

SOMMAIRE

REMERCIEMENTS	1
SOMMAIRE	2
RESUME	4
ABSTRACT	4
INTRODUCTION	5
1. CONTEXTE : L'ARCHEOLOGIE DE LA GRANDE GUERRE	6
1.1 UN NOUVEAU DOMAINE DE L'ARCHEOLOGIE	6
1.2 LA FOUILLE DE CARSPACH	7
1.3 STATUT JURIDIQUE ET VALEURS CULTURELLES LIEES AUX PLAQUES	9
2. PRESENTATION DES OBJETS D'ETUDE	11
2.1 IDENTIFICATION.....	11
2.2 TECHNOLOGIE DE FABRICATION	12
2.3 FONCTION	12
2.4 LES DIFFERENTS MODELES DE PLAQUES.....	13
2.5 PRELEVEMENT ET SECHAGE DES PLAQUES.....	14
2.6 TRAITEMENT EFFECTUE SUR LA PLAQUE 1010-28	14
2.7 ENVIRONNEMENT DE CONSERVATION	14
3. METHODES D'ETUDE	15
3.1 CONSTAT D'ETAT	15
3.2 DESCRIPTION DE LA CORROSION	15
3.3 ANALYSES.....	17
<i>Spectroscopie à fluorescence X (XRF)</i>	19
<i>Microscopie électronique à balayage (SEM-EDX)</i>	19
<i>Spectroscopie infrarouge (FTIR)</i>	19
<i>Spectroscopie Raman</i>	20
3.4 LOCALISATION DE LA LIMITE DE LA SURFACE D'ORIGINE	20
3.5 STABILITÉ DE LA CORROSION	21
3.6 MICROSTRUCTURE	21
4. CONSTAT D'ETAT ET ETUDE DE LA CORROSION	22
4.1 ALTERATIONS PHYSIQUES	22
4.2 EXAMENS COMPLEMENTAIRES EFFECTUES.....	25
<i>Photographie sous fluorescence UV</i>	25
<i>Radiographie X</i>	25
4.2 ALTERATIONS PHYSICO-CHIMIQUES : FACIES DE CORROSION	26
4.3 CARACTERES DES STRATES	26
<i>Métal – M</i>	28
<i>Sédiment – S</i>	31
<i>Matériaux non-métalliques - NMM</i>	33
<i>Dépôts - D</i>	33
<i>Produits de corrosion - CP</i>	34
<i>Métal corrodé – CM</i>	40
<i>Vides structurels - SV</i>	43
4.4 CARACTERES DES INTERFACES	43
4.5 STRUCTURE DES STRATES.....	44
4.6 FORMES DE CORROSION	44
<i>Forme A</i>	44

<i>Forme B</i>	44
<i>Forme C</i>	44
4.7 INFLUENCE DU TRAITEMENT (PLAQUE 1010-28) SUR LA STRATIGRAPHIE	45
5. RESULTATS DE L'ETUDE.....	46
5.1 DIAGNOSTIC DES ALTERATIONS	46
<i>Facteurs mécaniques</i>	46
<i>Facteurs physico-chimiques</i>	47
5.2 IDENTIFICATION DE LA LIMITE DE LA SURFACE D'ORIGINE	51
5.3 STABILITE DE LA CORROSION	54
5.4 PRONOSTIC.....	56
6. RECOMMANDATIONS POUR LE SUIVI DES OBJETS	57
DISCUSSION DES RESULTATS	59
CONCLUSION GENERALE.....	61
LISTE DES REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	62
LISTE DES ABREVIATIONS	66
GLOSSAIRE	67
LISTE DES FIGURES	69
LISTE DES TABLEAUX	73
ANNEXE 1. CONTEXTE DE DECOUVERTE DES PLAQUES	74
ANNEXE 2. PROTOCOLE DE PREPARATION DES ECHANTILLONS	79
ANNEXE 3. DESCRIPTION DES METHODES D'ANALYSE UTILISEES	81
SPECTROSCOPIE A FLUORESCENCE X (XRF)	81
MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (SEM-EDX)	81
SPECTROSCOPIE FTIR.....	81
SPECTROSCOPIE RAMAN	82
ANNEXE 4. CONSTAT D'ETAT DES OBJETS D'ETUDE	83
ANNEXE 5. ÉTUDE DE LA CORROSION ET RÉSULTATS D'ANALYSE	86
ANNEXE 6. LE ZINC : PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES, HISTOIRE, ALLIAGES	96
PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES	96
HISTOIRE ET UTILISATION	97
MINERAIS DU ZINC.....	99
METALLURGIE D'ELABORATION	99
ALLIAGES DE ZINC	101
ANNEXE 7. LISTE DES FOURNISSEURS	102

