette dernière, tout comme la silice, a la capacité, en se déposant, de reproduire la paroi cellulaire et les ponctuations aréolées* dans les plus grands détails. Cette capacité dépend principalement de la cristallinité des produits de corrosion. Si celle-ci est trop grande, les détails structuraux seront moins bien préservés, comme dans le cas de la sidérite⁶⁶.

⁶⁴ Fischer, 1997, p.12.

⁶⁵ Watkins et Cameron, 1987, p.51.

⁶⁶ Scott et Eggert, 2009, p.104.

3. Problématiques de conservation des vestiges en fer associés à des restes de bois

3.1 Réactivité du fer après excavation

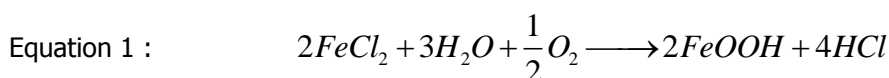
Un objet archéologique en fer peut être plus ou moins contaminé par des chlorures issus du milieu d'enfouissement. En effet, les ions chlorure (Cl^-) présents dans le sol sont attirés par le fer aux sites anodiques à l'interface métal-produits de corrosion, où ils agissent comme « contre-ions » pour l'équilibre des charges avec les ions ferreux (Fe^{2+}) produits par l'oxydation du métal. L'eau du sol y joue le rôle d'électrolyte, permettant la réaction. Ces ions peuvent ensuite être piégés dans les fissures et les pores de l'objet et former une solution acide de chlorure de fer (II)⁶⁷. La quantité de chlorures présente au sein des objets en fer est variable, mais souvent supérieure à celle du site archéologique d'où ils proviennent⁶⁸.

Lorsque l'objet est mis au jour, l'équilibre qu'il avait atteint avec son environnement est rompu, car il est exposé à un milieu plus sec et riche en oxygène. L'eau présente dans les pores de l'objet s'évapore. La solution de chlorure de fer (II) acide se concentre, ce qui crée des fissures au sein des couches de corrosion et permet ainsi à l'oxygène d'entrer directement en contact avec la surface du métal.

Lorsque les objets en fer excavés sont complètement minéralisés, la présence de chlorures n'est pas problématique, car il ne reste plus de fer à l'état métallique à disposition pour une reprise de la corrosion. Si au contraire un noyau métallique a été préservé, l'état de l'objet est potentiellement instable et sa corrosion peut être très rapide (corrosion active*) si les conditions y sont propices. En effet, les ions Cl^- , solubles, peuvent se combiner avec l'humidité de l'air ambiant et servir d'électrolyte pour accélérer la corrosion (Fig. 23). Par l'apport d'oxygène, les ions fer (II) contenus dans la solution de chlorure de fer (II) se transforment en hydroxydes et oxydes de fer. Une réaction cyclique est alors déclenchée par l'acide chlorhydrique produit⁶⁹ :



Fig. 23 : Gouttelettes caractéristiques de la corrosion active. ©Selwyn et Argyropoulos



⁶⁷ Selwyn, *et al.*, 1999, p.217.

⁶⁸ Watkinson, *et al.*, 2013, p.408.

⁶⁹ Kuhn et Eggert, 2011, p.32.

L'hydrogène dégagé durant la réaction réagit avec le métal sain restant, provoquant des dommages chimiques à l'objet jusqu'à sa destruction complète (Fig. 24). Outre ce phénomène, la nature des nouveaux produits de corrosion peut causer un problème d'ordre physique, car ceux-ci occupent un volume plus important et risquent de faire éclater l'objet⁷⁰. Le produit de corrosion le plus dangereux est l'akaganéite (β -FeOOH), pouvant se former à partir de 12% d'humidité relative* seulement à l'interface métal-produits de corrosion, et dont la structure tubulaire renferme des ions chlorure⁷¹. Il en résulte un éclatement des couches de corrosion et donc une perte de la surface d'origine de l'objet et des informations archéologiques dont il est porteur. Selon l'expérience du Service archéologique du canton de Berne, 90% des objets en fer présents dans leurs collections sont instables.



Fig. 24 : Exemple d'objet (clou) atteint de corrosion active par formation d'akaganéite entre le noyau métallique préservé et les couches de corrosion. Il en résulte un éclatement de l'objet. ©ADB

3.2 Méthodes de stabilisation du fer utilisées en conservation

L'instabilité inhérente aux objets archéologiques en fer contaminés par des chlorures constitue un problème de conservation majeur pour les professionnels de la conservation-restauration. Idéalement et dans l'optique d'une intervention minimale, ces objets devraient, à titre préventif, être conservés dans des conditions limitant au maximum les risques d'une reprise de corrosion et la formation d'akaganéite (β -FeOOH), à savoir un environnement sec (moins de 12% HR) et froid (une température basse permettant de ralentir les réactions chimiques).

⁷⁰ Selwyn, 2004, p.116.

⁷¹ Watkinson et Lewis, 2005, p.241.

Des solutions ont été élaborées, comme le stockage dans des sachets hermétiques contenant des absorbeurs d'humidité⁷² (gel de silice, argiles) et/ou d'oxygène⁷³, ou encore la congélation⁷⁴ (Fig. 25). Celles-ci sont appliquées de manière temporaire après la fouille. Toutefois, de telles conditions ne sont pas aisément atteintes à large échelle et sur le long terme, car elles nécessitent des ressources coûteuses et une maintenance régulière. De plus, ces

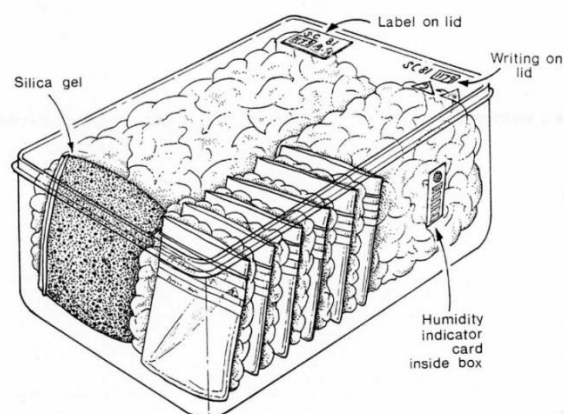


Fig. 25 : Boîte hermétique avec gel de silice permettant la création d'un microclimat. ©Watkinson et Neal

objets ne peuvent souvent pas être isolés des autres métaux dans les réserves et sont généralement conservés par lots et par fouille. C'est pourquoi des traitements de stabilisation ont été ou sont actuellement développés pour leur conservation à long terme et pour leur éventuelle exposition.

L'inhibition chimique par application d'un revêtement sur l'objet formant une couche de protection (complexe de fer⁷⁵) constitue une possibilité. Mais ceci nécessite le dégagement complet de l'objet jusqu'à sa surface d'origine, qui n'est pas forcément applicable au traitement de masse⁷⁶.

Le retrait des chlorures et des espèces contenant des ions chlorures, présents dans les couches de corrosion, est une alternative au stockage sec et à l'application d'un revêtement. Les principales méthodes de déchloruration actuelles sont les méthodes chimiques (immersion dans des solutions alcalines), la polarisation cathodique (techniques électrolytiques⁷⁷) et plus récemment l'utilisation de fluides subcritiques⁷⁸. Ces techniques sont adaptées à certains types d'objets et ne conviennent pas forcément à d'autres, en fonction de leur état de conservation. Certaines techniques ont montré par le passé des résultats satisfaisants, d'autres moins, aboutissant parfois à la perte d'informations (perte de la limite de la surface d'origine*, changements dans la composition métallographique en raison de températures trop élevées). L'immersion dans des bains a fait l'objet de nombreux essais. Différentes solutions ont été testées (eau distillée, sesquicarbonate de sodium, hydroxyde de sodium, éthylènediamine⁷⁹, hydroxylamine⁸⁰ ou encore hydroxyle de tétra-alkyle d'ammonium⁸¹).

⁷² Watkinson et Lewis, 2005, p.243.

⁷³ Guggenheimer, 2006, p.60.

⁷⁴ Kuhn et Eggert, 2011, p.35.

⁷⁵ Pannike, 2011, p.60.

⁷⁶ Einarsdóttir, 2012, p.35.

⁷⁷ Guilminot, *et al.*, 2012, p.223.

⁷⁸ González-Pereyra, *et al.*, 2013, p.201.

⁷⁹ Selwyn et Argyropoulos, 2005.

⁸⁰ Wiesner, *et al.*, 2007.

⁸¹ Kuhn, 2010.

Les bains d'hydroxyde de sodium désoxygénés à l'aide du sulfite alcalin⁸² sont actuellement les plus répandus dans la pratique de la conservation (Fig. 26, p.31). Ils ont été développés pour la première fois par North et Pearson (1975) pour les objets issus du milieu marin⁸³ et transférés ensuite par Rinuy et Schweizer (1981) aux objets issus du milieu archéologique terrestre⁸⁴. Les concentrations standards de chacun des constituants sont de 0.5 mol/l. Leur principe repose sur l'extraction des chlorures emprisonnés au sein de l'objet métallique par un phénomène de diffusion au travers des fissures et des porosités des couches de produits de corrosion. Le choix de cette méthode par de nombreuses institutions est lié notamment à sa facilité de mise en œuvre, son faible coût (en comparaison aux autres techniques) et à son efficacité⁸⁵. Des études ont effectivement montré que des quantités suffisamment élevées d'ions chlorures peuvent être retirées des objets en fer⁸⁶. Néanmoins, la quantité de chlorures restants au sein de l'objet et donc l'efficacité du traitement ne peut pas être connue. Elle ne peut être évaluée sur le long terme que par observation du comportement de l'objet⁸⁷.

Diverses méthodes sont utilisées pour favoriser la pénétration de la solution et les réactions chimiques, comme l'élévation de la température ou encore le brassage, mais les avis divergent sur l'efficacité de ces choix⁸⁸. Il n'existe pas de protocole standard pour la mise en œuvre des bains de sulfite alcalin. Les paramètres (Tableau 1) sont choisis par les institutions.

Paramètres liés à la solution	Paramètres liés à la mise en œuvre
<ul style="list-style-type: none"> ○ Quantité de solution (selon le rapport objets/bain en kg/l) ○ Concentration des composants (pH) ○ Température 	<ul style="list-style-type: none"> ○ Infrastructure ○ Conditionnement des objets ○ Durée des bains ○ Fréquence des changements de bain ○ Agitation ○ Méthode de rinçage ○ Méthode de séchage ○ Dosage des chlorures ○ Coût ○ Sécurité

Tableau 1 : Paramètres variables du bain de déchloruration au sulfite alcalin. ©HE-Arc CR

⁸² L'alcalinité de la solution permet de conserver le métal dans un milieu passivant* réduisant fortement le risque de corrosion. Toutefois, la zone de passivation du diagramme de potentiel d'équilibre du fer (De Zoubov et Pourbaix, 1963, p.312) comporte une petite zone où le risque de corrosion est présent. Le sulfite alcalin est utilisé afin de désoxygéner le milieu, en s'oxydant lui-même, afin de maintenir l'équilibre chimique des autres oxydes de fer, et par conséquent la tenue mécanique de l'objet (Forrières, 2001, p.75).

⁸³ North et Pearson, 1975.

⁸⁴ Rinuy et Schweizer, 1981.

⁸⁵ Rimmer, *et al.*, 2012, p.29.

⁸⁶ Watkinson, *et al.*, 2013, p.407.

⁸⁷ Beaudoin, *et al.*, 1997, p.170.

⁸⁸ Schmutzler, 2012, p.35; Schmidt-Ott et Oswald, 2006, p.130; Rimmer, 2010, p.70.



Fig. 26 : Installation de déchloruration au Service archéologique du canton de Berne. ©ADB

La manière dont un objet réagit dépend de nombreuses variables, notamment de la manière dont celui-ci a été stocké au préalable. En effet, cette phase est cruciale, car c'est à ce moment que des changements peuvent survenir. Un séchage rapide du fer peut notamment mener à une oxydation de certains produits de corrosion (transformation de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ en FeOOH) formant une couche très peu cohésive⁸⁹. Il est difficile de prédire l'état dans lequel l'objet sera après passage dans le bain alcalin. Cette intervention est toujours délicate et comporte des risques, notamment au niveau de la tenue mécanique de l'objet. Une fragilisation due au traitement est presque toujours relevée parmi les vestiges en fer déchlorurés, les parties ne comportant que peu ou plus de métal étant les plus vulnérables. Ceci peut être dû à la réduction* de certains produits de corrosion chlorurés⁹⁰, qui a pour conséquence l'augmentation de la porosité au sein de couches de corrosion.

Aujourd'hui, les recherches visent à améliorer cette méthode, en modifiant certains paramètres du bain. Les recherches menées par Schmidt-Ott et Oswald (2006) ont permis de montrer qu'une réduction des concentrations « standards » d'hydroxyde de sodium et de sulfite alcalin (0.1 M NaOH (4 g/l) et 0.05 M Na_2SO_3 (6.3 g/l)) permettait également d'obtenir une déchloruration efficace⁹¹. La raison est à la fois économique et écologique. Les dernières recherches concernent la déchloruration à l'aide du bain alcalin désoxygéné de manière physique⁹². Quelques essais de déoxygénation sous l'azote ont été entrepris⁹³, le but étant de remplacer l'utilisation du sulfite alcalin, ceci pour des raisons écologiques, pratiques (le dosage des chlorures extraits pouvant être faussé par la présence des ions sulfites/sulfates⁹⁴) et de conservation (résidus de sulfites corrosifs en cas de mauvais rinçage⁹⁵).

⁸⁹ Guilminot, *et al.*, 2012, p.227.

⁹⁰ Schmutzler, 2012, p.26.

⁹¹ Schmidt-Ott et Oswald, 2006, p.130.

⁹² Rimmer, *et al.*, 2012, p.31.

⁹³ Idem, 2010, p.214.

⁹⁴ Beaudoin, 1994 (b), p.50-51.

⁹⁵ Rimmer et Wang, 2011, p.81.

Des solutions alternatives à la déchloruration sont également toujours recherchées, car ces traitements engendrent de nombreuses manipulations et sont un risque pour les objets archéologiques très altérés.

3.3 Réactivité des restes de bois après excavation

Les restes de bois, comme tout objet issu du milieu archéologique terrestre, sont généralement retrouvés humides. Le degré de minéralisation du bois conditionne le pourcentage de matière organique restante au sein du matériau et donc sa réactivité à son excavation.

Le problème majeur pour un bois archéologique est lié au séchage de l'objet, qui engendre l'évaporation de l'eau libre dans les pores du matériau, le bois étant hygroscopique*. La réactivité du bois dépend de la dégradation subie par ce dernier durant l'enfouissement, qui a engendré la perte de certains constituants des parois cellulaires, une modification de leur arrangement structurel ainsi que de la teneur en eau liée⁹⁶. Lorsque le bois est gorgé d'eau, cette dernière a peu à peu remplacé les vides au sein du bois, permettant la préservation de sa forme⁹⁷ (Fig. 27).

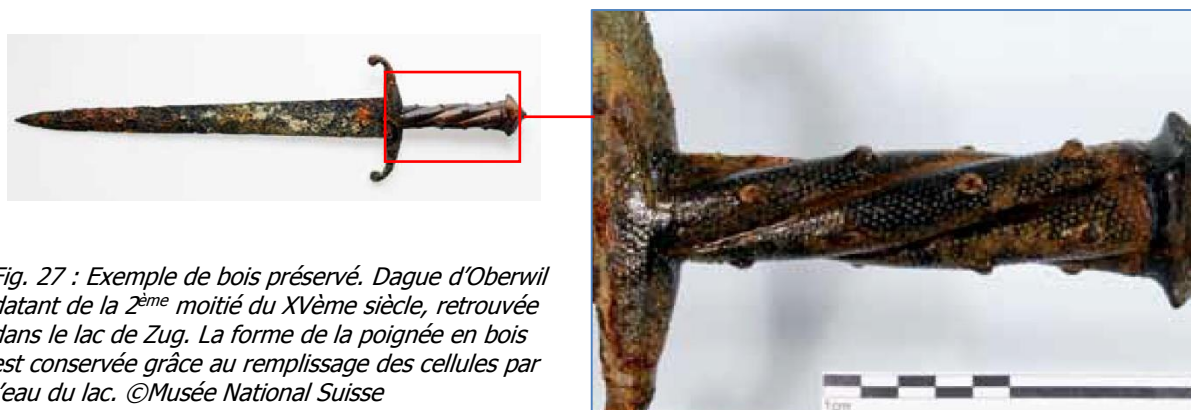


Fig. 27 : Exemple de bois préservé. Dague d'Oberwil datant de la 2^{ème} moitié du XV^{ème} siècle, retrouvée dans le lac de Zug. La forme de la poignée en bois est conservée grâce au remplissage des cellules par l'eau du lac. ©Musée National Suisse

L'amincissement de la paroi cellulaire mène à une fragilisation du bois et au risque d'effondrement des cellules du bois au moment du séchage. Ce phénomène engendre des déformations, fissurations et éclatement du bois affectant la forme de l'objet et ses informations archéologiques⁹⁸. Celles-ci sont spécifiques à l'essence du bois, mais aussi à sa coupe et sa localisation dans le tronc (Fig. 13, p.18), le duramen étant plus stable. Plus le bois est gorgé d'eau, plus ce risque est élevé (Fig. 28 et Fig. 29, p.33). Enfin, il faut également mentionner le risque d'une nouvelle altération biologique du bois excavé, initiée par des bactéries déjà présentes ou des moisissures lorsque les conditions sont réunies pour leur développement.

⁹⁶ Unger, *et al.*, 2001, p.23.

⁹⁷ Schmidt-Ott, *et al.*, 2014, p.129.

⁹⁸ Barbour, 1990, p.187.



Fig. 28 : Aspect d'un bois gorgé d'eau après séchage. ©R.Klaasen

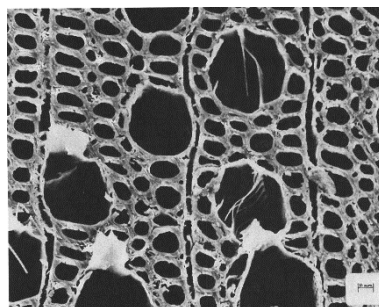
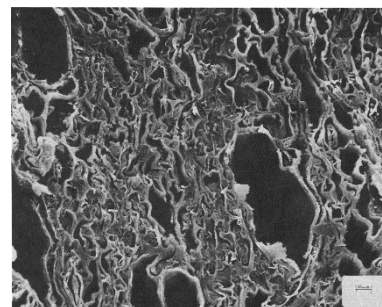


Fig. 29 : Vue sous MEB des cellules avant et après séchage. ©Florian, Photo : International Council of Museums



La forte réactivité du bois au séchage engendre la nécessité de conserver l'objet humide puis de consolider le réseau de fibres à l'aide de techniques d'imprégnation par diverses substances (la plus connue étant le polyéthylène glycol, ou PEG) et de séchage spécifiques⁹⁹, techniques qui sont généralement incompatibles avec la conservation du fer (risques de corrosion engendrés par la présence d'eau et/ou du consolidant). L'exemple du *Vasa* est très connu¹⁰⁰. Des solutions ont été développées pour limiter ces risques, notamment l'ajout d'un inhibiteur de corrosion dans le consolidant par exemple¹⁰¹.

Dans le cas d'un bois minéralisé, cette réactivité est réduite, car les produits de corrosion forment, de manière plus ou moins avancée, un squelette solide sur ou à l'intérieur des cellules du bois, limitant les risques de déformations au séchage¹⁰². Néanmoins, il se peut que la minéralisation ne soit pas uniforme sur la totalité des restes organiques préservés. C'est pourquoi le risque de modifications dimensionnelles existe toujours pour les zones les moins minéralisées.

De manière générale, ces types de restes sont des matériaux qui présentent une grande fragilité, due à la dégradation de la partie organique, dont il ne reste parfois que des vides au sein de produits de corrosion déposés autour des fibres. Il en résulte un risque d'altération de cette structure en cas de contraintes mécaniques même faibles¹⁰³.

3.4 Problématiques liées à la présence des restes de bois pour la stabilisation de l'objet par immersion dans des bains alcalins

Les vestiges métalliques associés à des restes organiques peuvent être divisés en deux groupes : ceux dont les deux parties peuvent être séparées et traitées individuellement et ceux dont les parties sont indissociables¹⁰⁴. Le terme indissociable sous-entend que le retrait des restes organiques engendrerait

⁹⁹ Kozuma, 2004, p.9-15; Florian, 1990, p.19-26.

¹⁰⁰ Sandström, 2002, p.893.

¹⁰¹ Degriy et Guilminot, 2000, p.7.

¹⁰² Edwards, 1989, p.5.

¹⁰³ Roberts, 1989, p.40.

¹⁰⁴ Jedrzejewska, 1989, p.25.

un risque pour sa préservation (dans le cas d'une forte minéralisation par exemple) ou de perte d'informations archéologiques, liées à leur position¹⁰⁵. Dans le cas de restes de bois partiellement ou très minéralisés, les deux matériaux sont presque toujours indissociables.

La problématique des chlorures présents dans l'objet a un impact direct sur la conservation des restes organiques, car une reprise de la corrosion, en créant des fissures au sein des produits de corrosion, engendre un risque de perte non seulement de la partie en fer mais de l'ensemble de l'objet composite. En outre, le risque de corrosion du fer généré par la présence d'eau qui peut rester dans les restes de bois peu ou partiellement minéralisés, est élevée, notamment s'il est choisi de conserver l'objet humide.

Le traitement de conservation-restauration d'un objet composite a pour but, d'une part la conservation de l'intégrité matérielle et technologique à long terme des matériaux. La principale difficulté liée au choix d'un traitement de stabilisation concerne l'évaluation du degré de minéralisation des restes de bois. Le terme degré, qui implique une notion de gradation (proportion de matière organique préservée) n'est aujourd'hui pas encore très bien défini. En effet, « *la différence entre ce qui est réellement organique ou ne l'est plus n'a pas toujours été clairement faite, surtout pour tous les restes organiques préservés dans les produits de corrosion des objets parfois partiellement ou totalement minéralisés*¹⁰⁶ ». Cette différenciation est capitale, car elle conditionne l'état de conservation des restes organiques et donc leur sensibilité au niveau chimique et physico-mécanique vis-à-vis d'une immersion dans un bain alcalin. Nous pouvons émettre plusieurs hypothèses quant aux conséquences d'un tel traitement sur ceux-ci selon les formes de minéralisation déterminées.

3.4.1 Bois peu minéralisé

Un bois peu minéralisé, bien qu'il puisse être en partie imprégné de sels de fer de manière localisée, possède une part importante de matière organique. En conséquence, nous devons tenir compte ici de la sensibilité du bois aux solutions alcalines, susceptibles de décomposer et dissoudre ses constituants, en particulier les hémicelluloses¹⁰⁷ (fortement solubles dans l'hydroxyde de sodium, à une concentration de 4-5%¹⁰⁸), mais aussi la lignine. Cette sensibilité varie en fonction de la nature du bois, les conifères étant généralement plus résistants aux acides et aux bases¹⁰⁹.

Un risque important, indirectement lié au traitement de stabilisation, a lieu au séchage de l'objet où le risque de modifications dimensionnelles est présent. Nous pouvons donc nous attendre à ce que ces restes organiques ne supportent pas le passage dans un bain alcalin et soient fortement altérés¹¹⁰.

¹⁰⁵ Edwards, 1989, p.5-6.

¹⁰⁶ Beaudoin, 1994 (a), p.23.

¹⁰⁷ Selwyn, *et al.*, 1993, p.180.

¹⁰⁸ Hedges, 1990, p.123.

¹⁰⁹ Unger, *et al.*, 2001, p.43.

¹¹⁰ Ternisien, 2013, p.14; Jedrzejewska, 1989, p.25.

3.4.2 Bois partiellement minéralisé

Un bois partiellement minéralisé comporte une part non-déterminée de constituants organiques parmi les dépôts de produits de corrosion du fer, présents autour, à l'intérieur ou au sein des cellules du bois. L'immersion dans une solution alcaline pourrait donc, en dégradant les constituants organiques restants, engendrer un risque au niveau de la tenue mécanique de l'ensemble, en particulier aux zones où la minéralisation n'est pas complète. Ces risques semblent donc particulièrement importants lors des mouvements du fluide engendrés par les différentes manipulations durant les étapes intermédiaires du traitement (agitation, changements de bain, rinçage) ainsi qu'au séchage.

3.4.3 Bois très minéralisé

Dans le cas d'un bois très minéralisé, une stabilisation de l'ensemble de l'objet ne devrait en théorie pas poser de problème, car il ne s'agit plus de bois mais uniquement de produits de corrosion¹¹¹. Toutefois, il est possible que certains produits de corrosion se rétractent au cours du traitement, comme cela se produit parfois lors des traitements de déchloruration des ferreux au sein des couches de corrosion, ce qui risque d'engendrer une désolidarisation et des pertes du matériau organique minéralisé suite au passage dans le bain. Le séchage semble être moins problématique que dans les cas précédents en raison de la nature des matériaux en présence.

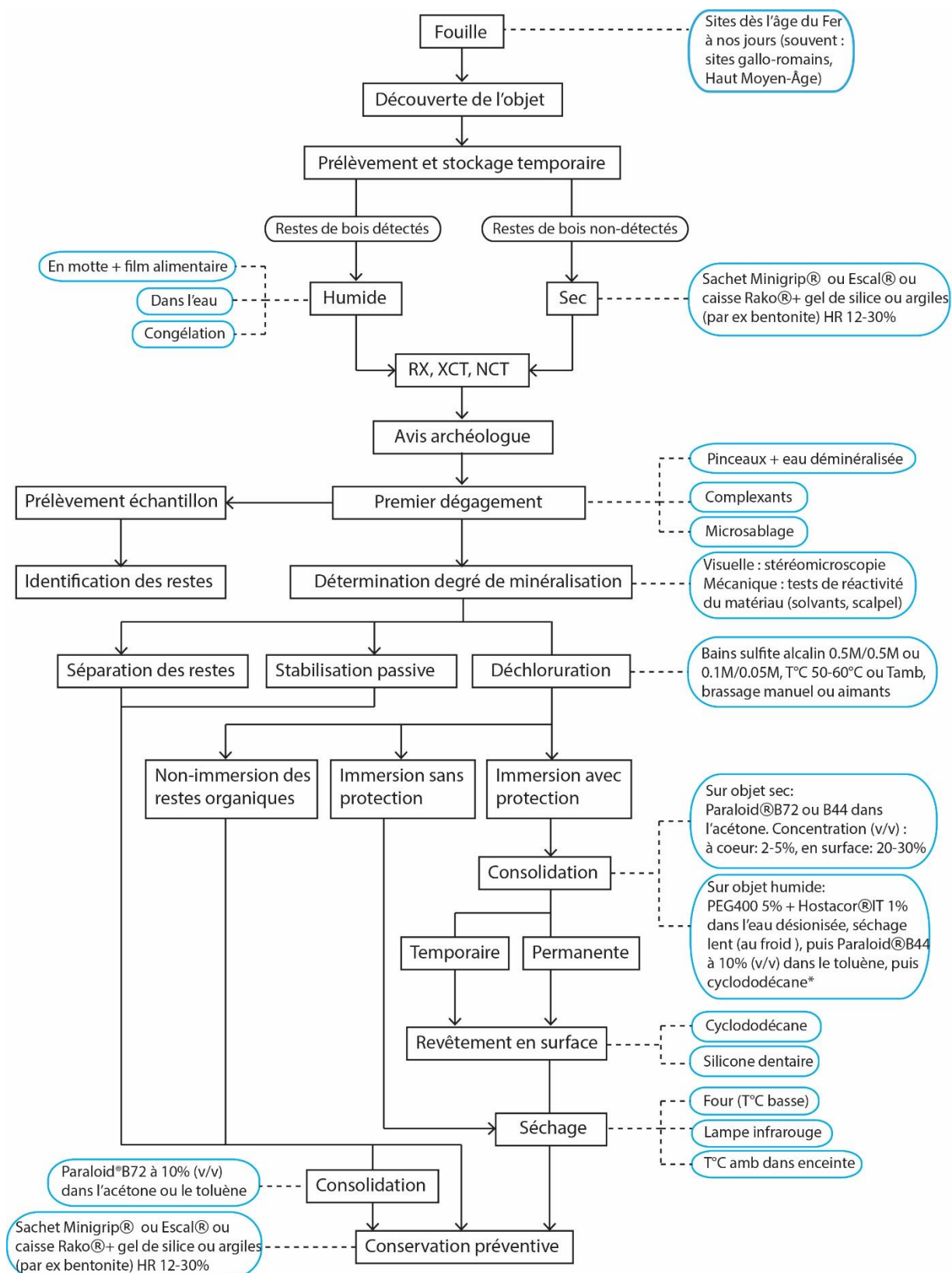
3.5 Enquête/recueil d'expériences

Relativement peu de cas d'études récents relatant de la stabilisation des vestiges archéologiques en fer associés à des restes de bois minéralisés sont mentionnés dans la littérature. C'est pourquoi nous avons collecté des témoignages de conservateurs-restaurateurs ayant été confrontés à cette situation. L'enquête a permis d'obtenir des retours d'expériences de la part de quinze institutions, principalement de Suisse, mais aussi d'Allemagne, de France, du Liechtenstein et d'Australie. Un sondage a notamment été envoyé aux professionnels de la conservation au-travers de l'Association Suisse de conservation et restauration (SCR) ainsi que de la *Conservation DistList* (liste de distribution internationale destinées aux conservateurs-restaurateurs).

De manière générale, les pratiques diffèrent selon les institutions, néanmoins nous retrouvons certaines similarités, que ce soit au niveau de la quantité et du type de restes organiques retrouvés ou des choix de traitement. Le problème de l'évaluation du degré de minéralisation semble récurrent. De plus, la difficulté de reconnaître les traces de matières organiques sur la fouille rend souvent difficile le choix d'un prélèvement ou d'un stockage temporaire correspondant à l'état de l'objet.

Nous avons regroupé sous la forme d'un organigramme (Fig. 30, p.36) les différentes possibilités de prise en charge des vestiges en fer associés à des restes organiques.

¹¹¹ Cronyn, *et al.*, 1985, p.25.



*Informations obtenues suite à un échange d'emails avec E.Sangouard en date du 7 mai 2015. Cette méthode fait actuellement l'objet d'une recherche au Centre des collections du Musée National Suisse.

Fig. 30 : Organigramme présentant les choix de traitement évoqués pendant l'enquête. ©HE-Arc CR

3.5.1 Observations relevées après traitement par bains alcalins

D'après les expériences relatées, certains restes organiques auraient relativement bien résisté au bain alcalin ceci sans couche de protection, en particulier lorsqu'ils semblaient fortement minéralisés et/ou peu épais. Dans le cas de textiles minéralisés par exemple, les bains auraient eu un effet positif puisque leur aspect aurait été amélioré, les détails ressortant mieux après le bain.

Dans d'autres cas, des altérations ont été constatées, comme des pertes de matières localisées. Seules les parties très minéralisées auraient tenu. Un noircissement des restes de bois a également été observé.

Dans la littérature, quelques tests avaient été réalisés sur des fragments de bois isolés et montraient que seules les éprouvettes placées dans les bains combinant hydroxyde de sodium et sulfite alcalin étaient détruites, les autres ayant une relativement bonne tenue à la soude¹¹². Dans d'autres cas, il a également été constaté que des restes de textiles et bois minéralisés avaient une bonne résistance au bain de sulfite alcalin¹¹³. Mais des efflorescences cristallines auraient parfois été observées¹¹⁴. Le traitement d'une épée du VII^e siècle comportant des restes de textiles et de bois jugés complètement minéralisés a donné des résultats positifs pour une déchloruration en milieu alcalin, bien que quelques fragments se soient désolidarisés durant le traitement et les analyses. L'objet a été immergé dans cinq bains successifs de sesquicarbonate de sodium¹¹⁵.

En ce qui concerne les restes organiques qui ont été protégés par un consolidant et/ou isolés par un revêtement, les résultats sont nombreux et divergent.

Dans certains cas, la consolidation aurait permis une bonne tenue des restes dans le bain, en particulier lorsque ceux-ci étaient très minéralisés (Fig. 31, p.38). Les restes de bois peu minéralisés ont par contre subi une grande perte de cohésion, engendrant par la suite le détachement de certains morceaux à la moindre sollicitation. Un blanchiment du consolidant a parfois été constaté lorsqu'il s'agissait de Paraloid® B72 et B44.

Lorsque ceux-ci étaient consolidés et protégés par revêtement, les restes organiques n'auraient pas ou peu été altérés. Dans d'autres cas, le système n'aurait pas donné de résultats satisfaisants. Les protections n'ont pas tenu et les restes se sont fragmentés ou ont été perdus. Néanmoins la solution qui semble avoir donné les meilleurs résultats serait la consolidation au Paraloid®44 et la protection avec le cyclododécane recouvert d'un manchon en silicone. Cette protection est également utile pour la suite du microsablage des parties en fer. L'étape la plus risquée pour les restes organiques est celle du retrait du revêtement de protection, qui engendre la plupart du temps des pertes du matériau.

¹¹² Folzan, 2000, p.12.

¹¹³ Fischer, 1997, p.75.

¹¹⁴ Idem, 2012, p.47.

¹¹⁵ Teshirogi, *et al.*, 2007, p.38-39.



*Fig. 31 : Exemple d'objet en fer (boucle de ceinture) associé à des restes de bois consolidés (Paraloid® B72 à 5% dans l'acétone v/v), déchloruré par immersion dans un bain de sulfite alcalin (concentrations réduites).
©Kantonsarchäologie Solothurn, Photo : Atelier de conservation S.Ramseyer*

L'une des remarques mentionnées concerne l'efficacité du traitement de déchloruration pour la partie ferreuse lorsque les restes organiques sont recouverts d'une couche de protection. En effet, il semblerait que celle-ci restreigne l'accès de la solution au métal et donc aux chlorures. Des reprises de la corrosion ont par exemple été observées sur des damasquines protégées de cette manière. Il se pourrait qu'une trop grande protection des restes organiques empêche donc une bonne extraction, en particulier lorsque ceux-ci sont présents sur une grande surface du métal.

3.6 Rappel des objectifs de l'étude

La notion de degré de minéralisation implique une gradation, définissant la proportion de matière organique préservée au sein des restes organiques. Suite à ce sondage, nous constatons que celle-ci est à la fois difficile à définir et à évaluer, mais qu'elle est néanmoins centrale pour le traitement des vestiges associés à ces restes. Il s'agit d'un outil permettant de faire le bon choix.

Les observations relevées jusqu'à présent sont généralement effectuées de manière empirique, à l'œil nu ou sous loupe binoculaire, d'après des estimations visuelles. D'autres méthodes d'investigation, comme la caractérisation chimique, ne sont pas disponibles dans la pratique et nécessitent une prise d'échantillon, ce qui n'est souvent pas possible sur des objets patrimoniaux. Ce mémoire a pour objectif d'investiguer cette notion, afin de comprendre son influence sur les sensibilités chimiques et physico-mécaniques des restes de bois. Il s'agit de répondre à deux questions principales :

- ➔ La caractérisation du degré de minéralisation du bois est-elle possible ? Si oui, quels sont les moyens les plus adaptés et quelles informations peut-on en tirer ?
- ➔ Comment les restes de bois archéologiques associés aux vestiges en fer se comportent-ils dans les bains alcalins (interactions chimiques et physico-mécaniques) et dans quelle mesure la proportion de composants organiques/inorganiques est-elle problématique ?

4. Matériel et méthodes d'étude

4.1 Matériel d'étude

Plusieurs vestiges en fer « sacrificiels » associés à des restes de bois provenant de différents sites terrestres du canton de Berne ont été mis à disposition pour cette étude (Tableau 2). Dans la suite de ce travail, nous les identifierons sous le nom du site duquel ils proviennent :




Nom du site	Langenthal « Wuhrplatz »	Studen « Petinesca » Vorderberg	Langnau im Emmental « Hinterdorfstrasse 25 »
Photographies (voir Annexes, en page 142)			
n° d'inventaire	021.009.2009.02	325.001.88	422.007.2014.01
Datation	2 ^{ème} moitié du XVIII ^{ème} s. – 1 ^{ère} moitié du XIX ^{ème} s.	2 ^{ème} moitié du 1 ^{er} s.	XIX ^{ème} s.
Découverte	2009	1988	2015
Nombre d'éléments	2	Lot (env. 30)	2
Description	Objet composite fer-bois-céramique	Clous avec restes de bois	Clous avec restes de bois
Fonction	Eléments de pompage d'un puit enterré ?	Eléments d'un coffre ? (charnière à proximité)	Inconnue
Matériaux	Fer, bois, céramique	Fer, bois	Fer, bois
Dimensions	a) 22 x 21 x 5 cm b) 50 x 11 x 10 cm	Entre 1 et 3 cm	a) 7 x 3 x 0.5 cm b) 7.5 x 2 x 0.7 cm
Poids	a) 990 g b) 1360 g	Entre 2 et 5 g	a) 4 g b) 6 g
Etat de la partie métallique	Très corrodé mais noyau métallique restant, très pulvérulent et cassant	Fortement corrodé, pulvérulent en surface	Peu corrodé à moyennement corrodé
Contexte d'enfouissement	Puit enterré circulaire (« Sodbrunnen ») Terre humide (humus, beaucoup de graviers)	Fosse, faible profondeur (env.30 cm) Terre humide (humus)	Fosse, profondeur moyenne (>1m) Terre humide (humus)
Interventions	Congélation, stockage réfrigéré (-25°C), puis sec (caisse hermétique avec gel de silice, HR <12%) Nettoyage superficiel (sec)	Nettoyage superficiel (eau), stockage sec (réserve métaux, HR 25%, T 17°C)	Nettoyage superficiel (eau deminéralisée), stockage sec (réserve métaux, HR 25%, T 17°C)
Analyses	Radiographies (2009, 2015)	Identification du bois (2014) par R. Zwahlen Radiographies (2015)	Radiographies (2015)

Tableau 2 : Fiches d'identification des objets utilisés pour l'étude. ©HE-Arc CR

4.2 Caractérisation du degré de minéralisation

4.2.1 Protocole expérimental

La compréhension du matériau est essentielle pour ensuite comprendre son comportement dans différentes solutions. Nous avons donc tenté dans un premier temps d'approfondir la notion de « degré de minéralisation » en nous penchant sur la description de caractères physiques et chimiques (Fig. 32), à l'aide de différentes méthodes de documentation (voir chapitre 4.4, p.47). Chacun des caractères observés permet d'obtenir une information spécifique liée à l'état de conservation du matériau.

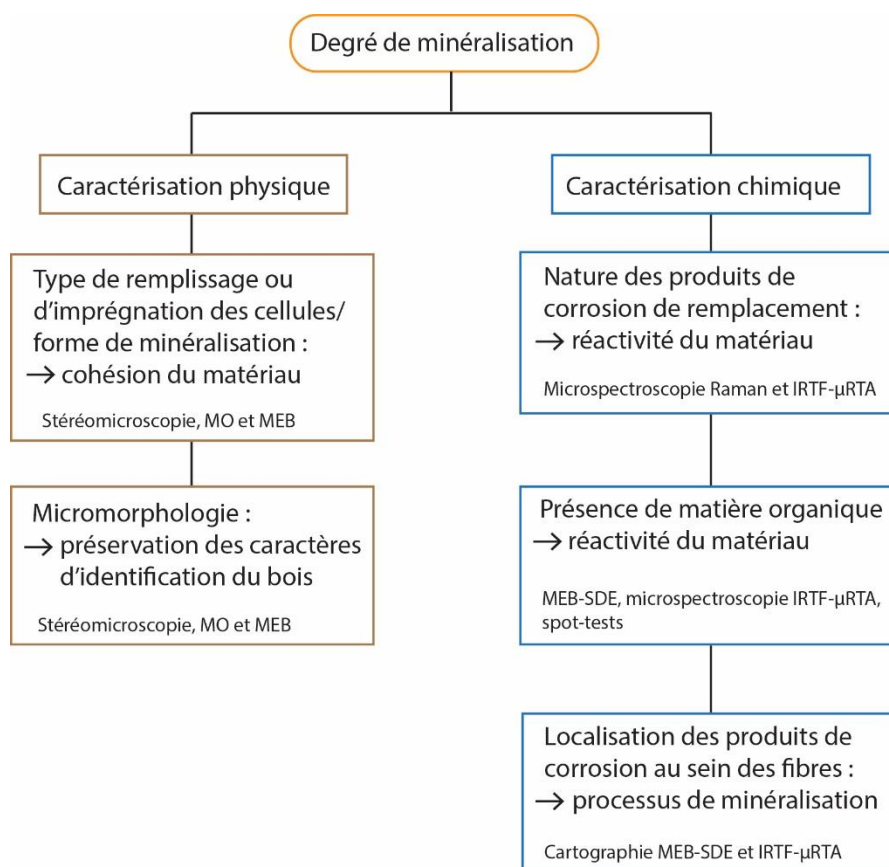


Fig. 32 : Organigramme des champs d'investigation du degré de minéralisation et méthodes utilisées. ©HE-Arc CR

Outre les observations in situ (directement sur l'objet) à l'œil nu et sous stéréomicroscope, certaines méthodes d'imagerie et d'analyse nécessitent différents matériels d'étude (approche invasive), que nous avons regroupés sous les formes suivantes : fragment monté sur support, fragment enrobé et particule (<1mm). Il faut faire une distinction entre les méthodes dites non-destructives, où l'échantillon est réutilisable, et les méthodes destructives, où l'échantillon est détruit (Fig. 33, p.41). Dans le cas des fragments qui sont testés dans les bains, le paramètre non-destructif est important, car ceux-ci doivent pouvoir être documentés avant et après bain.

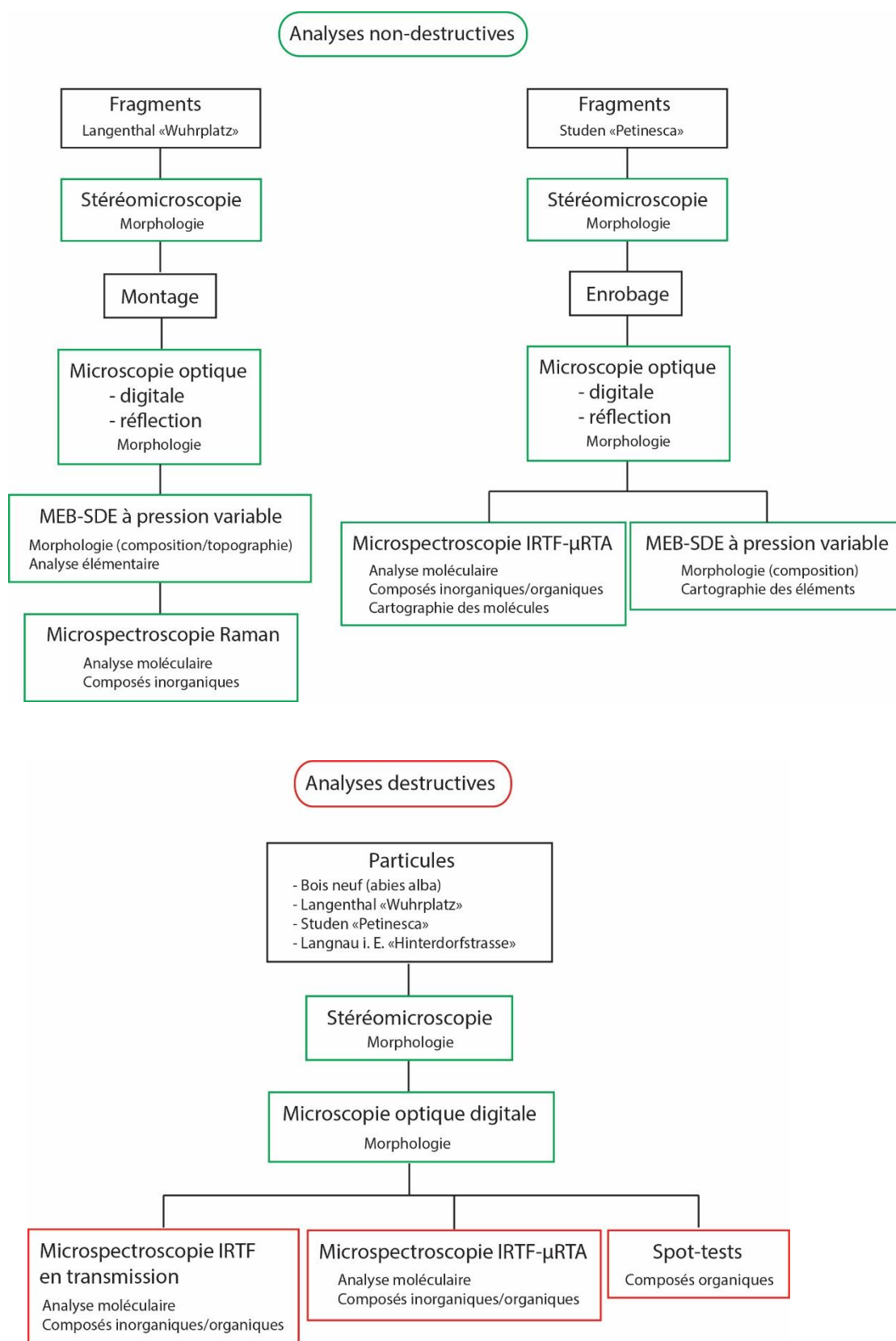


Fig. 33 : Organigramme des analyses menées en fonction du support de test. ©HE-Arc CR

4.2.2 Sélection et préparation des échantillons

Fragments de Langenthal « Wuhrplatz » montés sur support

L'objet de Langenthal « Wuhrplatz » a été choisi pour étudier de manière approfondie la notion de degré de minéralisation et le comportement des restes de bois dans les bains alcalins. Le montage d'échantillons sur support était nécessaire à la fois pour l'observation des échantillons sous microscopes optique et électronique à balayage, pour la microspectroscopie* Raman, et pour la stabilisation des échantillons dans les bains, l'idée étant de pouvoir effectuer des observations avant et après bain selon le même angle de vue. Nous avons donc utilisé les mêmes échantillons pour ces deux domaines d'investigations. Les critères de sélection de l'objet étaient les suivants :

- Objet peu important au niveau archéologique
- Quantité suffisante de bois minéralisé pour le prélèvement d'échantillons
- Homogénéité (supposée) du bois et de la minéralisation
- Restes de matière organique (supposés)

La zone de prélèvement (partie centrale de l'élément b, Fig. 34) a été choisie à partir de son aspect visuel, qui présentait une homogénéité et semblait suffisamment large pour le prélèvement de 30 échantillons (voir chapitre 4.3, en page 45). Les radiographies X ont permis de confirmer le fait que cette partie était constituée de restes minéralisés.



Fig. 34 : Zone sélectionnée (vert) pour l'échantillonnage. ©ADB

Plusieurs tests de prélèvement ont été effectués au préalable afin de sélectionner la meilleure méthode. La découpe à l'aide d'un microtour (lame diamant) directement sur l'objet préalablement humidifié et congelé a été la plus adaptée (Fig. 35, p.43). Le prélèvement sur l'objet sec ainsi que l'extraction de blocs entiers se sont en effet révélés impossibles, car le matériau s'effrite en cas de sollicitation mécanique ou se détache par blocs en raison des porosités au sein des restes de bois). Nous avons donc pulvérisé de l'eau déminéralisée sur l'objet, qui a ensuite été placé à -25°C jusqu'à sa congélation complète.

Cette technique a permis le prélèvement de cubes de bois minéralisé ayant à peu près les mêmes dimensions (environ 0.5 cm) et leur montage sur un support. Toutefois, elle présente un certain défaut, car la découpe à l'aide du microtour laisse des traces d'outil sur certaines faces de l'échantillon et ne permet en général l'observation que d'une seule face présentant une fracture naturelle. Après sélection sous loupe binoculaire, chaque échantillon est positionné sur un support de sorte à ce que les fibres soient orientées horizontalement. Cette coupe permet d'observer la coupe radiale du bois (voir Annexes, p.144)

La mode de montage (Fig. 36) devait respecter certaines contraintes, en fonction des méthodes d'imagerie et d'analyse prévues et de la mise en place des bains :

- Faisabilité de mise en œuvre du collage
- Résistance des matériaux sélectionnés en un milieu alcalin et à la température choisie
- Taille adaptée à la chambre du MEB et à la taille des bacs du bain de déchloruration
- Poids suffisant pour la stabilité des échantillons
- Disponibilité des matériaux

Les échantillons sont collés à l'aide d'une résine acrylique (Paraloid® B44¹¹⁶ à 25% dans l'acétone) sur une plaquette en acier inoxydable (plaquettes utilisées par l'institution pour l'identification des objets en fer dans le bain), préalablement nettoyée à l'acétone. Le numéro de l'échantillon composé de trois chiffres (numéro du bain, durée, numéro d'échantillon) y est inscrit au dos à l'aide d'une pointe à tracer. Les plaquettes ont été pesées avant et après montage des échantillons. La quantité d'adhésif appliqué a également été mesurée, ce qui permet de déduire le poids de l'échantillon.

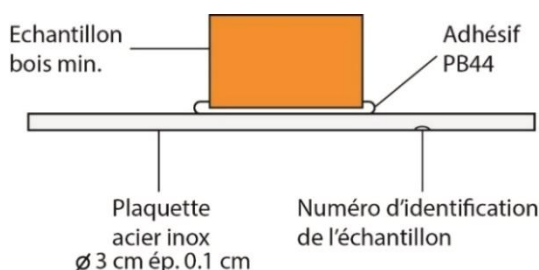


Fig. 36 : Montage des échantillons sur le support. ©HE-Arc CR



Fig. 35 : Prélèvement des échantillons de bois minéralisé. ©ADB



¹¹⁶ Le Paraloid® B44 a été sélectionné car sa température de transition vitreuse se situe autour de 60°C, ce qui est supérieur à la température choisie pour les bains (voir chapitre 4.3.1, p.45).

Fragments de Studen « Petinesca » enrobés

Trois clous de Studen « Petinesca » ont été enrobés dans de la résine (Fig. 37) afin d'obtenir une coupe transversale plane, permettant leur observation sous microscope et la réalisation de cartographies élémentaires et moléculaires. Le but est d'essayer de mieux comprendre les processus de la minéralisation du bois par les sels de fer en nous penchant sur leur localisation au sein des restes de bois, notamment à l'interface métal-bois.

Ces clous ont été sélectionnés pour leur représentativité du lot et leur taille adaptée aux moules. Ils ont été enrobés avec une résine époxy (Struers® Specifix 20 Kit) puis polis à l'aide d'une polisseuse à eau Struers® LaboPol-5, avec les feuilles de papier abrasives Struers® Silicon Carbide, progressivement de P#220 à P#4000 puis avec un papier abrasif doux Micro-mesh® 12000.

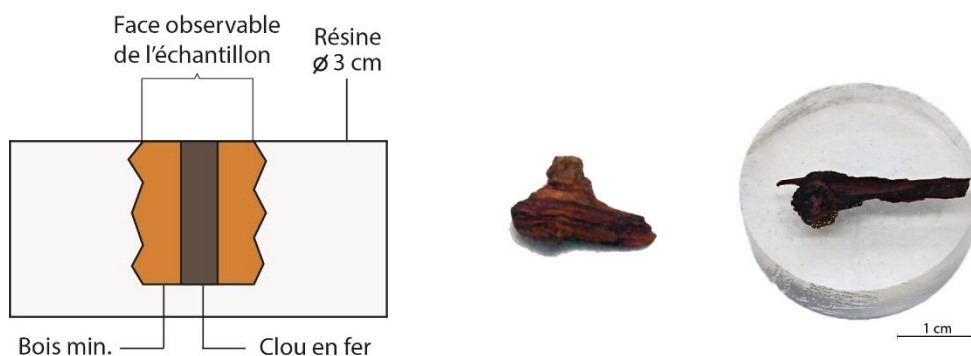


Fig. 37 : Enrobage des échantillons dans la résine. ©HE-Arc CR

Particules

La microspectroscopie IRTF- μ RTA et les tests microchimiques nécessitent un prélèvement de particules du matériau qui sont détruites après examen. Ces prélèvements ont été effectués sur le matériel suivant :

- Echantillons de bois neuf (*abies alba*¹¹⁷)
- Objet de Langenthal « Wuhrlplatz »
- Echantillons de Langenthal « Wuhrlplatz »
- Clous de Studen « Petinesca »
- Clous de Langnau i. E. « Hinterdorfstrasse »



Fig. 38 : Support pour l'analyse des particules. ©HE-Arc CR

Les particules (<1 mm) sont extraites à l'aide d'un scalpel nettoyé à l'éthanol avant d'être placées sur le support de test (Fig. 38). Dans le cas de la microspectroscopie IRTF- μ RTA, il s'agit d'un support à base de silicium ou de carbone (surface non-conductrice). Pour les tests microchimiques, les particules sont placées sur une lamelle de verre dépoli.

¹¹⁷ La nature du bois a été choisie après identification des restes de bois de Langenthal « Wuhrlplatz ». Les détails de l'identification se trouvent en Annexes, en page 144.

4.3 Comportement des restes de bois dans les bains alcalins

4.3.1 Protocole expérimental¹¹⁸

Pour constater les effets des bains alcalins sur le bois minéralisé, nous avons immergé deux séries de quatre échantillons dans trois différentes solutions (Tableau 3). Nous avons tenté de reproduire des conditions de déchloruration des ferreux afin d'y effectuer nos tests. Les trois bains suivants ont été définis.

n° du bain	Bain n°1 Concentrations standards	Bain n°2 Concentrations réduites	Bain n°3 Désoxygénation à l'azote
T°C	50°C	50°C	50°C
NaOH en g/l	20	4	20
Na ₂ SO ₃ en g/l	63	6.3	0
Nombre d'échantillons	1 mois : 4 2 mois : 4	1 mois : 4 2 mois : 4	1 mois : 4 2 mois : 4

Tableau 3 : Paramètres des solutions. ©HE-Arc CR

Ces paramètres ont été définis de manière à avoir le moins de variables possibles, afin de pouvoir comparer les effets des différentes solutions, à savoir l'influence de la concentration, de la durée, et de la présence du sulfite alcalin. Nous avons choisi de chauffer les bains à 50°C, qui est la température utilisée par l'institution pour la déchloruration des ferreux, car les réactions chimiques sont généralement supérieures à la température ambiante. L'effet de la température sur le comportement des restes de bois ne pourra néanmoins pas être évalué.

En ce qui concerne les concentrations des solutions, il s'agit pour les deux premiers bains des concentrations les plus couramment employées pour la déchloruration des objets ferreux, le bain n°2 étant celui actuellement mis en œuvre par le Service archéologique du canton de Berne.

Le bain n°3 est aussi une occasion d'expérimenter la mise en place d'une désoxygénation à l'azote, que l'institution souhaiterait mettre en place en vue de remplacer, à terme, l'utilisation du sulfite alcalin.



Fig. 39 : Vue de l'installation des bains de sulfite alcalin utilisés pour les tests (chauffage au bain-marie). ©HE-Arc CR

¹¹⁸ La mise en œuvre des bains est décrite en Annexes, en page 149.

Afin d'effectuer une étude comparative avant/après bain et observer d'éventuelles modifications du matériau (pertes, changements morphologiques, etc.), nous avons défini différents critères caractérisant l'état de conservation des fibres ainsi que les méthodes utilisées pour obtenir ces informations (Fig. 40).

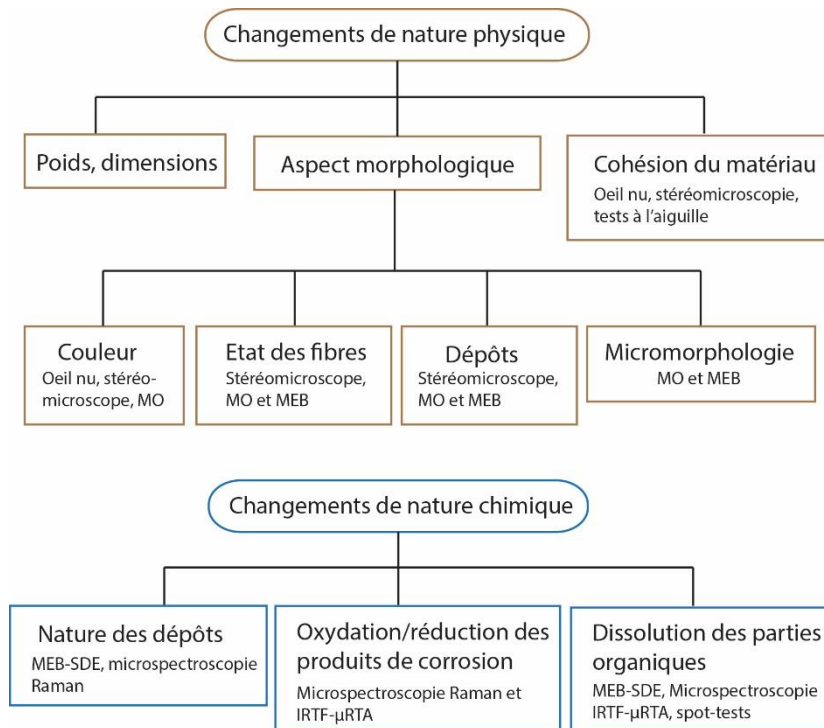


Fig. 40 : Organigramme des caractères observés sur les échantillons et méthodes utilisées. ©HE-Arc CR

4.3.2 Application pratique : objets entiers

Afin d'observer la manière dont se comportent le fer et le bois en association dans les bains alcalins, nous avons placé, à titre d'observation, quatre objets entiers dans les bains n°1 et n°2 pour une durée d'un mois. Dans chacun des bains se trouvent à chaque fois un clou de Studen « Petinesca », et un clou de Langnau i. E. « Hinterdorfstrasse ». L'objectif est de suivre le processus de déchloruration par une application pratique, afin d'observer les interactions entre ces deux matériaux.

Lors de leur mise en bain, ceux-ci ont été conditionnés dans des sachets en fibres synthétiques (nylon) afin d'éviter la dispersion d'éventuels fragments qui se détacheraient (Fig. 41).



Fig. 41 : Clous conditionnés dans les sachets en nylon. ©HE-Arc CR

4.4 Techniques expérimentales¹¹⁹

4.4.1 Stéréomicroscopie, microscopie optique

La microscopie optique permet l'observation de caractères microscopiques, en couleur et à différents grossissements, qui ne seraient pas visibles à l'œil nu ou sous loupe binoculaire, notamment les éléments d'identification du bois ainsi que la manière dont les fibres sont altérées. Les images sous microscope optique sont indispensables à une future observation sous MEB, elles constituent une « carte » permettant de localiser les zones d'intérêt et ainsi gagner du temps le jour de l'analyse. Le microscope digital (Fig. 42) a pour avantage de pouvoir produire des images d'échantillons dont la surface n'est pas plane et est donc particulièrement adapté à nos besoins pour l'observation des échantillons avant/après bain.



Fig. 42 : Microscope digital Keyence® VHX-1000. ©HKB

4.4.2 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage permet de compléter les observations au microscope optique, en apportant de nouvelles informations. L'absence de couleur peut permettre de mieux caractériser l'altération des fibres et leur minéralisation, avant et après les tests.

Le MEB utilisé est à pression variable (Fig. 43). Ce type d'appareil a l'avantage de permettre l'observation des échantillons sans les recouvrir d'une couche conductrice. Celle-ci convient donc dans le cas de matériaux



Fig. 43 : MEB à pression variable Zeiss® EVO MA 10. ©HKB

tridimensionnels et poreux tels que les restes minéralisés. Toutefois il faut faire attention à la pression dans la chambre car le risque de contamination de l'instrument par des microparticules provenant de l'échantillon est présent. Pour éviter ce problème, il est préférable d'utiliser une pression basse ainsi qu'une distance de travail suffisamment élevée¹²⁰. Les clichés BSE (Fig. 44, p.48) peuvent être pris à l'aide de deux modes différents : « composition » (BSc) et « topographie » (BSt), en changeant uniquement les paramètres d'éclairage du détecteur. En mode BSc, la surface apparaît contrastée, en fonction de la densité et de la nature des matériaux analysés. Plus les éléments sont denses et lourds (au niveau de leur masse atomique), plus ceux-ci apparaissent clairs. En mode BSt la surface est moins contrastée mais les volumes sont mieux discernables, augmentant ainsi l'effet de profondeur.

¹¹⁹ Les détails des appareils et paramètres utilisés se trouvent en Annexes, en page 153.

¹²⁰ Fischer, 2012, p.44.

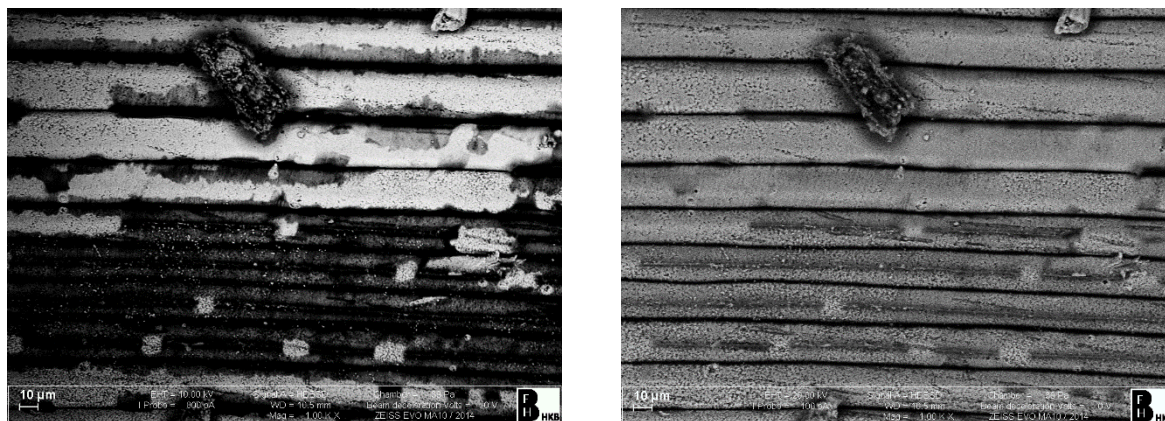


Fig. 44 : Image MEB obtenues en mode BSc (compo) à gauche, et en mode BSt (topo) à droite (39 Pa, WD=10.5 mm, 10 kV). ©HKB

Couplée à un spectromètre en dispersion d'énergie (SDE), cette technique permet une analyse élémentaire ciblée des fibres minéralisées, en vue de futures analyses moléculaires, et aussi d'éventuels dépôts suite aux bains. Elle permet également de cartographier les éléments d'une zone déterminée (surface plane uniquement).

4.4.3 Microspectroscopie Raman

La microspectroscopie Raman est un outil d'analyse moléculaire permettant d'identifier les composés inorganiques de manière non-destructive. Elle permet dans notre cas d'identifier la nature des matériaux avant et après les tests, afin d'observer d'éventuelles transformations des produits de corrosion en une autre phase. La sélection des zones analysées est menée en fonction des résultats obtenus au microscope électronique à balayage (contraste et aspect de surface) et d'observations réalisées sous le microscope optique en lumière réfléchié intégré à l'appareil et permettant de régler le focus du laser.

Différents essais sont nécessaires afin de définir les paramètres d'analyse (longueur d'onde et puissance du laser, temps d'accumulation, etc.), notamment en raison de la sensibilité de certains produits de corrosion du fer au laser. Il est possible qu'une puissance de laser trop élevée engendre une conversion du composé en une autre phase, ce qui rend impossible l'identification du matériau d'origine. De telles expériences ont déjà été relatées dans la littérature, notamment la conversion des oxyhydroxydes de fer en hématite¹²¹, notamment la goethite qui est sensible à la chaleur¹²².

Dans notre cas, une puissance de 0.05 mW seulement a provoqué une altération du matériau (point noir). Nous avons donc évité de dépasser cette puissance. Mais il faut savoir que plus la puissance du laser diminue, moins les pics faibles sont visibles et plus le temps d'acquisition doit être long.

¹²¹ Hanesch, 2009, p.941; Neff, 2003, p.78.

¹²² Scott et Eggert, 2009, p.42

4.4.4 Microspectroscopie IRTF

La microspectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTf) est un outil d'analyse moléculaire permettant d'identifier les matériaux organiques et inorganiques (Fig. 45). Cette technique a l'avantage de détecter des signaux qui peuvent être très faibles, mais elle est destructive (échantillon écrasé). Dans le cadre de cette étude, elle permet de chercher la présence de composés organiques au sein des spectres* caractéristiques des restes de bois minéralisés et d'observer d'éventuelles modifications de ces spectres avant et après les tests, ceci à partir de particules (<1 mm) prélevées sur les objets ou les échantillons.

Cette technique permet également de réaliser une cartographie des molécules sur une zone sélectionnée (quelques millimètres), mais nécessite que la surface soit plane.

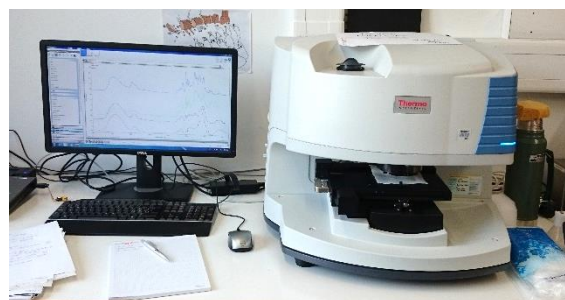


Fig. 45 : Microspectroscope IRTF-μRTA Thermo® Scientific Nicolet iN10MX. ©HE-Arc CR

4.4.5 Tests microchimiques

L'accès à certaines méthodes d'imagerie et d'analyses n'étant souvent pas disponible dans les laboratoires de conservation-restauration, nous avons également tenté de déterminer s'il est possible de déceler, par des moyens simples, la présence d'un composant organique au sein d'un bois archéologique partiellement minéralisé à l'aide de tests microchimiques dits « spot-tests ». Les tests microchimiques ont été réalisés sur des particules (<1 mm) prélevées sur les objets à disposition pour l'étude ainsi que du bois neuf (*abies alba*), afin de vérifier l'efficacité du test.

Les tests recommandés par Anheuser et Roumeliotou (2003) pour les fibres minéralisées sont la coloration d'Herzberg (chlorure de zinc/iode/iodure) pour la cellulose, et la Safranine O (solution aqueuse 0.1%), pour la lignine¹²³. Il existe également d'autres tests de mise en évidence de ces composés, proposés par Odegaard (2005), à savoir le phloroglucinol pour la lignine, l'aniline acétate couplée à la pyrolyse ainsi que le test au 1-naphtol (test de Molisch) pour la cellulose. Ceux-ci n'ont pas spécifiquement été appliqués à des matériaux minéralisés, mais il semblerait que certains d'entre eux peuvent être utilisés pour des matériaux issus du contexte archéologique, notamment le phloroglucinol¹²⁴.

Dans le cadre de ce travail, nous avons tenté de mettre en pratique (voir Annexes, p.154) les tests suivants :

- Test au 1-naphtol (test de Molisch)
- Coloration d'Herzberg

¹²³ Anheuser et Roumeliotou, 2003, p.30.

¹²⁴ Odegaard, *et al.*, 2005, p.156, 160 et 162.

5. Résultats et discussion

5.1 Caractérisation du degré de minéralisation

5.1.1 Echantillons de Langenthal « Wuhrplatz »

L'observation des échantillons de Langenthal « Wuhrplatz » sous loupe binoculaire, MO digital et MEB a permis de relever différentes caractéristiques non-visibles à l'œil nu. L'une des premières remarques que nous pouvons émettre est que les échantillons, bien qu'ils semblent avoir conservé les caractéristiques morphologiques du bois à l'œil nu, présentent une altération des fibres bien plus prononcée au niveau microscopique. De plus, leur aspect présente une grande hétérogénéité, tant au niveau de la couleur que de la forme de dégradation/minéralisation. Nous en avons relevé trois formes principales (Tableau 4 et Fig. 46), représentées sur l'entier du corpus d'échantillons, mais les trois ne sont pas forcément présentes sur chacun des échantillons.

Forme	Forme 1	Forme 2	Forme 3
Fréquence sur l'ensemble du corpus	Très fréquente	Peu fréquente	Fréquente
Proportion par échantillon	Très élevée	Faible à très élevée	Faible
Couleur MO	Jaune	Brun-orange	Blanc-transparent
Couleur MEB BSc	Gris	Blanc	Noir
Aspect MO réfléchi	Orange opaque	Gris brillant	Gris brillant
Cohésion	Très faible	Moyenne	Faible
Micromorphologie préservée	Non	Oui	Oui

Tableau 4 : Résumé des caractères principaux des formes rencontrées. ©HE-Arc CR

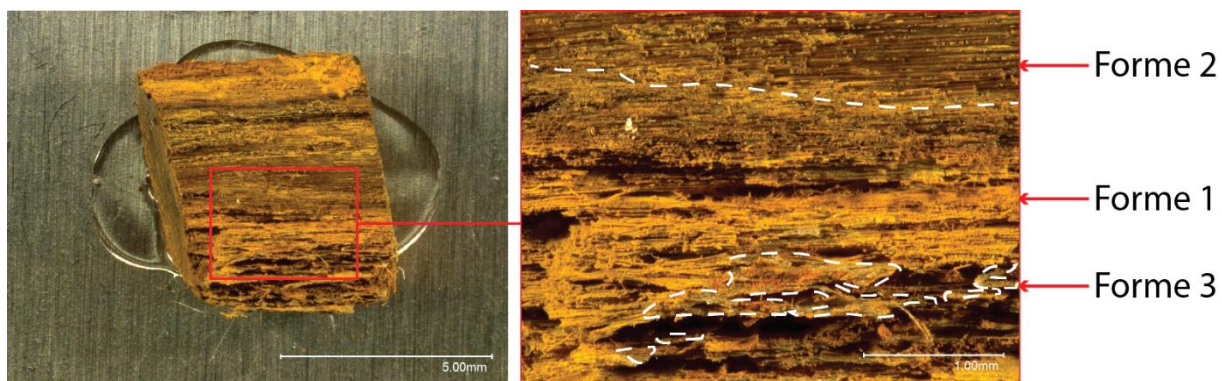


Fig. 46 : Echantillon 125, MO digital, 30x, 100x. Exemple où les trois formes sont représentées. ©HE-Arc CR

MO digital et MEB à pression variable

Les trois formes identifiées sous MO ont été mises en parallèle avec les images obtenues sous MEB, où l'absence de couleur permet de mieux comprendre la structure des fibres.

