

Zeitschrift: Die Sammlung : Geschenke, Erwerbungen, Konservierungen / Schweizerische Nationalmuseen = Les collections : dons, acquisitions, conservations / Musées Nationaux Suisses = Le collezioni : donazioni, acquisizioni, conservazioni / Musei Nazionali Svizzeri

Band: - (2006-2007)

Artikel: Applications de la spectrométrie Raman à l'étude des biens culturels

Autor: Hunger, Katja / Ramstein, Marianne / Wörle, Marie

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-382031>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 23.11.2024

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

APPLICATIONS DE LA SPECTROMÉTRIE RAMAN À L'ÉTUDE DES BIENS CULTURELS

Introduction

Le Centre des collections des Musées nationaux suisses à Affoltern am Albis, inauguré en 2007, est la réunion sous un même toit de l'ensemble des collections des Musées nationaux suisses, des ateliers de conservation-restauration, du laboratoire de recherche en conservation et des services du Centre des objets.

Le laboratoire de recherche en conservation a pour missions de fournir aux conservateurs-restaurateurs ainsi qu'aux curateurs des Musées nationaux suisses les méthodes les mieux adaptées pour l'examen, la caractérisation et l'analyse des objets d'intérêt culturel et historique. Il se doit aussi d'effectuer des recherches sur les œuvres du patrimoine et les matériaux qui les constituent, de développer et d'optimiser les méthodes de conservation.

Par respect pour l'intégrité et la conservation des objets étudiés, les scientifiques utilisent des méthodes d'analyse non destructives ou quasi non destructives. L'infrastructure se doit d'être polyvalente, c'est-à-dire de permettre l'analyse des matériaux aussi bien organiques qu'inorganiques, tels que les bois, les textiles, les produits de conservations, les produits de corrosion, les minéraux, les métaux, les pigments colorants et liants, etc. Cet équipement doit pouvoir s'adapter aux différents formats d'objet afin de réaliser, dans la mesure du possible, les études directement sur les objets sans devoir effectuer au préalable ni de prélèvement, ni de préparation de l'objet à analyser. Dans le cas contraire, les appareils équipés de microscopes rendent possibles des analyses sur des échantillons de l'ordre du milligramme. Le laboratoire est donc doté d'un spectromètre de fluorescence des rayons X, d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier, d'un spectromètre d'absorption atomique et d'un spectromètre Raman.

Cet article consacré à l'utilisation de la spectrométrie Raman illustre trois cas d'étude représentatifs. Le premier cas est consacré à l'étude archéométrique de fibules, le second présente l'analyse de produits de corrosion détectés sur un objet, afin de choisir le traitement de conservation-restauration adéquat, et le troisième concerne la conservation préventive, plus précisément l'évaluation de nouveaux matériaux envisageables pour l'aménagement de la nouvelle exposition permanente du Musée national suisse de Zurich, qui sera inaugurée en août 2009.

Les applications de la spectrométrie Raman

Cette méthode d'analyse est basée sur l'utilisation de l'«Effet Raman» découvert en 1928 par Ch. V. Raman et qui lui valut de recevoir le prix Nobel en 1930.¹ Les domaines d'application de cette méthode se sont étendues, ces dernières décennies, à l'analyse des matériaux constitutifs des biens culturels.

Les grands avantages de cette technique résident, d'une part, dans le fait que les analyses sont non destructives et, d'autre part, dans le fait que la résolution spatiale est de l'ordre du

micromètre. Cette méthode est utilisée couramment pour l'identification des pigments, colorants et liants présents dans les couches picturales ainsi que des produits utilisés par les conservateurs-restaurateurs, l'identification des pierres précieuses ainsi que de leurs inclusions, pour l'étude des céramiques, porcelaines et verres ainsi que les produits de corrosion. Le laboratoire dispose d'un spectromètre Labram Aramis (Horiba Jobin Yvon), équipé entre autres de deux lasers He/Ne laser de 632.8 nm et Nd:YAG laser de 532 nm ainsi que d'une table de mesure motorisée.