Une fiche, issue du projet MIFAC-Métal¹, située en fin de document, résume les résultats des analyses effectuées sur la plaque 1008-1.

¹ Degriigny et Senn, 2012.

RESUME

La fouille de l'abri Kilian à Carspach donne l'opportunité aux conservateurs-restaurateurs d'étudier le comportement des métaux modernes en contexte archéologique, au-travers des objets excavés, tels que les plaques d'identification. Le métal subit durant son enfouissement divers processus de corrosion, altérant son état initial et fragilisant l'objet. Ceux-ci dépendent de nombreux facteurs liés non seulement à l'hétérogénéité du sol et à ses caractéristiques physico-chimiques, mais aussi à la nature de l'objet métallique. Assurer la préservation à long terme des plaques d'identification militaires, et donc de leurs significations, nécessite de comprendre les mécanismes de corrosion du zinc archéologique et notamment d'évaluer la stabilité de l'état de conservation actuel. Ceci implique de pouvoir « lire » la corrosion. Une description approfondie de la corrosion, sujet de cette étude, a été réalisée à partir d'observations macro et microscopiques (loupe binoculaire, microscopie optique et électronique à balayage, photographie sous UV), et d'analyses physico-chimiques complémentaires (XRF, SEM-EDX, FTIR et Raman). La stratigraphie de la corrosion, représentation schématique de l'objet en coupe transversale, permet d'aider à visualiser les différentes couches de corrosion, mais aussi de distinguer la limite de la surface d'origine. Ce dossier présente les résultats de cette étude, afin d'avoir une meilleure compréhension globale de ces objets et d'apporter des éléments de réponse sur la stabilité de la corrosion, étape préliminaire à une intervention de conservation-restauration.

ABSTRACT

The excavation of the shelter Kilian in Carspach provides an opportunity for conservator-restorers to study the behavior of modern metals in archaeological context, through excavated artifacts, such as the identification tags. The metal undergoes, during burial, various corrosion processes, altering its original condition and weakening the object. These depend on many factors, linked not only to the heterogeneity of the soil and its physicochemical characteristics, but also to the nature of the metallic artifact. Ensure long-term preservation of the military identification tags, and thus their meanings, requires understanding the mechanisms of corrosion of archaeological zinc, including assessing the stability of the current state of conservation. This means being able to "read" the corrosion. A complete description of corrosion, subject of this study, has been made from macro and microscopic observations (stereomicroscopy, optical and scanning electron microscopy, UV photography), and complementary physicochemical analysis (XRF, SEM-EDX, FTIR and Raman). The corrosion stratigraphy, a schematic representation of the artifact in cross section, can help visualize the different layers of corrosion, but also to distinguish the limit of the original surface. This report presents the results of this study, in order to have a better overall understanding of these objects and to provide answers on the stability of corrosion, a preliminary step before a conservation-restoration treatment.