La **forme 1** est la plus représentée parmi l'ensemble des échantillons et peut constituer toute la surface de l'échantillon (Fig. 47). Bien qu'à l'œil nu le matériau ressemble à des fibres, celles-ci présentent sous MO un aspect désordonné et ne sont presque plus reconnaissables (Fig. 48).

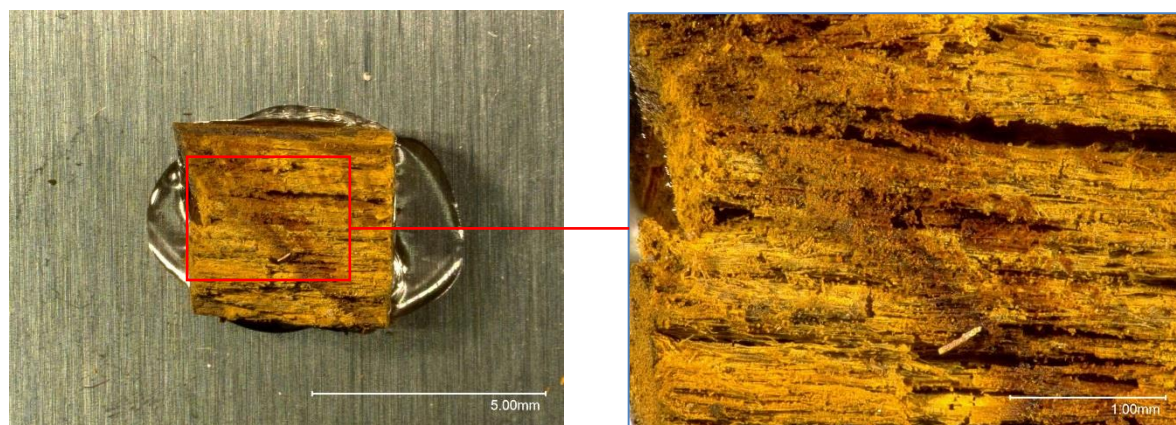


Fig. 47 : Echantillon 213, MO digital, 30x, détail 100x. Exemple où la forme 1 est représentée sur toute la surface de l'échantillon. ©HE-Arc CR



Fig. 48 : Echantillon 213 (même endroit), image MEB BSc, 120x. ©HKB

Les fibres forment un amas, on ne distingue plus les séparations entre celles-ci (Fig. 49 et Fig. 50).

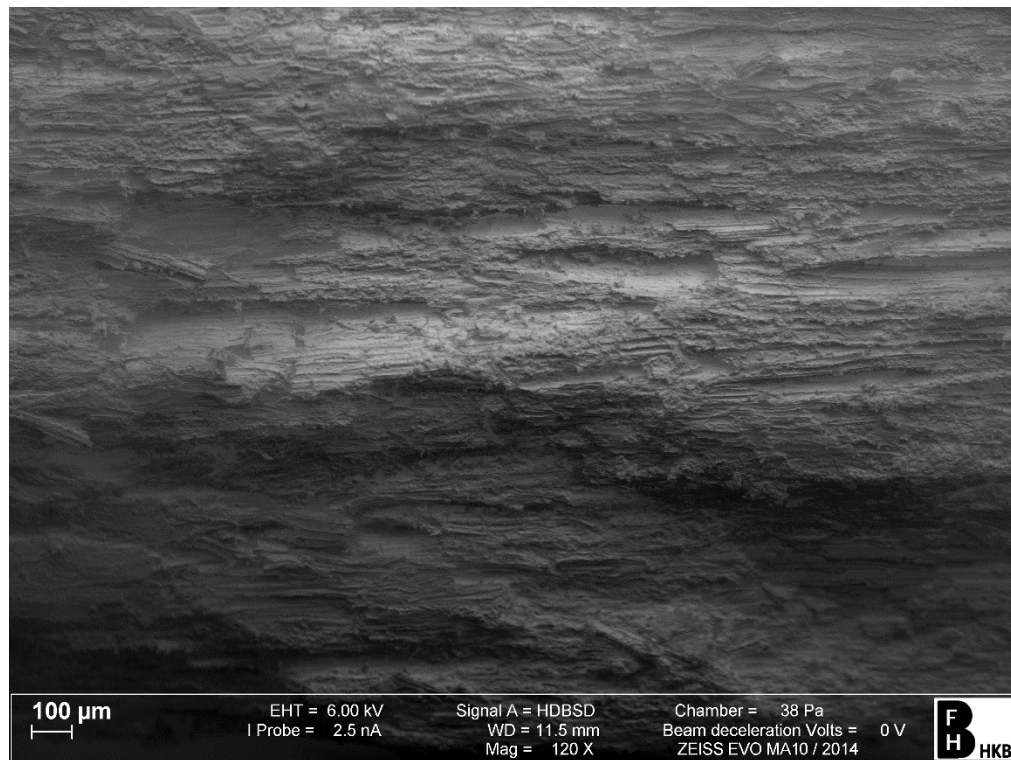


Fig. 49 : Echantillon 213 (même endroit), image MEB BSt 120x. ©HKB

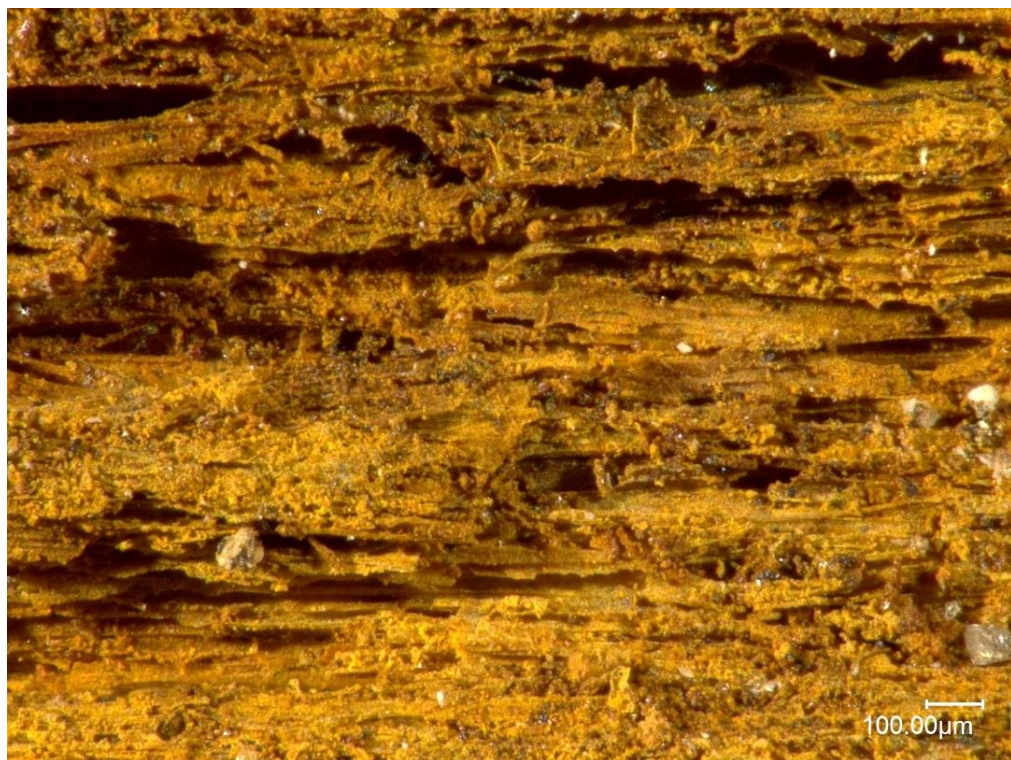


Fig. 50 : Echantillon 411, MO digital, 200x. Autre exemple de forme 1. ©HE-Arc CR

La **forme 2** est très reconnaissable, car c'est sur celle-ci que la morphologie des fibres y est la mieux préservée. Ceci nous permet de déterminer la coupe dans laquelle nous nous trouvons (coupe radiale), grâce à la micromorphologie (voir Annexes, p.144). Cette forme est présente de manière dispersée (Fig. 51) sur une petite partie des échantillons.

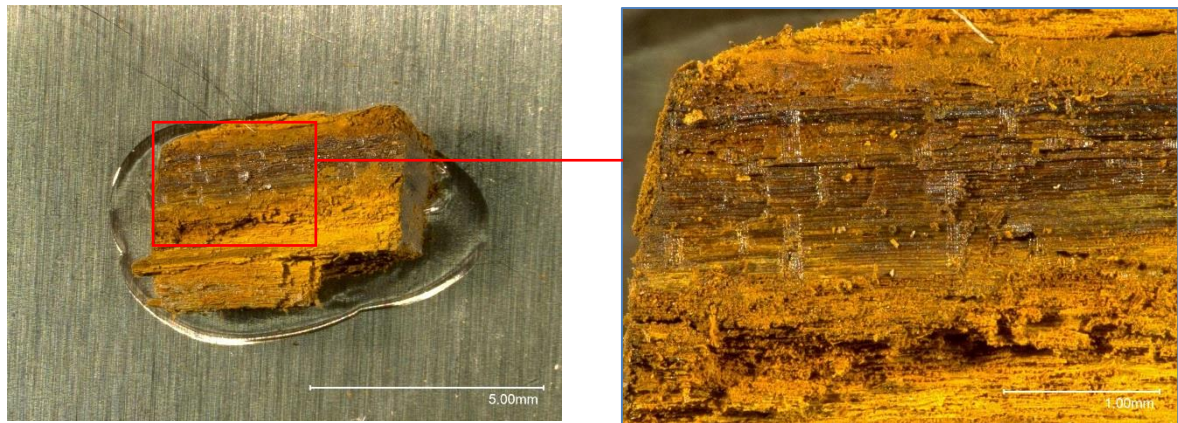


Fig. 51 : Echantillon 113, MO digital, 30x, détail 100x. Seule une partie de l'échantillon présente les caractéristiques de la forme 2. ©HE-Arc CR

En mode BSc (composition) du MEB, ce sont les fibres les plus brunes qui apparaissent les plus claires (flèche) par rapport à toutes les autres (Fig. 52). Ceci indique une grande densité du matériau, mais aussi une masse atomique plus lourde.

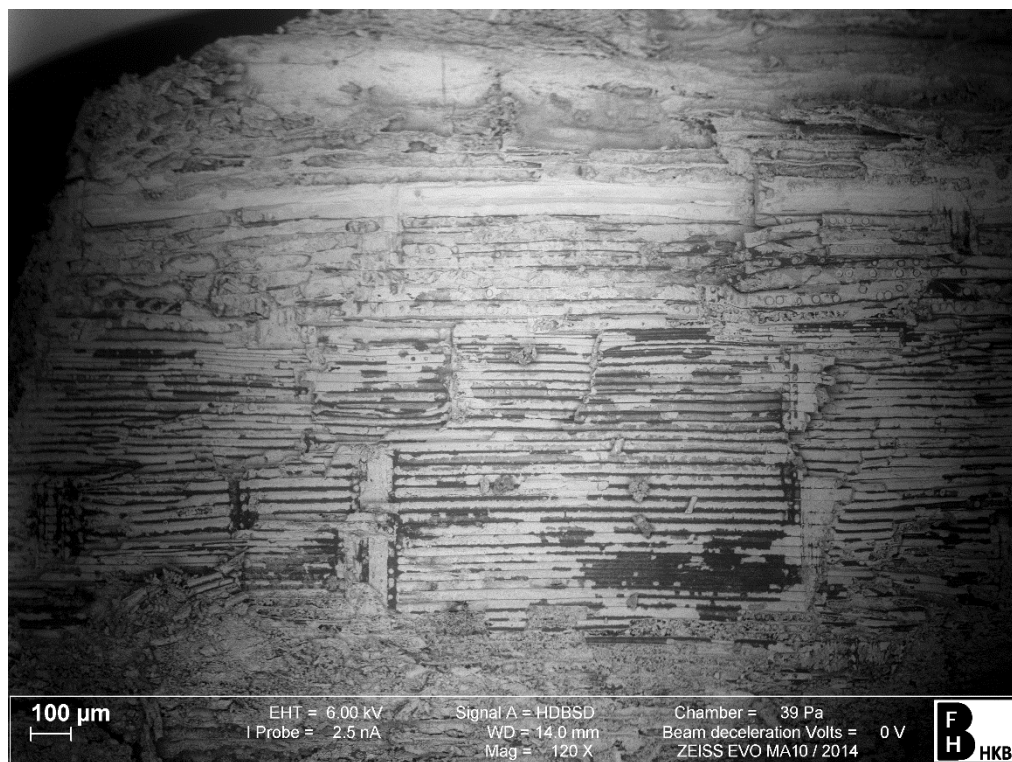


Fig. 52 : Echantillon 113 (même endroit), image MEB BSc, 120x. ©HKB

Le mode BSt (topographie) rend compte de la tridimensionnalité des fibres (Fig. 53).

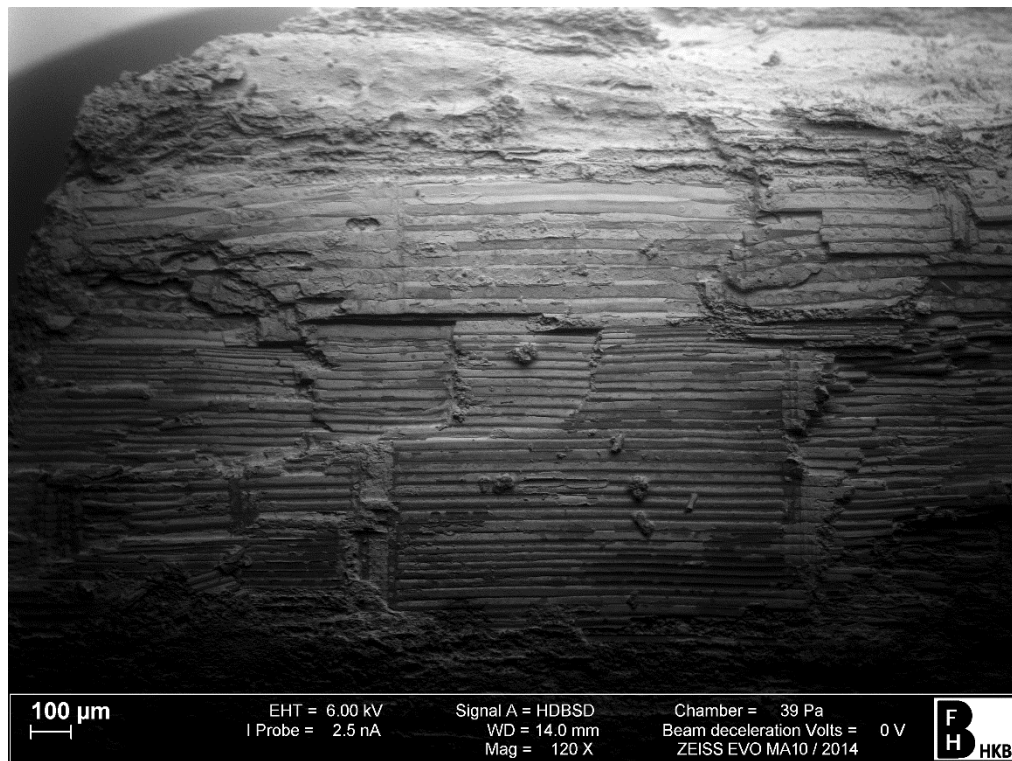


Fig. 53 : Echantillon 113 (même endroit), image MEB BSt, 120x. ©HKB

Si l'on regarde la coupe transversale (Fig. 54), on distingue un remplissage important du lumen, censé être vide dans le bois neuf (Fig. 55). Les parois cellulaires semblent très fines voire inexistantes.

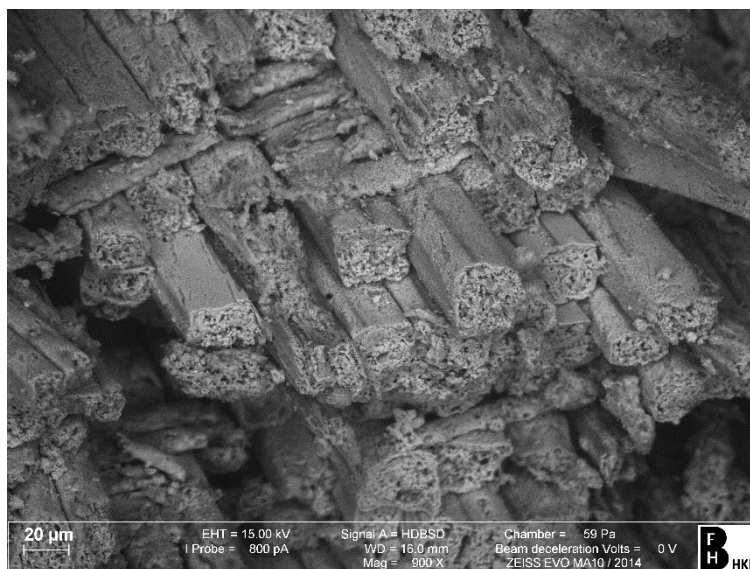


Fig. 54 : Echantillon 0, vue en coupe transversale (faible inclinaison), image MEB BSc, 900x. Fibres remplies. ©HKB

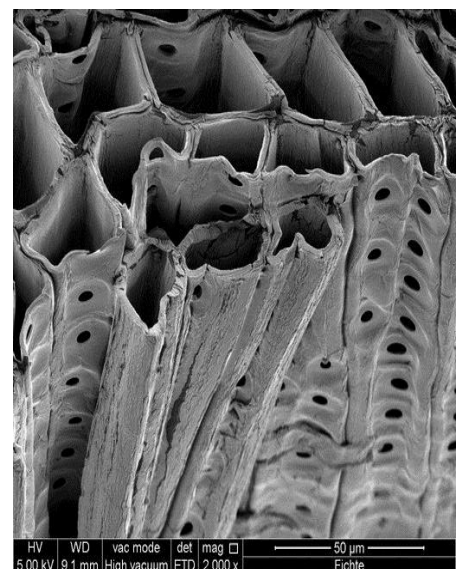


Fig. 55 : Fibres de bois non-altérées, image MEB, 2000x. ©proHolz

Les fibres de la forme 2 ne sont pas hétérogènes au niveau de leur couleur, il existe des variations, y compris entre deux fibres côte-à-côte (Fig. 56), indiquant peut-être une différence de composition.



Fig. 56 : Echantillon 0, MO digital, 200x. Aspect visual des fibres de forme 2. ©HE-Arc CR

Certains caractères micromorphologiques du bois, nécessaires à l'identification de l'essence, sont parfois préservés, mais ces détails sont parfois difficiles à distinguer (Fig. 57). Parmi ces caractères, nous pouvons identifier les ponctuations (ici : aréolées, Fig. 58 et Fig. 59, p.56) des trachéides* axiales, ainsi que certains rayons ligneux* (Fig. 60 et Fig. 61, p.56), visibles en section radiale.



Fig. 57 : Echantillon 0, MO digital, 400x. Ponctuation aréolée (flèche). ©HE-Arc CR

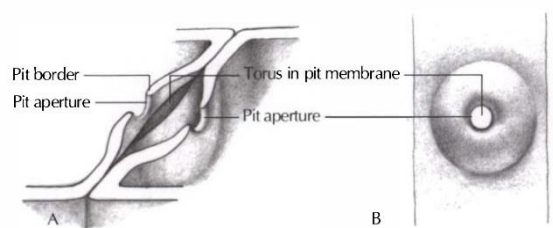


Fig. 58 : Schéma des ponctuations aréolées, vue de côté et de dessus. ©Hoadley

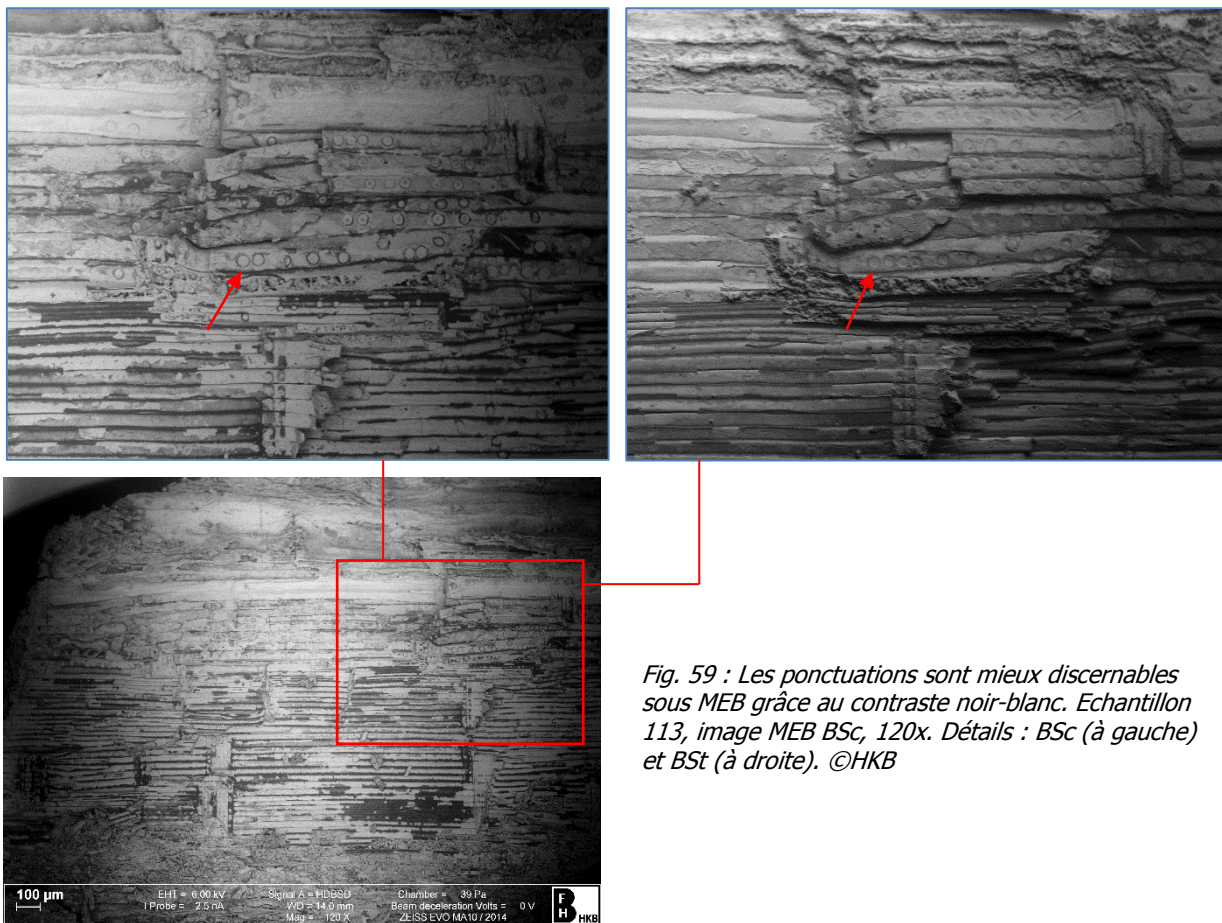


Fig. 59 : Les ponctuations sont mieux discernables sous MEB grâce au contraste noir-blanc. Echantillon 113, image MEB BSc, 120x. Détails : BSc (à gauche) et BSt (à droite). ©HKB

Les rayons ligneux sont parfois visibles mais rarement conservés entièrement. On ne distingue souvent plus les ponctuations des rayons ligneux, ce qui rend difficile l'identification sachant que ces caractères sont parmi les plus significatifs d'une espèce (voir Annexes, p.144).

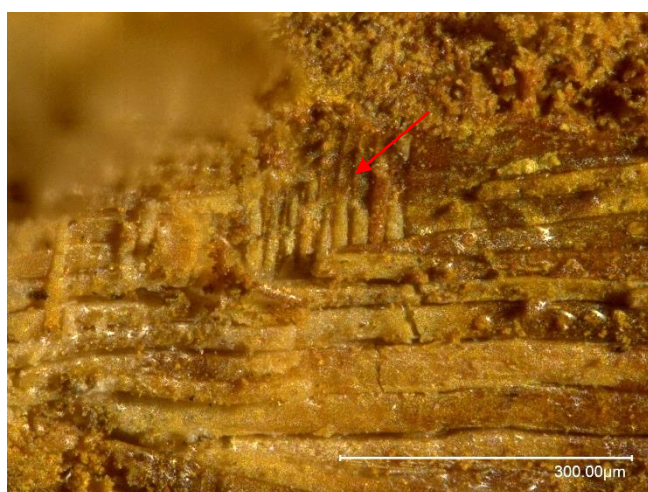


Fig. 60 : Echantillon 0, MO digital, 400x. Rayons ligneux (flèche). ©HE-Arc CR

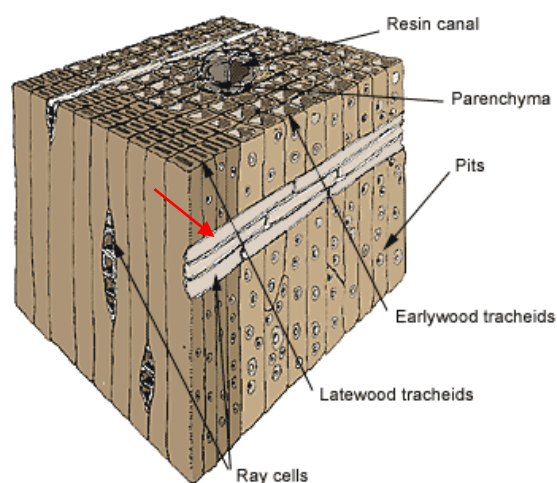


Fig. 61 : Schéma des rayons ligneux (ray cells) visibles en section radiale. ©Furniturelink.ca

A certains endroits, des zones plus sombres apparaissent sous MEB en mode BSc, alors que sous MO ces zones ne sont pas ou peu différenciables (Fig. 62). Ceci indique soit une composition soit une densité différente du matériau à ces endroits-là. L'échantillon 224, où la forme 2 constitue presque l'intégralité de la surface, montre une quantité importante de zones noires (Fig. 63).

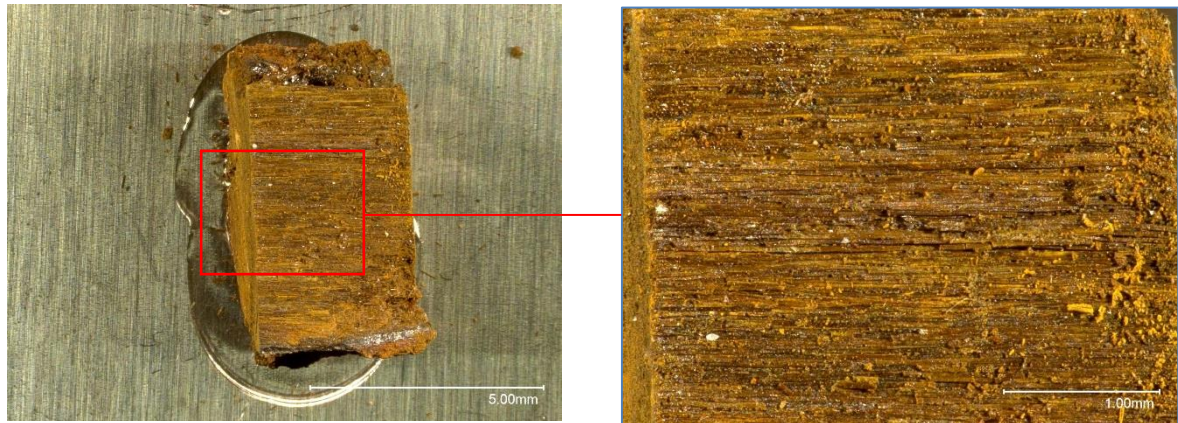


Fig. 62 : Echantillon 224, MO digital, 30x, détail 100x. Aspect visuel des fibres. ©HE-Arc CR

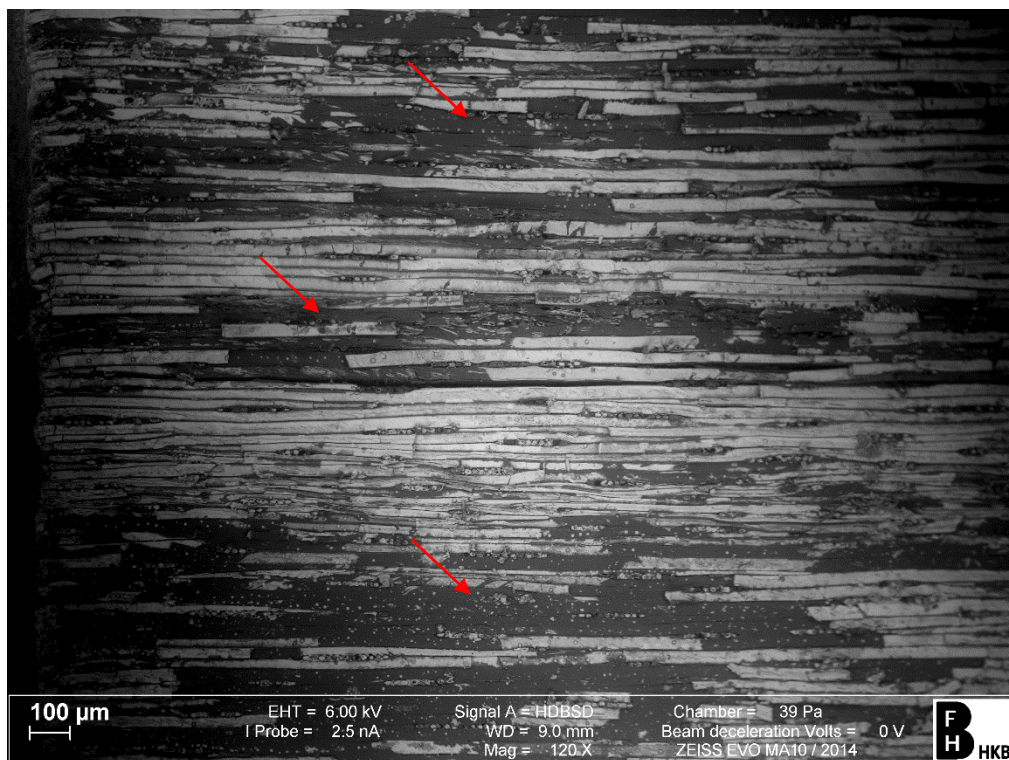


Fig. 63 : Zones noires. Echantillon 224 (même endroit), image MEB BSt, 120x. Des zones noires apparaissent (flèches). ©HKB

A un plus fort grossissement (Fig. 64 et Fig. 65, p.58), ces zones correspondent à une sorte de membrane ou de feuillet très fin qui recouvre entièrement ou partiellement les fibres.

Ces feuillets se trouvent en particulier aux joints entre les fibres.

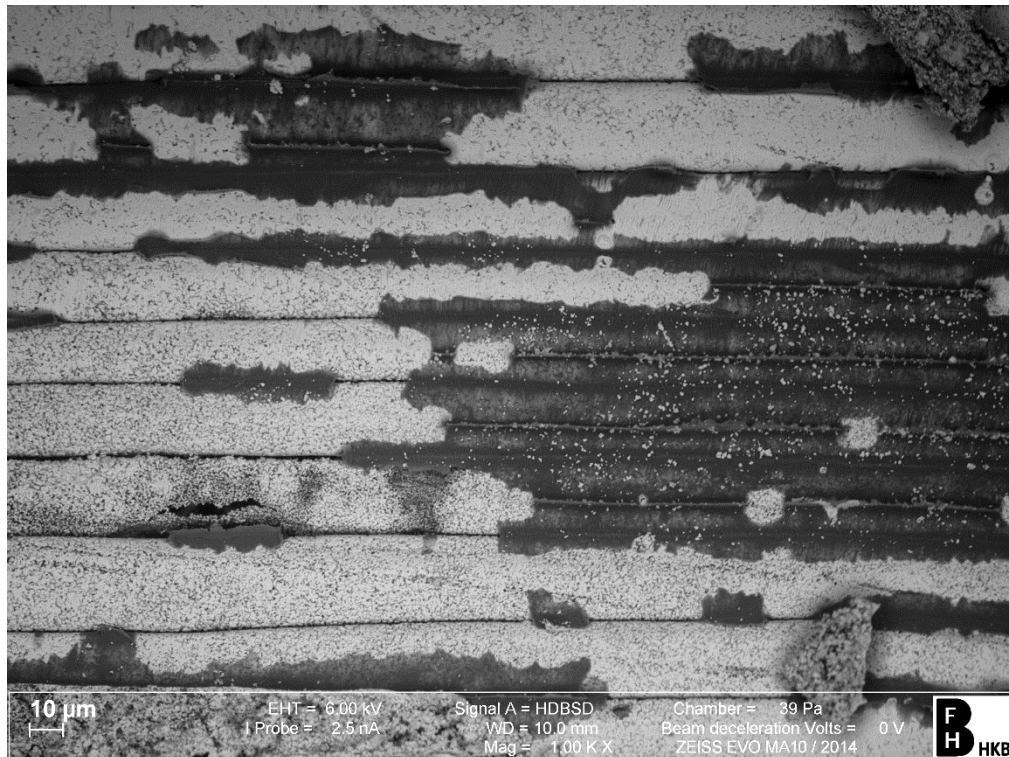


Fig. 64 : Echantillon 113, image MEB BSc, 1000x. Feuillets. ©HKB

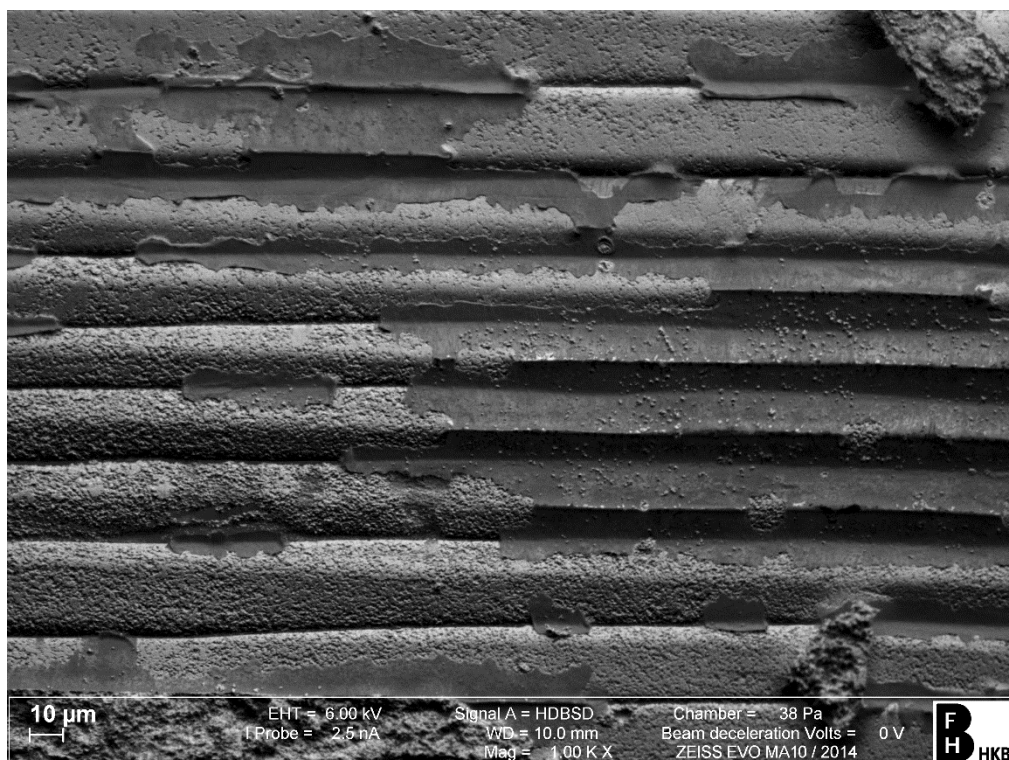


Fig. 65 : Echantillon 113, image MEB BSt, 1000x. Feuillets. ©HKB

La **forme 3** se rencontre assez fréquemment sur l'ensemble du corpus mais en très faible proportion et de manière très dispersée sur la surface de l'échantillon. Elle est souvent incluse dans les formes 1 et 2. Il n'y a parfois qu'une ou deux fibres de ce type, entières ou non. Celles-ci sont de couleur blanc-grisâtre à transparent. La morphologie ainsi que la micromorphologie est parfois reconnaissable, mais celles-ci sont souvent désordonnées et mal préservées. L'échantillon 121 comporte particulièrement beaucoup de ces fibres (Fig. 66), ce qui est assez rare.



Fig. 66 : Echantillon 121, MO digital, 30x. Détail : 100x. Fibres de forme 1 (fleche). ©HE-Arc CR



Si l'on compare les images prises sous MO et sous MEB (Fig. 67 et Fig. 68, p.60), nous constatons une certaine ressemblance entre la forme 1 et les feuillets noirs décrits plus haut. Toutefois, l'épaisseur de la couche semble ici plus importante. En outre, les parois cellulaires ne semblent ici pas imprégnées par des produits de corrosion.

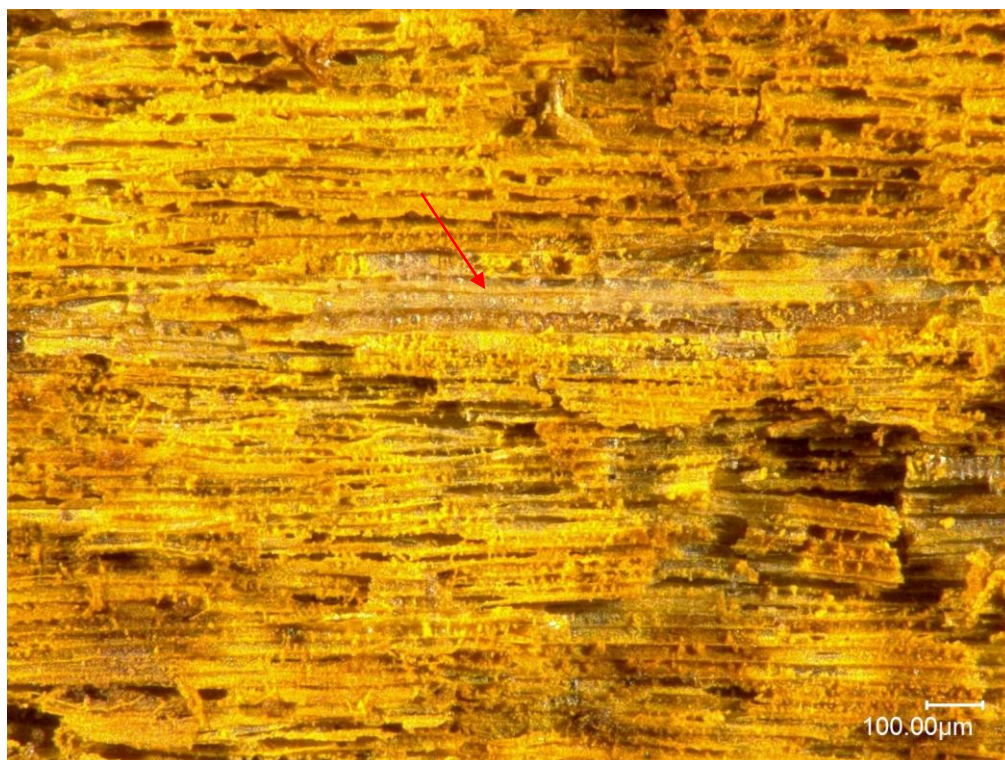


Fig. 67 : Echantillon 325, MO digital, 200x. ©HE-Arc CR



Fig. 68 : Détail des fibres de forme 3. Echantillon 325, image MEB BSc, 500x. ©HKB

MEB-SDE

Les analyses élémentaires SDE ciblées de ces zones (voir Annexes, p.156) ont donné les résultats suivants¹²⁵ :

Zones	Fe	O	C	Ca	Si	Al	Cr	P
Forme 1	+++	++++	++	+	+	++	+	+
Forme 2	+++	++++	++	+	+	+	+	++
Forme 3	+++	++++	++	+	+	+	+	+

++++ : >50% ; +++ : >10% ; ++ : >1% ; + : <0.1% (traces)

Tableau 5 : Proportion des éléments détectés par MEB-SDE sur les échantillons ©HE-Arc CR

Les éléments principaux détectés sont le fer et l'oxygène, ce qui indique vraisemblablement la présence des produits de corrosion du fer (oxydes ou hydroxydes). Une concentration de fer semble plus élevée à l'intérieur des fibres. L'élément carbone est présent, dans une faible proportion. Sachant que les échantillons n'ont pas dû être recouverts d'une couche de carbone conductrice pour l'observation, nous pouvons supposer que des traces de matière organique subsistent au sein des restes de bois. Mais il est difficile d'aller plus loin dans l'interprétation uniquement sur la base des éléments détectés ou de leurs proportions. Les autres éléments, à savoir le calcium, silicium, aluminium, chrome et phosphore, proviennent à priori des sédiments issus du sol, sachant que l'objet était enfoui. Peu de différences notables ont été observées au niveau de la composition élémentaire entre les différentes formes, si ce n'est des variations au niveau des éléments issus du sol. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'analyse SDE ne permet pas de cibler uniquement les matériaux situés en surface, en particulier si ceux-ci sont extrêmement fins, comme le sont les feuillets noirs visibles en mode BSc. Ces résultats ne permettent pas d'obtenir plus d'indications sur la composition des matériaux, notamment la nature des produits de corrosion en présence, c'est pourquoi nous avons ensuite réalisé des analyses Raman.

Microspectroscopie Raman

Le microscope optique réfléchi, utilisé pour la sélection des zones d'analyse Raman et le focus du laser, accentue le contraste visuel ainsi que l'aspect de surface des fibres (opacité, brillance). Nous observons sur certaines fibres une très grande réflexion et un aspect lisse, qui n'est pas uniforme sur la totalité de la surface, qui elle apparaît brun-noir (Fig. 69, p.62). Il semblerait que celles-ci soient associées aux formes 2 et 3. Les fibres apparaissant orange pourraient être associées à la forme 1.

¹²⁵ Les proportions données sont ici à titre indicatif (analyse semi-quantitative), car il s'agit d'une surface non-plane : le nombre de coups par seconde obtenu varie selon la topographie de l'échantillon.

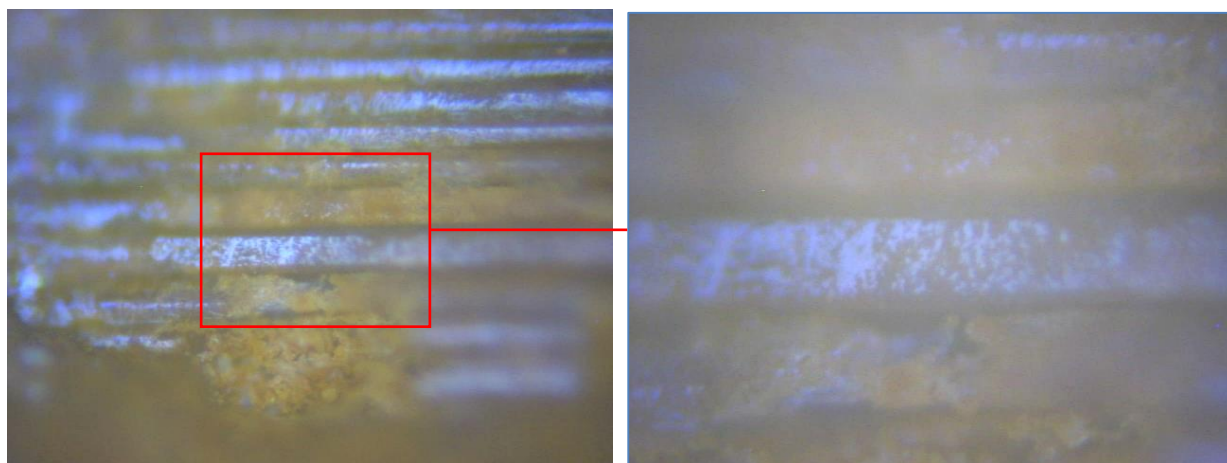


Fig. 69 : Image MO en lumière réfléchie. Certaines sont réfléchissantes (gris), d'autres opaques (orange). ©HKB

Malgré ces différences d'aspect, les spectres Raman (Fig. 71, Fig. 72, Fig. 73, p.63) ont révélé une certaine homogénéité au niveau de la composition des zones analysées. En effet, les pics, bien que l'on observe une certaine variabilité en intensité et dans leur forme, étaient similaires au niveau de leur position pour toutes les zones analysées. Les signaux obtenus ont pu être assimilés à ceux de la goethite selon différentes références de littérature¹²⁶ (Fig. 70¹²⁷) et des bases de données en ligne¹²⁸, les signaux les plus forts se situant généralement autour de 299, 392, 551, 684 cm^{-1} et les plus faibles autour de 244, 476, 996 cm^{-1} . Ces résultats semblent correspondre aux précédentes investigations dans ce domaine menées sur les produits de remplacement du bois minéralisé. Il est toutefois surprenant de n'avoir pas identifié d'autres produits de corrosion du fer. Mais l'analyse menée n'exclut pas la présence d'autres composés.

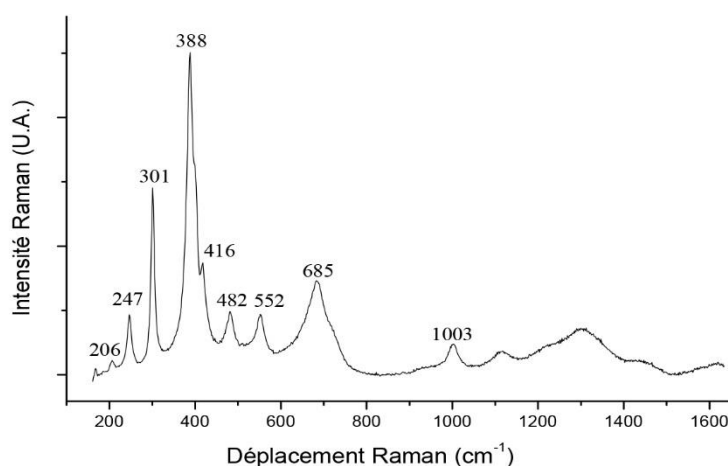


Fig. 70 : Spectre de la goethite, objectif x100, puissance de 0,21 mW, 600s x 2accumulations. ©Neff

¹²⁶ Hanesch, 2009, p.942; Das et Hendry, 2011, p.104; Bellot-Gurlet, *et al.*, 2009, p.150; Oh, *et al.*, 1998, p.30; Neff, 2012, p.75.

¹²⁷ Les spectres que l'on trouve dans la littérature peuvent parfois être inversés par rapport aux spectres obtenus ici. Ceci n'a pas d'influence sur l'identification des matériaux.

¹²⁸ IRUG Spectral Database [En ligne].

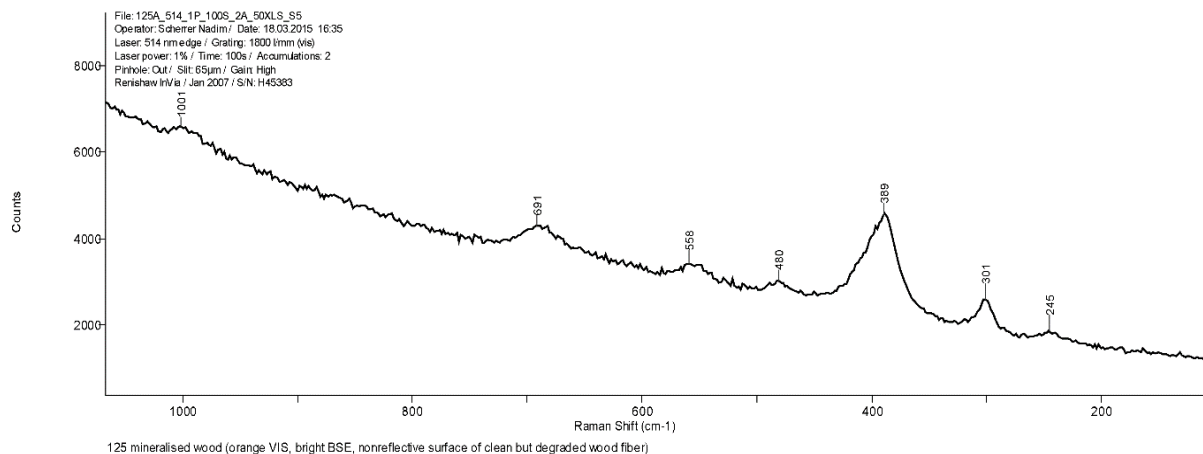


Fig. 71 : Spectre Raman d'une fibre de forme 1 [245, 301, 389, 480, 558, 691, 1001 cm⁻¹]. Les pics sont de faible intensité, mais ils peuvent être associés à la goethite. ©HKB

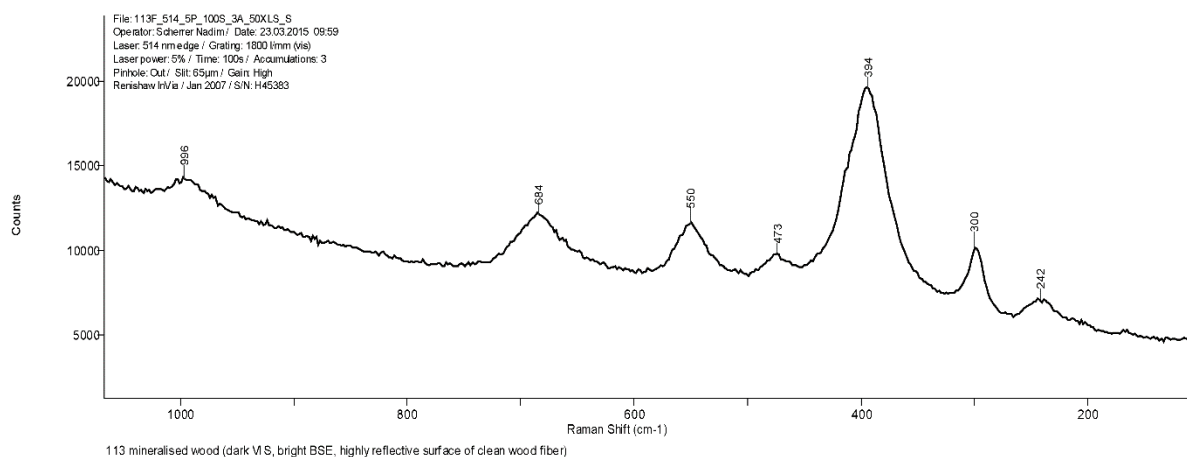


Fig. 72 : Spectre Raman d'une fibre de forme 2 [242, 300, 394, 473, 550, 684, 996 cm⁻¹]. Les pics caractéristiques de la goethite sont bien définis. ©HKB

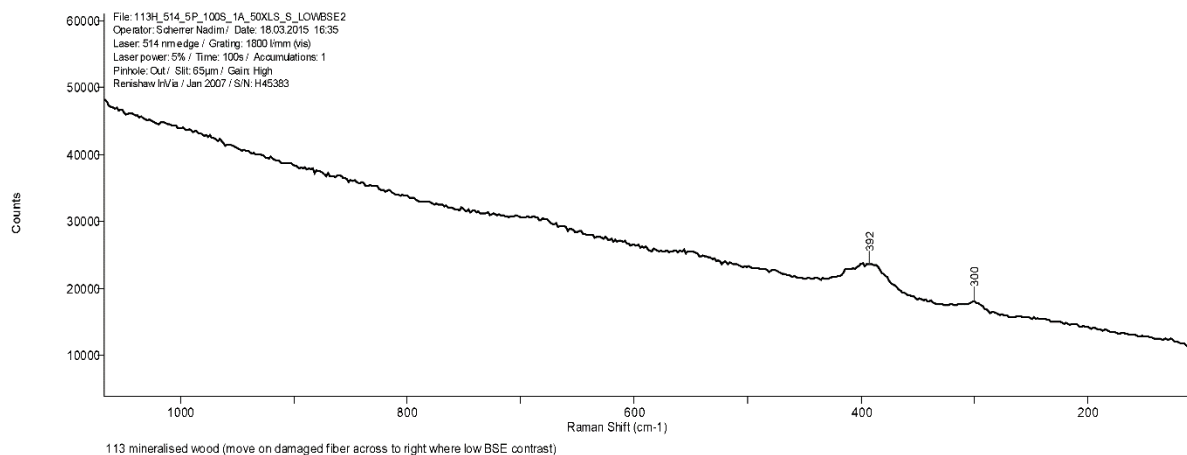


Fig. 73 : Spectre Raman d'une fibre de forme 3 [300, 392 cm⁻¹]. Le spectre n'est pas clair : les pics sont de très faible intensité. Ceux-ci peuvent néanmoins être associés à ceux de la goethite, si l'on tient compte des autres résultats obtenus. ©HKB

La variabilité observée au niveau de la forme des spectres peut être due à une différence de cristallinité au sein du composé, même si la composition est la même.

Quant à la variabilité au niveau de l'intensité des pics, celle-ci peut être liée à plusieurs facteurs : soit à une différence au niveau de la topologie de surface de l'échantillon analysé (à savoir si la surface est plutôt plane et lisse ou si elle présente des anfractuosités), soit à la présence d'un matériau organique qui fluoresce lorsqu'il est exposé à certaines longueurs d'onde. Cette fluorescence empêche l'obtention d'un signal précis. Cela pourrait être le cas pour le spectre de la forme 3.

Les essais effectués avec le laser vert (514 nm) et le laser rouge (633 nm) sur les fibres les plus réfléchissantes n'ont pas permis l'obtention de pics. C'est pourquoi nous avons tenté d'approfondir ces résultats avec la microspectroscopie IRTF- μ RTA, plus adaptée pour la détection d'éventuelles molécules organiques.

Microspectroscopie IRTF et IRTF- μ RTA

Une analyse préliminaire a été effectuée par microspectroscopie IRTF en transmission sur des échantillons prélevés directement sur l'objet, l'un sur une zone à priori très minéralisée (zone I, Fig. 74), l'autre sur une zone à priori peu minéralisée (zone II, Fig. 75, p.65), estimée à l'œil nu. Les résultats ont montré deux spectres très différents, ce qui confirme le fait que la minéralisation n'est pas homogène sur l'ensemble de l'objet. Les fragments montés sur support proviennent de la zone I. Les pics majeurs de la zone I [801, 888, 3187 cm^{-1}] ont pu être assimilés à ceux de la goethite, tandis que ceux de la zone II [1038, 1269, 1412, 1630, 2926, 3359 cm^{-1}] correspondent aux pics caractéristiques des constituants du bois¹²⁹. Nous retrouvons des pics quasiment similaires [1269, 1417/1412, 1637/1630 cm^{-1}] dans les deux zones (flèches).

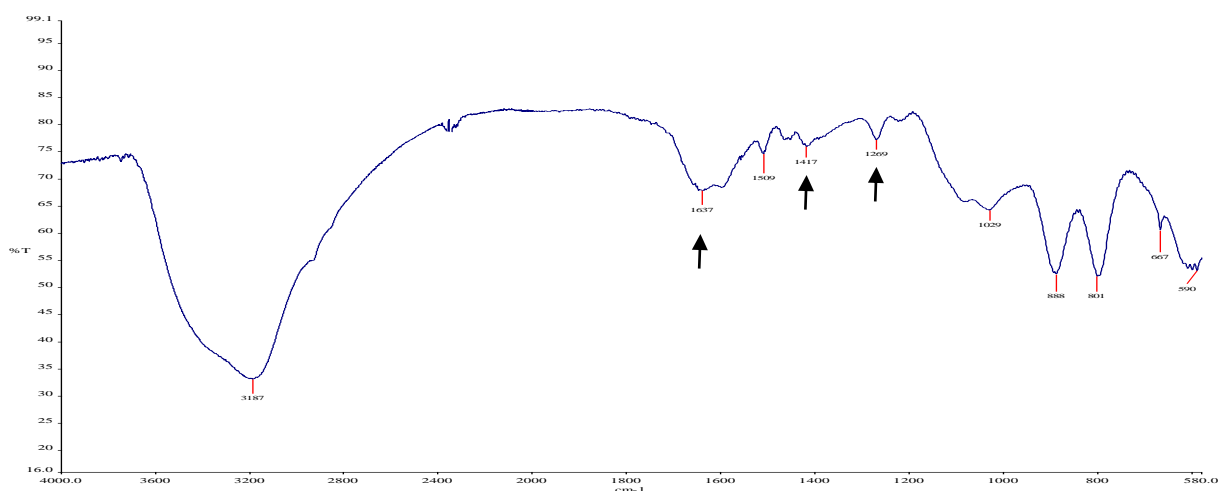


Fig. 74 : Spectre IRTF d'une particule prélevée dans une zone très minéralisée (zone I) [801, 888, 1269, 1417, 1637, 3187 cm^{-1}]. Les pics principaux correspondent à la goethite. ©HKB

¹²⁹ IRUG Spectral Database [En ligne].

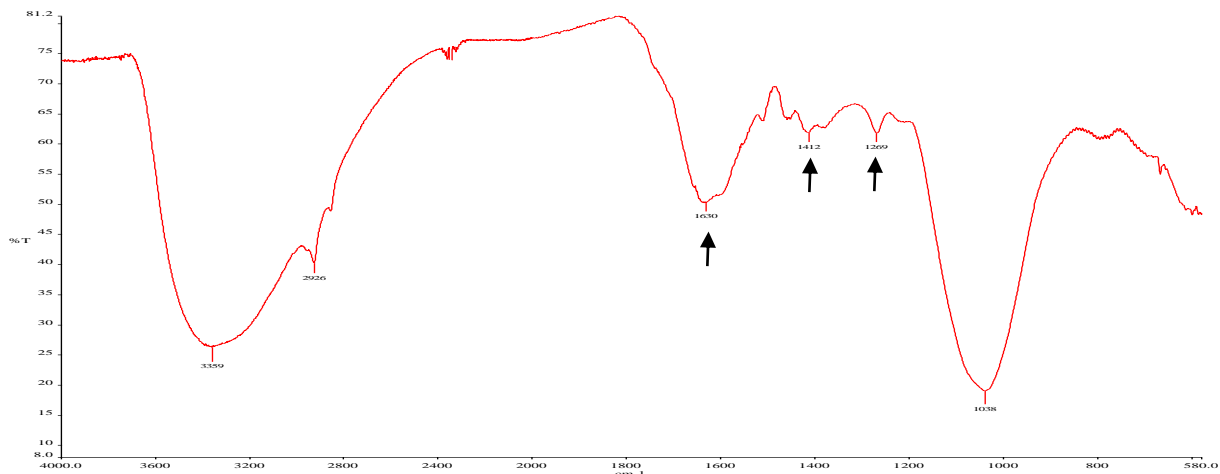


Fig. 75 : Spectre IRTF d'une particule prélevée dans une zone peu (non) minéralisée (zone II) [1038, 1269, 1412, 1630, 2926, 3359 cm^{-1}]. Les pics sont caractéristiques d'un bois. ©HKB

Ceux-ci semblent correspondre, dans le cas de la zone minéralisée, à des restes de constituants organiques. Ceci pourrait expliquer pourquoi le matériau émet parfois une fluorescence lors des analyses Raman. Les analyses par microspectroscopie IRTF- μ RTA sur des échantillons de provenance différente (forme de minéralisation estimée à l'œil nu) semblent confirmer ces premiers résultats et indiquent très nettement des différences de minéralisation au sein de l'objet (Fig. 76).

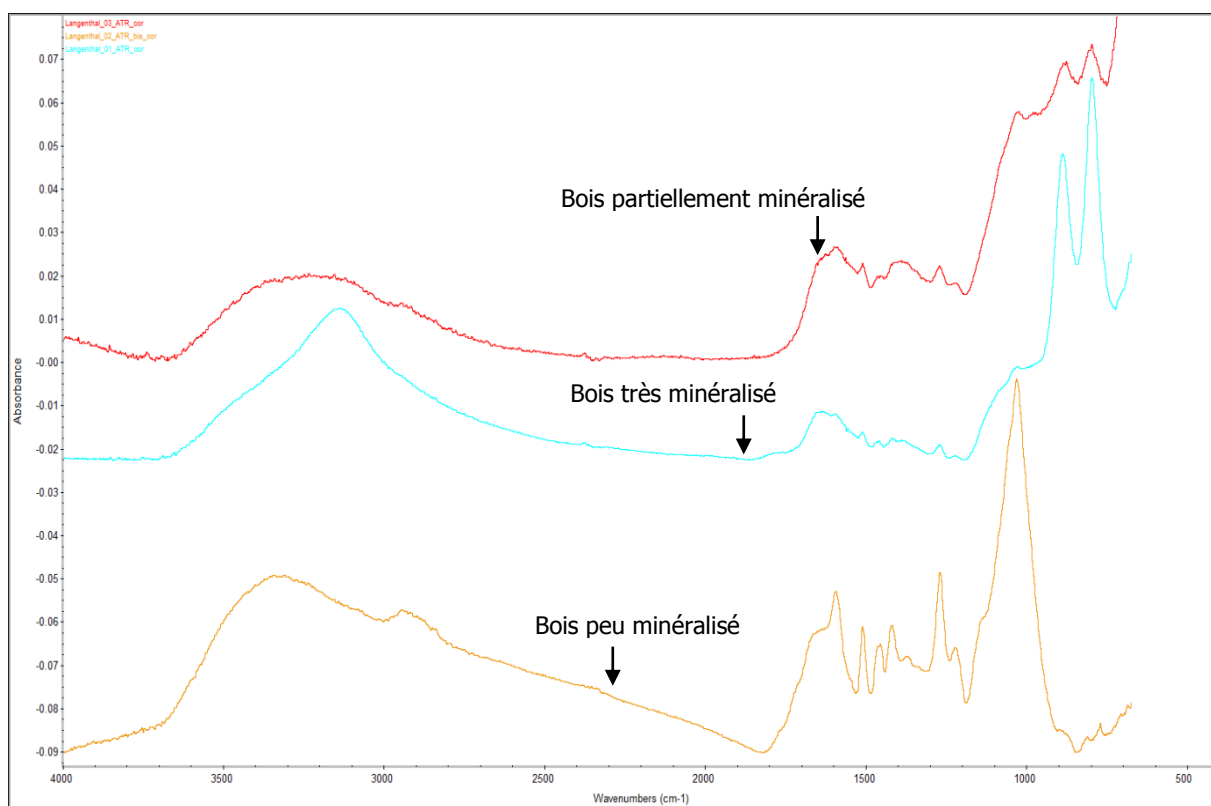


Fig. 76 : Spectre IRTF- μ RTA de trois particules prélevées sur l'objet de Langenthal « Wuhrplatz » dans des zones semblant a priori peu, partiellement ou très minéralisées. ©HE-Arc CR

Les fragments montés sur support issus de la zone I semblent révéler un stade intermédiaire entre une minéralisation totale et un bois dégradé. Les pics principaux [794, 886, 1633, 3138 cm^{-1}] relevés indiquent très nettement la présence de goethite (Fig. 77).

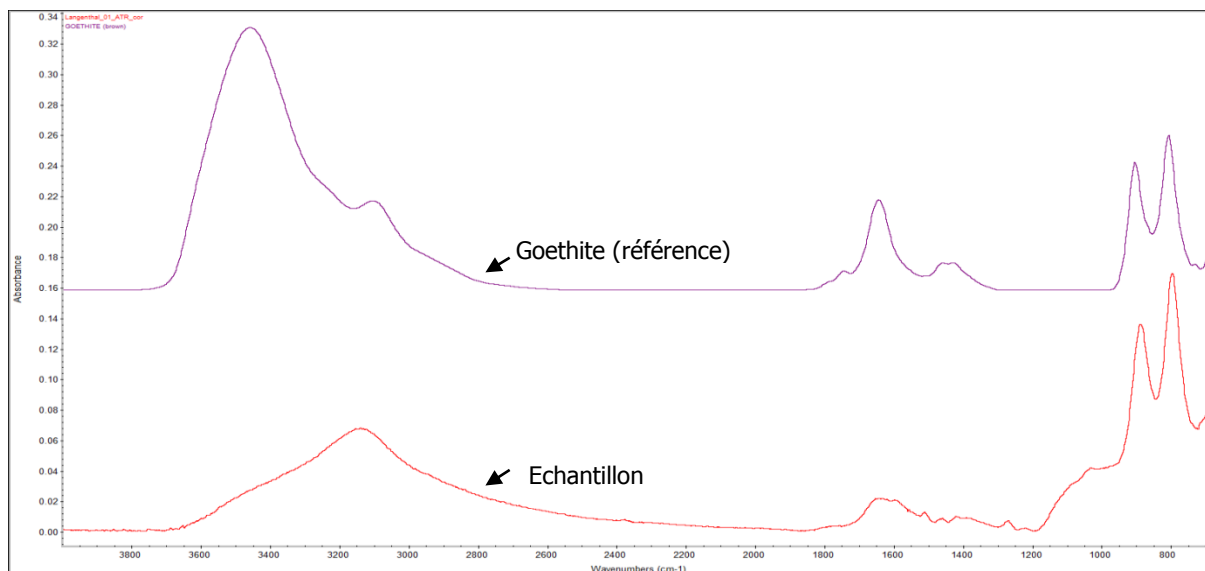


Fig. 77 : Spectre IRTF- μ RTA d'une particule prélevée dans la partie très minéralisée (zone I) en comparaison avec un spectre de référence de la goethite. ©HE-Arc CR

Les autres pics [1032, 1221, 1269, 1418, 1459, 1512, 1597 cm^{-1}] détectés ne font pas partie du spectre caractéristique de la goethite. Ces derniers correspondraient à résidus de constituants organiques. En comparant le spectre obtenu avec celui d'un bois neuf de même essence (abies alba, Fig. 78), certains pics ont pu être assimilés à la lignine [1512/1510, 1459/1454, 1418/1425, 1269/1265 cm^{-1}], d'autres à la cellulose [1032/1034 cm^{-1}] (encadré).

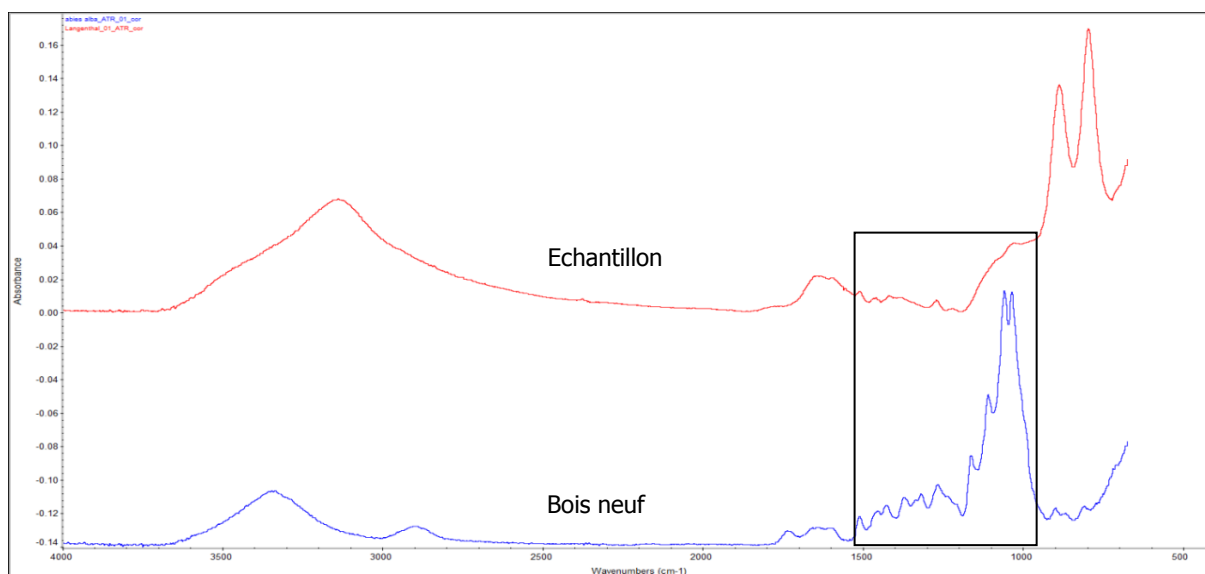


Fig. 78 : Spectre IRTF- μ RTA d'une particule prélevée dans la partie à priori très minéralisée (zone I) en comparaison avec le spectre de référence d'un bois neuf de même essence (abies alba). ©HE-Arc CR

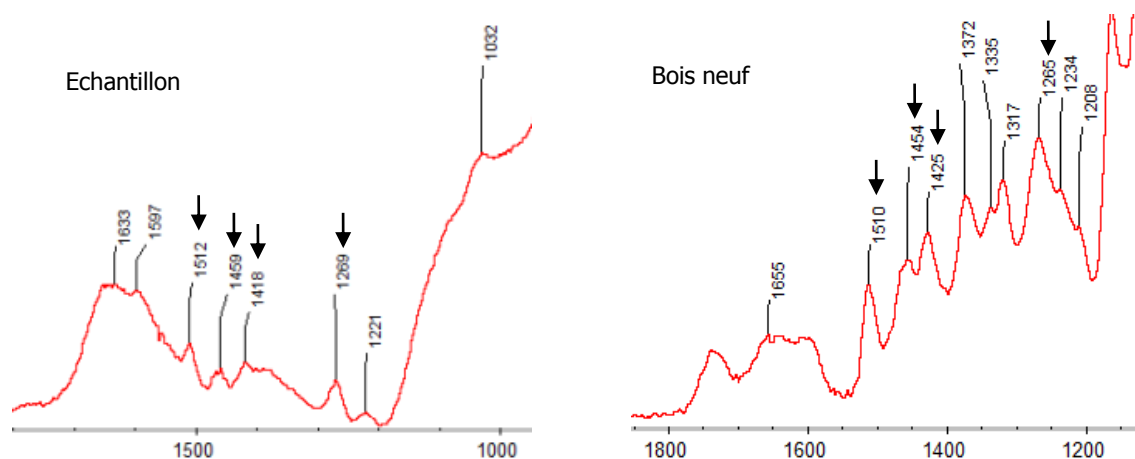


Fig. 79 : Détail de la partie « organique » de l'échantillon de bois minéralisé en comparaison avec le spectre de référence d'un bois neuf de même essence (*abies alba*). Nous remarquons certaines corrélations entre les spectres, malgré une différence d'intensité des pics. ©HE-Arc CR

Si l'on compare ces pics (Fig. 79), nous constatons que ceux-ci n'ont pas la même forme et indiquent vraisemblablement une dégradation des molécules¹³⁰. Le matériau analysé serait donc constitué à la fois de matière inorganique et organique dégradée.