Cas d'étude 1: L'analyse de trois fibules

Trois fibules datant du Haut Moyen Âge, découvertes dans deux sépultures féminines du site de Langenthal (BE),² ont été analysées en utilisant la spectroscopie Raman. Ces tombes sont datées du 6e siècle ap. J.-C. Les fibules, qui s'apparentent tout autant à la bijouterie qu'à la mode, étaient portées par les hommes et plus souvent par les femmes pour fixer leur vêtement. Ces fibules sont constituées de deux parties, l'ardillon et un disque ou une plaque qui très souvent sont richement décorés. Leur typologie très variée permet de les dater ou de les rattacher à une culture avec précision.

Dans la première sépulture, les archéologues ont trouvé deux fibules déposées sur la poitrine de la défunte [1]. Ces deux fibules en forme de S sont de type zoomorphe, elles représentent deux têtes d'animaux. Dans la seconde tombe, une seule fibule, située dans la région du cou, a été mise au jour [2]. Il s'agit de nouveau d'une fibule en forme de S symbolisant deux têtes d'oiseau, d'où la définition de fibule en forme d'oiseau ou aviforme. Ces trois objets sont constitués d'une plaque métallique en argent avec quelques traces de dorures ainsi que des incrustations rouges.

Ces deux sépultures sont particulièrement intéressantes parce qu'elles illustrent un changement dans les habitudes vestimentaires et dans la façon de porter les fibules au cours du 6e siècle. Au début de ce siècle il était d'usage de porter une paire de fibules, alors qu'à la fin une seule suffisait. Dans le but de caractériser ces fibules, les archéologues nous ont demandé de réaliser une étude strictement non destructive des matériaux constituant ces trois fibules, c'est-à-dire de déterminer la composition des alliages ainsi que la nature des incrustations.



1|



2|

1| Deux fibules aniformes de la tombe 95 de Langenthal (BE) (photo: Badri Redha, Service archéologique du canton de Berne).

2| Fibule à têtes d'oiseau de la tombe 34 de Langenthal (BE) (photo: Badri Redha, Service archéologique du canton de Berne).

La spectroscopie de fluorescence des rayons X (XRF) a permis de déterminer la composition des alliages des trois fibules. Il a été ainsi établi que les trois fibules ont été dorées suivant le procédé «au mercure au feu» car des traces de mercure et bien sûr d'or ont été détectées sur chaque objet. La paire de fibules de la première sépulture a été fabriquée à partir d'argent quasiment pur tandis que la fibule unique d'époque plus tardive a été confectionnée à partir d'un alliage à base d'argent et de cuivre.

Les incrustations ont été analysées en combinant l'analyse des éléments chimiques au XRF à la spectrométrie Raman. Les analyses au XRF de l'ensemble des incrustations donnent les mêmes résultats. Les éléments majeurs relevés sont le fer (60–68wt%), l'aluminium (11–13wt%) et le silicium (19–21wt%). Des traces de cuivre, de calcium ainsi que de manganèse (<1%) ont été aussi détectées. La composition de ces incrustations est caractéristique des grenats riches en fer.

Les analyses des grenats ont été réalisées directement sur les objets avec le spectromètre Raman. Les spectres ont révélé des pics intenses caractéristiques des almandines ($\text{Fe}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$). Cette pierre était très fréquemment utilisée en joaillerie pendant le Ve et le 7e siècle ap. J.-C. Les gisements de grenats en Europe étant économiquement peu rentables, les grenats ainsi que de nombreuses autres pierres précieuses étaient souvent importés de l'Inde. Une étude plus précise et nécessitant des micro-prélèvements pourrait nous fournir des informations utiles pour déterminer leur provenance.

Cas d'étude 2: Analyse de produits de corrosion d'un corpus d'objets et leur rôle dans le choix du traitement de conservation-restauration

La photographie aérienne du château de Kronberg en Bavière fut prise, en 1908, par un «pigeon photographe». Il s'agissait d'un pigeon muni d'un appareil photographique attaché à ses épaules par des bretelles élastiques et prenant des vues sur un film 40 mm à l'aide d'un système de déclenchement automatique à retardement [3]. Cet appareil développé par Julius Neubronner, un médecin allemand qui désirait suivre les errements de ses pigeons, ne fut pas produit en grande série. Quelques décennies plus tard, Monsieur Adrian Michel de la manufacture Michel à Walde (AG) optimisa les prototypes conçus par Julius Neubronner et les adapta pour des films de 16 mm en vue de les commercialiser. En 1937, Adrian Michel obtint un brevet pour ses appareils. Il en offrit quelques exemplaires à l'armée suisse, qui effectua des tests photographiques prometteurs au-dessus de l'aéroport de Dübendorf. Sans succès Adrian Michel proposa à plusieurs entreprises de produire ses appareils. La mobilisation générale décrétée le 2 septembre 1939 mit fin en autres à cette aventure. En 2002 les enfants de monsieur Adrian Michel ont généreusement fait don au Musée de l'appareil photographique de Vevey d'un corpus d'objets comprenant des appareils photographiques, des pièces de rechange, des modes d'emploi et des documents divers tels que des films, des tirages, etc.

