

# FAUT-IL DÉCHLORURER LES FERREUX ?

STÉPHANE LEMOINE

**Résumé** La stabilisation de la corrosion des fers archéologiques demeure une source constante de préoccupation, à en juger par l'abondante littérature produite sur le sujet depuis les années 1970. Dans ce domaine, le respect de normes de conservation préventive est parfois présenté comme l'alternative à de longs traitements de stabilisation. Alors que ces derniers, bien que de mieux en mieux compris, livrent malgré tout des résultats parfois aléatoires, les contraintes engendrées par le seul respect des conditions de conservation s'avèrent, à l'expérience, difficilement tenables sur le long terme. Nous exposons ici la déchloruration par bains de sulfite de sodium alcalin à Arc'Antique telle que nous la pratiquons.

Le « déficit » d'objets archéologiques à base de fer que l'on peut généralement constater dans les musées trouve une explication partielle dans le fait que la corrosion qui se développe au sein de ce métal conduit à lui donner un aspect qui n'a rien de « gracieux ». C'est la raison pour laquelle, depuis leur création au milieu du XIX<sup>e</sup> siècle, les sociétés savantes et autres sociétés polymathiques ont généralement dédaigné ce matériau (Verchère de Reffye, 1865); que l'on en juge par la rareté des mentions dans leurs bulletins. On peut également imaginer que ce relatif mépris à l'égard du fer archéologique a été renforcé par une stabilité physico-chimique on ne peut plus aléatoire : les cas de fissuration post-fouille, d'éclatements et de ruine complète sont de nos jours aussi, en effet, plus que fréquents. À cette époque, divers procédés de stabilisation ont été imaginés (Verchère de Reffye, 1865) afin de tenter d'enrayer ces phénomènes de corrosion « active » (trempage dans des vernis, colles, cires puis dans les hydrocarbures) amenant parfois à la totale dislocation de pièces découvertes complètes par ailleurs.

Il fallut attendre les années 1950 pour qu'émerge la notion de stabilisation par extraction des espèces chlorurées, responsables de ces altérations. À cette époque déjà, l'emploi de solutions plus ou moins « bouillantes » d'hydroxyde de sodium pouvait être préconisé (Plenderleith, 1966). Depuis, deux publications « majeures » ont défini les grandes lignes de ce que l'on allait désormais appeler « déchloruration au sulfite alcalin » (North, 1975; Rinuy, 1981). Curieusement, l'utilisation de cette technique semble avoir été géographiquement assez limitée : il semblerait que la Grande-Bretagne y fut longtemps assez réticente – comme à nombre de traitements chimiques par ailleurs – avant de s'y résoudre (Keene, 1985). L'alternative à l'absence de tout traitement oblige dès lors à respecter les « normes » de la conservation préventive, c'est-à-dire en l'espèce : « objet-à-conserver-à-une-HR-inférieure-à-40 % ». L'absence d'humidité atmosphérique ralentit en effet considérablement ce type de corrosion. Or, même les plus farouches adversaires de la « déchloruration » finirent par admettre que la gestion de collections de mobilier ferreux en accroissement permanent rendait très difficile ce respect des normes climatiques. Mentionnons que certains conservent les objets ferreux à une

température de congélation (Kühn, 2010), d'autres encore s'essayent à l'anoxie (Chalvidal, 2015). Et rappelons au passage un fait évident : une totale absence de fer métallique dans les objets, intégralement « minéralisés » donc, rend parfaitement inutile une quelconque stabilisation de la corrosion.