Tests microchimiques

Des deux tests microchimiques mis en œuvre (voir chapitre 4.4.5, p.49) seul le test au 1-naphtol (test de Molisch) a permis d'obtenir des résultats. Les échantillons testés (Fig. 81 et Fig. 82, p.68) ont révélés une légère coloration rouge, signe de la présence de cellulose, qui devient plus intense lorsque la minéralisation n'est que partielle. Celle-ci est toutefois moins intense que l'échantillon de bois de référence (Fig. 80). Le noircissement de l'échantillon serait lié à une forte teneur en lignine¹³¹.



Fig. 80 : Test au 1-naphtol sur un bois neuf : coloration rouge = présence élevée de cellulose. ©HE-Arc CR

¹³⁰ Pizzo, *et al.*, 2015, p.16 ; Giachi, *et al.*, 2003, p.80

¹³¹ Odegaard, *et al.*, 2005, p.163.



Fig. 81 : Test au 1-naphtol sur une particule prélevée dans la partie très minéralisée (zone I): coloration brune légèrement rougeâtre = très légère présence de cellulose. ©HE-Arc CR



Fig. 82 : Test au 1-naphtol sur une particule prélevée dans la partie peu minéralisée (zone II): coloration brune rougeâtre = cellulose présente. ©HE-Arc CR

Interprétations

Il semblerait qu'il existe, au sein d'un échantillon, plusieurs zones de minéralisation différentes, dont la majorité montre une certaine porosité, qui peut expliquer la faible cohésion des restes minéralisés. Ceci semble être directement lié au processus et à la vitesse de dégradation de la matière organique simultanément au dépôt des produits de corrosion dans les cavités des cellules.

Les structures observées (trous liés à l'action enzymatique des microorganismes¹³²) semblent indiquer une forte dégradation d'origine biologique du bois, également dans les parties minéralisées. La forme de l'altération de la paroi cellulaire semble indiquer une attaque par des espèces fongiques. Cette hypothèse est appuyée par les résultats de l'analyse des produits de corrosion présents. Leur nature (goethite) indique vraisemblablement que l'objet était enfoui dans un sol plutôt aéré, c'est-à-dire où l'eau ne sature pas les porosités¹³³, permettant la vie de tels microorganismes. De plus, une partie des hyphes (filaments mycéliens constituant l'appareil végétatif du champignon) semble avoir été

¹³² Blanchette, 2000, p.193.

¹³³ Neff, 2012, p.18.

préservée par un processus de minéralisation similaire à celui des fibres (Fig. 83). Ces filaments ne sont pas discernables à l'œil nu, car ils sont trop fins et de même couleur que le reste des fibres minéralisées, mais ils apparaissent sous microscope optique.

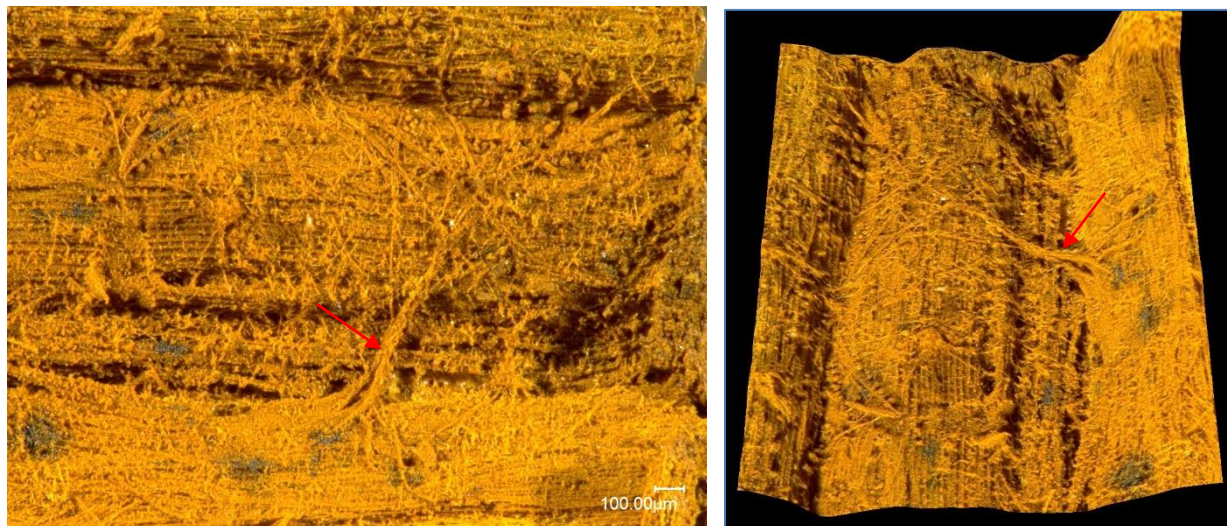


Fig. 83 : Echantillon 111, MO digital, 150x, vue en trois dimensions. Hyphes minéralisées (flèches). ©HE-Arc CR

La raison pour laquelle certaines fibres sont mieux préservées que d'autres au sein d'un même échantillon est encore inconnue, mais nous pouvons émettre certaines hypothèses. Il est possible que ces différences proviennent de la manière dont le bois s'est dégradé, de manière locale. Par exemple, un bois ayant subi une dégradation fongique détruisant préférentiellement la lignine sera enrichie en polysaccharides (cellulose et hémicelluloses), qui sont blancs, tandis qu'un bois ayant subi une dégradation fongique détruisant les polysaccharides sera enrichi en lignine et apparaîtra brun¹³⁴. Les couleurs observées seraient donc liées aux vestiges de matières organiques préservées au sein des restes minéralisés. Les différences de dégradation et de minéralisation du bois pourraient s'expliquer par l'hétérogénéité du milieu d'enfouissement dans lequel l'objet a séjourné.

Si l'on met en balance les différentes observations, nous pouvons confirmer qu'une part de matière organique d'origine est parfois préservée au sein des échantillons, ayant l'air à priori complètement minéralisés. Les feuilletés identifiés pourraient être les derniers vestiges de ce qui constituait les parois cellulaires des fibres du bois. Nous avons donc cherché à savoir quel composant d'une cellule de bois serait suffisamment résistant pour être préservé après minéralisation de la plupart de ses composants et de quelle couche nous sommes en présence. Si l'on se réfère à l'ultrastructure de la membrane cellulaire des végétaux (Fig. 84, p.70), nous voyons que celle-ci est multicouche. Chaque couche est composée de filaments (ou microfibrilles) de cellulose très fins dans lesquels est imbriquée une matrice de lignine et d'hémicelluloses¹³⁵.

¹³⁴ Hedges, 1990, p.120.

¹³⁵ EPFL, 2011 [en ligne], p.23.

Sur les images obtenues au MEB (Fig. 64, p.58), il semble que les feuilletts soient situés le plus à l'extérieur de la fibre, car il n'y a pas de matière entre les feuilletts de deux fibres côte à côte. Nous pourrions donc supposer qu'il s'agisse de la couche intercellulaire ou lamelle moyenne (*ml* = *middle lamellae*, Fig. 85, flèche), de la paroi primaire, voire de la couche *s*₁ de la paroi secondaire. Dans le cas de la forme 3, il est possible qu'une partie de la couche *s*₂ soit également préservée.

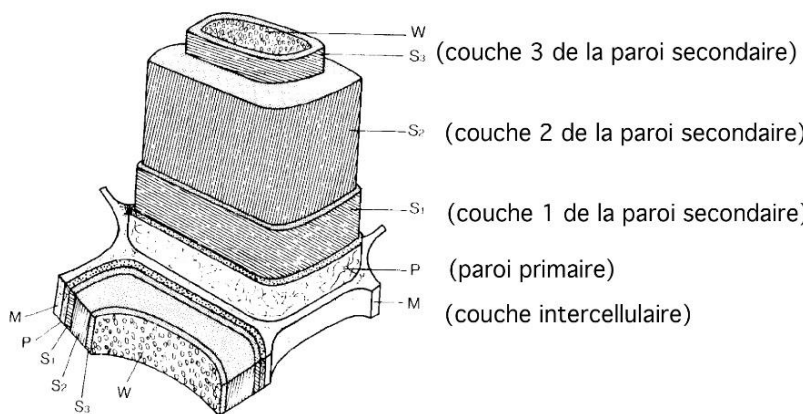


Fig. 84 : Couches de la paroi cellulaire des fibres. ©EPFL



Fig. 85 : Couches vues de dessus. amelle moyenne (flèche). ©Blanchette

Selon ces observations, les cellules du bois auraient été dégradées en commençant par le lumen, puis en s'étendant graduellement aux couches de la paroi cellulaire, en laissant la lamelle moyenne intacte par endroits. Certaines espèces fongiques, comme la pourriture brune, dégradent le bois selon ce schéma¹³⁶. Mais il est difficile de déterminer l'espèce responsable de la dégradation du bois dans notre cas, la matière organique restante étant insuffisante.

Selon un schéma de la distribution des composants polymériques au sein des différentes couches de la paroi cellulaire (Fig. 86), nous constatons que les couches situées les plus à l'extérieur sont enrichies en lignine, contrairement aux couches les plus internes où la cellulose et les hémicelluloses sont majoritaires. Il resterait donc principalement de la lignine au sein des échantillons, voire de la cellulose et des hémicelluloses pour les fibres de forme 3. Les études sur la composition des bois archéologiques semblent confirmer cette hypothèse, une concentration élevée en lignine étant l'une des observations les plus courantes pour des bois archéologiques¹³⁷.

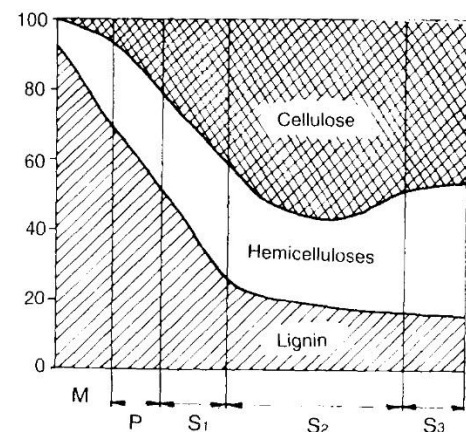


Fig. 86 : Proportions des constituants des différentes couches. ©EPFL

¹³⁶ Schweingruber, 1990, p.192.

¹³⁷ Hedges, 1990, p.130; Unger, *et al.*, 2001, p.30.

Suite à ces observations, nous avons tenté d'interpréter les états de minéralisation des formes identifiées, puis de les mettre en lien selon un schéma chronologique.

Forme 1

L'état de dégradation des fibres y est avancé (Fig. 87). Cet état résulterait de la décomposition trop rapide de la partie organique après remplissage du lumen par les produits de corrosion (Fig. 88), ce qui n'a pas permis la préservation des caractéristiques morphologiques des fibres. La forme générale est néanmoins conservée, ceci en raison du remplissage de ce qui constituait l'intérieur des cellules par les produits de corrosion. L'état de ces fibres peut être interprété comme **très dégradé**, avec **dépôts de produit de corrosion à l'intérieur des cellules** et **perte des caractères morphologiques**.

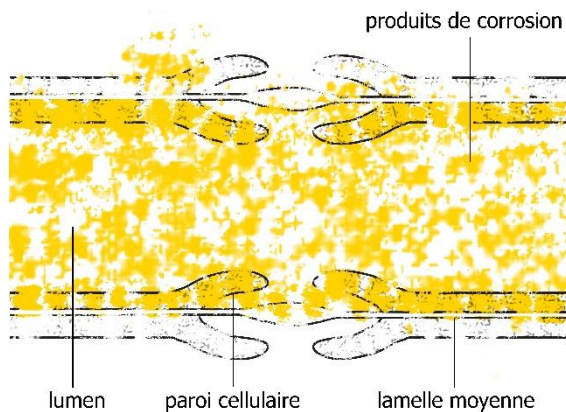


Fig. 87 : Schéma d'une fibre de forme 1. Les parois cellulaires sont très dégradées et peu imprégnées par les produits de corrosion du fer. ©HE-Arc CR

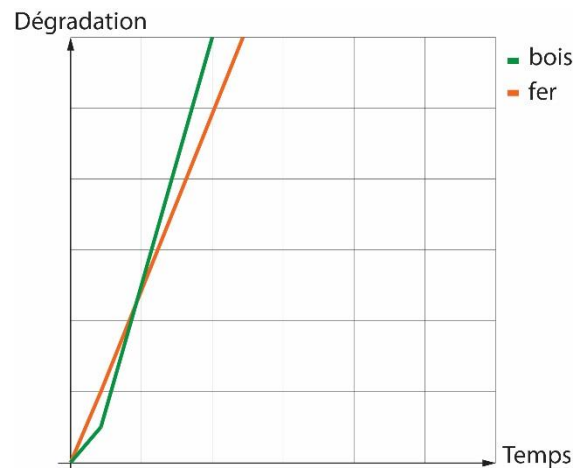


Fig. 88 : Diagramme des vitesses de dégradation supposées. Dégradation rapide du bois, supérieure à celle du fer. ©HE-Arc CR

Forme 2

L'état de dégradation des fibres y est important également (Fig. 89, p.72), mais la vitesse de dépôt des produits de corrosion à l'intérieur du lumen et des parois cellulaires aurait été supérieure à la vitesse de dégradation des cellules du bois (Fig. 90, p.72). Les caractéristiques morphologiques des fibres sont préservées, parfois de manière très détaillée. L'épaisseur très fine de la paroi cellulaire remplacée indique qu'une partie de celle-ci, notamment la couche secondaire, a été dégradée plus rapidement que son imprégnation par des produits de corrosion. Si l'on se réfère aux schémas de Keepax (Fig. 22, p.24) la forme de minéralisation étudiée ici correspondrait à la forme d (double déposition) sans remplissage des ponctuations, avec une proportion très faible de bois préservé

(forme a) dans les couches les plus externes de la paroi cellulaire. Ceci confirme le fait d'un remplacement du matériau d'origine au niveau microstructural durant la minéralisation, comme cela a déjà été constaté dans de précédentes études¹³⁸.

Nous pouvons supposer que cette forme de minéralisation se soit faite en deux étapes, la première étant le remplissage des cellules et la seconde étant leur remplacement progressif par les produits de corrosion. L'état de ces fibres peut être interprété comme **très minéralisé**, avec **préservation des caractères micromorphologiques** et **traces de matière organique résiduelles**.

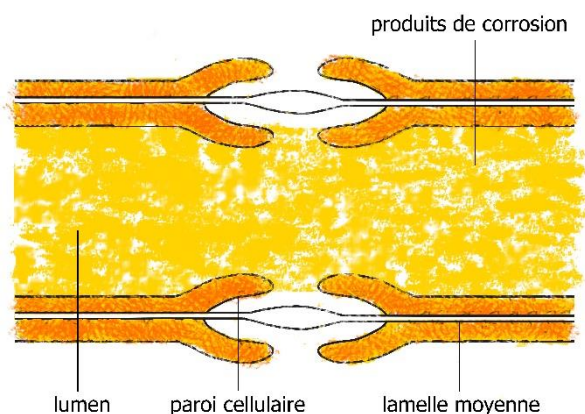


Fig. 89 : Schéma d'une fibre de forme 2. Le lumen et la paroi cellulaire sont fortement imprégnés par les produits de corrosion du fer. ©HE-Arc CR

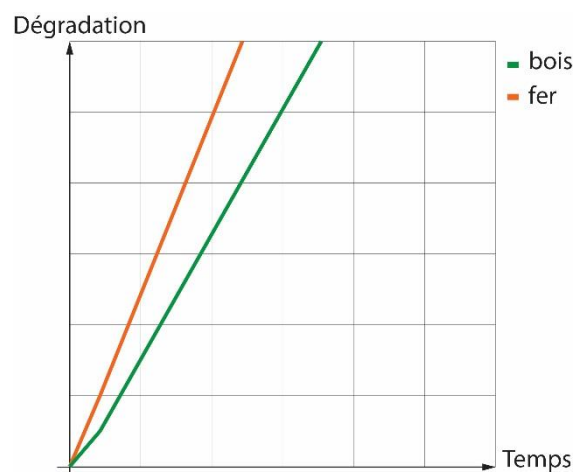


Fig. 90 : Diagramme des vitesses de dégradation du bois et du fer supposées. Dégradation du fer rapide et supérieure à celle du bois. ©HE-Arc CR

Forme 3

L'état de dégradation des fibres y est moyen, car une partie de la paroi cellulaire n'est pas imprégnée par les produits de corrosion du fer et semble avoir tout de même été préservée (Fig. 91, p.73). L'intérieur des fibres y est plus ou moins rempli par ces derniers. Il semble que la dégradation de la matière organique se soit ralentie à un certain moment, de même que le dépôt des produits de corrosion (Fig. 92, p.73). Les caractéristiques morphologiques sont ici parfois conservées. L'état de ces fibres peut être interprété comme **en partie dégradé** avec parfois des **dépôts de produit de corrosion à l'intérieur des cellules** et **faible préservation des caractéristiques morphologiques des fibres**.

Si l'on compare les trois formes, nous pourrions imaginer que la forme 3 soit l'un des premiers stades de la minéralisation des fibres (Fig. 93, p.73) puis que l'évolution de celle-ci (Fig. 94, p.73) aboutisse soit à la forme 1 (dégradation totale des parois cellulaires), soit à la forme 2 (remplacement des parois cellulaires par les produits de corrosion).

¹³⁸ Chen, *et al.*, 1998, p.1017.

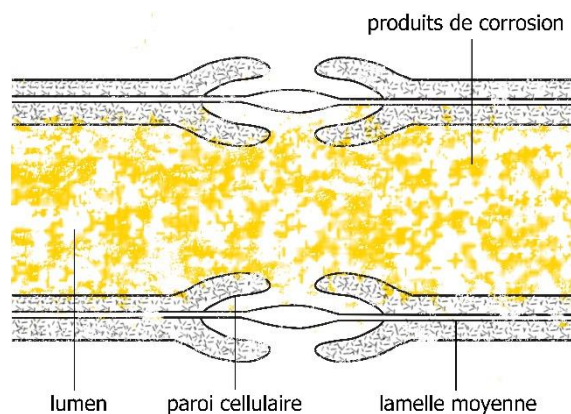


Fig. 91 : Schéma de la forme 3. Les parois cellulaires sont en partie préservées et non-imprégnées par les produits de corrosion du fer. ©HE-Arc CR

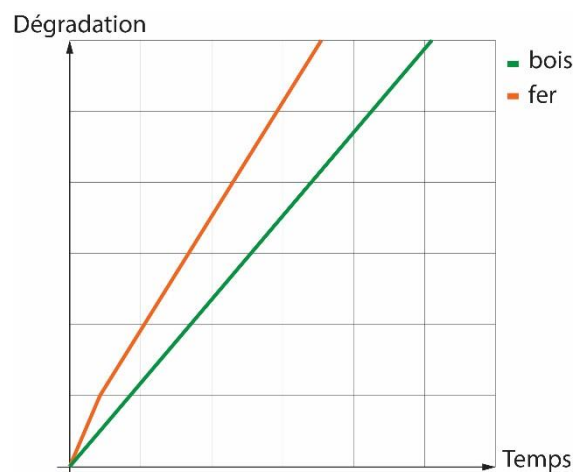


Fig. 92 : Diagramme des vitesses de dégradation du bois et du fer supposées. Dégradations lentes des deux matériaux. ©HE-Arc CR

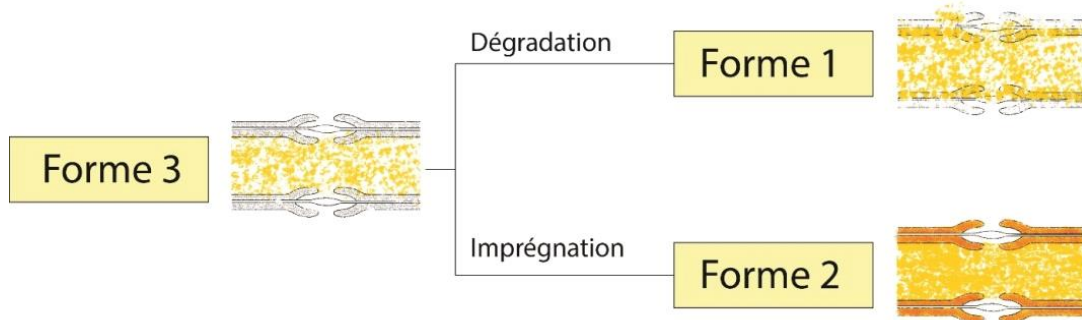


Fig. 93 : Représentation chronologique supposée des différentes formes identifiées. ©HE-Arc CR

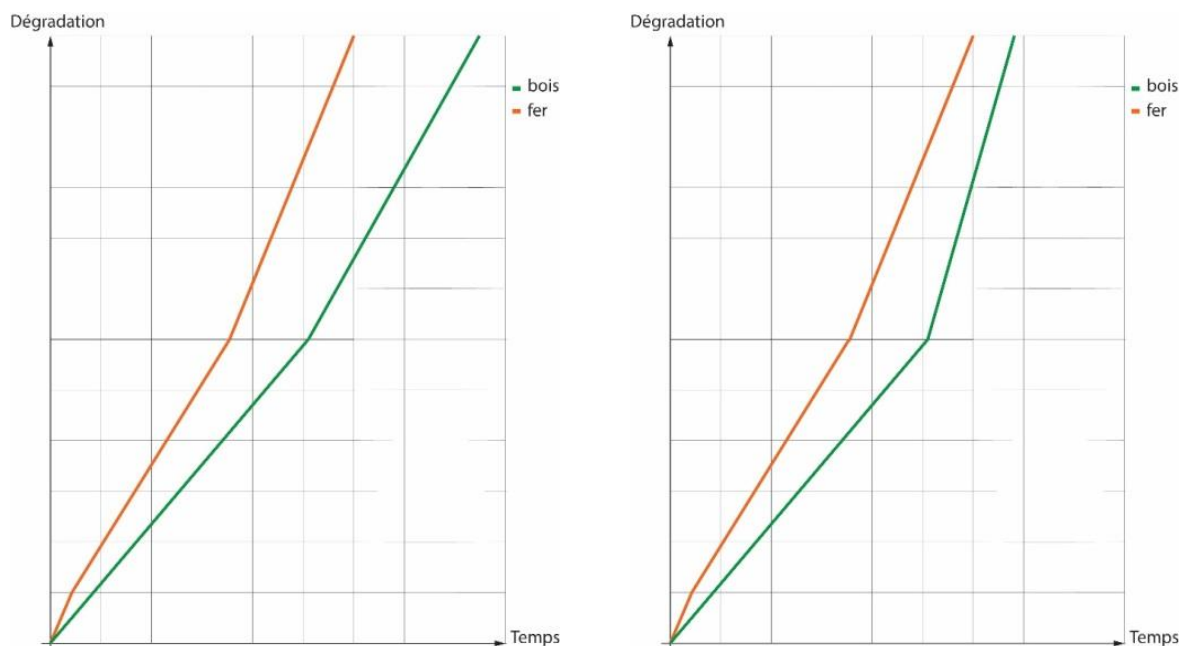


Fig. 94 : Diagramme de l'évolution des vitesses de dégradation du bois et du fer supposées, obtenu par superposition des diagrammes des formes 2 (à gauche) et 1 (à droite) à celui de la forme 3. ©HE-Arc CR

5.1.2 Clous avec restes de bois

L'observation in situ des clous de Studen « Petinesca » et de Langnau i. E. « Hinterdorfstrasse » sous loupe binoculaire et MO a permis de relever certaines caractéristiques visuelles des restes de bois, que nous avons pu mettre en lien avec des analyses moléculaires.

Clous de Studen « Petinesca »

Les restes de bois semblent à première vue relativement homogènes au niveau de leur aspect de surface. Mais un grossissement révèle une surface irrégulière et parfois très poudreuse (Fig. 95).

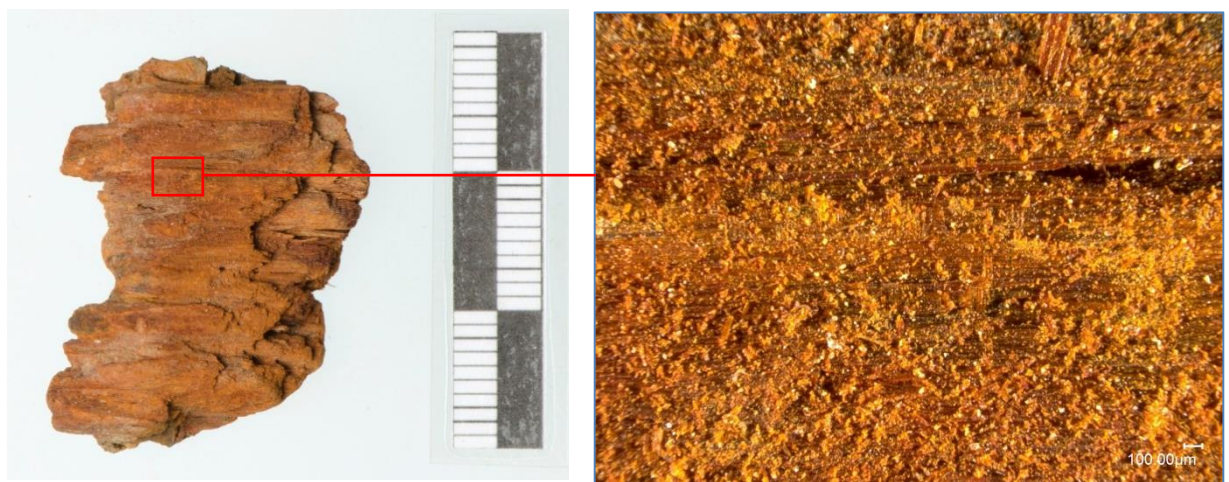


Fig. 95 : Restes de bois du clou 11a, photographie macro et MO digital, 100x. ©HE-Arc CR

Les fibres sont de couleur brun-orange, dures et cassantes. Leur structure d'origine est néanmoins préservée. Aux endroits exempts de particules, la surface des fibres apparaît très lisse et réfléchissante. La micromorphologie est préservée, parfois de manière très détaillée (Fig. 96).

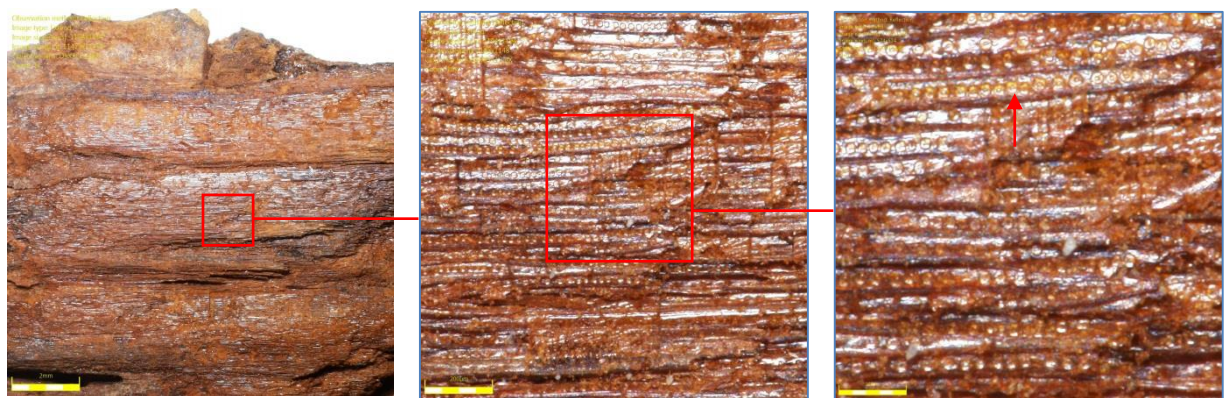


Fig. 96 : Restes de bois du clou 11a, MO digital, 10x, 100x, 200x. On distingue les punctuations de nombreuses cellules longitudinales (flèche). ©HE-Arc CR

La section transversale est difficile à observer, car les extrémités des restes de bois sont très altérées et les fibres désordonnées ou écrasées (Fig. 97). Nous avons néanmoins pu observer quelques fibres selon cet angle de vue (Fig. 98).

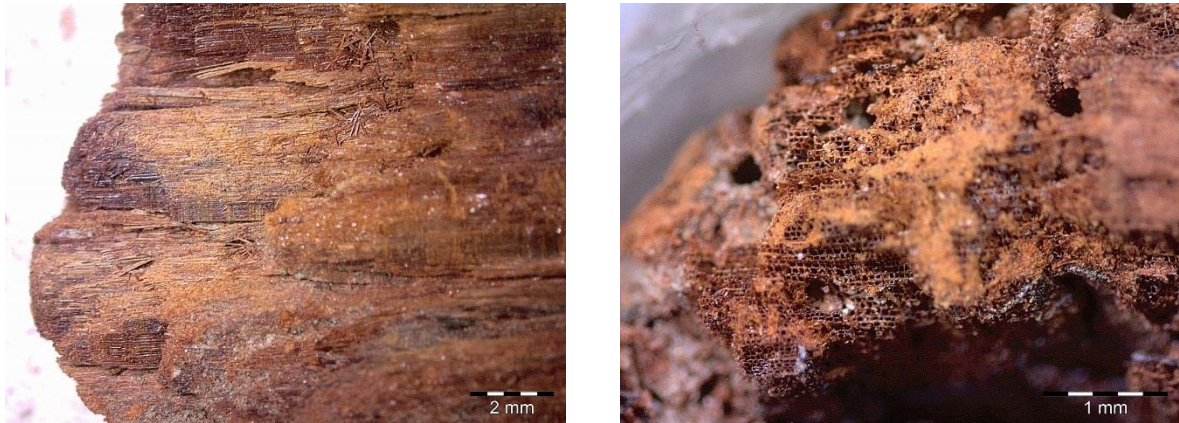


Fig. 97 : Restes de bois du clou 11a, stéréomicroscope, 6.7x et 20x. Vue des extrémités des restes de bois, section radiale (à gauche) et section transversale (à droite). ©HE-Arc CR

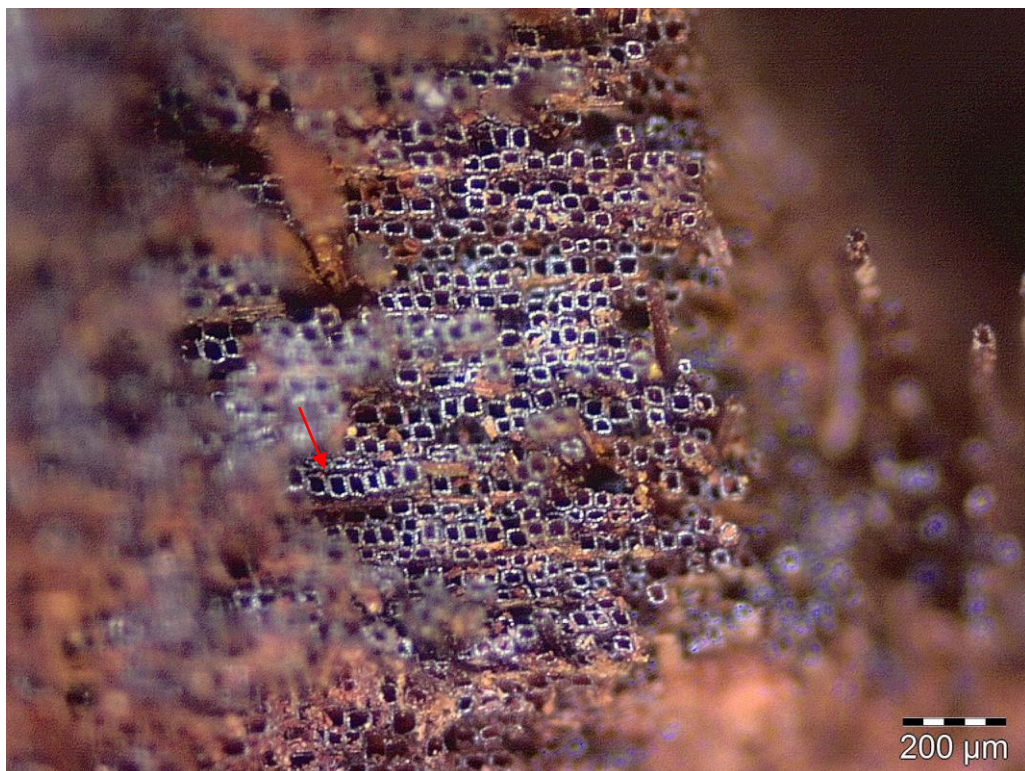


Fig. 98 : Restes de bois du clou 11a, stéréomicroscope, 45x. Détail des fibres en section transversale. Vide entre les cellules (flèche). ©HE-Arc CR

L'intérieur des cellules (lumen) est vide et la forme des parois cellulaires est conservée. Un espace est visible entre les fibres (flèche), indiquant probablement une dégradation de la couche intercellulaire (ou lamelle moyenne).

Les résultats en microspectroscopie IRTF- μ RTA (Fig. 99) sont proches de ceux obtenus pour l'objet de Langenthal « Wuhrplatz » (Fig. 77, p.66), à la différence que les spectres ne détectent ici pas de traces de matière organique. Il s'agit également de goethite [798, 881, 1399, 1616, 3233 cm^{-1}]. Ces résultats semblent cohérents, sachant que les clous sont bien plus anciens (I^{er} siècle). Des pics pouvant être attribués à des silicates [1399, 1616 cm^{-1}] issus du sol ont également été détectés.

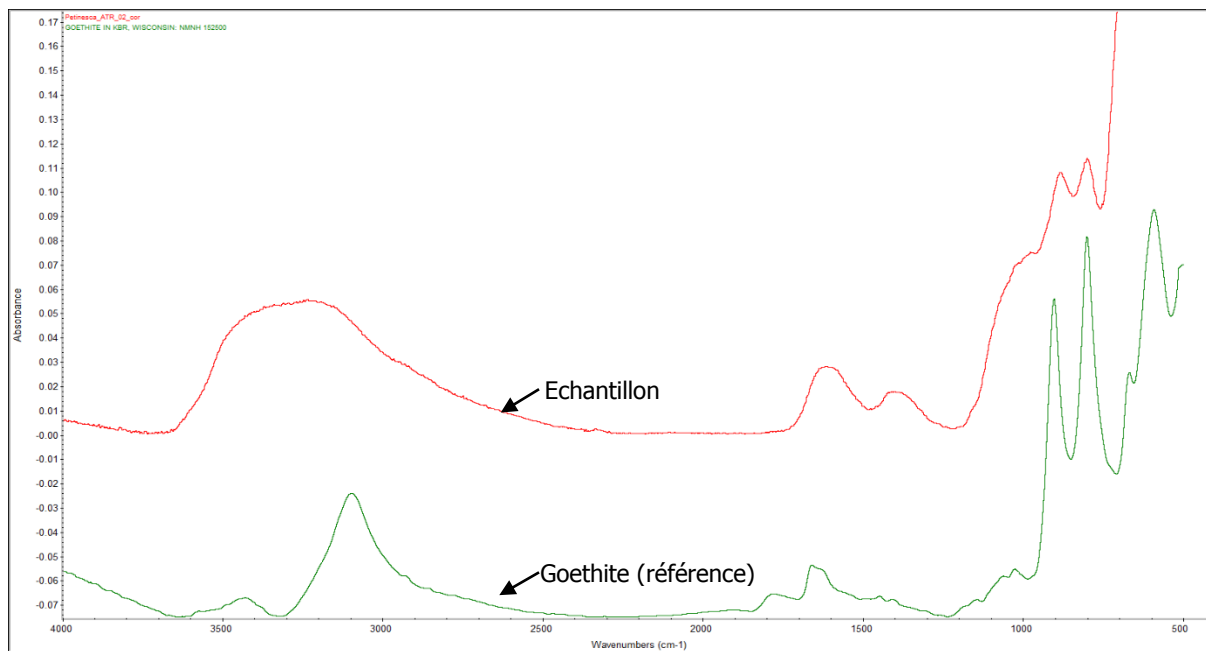


Fig. 99 : Spectre IRTF- μ RTA d'une particule prélevée sur le clou 11a, en comparaison avec un spectre de référence de la goethite. ©HE-Arc

L'enrobage de trois fragments de Studen « Petinesca » (Fig. 37, 44) a permis l'observation des clous en coupe transversale et ainsi l'interface entre les restes de bois et la partie métallique (Fig. 100).

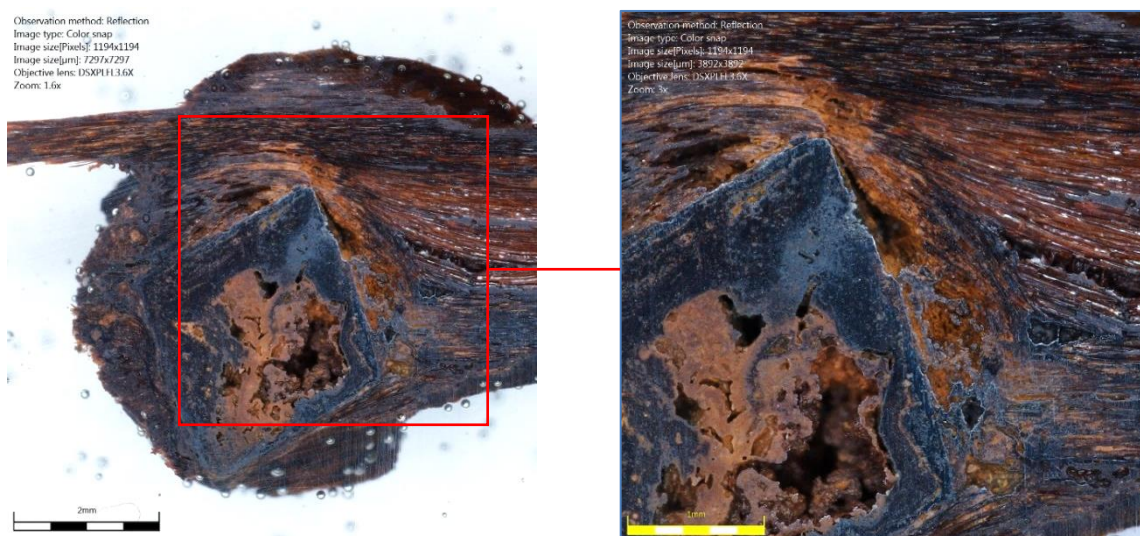


Fig. 100 : Echantillon 01, MO digital, 16x, Détail : 30x. Interface métal-restes de bois. ©HE-Arc CR

Un espace entre les restes de bois et la partie métallique est visible, pouvant indiquer une décomposition du bois à proximité du clou, ou qu'un espace existait déjà avant.

La pénétration de la corrosion du fer est totale, aucun noyau métallique ne subsiste au sein des clous. Mais la limite de la surface d'origine¹³⁹ de la partie métallique (ou *limitos*), témoignant de la forme de l'objet au moment de son abandon (moment où l'objet cesse d'être en utilisation), est néanmoins préservée, soit dans des produits de corrosion, soit sous la forme d'un fantôme (Fig. 101).



Fig. 101 : Echantillons 02 et 03, MO digital, 16x. La forme de l'échantillon 02 (à gauche) est préservée dans les produits de corrosion. Pour l'échantillon 03 (à droite), seule une forme fantôme du clou subsiste. ©HE-Arc CR

Les images obtenues sous MEB (Fig. 102 et Fig. 103, p.78) et sous MO en réflexion (Fig. 104, p.78 et Fig. 105, p.79) permettent de mieux comprendre la stratigraphie de la corrosion (séparation des couches de corrosion en strates, selon leurs caractéristiques physiques et chimiques).

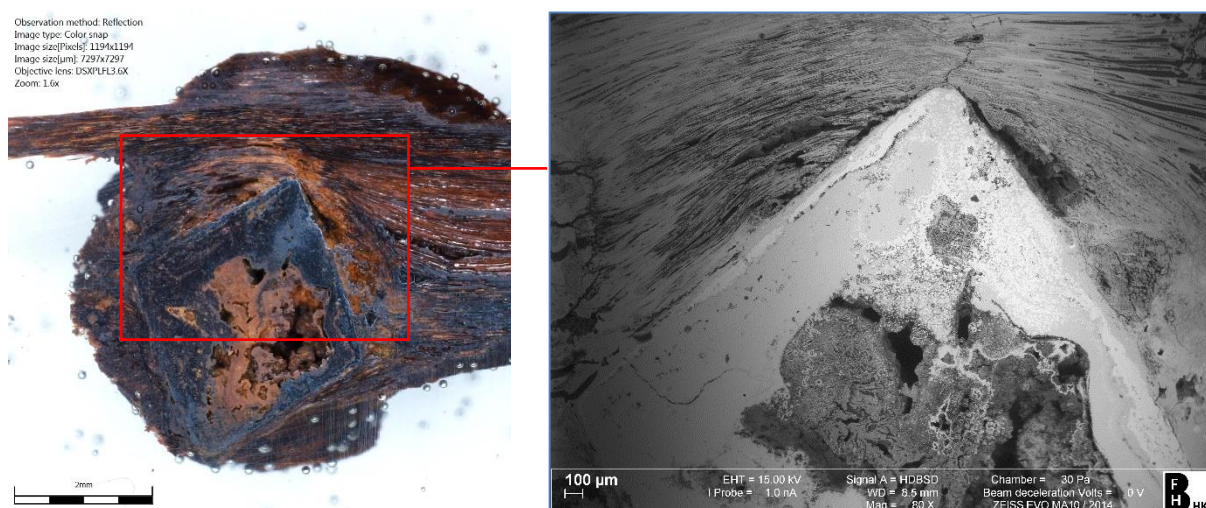


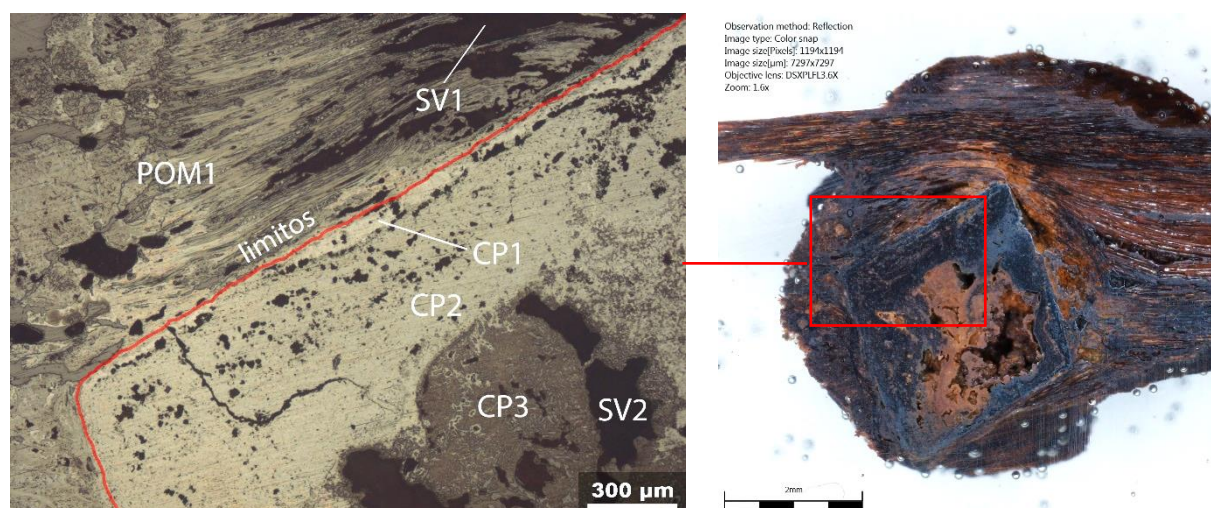
Fig. 102 : Echantillon 01, MO digital, 16x, Détail : image MEB BSc : 80x. La forme rectangulaire du clou (caractéristique d'un clou forgé) apparaît ici en blanc (zone plus dense). ©HKB

¹³⁹ Selon Bertholon, 2000.



Fig. 103 : Echantillon 01, image MEB BSc : 80x. Nous observons ici la présence d'une couche plus dense près de l'interface clou/restes organiques (flèche). Peu de fibres sont préservées directement à l'interface. ©HKB

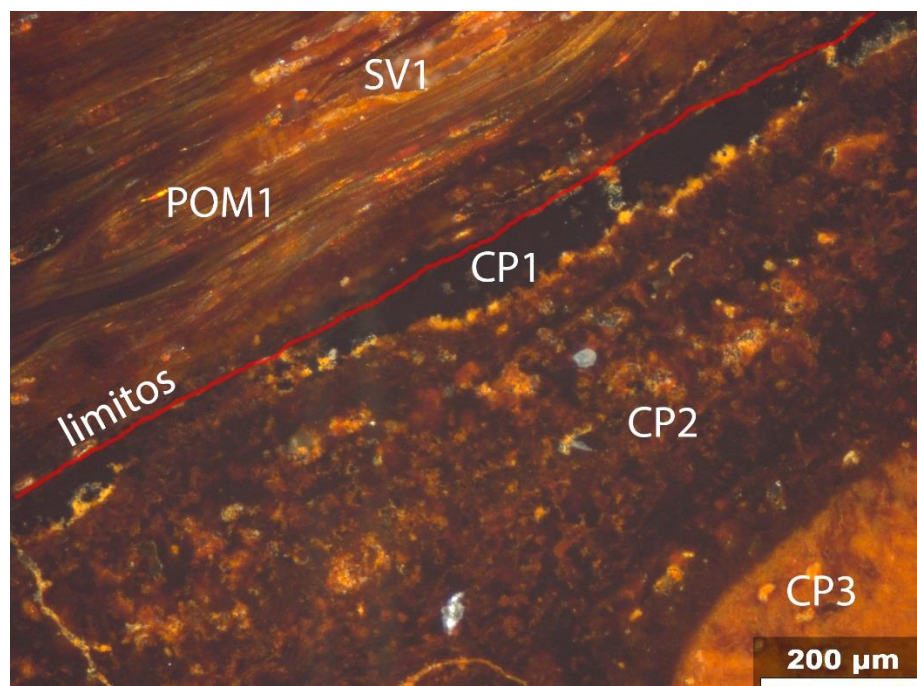
Des codes¹⁴⁰ peuvent être attribués aux strates, selon leur nature.



POM = pseudomorphe de matériau organique, SV = vide structurel, CP = produit de corrosion

Fig. 104 : Echantillon 01, Détail : MO réfléchi (champ clair) 50x, MO digital, 16x. ©HKB

¹⁴⁰ Selon Bertholon, 2002, p.4.



POM = pseudomorphe de matériau organique, SV = vide structural, CP = produit de corrosion

Fig. 105 : Echantillon 01 (même endroit), MO réfléchi (champ sombre) 100x. ©HKB

La strate POM1 constitue les restes de bois minéralisés. Celle-ci comporte des vides structuraux (SV1) parfois importants dans sa structure. Sous la *limitos* se trouve une strate (CP1) noire très fine et discontinue qui peut être composée d'oxydes de fer, tels que la maghémite ou la magnétite. Celle-ci apparaît plus claire sous MEB (Fig. 102 et Fig. 103, p.78), indiquant une densité plus importante. La réactivité des clous à l'aimant, en l'absence de noyau métallique, appuie cette hypothèse¹⁴¹.

La plus grande partie du clou est constituée d'une strate (CP2) gris-noir assez dense de goethite (identifiée par microspectroscopie IRTF-µRTA) contenant à priori une plus ou moins grande proportion de maghémite ou de magnétite, comme cela est souvent le cas pour les objets ferreux enfouis¹⁴².

On observe parfois une strate (CP3) orange peu dense et pulvérulente dans les vides structuraux (SV2) présents au centre de l'objet, dont la composition n'a pas été définie. Il pourrait s'agir d'oxyhydroxydes de fer amorphes. Ces vides au centre du clou sont clairement visibles sur les images obtenues avec la radiographie X (voir Annexes, p.142), où la densité des restes organiques de Studen « Petinesca » semble parfois plus élevée que celle du clou. On trouve au sein des strates POM1, CP2 et CP3 des éléments issus du milieu d'enfouissement (silice, calcite, alumine, etc.), qui ont pu pénétrer par les porosités du matériau.

La limite de la surface d'origine se trouve à l'interface entre POM1 et CP1. Mais parfois, celle-ci est difficile à situer car CP1 est absent (Fig. 106, p.80). De plus, l'aspect de la strate POM1 peut être très proche des strates CP, car les fibres y sont presque totalement dégradées.

¹⁴¹ Scott et Eggert, 2009, p.47.

¹⁴² Neff, 2012, p.18.

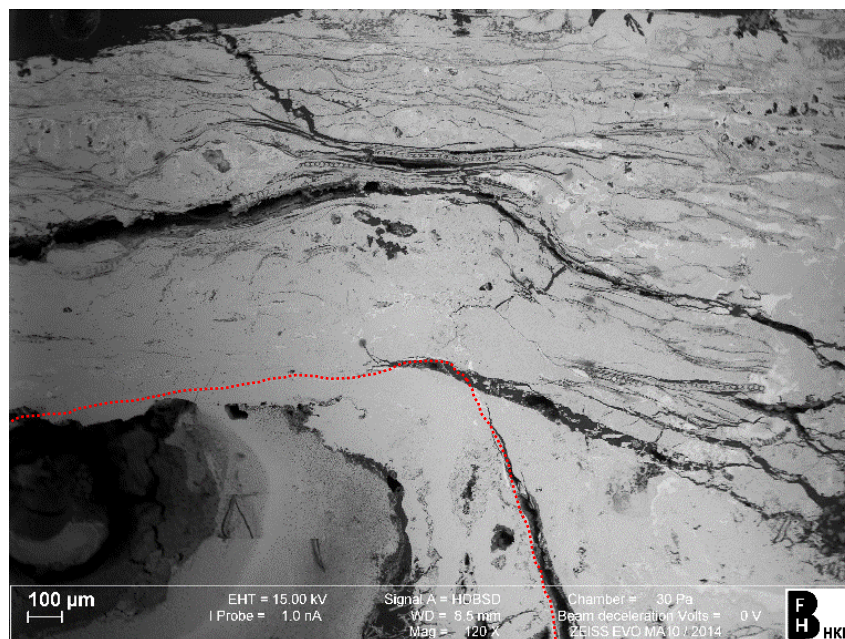


Fig. 106 : Echantillon 02, MO digital, 16x. Détail : MO réfléchi (champ clair) 120x. ©HKB

Les cartographies¹⁴³ MEB-SDE et IRTF- μ RTA (Fig. 107) révèlent une pénétration importante des produits de corrosion au sein des restes de bois. Mais il n'a pas été possible d'obtenir plus d'informations sur la répartition des produits de corrosion dans les fibres et donc sur le processus de minéralisation des restes de bois.

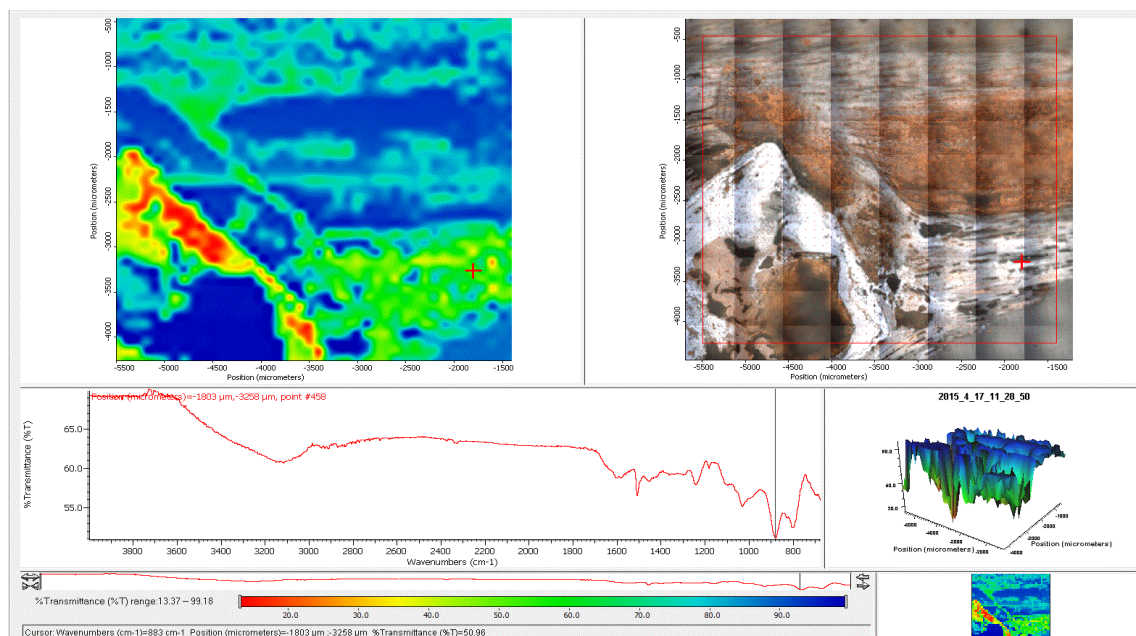


Fig. 107 : Cartographie IRTF- μ RTA, échantillon 01. ©HE-Arc

¹⁴³ Les essais de cartographies réalisées (voir Annexes, p.167) n'ont pas permis d'obtenir des résultats exploitables, ceci pour des raisons intrinsèques à l'échantillon et à sa préparation ainsi que la taille de la zone analysée. C'est pourquoi nous n'irons pas plus loin dans l'interprétation des cartographies.

Enfin, le test au 1-naphtol (Fig. 108) n'a pas révélé de cellulose sur les particules prélevées.

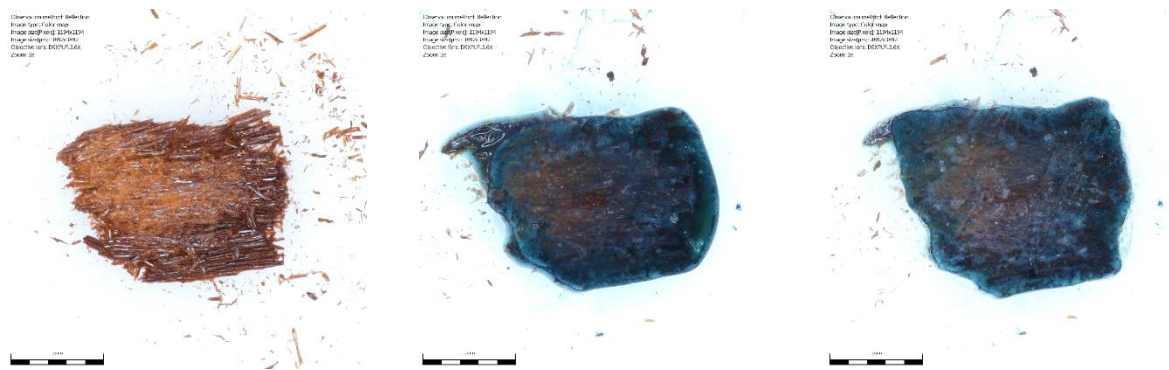


Fig. 108 : Test au 1-naphtol sur une particule prélevée sur un clou de Studen « Petinesca » : aucune trace de coloration rouge = pas de cellulose. ©HE-Arc CR

Interprétation

L'état de dégradation des fibres est ici total, mais leur morphologie et la micromorphologie des cellules est dans l'ensemble très bien conservée (Fig. 109). La vitesse de corrosion du métal y aurait été supérieure ou égale à la vitesse de dégradation du bois (Fig. 110), afin que l'impregnation des parois cellulaires puisse avoir lieu. L'absence de noyau métallique au sein de l'objet indique en effet une forte corrosion du métal. Il semblerait qu'il n'y ait ici qu'une forme de minéralisation, à savoir un remplacement de la paroi cellulaire par les produits de corrosion (empreinte positive 1:1), correspondant aux formes c selon Keepax (Fig. 22, p.24). Cette forme est identique sur l'ensemble du lot de clous. L'état des restes de bois de Studen « Petinesca » peut donc être interprété comme **très minéralisé**, avec **préservation des caractères micromorphologiques, sans traces de matière organique résiduelles**.

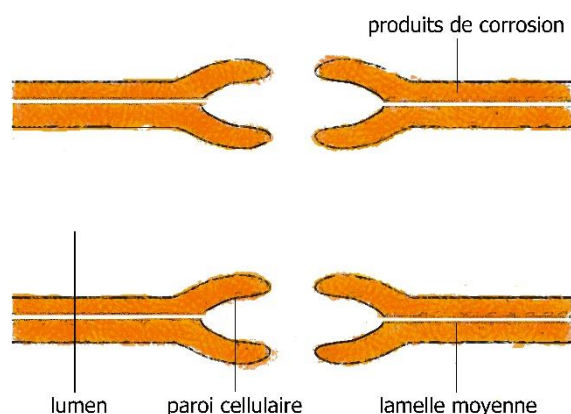


Fig. 109 : Schéma d'une fibre de Studen « Petinesca ». Les parois cellulaires sont imprégnées par les produits de corrosion du fer, tandis que lumen est vide. ©HE-Arc CR

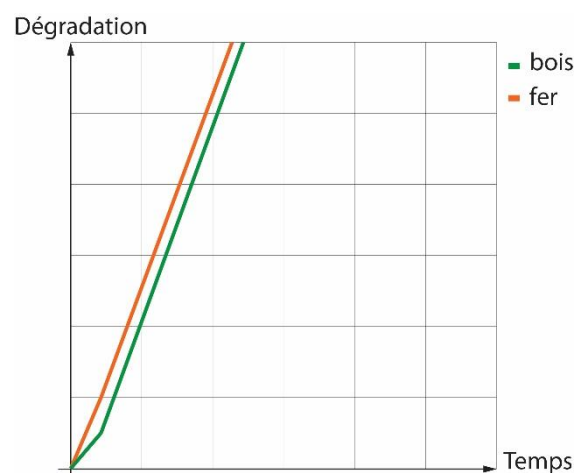


Fig. 110 : Diagramme des vitesses de dégradation du bois et du fer supposées. La dégradation des deux matériaux est rapide et simultanée. ©HE-Arc CR

Clous de Langnau i. E. « Hinterdorfstrasse »

Les restes de bois des deux clous de Langnau i. E. « Hinterdorfstrasse » présentent un aspect très hétérogène ainsi qu'une forte présence de sédiments. Sur le clou 11b, les fibres sont de couleur brun-orange à noires, avec par endroit des lignes plus foncées de couleur brune, qui représentent vraisemblablement les cernes du bois. (Fig. 111).

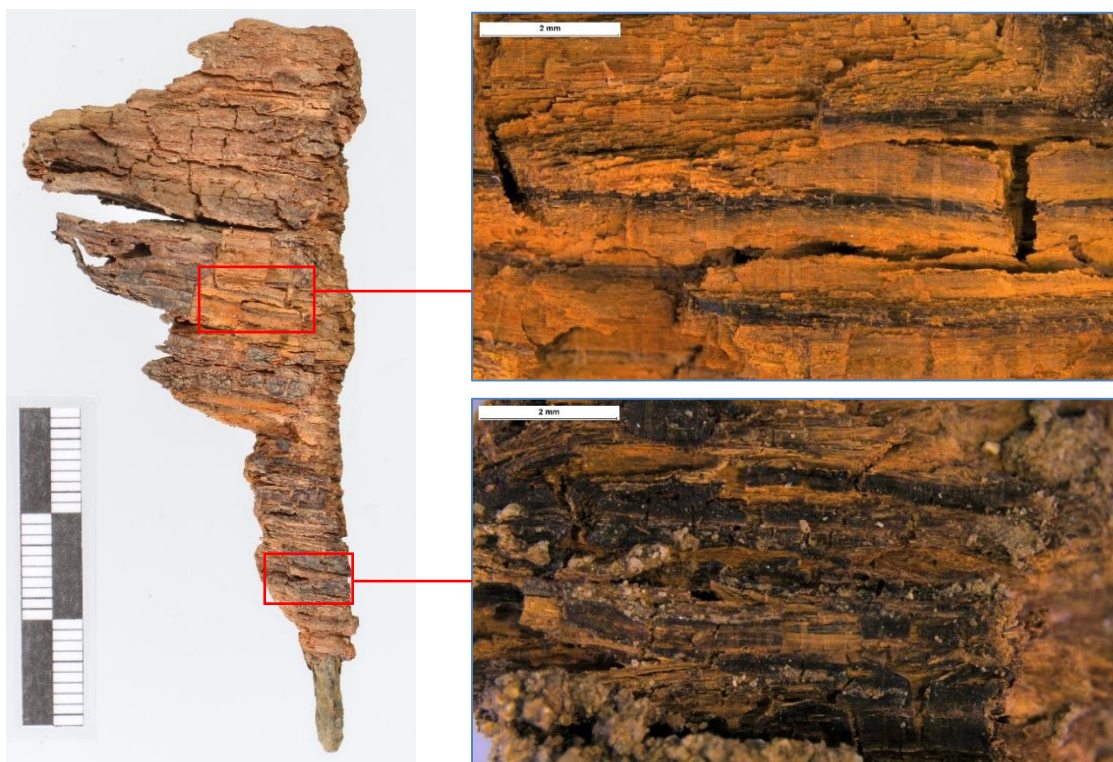


Fig. 111 : Clou 11b, photographie macro et stéréomicroscope, 20x (haut), 40x (bas). ©HE-Arc CR

Le matériau présente un aspect morcelé et est très cassant en surface, où les fibres sont noires et aplaties. Des déformations dans le sens de la longueur des fibres, probablement lié à un retrait dû au séchage de l'objet post-fouille entraînent un détachement par blocs. Nous sommes donc en présence de la section radiale, ce qui explique la courbure de la déformation (Fig. 112).

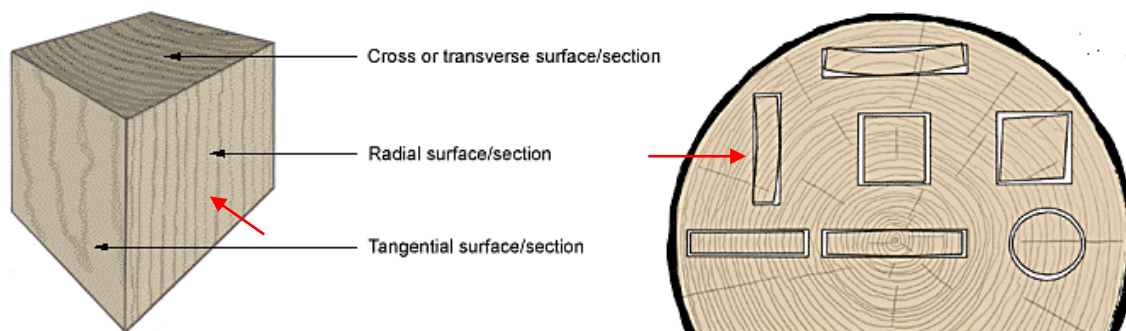


Fig. 112 : Section identifiée et types de déformations selon les zones du tronc (flèches). ©Furniturelink.ca

Dans les zones noires, les cellules ont l'air effondrées et leur structure n'est plus reconnaissable. Dans les zones brun-clair, la micromorphologie est visible (Fig. 113). On observe également des zones orange où les fibres sont très dégradées.

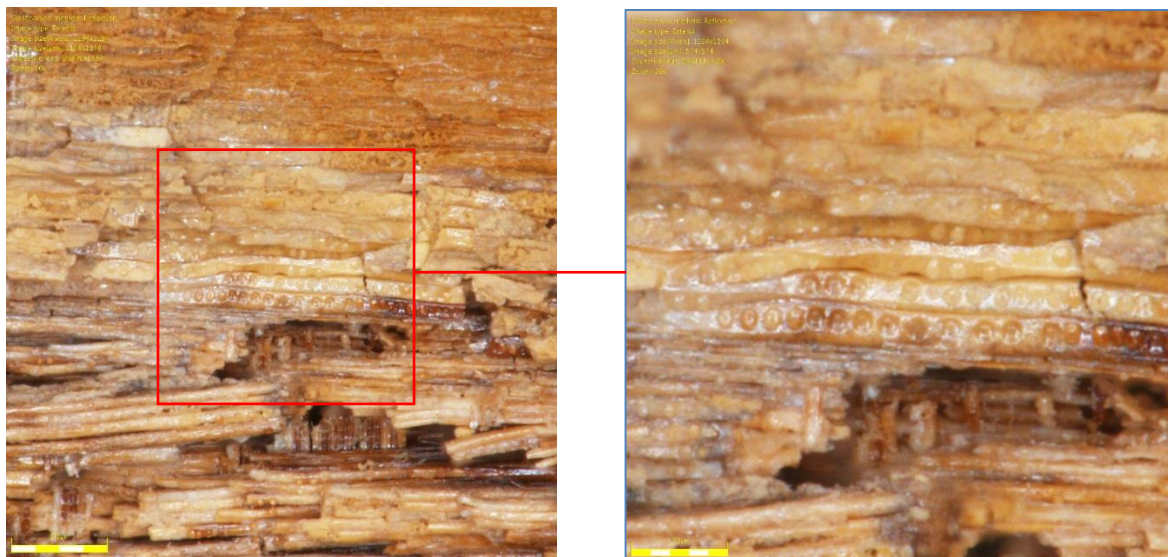


Fig. 113 : Restes de bois du clou 11b, MO digital, 100x, Détail : 200x. Fibres avec ponctuations. ©HE-Arc CR

Si l'on met en balance l'aspect des fibres et l'état de dégradation de la partie métallique, très peu corrodée (comme l'attestent les clichés des radiographies X, voir Annexes, p.142), il semble que ces restes de bois ne sont que peu imprégnés par des produits de corrosion. Les spectres obtenus par microspectroscopie IRTF-μRTA révèlent une forte contamination par des éléments issus du sol (argiles), ce qui rend difficile leur interprétation (Fig. 114). Mais il semble que les restes de bois comportent une certaine proportion de constituants organiques, en particulier de lignine (encadré).

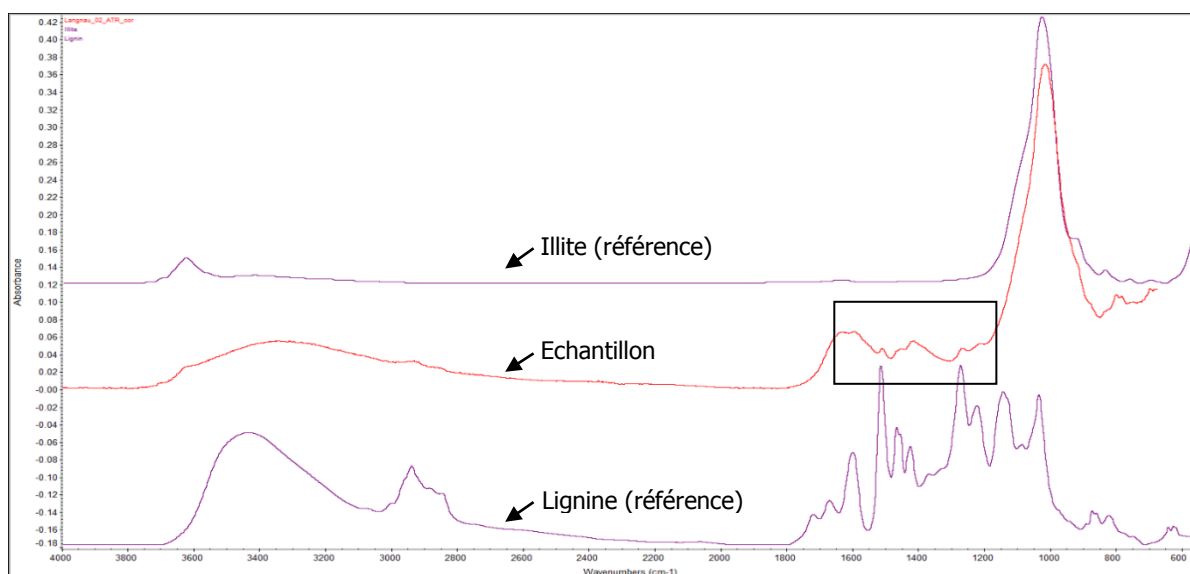


Fig. 114 : Spectre IRTF-μRTA d'une particule prélevée sur le clou 11b, en comparaison avec un spectre de référence de la lignine et d'un silicate (illite). ©HE-Arc

Le test au 1-naphtol montre la présence de cellulose, ceci pour les deux clous et à des endroits de prélèvements différents.