En 2006, une partie de ces objets a été confiée à Olivier Berger, conservateur-restaurateur indépendant. Ce dernier a fait appel aux services d'analyse du laboratoire du Musée national suisse pour déterminer la composition des alliages présents ainsi que des produits de corrosion observés. Les résultats obtenus ont été décisifs pour le choix du traitement de ces objets.

Les appareils photographiques sont constitués d'un système de déclenchement automatique à retardement, d'un objectif et d'un boîtier contenant les boîtes de logement des films, les axes d'enroulement et les couvercles. Le boîtier ainsi que le tissu fixant l'objectif au boîtier sont peints d'une couleur noire opaque pour assurer à l'ensemble l'étanchéité à la lumière. Les parties les plus corrodées sont l'objectif, les enrouleurs de films ainsi que les axes et les couvercles [4]. Dans le but de déterminer les produits de corrosion et de comprendre leur processus de formation, il a fallu analyser les matériaux qui constituent ces appareils pour pigeon.



3|



4|

Dans un premier temps, les différentes parties de l'appareil ont été analysées au RXF, ce qui a révélé que quatre différents alliages ont été utilisés. Le premier, à base principalement d'aluminium (94 à 98%), a été employé pour le boîtier et le socle du système de déclenchement et le second, majoritairement à base de magnésium (Mg 93%, Al7%), pour les pièces internes du boîtier. Le troisième alliage, à base de magnésium et de zinc (Mg 48%, Zn 51%), constitue la partie externe de l'objectif et le dernier, à base de zinc et de cuivre (Cu 11%, Zn 89%), la partie interne de l'objectif.

Le textile ainsi que le film ont été analysés au FTIR, ils sont constitués d'acétate de cellulose.

La couleur noire, déterminée à l'aide du spectromètre Raman, est du noir de charbon, le liant est, quant à lui, indéterminé.

La spectroscopie Raman s'est ainsi révélée très utile pour la détermination des produits de corrosion détectés. Des micro-prélèvements ont été effectués sur les parties corrodées. Les produits de corrosion observés sur l'objectif, les enrouleurs de films ainsi que les axes et les couvercles sont un mélange de magnésium acétate ($\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) et d'hydromagnésite ($\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$). Ces résultats ont été confirmés par une analyse par diffraction des rayons X réalisée à l'institut de chimie inorganique dans le laboratoire de chimie du solide de l'EPFZ. À partir de nos conclusions, le conservateur-restaurateur a adopté plusieurs mesures de conservation préventive concernant le stockage futur des objets, pouvant ainsi définir le traitement de conservation-restauration de ce corpus.

La découverte de l'acétate de magnésium et de l'hydromagnésite suggère que la corrosion est due à la combinaison du conditionnement des objets en carton acide, des pellicules et de la toile noire en acétate de cellulose. Dans le but d'une conservation préventive, Olivier Berger a conseillé de conditionner ces objets dans des boîtes en matériaux inertes et d'entreposer l'ensemble dans un lieu aéré ou avec des absorbants de vapeurs acétiques, à température stable et humidité constante.

3| Appareils photo pour pigeons.

4| Objectif et couvercle d'un appareil photo.

Pour ce qui est du traitement des objets, la toile noire a été recouverte d'un liant acrylique afin de former une barrière entre le tissu et le métal. Les produits de corrosion ont été enlevés dans un premier temps mécaniquement, puis à l'aide de compresses imbibées de citrate d'ammonium, d'EDTA et d'acide phosphorique. Les surfaces ont été stabilisées à l'aide d'un inhibiteur de corrosion, tel que le benzoate de sodium. Les surfaces les plus sensibles à la corrosion ont été protégées avec de l'huile ou de la cire.