Il est donc généralement admis aujourd'hui que la stabilisation de la corrosion des objets ferreux passe par une extraction des ions chlorure. La technique la plus répandue, parce que la plus abordable aussi, est celle de l'immersion dans des bains successifs de sulfite alcalin, outre le développement d'autres techniques d'extraction des espèces chlorurées (bains d'autre nature, plasmas, réduction thermique, etc.) (Drews, 2013). De récents travaux (Kergourlay, 2011; Guilminot, 2012) ont apporté des éclaircissements sur les mécanismes de transformation et d'extraction des espèces chlorurées dans ce milieu – nous n'entrerons pas ici dans les détails, mais un pH très basique déstabilise les espèces chlorurées. Il y a quelques années, a été proposée une diminution des concentrations (Wang, 2008), passant à 0,05 M pour la soude et à 0,1 M pour le sulfite de sodium – elles étaient initialement données à 0,5 M – pour un résultat identique. En fait, il est essentiel de conserver (sur la durée d'un bain de traitement qui excède rarement deux mois) un pH élevé, supérieur à une valeur de 13,5, afin de placer le fer dans un domaine d'immunité et de l'y maintenir (Pelé, 2010). En effet, il est connu que l'hydroxyde de sodium tend naturellement à se carbonater sous l'effet du dioxyde de carbone atmosphérique; certains auteurs l'ont (re)découvert récemment! (Sullivan, 2013). D'autre part, la quantité de sulfite de sodium à ajouter pour éviter la formation de goéthite ( $\alpha$ -FeOOH) doit suffire à neutraliser les quelques dizaines de milligrammes par litre d'oxygène dissout présents dans l'eau utilisée (nous utilisons de l'eau osmosée). Un ajout plus « massif » permettra d'éviter une ré-oxygénation progressive par le dioxygène de l'atmosphère et, par là-même, son oxydation. Si la concentration de la soude doit être maintenue aux alentours de 0,5 M, celle du sulfite de sodium peut effectivement être abaissée à 0,1 M. Pour ce dernier, des tests sont encore nécessaires.

Par ce procédé, Arc'Antique a conduit depuis 1990 près de deux cents traitements dans des cuves de capacité comprise entre cinq et trois cents litres, pour plus de deux mille cinq cents objets ou lots d'objets (un seul lot peut comporter jusqu'à mille objets). Il n'empêche que la durée de ce traitement, même avec agitation du bain et chauffage, demeure assez longue, puisque le procédé ne repose que sur la transformation des espèces chlorurées et leur mise en solution par diffusion. La durée du traitement est ainsi rarement inférieure à quatre mois (fig. 1).

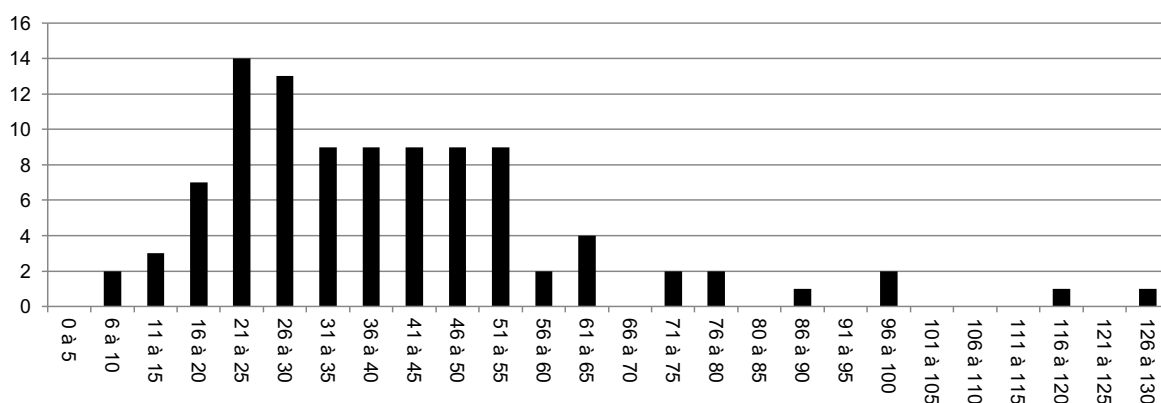
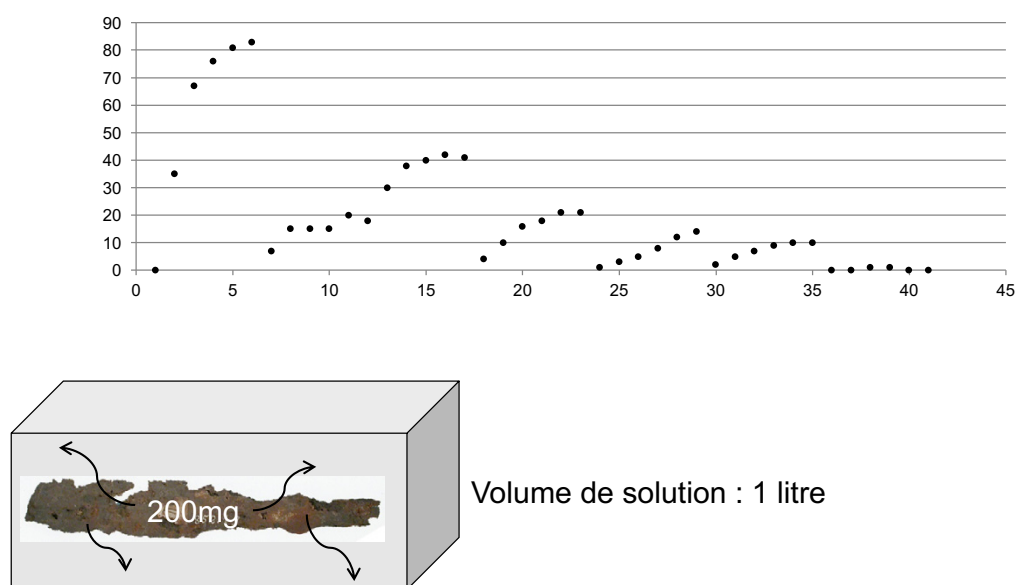