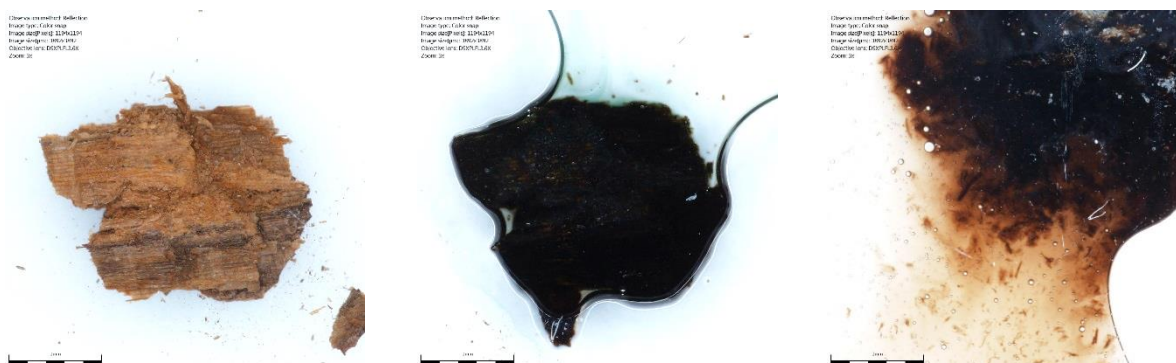


Fig. 115 : Test au 1-naphtol sur une particule prélevée sur le clou 11b de Langnau i. E. « Hinterdorfstrasse » : coloration rougeâtre = présence de cellulose. Coloration très noire de l'échantillon : lignine ?. ©HE-Arc CR

Les restes de bois du clou 21b montrent des altérations similaires au niveau de la déformation des fibres mais dans une moindre mesure, sachant que les restes sont moins volumineux. L'une des extrémités du clou comporte un amas très dur de sédiments et de produits de corrosion du fer amalgamé avec les restes de bois (Fig. 116).



Fig. 116 : Clou 21b, photographie macro. Amas très dur de sédiments (flèche). ©HE-Arc CR

Interprétation

L'état des clous de Langnau i. E. « Hinterdorfstrasse » semble indiquer que les restes de bois sont en partie préservés. Ceux-ci ne semblent pas être imprégnés par les produits de corrosion du fer, la partie métallique étant très peu corrodée (Fig. 117, p.85). La micromorphologie est encore visible dans certaines zones. Ceci démontre que les vitesses de dégradation des deux matériaux ont été très lente, avec une vitesse légèrement plus élevée pour le bois (Fig. 118, p.85).

Les fibres sont néanmoins très altérées par endroits. De plus, l'imprégnation des fibres par des sédiments issus du sol est très élevée. Il semblerait que ces clous ne soient **pas minéralisés** mais **fortement dégradés**, avec **préservation partielle des caractères micromorphologiques et de matière organique**. Il est néanmoins possible qu'une minéralisation partielle à l'interface métal-bois ait eu lieu.

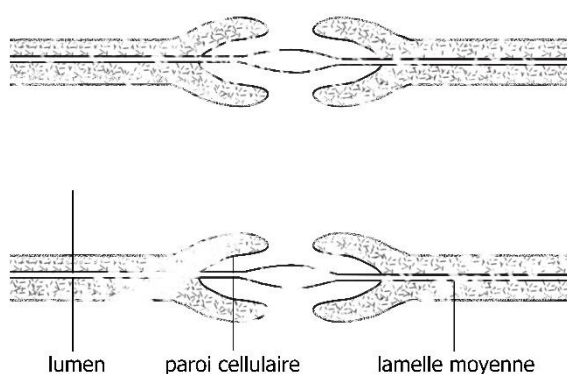


Fig. 117 : Schéma d'une fibre de Langnau i. E. « Hinterdorfstrasse ». La paroi cellulaire est non-minéralisée et plus ou moins dégradée. ©HE-Arc CR

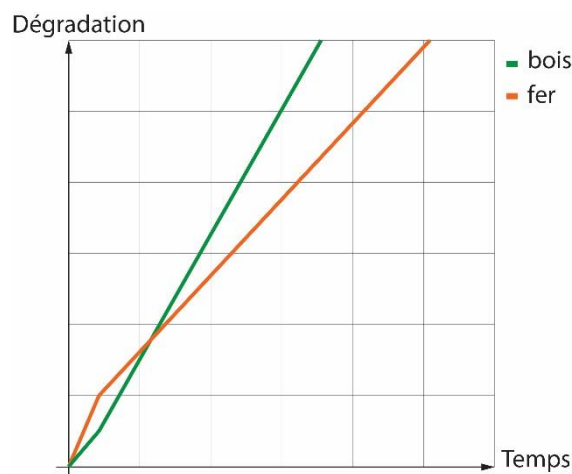


Fig. 118 : Diagramme des vitesses de dégradation du bois et du fer supposées. Dégradation lente des deux matériaux (vitesse de dégradation du bois supérieure). ©HE-Arc CR

5.1.3 Synthèse et discussion sur les méthodes utilisées

La première partie présentée dans ce travail avait pour objectif principal de caractériser le degré de minéralisation des restes de bois que l'on peut rencontrer sur les vestiges archéologiques en fer.

L'étude des objets de Langenthal « Wuhrplatz », Studen « Petinesca » et Langnau i. E. « Hinterdorfstrasse » a montré qu'il existe différentes formes de minéralisation, définies par des caractères visuels, physiques et chimiques au sein de mêmes restes de bois. Ces formes influencent notamment la préservation de la micromorphologie des fibres, nécessaires à une identification du bois d'origine. Nous avons pu représenter ces formes de minéralisation et donner une estimation des vitesses de dégradation des deux matériaux en fonction des résultats obtenus. Les formes observées (notamment double déposition, bois préservé, empreinte positive), semblent être en accord avec les précédentes observations mentionnées dans la littérature¹⁴⁴. Cette étude montre qu'il existe vraisemblablement des formes intermédiaires entre ces différentes situations. Mais il faut également tenir compte du fait que les résultats obtenus sur ces trois sites ne peuvent pas être généralisés pour tous les vestiges archéologiques en fer associés à des restes de bois, compte tenu de la grande diversité de formes qui peuvent exister.

¹⁴⁴ Keepax, 1983; Watson, 1988; Moulherat, 2000.

Nous avons aussi pu observer que des restes de bois qui semblent complètement minéralisés à l'œil nu peuvent posséder des vestiges organiques résiduels des parois cellulaires des fibres. Définir un degré de minéralisation, permettant de quantifier la proportion de matière organique présente au sein des restes de bois reste néanmoins complexe voire impossible.

Les méthodes d'imagerie utilisées (stéréomicroscope, MO et MEB), ont été très utiles pour visualiser les caractères morphologiques des fibres et aider à déterminer la forme de minéralisation en observant le remplissage des cellules. Chaque grossissement et chaque mode permet d'obtenir de nouvelles informations. Ces techniques s'avèrent particulièrement utiles lorsqu'elles sont combinées, cela permet de faire des liens entre les différentes observations. Le passage d'un appareil à un autre peut parfois s'avérer problématique au niveau des couleurs observées, qui peuvent être très différentes tout en utilisant la même technique. Les Fig. 95 (p.74) et Fig. 96 (p.74), prises dans les deux cas à l'aide d'un microscope digital, sont des exemples parlants. Il faut donc en tenir compte lors de l'interprétation des images.

L'observation des caractères recherchés est dépendante des supports d'observation ainsi que de la préparation des échantillons :

- L'observation in situ est limitée, car celle-ci nécessite de poser l'objet. Certaines parties ne peuvent pas être observées. De plus, les objets volumineux ne peuvent pas être placés sous certains appareils (MO et MEB). Mais elle a l'avantage d'être non-invasive (sans prélèvement).
- Le montage de fragments sur support est approprié pour des observations plus approfondies du type de remplissage des fibres et de la micromorphologie. Nous avons ainsi pu observer les sections radiale et tangentielle (rarement) en observant une cassure naturelle. La section transversale n'a pu être observée que partiellement. Une autre technique de découpe, n'endommageant pas les fibres, serait éventuellement à tester, par exemple un microtome, avec une lame très fine et utilisée à très lente vitesse. Une surface plane serait aussi un avantage pour éviter les problèmes de focus (notamment au stéréomicroscope et sous MEB, où la tridimensionnalité ne peut pas être rendue comme le permet le microscope digital). Toutefois, la structure fibrillaire du bois et la porosité élevée du matériau rend problématique toute découpe.
- L'enrobage de fragments permet l'observation de l'objet en coupe transversale, et notamment de l'interface entre le métal et les restes de bois. L'association des deux matériaux peut ainsi mieux être comprise en étudiant la stratigraphie de corrosion, ce qui n'est pas possible avec les autres supports.

Les méthodes d'analyse utilisées, à savoir la SDE associée au MEB, la microspectroscopie Raman, IRTF et IRTF- μ RTA, ont permis d'obtenir plus d'informations sur l'état d'altération et de minéralisation des restes de bois grâce à l'étude de leur composition chimique. Les spectres obtenus en

microspectroscopie IRTF- μ RTA ont notamment permis de montrer des différences au niveau moléculaire entre les restes de bois. Toutefois, il est difficile de quantifier les proportions des matériaux présents en se basant sur ces spectres. La microspectroscopie Raman a l'avantage de pouvoir cibler une zone précise d'un échantillon sans être destructive, ce qui permet de réutiliser l'échantillon, contrairement à l'analyse des particules. Toutefois, les composants organiques ne sont pas détectés.

Dans le cas du prélèvement de particules, on note également le problème de la représentativité. Cette difficulté est liée à l'hétérogénéité des restes de bois, sachant qu'il peut exister au sein d'un même échantillon des formes de minéralisation très différentes, ceci au niveau microscopique.

En ce qui concerne les possibilités de caractériser les restes de bois par des tests microchimiques, la méthode a donné des résultats encourageants avec le 1-naphtol (voir chapitre 4.4.5, p.49) mais la coloration peut néanmoins être difficile à évaluer. Ceci particulièrement pour les restes de bois qui ne sont que partiellement minéralisés. Des essais avec d'autres solutions permettant de mettre en évidence la lignine seraient à effectuer, sachant qu'elle se trouve généralement en plus grande quantité que la cellulose dans les bois archéologiques.

Comme mentionné en p.80 les essais de cartographie MEB-SDE et IRTF- μ RTA n'ont pas donné de résultats satisfaisants, ceci en raison de la pollution de l'échantillon par la résine, qui s'infiltre dans les porosités du matériau, perturbant ainsi les résultats. La présence de traces d'éventuels constituants organiques résiduels ne peut pas être évaluée, car les pics de la résine utilisée pour l'enrobage sont très proches, en particulier de la lignine.

La fragilité intrinsèque du matériau est aussi un problème pour la cartographie IRTF- μ RTA, qui a engendré la destruction d'une partie de l'échantillon (zone située au centre des restes de bois minéralisés), bien que la pression appliquée était minimale (Fig. 119).

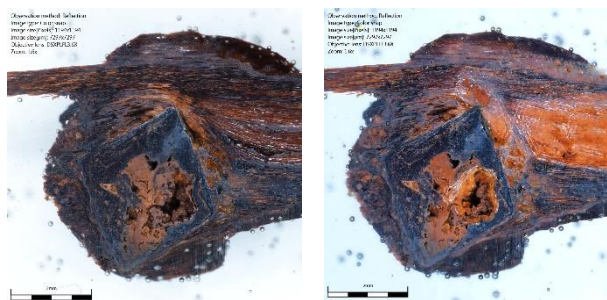


Fig. 119 : Echantillon 01 avant et après l'essai de cartographie, MO digital, 16x. ©HKB

5.2 Comportement des restes de bois dans les bains alcalins

5.2.1 Interactions bois-solution

L'immersion des échantillons de bois minéralisés dans les bains alcalins a permis d'observer les éventuelles interactions chimiques et physico-mécaniques du matériau avec la solution. De manière générale, nous remarquons que la majorité des échantillons des bains n°1 et 2 a résisté au bain alcalin, dans la mesure où leur observation après traitement a pu être réalisée. Les échantillons du bain n°3 ont néanmoins subi d'importantes altérations, mais il semblerait que celles-ci soient directement liées à des problèmes de mise en œuvre du bain désoxygéné à l'azote, à savoir un dysfonctionnement au niveau du débit d'azote introduit dans le bain, ainsi qu'une pollution de la solution par la dégradation d'un polymère présent dans le récipient (voir Annexes, p.149). C'est pourquoi nous ne prendrons pas en compte les résultats du bain n°3 pour notre interprétation.

Plusieurs observations ont pu être relevées à l'aide des différentes méthodes d'imagerie et d'analyse utilisées pour la caractérisation du degré de minéralisation. Les images présentées dans la suite du travail montrent les échantillons sur lesquels les altérations sont les plus représentatives.

Œil nu, test à l'aiguille

L'observation à l'œil nu des échantillons de Langenthal « Wuhrplatz » pendant les bains alcalins a permis de suivre l'évolution de leur état de conservation.

Au moment de l'immersion, certains échantillons (1 par série) ont déjà montré une légère **perte de matière** au contact du fluide sous la forme de petites particules (<1 mm) déposées sur le support, les autres ayant une bonne tenue. Une perte plus marquée a été remarquée sur un seul échantillon, où des fragments de 0-2 mm sont tombés (Fig. 120).



Fig. 120 : Échantillons 113, 211 et 124. Observations dans le bain suite à la première immersion. ©HE-Arc CR

La perte de matière s'est accentuée proportionnellement à la durée des bains (Fig. 121, p.89). Après deux semaines, certains échantillons montraient déjà des pertes importantes sous la forme de

fragments ou de poudres. Il faut néanmoins tenir compte du fait que la solution a été changée après un mois. Ce changement a nécessité de sortir les échantillons des bains, ce qui a pu influencer l'altération, malgré le système développé pour engendrer le moins de mouvements possibles liés au fluide (voir Annexes, p.149).

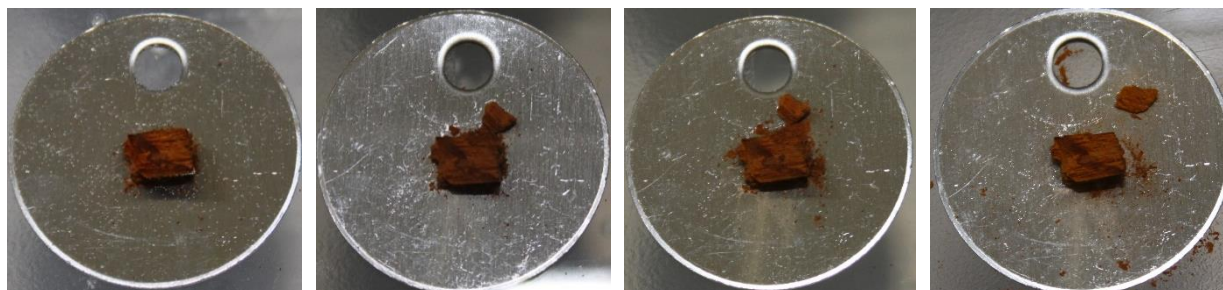


Fig. 121 : Echantillons 122 en immersion dans le bain, après 2 semaines, 1 mois puis 2 mois. ©HE-Arc CR

De manière générale, les échantillons qui sont restés deux mois montrent des altérations légèrement plus prononcées que ceux qui sont restés un mois. La perte de masse totale relevée varie entre 0.01 et 0.1 g soit entre 1-10% de l'échantillon. Celle-ci est à priori liée aux pertes de matières visibles. Néanmoins, les échantillons ne présentant pas de dépôts sur la plaquette montrent également une légère perte de masse (0.01 g), ceci de manière récurrente.

Une **perte de cohésion** générale a pu être relevée par un test mécanique (solicitation avec une aiguille d'entomologiste). Le matériau semble plus friable qu'avant test. Une simple pression engendre une fracture du matériau, pouvant mener à sa désintégration. Celle-ci est plus prononcée sur les échantillons qui possèdent une majorité de fibres de forme 1. Les échantillons dont la totalité de la surface était constituée de fibres de forme 2 n'ont pas montré de différence au niveau de leur cohésion. Nous avons regroupé la proportion d'échantillon montrant ces signes d'altération dans le tableau suivant :

Altération relevée	Perte de matière		Perte de cohésion
	Faible	Elevée	
Série 1 (bain n°1, 1 mois)	2/4	0/4	3/4
Série 2 (bain n°1, 2 mois)	2/4	2/4	4/4
Série 1 (bain n°2, 1 mois)	1/4	0/4	3/4
Série 2 (bain n°2, 2 mois)	2/4	1/4	3/4
Total	7/16	3/16	13/16

Tableau 6 : Proportion d'échantillons altérés. ©HE-Arc CR

MO digital et MEB à pression variable

Puis, afin de comprendre la cause des altérations relevées à l'œil nu, nous nous sommes penchés plus en détail sur l'état des fibres au niveau microscopique, selon les formes de minéralisation identifiées :

Nature de l'altération	Physique	Phys./Chim.	Chimique
Forme 1	Désolidarisation	Rétractation/affaissement	Changement de couleur ¹⁴⁵
Forme 2	Non observé	Perte des traces résiduelles de matière organique	Non observé
Forme 3	Non observé	Rétractation/déformation Désolidarisation	Dissolution

Tableau 7 : Altérations relevées selon les formes de minéralisation. ©HE-Arc CR

Dans les zones de **forme 1**, les fibres se sont détachées de l'échantillon sous forme de bloc, engendrant parfois une perte de matière importante (Fig. 122). Ceci s'est produit en particulier sur les échantillons ne présentant que la forme 1 ou les formes 1 et 3 combinées.

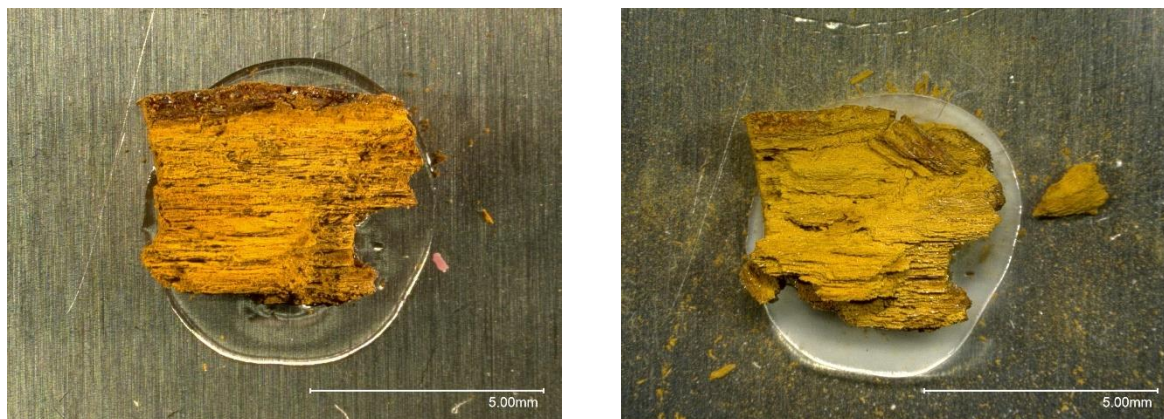


Fig. 122 : Echantillon 225, MO digital, 30x, avant et après bain. ©HE-Arc CR

On observe également un affaissement des fibres, semblable à une rétractation, déformant certaines parties du matériau (Fig. 123, p.91), ainsi qu'un changement de couleur aux zones qui apparaissaient brunes (Fig. 124, p.91). Celui-ci pourrait être attribué à la perte de certains dépôts en surface.

¹⁴⁵ Il faut tenir compte du fait que les couleurs avant et après bains peuvent être légèrement différentes, en raison de paramètres de luminosité qui ont pu changer, malgré les essais de standardisation de ceux-ci.

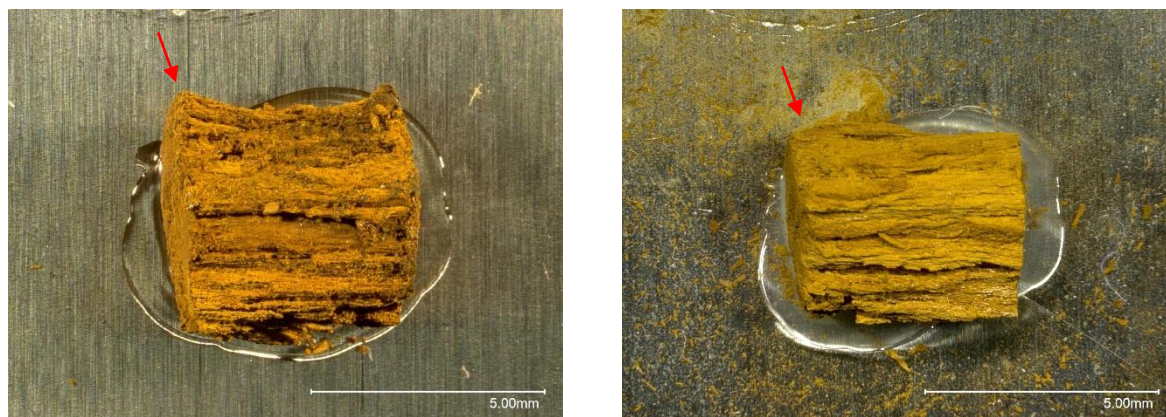


Fig. 123 : Echantillon 124, MO digital, 30x, avant et après bain. Les déformations sont visibles dans les bords supérieurs de l'échantillon. ©HE-Arc CR

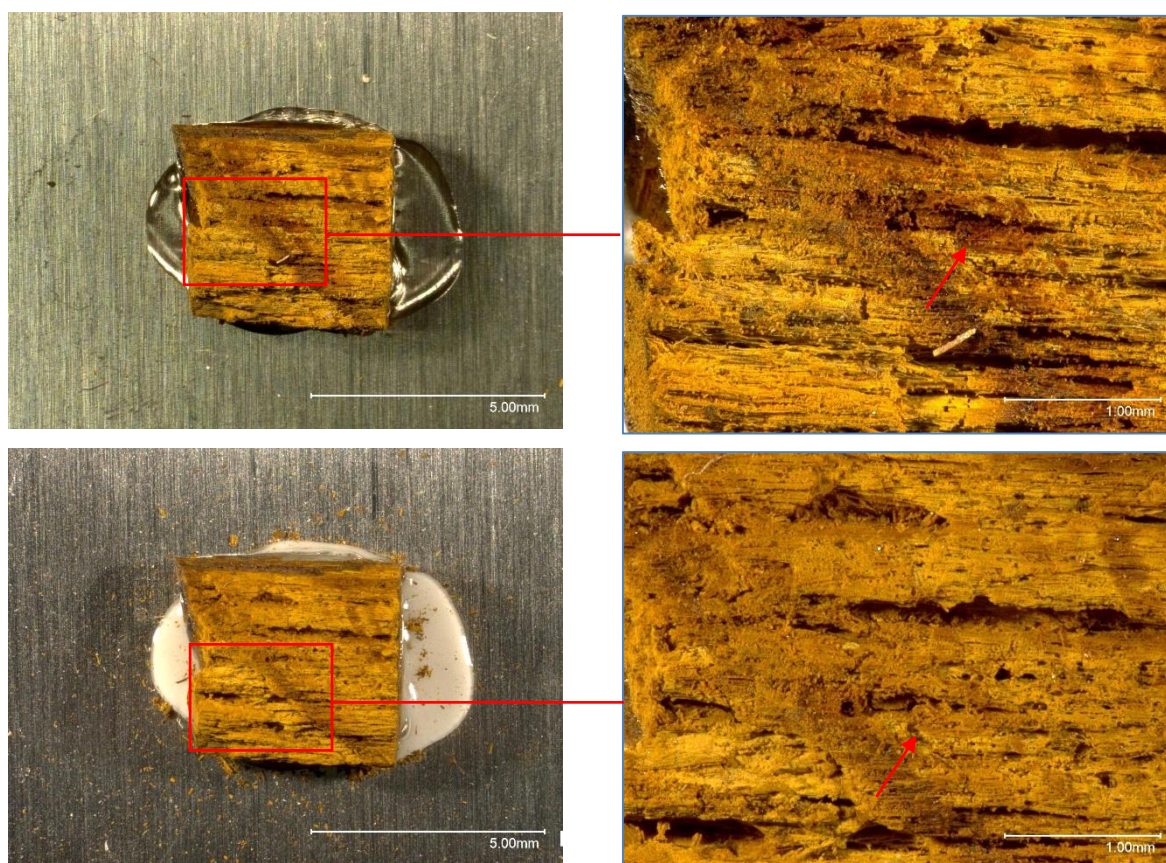


Fig. 124 : Echantillon 213, MO digital, 30x, détail : 100x, avant (en haut) et après bain (en bas). On note un léger éclaircissement des parties brunes. ©HE-Arc CR

Certaines fibres de forme 1 ne montrent toutefois pas ou peu de changements, car il est possible de retrouver l'endroit observé avant le passage dans le bain (Fig. 125).

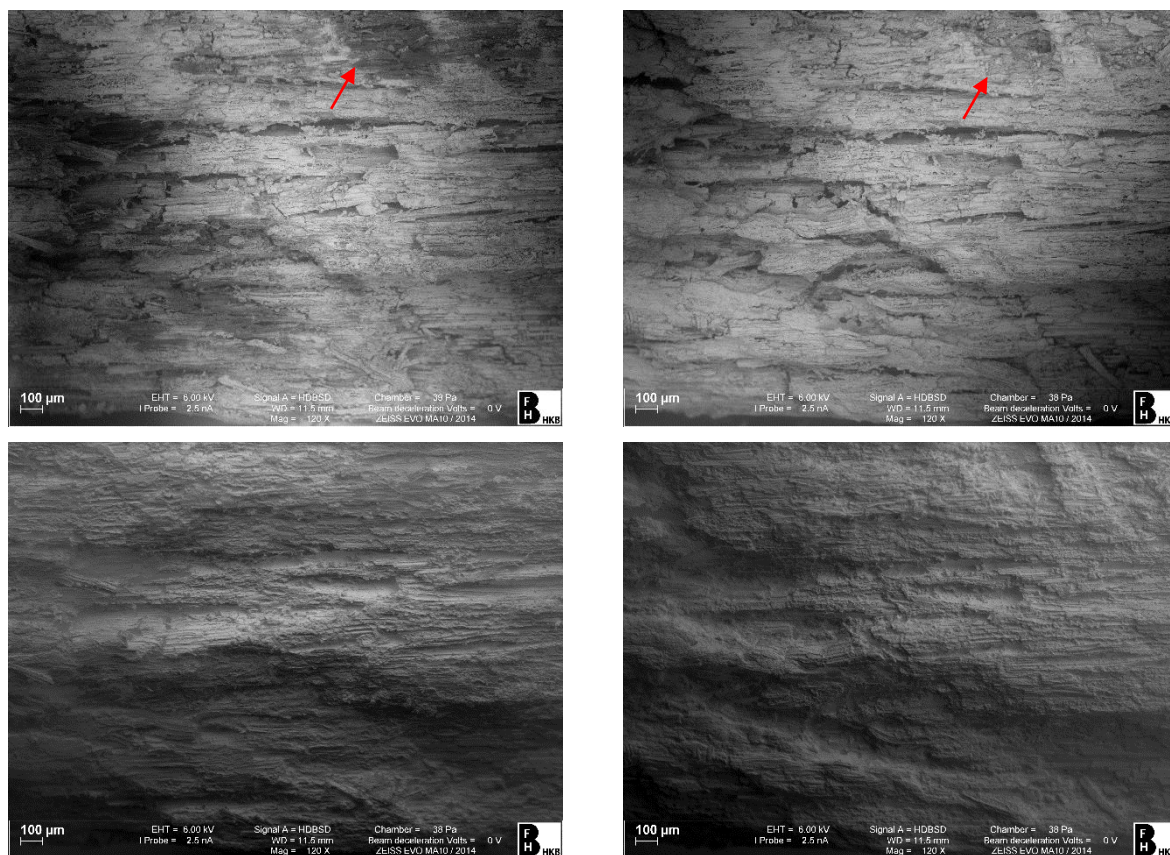


Fig. 125 : Echantillon 213, détail (même endroit), images MEB BSc (en haut) et BSt (en bas), avant (à gauche) et après bain (à droite), 120x. On note peu de changements, sauf un léger éclaircissement (flèche). ©HKB

Les zones de **forme 2** ne montrent pas d'altération au niveau de la forme des fibres. De plus, il semble que celles-ci soient comme « nettoyées » des particules déposées à leur surface (Fig. 126).



Fig. 126 : Echantillon 224, MO digital, 100x avant et après bain. Les fibres sont mieux visibles. ©HE-Arc CR

Peu de changements de couleur notables ont été décelés dans ces zones. Néanmoins, lorsque l'on regarde sous MEB, il semble que les couches noires (feuillets) en surface des fibres de forme 2 ont presque complètement disparues (Fig. 127 et Fig. 128, p.94).

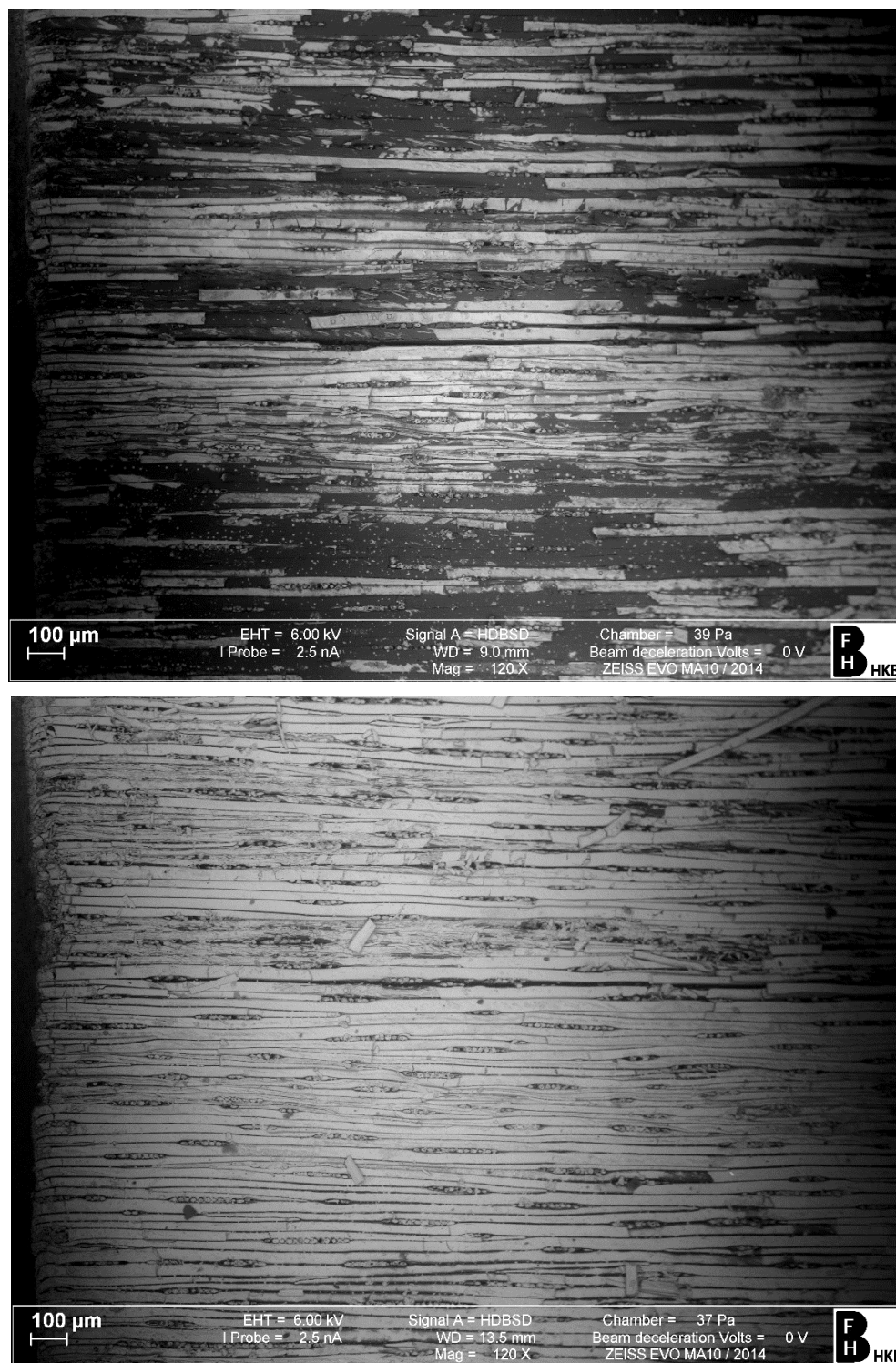


Fig. 127 : Echantillon 224 (même endroit), image MEB BSc, 120x, avant (en haut) et après bain (en bas). Les fibres sont comme « nettoyées » après bain. Les parties noires ont disparu. ©HKB

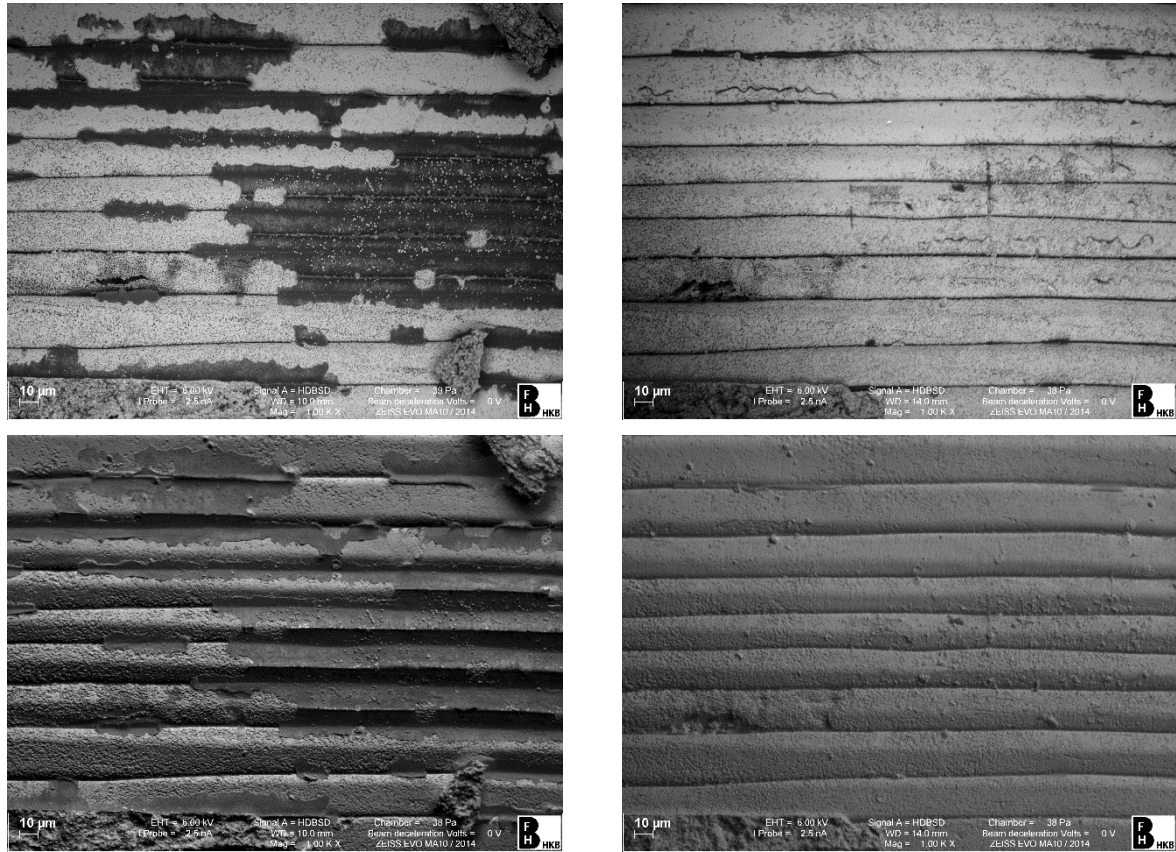


Fig. 128 : Détail des feuillet, échantillon 113, images MEB BS (en haut) et BSt (en bas), 1000x, avant (à gauche) et après bain (à droite). La disparition des feuillet situés en surface des fibres est visible. ©HKB

Enfin, le passage dans le bain n'a vraisemblablement pas altéré la micromorphologie des fibres (Fig. 129). Les ponctuations sont toujours identifiables, bien que la disparition des feuillet atténue le contraste. Les rayons ligneux sont également conservés, mais les risques de les voir disparaître sont plus grands sachant qu'ils sont déjà fragmentés en section radiale.

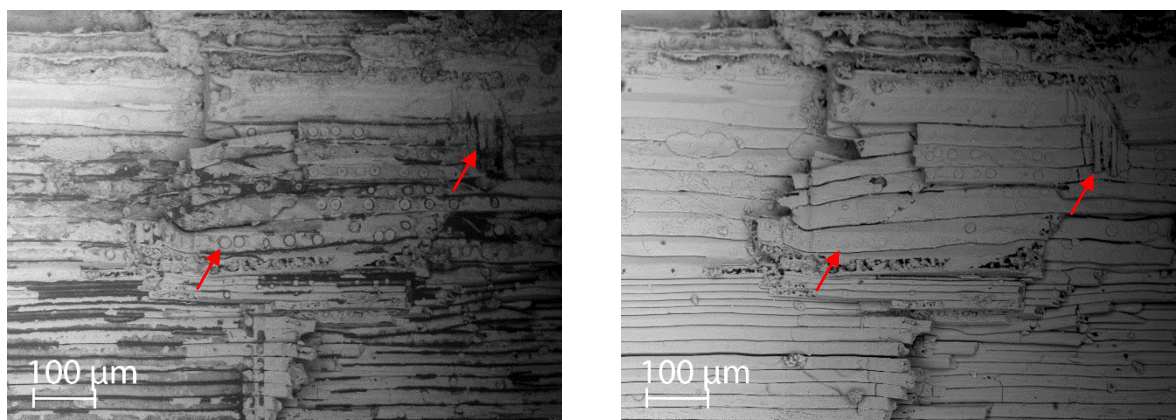


Fig. 129 : Echantillon 113, MO digital, 120x. Ponctuations et rayons ligneux avant et après bain. ©HKB

Dans les zones de **forme 3**, les fibres ont subi une rétractation parfois importante, engendrant des déformations dans le sens d'une courbure (Fig. 130). L'ampleur de la déformation est proportionnelle la taille initiale de la zone de fibres blanchâtres. Leur aspect est très dégradé. Elles semblent affaissées sur elles-mêmes (Fig. 131).

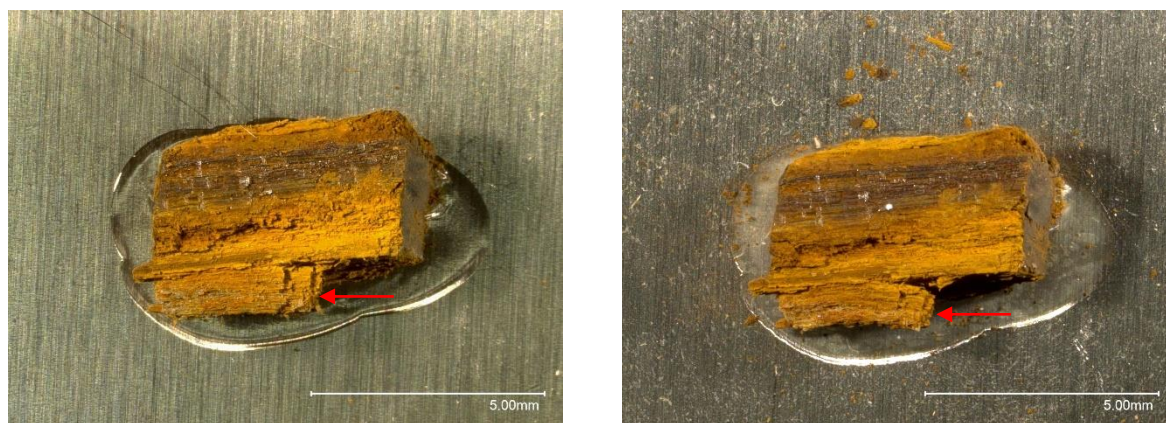


Fig. 130 : Echantillon 113, MO digital, 30x, avant et après bain. Courbure très marquée (flèche). ©HE-Arc CR

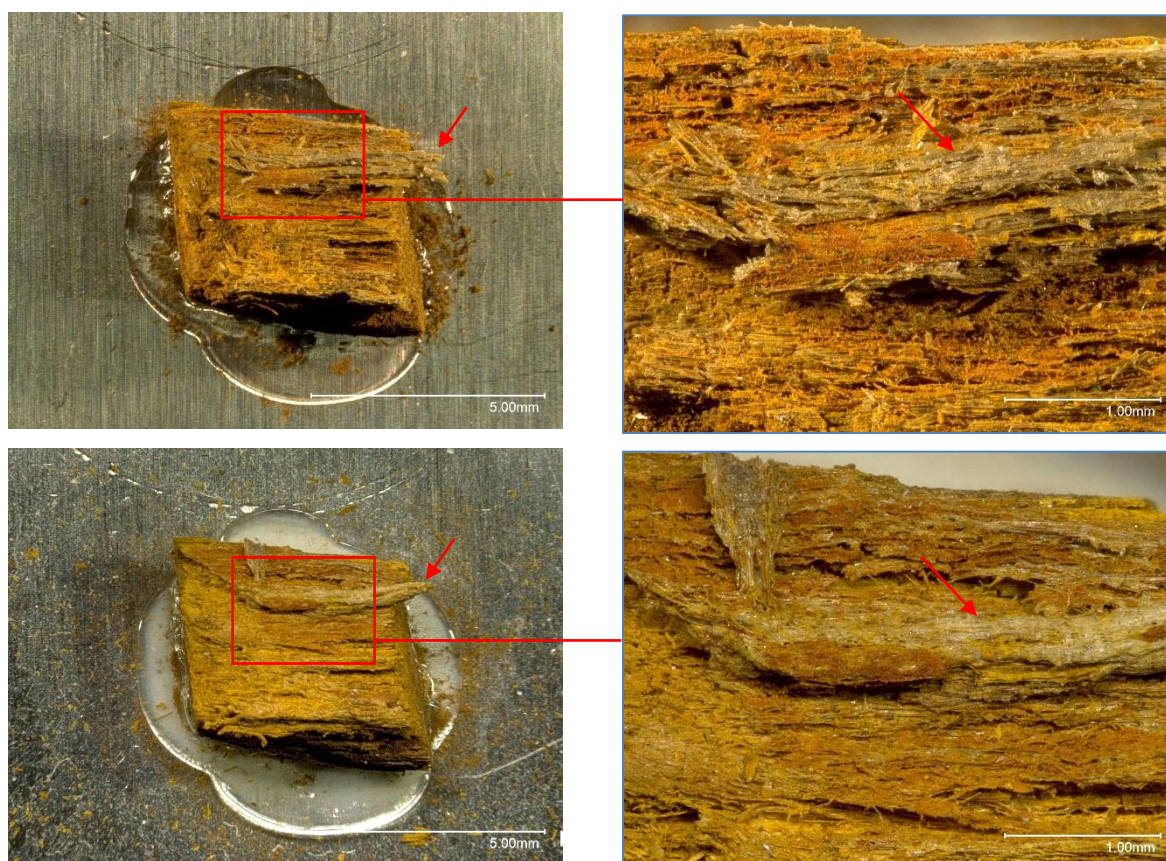


Fig. 131 : Echantillon 213, MO digital, 30x, détail : 100x, avant (en haut) et après bain (en bas). La rétractation et la déformation sont très visibles sur cet échantillon. ©HE-Arc CR

On note également leur disparition sur l'un des échantillons dont la couche paraissait fine (Fig. 132).

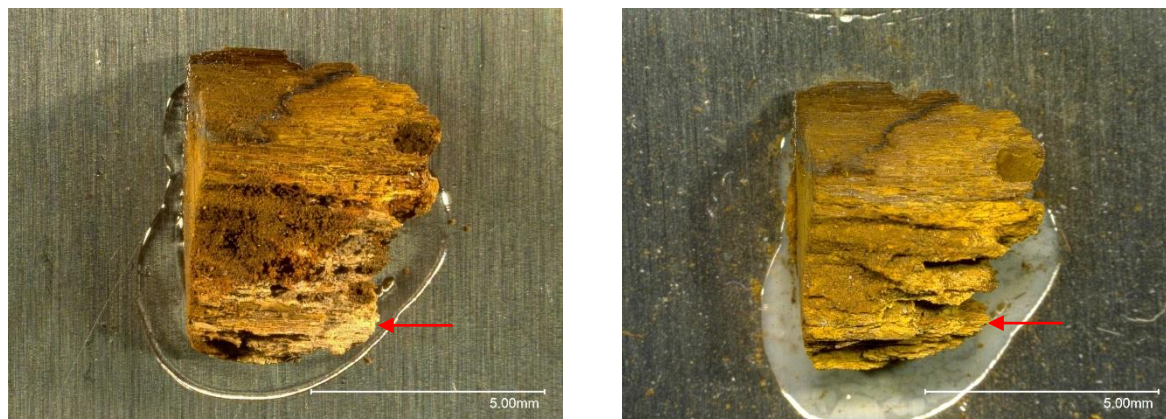


Fig. 132 : Echantillon 113, MO digital, 30x, avant et après bain. Dissolution des fibres de forme 3. ©HE-Arc CR

MEB-SDE

Les analyses élémentaires SDE après traitement ont donné les résultats suivants :

Zones	Fe	O	C	Ca	Si	Cr	P	S	Na
Forme 1	+++	++++	+	+	+	+	+	+	+
Forme 2	+++	++++	+	+	+	+	+	+	+
Forme 3	+++	++++	+	+	+	+	+	+	+

++++ : >50% ; +++ : >10% ; ++ : >1% ; + : <0.1% (traces)

Tableau 8 : Proportion des éléments détectés par MEB-SDE sur les échantillons après bain. ©HE-Arc CR

Les éléments détectés sont quasiment similaires aux premières analyses réalisées. On observe des traces de l'élément soufre et sodium. Leur présence provient sans doute de la solution puisque celle-ci contient de sulfites, mais les quantités détectées sont infimes (traces) et ne sont pas considérées comme problématiques dans notre cas.

Les éléments associés aux sédiments issus du milieu d'enfouissement sont moins souvent rencontrés, ce qui indique une dissolution partielle des sédiments présents dans l'échantillon. Sur la base de ces résultats, nous pouvons estimer qu'aucun dépôt consécutif aux bains n'a été observé, ce qui indique que le rinçage a été efficace.

Une comparaison entre les analyses avant et après bain n'est pas possible, car le nombre de coups par seconde dépend de nombreux paramètres (dont la topographie de surface des échantillons ainsi que l'éventuelle présence de composés organiques).

Microspectroscopie Raman

Les analyses Raman n'indiquent pas de changements dans la composition des matériaux après leur passage dans le bain, quel que soit le bain et la durée (voir Annexes, p.169). Les spectres, identifiés comme de la goethite, sont quasiment similaires avant et après (Fig. 133, Fig. 134 et Fig. 135), de même que l'aspect des fibres sous microscope optique en réflexion. Il n'y a donc pas eu de transformation chimique du matériau (ni réduction ni oxydation).

Nous remarquons néanmoins une meilleure réponse du matériau, notamment pour les fibres de forme 3, les pics sont mieux définis. Les signaux les plus forts se situent autour de 300, 388, 555, 681 cm^{-1} et les plus faibles autour de 243, 478 cm^{-1} .

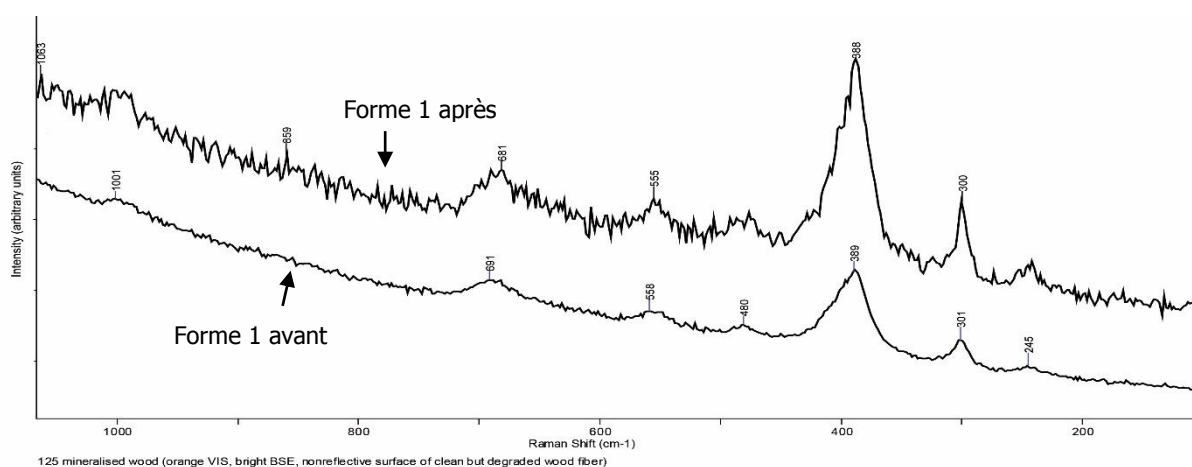


Fig. 133 : Spectre Raman d'une fibre de forme 1 avant et après bain (n°1, 2 mois). La composition est similaire, il s'agit toujours de goethite. On remarque que les pics sont plus intenses après bain mais aussi que le spectre est plus perturbé. ©HKB

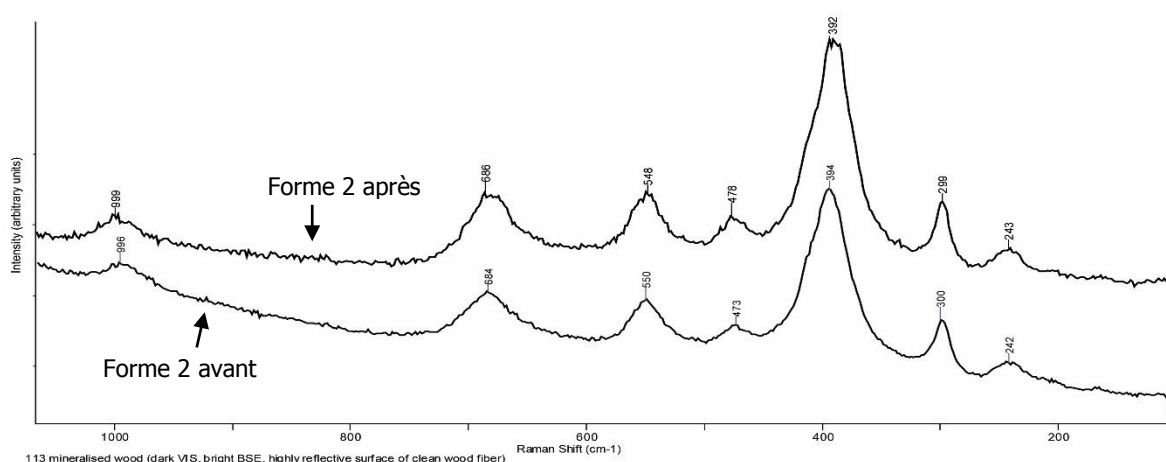


Fig. 134 : Spectre Raman d'une fibre de forme 2 avant et après bain (n°1, 1 mois). Les spectres sont quasiment similaires et indiquent toujours la goethite. ©HKB

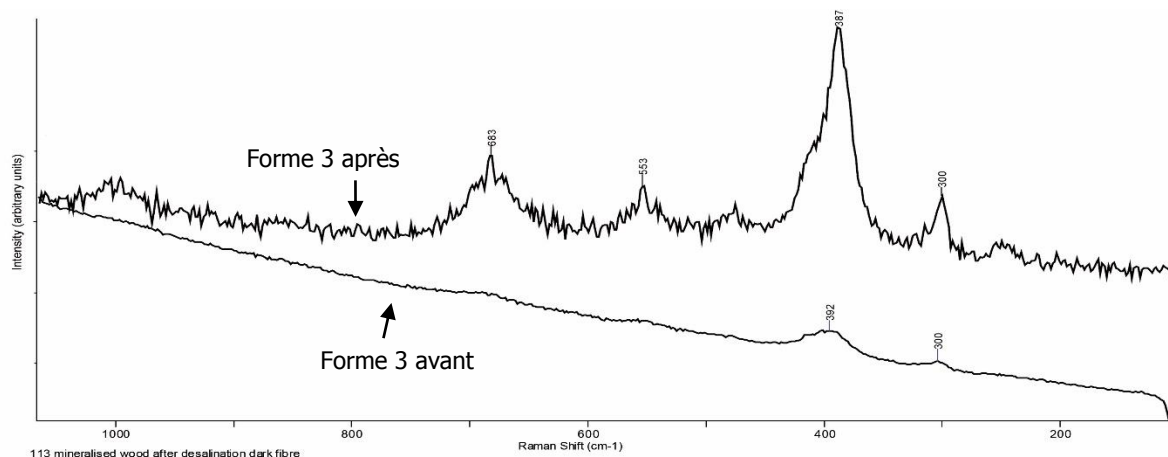


Fig. 135 : Spectre Raman d'une fibre de forme 3 avant et après bain (n°1, 1 mois). Les pics sont plus intenses. Ceux-ci peuvent également être associés à la goethite (même composition avant et après bain). Il semble que ce qui perturbait l'analyse avant le bain ne soit plus ou peu présent. ©HKB

Microspectroscopie IRTF et IRTF- μ RTA

Les spectres obtenus par microspectroscopie IRTF- μ RTA après bain montrent de légères différences par rapport aux spectres avant bain (Fig. 136, encadré). Les pics principaux [797, 884, 1645, 3134 cm^{-1}] indiquent toujours la présence de goethite (Fig. 137, p.99) alors que les pics secondaires, caractérisant les résidus de matière organique ont presque tous disparus [1355].

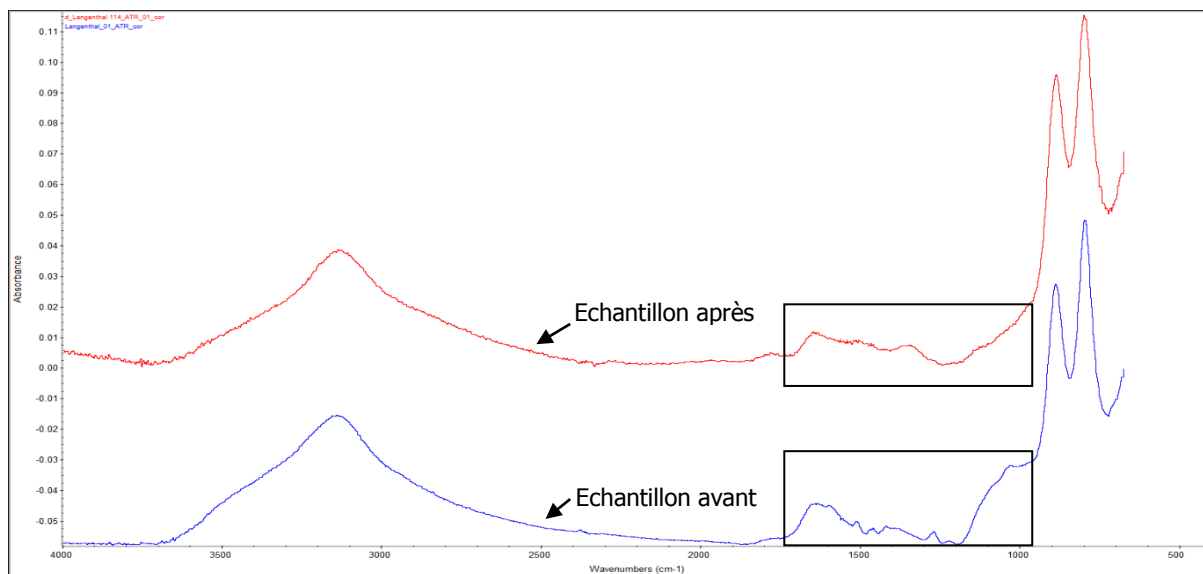


Fig. 136 : Spectre IRTF- μ RTA d'une particule prélevée sur l'échantillon 114 après bain (n°1, 1 mois) en comparaison avec le spectre de référence avant bain. Les différences concernent principalement la partie des constituants organiques. Les pics de la goethite restent inchangés. ©HE-Arc

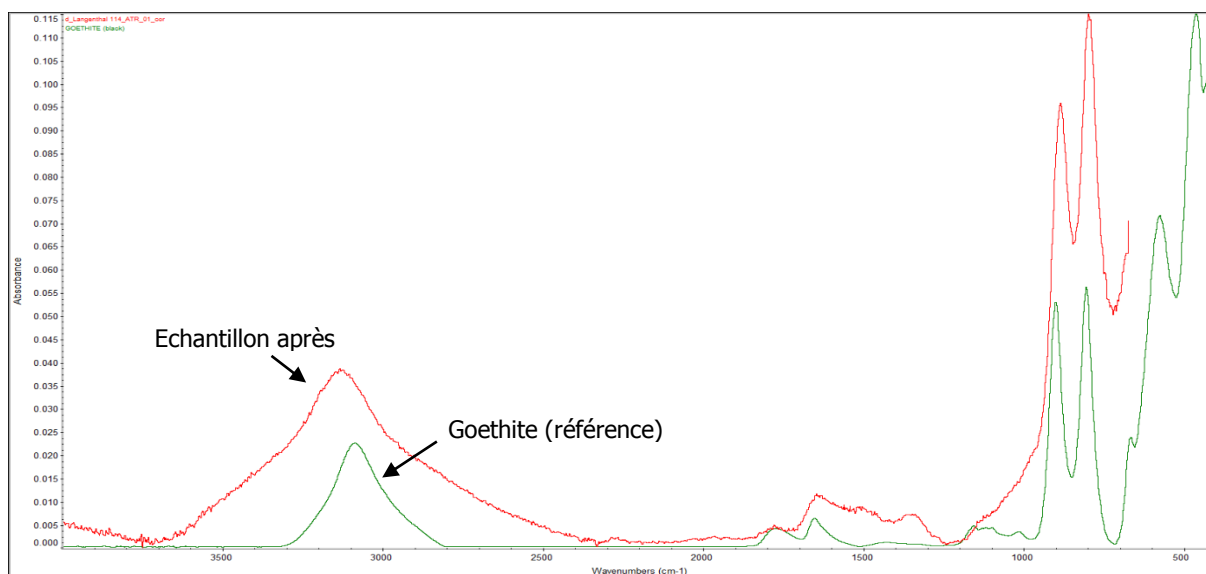


Fig. 137 : Spectre IRTF- μ RTA d'une particule prélevée sur l'échantillon 114 après bain (n°1, 1 mois) en comparaison avec un spectre de référence de la goethite. Les résultats sont similaires. ©HE-Arc

Ceci a également été relevé sur d'autres échantillons (voir Annexes, p.172). Ce phénomène a été confirmé lors d'un test effectué à l'aide d'échantillons de bois neuf de référence (*abies alba*). Les spectres obtenus avant et après bain dans les mêmes solutions (Fig. 138 et voir Annexes, p.173) indiquent en effet une dégradation des molécules, en particulier de la lignine (encadré).

Il est toutefois difficile d'évaluer ces différences, car les éventuelles variations peuvent être dues au fait qu'il ne s'agit pas de la même particule analysée, celle-ci étant détruite.

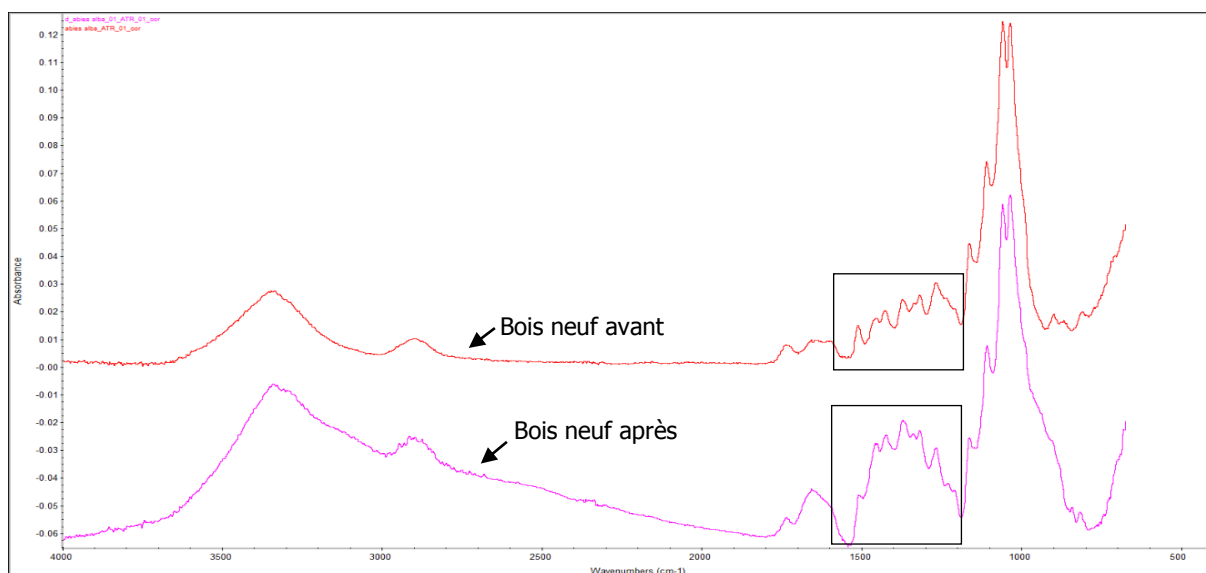


Fig. 138 : Spectre IRTF- μ RTA d'une particule prélevée sur un échantillon de bois (*abies alba*) neuf après bain (n°1, 1 mois) en comparaison avec le spectre du même bois avant bain. ©HE-Arc

Les échantillons testés montraient effectivement une diminution de leur résistance mécanique, qui pourrait être liée à une dégradation préférentielle de la lignine, qui conférait au bois sa rigidité. Ceci expliquerait pourquoi l'on a retrouvé une proportion de cellulose encore particulièrement élevée dans l'un des échantillons après bain (Fig. 139, encadré). Toutefois, ce spectre constitue une exception parmi les échantillons analysés.

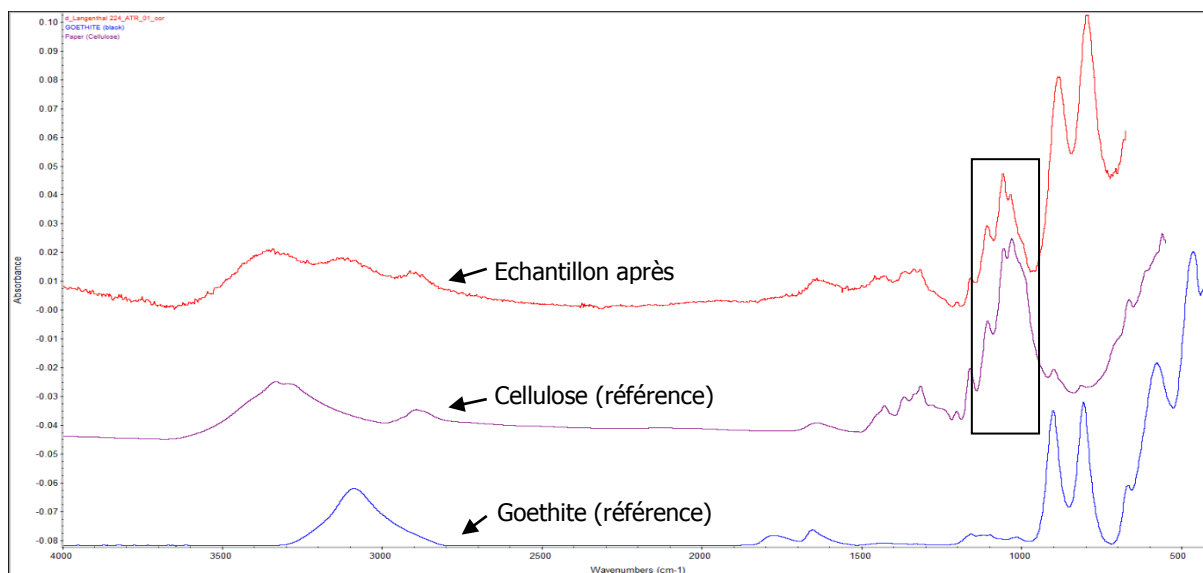


Fig. 139 : Spectre IRTF-μRTA d'une particule prélevée sur l'échantillon 224 après bain (n°2, 2 mois) en comparaison avec les spectres de référence de la cellulose et de la goethite. ©HE-Arc

Tests microchimiques

Les résultats du test au 1-naphtol a montré une légère diminution de l'intensité de la coloration rouge (Fig. 140) pour les échantillons de bois neuf ayant été immergés dans les bains alcalins, que nous pourrions interpréter comme une dégradation des constituants du bois.



Fig. 140 : Test au 1-naphtol sur un échantillon d'abies alba neuf avant et après bain : coloration moins intense sur l'échantillon qui a été immergé dans le bain alcalin (n°1, 1 mois). ©HE-Arc CR

De manière générale, les tests au 1-naphtol effectués sur les échantillons de bois minéralisé après bain ne révèlent aucune coloration rouge (Fig. 141). On observe que très rarement une légère coloration brun-rougeâtre résiduelle. Les traces de cellulose seraient donc à priori dissoutes.



Fig. 141 : Test au 1-naphtol sur un échantillon de Langenthal « Wuhrplatz » avant et après bain (n°1, 1 mois) : absence de coloration sur l'échantillon après bain = pas de cellulose. ©HE-Arc CR

Interprétation

Pour comprendre les effets observés, nous devons tenir compte de deux interactions entre le bois minéralisé et la solution, à savoir l'une d'ordre chimique et l'autre d'ordre mécanique. Ces deux interactions peuvent bien entendu être interdépendantes. La perte de matière ainsi que la perte de cohésion du matériau semblent être dues aux deux facteurs combinés. Les forces exercées par le fluide sur les échantillons constituent l'interaction mécanique principale, qui a notamment causé la disparition des particules libres de produits de corrosion et/ou de sédiments, ainsi que la désolidarisation des parties les moins cohésives. L'introduction et le retrait des échantillons dans le bain ainsi que le rinçage sont les manipulations les plus à risque de ce point de vue-là.

La désolidarisation peut être due à une faible cohésion du matériau de base (forme de minéralisation des fibres, présence de porosités au sein du bois minéralisé,) mais aussi à un effet de la solution sur ce dernier. En effet, la dégradation ainsi que la dissolution des vestiges de la paroi cellulaire, notamment de la couche intercellulaire (ou lamelle moyenne), qui se situe entre les fibres minéralisées, peut être responsable de cette perte de cohésion. Ces vestiges pourraient notamment, dans le cas des fibres de forme 2) constituer une sorte d'armature maintenant ensemble les fibres minéralisées.

La perte de cohésion est surtout liée à l'altération chimique des fibres de forme 1 et 3, car leur minéralisation n'est pas complète. La rétractation et l'affaissement de celles-ci, présentes en forte proportion, engendrent une fragilisation de l'ensemble de l'échantillon. Les changements de couleur observés peuvent également témoigner de cette altération.

Enfin, la déformation des parties peu minéralisées peut être liée à la fois à des facteurs physiques et chimiques. Le retrait de l'eau lors du séchage qui est présente dans des cellules dont les constituants ont été dégradés engendre l'effondrement.