Cet ensemble d'objets est maintenant exposé au Musée de l'appareil photographique de Vevey.³

Cas d'étude 3: Application de la spectrométrie Raman en conservation préventive

Une des missions du laboratoire est la recherche en conservation préventive. Ce domaine de recherche est devenu primordial, au cours des deux dernières décennies, dans la communauté internationale des musées. De nombreux projets sont développés conjointement avec les conservateurs-restaurateurs tant au niveau local qu'euro péen.

Le Centre des collections est fortement engagé dans le grand projet de renouvellement de l'exposition permanente du Musée national suisse de Zurich. A cet effet, les conservateurs-restaurateurs préparent les objets ainsi que leur support. Ils offrent de précieux conseils aux curateurs en ce qui concerne la conception de l'exposition. Ils chargent le laboratoire de tester la compatibilité des matériaux qui seront utilisés pour l'aménagement de la nouvelle exposition avec la conservation des objets. L'ensemble des matériaux, tels que les colles, les peintures, les vernis, le bois, les revêtements de sols, les textiles, etc., sont en quelque sorte des émetteurs potentiels de gaz polluants qui pourraient causer des dommages aux objets avec les quels ils entrent en contact.

L'ensemble de ces matériaux sont soumis en laboratoire à des tests tels que le «Oddy test».⁴ Cette méthode d'évaluation consiste à exposer des plaquettes d'argent, de plomb et de cuivre à des conditions définies de température et d'humidité pendant une durée limitée de 28 jours, dans un récipient fermé qui lui-même contient le produit à évaluer [5].



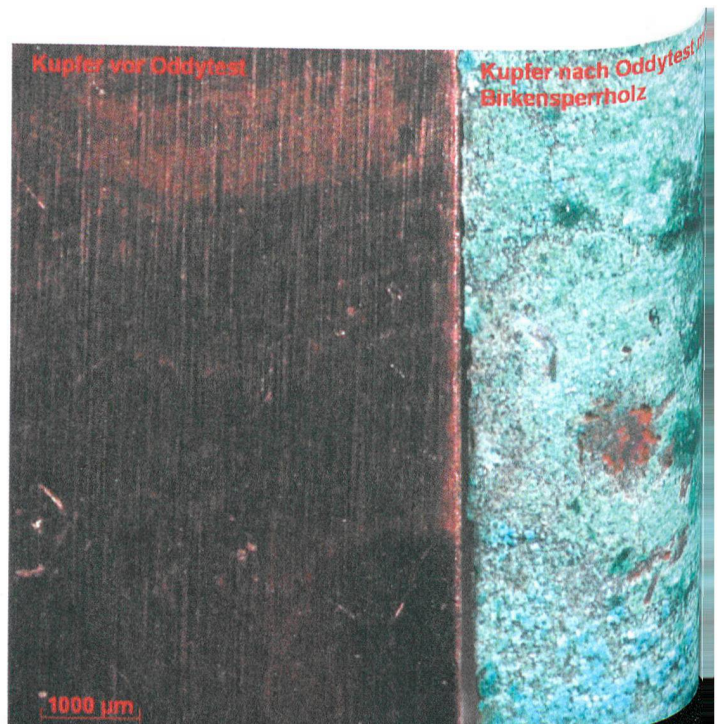
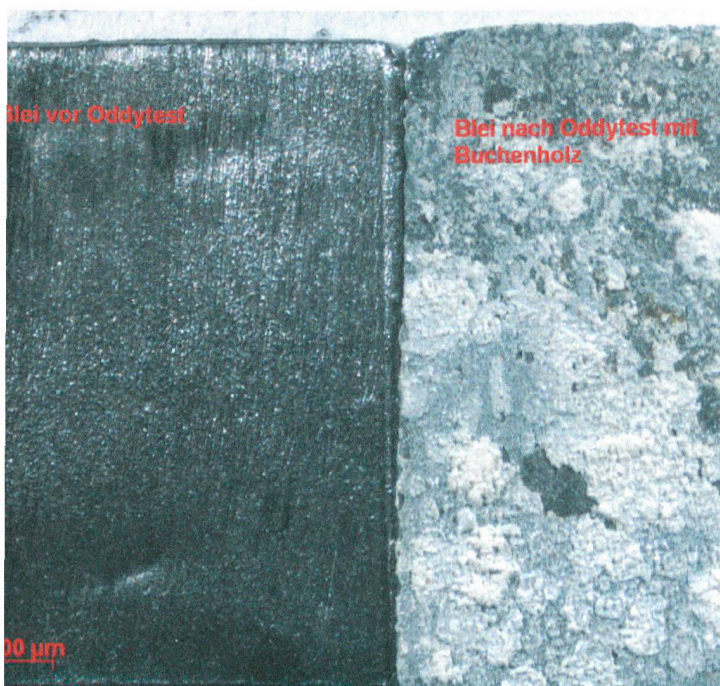
5|

5| Tests d'Oddy de différents matériaux destinés à l'agencement de la nouvelle exposition.