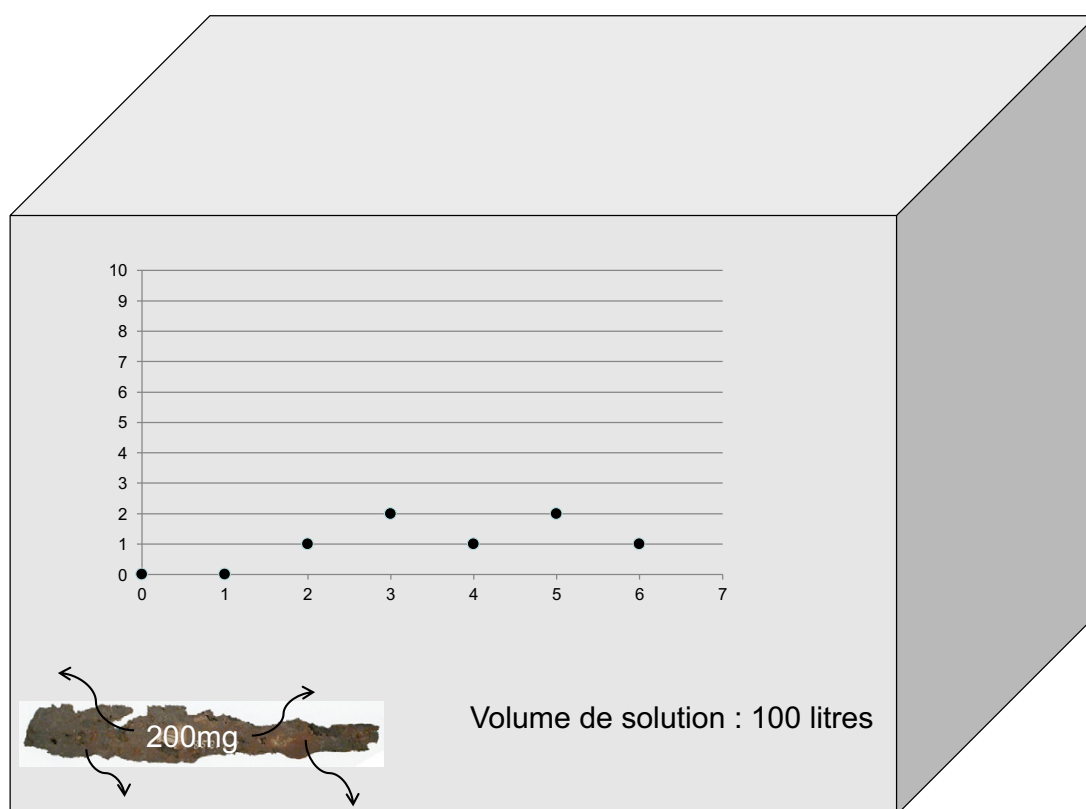
Figure 1 Durée moyenne des bains (en semaines). © S. Lemoine.