Si l'on reprend les schémas des formes de minéralisation des fibres (Fig. 142, Fig. 143 et Fig. 144), nous pourrions représenter les altérations sous les formes suivantes :

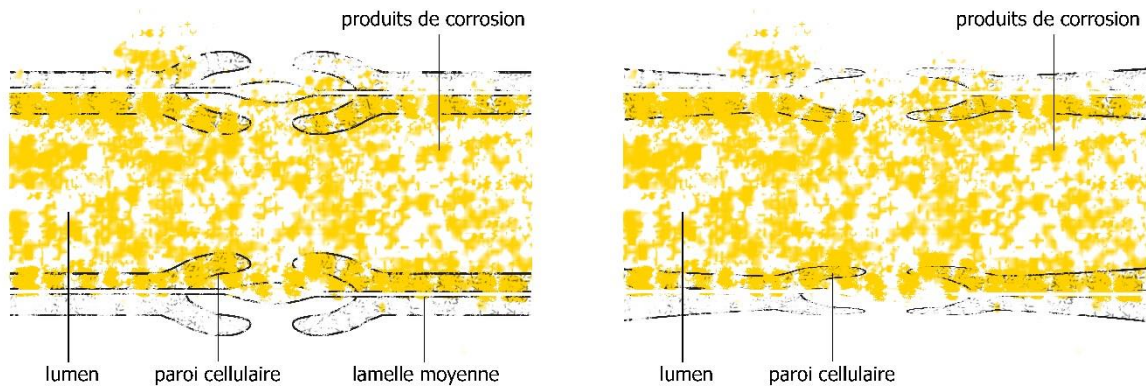


Fig. 142 : Schéma d'une fibre de forme 1 avant et après bain. ©HE-Arc CR

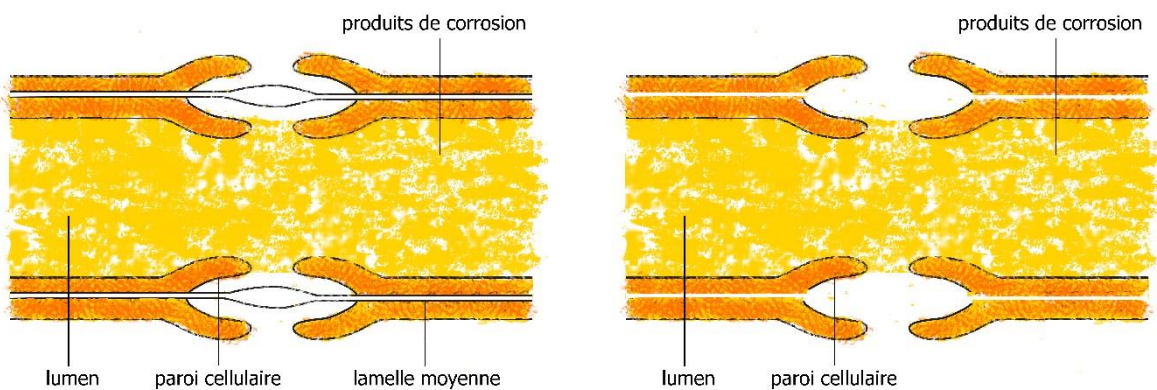


Fig. 143 : Schéma d'une fibre de forme 2 avant et après bain. ©HE-Arc CR

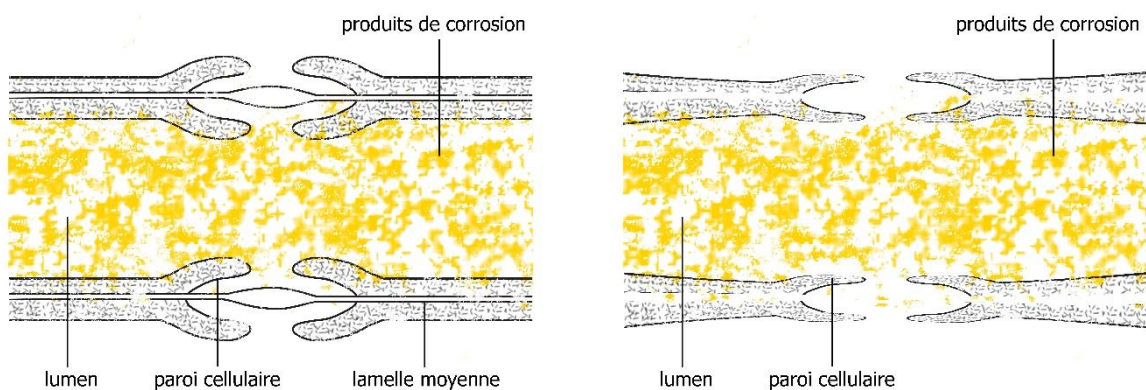


Fig. 144 : Schéma d'une fibre de forme 3 avant et après bain. ©HE-Arc CR

5.2.2 Interactions bois-métal

Les objets composites placés dans les bains ont permis d'observer différentes interactions entre la partie métallique et les restes de bois, notamment au niveau de leur adhérence à la partie métallique et des contraintes physico-chimiques engendrées par cette association. Les altérations suivantes ont pu être relevées :

Nature de l'altération	Physique	Phys./Chim.	Chimique
Clou 11a	Légères pertes de matière	Non observée	Changement de couleur
Clou 21a	Légères pertes de matière	Non observée	Changement de couleur
Clou 11b	Perte de matière	Rétractation/déformation Désolidarisation	Changement de couleur Dissolution de matière organique
Clou 21b	Perte de matière	Rétractation/déformation Désolidarisation	Changement de couleur Dissolution de matière organique

Tableau 9 : Altérations relevées selon les formes de minéralisation. ©HE-Arc CR

Clous de Studen « Petinesca »

Peu de changements ont été observés à l'œil nu sur les clous de Studen « Petinesca » (Fig. 145 et Fig. 146, p.104). On note toutefois une perte des sédiments incrustés en surface (dont témoignent les quelques dépôts retrouvés dans le sachet nylon dans lequel les clous étaient conditionnés), ainsi qu'un léger changement d'aspect de surface (coloration plus sombre, brillance, contraste plus élevé). La cohésion des restes des bois semble être la même qu'avant bain.



Fig. 145 : Clou 11a avec restes de bois avant et après bain, photographie macro. Aucune déformation n'a été observée. On observe néanmoins un léger changement de couleur. ©HE-Arc CR



Fig. 146 : Clou 21a avec restes de bois avant et après bain, photographie macro. Les observations effectuées sur le clou 11 a sont similaires à celui-ci. ©HE-Arc CR

A plus fort grossissement, l'aspect des fibres des restes de bois des clous 11a et 21a apparaît également peu affecté par le bain, si ce n'est le changement de coloration (Fig. 147). La perte de matière y est peu élevée et la morphologie des fibres est préservée. Elle est même parfois mieux discernable en raison de la perte de particules libres de sédiments et/ou produit de corrosion en surface. Néanmoins les zones de faible cohésion, comme les trous pré-existants ou les zones fissurées, se sont légèrement accentués (Fig. 148, Fig. 149, p.105).

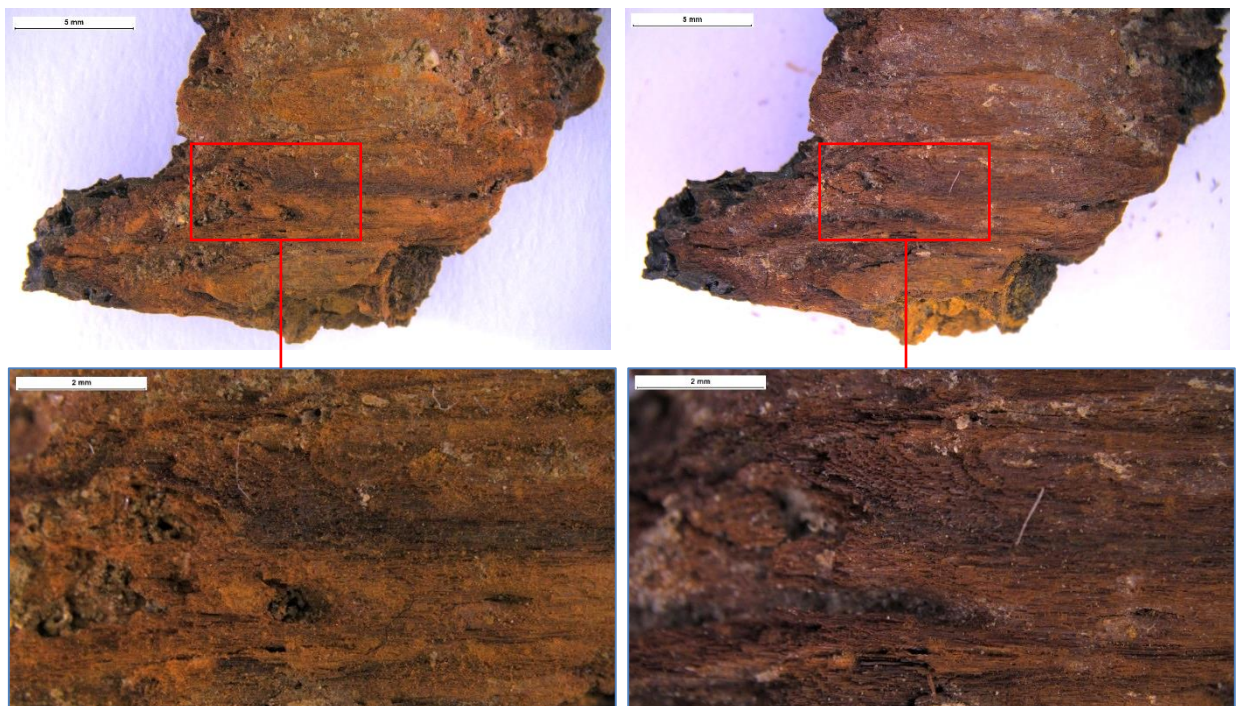


Fig. 147 : Clou 21a avec restes de bois, stéréomicroscope, 7.5x. Détail : 20x, avant et après bain. Les fibres semblent peu affectées par le bain, leur forme est préservée. ©HE-Arc CR

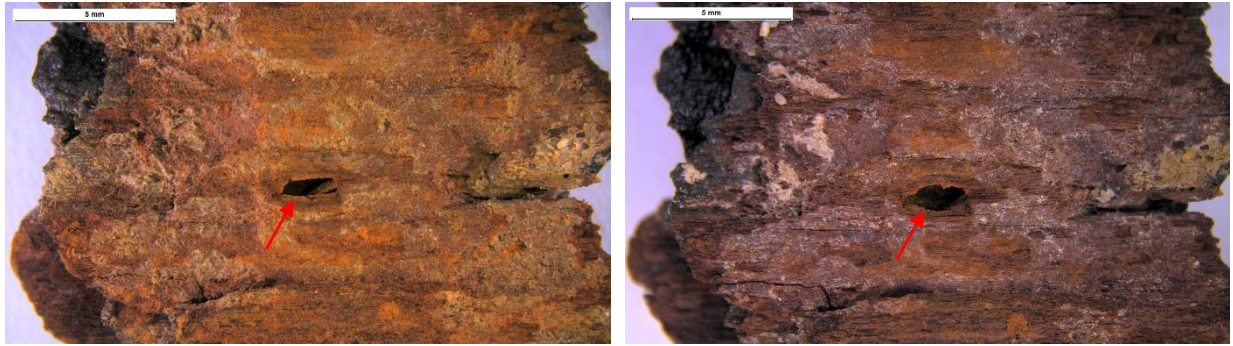


Fig. 148 : Clou 21a, stéréomicroscope, 10x, avant et après bain. Perte de matière dans les zones peu cohésives. ©HE-Arc CR

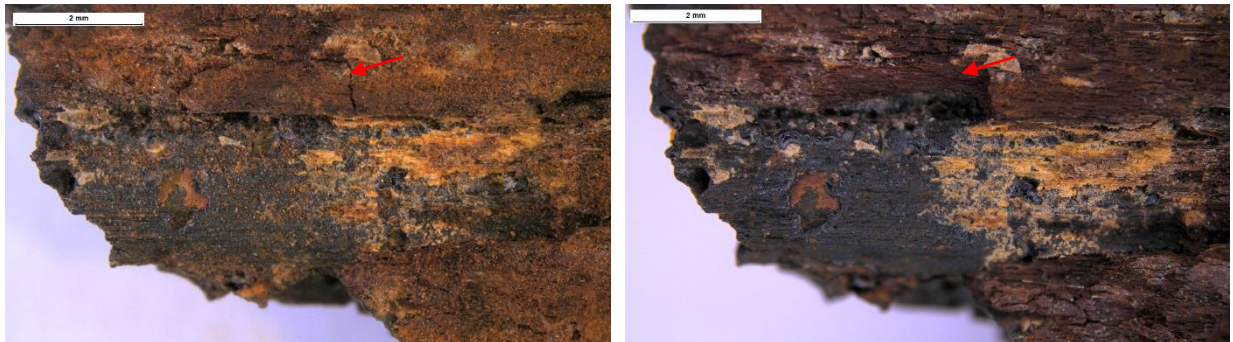


Fig. 149 : Clou 21a, stéréomicroscope, 20x, avant et après bain. On observe des petites pertes de matière localisées (flèches), notamment à l'interface entre les restes de bois et la partie métallique. ©HE-Arc CR

Si l'on regarde de plus près les fibres, le changement de couleur des restes de bois n'est pas général, mais localisé sur certaines fibres, en particulier celles qui sont situées aux extrémités (Fig. 150).

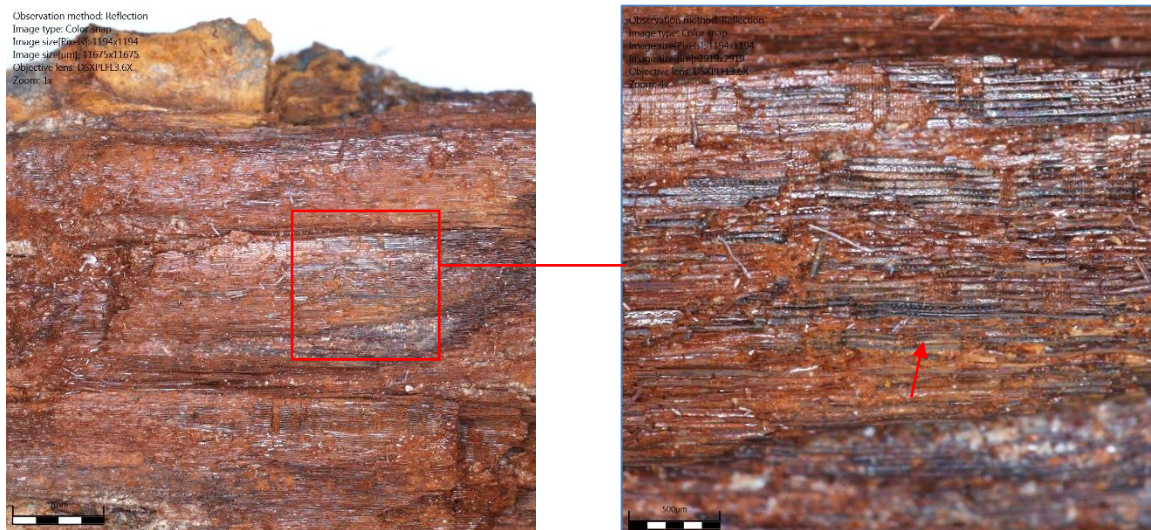


Fig. 150 : Clou 11a, MO digital, 10x, après bain. Des fibres noires apparaissent. ©HE-Arc CR

La micromorphologie est toujours reconnaissable (Fig. 151).

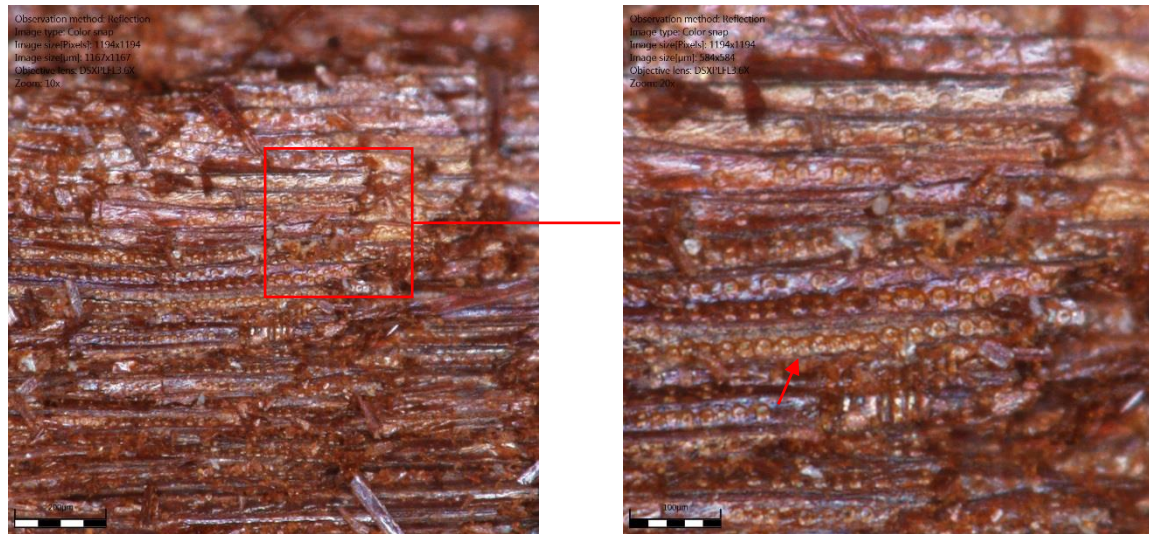


Fig. 151 : Clou 11a, MO digital, 100x, 200x, après bain. Les ponctuations aréolées sont toujours reconnaissables. ©HE-Arc CR

Les spectres obtenus par microspectroscopie IRTF- μ RTA après bain (voir Annexes, p.173) montrent de légères différences. Les pics principaux [793, 886, 1636, 3223 cm^{-1}] indiquent toujours la présence de goethite. Les autres pics détectés [1032, 1382 cm^{-1}] peuvent être attribués à une pollution par les sédiments (encadré). Enfin, le test au 1-naphtol (Fig. 153, p.107) ne montre pas non plus de changement (aucune coloration).

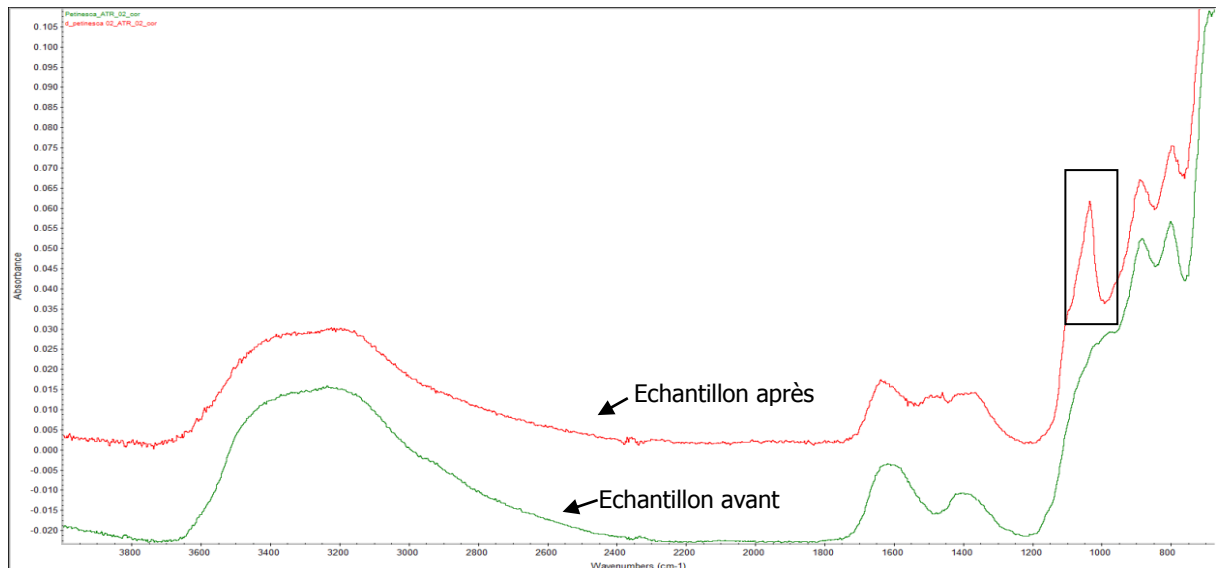


Fig. 152 : Spectre IRTF- μ RTA d'une particule prélevée sur le clou 21a avant et après bain (n°2, 1 mois). Les spectres indiquent une composition similaire (goethite). Le pic situé à 1382 cm^{-1} indique un silicate et n'est pas pris en considération pour l'interprétation. ©HE-Arc

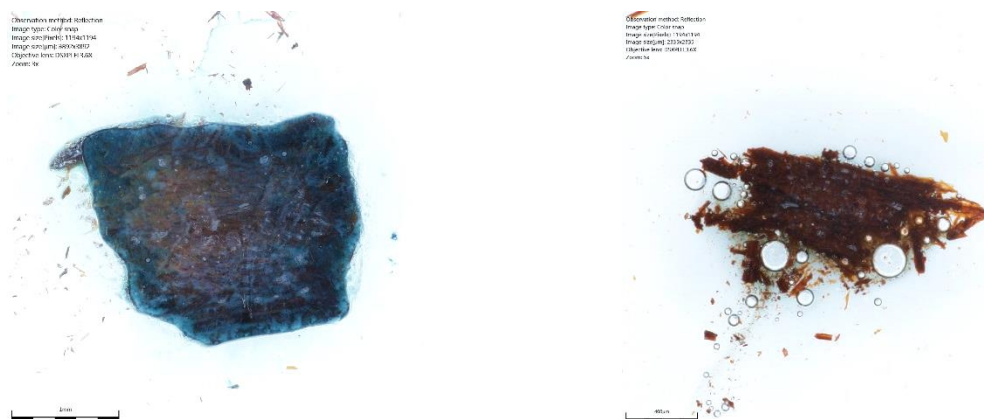


Fig. 153 : Test au 1-naphtol sur un échantillon de Studen « Petinesca » avant (à gauche) et après (à droite) bain (n°1, 1 mois) : absence de coloration sur les deux échantillons. ©HE-Arc CR

Interprétation

Les altérations relevées sur les clous de Studen « Petinesca » sont principalement liées à l'interaction de nature mécanique entre la solution et l'objet. En effet, compte tenu de la très forte minéralisation des fibres, le matériau réagit donc ici comme des produits de corrosion du fer et non plus comme un matériau organique. Le risque de désolidarisation est principalement lié à la structure fibrillaire du bois minéralisé. L'adhérence entre les restes minéralisés et la partie métallique ne semble pas avoir été modifiée, ceci en raison de la forte cohésion entre les produits de corrosion du fer et les fibres, parfois amalgamées à ceux-ci. Mais cela peut aussi être lié au fait que les clous ne contenaient probablement pas ou peu de chlorures au sein de leur structure. Des changements dimensionnels dans les produits de corrosion (dus à la réduction de certaines espèces chimiques) n'ont donc vraisemblablement pas eu lieu. Il pourrait en être autrement avec d'autres objets, où les risques de désolidarisation et de perte de matière seraient alors plus élevés. La seule interaction possible entre ces deux matériaux pourrait être la légère coloration des restes de bois par dépôt d'oxydes de fer. La présence d'un autre clou peu corrodé dans le bain y serait a priori responsable. Les effets du bain de sulfite alcalin sur ces restes de bois (Fig. 154) peuvent être représentés ainsi :

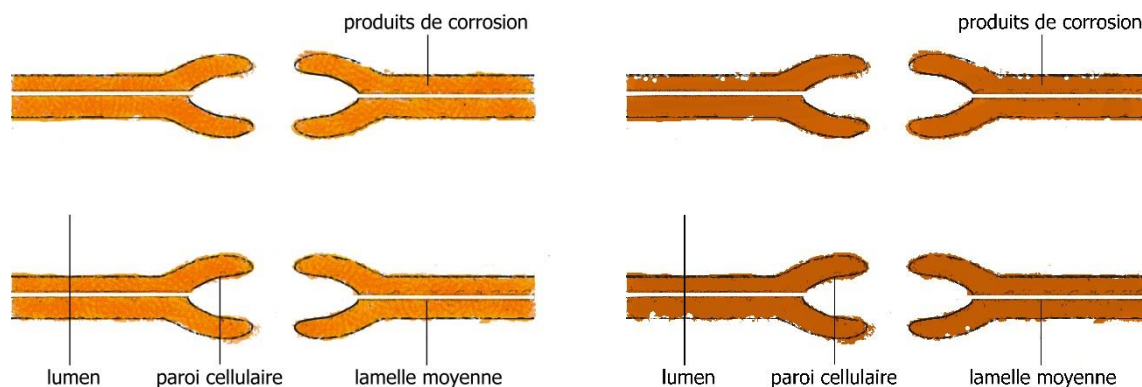


Fig. 154 : Schéma d'une fibre avant et après traitement. Pas de changement dans la forme. ©HE-Arc CR

Clous de Langnau i. E. « Hinterdorfstrasse »

Des pertes de matière assez importantes ainsi qu'un changement d'aspect de surface (coloration plus sombre) ont été relevées sur les clous de Langnau i. E. « Hinterdorfstrasse ». La surface y apparaît également « nettoyée » des sédiments adhérents à la surface de l'objet. Les sachets dans lesquels les clous étaient conditionnés contenaient des dépôts brun-orange d'aspect poudreux (Fig. 155), à priori issus des restes de bois, mais aussi des sédiments.



Fig. 155 : Aspect des clous dans les sachets après bain (1 mois). Dépôts dans le sachet du clou 21b. ©HE-Arc CR

Mais les principaux changements observés sur les clous de Langnau i. E. « Hinterdorfstrasse » ont eu lieu après séchage des objets (séchage à l'air libre¹⁴⁶). Sur le clou 11b, les restes de bois ont montré une forte rétractation ainsi qu'une forte perte de cohésion (Fig. 156). Ils sont devenus cassants et se détachent de la partie métallique lors de la manipulation de l'objet.



Fig. 156 : Clou 11b avant et après bain, photographie macro. ©HE-Arc CR

Les restes de bois du clou 21b ont montré une altération un peu différente, ils sont devenus moins cohésifs et semblent se détacher par fibres (Fig. 157, p.109). La rétractation y est moins importante, en particulier du côté où se trouve la gangue de produits de corrosion.

¹⁴⁶ Ce traitement n'est habituellement pas appliqué en conservation pour des bois dont on sait qu'ils ne sont pas minéralisés. Ces bois sont en principe consolidés avant tout traitement impliquant un séchage.



Fig. 157 : Clou 21b avant et après bain, photographie macro. ©HE-Arc CR

Sur le clou 11b, la déformation des fibres montre une certaine courbure. Celle-ci a engendré des fractures (Fig. 158). Les différences de coloration sont aussi clairement mise en évidence sur celui-ci : les fibres les plus proches de la partie métallique ont une coloration plus claire (orange) tandis que les fibres les moins en contact montrent une coloration brun-foncé.

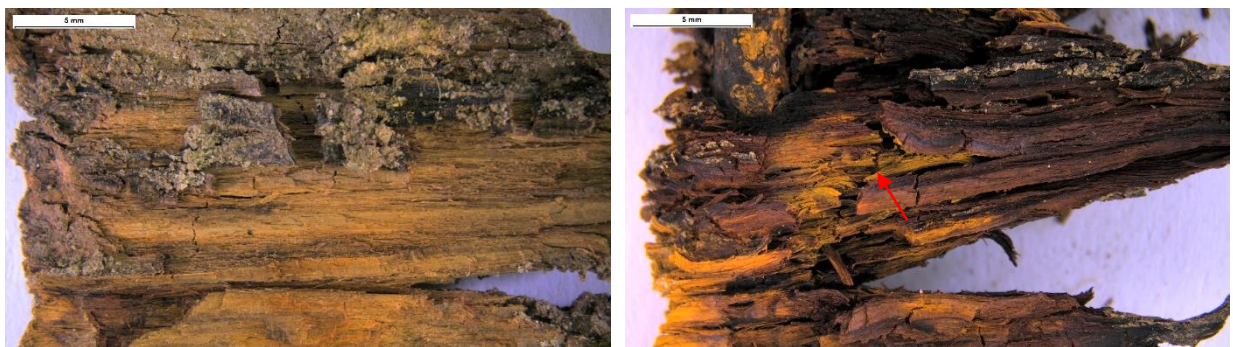


Fig. 158 : Restes de bois du clou 11b, stéréomicroscope, 7.5x, avant et après bain. Fracture (flèche) engendrée par la rétractation importante des fibres. ©HE-Arc CR

La déformation des restes de bois du clou 21b est moins marquée (Fig. 159), car les restes étaient moins volumineux. Il est aussi possible qu'une minéralisation partielle existe à l'interface métal-bois.

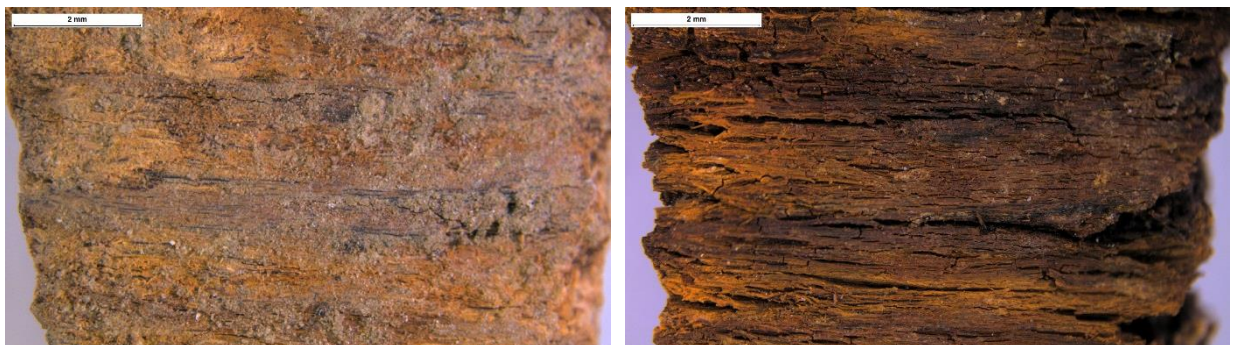


Fig. 159 : Clou 21b, stéréomicroscope, 7.5x, avant et après bain. On observe à la fois un nettoyage de la surface et une rétractation des fibres. ©HE-Arc CR

Outre les déformations visibles au niveau macroscopique, des altérations de la paroi cellulaire sont également à mentionner (Fig. 160). La micromorphologie n'est plus discernable.

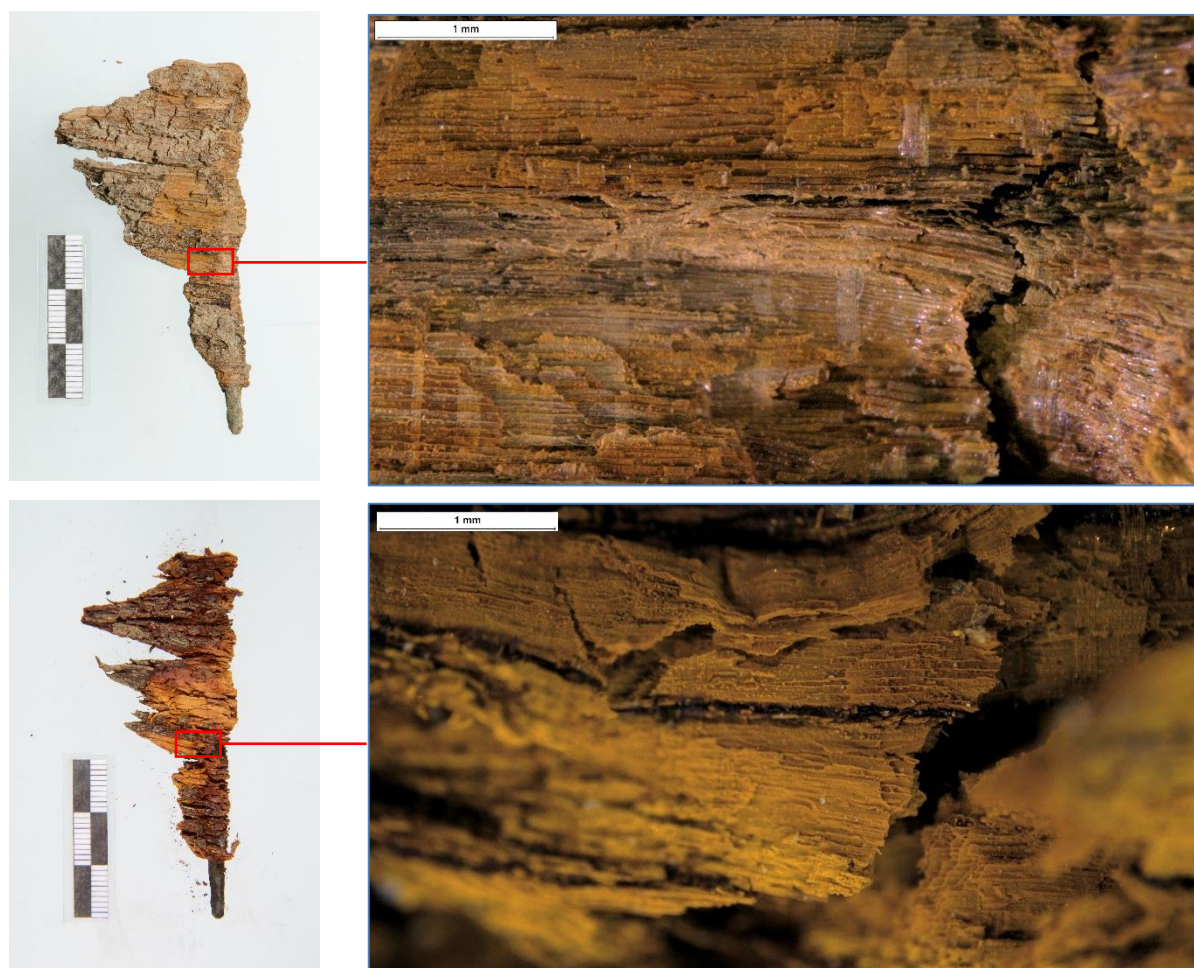


Fig. 160 : Clou 11b, stéréomicroscope, 40x, avant (haut) et après (bas) bain. ©HE-Arc CR

Les spectres obtenus par microspectroscopie IRTF- μ RTA après bain (voir Annexes, p.173) montrent également des différences. Il semblerait que la part de composants organiques ait subi une altération, en particulier les pics de la lignine, dont certains ont disparus. Compte tenu de l'hétérogénéité des restes de bois et de la difficulté d'obtenir des spectres comparables (notamment en raison d'une forte imprégnation des restes par des sédiments), nous préférons ne pas interpréter ces spectres.

Les résultats du test au 1-napthol après bain (Fig. 161, p.111) révèlent une absence de coloration quasiment constante sur les différents échantillons testés, ceci sur les deux clous. Il semble que la cellulose ait été très dégradée puisqu'elle ne réagit plus au réactif ou qu'elle ait été dissoute suite à l'immersion des restes de bois dans la solution alcaline.



Fig. 161 : Test au 1-naphtol sur un échantillon du clou 11b de Langnau i. E. « Hinterdorfstrasse » avant et après bain (n°1, 1 mois) : absence de coloration sur l'échantillon immergé = pas de cellulose. ©HE-Arc CR

Interprétation

Les altérations relevées sur les clous de Langnau i. E. « Hinterdorfstrasse » sont liées à la fois à l'interaction chimique entre le matériau et la solution et au séchage (évaporation de l'eau contenue dans le bois). La faible minéralisation et l'état de dégradation des restes de bois a pour conséquence une réactivité élevée en milieu alcalin. Les parois cellulaires, dont une partie des constituants a probablement été dissoute, se sont effondrées sur elles-mêmes à la manière d'un bois gorgé d'eau, bien que les objets ne l'étaient pas lors de leur mise en bain. Les déformations observées seraient également liée à celui-ci. Le changement de couleur est vraisemblablement dû à l'altération chimique du bois¹⁴⁷. La désolidarisation des restes de bois de la partie métallique est due aux contraintes physiques entre ces deux parties, le fer n'ayant pas subi de modifications dimensionnelles. Le matériau réagit donc ici comme un bois archéologique non-minéralisé. Les effets du bain de sulfite alcalin sur ces restes peuvent être représentés ainsi :

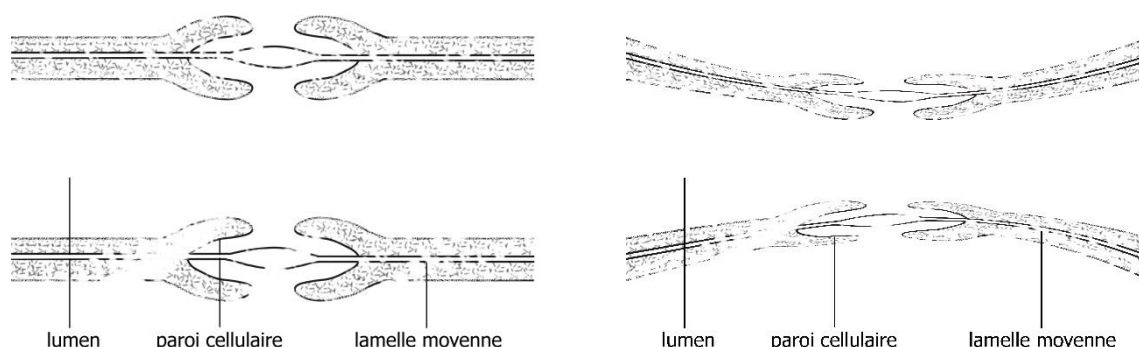


Fig. 162 : Schéma d'une fibre avant et après traitement. ©HE-Arc CR

¹⁴⁷ Un test effectué avec du bois neuf dans les mêmes solutions et pendant la même durée a notamment révélé le même type de coloration

5.2.3 Comparaisons

Peu de différences entre les différents bains sont notables pour les échantillons de Langenthal « Wuhrplatz », bien que le bain n°2 (concentrations réduites) semble avoir eu légèrement moins d'impact sur ces derniers. La valeur du pH (13-13.5 pour le bain n°2 et 13.5-14 pour le bain n°1) peut avoir influencé ces résultats. Aucune différence n'a été notée entre les deux clous de Studen « Petinesca ». Pour les clous de Langnau i. E. il est difficile d'évaluer l'influence de la concentration des bains sachant que les restes de bois présentaient un aspect différent de base, notamment au niveau de la corrosion du fer et de la quantité de restes de bois.

En ce qui concerne les différentes durées, les échantillons ayant séjourné plus longtemps dans la solution révèlent des altérations plus prononcées, notamment au niveau des pertes de matière et de la dégradation des résidus de matière organique, ceci pour les deux types de concentrations. Cette caractéristique a été relevée à la fois au-travers des méthodes d'imagerie et des méthodes d'analyses, comme par exemple les spectres obtenues en microspectroscopie IRTF- μ RTA (Fig. 163). La perte des constituants organiques (feuilletés) a néanmoins déjà été relevée sur tous les échantillons observés sous MEB à partir d'un mois déjà. Les tests microchimiques ne révèlent pas non plus de différences de ce point de vue-là.

Néanmoins, comme nous l'avons vu dans la partie sur la caractérisation des échantillons, il est possible d'observer une hétérogénéité des formes de minéralisation et donc de la proportion de restes de constituants organiques au sein même d'un échantillon. Il est donc difficile de faire des statistiques de ce point de vue-là.

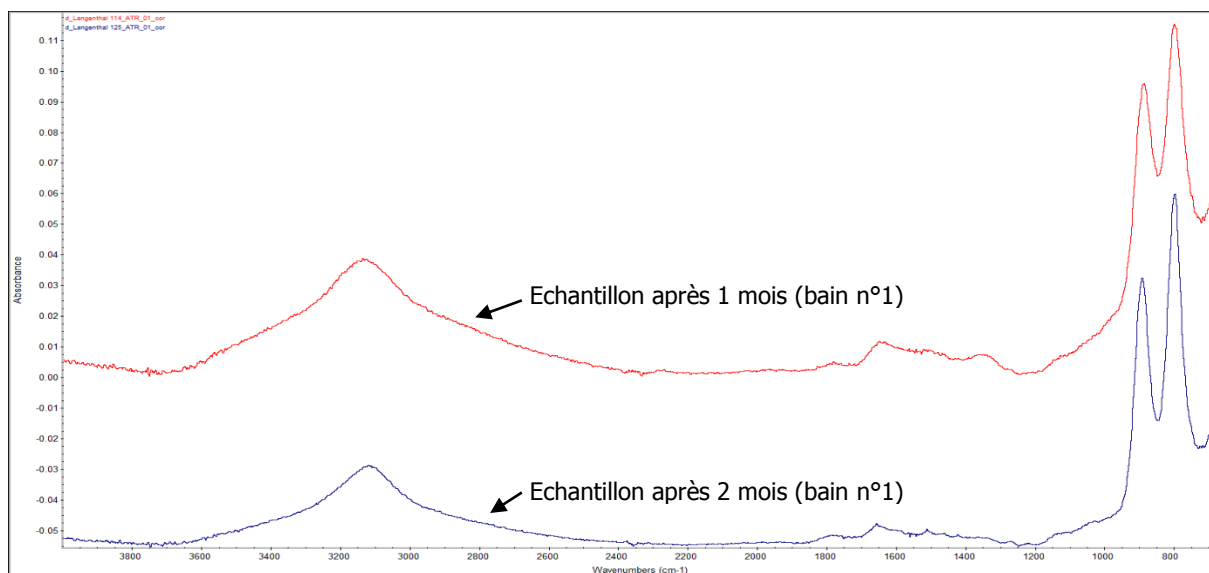


Fig. 163 : Spectre IRTF- μ RTA d'une particule prélevée sur l'échantillon 114, resté 1 mois dans le bain n°1 en comparaison avec celui d'une particule prélevée sur l'échantillon 125, resté 2 mois dans le même bain. ©HE-Arc

5.2.4 Synthèse et discussion sur les méthodes utilisées

La seconde partie de ce travail avait pour objectif de mettre en évidence le comportement des restes de bois dans les bains alcalins selon leur degré de minéralisation. Nous avons pu démontrer que les risques d'altération sont proportionnels au taux de minéralisation des fibres de bois par les produits de corrosion.

Les restes très minéralisés ne présentent plus les mêmes sensibilités au milieu alcalin en raison de leur composition chimique différente. Nous avons pu constater dans cas-là que les caractères morphologiques du bois, permettant son identification, sont alors préservés. Néanmoins, il faut aussi considérer les effets mécaniques d'une immersion dans un fluide, qui exerce des forces importantes sur un matériau fibreux, déjà fragilisé par sa minéralisation. Il y a donc un risque de désolidarisation des fibres dans le bain et donc de perte et surtout de l'intégrité matérielle des restes de bois et surtout des informations archéologiques dont ils sont porteurs. Car il faut aussi tenir compte du fait que l'identification du bois requiert l'observation de nombreux caractères microscopiques à différents endroits, donc plus la quantité de restes organiques est grande, meilleures seront les chances d'identification.

Les restes peu ou partiellement minéralisés présentent des risques proches de ceux des bois gorgés d'eau, où l'effet chimique de la solution se combine à l'effet mécanique de l'immersion et du séchage.

L'approche utilisée dans ce travail a permis d'obtenir des résultats visuels grâce aux techniques d'imagerie, qu'il est possible d'interpréter et de mettre en lien avec les résultats d'analyses. Il faut toutefois tenir compte de certaines difficultés liées à cette méthode :

- Il faudrait pouvoir retrouver exactement les mêmes paramètres de luminosité avant et après bain, afin de pouvoir effectuer des comparaisons fiables. Le même problème a été relevé pour les analyses par microspectroscopie IRTF- μ RTA. Le prélèvement de particules est réalisé sur un matériau hétérogène et ne permet pas de cibler des zones sur les fibres, comme par exemple les fibres noires sur les clous de Studen « Petinesca ». L'idéal aurait été de pouvoir utiliser cette méthode de manière non-invasive, directement sur l'échantillon ou l'objet, avant et après bain. Il existe aujourd'hui des appareils portatifs équipés d'une fibre optique permettant la microspectroscopie IRTF¹⁴⁸, mais leur utilisation implique certaines contraintes. En effet, des déformations importantes des spectres rendent difficile l'interprétation. De plus, des bases de données spécifiques à ces spectres doivent être créées.
- Le système de collage des échantillons sur support a permis les observations avant et après bain. Nous pouvons toutefois mentionner la méconnaissance de l'influence de l'adhésif sur les paramètres de test. Il est en effet possible qu'en se dégradant, ce dernier pollue la solution.

¹⁴⁸ MOLAB [En ligne].

Nous avons constaté un blanchiment de la goutte d'adhésif, mais celui-ci n'a pas montré d'autres signes d'altération.

- La congélation utilisée pour permettre le prélèvement d'échantillons, peut avoir eu un effet sur les restes de bois, par exemple une fragilisation mécanique.
- Les conditions des tests ne sont pas des conditions réelles d'un bain de déchloruration, notamment au niveau de la fréquence des changements de bain et de la durée totale de la déchloruration. Les changements sont faits en général toutes les deux semaines (ce qui engendre des interactions mécaniques pour les restes de bois), et les bains durent plus de deux mois (entre trois et six mois voire plus).
- Pour l'observation simultanée des interactions bois-solution et fer-bois, il aurait idéalement fallu avoir une série d'échantillons standardisés comportant ces deux parties, par exemple un clou découpés en tranches afin d'avoir la coupe transversale (interface fer-bois visible). Mais ceci n'a pas pu être mis en œuvre dans notre cas, car les restes de bois tombent en poudre lors de la découpe de la partie métallique. Une consolidation des restes de bois au cyclododécane (consolidant qui se sublime) a été pensée, mais l'interaction physique engendrée par la pénétration du matériau ainsi que la possibilité qu'il y ait des résidus n'ont pas permis l'application de cette méthode. La présence d'un élément exogène au sein des restes de bois peut fausser les analyses microchimiques et ajoute un paramètre de plus au protocole de test, que nous avons essayé de limiter au maximum.
- Ce type de matériau est rare et peu d'objets sont à disposition pour des tests destructifs comme ceux effectués ici. C'est pourquoi, au vu de la quantité d'échantillons testés, les résultats de ces observations ne peuvent pas être considérés comme reproductibles et sont donc à prendre avec du recul.

Discussion

Les résultats obtenus dans le cadre de cette étude nous ont permis d'évaluer les risques liés à l'utilisation des bains de sulfite alcalins sur des restes de bois, ceci en fonction de leur degré de minéralisation. Dans l'ensemble, nous pouvons estimer que les changements visuels observés suite aux bains sont significatifs, car des liens avec les interactions de nature physique/mécanique et chimique avec la solution ont pu être établis. Ils semblent correspondre à ce à quoi nous pouvions nous attendre après avoir caractérisé le degré de minéralisation des objets à disposition.

Les changements au niveau chimique sont plus difficiles à interpréter, car les analyses effectuées ne sont pas quantitatives. De plus, les résultats obtenus à partir des particules montrent des changements qui ne sont pas représentatifs de l'ensemble de l'objet. La minéralisation à l'interface métal-bois pour des restes peu minéralisés est également difficile à caractériser.

Il faut souligner que les formes observées dans le cadre de ce travail sont loin d'être représentatives de toutes les formes qui peuvent être rencontrées. L'empreinte négative des fibres par exemple est une forme de minéralisation que nous n'avons pas observée. Nous ne pouvons donc pas généraliser les comportements observés ni proposer des choix de traitements pour tous les objets en fer qui comportent des restes de bois minéralisés ou partiellement minéralisés. Nous pouvons néanmoins mettre en évidence les facteurs qui vont influencer ce choix.

Compte tenu des résultats obtenus dans ce travail, l'application de la méthode de stabilisation par bains alcalins des vestiges en fer associés à des restes de bois ne semble pas adaptée dans la majorité des cas, sauf si le matériau est entièrement minéralisé et suffisamment cohésif. Les risques de pertes des restes organiques sont importants. Le degré de minéralisation du bois joue un rôle déterminant quant à sa réactivité à l'alcalinité de la solution et au séchage. Pour déterminer celui-ci, les tests microchimiques, couplés à des observations visuelles, pourraient être une alternative aux analyses moléculaires. Une consolidation et une protection des restes de bois partiellement minéralisés s'avère à priori nécessaire si un tel traitement est choisi, en tenant compte de la compatibilité entre le consolidant et la partie métallique (certains consolidants, comme le PEG, utilisés pour les bois gorgés d'eau, étant corrosifs¹⁴⁹). De plus, les solutions à base aqueuses constituent un risque de corrosion pour le fer. Pour y remédier, il existe par exemple une méthode combinant résine et alcool-éther, qui ne pose pas de problème avec le fer¹⁵⁰.

L'idéal serait de pouvoir séparer les deux parties et les traiter séparément, mais le risque d'altération des restes de bois est trop important, sachant que les deux parties sont souvent indissociables en raison de la minéralisation du bois. La déchloration en milieu neutre a fait l'objet de nombreuses

¹⁴⁹ Sangouard, 2008, p.19; Fors, 2008, p.1.

¹⁵⁰ Schmidt-Ott, *et al.*, 2014, p.133.

recherches par le passé et est une alternative au milieu alcalin pour les composites fer-bois¹⁵¹. Le rinçage à l'eau ne permet qu'une déchloruration partielle (sels solubles uniquement), mais diminue les risques de reprise de corrosion.

Plusieurs méthodes ont été développées pour permettre celle-ci en milieu neutre¹⁵², dont la polarisation cathodique ou encore l'électrophorèse. Mais celles-ci sont généralement appliquées aux bois gorgés d'eau (issus de milieu sous-marin, en majeure partie) et ont parfois pour but le retrait des sels métalliques de la partie en bois. Ces bois ne sont généralement pas minéralisés sauf peut-être à l'interface entre le métal et le bois. Les restes de bois minéralisés que l'on retrouve sur des vestiges archéologiques issus de milieu terrestre ne peuvent pas être considérés comme des matériaux semblables car les sels métalliques n'ont pas seulement imprégné la matière organique mais l'ont remplacée. La tenue mécanique et la préservation de la forme des fibres sont entre autres dues à la présence de certains produits de corrosion du fer, que l'on souhaite conserver.

Les protections (couplées ou non à la consolidation, selon la cohésion des restes organiques) constituent une alternative intéressante pour l'application des bains alcalins à ce type d'objet. L'efficacité de l'isolation des restes organiques mérite néanmoins d'être approfondie, de même que l'efficacité de la déchloruration de la partie métallique. Le but de la déchloruration étant de favoriser l'accès de la solution au métal, nous pouvons nous demander si la consolidation des restes minéralisés n'engendre pas un problème à ce niveau-là. En ce qui concerne la consolidation, il faut rappeler que toute analyse ultérieure des restes organiques risque d'être perturbée par la présence du consolidant, d'autant plus que le retrait de ce dernier, s'il est choisi de le retirer après bain, n'est jamais total. Nous pouvons également supposer qu'il existe des risques durant son application ainsi que son retrait. Ces risques peuvent être liés aux solvants utilisés, qui peuvent altérer la microstructure du bois, ainsi qu'aux propriétés physico-chimiques des consolidants, comme la taille des molécules. Le cyclododécane par exemple forme des gros cristaux qui peuvent exercer une pression à l'intérieur des fibres. L'emploi des consolidants temporaires (cyclododécane, solvants siliconés) nécessite également des recherches approfondies sur leur innocuité vis-à-vis des bains alcalins, sachant que ceux-ci durent plusieurs mois. Enfin, toute immersion dans une solution engendre inévitablement une phase de séchage, qui doit aussi être adaptée à l'objet en fonction du degré de minéralisation du bois (par exemple un séchage lent, par solvants ou lyophilisation). La durée des bains pourrait aussi être réduite, afin de limiter les altérations des restes de bois, tout en permettant une déchloruration efficace. La tendance aujourd'hui serait à la réduction de la durée des bains. Watkinson et Rimmer (2013) montrent par exemple qu'une déchloruration de deux semaines réduirait de façon significative les risques de corrosion des objets¹⁵³.

¹⁵¹Berger, 2004; Degryny et Guilminot, 2000; Lemoine, 2000; Memet et Tran, 2005.

¹⁵² Ternisien, 2013, p.43-45.

¹⁵³ Watkinson et Rimmer, 2013, p.99.

Nous constatons donc que le choix d'un traitement de stabilisation adapté aux restes de bois sur les vestiges en fer requiert une réflexion approfondie et doit être adapté au cas par cas. La réalisation de tests permettant de juger de la sensibilité chimiques et physico-mécaniques des restes organiques est dans tous les cas nécessaire.

Enfin, il est légitime de se poser la question de la nécessité d'une déchloruration de l'objet. L'option de la stabilisation passive (contrôle de l'environnement) serait en effet celle qui cause le moins de risques de pertes d'informations. Un traitement partiel de l'objet, par exemple à l'aide de compresses¹⁵⁴ ou encore l'application d'inhibiteurs de corrosion sur la partie métallique pourraient également être envisageable. Lorsque les restes de bois sont très fortement minéralisés, il est possible qu'aucun noyau métallique n'ait été préservé, comme c'est notamment le cas pour des objets de petite taille (comme les clous de Studen « Petinesca ») sachant que le processus de minéralisation du bois nécessite une corrosion accélérée du fer. Dans ce cas-là, la présence des chlorures ne constitue plus un problème, car il ne reste plus de métal susceptible de corroder. La question qui se pose alors n'est donc pas seulement de caractériser le degré de minéralisation du bois, mais aussi et d'abord celui du fer. Les méthodes d'imagerie mentionnées plus haut peuvent aider à déterminer celle-ci. L'aide d'un aimant est une technique habituellement employée pour compléter l'estimation visuelle (observation des produits de corrosion) ou physique (poids de l'objet, cohésion de la pièce). Toutefois, celle-ci pose un problème car la magnétite est un produit de corrosion qui réagit aussi à l'aimant.

¹⁵⁴ Lessmann, 2014.

Conclusion générale

L'étude menée dans le cadre de ce travail de Master a permis de mettre en évidence les enjeux de la conservation des restes de bois minéralisés pour l'archéologie, et d'apporter de nouvelles pistes de recherches en ce qui concerne la caractérisation du degré de minéralisation des restes de bois et l'impact des traitements de stabilisation du fer par bains alcalins sur ces derniers. Si l'on reprend les questions soulevées au départ, nous pourrions apporter les réponses suivantes :

➔ *La caractérisation du degré de minéralisation du bois est-elle possible ?*

Celle-ci est possible mais reste limitée, malgré l'utilisation de techniques analytiques. La raison principale est qu'il est très difficile d'obtenir des résultats représentatifs de l'ensemble des restes de bois pour un matériau aussi hétérogène, en particulier lorsque la minéralisation est incomplète. Ce degré ne peut donc qu'être évalué. Les formes de minéralisation peuvent par contre être décrites.

➔ *Si oui, quels sont les moyens les plus adaptés et quelles informations peut-on en tirer ?*

Les méthodes d'imagerie semblent pour l'instant être les plus fiables, en particulier la microscopie électronique à balayage à pression variable, qui permet non seulement d'observer la forme de remplissage des cellules, mais aussi d'avoir des informations sur la composition des matériaux. L'efficacité du MEB pour la documentation des restes organiques a depuis longtemps déjà été prouvée¹⁵⁵. Mais elle nécessitait forcément le prélèvement et l'enrobage d'échantillons devant être rendus conducteurs. L'utilisation de la pression variable permet d'observer un matériau sans ces préparations. L'observation in situ peut être appliquée, à condition que la surface observée soit suffisamment plane, que les restes soient adhérents et que l'objet soit de petite taille. Des précautions sont à prendre pour ne pas endommager le matériau en fonction de son état, notamment s'il est humide¹⁵⁶. La caractérisation du matériau par des méthodes spectroscopiques a également permis l'obtention de résultats sur la composition des restes organiques et confirme que la présence de matière organique au sein d'un matériau minéralisé peut être obtenue par ce biais¹⁵⁷.

➔ *Comment les restes de bois archéologiques associés aux vestiges en fer se comportent-ils dans les bains alcalins (interactions chimiques et physico-mécaniques avec la solution) ?*

Des altérations engendrées par les interactions chimiques et physico-mécaniques avec la solution ont pu être relevées sur les objets placés dans les bains, soit : pertes de matière, pertes de cohésion, dissolutions des parties organiques résiduelles, rétrécissements, affaissements, déformations et changements de couleur. Mais certains points positifs ont également été relevés.

¹⁵⁵ Watson, 1988, p.75; Moulherat, 1999, p.64.

¹⁵⁶ Fischer, 2012, p.45.

¹⁵⁷ Gillard, *et al.*, 1994, p.138; Chen, *et al.*, 1996, p.223.

- Pas ou peu de changements dans la composition des matériaux n'ont été observés. Les produits de corrosion qui ont remplacé la matière organique sont restés très stables.
 - Les zones très minéralisées ont été préservées. La micromorphologie, nécessaire à l'identification du bois est donc encore accessible après bain pour cette forme.
 - Les sédiments adhérents et particules masquant la forme de certaines fibres sont passés en solution et permettent de mieux observer celle-ci.
- ➔ *Dans quelle mesure la proportion de composants organiques/inorganiques est-elle problématique ?*

La proportion de matières organiques préservées au sein des restes de bois influence le comportement dans les bains alcalins de la manière suivante :

- Les restes de bois les moins minéralisés sont sensiblement affectés par l'alcalinité de la solution ainsi que par les contraintes liées au séchage après bain.
- Les restes les plus minéralisés ne sont pas affectés par l'alcalinité de la solution mais par l'interaction mécanique avec le fluide.
- Les restes de bois partiellement minéralisés présentent une hétérogénéité des formes de minéralisations de manière locale, celle-ci pouvant aller jusqu'au niveau microscopique. Ils sont affectés de manière différente à la fois par l'alcalinité de la solution, l'interaction mécanique avec le fluide, et les contraintes liées au séchage après bain.

Ces observations ont pu être documentées, mais cette étude ne présente que certains cas de minéralisation sur un certain type de bois (conifère). Compte tenu de la quantité d'espèces de bois et de la complexité des formes de minéralisation, il reste bien évidemment matière à de futures investigations dans ce domaine. Les éventuelles voies de recherche seraient notamment la réalisation de nouveaux tests, en variant les paramètres qui n'ont pas pu être documentés ou testés dans le cadre de ce travail, par exemple les effets de la chaleur et de la présence du sulfite alcalin. Au vu de l'hétérogénéité du matériau testé, une plus grande quantité d'échantillons serait également l'une des conditions requises pour pouvoir effectuer des statistiques.

La seconde étape serait de déterminer quels seraient les paramètres les plus adaptés pour les restes de bois puis d'effectuer des tests avec des objets en fer, dont la quantité de chlorures restants dans les objets serait mesurée. Ceci permettrait d'évaluer l'efficacité de la déchloruration pour les vestiges en fer avec ces paramètres. Mais pour y parvenir, la dissolution des objets est nécessaire actuellement. Enfin, d'autres matières organiques sont bien évidemment à explorer. Les perspectives de ce travail seraient donc un approfondissement de l'étude des degrés de minéralisation de différents matériaux en utilisant des techniques d'imagerie couplées à des techniques analytiques, ceci afin de mieux connaître la nature des matériaux minéralisés et ainsi prévoir leur sensibilité mécanique et chimique face aux différents traitements utilisés en conservation-restauration.

Liste des références bibliographiques

Anheuser et Roumeliotou, 2003 : Anheuser, Kilian et Roumeliotou, Myrsini. « Characterisation of mineralized archaeological textile fibres through chemical staining ». In: *The Conservator*, Number 27, 2003, p.23-33.

Artioli, 2010 : Artioli, Gilberto. *Scientific Methods and Cultural Heritage: An introduction to the application of materials science to archaeometry and conservation science*. Oxford, New York, Oxford University Press, 2010.

Baker, 1980 : Baker, A. J. « Corrosion of Metal in Wood Products ». In: Serada, P. J. et Litvan, G. G. *Durability of Building Materials and Components. ASTM STP 691*. American Society for Testing and Materials, 1980, p.981-993.

Barford, 1979 : Barford, P. M. *Mineral pseudomorphs of organic materials - a study in burial environments*. University of London, 1979, *non-publié*.

Barbour, 1990 : Barbour, R. J. « Treatments for waterlogged and dry archaeological wood ». In: Rowell, Roger M., et Barbour, R. James. *Archaeological Wood. Properties, Chemistry, and Preservation*. Cellulose, Paper, and Textile Division, 196th National Meeting of the American Chemical Society, Los Angeles, California, 25-30 septembre 1988, 1990, p.177-192.

Beaudoin, 1994 (a) : Beaudoin, A. *La méthode de nettoyage et de stabilisation des objets métalliques par plasma d'hydrogène à basse pression, essai et bilan (partie 1)*. Université Paris-1 Panthéon-Sorbonne, Paris, 1994, *non publié*.

Beaudoin, 1994 (b) : Beaudoin, A. *Le dosage des ions chlorure par potentiométrie et électrode sélective dans les solutions de sulfite alcalin (partie 2)*. Université Paris-1 Panthéon-Sorbonne, Paris, 1994, *non publié*.

Beaudoin, *et al.*, 1997 : Beaudoin, A. *et al.* « Corrosion d'Objets Archéologiques en Fer après Déchloration par la Méthode au Sulfite Alcalin ». In: *Metal 95, Proceedings of the International Conference on Metals Conservation. Semur en Auxois, 25-28 Sept. 1995*, 1997, p.170-177.

Bellot-Gurlet, *et al.*, 2009 : Bellot-Gurlet, L., *et al.* « Raman Studies of Corrosion Layers Formed on Archaeological Irons in Various Media ». *Journal of Nano Research*, 8, 2009, p.147-156.

Berger, 2004 : Berger, O. « Mise au point de prétraitements d'un composite fer forgé-bois issu du milieu sous-marin. Compatibilité entre la déchloruration de la partie métallique et la préservation de la surface d'origine ». In: MacLeod, I. D. *et al. Metal 2001, Proceedings of the international conference on Metals conservation, Santiago, Chile, 2-6 April 2001*. Western Australia Museum, Welshpool, 2004, p.97-103.

Bertholon, 2000 : Bertholon, R. *La limite de la surface d'origine des objets archéologiques métalliques. Caractérisation, localisation et approche des mécanismes de conservation*. Université de Paris I, Paris, 2000.

Bertholon, 2002 : Bertholon, Régis. « Proposition d'une méthode de description de la corrosion des objets métalliques archéologiques : schéma général ». In: *Cahier Technique de Conservation-Restauration des biens culturels*, 9, 2002, p.56-65.

Bertholon, 2007 : Bertholon, R. « Archaeological metal artefacts and conservation issues : long-term corrosion studies ». In: Dillmann, P. *Corrosion of metallic heritage artefacts: Investigation, conservation and prediction for long-term behaviour*. Woodhead, Cambridge, 2007, p.31-40.

Blanchette, 2000 : Blanchette, R. A. « A review of microbial deterioration found in archaeological wood from different environments ». In: *International Biodeterioration & Biodegradation*, n°46, 2000, p.189-204.

Chen, *et al.*, 1996 : Chen, H., *et al.* « SEM, EDS, and FT-IR examination of archaeological mineralized plant fibers ». In: *Textile Research Journal*, vol.66, n°4, 1996, p.219-224.

Chen, *et al.*, 1998 : Chen, H. L., *et al.* « Preservation of Archaeological Textiles through Fibre Mineralization ». In: Phillips, P. *Journal of Archaeological Science*, n°25, 1998, p.1015-1021.

Cronyn, *et al.*, 1985 : Cronyn, J., *et al.* « The recognition and identification of traces of organic materials in association with metal artefacts ». In: Phillips, P. *The Archaeologist and the laboratory*. CBA Research Report n°58, Londres, 1985, p.24-27.

Das et Hendry, 2011 : Das, S. and Hendry, M.J. « Application of Raman spectroscopy to identify iron minerals commonly found in mine wastes ». In: *Chemical Geology*, 290 (3-4), 2011, p.101-108.

Degrigny et Guilminot, 2000 : Degrigny, C. et Guilminot, E. « Définition d'un traitement de conservation-restauration de composites fer/bois gorgés d'eau ». In: *Conservation-restauration des*

biens culturels. Cahier technique n° 5. La conservation-restauration en archéologie : objets composites, traces et prélèvements : XIVes Journées des restaurateurs en archéologie, 25-26 juin 1998, UTICA, Unité d'archéologie de Saint-Denis, ARAAFU, Paris, 2000, p.5-10.

Domergue, 2004 : Domergue, C. « Fer et société ». In: Mangin, M. *Le fer*. Errance, Paris, 2004, p.175-213.

De Zoubov et Pourbaix, 1963 : De Zoubov, N. et Pourbaix, M. *Atlas d'équilibres électrochimiques*. Gauthier-Villars, Paris, 1963.

Edwards, 1989 : Edwards, G. « Guidelines for dealing with materials from sites where organic remains have been preserved by metal corrosion products ». In: Janaway, R. C. et Scott, B. *Evidence Preserved in Corrosion Products: New Fields in Artifact Studies*, Occasional Papers Number 8, The United Kingdom Institute for Conservation, 1989, p.3-7.

Einarsdóttir, 2012 : Einarsdóttir, S. S. *Mass-conservation of Archaeological Iron Artefacts. A Case Study at the National Museum of Iceland*. Göteborgs universitet, Institutionen för kulturvård, Göteborg, 2012.

Enggist, 2014 : Enggist, Y. *Dessalaison d'objets archéologiques en fer dans des bains alcalins sous azote*. Travail de Bachelor. Ecole d'ingénieurs et d'architectes de Fribourg, 2014, *non publié*.

EPFL, 2011 [en ligne] : EPFL. *Structure du bois* [en ligne]. Ecole Polytechnique fédérale de Lausanne, Laboratoire de matériaux de constructions, 2011 [Consulté le 28.06.2015].
<http://lmc.epfl.ch/files/content/sites/lmc/files/shared/GC%20Courses/Bois-Chapitre.pdf>

Fischer, 1997 : Fischer, A. *Reste von organischen Materialien an Bodenfunden aus Metall – Identifizierung und Erhaltung für die archäologische Forschung*. Institut für Museumskunde an der Staatlichen Akademie der Bildende Künste, Stuttgart, 1997.

Fischer, 2012 : Fischer, A. « Examination of organic remains preserved by metal corrosion ». In: Meeks, N. *Historical technology, materials and conservation : SEM and microanalysis*. Archetype, Londres, 2012, p.43-48.

Florian, 1990 : Florian, M.-L. E. « Scope and History of Archaeological Wood ». In: Rowell, R. M. et Barbour, R. J. *Archaeological Wood. Properties, Chemistry, and Preservation*. Cellulose, Paper, and

Textile Division, 196th National Meeting of the American Chemical Society, Los Angeles, California, 25-30 septembre 1988, 1990, p.3-32.

Folzan, 2000 : Folzan, M. « Au sujet des 12 épées mérovingiennes. Il était une fois... Entre bois et poils ! ». In: *Conservation-restauration des biens culturels. Cahier technique n° 5. La conservation-restauration en archéologie : objets composites, traces et prélèvements : XIVes Journées des restaurateurs en archéologie, 25-26 juin 1998, UTICA, Unité d'archéologie de Saint-Denis, ARAAFU, Paris, 2000, ARAAFU, Paris, 2000, p.11-16.*

Forrières, 2001 : Forrières, C. « La stabilisation des fers archéologiques ». In: Volfovski, C. *La conservation des métaux*. CNRS Edition, Paris, 2001, p.73-82.

Fors, 2008 : Fors, Y. *Sulfur-Related Conservation Concerns for Marine Archaeological Wood. The Origin, Speciation and Distribution of Accumulated Sulfur with Some Remedies for the Vasa*. Department of Physical, Inorganic and Structural Chemistry Stockholm University, 2008, *non-publié*.

Giachi, *et al.*, 2003 : Giachi, G., *et al.* « Chemical characterisation of degraded wood in ships discovered in a recent excavation of the Etruscan and Roman harbour of Pisa ». In: *Journal of Cultural Heritage*, 4, 2003, p.75-83.

Gillard, *et al.*, 1994 : Gillard, R.D., *et al.* « The mineralization of fibres in burial environments ». In: *Studies in Conservation*, vol. 39, n°2, 1994, p.132-140.

Gondar et Jankovich, 1989 : Gondar, E. et Jankovich, K. « Die Untersuchung der Textilreste an einem Bronzearmband aus der Spätbronzezeit ». In: *International Restorer Seminar*, Veszeprem, Hongrie, 1989, p.65-66.

González-Pereyra, *et al.*, 2013 : González-Pereyra, *et al.* « From rivets to composites – ten years of subcritical research ». In: Hyslop, E., *et al.* *Metal 2013, Interim Meeting of the ICOM-CC Metal Working Group, Edinburgh, UK, 16-20 September 2013*. Historic Scotland and International Council of Museums, Edinburgh, 2013, p.201-206.

Guilminot, *et al.*, 2012 : Guilminot, E., *et al.* « Influence of crucial parameters on the dechlorination treatments of ferrous objects from seawater ». In: *Studies in Conservation*, vol.15, n°4, 2012, p.227-236.

Hawley, 1989 : Hawley J. « A synopsis of current treatments for waterlogged wood and metal composite objects ». In: *Conservation of wet wood and metal, proceedings of the ICOM conservation working groups on Wet Organic Archaeological Materials and Metals Conference, Fremantle 1987*, Western Australian Museum, Perth, 1989, p.223-243.

Hanesch, 2009 : Hanesch, Monika. « Raman spectroscopy of iron oxides and (oxy)hydroxides at low laser power and possible applications in environmental magnetic studies ». In: *Geophysical Journal International*, vol. 177, 2009, pp. 941-948.

Hedges, 1990 : Hedges, John I. In: « The Chemistry of Archaeological Wood ». Rowell, R. M. et Barbour, R. J. *Archaeological Wood. Properties, Chemistry, and Preservation*. Cellulose, Paper, and Textile Division, 196th National Meeting of the American Chemical Society, Los Angeles, California, 25-30 septembre 1988, 1990, p.111-140.

Hoadley, 1990 : Hoadley, R. Bruce. *Identifying Wood: Accurate Results With Simple Tools*. The Taunton Press, Newtown, 1990.

Huisman et Klaassen, 2009 : Huisman, D.J. et Klaassen, R.K.W.M. « Wood ». In: Huisman, D.J. *Degradation of archeological remains*. Sdu Uitgevers, Den Haag, 2009, p.17-32.

Hurcombe, 2007 : Hurcombe, Linda M. *Archaeological artefacts as material culture*. Routledge, London and New York, 2007.

IRUG Spectral Database [En ligne] : *IRUG Spectral Database* [En ligne]. Infrared and Raman Users Group (IRUG), 2015 [Consulté le 28.06.2015]. <http://www.irug.org>

Janaway, 1987 : Janaway, R.C. « The preservation of organic materials in association with metal artefacts deposited in inhumation graves ». In: Boddington, *et al. Death, Decay, and Reconstruction*. Manchester University Press, Manchester, 1987, p.127-148.

Janaway, 1989 : Janaway, R.C. « Corrosion preserved textile evidence : mechanism, bias and interpretation ». In: Janaway, R. C. et Scott, B. *Evidence Preserved in Corrosion Products: New Fields in Artifact Studies*, Occasional Papers Number 8, The United Kingdom Institute for Conservation, 1989, p.21-29.