6a et 6b| Coupons de plomb (a) et de cuivre (b) avant et après le test d'Oddy.

7| Analyse d'un coupon de cuivre au spectromètre Raman.

6|



Lorsque le matériel émet des gaz polluants, les coupons métalliques présentent sur leurs surfaces différents types de corrosion [6]. L'absence ou la présence de corrosion ainsi que leur degré permettent d'évaluer les échantillons testés et de les classer en trois catégories: P: apte pour un usage permanent si on constate l'absence de corrosion, T: à utiliser uniquement pour une durée limitée si on soupçonne une très faible corrosion ou U: inapte si on constate une réelle corrosion. L'identification des produits de corrosion permet de déterminer quels gaz polluants sont émis par les matériaux.

Le laboratoire a testé durant l'année 2008 environ 100 matériaux, tous destinés à l'aménagement de cette nouvelle exposition. Comme prévu, les bois de type «léger» ont entraîné une forte altération des plaquettes de cuivre et de plomb. Les produits de corrosion ont alors été analysés directement sur les plaquettes en utilisant la spectrométrie Raman [7]. Il est ainsi apparu que les produits de corrosion verts du cuivre étaient des acétates de cuivre, tandis que les produits de corrosion blancs des plaquettes de plomb étaient un mélange d'acétate et de carbonate de plomb. Ces résultats ont manifestement révélé que le type de bois testé émettait de fortes quantités d'acide acétique et ne pouvait donc pas être utilisé pour l'aménagement de l'exposition permanente.

Conclusions

Cet article a présenté des cas d'utilisation de spectrométrie Raman dans le travail quotidien des scientifiques du laboratoire de recherche en conservation du Centre des collections des Musées nationaux suisses. Cette méthode non destructive d'analyse des matériaux organiques et inorganiques fournit rapidement des informations utiles aux archéologues et aux curateurs sur les objets, leur composition, parfois leur mode de fabrication ainsi que leur provenance. L'identification des produits de corrosion est utile au conservateur-restaurateur pour comprendre le processus de corrosion d'un objet, pour choisir le traitement qui lui sera nécessaire, mais aussi dans le domaine de la conservation préventive afin d'agir sur l'environnement de l'objet (emballage, stockage, etc.). Dans un proche avenir, le laboratoire sera équipé d'un troisième laser doté d'une longueur d'ondes de 785nm. D'autres applications seront alors développées, comme par exemple les matériaux créés au cours du 20e siècle.

Remerciements

L'auteur de la présente contribution remercie les archéologues et le photographe du service archéologique de la ville de Berne, les directeurs du Musée de l'appareil photographique de Vevey, Olivier Berger, conservateur-restaurateur indépendant, et le Dr M. Wörle de l'EPFZ pour ces fructueuses collaborations.

- 1 DEREK ALBERT LONG, *Préface: 80th Anniversary of the discovery of the Raman Effect: a celebration*, in: *Journal of Raman spectroscopy* 39, 2008, pp. 316–321.
- 2 MARIANNE RAMSTEIN/CHANTAL HARTMANN, *Langenthal, Unterhard. Gräberfeld und Siedlungsreste der Hallstatt- und Latènezeit, der römischen Epoche und des Frühmittelalters*, Bern 2008.
- 3 *Des pigeons photographes?*, publication réalisée dans le cadre de l'exposition «Avions, ballons, pigeons... petites histoires de la photographie aérienne en Suisse», 21 février–17 septembre 2007, Musée suisse de l'appareil photographique, Vevey 2007.
- 4 LORNA R. LEE/DAVID THICKETT, *Selection of Materials for the Storage or Display of Museum Objects* (= *British Museum, Occasional Paper* 111), London 1996.