Le suivi hebdomadaire des bains, qui consiste à quantifier les ions chlorure passés en solution par potentiométrie argentimétrique, montre que la cinétique d'extraction débute rapidement, puis tend à se stabiliser au fil du temps. Cinq bains successifs sont généralement nécessaires. Les changements sont suggérés par une relative stagnation apparente des quantités d'ions chlorure extraits au cours du temps. La question essentielle est de savoir à quand peut être estimée la fin du traitement. Des solutions ont pourtant été recherchées, mais elles ont abouti à évoquer une réduction des temps de traitement (Loeper-Attia, 1997). Considérant la qualité de l'eau osmosée produite, celle des composés chimiques entrant dans la composition du bain et les erreurs liées à la technique de dosage utilisée, une valeur limite de concentration maximale en ions chlorure de 5 mg/l est généralement admise. Difficulté supplémentaire et qui n'est pas sans importance : cette valeur est bien évidemment toute relative, car elle dépend du rapport « volume de solution/volume d'objet » et, à volume d'objets égal, moins il y a de solution et meilleur est le suivi (fig. 2, 3). Des calculs rétrospectifs montrent que l'on se situe généralement dans une fourchette comprise entre un quart et un litre de solution par objet (à titre de comparaison, le traitement d'un seul canon peut nécessiter un bain de quatre mètres cubes).



**Figure 2** Effet du volume de solution dans la mesure de la concentration : la valeur de concentration cumulée théorique atteinte est de 200 mg/l pour un volume de solution d'un 1 litre. La concentration des ions chlorure (mg/l) est exprimée en fonction du temps (semaines). © S. Lemoine.

On pourra retenir que plus le volume de solution de traitement est réduit, meilleure est la détermination des concentrations en ions chlorure, notamment pour de faibles gradients. D'autre part, les erreurs de valeurs constatées dans les dosages importent en fait assez peu, puisque c'est l'évolution générale de la concentration que l'on évalue (valeurs relatives). En revanche, en fin de traitement, l'erreur la plus faible est recherchée, ce qui est facilité par le procédé de dosage. Quels que soient les efforts consentis, il est bien évident que nous ignorons totalement la quantité résiduelle d'ions chlorure demeurant au sein des objets (Rimmer, 2012) et, dans ce cas, sommes incapables d'apprécier s'ils suffiront à produire une éventuelle reprise de corrosion (Beaudouin, 1997; Rimmer 2013).



**Figure 3** Effet du volume de solution dans la mesure de la concentration : la valeur de concentration cumulée théorique atteinte est de 2 mg/l pour un volume de solution de 100 litres. La concentration des ions chlorure (mg/l) est exprimée en fonction du temps (semaines). © S. Lemoine.

## Conclusion

L'absence de stabilisation de la corrosion, couplée à un contrôle climatique qui s'avère bien souvent plus qu'erratique sur le long terme ne saura conduire qu'à une aberrante « sélection naturelle » des objets archéologiques ferreux; fatalisme assez inadmissible en matière de préservation des objets mobiliers du patrimoine. Bien que des progrès significatifs dans la compréhension des mécanismes de dégradation aient été faits depuis une dizaine d'années, il n'en demeure pas moins qu'aucune technique prédictive en matière de corrosion post-fouille n'a aujourd'hui vu le jour, mais certains tentent de mettre au point des techniques d'évaluation. Dans un tel contexte de méconnaissance, il est donc conseillé de déchlorurer les objets archéologiques ferreux et de les conserver à de faibles pourcentages d'humidité relative.