Kaufhold, 2010 : Kaufhold, S. *Entsalzung von Metallkombinationen aus Eisen- und Nichteisenmetallen mittels der alkalischen Sulfitreduktion*. Hochschule für Technik und Wirtschaft, Berlin, 2010, *non-publié*.

Keepax, 1975 : Keepax, C. A. « Scanning Electron Microscopy of Wood Replaced by Iron Corrosion Products ». In: *Journal of Archaeological Science*, vol. 2, 1975, p.145-150.

Keepax et Robson, 1978 : Keepax, C. A. et Robson, M. « Conservation and associated examination of a Roman chest : evidence for woodworking techniques ». In: *The Conservator*, vol. 2, issue 1, 1978, p.35-40.

Keepax, 1989 : Keepax, C. A. « Corrosion preserved wood : advances since 1975 ». In: Janaway, R. C. et Scott, B. *Evidence Preserved in Corrosion Products: New Fields in Artifact Studies*, Occasional Papers Number 8, The United Kingdom Institute for Conservation, 1989, p.15-20.

Kozuma, 2004 : Kozuma Y. *Characteristics of waterlogged woods*, National Research Institute for Cultural Properties, Nara, 2004.

Kuhn et Eggert, 2011 : Kuhn, C. et Eggert, G. « Keep Cool? Deep-Freeze Storage of archaeological iron ». In: Mardikian, P. *Metal 2010, Interim Meeting of the ICOM-CC metal working group*. Charleston, South Carolina, USA, 2011, p.32-38.

Le Forestier et Proust, 2009 : Le Forestier, C. et Proust, C. « L'appareillage gaulois d'un sujet atteint d'une maladie musculaire à Bobigny (Seine-Saint-Denis) ». In: Dellatre, V. et Sallem, R. *Décrypter la différence : lecture archéologique et historique de la place des personnes handicapées dans les communautés passées*. CQFD, Paris, 2009, p.1-4.

Lejars, 2011: Lejars, T. « L'armement celtique en fer ». In: Giardino, C. *ARCHEOMETALLURGIA: DALLA CONOSCENZA ALLA FRUIZIONE*, Beni Archeologici – Conoscenza e Tecnologia, 8, Edipuglia, Bari, 2011, p.133-147.

Lemoine, 2000 : Lemoine, G. « Méthodologie de traitement des composites bois gorgés d'eau-fer en milieu polyéthylène glycol (PEG) ». In: *Cahiers techniques de l'ARAAFU n°7 : XVIèmes journées des Restaurateurs en Archéologie – 12 et 13 oct. 2000*, UTICA. ARAAFU, Paris, 2000, p.36-44.

Lessmann, 2014 : Lessmann, C. *Eisenentsalzung mit Kompressensystemen an Kompositobjekten – Möglichkeiten und Grenzen*. Master Arbeit, Hochschule für Technik und Wirtschaft, Berlin, 2014, *non-publié*.

Lignum [En ligne] : *Lignum* « Structure du bois » [En ligne]. Lignum, économie suisse du bois, 2015 [Consulté le 15.03.2015]. http://www.lignum.ch/fr/technique/materiau_bois/structure/

Mauvilly, *et al.*, 2011 : Mauvilly, M., *et al.* « Deux nouvelles tombes à arme hallstattiennes dans le canton de Fribourg ». In: *Cahiers d'archéologie fribourgeoise/Freiburger Hefte für Archäologie*, 13, 2011, p.76-111.

Médart, *et al.*, 2007 : Médart, F, *et al.* « La nécropole mérovingienne d'Erstein (Bas-Rhin) : étude des textiles minéralisés au contact des fibules ». In: *Revue archéologique de l'Est*, t. 55, 2007, p.307-322.

MOLAB [En ligne] : *MOLAB the mobile facilities for in situ non-invasive measurements* [En ligne]. CHARISMA project: Cultural Heritage Advanced Research Infrastructures. Synergy for a Multidisciplinary Approach to Conservation/Restoration, 2015 [Consulté le 9.07.2015]. <http://www.charismaproject.eu/facilities/universit%C3%A0-di-perugia.aspx>

Memet et Tran, 2005 : Memet, J.-B. and Tran, K. « Development of a conservation treatment process adapted to archaeological iron/waterlogged wood composites ». In: Hoffmann, P. *et al. Proceeding of the 9th ICOM Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference, Copenhagen, 2004*. Deutsches Schiffahrtsmuseum, Bremerhaven, 2005, p.437-460.

Moulherat, 1998 : Moulherat, C. « Un exemple de conservation providentielle : les textiles archéologiques minéralisés par les produits de corrosion métallique ». In: *Conservation-restauration des biens culturels. Cahier technique n° 5. La conservation-restauration en archéologie : objets composites, traces et prélèvements : XIVes Journées des restaurateurs en archéologie, 25-26 juin 1998, UTICA, Unité d'archéologie de Saint-Denis, ARAAFU, Paris, 2000, ARAAFU, Paris, 2000, p.51-60.*

Moulherat, 1999 : Moulherat, C. « Microscopie électronique ». In: Meyer-Roudet, H. *A la recherche du métal perdu, nouvelles technologies dans la restauration des métaux archéologiques*. Musée archéologique du Val-d'Oise, Guiry-en-Vexin, Errance, Paris, 1999, p.62-64.

Moulherat, 2002 : Moulherat, C. *Archéologie des textiles protohistoriques : Exemple de la Gaule celtique*. Thèse de doctorat, Université de Paris I, 2002, *non-publié*.

Neff, 2012 : Neff, D. *Du nucléaire à la conservation du patrimoine – Compréhension des mécanismes de corrosion des alliages ferreux sur le long terme grâce à la caractérisation multi-échelles*. Material Chemistry, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 2012, *non-publié*.

Nilsson et Daniel, 1990 : Nilsson, Thomas et Daniel, Geoffrey. « Structure and the Aging Process of Dry Archaeological Wood ». In: Rowell, R. M. et Barbour, R. J. *Archaeological Wood. Properties, Chemistry, and Preservation*. Cellulose, Paper, and Textile Division, 196th National Meeting of the American Chemical Society, Los Angeles, California, 25-30 septembre 1988, 1990, p.68-86.

North et Pearson, 1975 : North, N. A. et Pearson, C. « Alkaline sulfite reduction treatment of marine iron ». In: *Preprints of the 4th Triennial Meeting. ICOM Committee for Conservation, Venice, 13-18 October 1975*, International Council of Museums, 1975, p.1-14.

Odegaard, *et al.*, 2005 : Odegaard, N., *et al.* *Material characterization tests for objects of art and archaeology*. Archetype, Londres, 2005.

Oh, *et al.*, 1998 : Oh, S.J., *et al.* « Characterization of iron oxides commonly formed as corrosion products on steel ». *Hyperfine Interactions*, 112 (1-4), 1998, p.59-65.

Pannike, 2011 : Pannike, W. « Inhibieren oder entsalzen ? Die Inhibierung als Alternative zur Entsalzung am Beispiel fruehmittelalterlicher silbertauschierter Guertelbeschlaege aus Eisen und einer eisernen Lanzenspitze mit Messingtauschierungen ». In: *Restauro*, n°1, janvier/février 2011, p.58-63.

Prats, 1998 : Prats, Carmen. « Utilisation de la microscopie électronique à balayage (SEM) pendant le traitement des objets archéologiques métalliques ». In: *METAL 98 : proceedings of the international conference on metals conservation*, Draguignan-Figanières, 27-29 Mai 1998, James & James, London, 1998, p.45-47.

Proust, 2006 : Proust, C. *Méthodologie d'étude des restes organiques minéralisés. Application au mobilier funéraire en fer d'une tombe du Haut Moyen Age. Nécropole de Brückmühl, Allemagne*. Master Conservation-Restauration des Biens Culturels, sous la direction de Régis Bertholon. Journées de la Section Française du Groupe Métal ICOM-CC, 28-29.09.2006.

Pizzo, *et al.*, 2015 : Pizzo, B., *et al.* « Quantitative evaluation by attenuated total reflectance infrared (ATR-FTIR) spectroscopy of the chemical composition of decayed wood preserved in waterlogged conditions ». In: *Talanta*, 131, 2015, p.14-20.

Rast-Eicher, 2001 : Rast-Eicher, A. « Archäologische Textilien ». In: *Cahiers d'archéologie fribourgeoise/Freiburger Hefte für Archäologie*, 3, 2001, p.48-49.

Rast-Eicher, 2008 : Rast-Eicher, Antoinette. « La fouille de textiles et cuirs ». In: Bizot, B. et Signoli, M. *Rencontre autour des sépultures habillées*. Actes des journées d'étude organisées par le Groupement d'Anthropologie et d'Archéologie funéraire et le Service Régional de l'Archéologie de Provence-Alpes-Côte d'Azur, Carry-le-Rouet (Bouches-du-Rhône), 13-14 décembre 2008, p.97-102.

Rimmer, 2010 : Rimmer, M. *Investigating the Treatment of Chloride infested Archaeological Iron Objects*. School of History and Archaeology, Cardiff University, 2010.

Rimmer, *et al.*, 2012 : Rimmer, M, *et al.* « The efficiency of chloride extraction from archaeological iron objects using deoxygenated alkaline solutions ». In: *Studies in Conservation*, vol. 57, n°1, 2012, p.29-41.

Rimmer et Wang, 2011 : Rimmer, M. et Wang, Q. « Assessing the effect of alkaline desalination treatments for archaeological iron using scanning electron microscopy ». In: *British Museum Technical Research Bulletin*, vol.4, 2011, p.79-86.

Rinuy et Schweizer, 1981 : Rinuy, A. et Schweizer, F. « Méthodes de conservation d'objets de fouille en fer. Etude quantitative comparée de l'élimination des chlorures ». In: *Studies in Conservation*, vol.26, n°1, 1981, p.29-41.

Sands, 1997 : Sands, Rob. « Prehistoric woodworking : the analysis and interpretation of Bronze and Iron Age toolmarks ». In: *Wood in archaeology*, vol.1, Institute of Archaeology University College, London, 1997.

Schmidt-Ott, *et al.*, 2014 : Schmidt-Ott, K. *et al.* « Die Konservierung des Degens von Oberwil unter Einbeziehung aktueller Analyseverfahren ». In: *ZAK*, Band 71, Heft 2+3, 2014, p.129-140.

Schmidt-Ott et Oswald, 2006 : Schmidt-Ott, K. et Oswald, N. « Neues zur Eisenentsalzung mit alkalischem Sulfit ». In: *VDR Beiträge 2*, 2006, p.126-134.

Schmutzler, 2012 : Schmutzler, B. *Rettung vor dem Rost. Die Weiterentwicklung der Eisenentsalzung nach der Alkali-Sulfit-Methode zur Erhaltung großer Fundmengen*. Internationale Archäologie. Naturwissenschaft und Technologie, Band 7, Verlag Marie Leidorf, Rahden/Westf., 2012.

Schoch, 2004 [En ligne] : Schoch, W. H., *et al.* *Wood anatomy of central European Species*. [En ligne] Eidg. Forschungsanstalt für Wald, Schnee und Landschaft WSL, 2004 [consulté le 21.04.2015]. www.woodanatomy.ch

Schweingruber, 1990 : Schweingruber, Fritz H. *Mikroskopische Holzanatomie : Formenspektren mitteleuropäischer Stamm- und Zweighölzer zur Bestimmung von rezentem und subfossilem Material/Anatomie microscopique du bois : identification de matériel récent et subfossile d'essences de l'Europe centrale en tenant compte de la variabilité de structure du bois de tronc et de branche*. Institut fédéral de recherches sur la forêt, la neige et le paysage, Birmensdorf, 1990.

Scott, 2002 : Scott, D. A. *Copper and Bronze in Art. Corrosion, colorants, conservation*. Getty Publications, Los Angeles, 2002.

Scott et Eggert, 2009: Scott, D. A. et Eggert, G. *Iron and Steel in Art : corrosion, colorants, conservation*. Archetypes Publications, London, 2009.

Selwyn, 2004 : Selwyn, L. *Métaux et corrosion, un manuel pour le professionnel de la conservation*. Institut canadien de conservation, Canada, 2004.

Selwyn, *et al.*, 1993 : Selwyn, L., *et al.* « Metal corrosion rates in aqueous treatments for waterlogged wood-metal composites ». In: *Studies in conservation*, vol.38, n°3, 1993, p.180-197.

Selwyn, *et al.*, 1999 : Selwyn, L., *et al.* « The corrosion of excavated archaeological iron with details on weeping akaganéite ». In: *Studies in conservation*, vol.44, n°4, p.217-232.

Selwyn et Argyropoulos, 2005 : Selwyn, L. et Argyropoulos, V. « Removal of Chloride and Iron Ions from Archaeological Wrought Iron with Sodium Hydroxide and Ethylenediamine Solutions ». In: *Studies in conservation*, vol.50, n°2, p.217-232.

Ternisien, 2013 : Ternisien, V. *Déchloration des objets archéologiques composites indissociables de fer et de bois issus du milieu marin*. Mémoire de Master Université Paris-1 Panthéon-Sorbonne, Paris, 2013, non publié.

Teshirogi, *et al.*, 2007 : Teshirogi, M., *et al.* « Analysis and treatment of an excavated iron composite sword ». In: Degriigny, C., *et al.* *Metal 07: Interim Meeting of the ICOM-CC Metal Working Group, Volume 4: Study and conservation of composite artefacts*, Amsterdam, 17–21 September. Rijksmuseum, Amsterdam, 2007, p.36-40.

Trenard, 1992 : Trenard, Y. « Le bois, un document archéologique ». In: *Archéologia*, 276, 1992, p.38-45.

Unger, *et al.*, 2001 : Unger, A. *et al.* *Conservation of Wood Artifacts : a Handbook*. Springer, Berlin Heidelberg, 2001.

Watkins *et* Cameron, 1987 : Watkins, W. *et* Cameron, E. « An Iron Age Warrior's Grave from Guernsey : the Excavation, Conservation and Interpretation of its Context ». In: Black, J. *Recent Advances in the Conservation and Analysis of Artifacts : Jubilee conservation conference papers*. Summer Schools Press, University of London, Institute of Archaeology, London, 1987, p.51-57.

Watkinson, *et al.*, 2013 : Watkinson, D., *et al.* « Alkaline desalination techniques for archaeological iron ». In: Dillmann, P., *et al.* *Corrosion and conservation of cultural heritage metallic artefacts*. Woodhead, Oxford, 2013, p.407-433.

Watkinson *et* Lewis, 2005 : Watkinson, D. *et* Lewis, M. T. « Dessicated Storage of Chloride-Contaminated Archaeological Iron Objects ». In: *Studies in Conservation*, vol.50, n°4, 2005, p.241-252.

Watkinson *et* Neal, 1998 : Watkinson, D. *et* Neal, V. *First Aid for Finds*. RESCUE, The British Archaeological Trust, United Kingdom Institute for Conservation of Historic and Artistic Works (UKIC), Archaeology Section, Third Edition, London, 1998.

Watkinson *et* Rimmer, 2013 : Watkinson, D. *et* Rimmer, M. « Quantifying effectiveness of chloride desalination treatments for archaeological iron using oxygen measurement ». In: Hyslop, E., *et al.* *Metal 2013, Interim Meeting of the ICOM-CC Metal Working Group, Edinburgh, UK, 16-20 September 2013*. Historic Scotland and International Council of Museums, Edinburgh, 2013, p.99-105.

Watson, 1988 : Watson, J. « The identification of organic materials preserved by metal corrosion products ». In: Olson, S. *Scanning Electron Microscopy in Archaeology*. BAR International Series 452, Oxford, 1988, p.65-76.

Wiesner, *et al.*, 2007 : Wiesner, I., *et al.* « The desalination of archaeological iron objects with hydroxylamine ». In: Degriigny, C., *et al.* *Metal 07: Interim Meeting of the ICOM-CC Metal Working Group, Volume 5: Protection of Metal Artefacts, Amsterdam, 17-21 September*. Rijksmuseum, Amsterdam, 2007, p.110-14.

Liste des figures

FIG. 1 : EXEMPLES DE SEPULTURES MASCULINE (A G.) ET FEMININE (A DR.) OU DES RESTES ORGANIQUES MINERALISES PEUVENT ETRE RETROUVES ASSOCIES A DES VESTIGES METALLIQUES ©P.ROHMER.....	11
FIG. 2 : TEXTILE MINERALISE RETROUVE SUR UNE FIBULE ©F.MEDART	12
FIG. 3 : LOTS DE CLOUS AVEC RESTES DE BOIS MINERALISES ©ADB.....	12
FIG. 4 : EXEMPLE DE BOIS MINERALISE SUR UNE FRETTE ROMAINE EN FER (JOINT METALLIQUE ENTRE DEUX CONDUITS EN BOIS UTILISES COMME CANALISATION) ©AUGUSTA RAURICA, PHOTO : MARIA LUISA FERNANDEZ.....	13
FIG. 5 : TRACES DE BOIS A L'INTERIEUR DE LA DOUILLE D'UNE HACHE EN BRONZE FENESTREE (EN COURS DE RESTAURATION) ©MUSÉE BIBLE ET ORIENT, PHOTO : E.FORSTER	13
FIG. 6 : OUTILS EN FER AVEC RESTES DE BOIS (COUTEAU, SERPE) ©UBC	14
FIG. 7 : EXEMPLE D'EMBALLAGE D'OBJETS DANS UNE TOMBE MONTRANT LES POSSIBILITES DE SUPERPOSITION DES MATERIAUX ORGANIQUES (RECONSTITUTION D'UNE EPEE AVEC FOURREAU ET POINTE DE LANCE) ©STEINER	14
FIG. 8 : EXEMPLE DE RECONSTITUTION D'UN CEINTURON DE SUSPENSION D'EPEE GRACE AUX RESTES DE CUIR ©A.BRISSON ET A.RAPIN	15
FIG. 9 : EXEMPLE D'UNE RECONSTITUTION D'UN CHAR GRACE AUX RESTES DE BOIS SUR LES PARTIES EN FER ©M.A.N.....	16
FIG. 10 : A GAUCHE : DETAILS DES JANTES DE LA ROUE ET D'UNE PIECE METALLIQUE. A DROITE : RESTES DE BOIS (SORBIER ET FRENE) QUI ONT PERMIS L'IDENTIFICATION ©M.A.N ET Y.TRENARD	17
FIG. 11 : RESTES ORGANIQUES SUR DES FRAGMENTS DE L'EPEE DE MATRAN/LE PERRU ©SAF, PHOTO :C.FAVRE-BOSCHUNG	17
FIG. 12 : ESSAI DE RESTITUTION DE LA TOMBE DU TUMULUS 4 DE MATRAN/LE PERRU ©MAUVILLY, ET AL.....	17
FIG. 13 : CELLULES LONGITUDINALES ET DE RAYON ©HOADLEY.....	18
FIG. 14 : LOCALISATION ET PHOTOGRAPHIE DES ELEMENTS EN FER SUR LESQUELS DES TRACES DE FIBRES VEGETALES ONT ETE IDENTIFIEES ©C.LE FORESTIER, INRAP, E.JACQUOT, CG93	18
FIG. 15 : CREATION DE ZONES DE CONFINEMENT A L'INTERFACE METAL-BOIS D'UN OBJET COMPOSITE ©DEGRIGNY ET GUILMINOT, D'APRES BAKER.....	19
FIG. 16 : FIBRE IMPREGNEE PAR DES SELS DE CUIVRE (NOIR), COMPLEXES DANS LES ZONES CRISTALLINES ©FISCHER	20
FIG. 17 : FIBRES DE LAINE PRESERVEES SUR UNE FIBULE, VUE MACROSCOPIQUE ET SOUS MEB ©C2RMF, C.MOULHERAT.....	20
FIG. 18 : FIBRES TEXTILES PRESERVEES SUR UN ELEMENT D'UNE BOUCLE DE CEINTURE EN FER (VUE GENERALE ET DETAIL). ©KANTONALES MUSEUM FÜR URGESCHICHTE, ZUG, PHOTO : ATELIER DE CONSERVATION S.RAMSEYER	21
FIG. 19 : EXEMPLE DE CELLULES (FIBRES) D'UN CONIFERE. DETAIL DES DIFFERENTES PONCTUATIONS RENCONTREES (VUE EN COUPE DE DEUX FIBRES COTE A COTE) : A) SIMPLE B) AREOLEE C) SEMI-AREOLEE ©EPFL.....	22
FIG. 20 : DIAGRAMMES DES VITESSES DE DEGRADATION ET RESULTATS SUR LA MINERALISATION ©HE-ARC CR.....	23
FIG. 21 : TYPES DE MINERALISATION DES TEXTILES PSEUDOMORPHES ©BERTHOLON, SELON MOULHERAT.....	24
FIG. 22 : CLASSIFICATION DES STRUCTURES OBSERVEES POUR LES FIBRES DE BOIS © KEEPAX.....	24
FIG. 23 : GOUTTELETTES CARACTERISTIQUES DE LA CORROSION ACTIVE ©SELWYN ET ARGYROPOULOS	27
FIG. 24 : EXEMPLE D'OBJET (CLOU) ATTEINT DE CORROSION ACTIVE PAR FORMATION D'AKAGANEITE ENTRE LE NOYAU METALLIQUE PRESERVE ET LES COUCHES DE CORROSION. IL EN RESULTE UN ECLATEMENT DE L'OBJET ©ADB.....	28
FIG. 25 : BOITE HERMETIQUE AVEC POCHES DE GEL DE SILICE PERMETTANT LA CREATION D'UN MICROCLIMAT ©WATKINSON ET NEAL.....	29
FIG. 26 : INSTALLATION DE DECHLORURATION AU SERVICE ARCHEOLOGIQUE DU CANTON DE BERNE ©ADB	31
FIG. 27 : EXEMPLE DE BOIS PRESERVE. DAGUE D'OBERWIL DATANT DE LA 2 ^{EME} MOITIE DU XV ^{EME} SIECLE, RETROUVEE DANS LE LAC DE ZUG. LA FORME DE LA POIGNEE EN BOIS EST CONSERVEE GRACE AU REMPLISSAGE DES CELLULES PAR L'EAU DU LAC ©MUSEE NATIONAL SUISSE	32
FIG. 28 : ASPECT D'UN BOIS GORGE D'EAU APRES SECHAGE ©R.KLAASEN.....	33
FIG. 29 : VUE SOUS MEB DES CELLULES AVANT ET APRES SECHAGE ©FLORIAN, PHOTO : INTERNATIONAL COUNCIL OF MUSEUMS ..	33
FIG. 30 : ORGANIGRAMME PRESENTANT LES CHOIX DE TRAITEMENT EVOQUES PENDANT L'ENQUETE ©HE-ARC CR	36
FIG. 31 : EXEMPLE D'OBJET EN FER (BOUCLE DE CEINTURE) ASSOCIE A DES RESTES DE BOIS CONSOLIDES (PARALOID® B72 A 5% DANS L'ACETONE V/V), DECHLORURE PAR IMMERSION DANS UN BAIN DE SULFITE ALCALIN (CONCENTRATIONS REDUITES) ©KANTONSARCHÄOLOGIE SOLOTHURN, PHOTO : ATELIER DE RESTAURATION S.RAMSEYER.....	38
FIG. 32 : ORGANIGRAMME DES CHAMPS D'INVESTIGATION DU DEGRE DE MINERALISATION ET METHODES UTILISEES ©HE-ARC CR..	40
FIG. 33 : ORGANIGRAMME DES ANALYSES MENEES EN FONCTION DU SUPPORT DE TEST ©HE-ARC CR	41
FIG. 34 : ZONE SELECTIONNEE (VERT) POUR L'ECHANTILLONNAGE ©ADB.....	42
FIG. 35 : PRELEVEMENT DES ECHANTILLONS DE BOIS MINERALISE ©ADB.....	43
FIG. 36 : MONTAGE DES ECHANTILLONS SUR LE SUPPORT ©HE-ARC CR	43

FIG. 37 : ENROBAGE DES ECHANTILLONS DANS LA RESINE ©HE-ARC CR.....	44
FIG. 38 : SUPPORT POUR L'ANALYSE DES PARTICULES ©HE-ARC CR	44
FIG. 39 : VUE DE L'INSTALLATION DES BAINS DE SULFITE ALCALIN UTILISES POUR LES TESTS (CHAUFFAGE AU BAIN-MARIE) ©HE-ARC CR.....	45
FIG. 40 : ORGANIGRAMME DES CARACTERES OBSERVES SUR LES ECHANTILLONS ET METHODES UTILISEES ©HE-ARC CR.....	46
FIG. 41 : CLOUS CONDITIONNES DANS LES SACHETS EN NYLON ©HE-ARC CR	46
FIG. 42 : MICROSCOPE DIGITAL KEYENCE® VHX-1000 ©HKB	47
FIG. 43 : MEB À PRESSION VARIABLE ZEISS® EVO MA 10 ©HKB	47
FIG. 44 : IMAGE MEB OBTENUES EN MODE BSC (COMPO) A GAUCHE, ET EN MODE BST (TOPO) A DROITE ©HKB.....	48
FIG. 45 : MICROSPECTROSCOPE IRTF-μRTA THERMO® SCIENTIFIC NICOLET IN10MX ©HE-ARC CR	49
FIG. 46 : ECHANTILLON 125, MO DIGITAL, 30x, 100x. EXEMPLE OU LES TROIS FORMES SONT REPRESENTEES. ©HE-ARC CR	50
FIG. 47 : ECHANTILLON 213, MO DIGITAL, 30x, DÉTAIL 100x. EXEMPLE OU LA FORME 1 EST REPRESENTEE SUR TOUTE LA SURFACE DE L'ECHANTILLON ©HE-ARC CR	51
FIG. 48 : ECHANTILLON 213 (MEME ENDROIT), IMAGE MEB BSC, 120x. ©HKB	51
FIG. 49 : ECHANTILLON 213 (MEME ENDROIT), IMAGE MEB BST 120x. ©HKB	52
FIG. 50 : ECHANTILLON 411, MO DIGITAL, 200x. AUTRE EXEMPLE DE FORME 1. ©HE-ARC CR	52
FIG. 51 : ECHANTILLON 113, MO DIGITAL, 30x, DÉTAIL 100x. SEULE UNE PARTIE DE L'ECHANTILLON PRESENTE LES CARACTERISTIQUES DE LA FORME 2 ©HE-ARC CR	53
FIG. 52 : ECHANTILLON 113 (MEME ENDROIT), IMAGE MEB BSC, 120x. ©HKB	53
FIG. 53 : ECHANTILLON 113 (MEME ENDROIT), IMAGE MEB BST, 120x. ©HKB	54
FIG. 54 : ECHANTILLON 0, VUE EN COUPE TRANSVERSALE (FAIBLE INCLINAISON), IMAGE MEB BSC, 900x. FIBRES REMPLIES. ©HKB	54
FIG. 55 : FIBRES DE BOIS NON-ALTEREES, IMAGE MEB, 2000x. ©PROHOLZ.....	54
FIG. 56 : ECHANTILLON 0, MO DIGITAL, 200x. ASPECT VISUEL DES FIBRES DE FORME 2. ©HE-ARC CR.....	55
FIG. 57 : ECHANTILLON 0, MO DIGITAL, 400x. PONCTUATION ARÉOLÉE (FLÈCHE) ©HE-ARC CR	55
FIG. 58 : SCHEMA DES PONCTUATIONS AREOLEES, VUE DE COTE ET DE DESSUS ©HOADLEY.....	55
FIG. 59 : LES PONCTUATIONS SONT MIEUX DISCERNABLES SOUS MEB GRACE AU CONTRASTE NOIR-BLANC. ECHANTILLON 113, IMAGE MEB BSC, 120x. DETAILS : BSC (A GAUCHE) ET BST (A DROITE) ©HKB.....	56
FIG. 60 : ECHANTILLON 0, MO DIGITAL, 400x. RAYONS LIGNEUX (FLECHE). ©HE-ARC CR	56
FIG. 61 : SCHEMA DES RAYONS LIGNEUX (RAY CELLS) VISIBLES EN SECTION RADIALE ©FURNITURELINK.CA	56
FIG. 62 : ECHANTILLON 224, MO DIGITAL, 30x, DÉTAIL 100x . ASPECT VISUEL DES FIBRES. ©HE-ARC CR	57
FIG. 63 : ZONES NOIRES. ECHANTILLON 224 (MEME ENDROIT), IMAGE MEB BST, 120x. DES ZONES NOIRES APPARAISSENT (FLECHES) ©HKB	57
FIG. 64 : ECHANTILLON 113, IMAGE MEB BSC, 1000x. FEUILLETS. ©HKB.....	58
FIG. 65 : ECHANTILLON 113, IMAGE MEB BST, 1000x. FEUILLETS. ©HKB	58
FIG. 66 : ECHANTILLON 121, MO DIGITAL, 30x. DÉTAIL : 100x. FIBRES DE FORME 1 (FLECHE) ©HE-ARC CR.....	59
FIG. 67 : ECHANTILLON 325, MO DIGITAL, 200x ©HE-ARC CR.....	60
FIG. 68 : DÉTAIL DES FIBRES DE FORME 3. ECHANTILLON 325, IMAGE MEB BSC, 500x ©HKB	60
FIG. 69 : IMAGE MO EN LUMIERE REFLECHIE. CERTAINES SONT REFLECHISSANTES (GRIS), D'AUTRES OPAQUES (ORANGE). ©HKB... 62	62
FIG. 70 : SPECTRE DE LA GOETHITE, OBJECTIF x100, PUISSANCE DE 0,21 mW, 600s x 2 ACCUMULATIONS ©NEFF.....	62
FIG. 71 : SPECTRE RAMAN D'UNE FIBRE DE FORME 1 [245, 301, 389, 480, 558, 691, 1001 cm ⁻¹]. LES PICS SONT DE FAIBLE INTENSITE, MAIS ILS PEUVENT ETRE ASSOCIES A LA GOETHITE. ©HKB.....	63
FIG. 72 : SPECTRE RAMAN D'UNE FIBRE DE FORME 2 [242, 300, 394, 473, 550, 684, 996 cm ⁻¹]. LES PICS CARACTERISTIQUES DE LA GOETHITE SONT BIEN DEFINIS. ©HKB.....	63
FIG. 73 : SPECTRE RAMAN D'UNE FIBRE DE FORME 3 [300, 392 cm ⁻¹]. LE SPECTRE N'EST PAS CLAIR : LES PICS SONT DE TRES FAIBLE INTENSITE. CEUX-CI PEUVENT NEANMOINS ETRE ASSOCIES A CEUX DE LA GOETHITE, SI L'ON TIEN COMPTE DES AUTRES RESULTATS OBTENUS. ©HKB.....	63
FIG. 74 : SPECTRE IRTF D'UNE PARTICULE PRELEVEE DANS UN ZONE TRES MINERALISEE (ZONE I) [801, 888, 1269, 1417, 1637, 3187 cm ⁻¹]. LES PICS PRINCIPAUX CORRESPONDENT A LA GOETHITE. ©HKB	64
FIG. 75 : SPECTRE IRTF D'UNE PARTICULE PRELEVEE DANS UN ZONE PEU (NON) MINERALISEE (ZONE II) [1038, 1269, 1412, 1630, 2926, 3359cm ⁻¹]. LES PICS SONT CARACTERISTIQUES D'UN BOIS ©HKB	65
FIG. 76 : SPECTRE IRTF-μRTA DE TROIS PARTICULES PRELEVEES SUR L'OBJET DE LANGENTHAL « WUHRPLATZ » DANS DES ZONES SEMBLANT A PRIORI PEU, PARTIELLEMENT OU TRES MINERALISEES ©HE-ARC CR	65
FIG. 77 : SPECTRE IRTF-μRTA D'UNE PARTICULE PRELEVEE DANS LA PARTIE TRES MINERALISEE (ZONE I) EN COMPARAISON AVEC UN SPECTRE DE REFERENCE DE LA GOETHITE ©HE-ARC CR.....	66

FIG. 78 : SPECTRE IRTF- μ RTA D'UNE PARTICULE PRELEVEE DANS LA PARTIE A PRIORI TRES MINERALISEE (ZONE I) EN COMPARAISON AVEC LE SPECTRE DE REFERENCE D'UN BOIS NEUF DE MEME ESSENCE (ABIES ALBA) ©HE-Arc CR.....	66
FIG. 79 : DETAIL DE LA PARTIE « ORGANIQUE » DE L'ECHANTILLON DE BOIS MINERALISE EN COMPARAISON AVEC LE SPECTRE DE REFERENCE D'UN BOIS NEUF DE MEME ESSENCE (ABIES ALBA). NOUS REMARQUONS CERTAINES CORRELATIONS ENTRE LES SPECTRES, MALGRE UNE DIFFERENCE D'INTENSITE DES PICS ©HE-Arc CR	67
FIG. 80 : TEST AU 1-NAPHTOL SUR UN BOIS NEUF : COLORATION ROUGE = PRESENCE ELEVEE DE CELLULOSE ©HE-Arc CR.....	67
FIG. 81 : TEST AU 1-NAPHTOL SUR UNE PARTICULE PRELEVEE DANS LA PARTIE TRES MINERALISEE (ZONE I): COLORATION BRUNE LEGEREMENT ROUGEATRE = TRES LEGERE PRESENCE DE CELLULOSE ©HE-Arc CR.....	68
FIG. 82 : TEST AU 1-NAPHTOL SUR UNE PARTICULE PRELEVEE DANS LA PARTIE PEU MINERALISEE (ZONE II): COLORATION BRUNE ROUGEATRE = CELLULOSE PRESENTE ©HE-Arc CR.....	68
FIG. 83 : ECHANTILLON 111, MO DIGITAL, 150x, VUE EN TROIS DIMENSIONS. HYPHES MINERALISEES (FLECHES) ©HE-Arc CR	69
FIG. 84 : COUCHES DE LA PAROI CELLULAIRE DES FIBRES. ©EPFL	70
FIG. 85 : COUCHES VUES DE DESSUS. FLECHE : LAMELLE MOYENNE. ©BLANCHETTE	70
FIG. 86 : PROPORTIONS DES CONSTITUANTS DES DIFFERENTES COUCHES. ©EPFL.....	70
FIG. 87 : SCHEMA D'UNE FIBRE DE FORME 1. LES PAROIS CELLULAIRES SONT TRES DEGRADEES ET PEU IMPREGNEES PAR LES PRODUITS DE CORROSION DU FER. ©HE-Arc CR	71
FIG. 88 : DIAGRAMME DES VITESSES DE DEGRADATION SUPPOSEES. DEGRADATION RAPIDE DU BOIS, SUPERIEURE A CELLE DU FER. ©HE-Arc CR	71
FIG. 89 : SCHEMA D'UNE FIBRE DE FORME 2. LE LUMEN ET LA PAROI CELLULAIRE SONT FORTEMENT IMPREGNES PAR LES PRODUITS DE CORROSION DU FER. ©HE-Arc CR.....	72
FIG. 90 : DIAGRAMME DES VITESSES DE DEGRADATION DU BOIS ET DU FER SUPPOSEES. DEGRADATION DU FER RAPIDE ET SUPERIEURE A CELLE DU BOIS. ©HE-Arc CR	72
FIG. 91 : SCHEMA DE LA FORME 3. LES PAROIS CELLULAIRES SONT EN PARTIE PRESERVEES ET NON-IMPREGNEES PAR LES PRODUITS DE CORROSION DU FER. ©HE-Arc CR.....	73
FIG. 92 : DIAGRAMME DES VITESSES DE DEGRADATION DU BOIS ET DU FER SUPPOSEES. DEGRADATIONS LENTES DES DEUX MATERIAUX. ©HE-Arc CR	73
FIG. 93 : REPRESENTATION CHRONOLOGIQUE DES DIFFERENTES FORMES IDENTIFIEES ©HE-Arc CR	73
FIG. 94 : DIAGRAMME DE L'EVOLUTION DES VITESSES DE DEGRADATION DU BOIS ET DU FER SUPPOSEES, OBTENU PAR SUPERPOSITION DES DIAGRAMMES DES FORMES 2 (A GAUCHE) ET 1 (A DROITE) A CELUI DE LA FORME 3. ©HE-Arc CR.....	73
FIG. 95 : RESTES DE BOIS DU CLOU 11A, PHOTOGRAPHIE MACRO ET MO DIGITAL, 100x ©HE-Arc CR	74
FIG. 96 : RESTES DE BOIS DU CLOU 11A, MO DIGITAL, 10x, 100x, 200x. ON DISTINGUE LES PONCTUATIONS DE NOMBREUSES CELLULES LONGITUDINALES (FLECHE). ©HE-Arc CR	74
FIG. 97 : RESTES DE BOIS DU CLOU 11A, STÉRÉOMICROSCOPE, 6.7x ET 20x. VUE DES EXTRÉMITÉS DES RESTES DE BOIS, SECTION RADIALE (À GAUCHE) ET SECTION TRANSVERSALE (À DROITE) ©HE-Arc CR	75
FIG. 98 : RESTES DE BOIS DU CLOU 11A, STÉRÉOMICROSCOPE, 45x. DÉTAIL DES FIBRES EN SECTION TRANSVERSALE. VIDE ENTRE LES CELLULES (FLÈCHE) ©HE-Arc CR	75
FIG. 99 : SPECTRE IRTF- μ RTA D'UNE PARTICULE PRELEVEE SUR LE CLOU 11A, EN COMPARAISON AVEC UN SPECTRE DE REFERENCE DE LA GOETHITE ©HE-Arc	76
FIG. 100 : ECHANTILLON 01, MO DIGITAL, 16x, DETAIL : 30x. INTERFACE METAL-RESTES DE BOIS. ©HE-Arc CR.....	76
FIG. 101 : ECHANTILLONS 02 ET 03, MO DIGITAL, 16x. LA FORME DE L'ECHANTILLON 02 (A GAUCHE) EST PRESERVEE DANS LES PRODUITS DE CORROSION. POUR L'ECHANTILLON 03 (A DROITE), SEULE UNE FORME FANTOME DU CLOU SUBSISTE. ©HE-Arc CR	77
FIG. 102 : ECHANTILLON 01, MO DIGITAL, 16x, DETAIL : IMAGE MEB BSc : 80x. LA FORME RECTANGULAIRE DU CLOU (CARACTERISTIQUE D'UN CLOU FORGE) APPARAÎT ICI EN BLANC (ZONE PLUS DENSE) ©HKB.....	77
FIG. 103 : ECHANTILLON 01, IMAGE MEB BSc : 80x. NOUS OBSERVONS ICI LA PRESENCE D'UNE COUCHE PLUS DENSE PRES DE L'INTERFACE CLOU/RESTES ORGANIQUES (FLECHE). PEU DE FIBRES SONT PRESERVEES DIRECTEMENT A L'INTERFACE. ©HKB....	78
FIG. 104 : ECHANTILLON 01, DETAIL : MO REFLECHI (CHAMP CLAIR) 50x, MO DIGITAL, 16x ©HKB	78
FIG. 105 : ECHANTILLON 01 (MEME ENDROIT), MO REFLECHI (CHAMP SOMBRE) 100x ©HKB.....	79
FIG. 106 : ECHANTILLON 02, MO DIGITAL, 16x. DETAIL : MO REFLECHI (CHAMP CLAIR) 120x ©HKB	80
FIG. 107 : CARTOGRAPHIE IRTF- μ RTA, ECHANTILLON 01. ©HE-Arc.....	80
FIG. 108 : TEST AU 1-NAPHTOL SUR UNE PARTICULE PRELEVEE SUR UN CLOU DE STUDEN « PETINESCA » : AUCUNE TRACE DE COLORATION ROUGE = PAS DE CELLULOSE ©HE-Arc CR	81
FIG. 109 : SCHEMA D'UNE FIBRE DE STUDEN « PETINESCA ». LES PAROIS CELLULAIRES SONT IMPREGNEES PAR LES PRODUITS DE CORROSION DU FER, TANDIS QUE LUMEN EST VIDE. ©HE-Arc CR	81

FIG. 110 : DIAGRAMME DES VITESSES DE DEGRADATION DU BOIS ET DU FER SUPPOSEES. LA DEGRADATION DES DEUX MATERIAUX EST RAPIDE ET SIMULTANEE ©HE-ARC CR.....	81
FIG. 111 : CLOU 11B, PHOTOGRAPHIE MACRO ET STEREOMICROSCOPE, 20X (HAUT), 40X (BAS). ©HE-ARC CR.....	82
FIG. 112 : SECTION IDENTIFIEE ET TYPES DE DEFORMATIONS SELON LES ZONES DU TRONC (FLECHES). ©FURNITURELINK.CA.....	82
FIG. 113 : RESTES DE BOIS DU CLOU 11B, MO DIGITAL, 100X, DETAIL : 200X. FIBRES AVEC PONCTUATIONS ©HE-ARC CR.....	83
FIG. 114 : SPECTRE IRTF- μ RTA D'UNE PARTICULE PRELEVEE SUR LE CLOU 11B, EN COMPARAISON AVEC UN SPECTRE DE REFERENCE DE LA LIGNINE ET D'UN SILICATE (ILLITE) ©HE-ARC	83
FIG. 115 : TEST AU 1-NAPHTOL SUR UNE PARTICULE PRELEVEE SUR LE CLOU 11B DE LANGNAU I. E. « HINTERDORFSTRASSE » : COLORATION ROUGEATRE = PRESENCE DE CELLULOSE. COLORATION TRES NOIRE DE L'ECHANTILLON : LIGNINE ? ©HE-ARC CR.....	84
FIG. 116 : CLOU 21B, PHOTOGRAPHIE MACRO. AMAS TRÈS DURS DE SÉDIMENTS (FLÈCHE) ©HE-ARC CR.....	84
FIG. 117 : SCHÉMA D'UNE FIBRE DE LANGNAU I. E. « HINTERDORFSTRASSE ». LA PAROI CELLULAIRE EST NON-MINERALISEE ET PLUS OU MOINS DEGRADEE. ©HE-ARC CR.....	85
FIG. 118 : DIAGRAMME DES VITESSES DE DEGRADATION DU BOIS ET DU FER SUPPOSEES. DEGRADATION LENTE DES DEUX MATERIAUX (VITESSE DE DEGRADATION DU BOIS SUPERIEURE). ©HE-ARC CR	85
FIG. 119 : ECHANTILLON 01 AVANT ET APRES L'ESSAI DE CARTOGRAPHIE, MO DIGITAL, 16X ©HKB	87
FIG. 120 : ECHANTILLONS 113, 211 ET 214. OBSERVATIONS DANS LE BAIN SUITE A LA PREMIERE IMMERSION ©HE-ARC CR.....	88
FIG. 121 : ECHANTILLONS 122 EN IMMERSION DANS LE BAIN, APRES 2 SEMAINES, 1 MOIS PUIS 2 MOIS ©HE-ARC CR	89
FIG. 122 : ECHANTILLON 225, MO DIGITAL, 30X, AVANT ET APRES BAIN ©HE-ARC CR	90
FIG. 123 : ECHANTILLON 124, MO DIGITAL, 30X, AVANT ET APRES BAIN. LES DEFORMATIONS SONT VISIBLES DANS LES BORDS SUPERIEURS DE L'ECHANTILLON ©HE-ARC CR	91
FIG. 124 : ECHANTILLON 213, MO DIGITAL, 30X, DETAIL : 100X, AVANT (EN HAUT) ET APRES BAIN (EN BAS). ON NOTE UN LEGER ECLAIRCISSEMENT DES PARTIES BRUNES. ©HE-ARC CR	91
FIG. 125 : ECHANTILLON 213, DETAIL (MEME ENDROIT), IMAGES MEB BSC (EN HAUT) ET BST (EN BAS), AVANT (A GAUCHE) ET APRES BAIN (A DROITE), 120X. ON NOTE PEU DE CHANGEMENTS, SAUF UN LEGER ECLAIRCISSEMENT (FLECHE) ©HKB	92
FIG. 126 : ECHANTILLON 224, MO DIGITAL, 100X AVANT ET APRES BAIN. LES FIBRES SONT MIEUX VISIBLES. ©HE-ARC CR	92
FIG. 127 : ECHANTILLON 224 (MEME ENDROIT), IMAGE MEB BSC, 120X, AVANT (EN HAUT) ET APRES BAIN (EN BAS). LES FIBRES SONT COMME « NETTOYEES » APRES BAIN. LES PARTIES NOIRES ONT DISPARU. ©HKB	93
FIG. 128 : DETAIL DES FEUILLETS, ECHANTILLON 113, IMAGES MEB BS (EN HAUT) ET BST (EN BAS), 1000X, AVANT (A GAUCHE) ET APRES BAIN (A DROITE). LA DISPARITION DES FEUILLETS SITUES EN SURFACE DES FIBRES EST TRES CLAIRE. ©HKB.....	94
FIG. 129 : ECHANTILLON 113, MO DIGITAL, 120X. PONCTUATIONS ET RAYONS LIGNEUX AVANT ET APRES BAIN. ©HKB	94
FIG. 130 : ECHANTILLON 113, MO DIGITAL, 30X, AVANT ET APRES BAIN. COURBURE TRES MARQUEE (FLECHE). ©HE-ARC CR.....	95
FIG. 131 : ECHANTILLON 213, MO DIGITAL, 30X, DETAIL : 100X, AVANT (EN HAUT) ET APRES BAIN (EN BAS). LA RETRACTATION ET LA DEFORMATION SONT TRES VISIBLES SUR CET ECHANTILLON ©HE-ARC CR.....	95
FIG. 132 : ECHANTILLON 113, MO DIGITAL, 30X, AVANT ET APRES BAIN. DISSOLUTION DES FIBRES DE FORME 3. ©HE-ARC CR	96
FIG. 133 : SPECTRE RAMAN D'UNE FIBRE DE FORME 1 AVANT ET APRES BAIN (N°1, 2 MOIS). LA COMPOSITION EST SIMILAIRE, IL S'AGIT TOUJOURS DE GOETHITE. ON REMARQUE QUE LES PICS SONT PLUS INTENSES APRES BAIN MAIS AUSSI QUE LE SPECTRE EST PLUS PERTURBE. ©HKB.....	97
FIG. 134 : SPECTRE RAMAN D'UNE FIBRE DE FORME 2 AVANT ET APRES BAIN (N°1, 1 MOIS). LES SPECTRES SONT QUASIMENT SIMILAIRES ET INDIQUENT TOUJOURS LA GOETHITE. ©HKB.....	97
FIG. 135 : SPECTRE RAMAN D'UNE FIBRE DE FORME 3 AVANT ET APRES BAIN (N°1, 1 MOIS). LES PICS SONT PLUS INTENSES CEUX-CI PEUVENT EGALEMENT ETRE ASSOCIES A LA GOETHITE (MEME COMPOSITION AVANT ET APRES BAIN). IL SEMBLE QUE CE QUI PERTURBAIT L'ANALYSE AVANT LE BAIN NE SOIT PLUS OU PEU PRESENT. ©HKB.....	98
FIG. 136 : SPECTRE IRTF- μ RTA D'UNE PARTICULE PRELEVEE SUR L'ECHANTILLON 114 APRES BAIN (N°1, 1 MOIS) EN COMPARAISON AVEC LE SPECTRE DE REFERENCE AVANT BAIN. LES DIFFERENCES CONCERNENT PRINCIPALEMENT LA PARTIE DES CONSTITUANTS ORGANIQUES. LES PICS DE LA GOETHITE RESTENT INCHANGES. ©HE-ARC.....	98
FIG. 137 : SPECTRE IRTF- μ RTA D'UNE PARTICULE PRELEVEE SUR L'ECHANTILLON 114 APRES BAIN (N°1, 1 MOIS) EN COMPARAISON AVEC UN SPECTRE DE REFERENCE DE LA GOETHITE. LES RESULTATS SONT SIMILAIRES. ©HE-ARC.....	99
FIG. 138 : SPECTRE IRTF- μ RTA D'UNE PARTICULE PRELEVEE SUR UN ECHANTILLON DE BOIS (ABIES ALBA) NEUF APRES BAIN (N°1, 1 MOIS) EN COMPARAISON AVEC LE SPECTRE DU MEME BOIS AVANT BAIN ©HE-ARC	99
FIG. 139 : SPECTRE IRTF- μ RTA D'UNE PARTICULE PRELEVEE SUR L'ECHANTILLON 224 APRES BAIN (N°2, 2 MOIS) EN COMPARAISON AVEC LES SPECTRES DE REFERENCE DE LA CELLULOSE ET DE LA GOETHITE ©HE-ARC	100
FIG. 140 : TEST AU 1-NAPHTOL SUR UN ECHANTILLON D'ABIES ALBA NEUF AVANT ET APRES BAIN : COLORATION MOINS INTENSE SUR L'ECHANTILLON QUI A ETE IMMERGE DANS LE BAIN ALCALIN (N°1, 1 MOIS) ©HE-ARC CR	100
FIG. 141 : TEST AU 1-NAPHTOL SUR UN ECHANTILLON DE LANGENTHAL « WUHRPLATZ » AVANT ET APRES BAIN (N°1, 1 MOIS) : ABSENCE DE COLORATION SUR L'ECHANTILLON APRES BAIN = PAS DE CELLULOSE ©HE-ARC CR	101

FIG. 142 : SCHEMA D'UNE FIBRE DE FORME 1 AVANT ET APRES BAIN ©HE-Arc CR.....	102
FIG. 143 : SCHEMA D'UNE FIBRE DE FORME 2 AVANT ET APRES BAIN ©HE-Arc CR.....	102
FIG. 144 : SCHEMA D'UNE FIBRE DE FORME 3 AVANT ET APRES BAIN ©HE-Arc CR.....	102
FIG. 145 : CLOU 11A AVEC RESTES DE BOIS AVANT ET APRES BAIN, PHOTOGRAPHIE MACRO. AUCUNE DEFORMATION N'A ETE OBSERVEE. ON OBSERVE NEANMOINS UN LEGER CHANGEMENT DE COULEUR. ©HE-Arc CR.....	103
FIG. 146 : CLOU 21A AVEC RESTES DE BOIS AVANT ET APRES BAIN, PHOTOGRAPHIE MACRO. LES OBSERVATIONS EFFECTUEES SUR LE CLOU 11 A SONT SIMILAIRES A CELUI-CI. ©HE-Arc CR.....	104
FIG. 147 : CLOU 21A AVEC RESTES DE BOIS, STEREOMICROSCOPE, 7.5X. DETAIL : 20X, AVANT ET APRES BAIN. LES FIBRES SEMBLANT PEU AFFECTEES PAR LE BAIN, LEUR FORME EST PRESERVEE. ©HE-Arc CR.....	104
FIG. 148 : CLOU 21A, STEREOMICROSCOPE, 10X, AVANT ET APRES BAIN. PERTE DE MATIERE DANS LES ZONES PEU COHESIVES. ©HE- Arc CR.....	105
FIG. 149 : CLOU 21A, STEREOMICROSCOPE, 20X, AVANT ET APRES BAIN. ON OBSERVE DES PETITES PERTES DE MATIERE LOCALISEES (FLECHES), NOTAMMENT A L'INTERFACE ENTRE LES RESTES DE BOIS ET LA PARTIE METALLIQUE ©HE-Arc CR.....	105
FIG. 150 : CLOU 11A, MO DIGITAL, 10X, APRES BAIN. DES FIBRES NOIRES APPARAISSENT. ©HE-Arc CR.....	105
FIG. 151 : CLOU 11A, MO DIGITAL, 100X, 200X, APRES BAIN. LES PONCTUATIONS AREOLEES SONT TOUJOURS RECONNAISSABLES. ©HE-Arc CR.....	106
FIG. 152 : SPECTRE IRTF-μRTA D'UNE PARTICULE PRELEVEE SUR LE CLOU 21A AVANT ET APRES BAIN (N°2, 1 MOIS). LES SPECTRES INDIQUENT UNE COMPOSITION SIMILAIRE (GOETHITE). LE PIC SITUÉ A 1382 CM ⁻¹ INDIQUE UN SILICATE ET N'EST PAS PRIS EN CONSIDERATION POUR L'INTERPRETATION. ©HE-Arc.....	106
FIG. 153 : TEST AU 1-NAPHTOL SUR UN ECHANTILLON DE STUDEN « PETINESCA » AVANT (A GAUCHE) ET APRES (A DROITE) BAIN (N°1, 1 MOIS) : ABSENCE DE COLORATION SUR LES DEUX ECHANTILLONS ©HE-Arc CR.....	107
FIG. 154 : SCHEMA D'UNE FIBRE AVANT ET APRES TRAITEMENT. PAS DE CHANGEMENT DANS LA FORME. ©HE-Arc CR.....	107
FIG. 155 : ASPECT DES CLOUS DANS LES SACHETS APRES BAIN (1 MOIS). DEPOTS DANS LE SACHET DU CLOU 21B. ©HE-Arc CR...	108
FIG. 156 : CLOU 11B AVANT ET APRES BAIN, PHOTOGRAPHIE MACRO. ©HE-Arc CR.....	108
FIG. 157 : CLOU 21B AVANT ET APRES BAIN, PHOTOGRAPHIE MACRO. ©HE-Arc CR.....	109
FIG. 158 : RESTES DE BOIS DU CLOU 11B, STEREOMICROSCOPE, 7.5X, AVANT ET APRES BAIN. FRACTURE (FLECHE) ENGENDREE PAR LA RETRACTATION IMPORTANTE DES FIBRES ©HE-Arc CR.....	109
FIG. 159 : CLOU 21B, STEREOMICROSCOPE, 7.5X, AVANT ET APRES BAIN. ON OBSERVE A LA FOIS UN NETTOYAGE DE LA SURFACE ET UNE RETRACTATION DES FIBRES. ©HE-Arc CR.....	109
FIG. 160 : CLOU 11B, STEREOMICROSCOPE, 40X, AVANT (HAUT) ET APRES (BAS) BAIN ©HE-Arc CR.....	110
FIG. 161 : TEST AU 1-NAPHTOL SUR UN ECHANTILLON DU CLOU 11B DE LANGNAU I. E. « HINTERDORFSTRASSE » AVANT ET APRES BAIN (N°1, 1 MOIS) : ABSENCE DE COLORATION SUR L'ECHANTILLON IMMERGE = PAS DE CELLULOSE ©HE-Arc CR.....	111
FIG. 162 : SCHEMA D'UNE FIBRE AVANT ET APRES TRAITEMENT ©HE-Arc CR.....	111
FIG. 163 : SPECTRE IRTF-μRTA D'UNE PARTICULE PRELEVEE SUR L'ECHANTILLON 114, RESTE 1 MOIS DANS LE BAIN N°1 EN COMPARAISON AVEC CELUI D'UNE PARTICULE PRELEVEE SUR L'ECHANTILLON 125, RESTE 2 MOIS DANS LE MEME BAIN ©HE-Arc	112
FIG. 164 : PHOTOGRAPHIE DE L'OBJET DE LANGENTHAL « WUHRPLATZ » AVANT PRELEVEMENT DES ECHANTILLONS ©ADB.....	142
FIG. 165 : DETAIL DES RESTES DE BOIS AVANT PRELEVEMENT DES ECHANTILLONS (ELEMENT B) ©ADB.....	142
FIG. 166 : RADIOGRAPHIE X DE L'ELEMENT A (A GAUCHE) ET B (A DROITE) AVANT PRELEVEMENT DES ECHANTILLONS ©ADB.....	142
FIG. 167 : PHOTOGRAPHIE DES CLOUS DE STUDEN « PETINESCA » ET RADIOGRAPHIES X ©ADB.....	143
FIG. 168 : RADIOGRAPHIES X DES CLOUS DE STUDEN « PETINESCA » ©ADB.....	143
FIG. 169 : PHOTOGRAPHIES/RADIOGRAPHIES X DES CLOUS (11B ET 21B) DE LANGNAU I. E. « HINTERDORFSTRASSE » ©ADB.....	143
FIG. 170 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE D'UN BOIS RESINEUX (EPICEA) ET DES TROIS SECTIONS POSSIBLES ©LIGNUM.....	144
FIG. 171 : COUPE DU BOIS DISPONIBLE POUR L'IDENTIFICATION.....	145
FIG. 172 : DIFFERENCIATION : A) CONIFERES (SANS VAISSEAUX/PORES) ET FEUILLUS (B) A ZONES POREUSES ET C) A PORES DIFFUS ©SCHOCH.....	146
FIG. 173 : CLES D'IDENTIFICATION D'UN CONIFERE ©SCHWEINGRUBER.....	147
FIG. 174 : RAYON LIGNEUX D'ABIES ALBA MINERALISE EN SECTION RADIALE ©SCHOCH.....	148
FIG. 175 : SECTION RADIALE D'ABIES ALBA NEUF EN SECTION RADIALE ©SCHOCH.....	148
FIG. 176 : SCHEMA DE LA MISE EN PLACE DES BAINS DE SULFITE ALCALIN ©HE-Arc CR.....	149
FIG. 177 : VUE DE L'INSTALLATION DES BAINS N°1 ET N°2 DANS LA SALLE DE DECHLORURATION ©HE-Arc CR.....	149
FIG. 178 : SCHEMA DU SYSTEME DE DESOXYGENATION A L'AZOTE EN CONTINU (BULLAGE) ©ENGGIST.....	150
FIG. 179 : VUE DU PREMIER SYSTEME DE DESOXYGENATION A L'AZOTE TESTE ©HE-Arc CR.....	150
FIG. 180 : SCHEMA DU SYSTEME DE DESOXYGENATION DANS UN TEMPS LIMITE ©KAUFHOLD.....	151

FIG. 181 : VUE DU DEUXIEME SYSTEME DE DESOXYGENATION A L'AZOTE TESTE. DETAILS DU RECIPIENT EN COURS DE DESOXYGENATION PUIS MISE EN PLACE FINALE EN BAIN-MARIE DANS UN SACHET HERMETIQUE ©HE-ARC CR	152
FIG. 182 : LOCALISATION DES POINTS D'ANALYSE SDE, IMAGE MEB, BSc, 123x ©HKB	156
FIG. 183 : POINT D'ANALYSE N°1, ZONE DE FORME 3 AVANT BAIN ©HKB	156
FIG. 184 : POINT D'ANALYSE N°2, ZONE DE FORME 3 AVANT BAIN ©HKB	157
FIG. 185 : POINT D'ANALYSE N°3, ZONE DE FORME 1 AVANT BAIN ©HKB	157
FIG. 186 : POINT D'ANALYSE N°4, ZONE DE FORME 2 AVANT BAIN ©HKB	158
FIG. 187 : POINT D'ANALYSE N°5, ZONE DE FORME 2 AVANT BAIN ©HKB	158
FIG. 188 : LOCALISATION DES POINTS D'ANALYSE SDE, IMAGE MEB, BSc, 4557x ©HKB	159
FIG. 189 : POINT D'ANALYSE N°1, INTERIEUR D'UNE FIBRE DE FORME 2 AVANT BAIN ©HKB	159
FIG. 190 : POINT D'ANALYSE N°2, INTERIEUR D'UNE FIBRE DE FORME 2 AVANT BAIN ©HKB	160
FIG. 191 : POINT D'ANALYSE N°3, SURFACE D'UNE FIBRE DE FORME 2 AVANT BAIN ©HKB	160
FIG. 192 : POINT D'ANALYSE N°4, INTERIEUR D'UNE FIBRE DE FORME 2 AVANT BAIN ©HKB	161
FIG. 193 : POINT D'ANALYSE N°5, SURFACE D'UNE FIBRE DE FORME 2 AVANT BAIN ©HKB	161
FIG. 194 : LOCALISATION DES POINTS D'ANALYSE SDE, IMAGE MEB, BSc, 132x ©HKB	162
FIG. 195 : POINT D'ANALYSE N°1, ZONE DE FORME 2 APRES BAIN ©HKB	162
FIG. 196 : POINT D'ANALYSE N°2, ZONE DE FORME 2 APRES BAIN ©HKB	163
FIG. 197 : POINT D'ANALYSE N°3, ZONE DE FORME 1 APRES BAIN ©HKB	163
FIG. 198 : POINT D'ANALYSE N°4, ZONE DE FORME 3 APRES BAIN ©HKB	164
FIG. 199 : POINT D'ANALYSE N°5, ZONE DE FORME 3 APRES BAIN ©HKB	164
FIG. 200 : LOCALISATION DES POINTS D'ANALYSE SDE, IMAGE MEB, BSc, 120x ©HKB	165
FIG. 201 : POINT D'ANALYSE N°1, ZONE DE FORME 3 APRES BAIN ©HKB	165
FIG. 202 : POINT D'ANALYSE N°2, ZONE DE FORME 2 APRES BAIN ©HKB	166
FIG. 203 : POINT D'ANALYSE N°3, ZONE DE FORME 1 APRES BAIN ©HKB	166
FIG. 204 : ZONE CARTOGRAPHIEE (FRAGMENT DE STUDEN « PETINESCA »), IMAGE MEB, BSc, 500x ©HKB	167
FIG. 205 : ESSAI DE MAPPING MEB-SDE SUR FRAGMENT DE STUDEN « PETINESCA » ©HKB	168
FIG. 206 : ZONE CARTOGRAPHIEE (FRAGMENT DE STUDEN « PETINESCA »), IMAGE MEB, BSc, 500x ©HKB	168
FIG. 207 : SPECTRES RAMAN DES ECHANTILLONS DE LANGENTHAL « WUHRPLATZ » APRES BAIN (1 MOIS) A 514 NM ©HKB	169
FIG. 208 : SPECTRES RAMAN DES ECHANTILLONS DE LANGENTHAL « WUHRPLATZ » APRES BAIN (2 MOIS) A 514 NM ©HKB	170
FIG. 209 : SPECTRES RAMAN DES ECHANTILLONS DE LANGENTHAL « WUHRPLATZ » APRES BAIN (2 MOIS) A 633 NM ©HKB	171
FIG. 210 : SPECTRE IRTF- μ RTA D'UNE PARTICULE PRELEVEE SUR L'ECHANTILLON 125 APRES BAIN (N°1, 2 MOIS) EN COMPARAISON AVEC LE SPECTRE DE REFERENCE AVANT BAIN. LES DIFFERENCES CONCERNENT PRINCIPALEMENT LA PARTIE DES CONSTITUANTS ORGANIQUE (ENCADRE). LES PICS DE LA GOETHITE RESTENT INCHANGES. ©HE-ARC	172
FIG. 211 : SPECTRE IRTF- μ RTA D'UNE PARTICULE PRELEVEE SUR L'ECHANTILLON 213 APRES BAIN (N°2, 1 MOIS) EN COMPARAISON AVEC LE SPECTRE DE REFERENCE AVANT BAIN. LES DIFFERENCES CONCERNENT PRINCIPALEMENT LA PARTIE DES CONSTITUANTS ORGANIQUE (ENCADRE). LES PICS DE LA GOETHITE RESTENT INCHANGES. ©HE-ARC	172
FIG. 212 : SPECTRE IRTF- μ RTA D'UNE PARTICULE PRELEVEE SUR UN ECHANTILLON DE BOIS (ABIES ALBA) NEUF APRES BAIN (N°2, 1 MOIS) EN COMPARAISON AVEC LE SPECTRE DU MEME BOIS AVANT BAIN. LEGERES MODIFICATIONS DU SPECTRE (ENCADRE). ©HE- ARC	173
FIG. 213 : SPECTRE IRTF- μ RTA D'UNE PARTICULE PRELEVEE SUR LE CLOU 11A AVANT ET APRES BAIN (N°1, 1 MOIS). LES SPECTRES SEMBLENT INDiquer UNE COMPOSITION SIMILAIRE (GOETHITE), TOUTEFOIS LE SPECTRE APRES BAIN N'A PAS PU ETRE ENTIEREMENT INTERPRETE. ©HE-ARC	173
FIG. 214 : SPECTRE IRTF- μ RTA D'UNE PARTICULE PRELEVEE SUR LE CLOU 11B AVANT ET APRES BAIN (N°1, 1 MOIS). LE SPECTRE APRES BAIN INDique LA PRESENCE DE GOETHITE, QUI N'AVAIT PAS ETE DETECTE DANS LE SPECTRE AVANT BAIN (ENCADRE), ET DE SILICATE, EGALEMENT PRESENT AVANT BAIN. ©HE-ARC	173
FIG. 215 : SPECTRE IRTF- μ RTA D'UNE PARTICULE PRELEVEE SUR LE CLOU 21B AVANT ET APRES BAIN (N°2, 1 MOIS). SITUATION SIMILAIRE A LA FIG.214. ©HE-ARC.....	173

Liste des tableaux

TABLEAU 1 : PARAMETRES VARIABLES DU BAIN DE DECHLORURATION AU SULFITE ALCALIN ©HE-Arc CR.....	30
TABLEAU 2 : FICHES D'IDENTIFICATION DES OBJETS UTILISES POUR L'ETUDE ©HE-Arc CR	39
TABLEAU 3 : PARAMETRES DES SOLUTIONS ©HE-Arc CR	45
TABLEAU 4 : RESUME DES CARACTERES PRINCIPAUX DES FORMES RENCONTREES ©HE-Arc CR	50
TABLEAU 5 : PROPORTION DES ELEMENTS DETECTES PAR MEB-SDE SUR LES ECHANTILLONS ©HE-Arc CR	61
TABLEAU 6 : PROPORTION D'ECHANTILLONS ALTERES ©HE-Arc CR	89
TABLEAU 7 : ALTERATIONS RELEVees SELON LES FORMES DE MINERALISATION ©HE-Arc CR.....	90
TABLEAU 8 : PROPORTION DES ELEMENTS DETECTES PAR MEB-SDE SUR LES ECHANTILLONS APRES BAIN ©HE-Arc CR	96
TABLEAU 9 : ALTERATIONS RELEVees SELON LES FORMES DE MINERALISATION ©HE-Arc CR.....	103
TABLEAU 10 : LISTE DES FOURNISSEURS DES PRINCIPAUX MATERIAUX UTILISES ©HE-Arc CR.....	141
TABLEAU 11 : PARAMETRES DES APPAREILS UTILISES ©HE-Arc CR	153
TABLEAU 12 : PROCEDURE POUR LE TEST AU 1-NAPHTOL ©ODEGAARD, ET AL.	154
TABLEAU 13 : PROCEDURE POUR LA COLORATION D'HERZBERG ©ANHEUSER ET ROUMELIOTOU	155

Liste des abréviations et sigles

α-FeOOH	Goethite
ADB	Archäologischer Dienst Bern/Service archéologique du canton de Berne
β-FeOOH	Akaganéite
BSc /BSt	Electrons rétrodiffusés, mode « composition » / « topographie »
Cl⁻	Ion chlorure
Fe²⁺	Ion ferreux
FeCl₂	Chlorure de fer (II)
FeCO₃	Sidérite
γ-FeOOH	Lépidocrocite
H⁺	Ion hydrogène
HCl	Acide chlorhydrique
HE-Arc CR	Haute Ecole Arc de conservation-restauration
HKB	Hochschule der Künste Bern/Haute Ecole des Arts de Berne
HR	Humidité relative
IRTF	Infrarouge à transformée de Fourier
kV	Kilovolt
μm	Micromètre (ou micron)
MEB	Microscope électronique à balayage
M.A.N	Musée d'archéologie national, domaine de Saint-Germain-en-Laye
MO	Microscope optique
μRTA	Micro-réflexion totale atténuée
NaOH	Hydroxyde de sodium (soude)
Na₂SO₃	Sulfite de sodium (sulfite alcalin)
nm	Nanomètre (10 ⁻⁹ m)
OH⁻	Hydroxyde
PE	Polyéthylène
PEG	Polyéthylène glycol
PP	Polypropylène
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
PU	Polyuréthane
PVC	Polychlorure de vinyle
SAEF	Service archéologique de l'Etat de Fribourg
SDE	Spectroscopie en diffraction d'énergie
UBC	Ufficio dei Beni Culturali

Glossaire

Anode (anodique)	Electrode d'une cellule électrochimique où surviennent des demi-réactions d'oxydation provoquant la perte d'électrons.
Cathode (cathodique)	Electrode d'une cellule électrochimique où surviennent des demi-réactions de réduction provoquant le gain d'électrons.
Carbone 14	Technique de datation qui consiste à mesurer l'isotope radioactif carbone 14 qui se forme naturellement au sein des organismes contenant du carbone, afin de pouvoir dater sa mort en fonction de la proportion de carbone 12 dans lequel celui-ci s'est transformé (Huisman et Klaassen, 2009, p.19).
Cerne	Anneau de croissance concentrique produit en une année sur le tronc et les branches des arbres, visible en section transversale.
Corrosion active	Corrosion récente, engendrant une perte de matière en continu. Pour les objets archéologiques : corrosion post-fouille.
Degré de minéralisation	Proportion de composants organiques et inorganiques au sein des restes organiques minéralisés.
Dendrochronologie	Technique de datation d'un bois basée sur la reconnaissance de cycles climatiques selon les variations d'épaisseur des cernes de croissance.
Electrolyte	Conducteur ionique contenant des ions positifs et négatifs qui se déplacent dans un champ électrique.
Forme de minéralisation	Type de remplissage et/ou d'imprégnation des cellules d'un matériau organique fibreux.
Humidité relative	Proportion d'humidité présente dans l'air ambiant (exprimée en %).
Hygroscopique	Qui a tendance à absorber l'eau présente dans l'humidité de l'air.
Interface	Limite immatérielle commune à deux strates (Bertholon, 2002, p.12).
Limite de la surface d'origine (<i>limitos</i>)	Interface formant la limite entre les matériaux constitutifs de l'objet (ainsi que ses caractéristiques d'origine) et l'environnement qui l'entourait au moment de son abandon (Bertholon, 2007, p.35).
Lumen	Partie creuse d'une cellule de bois.
Minéralisation	Processus d'imprégnation ou de dépôt de produits de corrosion dans un matériau organique issus de l'objet métallique avec lequel ce matériau était en contact durant son enfouissement.
Oxydation	Perte d'électron.
Passivation	Etat d'un métal ou d'un alliage dans lequel la vitesse de corrosion est fortement ralentie.

Ponctuation	Trou de 3-12µm de diamètre contenant une fine membrane servant au passage de l'eau entre les cellules du bois ¹⁵⁸ .
Potentiel d'oxydation	Capacité d'un métal à retenir plus ou moins fortement ses électrons (c'est-à-dire à s'oxyder).
Pore	Paroi terminale perforée des vaisseaux dans un bois feuillu.
Pseudomorphe	Matière organique dont les constituant ont été remplacés par des matières inorganiques par un processus de minéralisation.
Rayon ligneux	Cellule allongée horizontalement coupant en travers les cellules conductrices verticales.
Réduction	Gain d'électron.
Spectre	Répartition de l'intensité d'une onde ou d'un faisceau de particules en fonction de la fréquence ou de l'énergie (Meyer-Roudet <i>et al.</i> , 1999, p.189).
Spectroscopie	Analyse des radiations électromagnétiques absorbées, émises ou réfléchies par les molécules ou les atomes des matériaux lorsqu'ils subissent des transitions entre les niveaux d'énergie.
Strate	Partie des matériaux constitutifs présentant une certaine homogénéité selon les caractères observés (Bertholon, 2002, p.3).
Trachéide	Cellule conductrice verticale permettant le transport de la sève d'un arbre.
Vaisseau	Cellule de conduction de la sève brute dans un bois feuillu.

¹⁵⁸ Huisman et Klaassen, 2009, p.17.

Fournisseurs

Produit	Composition	Fabriqueur	Fournisseur	Lien d'accès fiches
Bouteille d'azote	N ₂	Carbagaz AG Waldeggsstrasse 38 CH-3097 Liebefeld Tel : +41 31 978 78 88 Mail : bern.info@carbagaz.ch Web : www.carbagaz.ch	Carbagaz AG Waldeggsstrasse 38 CH-3097 Liebefeld Tel : +41 31 978 78 88 Mail : bern.info@carbagaz.ch Web : www.carbagaz.ch	Fiche de données de sécurité : http://www.pangas.ch/internet.lg.lg.ch/fr/images/pangas_sdb_azote-50_f557_115237.pdf
Hydroxyde de sodium	NaOH	Carl Roth GmbH & Co Schoemperlenstr. 3-5 D-76185 Karlsruhe Tel : +41 721 56 06 0 Web : www.carlroth.com	Carl Roth GmbH & Co Schoemperlenstr. 3-5 D-76185 Karlsruhe Tel : +41 721 56 06 0 Web : www.carlroth.com	Fiche toxicologique : http://www.inrs.fr/dms/inrs/FicheToxicologique/TI-FT-20/ft20.pdf
Paraloid® B44	Copolymère de méthylméthacrylate (MMA) Tg 60°C	Rohm and Haas France SAS Rue des Grands Navoir Prolongée - BP 48 F-02301 Chauny Cedex Tel : + 33 (0)3 23 38 34 56 Web : www.dow.com	Lascaux Colours & Restauro Zürichstrasse 42 CH-8306 Brüttisellen Tel : +41 44 807 41 41 Mail : info@lascaux.ch Web : http://www.lascaux.ch	Fiche technique : http://www.dow.com/assets/attachements/business/pcm/paraloid_b/paraloid_b44/tds/paraloid_b-44_100_pct.pdf
Récipient en plastique	Polypropylène	Rigaflex AG Dägermoos 5 CH-5015 Erlinsbach Tel : +41 62 287 33 90 Mail : info@rigaflex.ch Web : www.rigaflex.ch	Rigaflex AG Dägermoos 5 CH-5015 Erlinsbach Tel : +41 62 287 33 90 Mail : info@rigaflex.ch Web : www.rigaflex.ch	-
Résine d'enrobage Specifix-20 Kit	Résine époxy	Struers A/S Pederstrupvej 84 DK-2750 Ballerup Tel : +45 44 600 800 Mail : struers@struers.dk Web : www.struers.com	Struers GmbH Weissenbrunnenstrasse 41 Postfach 428 CH - 8903 Birmensdorf Tel : +41 44 777 63 07 Mail : switzerland@struers.de Web : www.struers.com	Fiche technique : http://www.vividtechnologies.net/pdf/struers/mounting/cold_mounting.pdf
Sulfite de sodium	Na ₂ SO ₃	Carl Roth GmbH & Co Schoemperlenstr. 3-5 D-76185 Karlsruhe Tel : +41 721 56 06 0 Web : www.carlroth.com	Carl Roth GmbH & Co Schoemperlenstr. 3-5 D-76185 Karlsruhe Tel : +41 721 56 06 0 Web : www.carlroth.com	Fiche toxicologique : http://www.inrs.fr/dms/inrs/FicheToxicologique/TI-FT-20/ft20.pdf

Tableau 10 : Liste des fournisseurs des principaux matériaux utilisés. ©HE-Arc CR

Annexes

I. Photographies et radiographies du matériel d'étude



Fig. 164 : Photographie de l'objet de Langenthal « Wuhrplatz » avant prélèvement des échantillons. ©ADB



Fig. 165 : Détail des restes de bois avant prélèvement des échantillons (élément b). ©ADB

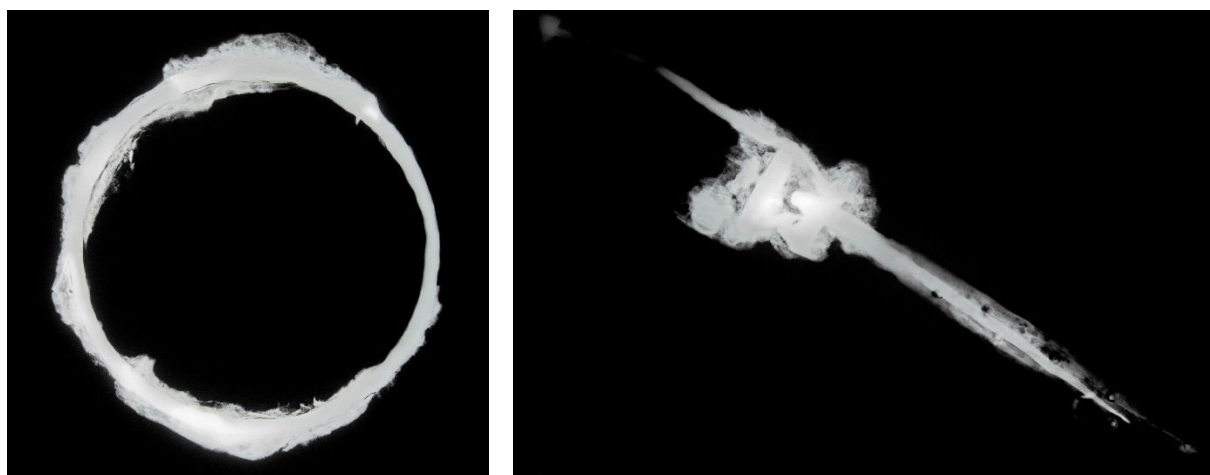


Fig. 166 : Radiographie X de l'élément a (à gauche) et b (à droite) avant prélèvement des échantillons. ©ADB



Fig. 167 : Photographie des clous de Studen « Petinesca » et radiographies X. ©ADB

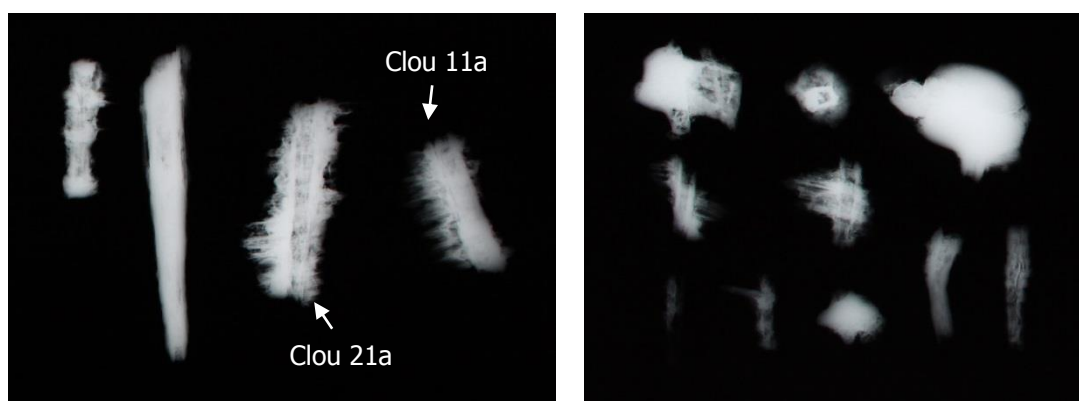


Fig. 168 : Radiographies X des clous de Studen « Petinesca ». ©ADB



Fig. 169 : Photographies/radiographies X des clous (11b et 21b) de Langnau i. E. « Hinterdorfstrasse ». ©ADB

II. Identification du bois

Nous savons que l'identification du bois minéralisé peut constituer un moyen d'apporter des informations archéologiques d'importance majeure. Elle constitue d'ailleurs souvent l'une des principales demandes des archéologues relative aux restes organiques. Nous avons donc essayé à cette occasion d'évaluer les possibilités d'identification que permet ce genre de matériau. L'identification a été réalisée en collaboration avec un expert du bois quaternaire, Mr. Werner H. Schoch, et grâce au suivi de l'un de ses cours portant notamment sur l'anatomie du bois et qui a eu lieu à la Zürcher Hochschule für Angewandte Wissenschaften, à Wädenswil le 1^{er} décembre 2014.

L'identification d'un bois récent non-altéré se base généralement sur l'observation de caractères macroscopiques et microscopiques à plusieurs endroits et sur différents plans de coupe du bois, à savoir la section radiale, tangentielle et transversale (Fig. 170), en combinant observations à l'œil nu et à l'aide d'un microscope en lumière transmise (nécessitant un échantillon sur lame mince). Ces observations se basent sur des atlas ou référentiels descriptifs illustrés fournissant des clés d'identification permettant de reconnaître telle ou telle essence de bois, selon la présence ou l'absence de certaines caractéristiques anatomiques¹⁵⁹. Il existe notamment une méthode disponible en ligne¹⁶⁰.

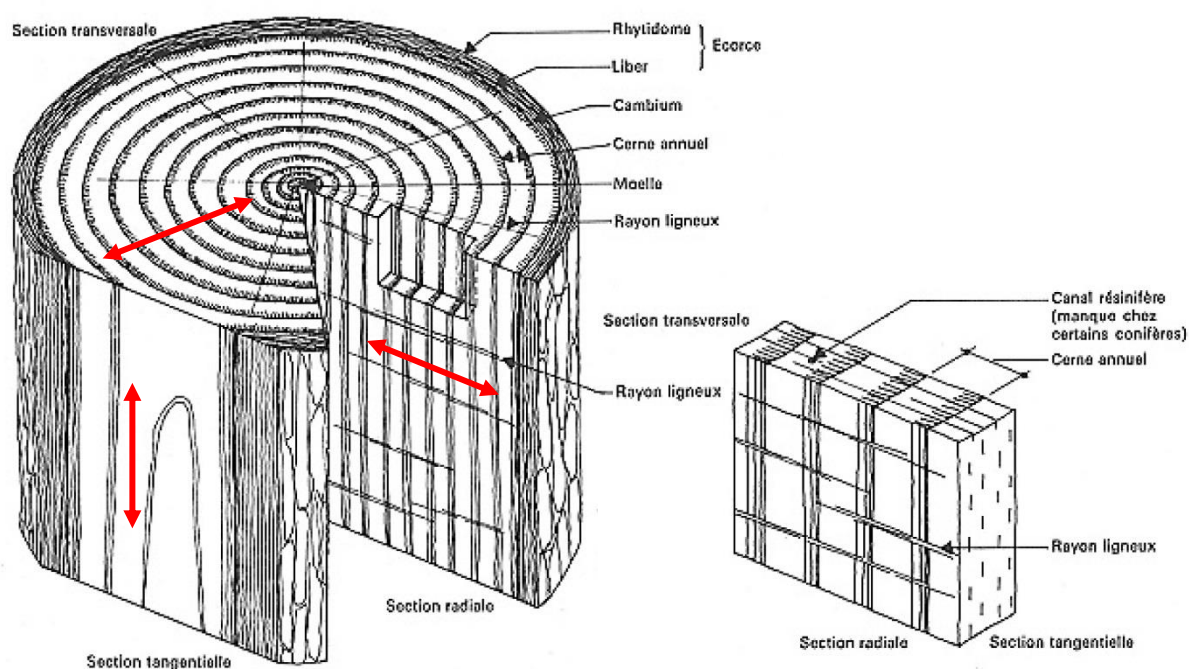


Fig. 170 : Représentation schématique d'un bois résineux (épicéa) et des trois sections possibles. ©Lignum

¹⁵⁹ Schweingruber, 1990, p.39.

¹⁶⁰ Schoch, 2004 [En ligne].

L'identification d'un bois archéologique minéralisé repose principalement sur la reconnaissance des caractéristiques microstructurelles préservées, celles-ci dépendant directement du processus de minéralisation du bois par les sels de fer. Lorsque la minéralisation est incomplète ou que les produits de corrosion sont trop cristallins, il peut ne plus rester assez de détails anatomiques permettant une identification précise. Il est néanmoins envisageable d'identifier un bois minéralisé dont il ne reste que l'empreinte négative, si les détails sont bien préservés, bien que la matière d'origine n'existe plus¹⁶¹.

L'observation d'un échantillon sur lame mince ne peut pas être mise en œuvre pour un bois dont la minéralisation est importante, contrairement à un bois gorgé d'eau¹⁶². En effet, le matériau est trop friable pour être découpé à l'aide d'un scalpel, la part de matière organique restante (qui lui conférerait sa souplesse) étant très faible : soit les détails disparaissent suite à la découpe, soit le matériau est complètement mis en poudre. L'observation de ces caractéristiques ne peut alors se faire que sur une surface fracturée naturellement¹⁶³.

Dans notre cas, seules les sections radiale et transversale (en partie) étaient disponibles (Fig. 171), ce qui limite la quantité de caractères reconnaissables. L'identification du bois minéralisé de Langenthal « Wuhrplatz » a pu être réalisée en observant les échantillons à l'œil nu, sous loupe binoculaire, sous microscope digital et sous MEB, à différents grossissements, allant de 5x à 200x.

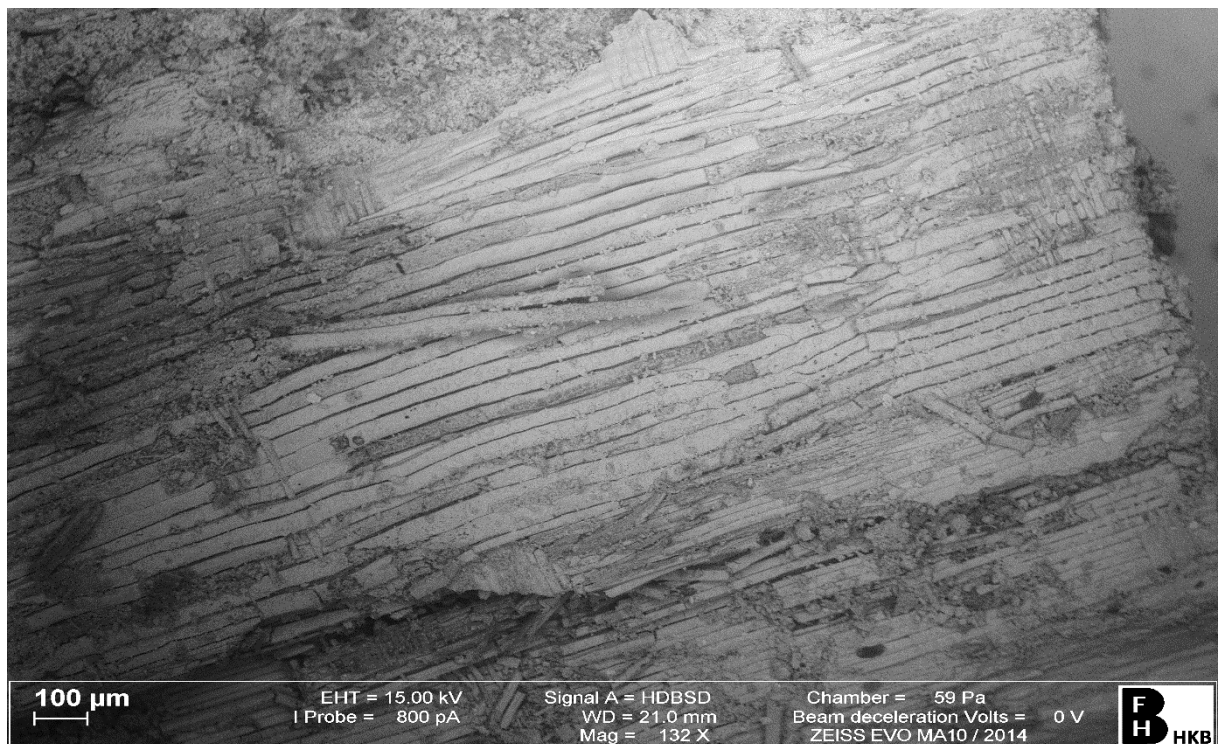


Fig. 171 : Coupe du bois disponible pour l'identification. ©HKB

¹⁶¹ Scott et Eggert, 2009, p.105

¹⁶² Cronyn, *et al.*, 1985, p.25.

¹⁶³ Watson, 1988, p.68.

La première étape a consisté tout d'abord en la distinction entre un bois de conifère ou un bois de feuillu (Fig. 172). Pour ce faire, il s'agit de déterminer si les cellules conductrices verticales (qui constituent la majeure partie des fibres du bois et qui suivent la direction du tronc) sont des trachéides ou des vaisseaux*. La différence entre les deux est que les vaisseaux forment des pores*, c'est-à-dire des perforations aux extrémités. Cette caractéristique étant généralement plus visible en coupe transversale (indisponible ici), elle est donc difficilement reconnaissable. C'est pourquoi il s'agit d'observer si les éléments typiques de conifères sont présents ou non¹⁶⁴. La structure des cellules de conifères est plus simple comparée à celle des feuillus. En effet, chez les conifères on peut distinguer uniquement le groupe d'essence, à savoir ceux avec ou sans canaux résinifères.

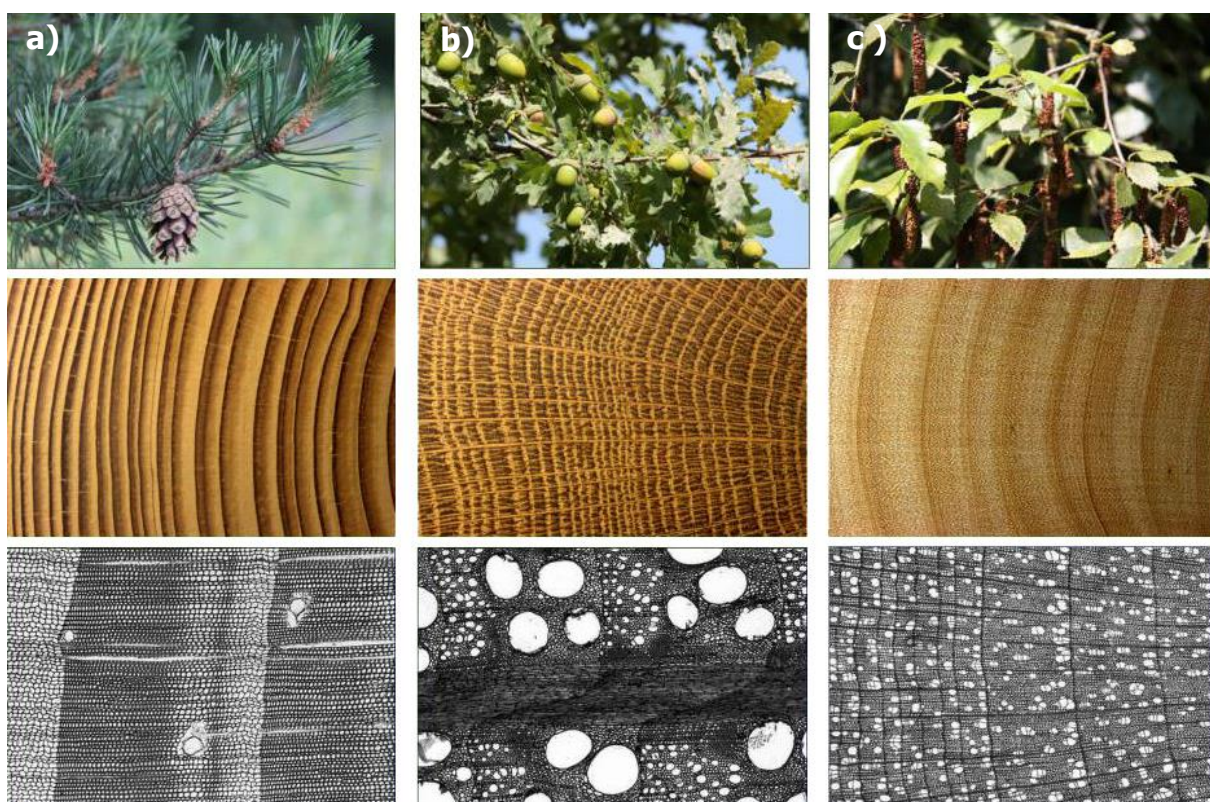


Fig. 172 : Différenciation : a) conifères (sans vaisseaux/pores) et feuillus (b) à zones poreuses et c) à pores diffus. ©Schoch

Mis à part ces derniers, les principaux éléments à observer sont les rayons ligneux, qui permettent de donner des indications plus précises pour une identification (Fig. 173, p.147), à savoir : la taille et l'aspect des ponctuations des rayons ligneux, la présence ou l'absence de trachéides de rayon ou d'épaississements spirals¹⁶⁵.

¹⁶⁴ Hoadley, 1990, p.14.

¹⁶⁵ Schweingruber, 1990, p.12.

Remarques au sujet de la clé d'identification

La clé est destinée à faciliter l'identification, mais pour que celle-ci soit exacte on ne peut pas se passer des illustrations. Il ressort des photos que la totalité des caractères considérés dans la clé sont variables. C'est la raison pour laquelle plusieurs espèces, telles que celles du genre *Prunus*, sont traitées

dans plusieurs groupes. Les espèces figurant en caractères gras appartiennent en majorité à ce groupe. Lors de l'identification, les caractères doivent être constatés, dans la mesure du possible, à plusieurs endroits de la coupe, et il faut veiller à ce que le caractère dont la forme se présente le plus fréquemment soit retenu pour la diagnose. Exemple: Dans certains rayons homogènes on peut également déceler

des cellules dressées; parmi de nombreux rayons 2 à 3 séries des rayons 4 ou même 5 séries peuvent être observés. Il est possible de trouver parfois une perforation scalariforme dans un bois à perforations uniques.

Il est important de savoir que dans les bois subfossiles non carbonisés les épaississements spiralés sont inexistant, car ils ont été désagregés.

BOIS DES CONIFERES sans vaisseaux (pores), uniquement des trachéides

Ponctuations des rayons ligneux	Canaux résinifères	Trachéides de rayon	Epaississements spiralés	Espèce	Caractères importants d'identification	Page
grandes (larges fenêtres)	présents	présentes	absents	<i>Pinus silvestris</i> / <i>Pinus mugo</i>	Trachéides de rayon à parois dentées	62
				<i>Pinus cembra</i>	Trachéides de rayon à parois lisses. Cernes en général étroits	58
				<i>Pinus strobus</i>	Comme <i>Pinus cembra</i> . Cernes en général larges	60
petites	présents	présentes	absents	<i>Picea abies</i>	Trachéides (axiales) avec ponctuations aéroliées en général unisériées. Duramen absent	56
			présents	<i>Larix decidua</i>	Trachéides (axiales) avec ponctuations aéroliées en général bisériées. Duramen présent	54
			présents	<i>Pseudotsuga taxifolia</i>	Epaississements spiralés fins. Cellules de rayon généralement rondes en section tangentielle	64
	absents	absentes	absents	<i>Abies alba</i>	Cellules de parenchyme sans contenu coloré. Duramen absent. En coupe radiale, les parois tangentielles des cellules de rayon ont l'aspect d'une crémaillère. Parfois, canaux résinifères traumatiques	50
			présents	<i>Juniperus communis</i>	Cellules de parenchyme avec contenu coloré. Duramen présent. En coupe radiale, les parois tangentielles des cellules de rayon sont lisses	52
			présents	<i>Taxus baccata</i>	Epaississements spiralés bien distincts	66

Fig. 173 : Clés d'identification d'un conifère. ©Schweingruber

Dans le cas d'un feuillu, l'identification s'avère plus compliquée, car il existe de nombreuses variantes dans la structure du bois et les différences entre les bois sont plus subtiles. Il s'agit tout d'abord d'observer la répartition des pores, à savoir si elle est régulière (pores diffus ou zones semi-poreuses) ou non (zone poreuse), caractéristique qui ne peut être distinguée qu'à la coupe transversale, donc peu appropriée pour le bois minéralisé. Puis les principaux éléments à observer sont les rayons ligneux (largeur et type), la présence ou l'absence de bandes de cellules de parenchyme (tissu composé de cellules plus ou moins isodiamétriques à ponctuations simples) dans le bois final, le type de perforations et la présence d'épaississements spiralés¹⁶⁶. Bien entendu, il est difficile pour un non-expert de reconnaître avec certitude tous ces éléments, c'est pourquoi le recours à un spécialiste a été nécessaire.

Par chance, la principale section disponible (radiale) de nos échantillons est celle qui permet de révéler le mieux la structure des rayons ligneux¹⁶⁷ et en particulier leurs ponctuations, et en particulier les champs de croisement (ponctuations aux intersections rayons-vaisseaux), éléments nécessaires à l'identification¹⁶⁸. Les photographies de ces caractères ont été réalisées par Mr. Werner H. Schoch à partir d'un échantillon prélevé dans une zone présentant des parties plus ou moins minéralisées, ce qui a permis l'identification de l'espèce. Une fois le bois de conifère identifié, le spécialiste a ensuite procédé par déduction. Nous observons sur la coupe radiale (Fig.174, p.148) que les ponctuations des rayons ligneux sont petites, ce qui permet d'écarter l'hypothèse du genre *Pinus sp.* Puis, l'absence de trachéides de rayon (section radiale), d'épaississements spiralés sur les trachéides (section radiale) et de canaux résinifères (section transversale et tangentielle) permet également d'éliminer les genres

¹⁶⁶ Schweingruber, 1990, p.39-43.

¹⁶⁷ Idem, p.28.

¹⁶⁸ Informations obtenues par courrier de Mr. Werner H. Schoch en date du 7.03.2015.

Taxus, *Larix* et *Picea*, le dernier restant étant *Abies alba*, ou sapin blanc. Nous pouvons ensuite comparer les observations avec des images issues de la base de données (Fig. 175) pour confirmer cette hypothèse¹⁶⁹.



Fig. 174 : Rayon ligneux d'*abies alba* minéralisé en section radiale.
©Schoch

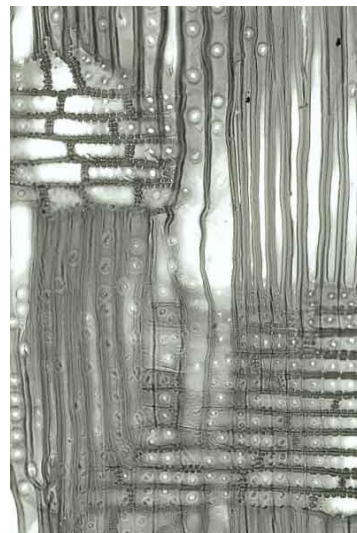


Fig. 175 : Section radiale d'*abies alba* neuf en section radiale.
©Schoch

Le succès d'une identification d'un bois minéralisé ne dépend pas uniquement du degré de minéralisation du bois, mais plus spécifiquement de la forme de minéralisation, de laquelle dépend le nombre de détails morphologiques conservés. Dans notre cas, peu de structures micromorphologiques reconnaissables étaient préservées. Néanmoins, celles-ci étaient en quantité suffisante sur l'ensemble de l'objet, car l'identification a pu être réalisée. Toutefois, les conifères comportent des critères bien définis, peu nombreux et facilement reconnaissables. Il se peut que dans le cas d'un feuillu la détermination ait été plus difficile, voire impossible. Il semble qu'une identification d'un taxon plutôt que d'une espèce soit le plus réalisable pour ce genre de matériau¹⁷⁰.

Le nombre de sections observables est aussi un paramètre à prendre en compte, sachant que certaines structures micromorphologiques caractéristiques d'un bois ne sont présentes que sur une seule section.

¹⁶⁹ Schoch, 2004 [En ligne].

¹⁷⁰ Keepax, 1989, p.19.

III. Mise en œuvre des bains

a) Bains de sulfite alcalin (désoxygénation chimique)

Les bains n°1 et n°2 ont été mis en place dans la salle de déchloruration du Service archéologique du canton de Berne. Ceux-ci sont constitués de deux récipients de 26x32 cm en polypropylène Rygaflex® superposés, dont le récipient inférieur est placé dans un bain-marie à 50°C au sein d'un bac en acier inoxydable (Fig. 176 et Fig. 177). Le bac supérieur, où reposent les fragments montés sur support, est troué dans le fond, ce qui permet de sortir tous les échantillons (pour observation, ou pour les changements de bain par exemple), en une fois et sans manipulation directe du support. Les trous ont été réalisés de sorte à ce que l'entrée de la solution dans le récipient provoque le moins de perturbations mécaniques. Pour éviter au maximum le contact avec l'oxygène et l'évaporation de la solution, les bains sont recouverts d'un film étirable en polyéthylène ainsi que du couvercle du récipient. Chaque bain contient 4 l de solution préparée avec de l'eau déminéralisée, assez pour que les échantillons soient totalement immergés.

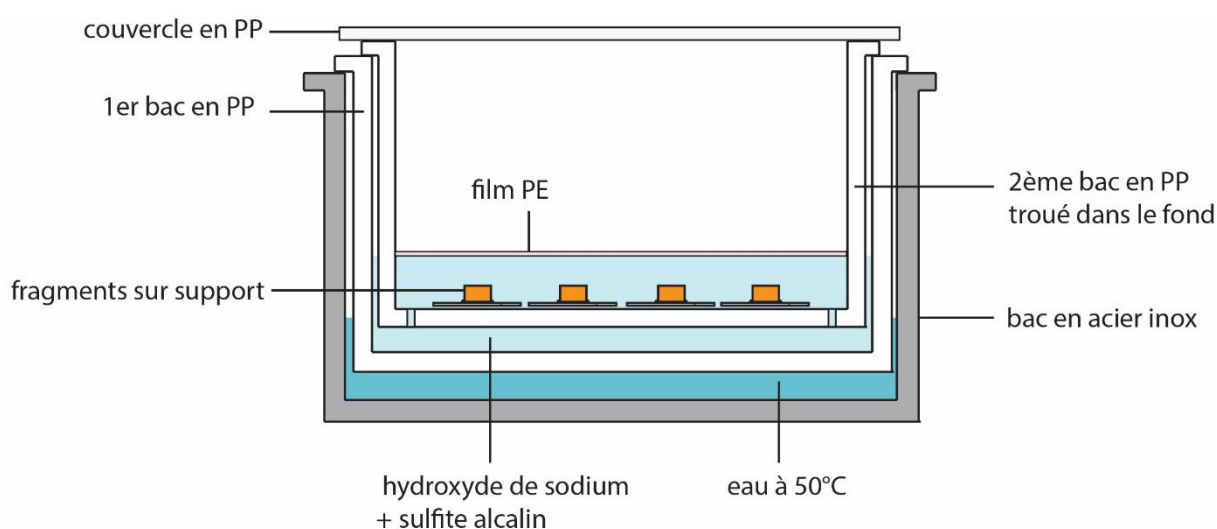


Fig. 176 : Schéma de la mise en place des bains de sulfite alcalin. ©HE-Arc CR



Fig. 177 : Vue de l'installation des bains n°1 et n°2 dans la salle de déchloruration. ©HE-Arc CR

b) Bain alcalin sous azote (désoxygénation physique)

Le bain n°3 a été mis en place dans l'une des hottes de ventilation du laboratoire. Pour l'introduction d'azote dans ce dernier, la première solution a été une introduction en continu du gaz à l'aide d'un tuyau (PU) fixé à une plaque en polypropylène trouée à l'aide de passe-câbles, selon un système (Fig. 178) développé dans le cadre d'un diplôme de l'Ecole d'ingénieurs et d'architectes de Fribourg¹⁷¹.

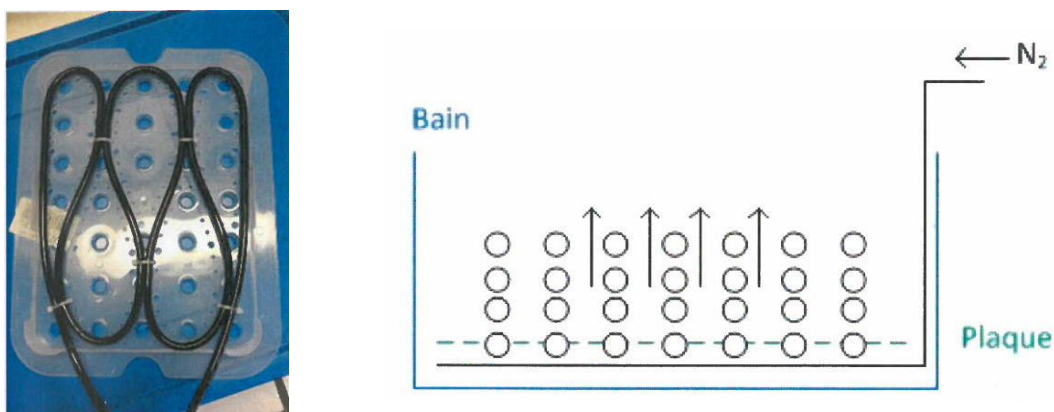


Fig. 178 : Schéma du système de désoxygénation à l'azote en continu (bullage). ©Enggist

Dans notre installation, le tuyau, perforé tous les 2 cm, est relié à une bouteille d'azote de contenance 10 l. La pression a été stabilisée à 0.4 bar, pression à laquelle les bulles formées par l'introduction du gaz provoquent le moins de perturbations dans le bain. Le système des deux récipients placés en bain-marie est similaire aux bains n°1 et n°2 (Fig. 179).

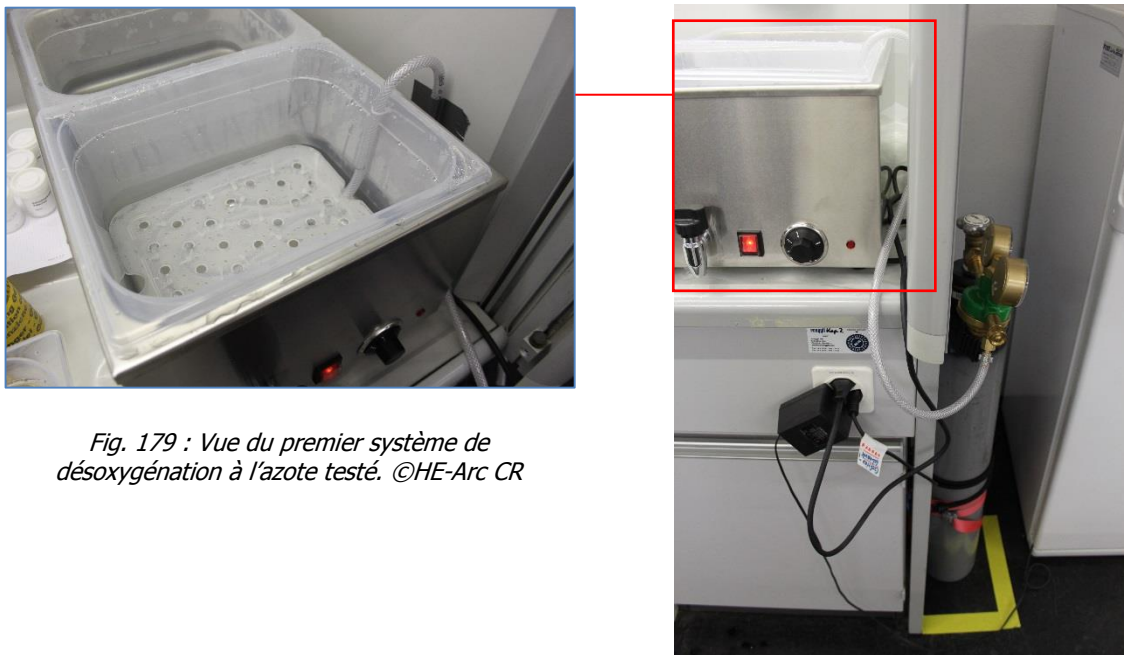


Fig. 179 : Vue du premier système de désoxygénation à l'azote testé. ©HE-Arc CR

¹⁷¹ Enggist, 2014, p.12-13.

Un dysfonctionnement a toutefois été constaté dans notre système peu après sa mise en place. En effet, la bouteille d'azote s'est vidée plus vite que prévu. L'origine de ce dysfonctionnement peut être due à la nature du tuyau utilisé dans le cas présent (PVC), qui ne permet pas l'obtention de trous assez fins pour un faible débit du gaz.

La deuxième solution a été une introduction du gaz dans un temps limité selon un système (Fig. 180) développé dans le cadre du travail de diplôme de S.Kaufhold (2010). Il consiste à désaérer la solution en empêchant l'air d'entrer dans le contenant¹⁷². Pour ce faire, l'azote est introduit dans une boîte en polypropylène (PP) de 15x12x8 cm contenant la solution à l'aide d'un tuyau dont le bout se termine par une membrane en polytétrafluoroéthylène (PTFE) collée à l'aide d'une résine époxy (Technovit 5071®). Ses pores très fins (0.05 µm), permettent ainsi d'éviter d'avoir des grandes bulles et donc d'engendrer du mouvement dans le bain (les échantillons étant déjà immergés dans la solution¹⁷³). Un second tuyau est relié à un flacon laveur, système qui permet d'empêcher l'accès de l'oxygène à la solution tout en introduisant l'azote. La désoxygénation est arrêtée au bout de 20 minutes, temps nécessaires pour désaérer complètement la solution (selon calcul spécifique à ce contenant¹⁷⁴). Le contenant est ensuite placé dans un sachet hermétique Escal® dans lequel se trouvent des absorbeurs d'humidité (sachets RP-k20®). Dans notre cas (Fig. 181, p.152), le système a été placé en bain-marie à 50°C afin d'avoir les mêmes paramètres que les bains n°1 et n°2.

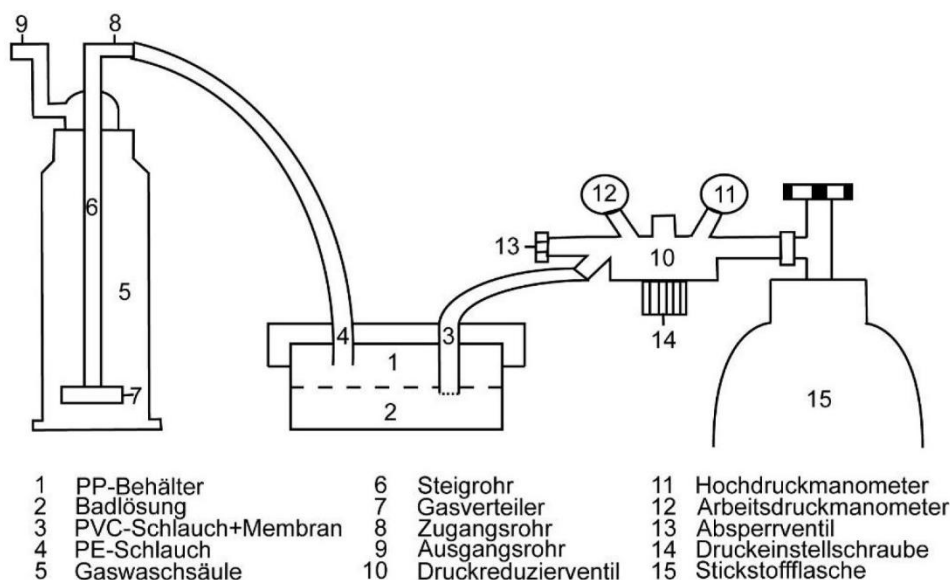


Fig. 180 : Schéma du système de désoxygénation dans un temps limité. ©Kaufhold

¹⁷² Ce système a notamment été testé par Rimmer (Rimmer, 2010, p.214).

¹⁷³ Kaufhold, 2010, p.228-229.

¹⁷⁴ Idem, p.110.

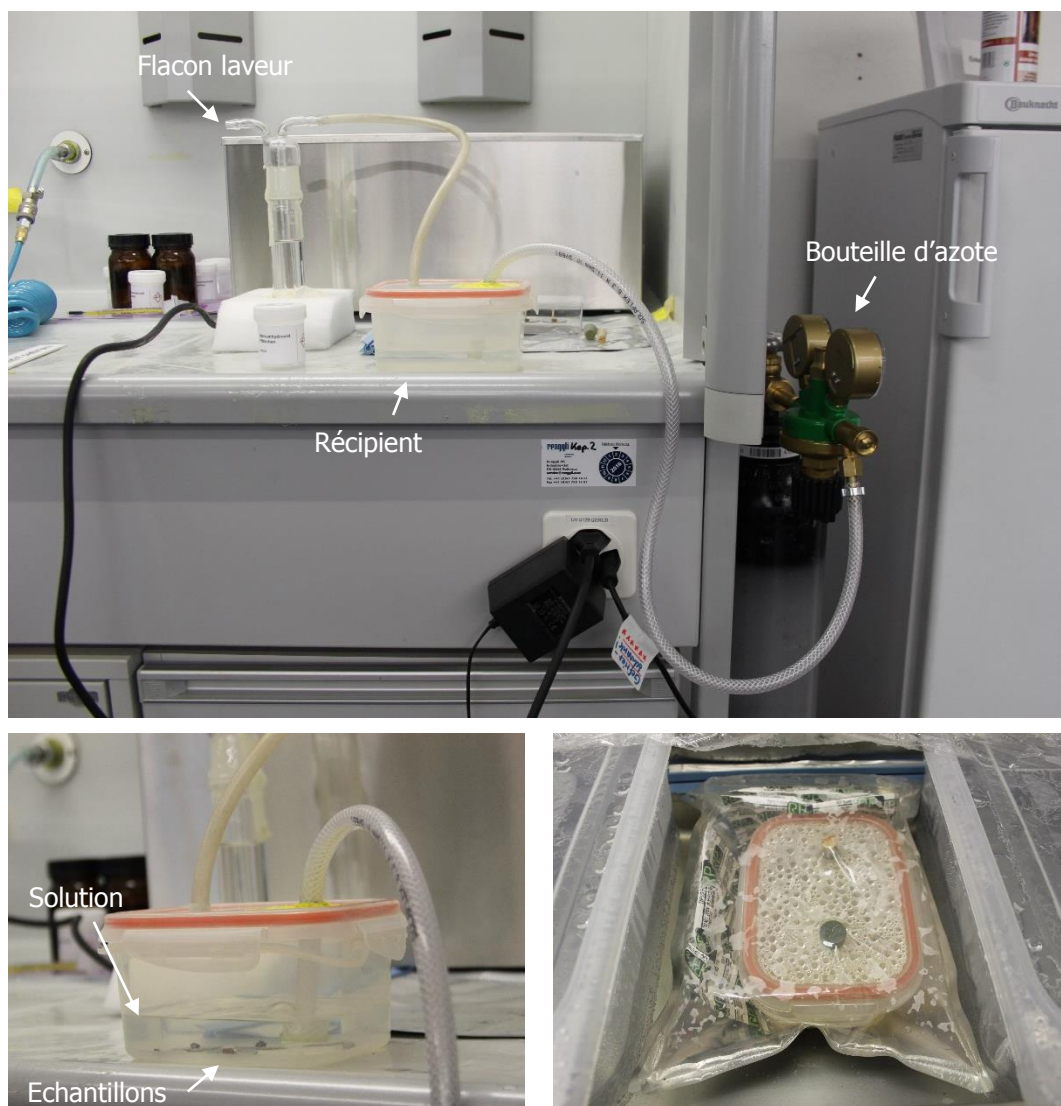


Fig. 181 : Vue du deuxième système de désoxygénation à l'azote testé. Détails du récipient en cours de désoxygénation puis mise en place finale en bain-marie dans un sachet hermétique. ©HE-Arc CR

Un dysfonctionnement a également été constaté avec ce système. Il semblerait que la solution ait été polluée par un matériau provenant du récipient (joint d'étanchéité de la boîte) qui s'est fortement dégradé, engendrant la présence de résidus.

c) Changement de bain, rinçage et séchage

La solution a été renouvelée après 1 mois, à la fin de la première période de test pour deux séries d'échantillons. Une fois la période de test écoulée, les échantillons ont été rincés dans plusieurs bains successifs d'eau déminéralisée chauffée au bain-marie à 50°C pour accélérer le processus. Afin de connaître le moment où le rinçage peut être arrêté, des mesures de pH (papier indicateur), de la conductivité (conductimètre) et du taux de sulfites (papier indicateur Quantofix®) dans la solution ont été réalisées. Les échantillons ont ensuite été séchés à l'air libre.

IV. Techniques expérimentales : appareils et paramètres

Appareil (s)	Objectif(s)	Paramètres
Stéréomicroscope Olympus® SZ 61	Morphologie	grossissement max. 45x
Stéréomicroscope Nikon® SMZ 1500	Morphologie	grossissement max. 200x
Microscope en réflexion Olympus® BH 2	Morphologie	grossissement max. 1000x Champ clair, champ sombre
Microscope digital Olympus® DSX100	Morphologie	grossissement max. 1000x
Microscope digital Keyence® VHX-1000	Morphologie	grossissement max. 1000x Echantillons : 30x, 100x, et 200x
Microscope électronique à balayage à pression variable Zeiss® EVO MA 10	Morphologie (compo/topo)	Observation : BSE Pression : 38-61 Pa WD : 8.5-14 mm Energie du faisceau d'électrons : 6 kV Grossissements : 120x et 1000x
Spectromètre en dispersion d'énergie Thermo® NORAN System 7	Analyse élémentaire	Taille de la zone analysée : 1.24 µm Energie du faisceau d'électrons : 15 kV Grossissement : 120x
	Cartographie des éléments	Pression : 2500 Pa Résolution : 512 x 384 pixels Taille de la zone analysée : 1.19 µm Energie du faisceau d'électrons : 15 kV Grossissement : 500x
Microspectroscope Raman Renishaw® InVia	Analyse moléculaire Composés inorganiques	Longueur du laser : 514 nm (vert) Puissance du laser : 0.05-0.5 mW Temps : 100s Zone analysée : env. 1 µm.
Microscope en réflexion Leica® DM LM	Morphologie	Objectif : LWD 50x NA : 0.55
Microspectroscope IRTF en transmission Perkin® Elmer System 2000	Analyse moléculaire Composés inorganiques/organiques	Scans : 16 Résolution spectrale : 4 cm ⁻¹ Limite du détecteur : 4000-650 cm ⁻¹
Microspectroscope IRTF-µRTA Thermo® Scientific Nicolet iN10MX	Analyse moléculaire Composés inorganiques/organiques	Méthode : µRTA Cristal : Germanium Scans : 16 Résolution spectrale : 4 cm ⁻¹ Limite du détecteur : 600-4000 cm ⁻¹
	Cartographie des molécules	Surface analysée : 4 mm ² (39x42 mm) Pression : 15 (minimum) Résolution spectrale : 4 cm ⁻¹ Nombre de points : 1638

Tableau 11 : Paramètres des appareils utilisés. ©HE-Arc CR

V. Mise en œuvre des tests microchimiques

Les tests microchimiques utilisés dans le cadre de cette étude ont été réalisés selon les procédures suivantes :

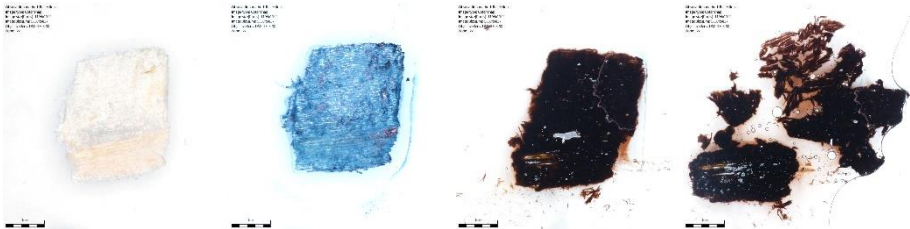
Test au 1 naphtol (test de Molisch¹⁷⁵)	
Objectif	Identification de la cellulose
Préparation du réactif	1 g 1-naphtol (ou α -naphtol) 50 ml éthanol
Procédure	<ol style="list-style-type: none"> 1. Prélever un échantillon (<1 mm²) du matériau à tester 2. Déposer l'échantillon sur une lame de verre dépoli sous microscope (fond blanc) et couvrir d'une fine lamelle de verre 3. Ajouter quelques gouttes de la solution de 1-naphtol afin qu'elle glisse sous la lamelle de verre et imbibe l'échantillon 4. Attendre l'évaporation de l'éthanol. 5. Placer 1-2 gouttes d'acide sulfurique (H₂SO₄) concentré de la même manière que précédemment 6. Observer le changement de couleur dans un laps de temps de 5-15 minutes.
Résultats	<p>La cellulose est hydrolysée en glucose par l'acide. L'échantillon peut passer par différentes couleur (jaune, brun, rouge, violet). En cas de réaction positive (présence de cellulose), une couleur rouge à violet profond apparait après 10-15 minutes. Une couleur jaune qui ne change pas après 5 minutes peut être considérée comme un résultat négatif.</p> <p>La lignine et hydrates de carbone non-cellulosiques peut engendrer une coloration brune ou noire de l'échantillon.</p>
Précautions	Port de lunettes, gants et blouse de protection.
Images	 <p>Exemple avec échantillon <i>abies alba</i>.</p>

Tableau 12 : Procédure pour le test au 1-naphtol. ©Odegaard, et al.

¹⁷⁵ Odegaard, et al., 2005, p.162-163.

Coloration d'Herzberg¹⁷⁶		
Objectif	Identification de la cellulose	
Préparation du réactif	<p>Solution A 0.5 g iode (I₂) 10.5 g iodure de potassium (KI) 25 ml eau</p> <p>Solution B 50 g chlorure de zinc (ZnCl₂) 25 ml eau</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. Préparer les deux solutions séparément, laisser refroidir puis mélanger les deux solutions. 2. Laisser reposer une nuit puis filtrer le précipité.
Procédure	<p>Préparation de l'échantillon</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Prélever un échantillon (<1 mm²) du matériau à tester 2. Déposer l'échantillon sur une lame de verre dépoli et ajouter quelques gouttes d'acide chlorhydrique 2% (v/v) 3. Chauffer sur une plaque chauffante à 40°C 4. Retirer périodiquement le liquide jaune et placer une nouvelle goutte d'acide chlorhydrique 2% (v/v) jusqu'à ce qu'une matière jaune-brune fibreuse ou gélatineuse soit extraite 5. Rincer à l'eau désionisée et sécher en absorbant l'eau avec un papier filtre <p>Mise en œuvre du test</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Placer quelques gouttes des solutions combinées sur l'échantillon de sorte à ce qu'il soit complètement immergé. 2. Retirer l'excédent de solution avec un papier filtre (ne pas rincer). 3. Observer le changement de couleur. 	
Résultats	Une coloration magenta/violette indique la présence de cellulose.	
Précautions	Port de lunettes, gants et blouse de protection.	

Tableau 13 : Procédure pour la coloration d'Herzberg. ©Anheuser et Roumeliotou

¹⁷⁶ Anheuser et Roumeliotou, 2003, p.30.

VI. Résultats d'analyses (compléments)

a) Analyses MEB-SDE

Echantillon de Langenthal « Wuhrplatz » avant bain :

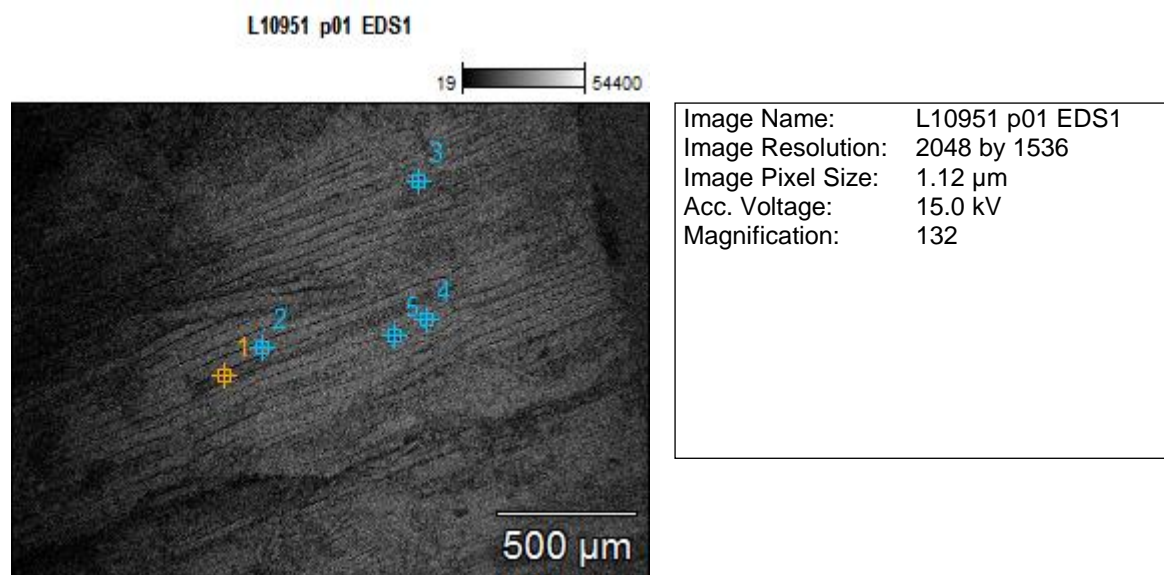


Fig. 182 : Localisation des points d'analyse SDE, image MEB, BSc, 123x. ©HKB

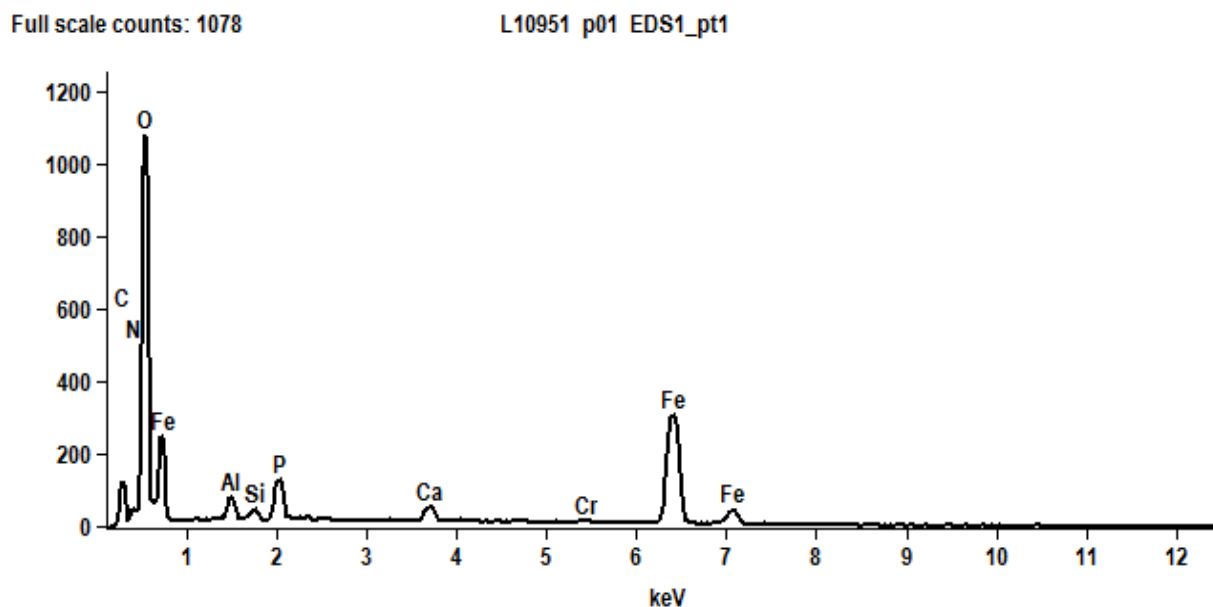


Fig. 183 : Point d'analyse n°1, zone de forme 3 avant bain. ©HKB

Full scale counts: 1062

L10951 p01 EDS1_pt2

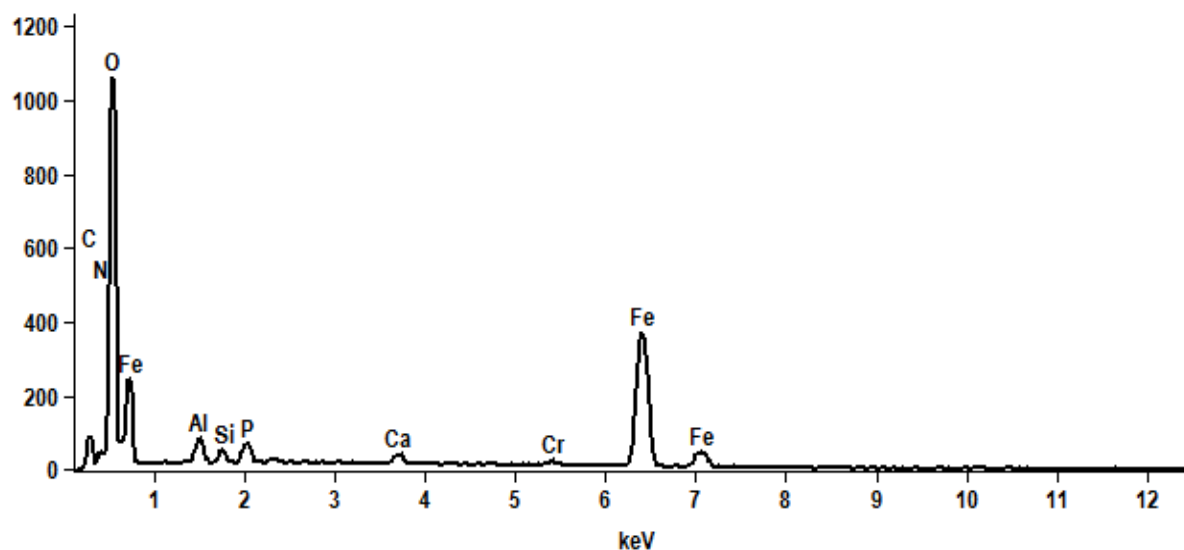


Fig. 184 : Point d'analyse n°2, zone de forme 3 avant bain. ©HKB

Full scale counts: 749

L10951 p01 EDS1_pt3

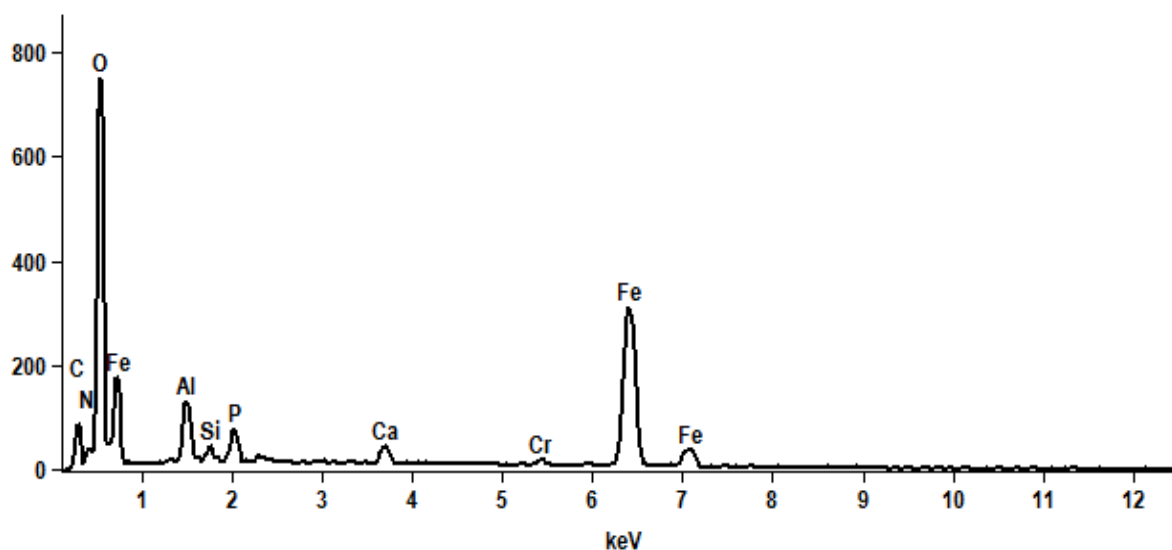


Fig. 185 : Point d'analyse n°3, zone de forme 1 avant bain. ©HKB

Full scale counts: 1368

L10951 p01 EDS1_pt4

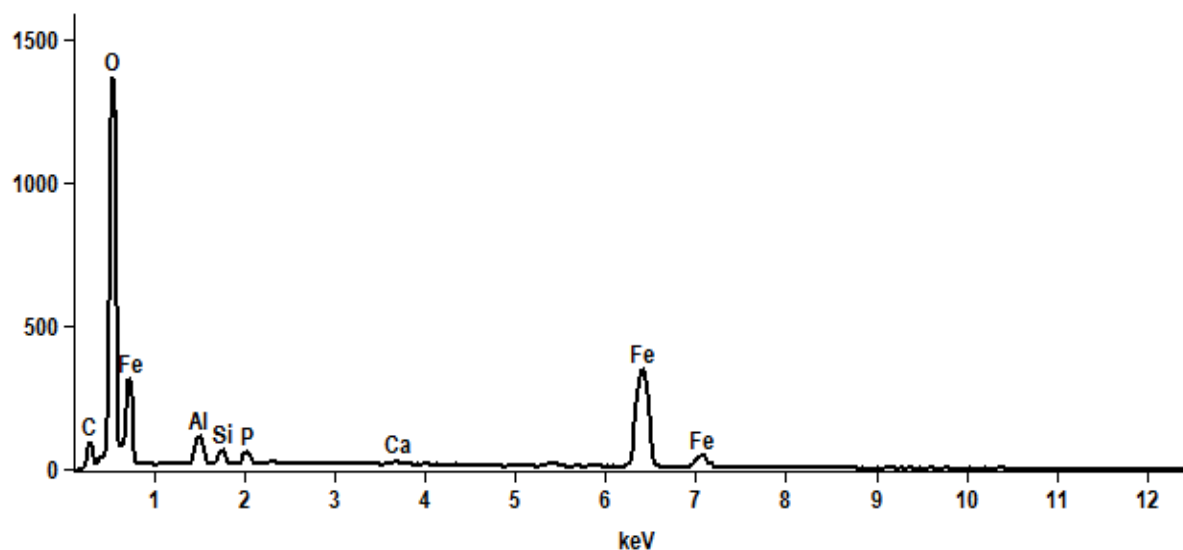


Fig. 186 : Point d'analyse n°4, zone de forme 2 avant bain. ©HKB

Full scale counts: 1071

L10951 p01 EDS1_pt5

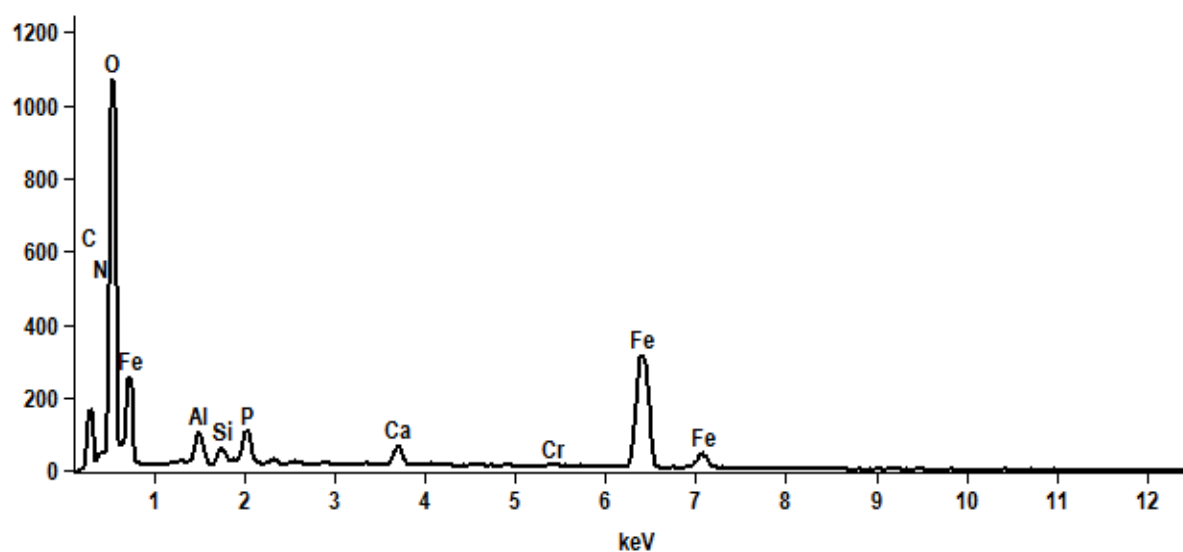


Fig. 187 : Point d'analyse n°5, zone de forme 2 avant bain. ©HKB

Echantillon de Langenthal « Wuhrplatz » avant bain, détail d'une fibre minéralisée :

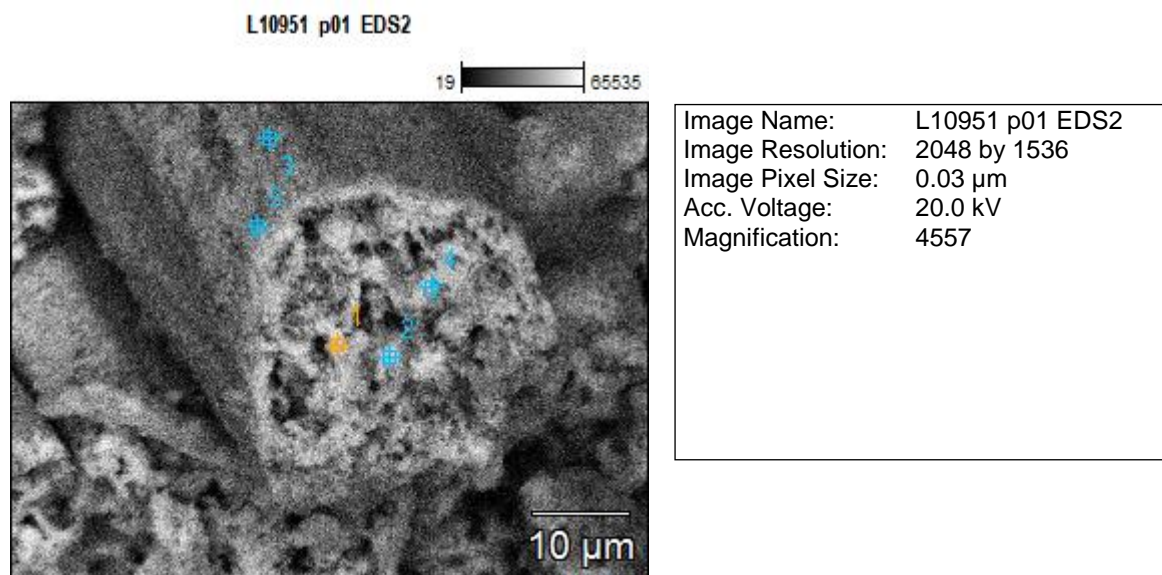


Fig. 188 : Localisation des points d'analyse SDE, image MEB, BSc, 4557x. ©HKB

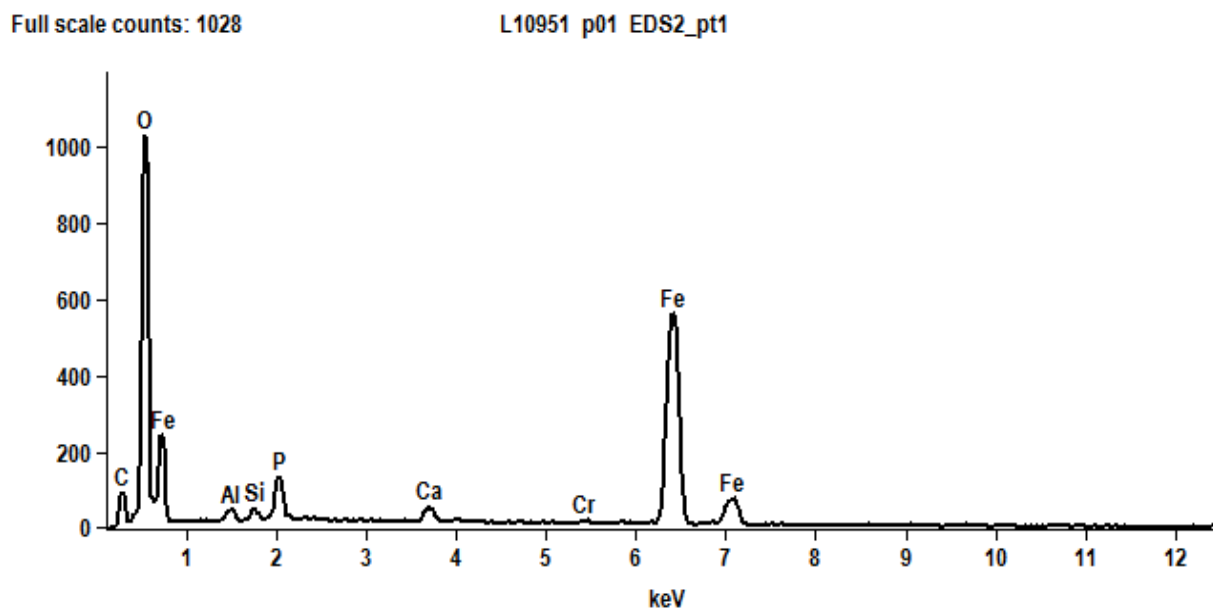


Fig. 189 : Point d'analyse n°1, intérieur d'une fibre de forme 2 avant bain. ©HKB