## Références bibliographiques

- Beaudouin A. et al.** (1997), « Corrosion d'objets archéologiques en fer après déchloruration par la méthode au sulfite alcalin », *Metal 95, Proceedings of the international conference on metals conservation*, Londres, James & James, p. 170-177.
- Chalvidal C., Loeper-Attia M.-A., Robbiola L.** (2015), « Effet des absorbeurs d'oxygène sur la conservation des alliages de base cuivre archéologiques. Nouveau développement pour le stockage des objets en réserve », dans *Restaurer l'ordinaire, exposer l'extraordinaire : du site au musée*, actes des XXVIII<sup>e</sup> Journées des restaurateurs en archéologie, (musée départemental de l'Arles antique, Arles, 16-17 octobre 2014), (coll. Conservation-restauration des biens culturels - Cahier technique, 22), Paris, ARAAFU, p. 49-54.
- Drews M. J., Gonzalez-Pereyra et al.** (2013), « The application of subcritical fluids for the stabilization of marine archaeological iron », *Studies in Conservation*, n° 58 (4), p. 314-325.
- Guilminot E. et al.** (2012), « Influence of crucial parameters on the dechlorination treatments of ferrous objects of seawater », *Studies in Conservation*, n° 57 (4), p. 227-236.
- Keene S., Orton C.** (1985), « Stability of treated archaeological iron : an assessment », *Studies in Conservation*, 30 (3), p. 136-142.
- Kergourlay F. et al.** (2011), « Mechanisms of the dechlorination of iron archaeological artefacts extracted from seawater », *Corrosion science*, n° 53 (8), p. 2474-2483.
- Kühn C., Eggert G.** (2011), « Keep cool? Deep-freeze storage of archaeological iron. », dans *Proceedings of Metal 2010*, Clemson University, Clemson, South Carolina, p. 32-38.
- Loeper-Attia M. A., Weber W.** (1997), « Déchloruration d'objets archéologiques en fer par la méthode du sulfite alcalin », *Metal 95, Proceedings of the international conference on Metals Conservation*, Londres, James & James, p. 162-166.
- North N. A., Pearson C.** (1978), « Methods for treating marine iron », *ICOM Committee for conservation, 5<sup>th</sup> triennial meeting*, ICOM, Zagreb, 78/23/3, p. 1-10.
- Pelé C., Lemoine S., Guilminot E.** (2010), « Evolution of pH in the solutions of dechlorination », dans Gerhard Eggert and Britta Schmutzler (éd.) *Archaeological iron, Conservation colloquium 2010*, Stuttgart [http://www.iron-colloquium.abk-stuttgart.de/Documents/Tagungsband\\_session\\_4.pdf](http://www.iron-colloquium.abk-stuttgart.de/Documents/Tagungsband_session_4.pdf)
- Plenderleith H. J.** (1966), *La conservation des antiquités et des œuvres d'art*, P. Philippot (trad.), Paris, Eyrolles, p. 297.
- Rimmer M., Watkinson D., Wang Q.** (2013), « The impact of chloride desalination on the corrosion rate of archaeological iron », *Studies in Conservation*, n° 58 (4), p. 326-337.
- Rimmer M., Watkinson D., Wang Q.** (2012), « The efficiency of chloride extraction from archaeological iron objects using deoxygenated alkaline solutions », *Studies in Conservation*, n° 57 (1), p. 29-41.
- Rinuy A., Schweizer F.** (1981), « Méthodes de conservation d'objets de fouilles en fer », *Studies in Conservation*, n° 26 (1), p. 29-41.
- Sullivan K., Ross McKinnon W., Selwyn L.** (2013), « Carbon dioxide absorption alkaline treatment solutions for archaeological iron », *Proceedings of Metal 2013*, Ed. Historic Scotland, p. 77-84.
- Verchère de Reffye** (1865), « Procédés pour le nettoyage et la conservation des objets en fer », *Revue archéologique*, n° 1, p. 392-397.
- Wang Q., Dove S. et al.** (2008), « Evaluation of methods of chlorine ion concentration determination and effectiveness of desalination treatments using sodium hydroxyde and alkaline sulphite solutions », *The conservator*, n° 31, p. 65-74.

### L'auteur

**Stéphane Lemoine** conservateur-restaurateur, GPLA-Laboratoire Arc'Antique, 26, rue de la Haute-Forêt, 44300 Nantes, [Stephane.LEMOINE@loire-atlantique.fr](mailto:Stephane.LEMOINE@loire-atlantique.fr).