Full scale counts: 958

L10951 p01 EDS2_pt2

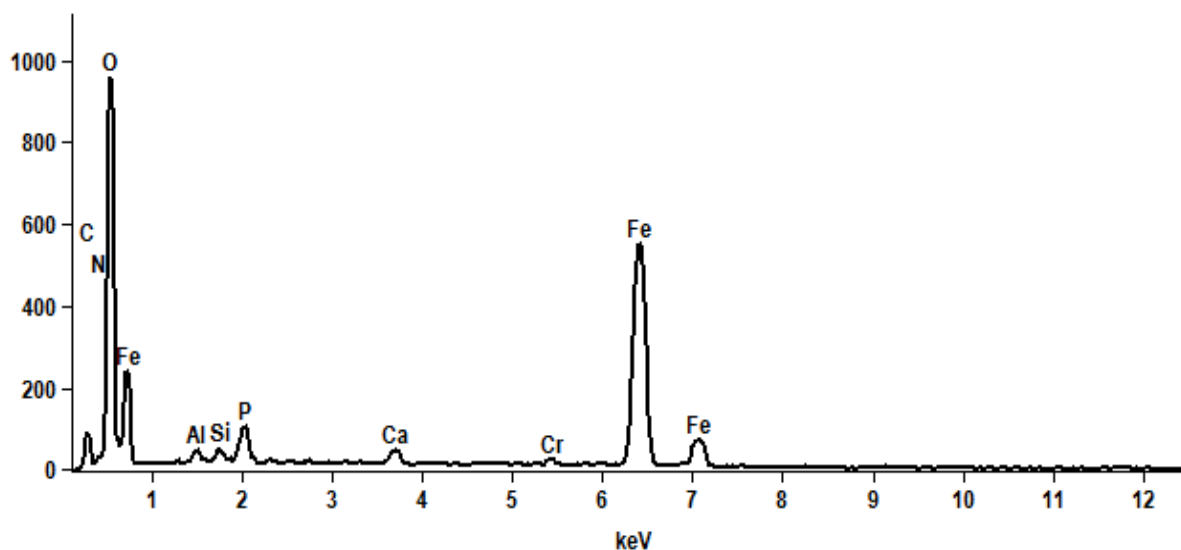


Fig. 190 : Point d'analyse n°2, intérieur d'une fibre de forme 2 avant bain. ©HKB

Full scale counts: 1016

L10951 p01 EDS2_pt3

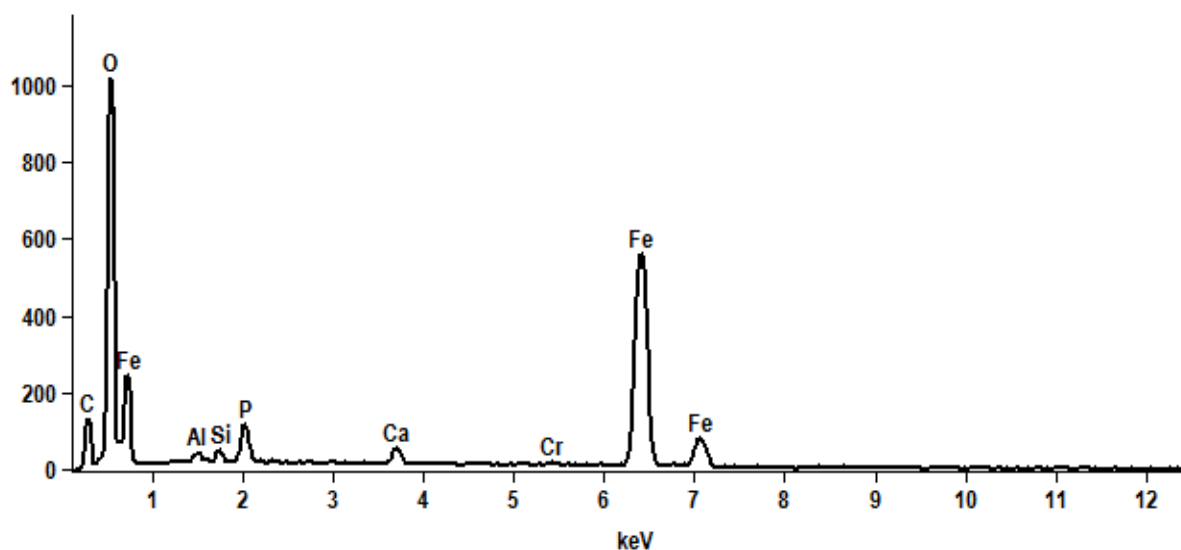


Fig. 191 : Point d'analyse n°3, surface d'une fibre de forme 2 avant bain. ©HKB

Full scale counts: 1051

L10951 p01 EDS2_pt4

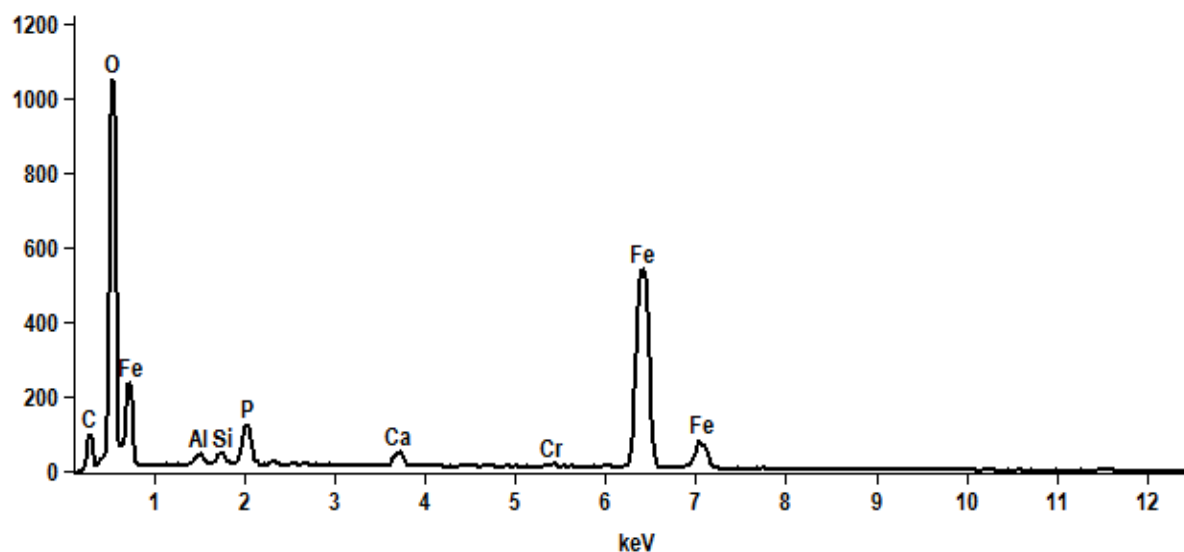


Fig. 192 : Point d'analyse n°4, intérieur d'une fibre de forme 2 avant bain. ©HKB

Full scale counts: 1130

L10951 p01 EDS2_pt5

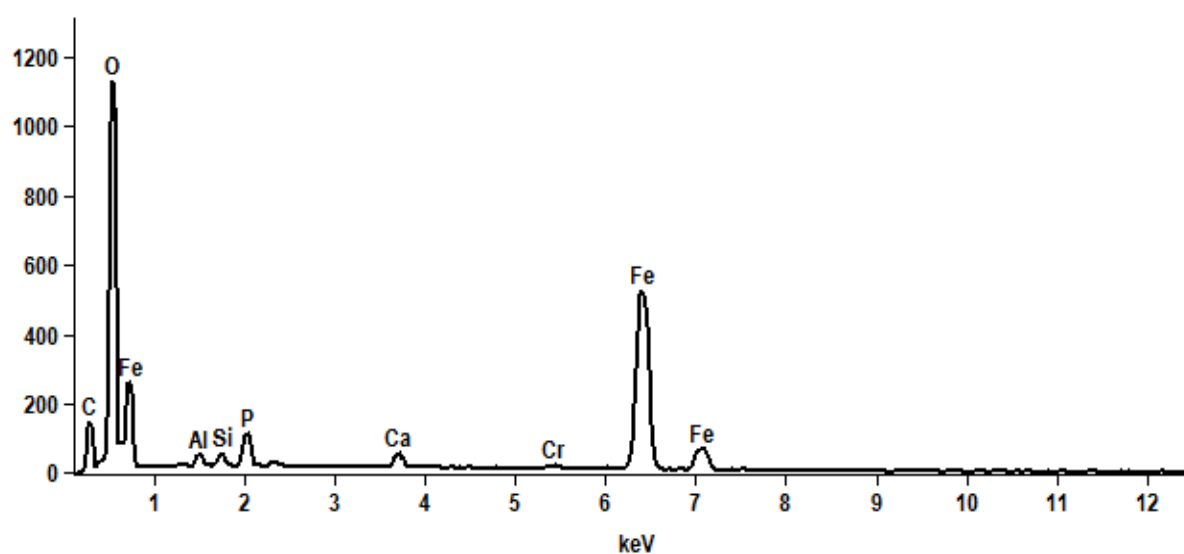


Fig. 193 : Point d'analyse n°5, surface d'une fibre de forme 2 avant bain. ©HKB

Echantillons de Langenthal « Wuhrplatz » après bain (1 et 2 mois) :

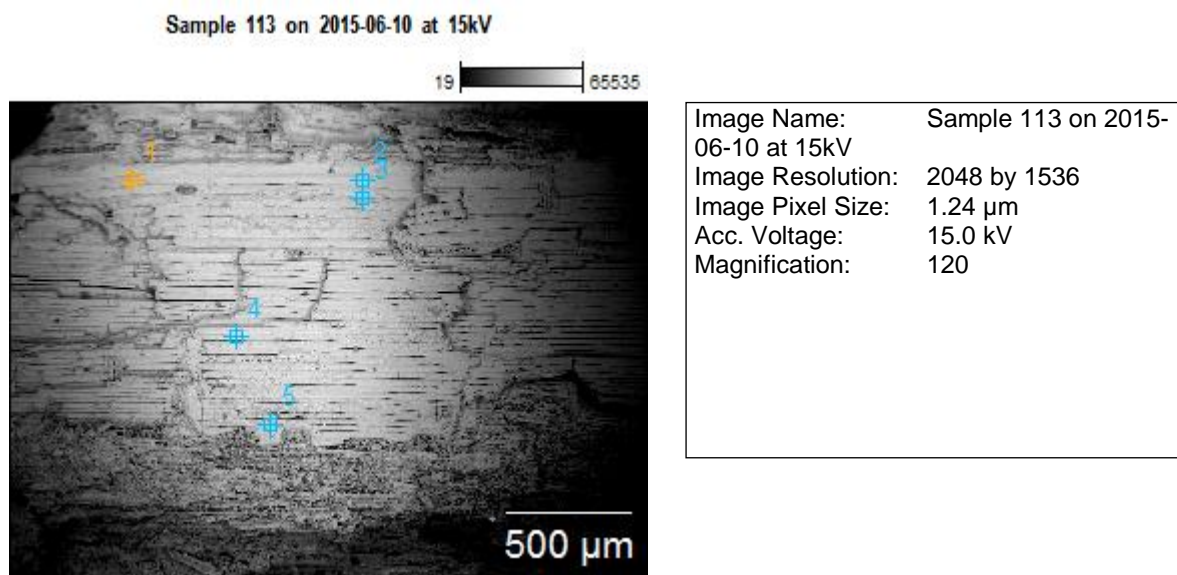


Fig. 194 : Localisation des points d'analyse SDE, image MEB, BSc, 132x. ©HKB

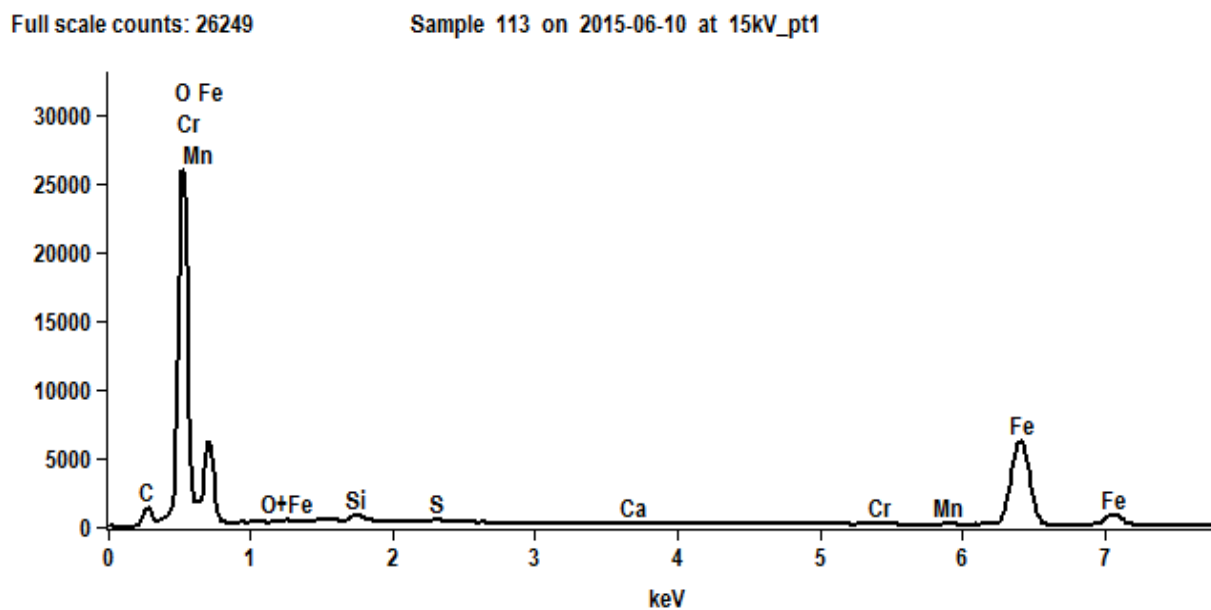


Fig. 195 : Point d'analyse n°1, zone de forme 2 après bain. ©HKB

Full scale counts: 26249

Sample 113 on 2015-06-10 at 15kV_pt2

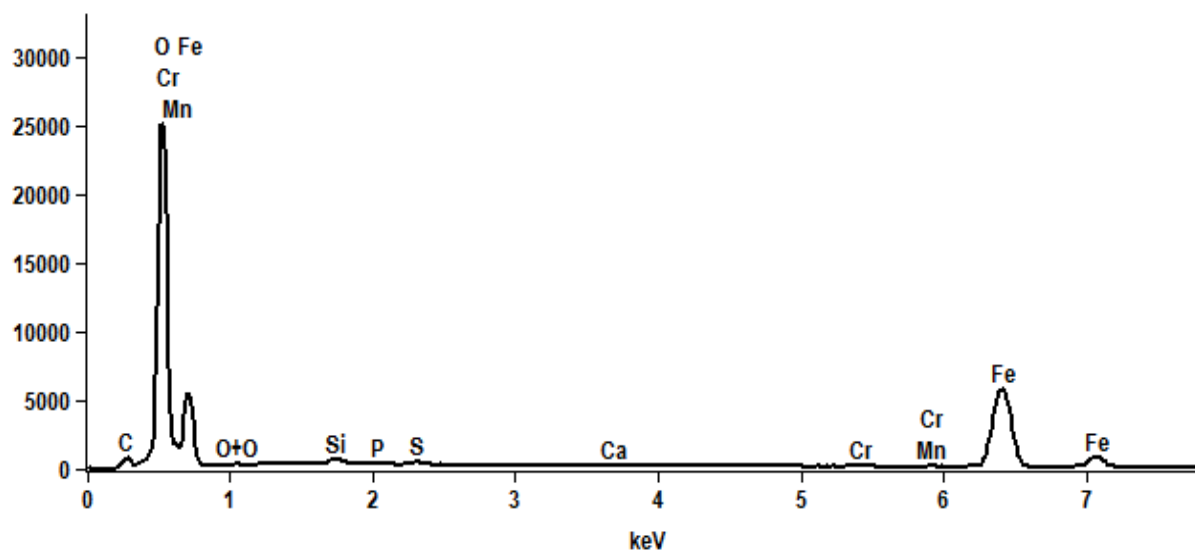


Fig. 196 : Point d'analyse n°2, zone de forme 2 après bain. ©HKB

Full scale counts: 26249

Sample 113 on 2015-06-10 at 15kV_pt3

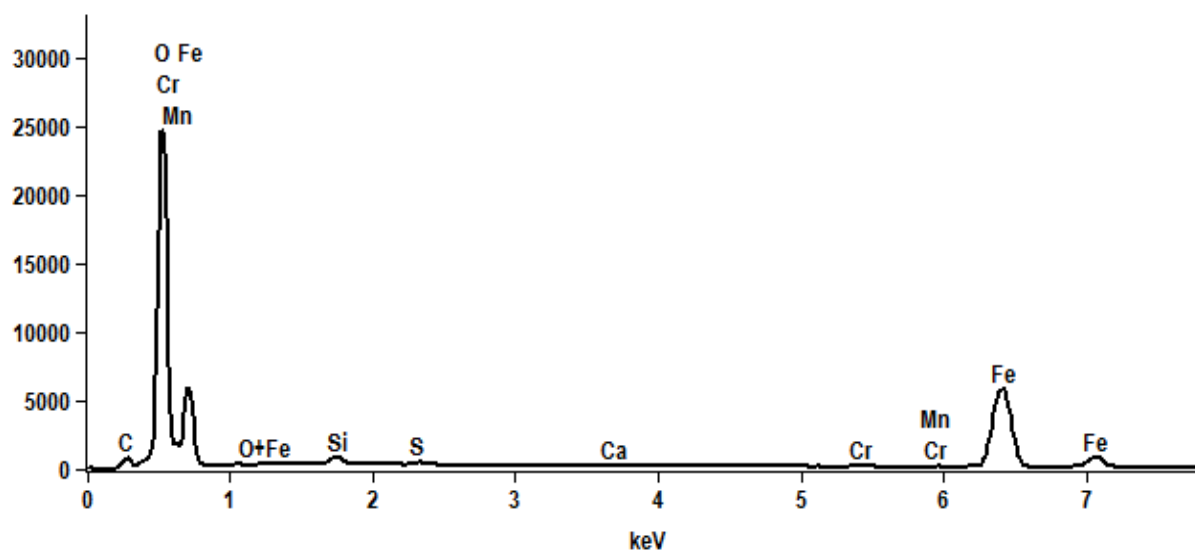


Fig. 197 : Point d'analyse n°3, zone de forme 1 après bain. ©HKB

Full scale counts: 26249

Sample 113 on 2015-06-10 at 15kV_pt4

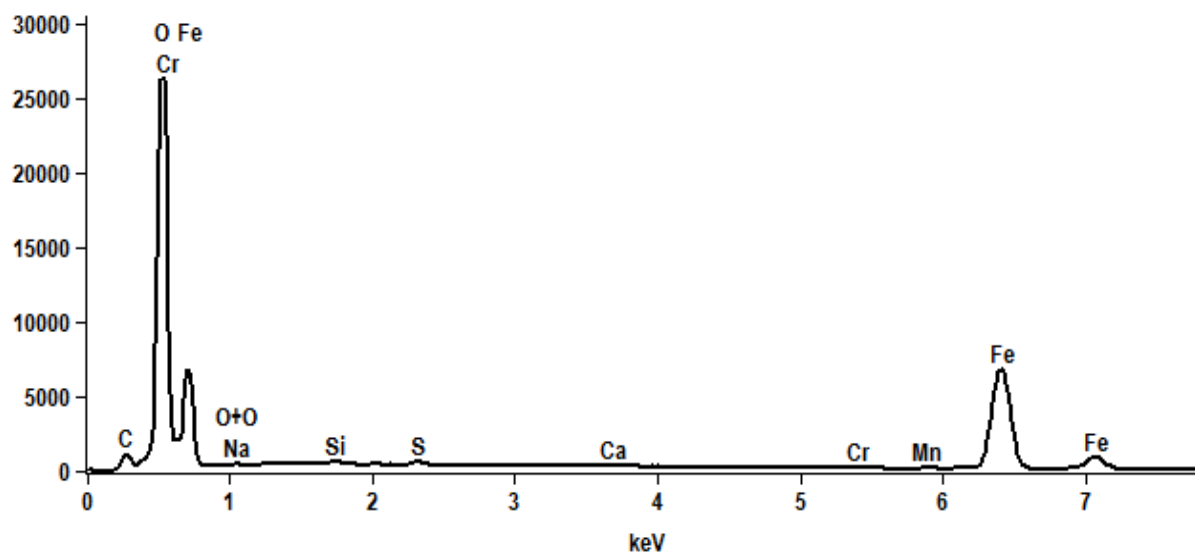


Fig. 198 : Point d'analyse n°4, zone de forme 3 après bain. ©HKB

Full scale counts: 26249

Sample 113 on 2015-06-10 at 15kV_pt5

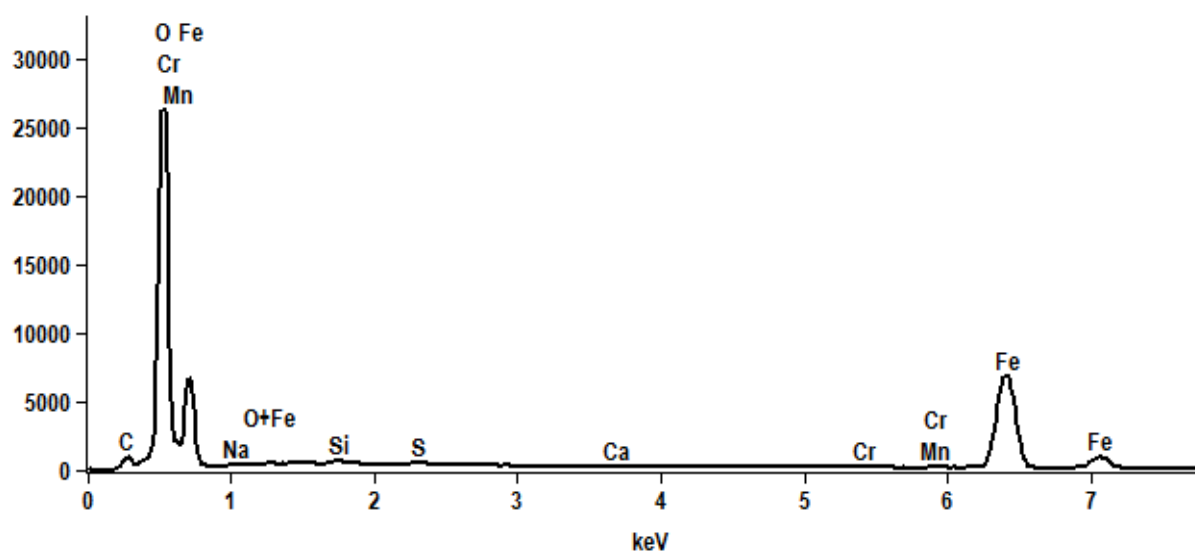


Fig. 199 : Point d'analyse n°5, zone de forme 3 après bain. ©HKB

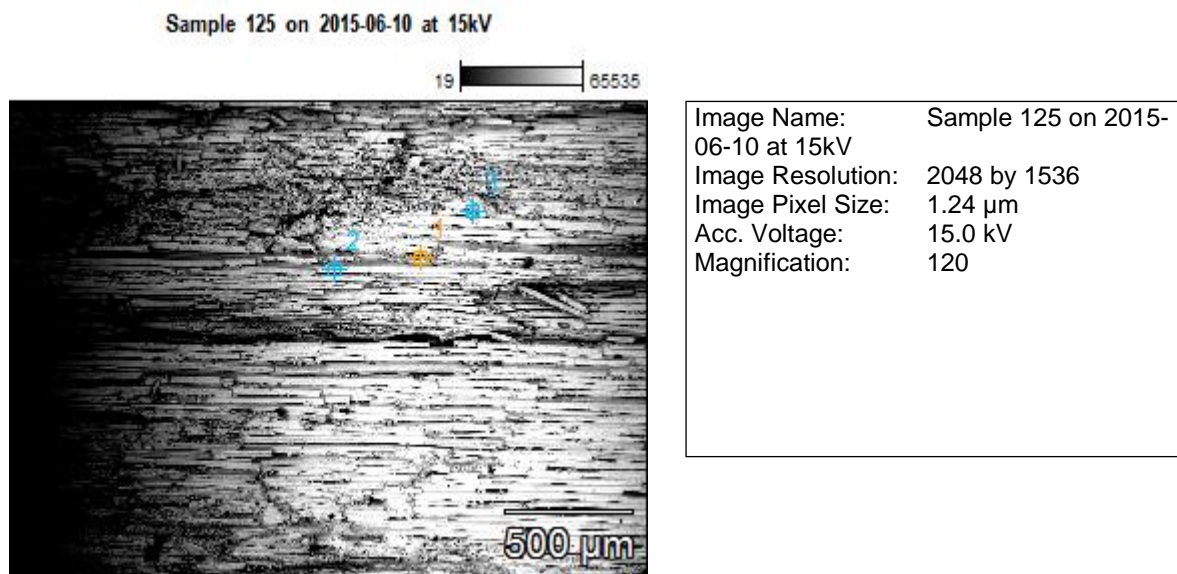


Fig. 200 : Localisation des points d'analyse SDE, image MEB, BSc, 120x. ©HKB

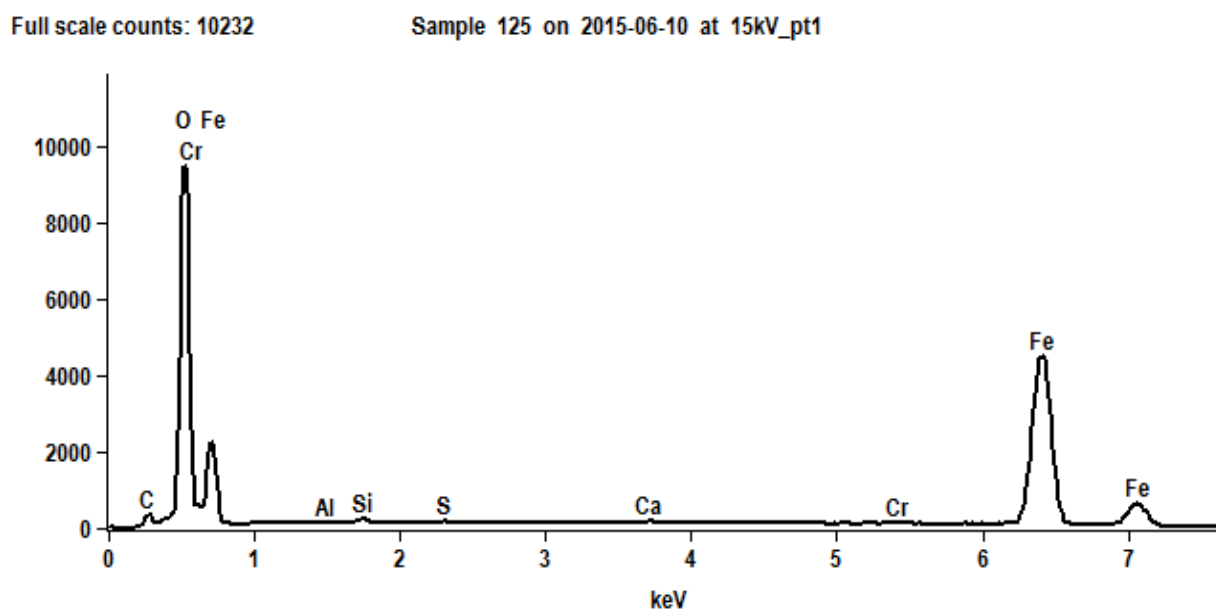


Fig. 201 : Point d'analyse n°1, zone de forme 3 après bain. ©HKB

Full scale counts: 10232

Sample 125 on 2015-06-10 at 15kV_pt2

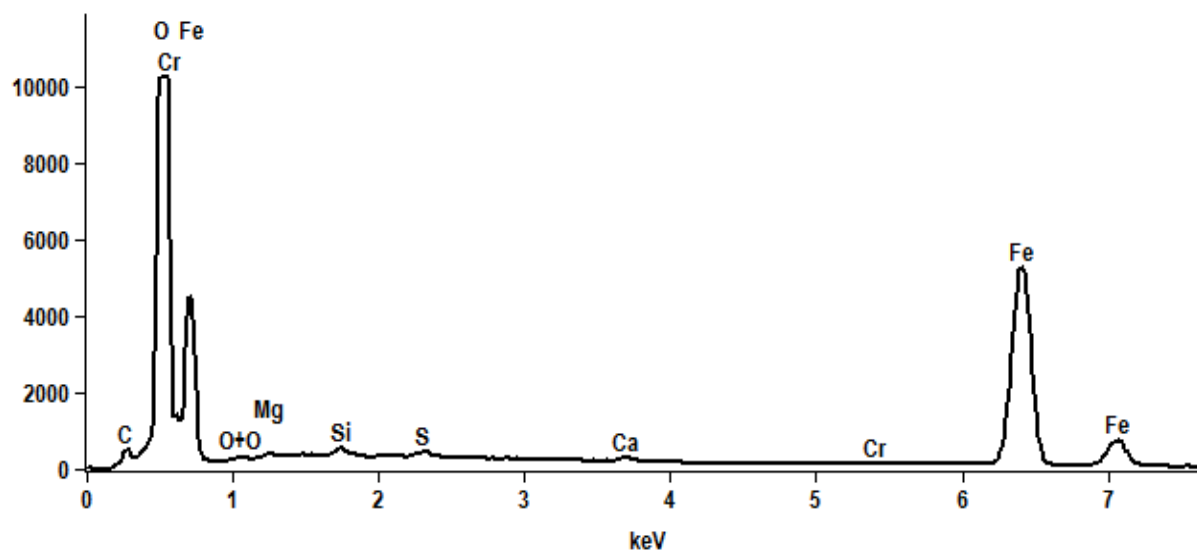


Fig. 202 : Point d'analyse n°2, zone de forme 2 après bain. ©HKB

Full scale counts: 10232

Sample 125 on 2015-06-10 at 15kV_pt3

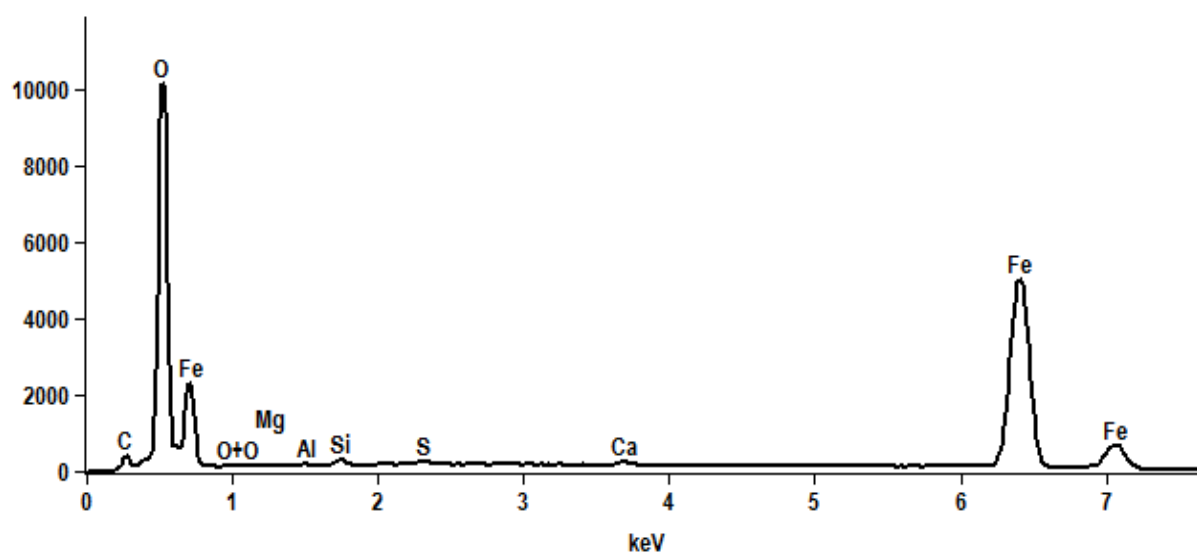


Fig. 203 : Point d'analyse n°3, zone de forme 1 après bain. ©HKB

b) Cartographies MEB-SDE et IRTF-μRTA

Essai de cartographie MEB-SDE sur un fragment de Studen « Petinesca » en coupe transversale :

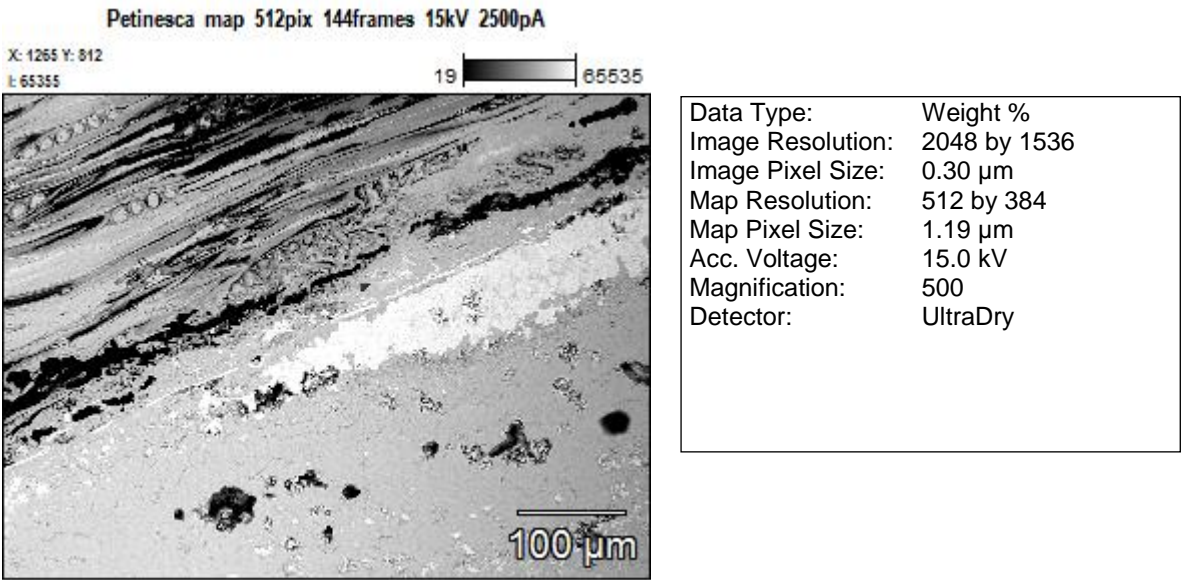
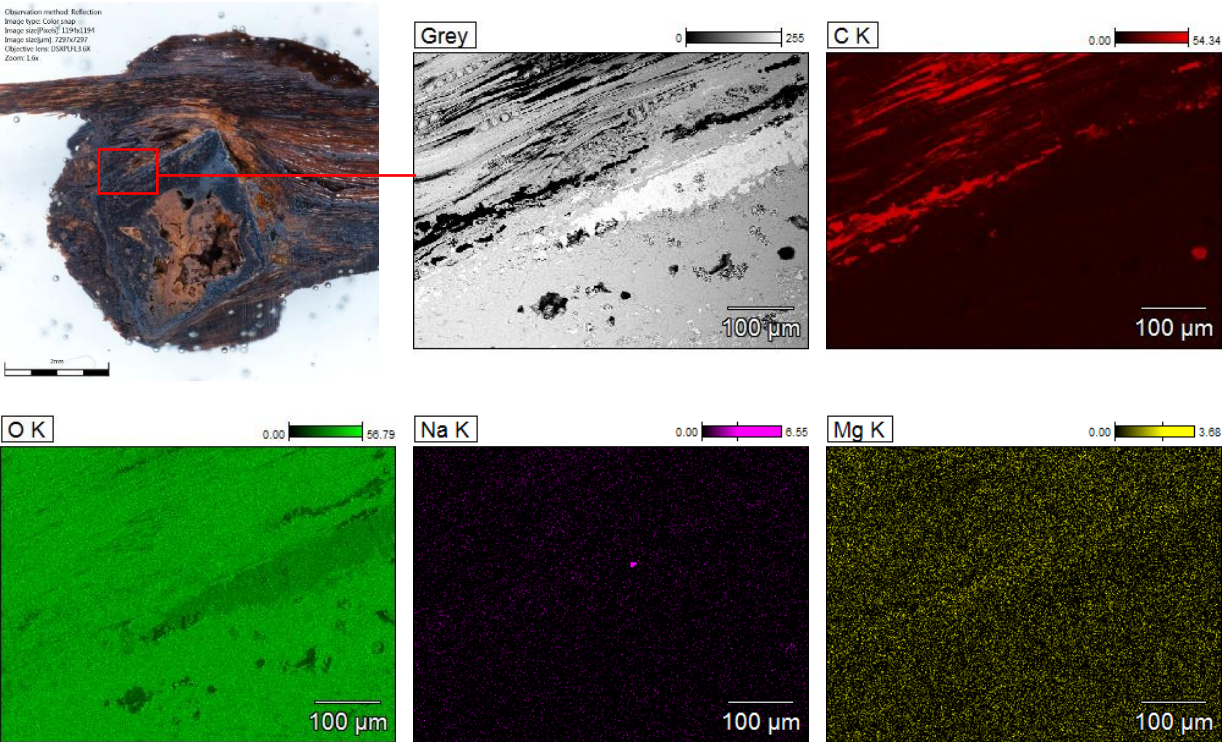


Fig. 204 : Zone cartographiée (fragment de Studen « Petinesca »), image MEB, BSc, 500x. ©HKB



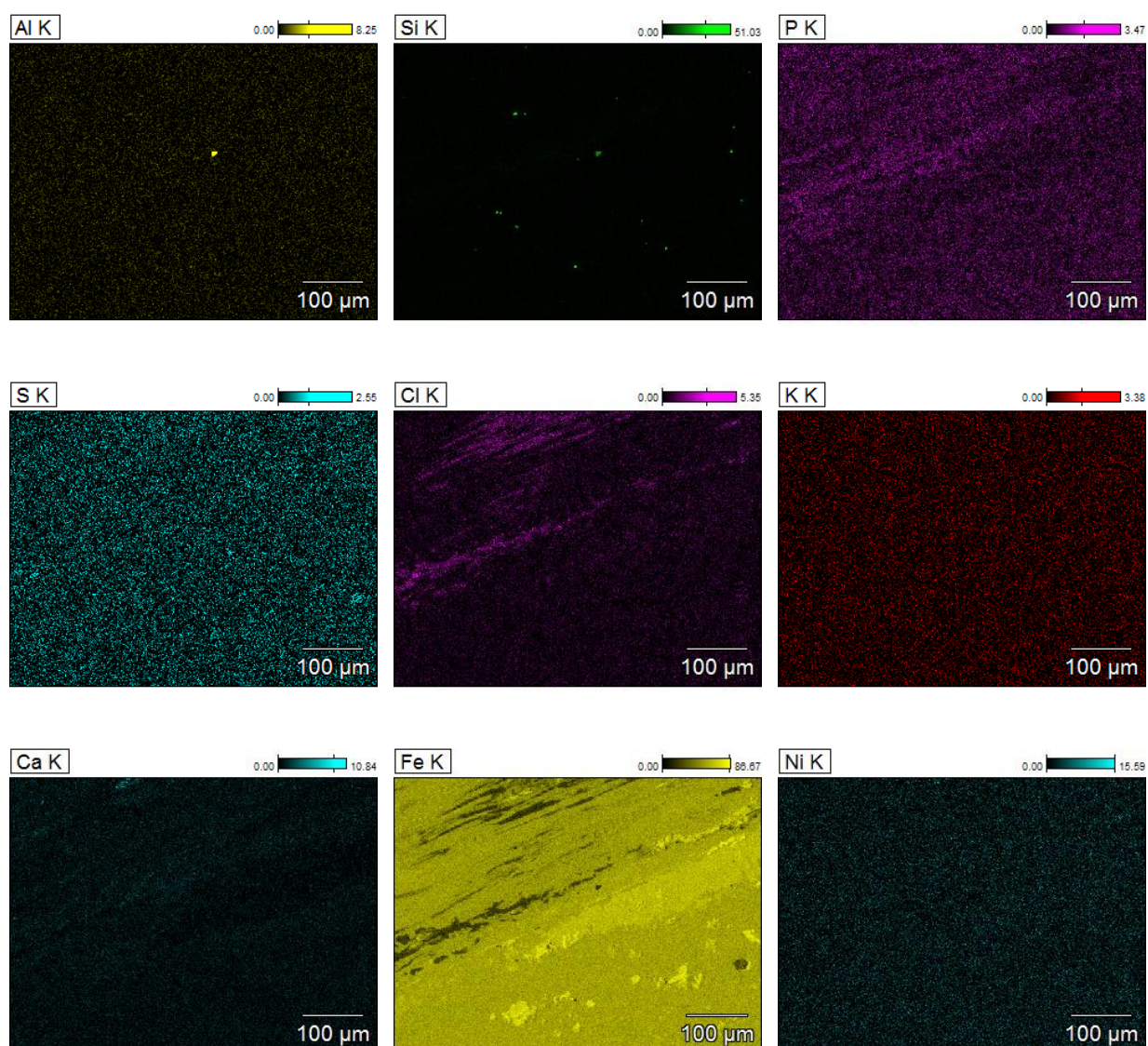


Fig. 205 : Essai de mapping MEB-SDE sur fragment de Steden « Petinesca ». ©HKB

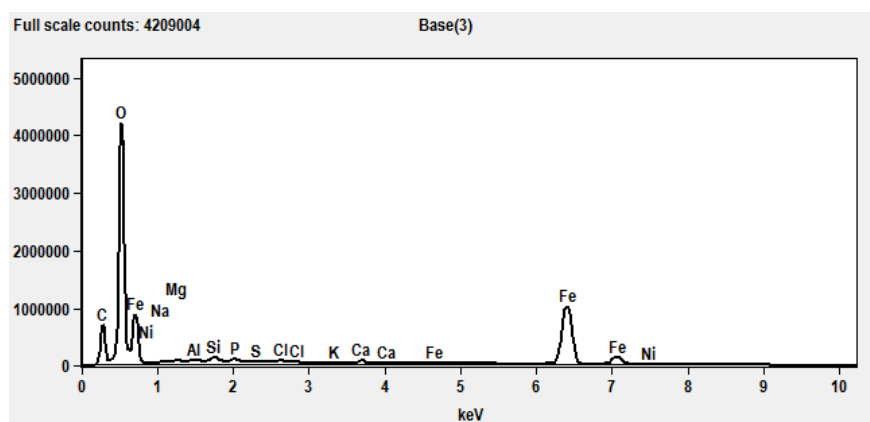


Fig. 206 : Eléments détectés dans la zone cartographiée. ©HKB

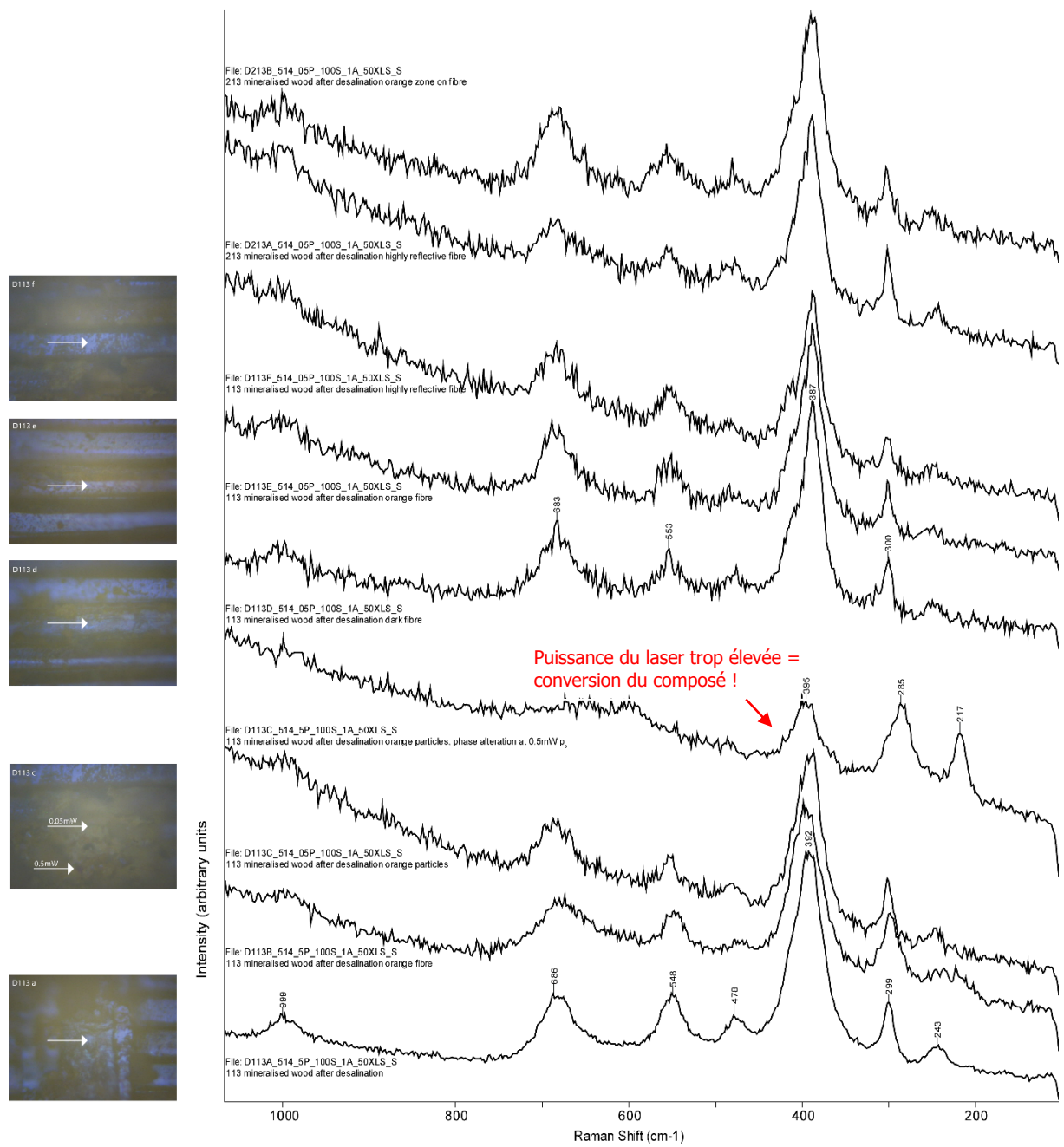
c) *Microspectroscopie Raman*

Fig. 207 : Spectres Raman des échantillons de Langenthal « Wuhrplatz » après bain (1 mois) à 514 nm. ©HKB

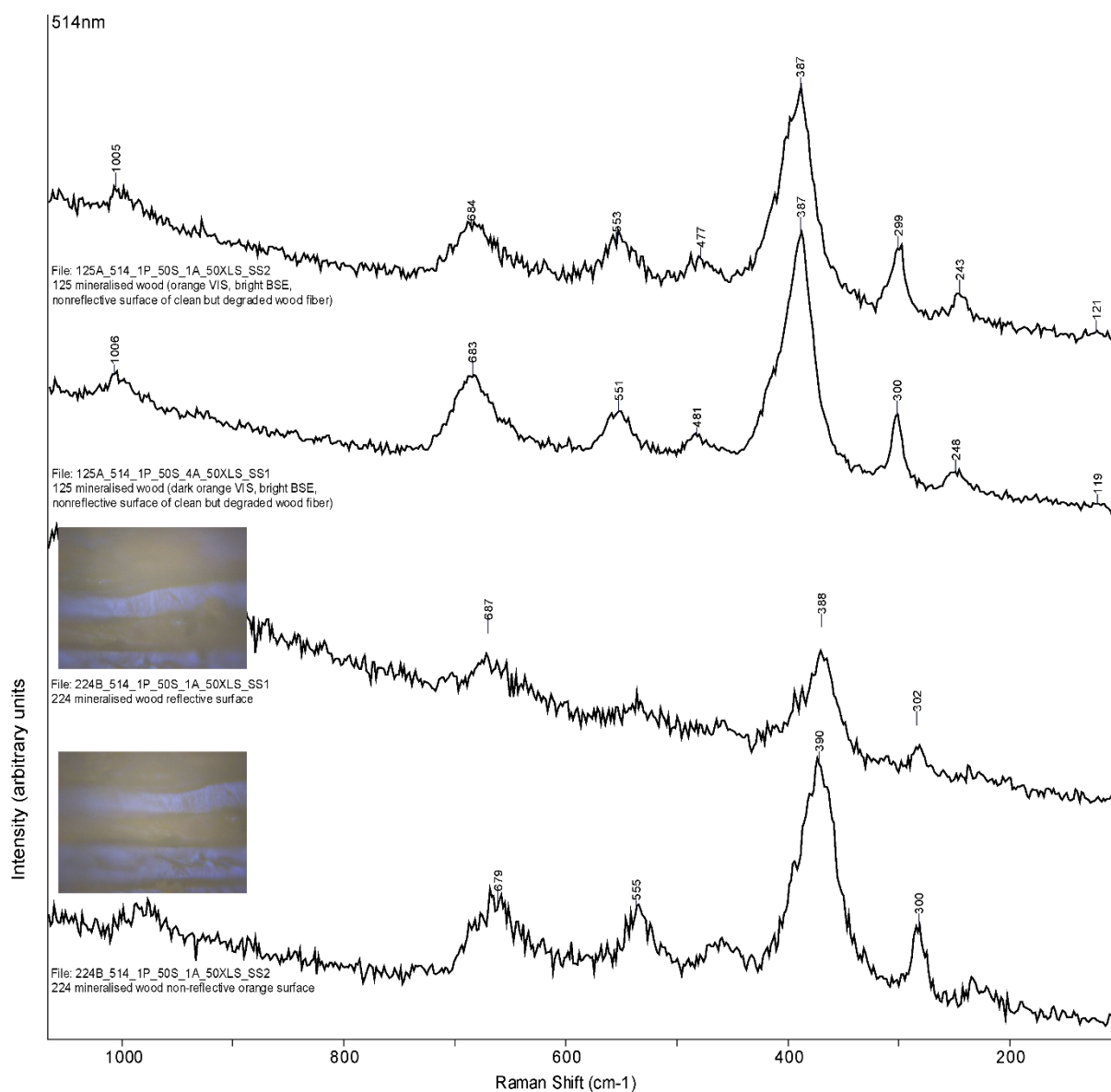


Fig. 208 : Spectres Raman des échantillons de Langenthal « Wuhrplatz » après bain (2 mois) à 514 nm. ©HKB

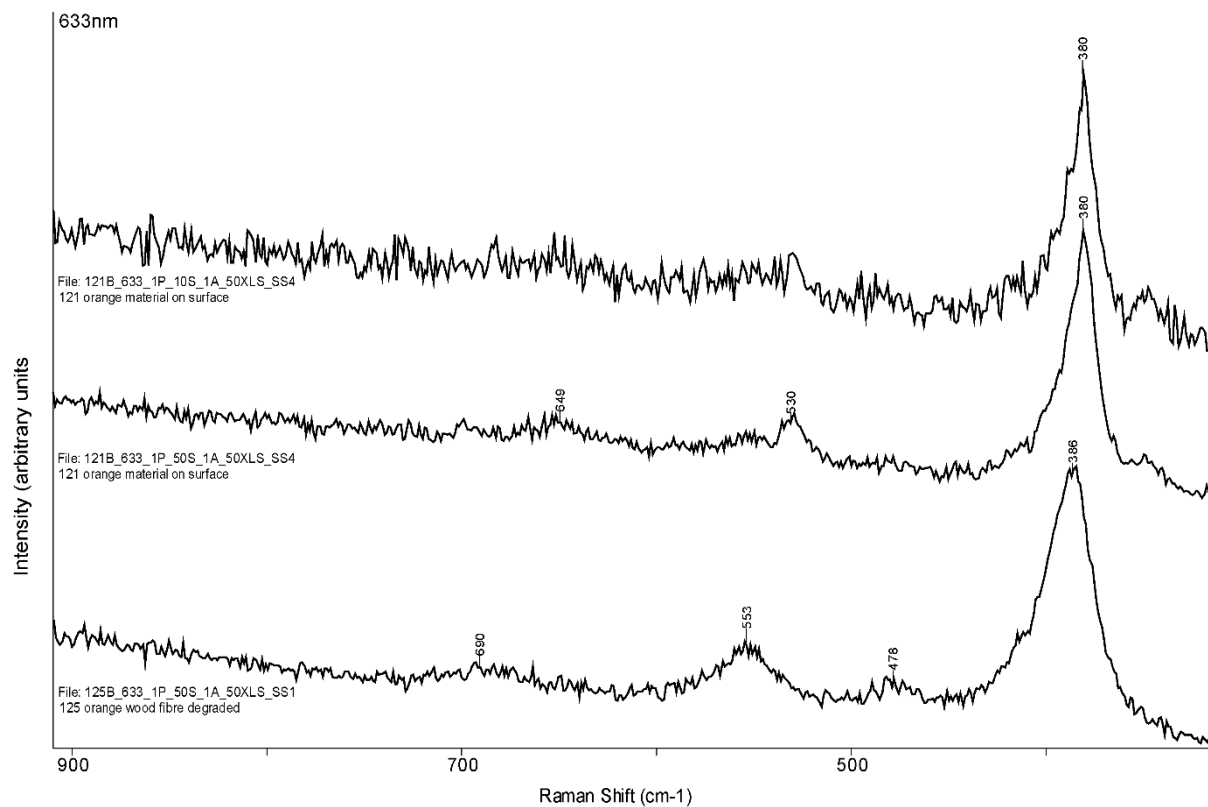


Fig. 209 : Spectres Raman des échantillons de Langenthal « Wuhrplatz » après bain (2 mois) à 633 nm. ©HKB

d) Microspectroscopie IRTF- μ RTA

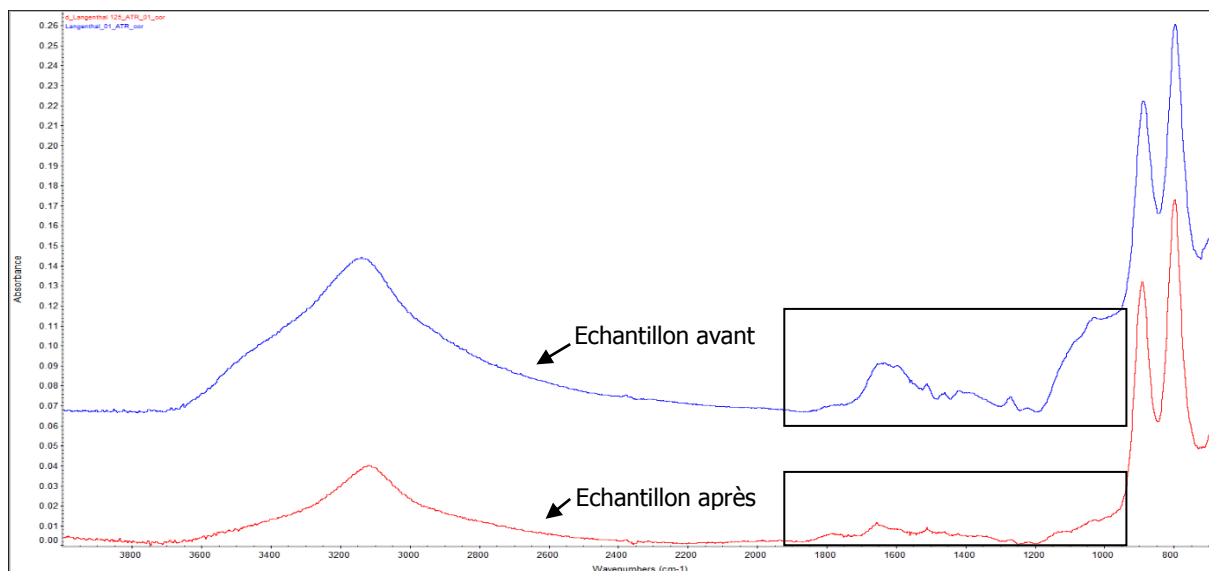


Fig. 210 : Spectre IRTF- μ RTA d'une particule prélevée sur l'échantillon 125 après bain (n°1, 2 mois) en comparaison avec le spectre de référence avant bain. Les différences concernent principalement la partie des constituants organiques (encadré). Les pics de la goethite restent inchangés. ©HE-Arc

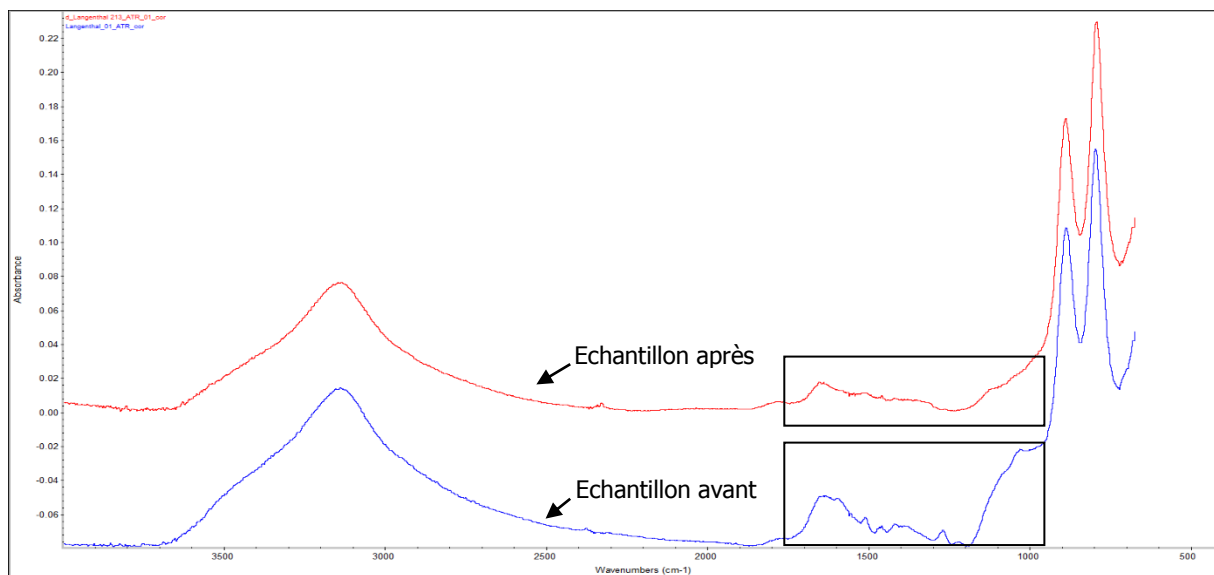


Fig. 211 : Spectre IRTF- μ RTA d'une particule prélevée sur l'échantillon 213 après bain (n°2, 1 mois) en comparaison avec le spectre de référence avant bain. Les différences concernent principalement la partie des constituants organiques (encadré). Les pics de la goethite restent inchangés. ©HE-Arc

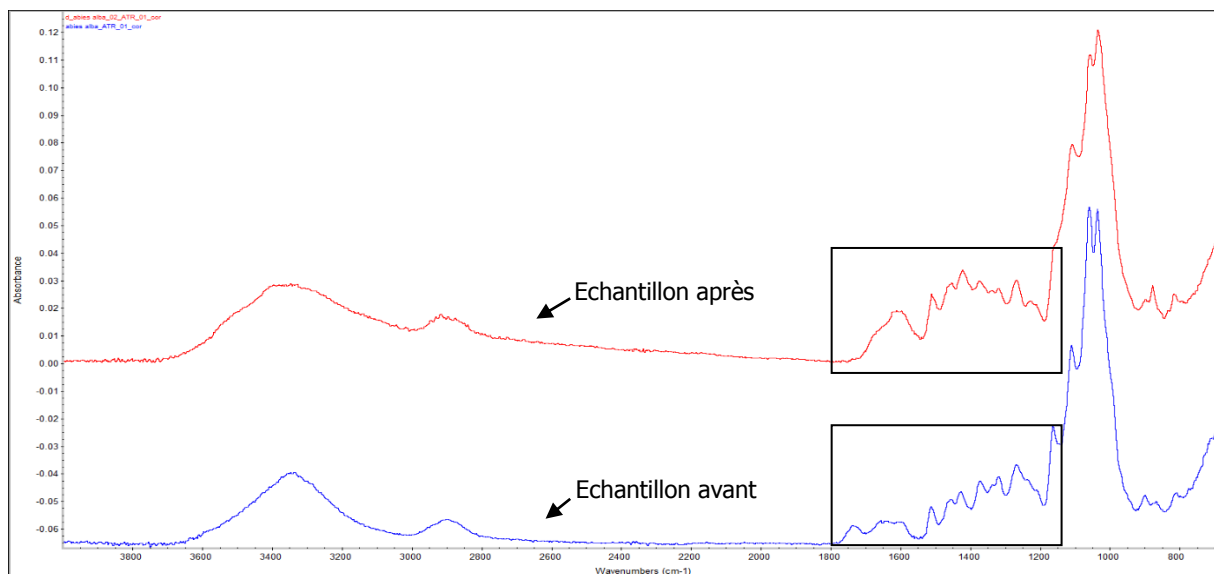


Fig. 212 : Spectre IRTF-μRTA d'une particule prélevée sur un échantillon de bois (*abies alba*) neuf après bain (n°2, 1 mois) en comparaison avec le spectre du même bois avant bain. Légères modifications du spectre (encadré). ©HE-Arc

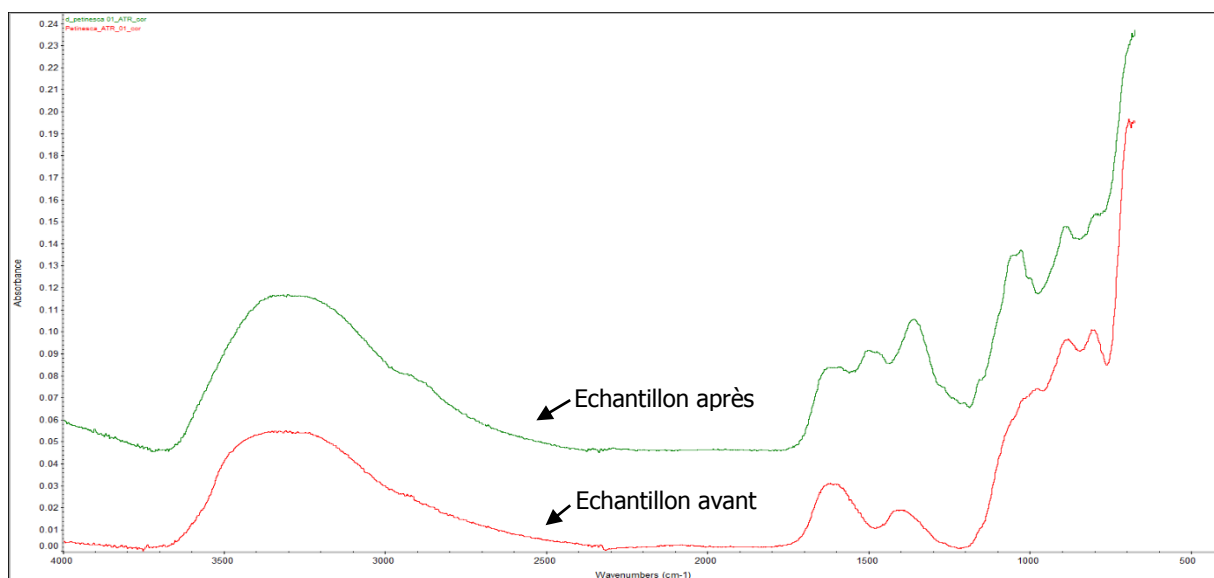


Fig. 213 : Spectre IRTF-μRTA d'une particule prélevée sur le clou 11a avant et après bain (n°1, 1 mois). Les spectres semblent indiquer une composition similaire (goethite), toutefois le spectre après bain n'a pas pu être entièrement interprété. ©HE-Arc

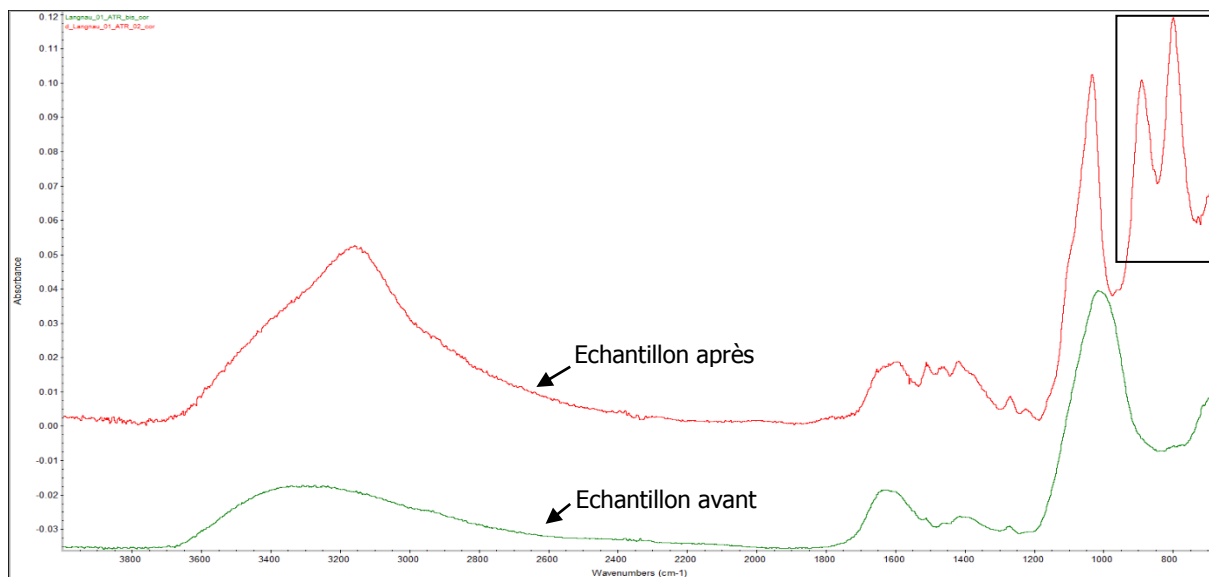


Fig. 214 : Spectre IRTF-μRTA d'une particule prélevée sur le clou 11b avant et après bain (n°1, 1 mois). Le spectre après bain indique la présence de goéthite, qui n'avait pas été détecté dans le spectre avant bain (encadré), et de silicate, également présent avant bain. ©HE-Arc

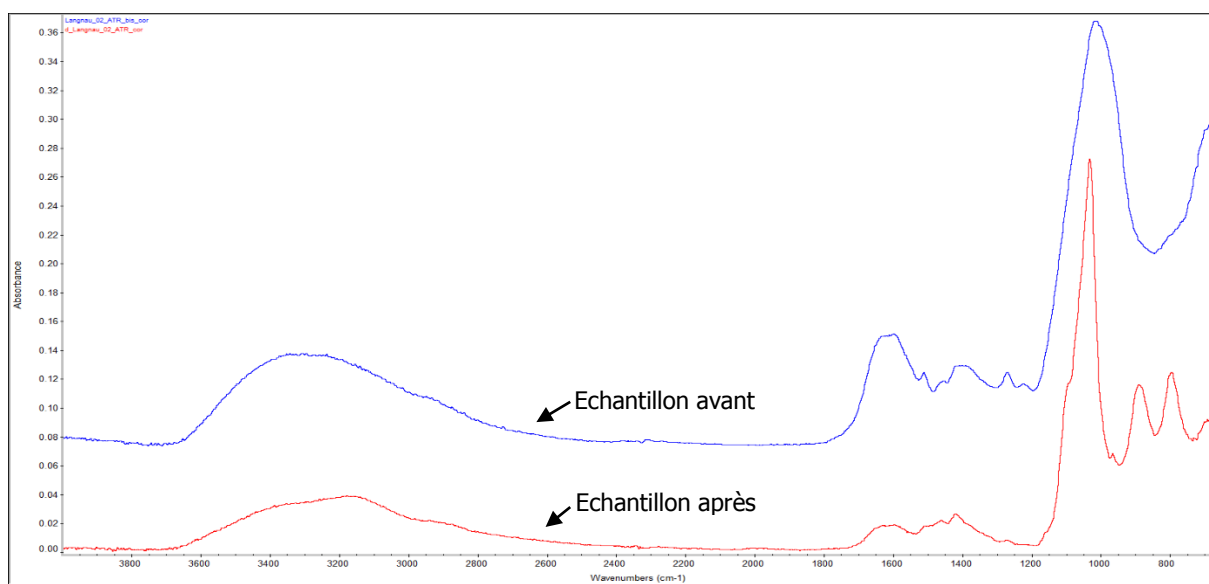


Fig. 215 : Spectre IRTF-μRTA d'une particule prélevée sur le clou 21b avant et après bain (n°2, 1 mois). Situation similaire à la Fig.214. ©HE-Arc