INTRODUCTION

Les plaques d'identification militaires en zinc provenant du site de Carspach, en Alsace, et appartenant au Pôle d'Archéologie Interdépartemental Rhénan de Sélestat (F), s'inscrivent dans un projet de recherche issu d'un partenariat avec la Haute Ecole de Conservation-restauration Arc de Neuchâtel. Ces objets, retrouvés en 2011 dans une galerie souterraine partiellement effondrée datant de la Première Guerre mondiale (bombardée en 1918), offrent en effet une opportunité d'étudier la corrosion du zinc et ses alliages en milieu archéologique, ce qui n'est pas habituel pour ce type de métal, car il est issu d'une technologie de fabrication industrielle récente (XIX^{ème} siècle).

Actuellement, plusieurs recherches en conservation-restauration des matériaux issus de la Première Guerre Mondiale sont en cours, l'une d'elles a entre autres été menée à l'Institute of Archaeology, University College London, sur des objets utilisés pour l'identification de restes humains, dont des livres et une montre-bracelet². Ces recherches, dont la présente étude fait partie, ont pour but commun le choix de protocoles de traitement adaptés à ces « nouveaux » objets, afin d'assurer leur conservation et de révéler les informations archéologiques dont ils sont porteurs.

Le projet du PAIR consistait initialement en deux phases :

- La description de la corrosion et la caractérisation des différentes strates*³
- Le choix d'un protocole de traitement

Les contraintes archéologiques et politiques liées à l'identification des corps ont cependant poussé les conservateurs-restaurateurs du PAIR à intervenir sur quinze des dix-neuf plaques retrouvées, avant la première phase du projet. Les quatre restantes, n'ayant pas eu besoin d'un traitement pour l'identification, sont restées brutes de fouilles et ont ainsi pu être utilisées dans le cadre de cette étude. Une prise d'échantillons, nécessaire à certaines analyses, envisagées dans le cadre du mandat adressé à la HECR-Arc, a été prévue sur deux plaques déjà fragmentées.

Les objectifs principaux de ce travail de diplôme sont :

- La description de la forme de corrosion (à partir des observations et analyses des produits de corrosion et du métal),
- La localisation de la limite de la surface d'origine (à partir de la stratigraphie de la corrosion),
- L'évaluation de la stabilité de l'état de conservation actuel des plaques (à partir de la vitesse de corrosion actuelle dans des conditions climatiques non-contrôlées).

Afin de pouvoir y répondre, nous établirons un examen diagnostique des cinq objets prêtés par le PAIR pour cette étude, en nous penchant de manière approfondie sur la stratigraphie de la corrosion. Des analyses, réalisées en parallèle, permettront d'y ajouter des données qualitatives et quantitatives. Enfin, des recommandations de conservation seront formulées en fonction des résultats obtenus.

² Peters et Sully, 2006, p.12-16.

³ Les astérisques* se réfèrent au glossaire, en page 67.



Figure 2 : Grenades à manches ©PAIR, 2011.

Enfin, il est important de tenir compte du fait que certains objets sont potentiellement dangereux pour les équipes de fouille, notamment les projectiles explosifs (obus, grenades, etc.) non utilisés ou n'ayant pas explosés, mais aussi les armes en état de marche. Des mesures de sécurité sont donc à prendre en amont de toute intervention sur le terrain⁷.

Parfois l'existence de ces lieux marqués par les combats a été totalement gommée par les remises en culture de l'immédiat après-guerre⁸. Les sites ont été nettoyés au fur et à mesure par les exploitants agricoles voire pillés par des collectionneurs. La présence de mémoriaux aide à garder une trace de l'un des épisodes les plus traumatisants de notre histoire, dont les traces physiques sont en train de disparaître. Il s'agit donc à la fois d'une archéologie industrielle, historique, mais aussi sociale, symbolique et anthropologique⁹.

1.2 La fouille de Carspach

Le site de Carspach a été découvert à l'occasion de travaux d'aménagement de la route (Déviation d'Aspach-Thalmatten), mis en place par le Conseil général du Haut-Rhin. En effet, le tracé de construction se situait directement au-dessus d'un abri souterrain allemand, le Kilianstollen, situé en première ligne de front et utilisé lors de la Première Guerre mondiale, entre 1914 et 1918 (voir Figure 119 et Figure 120, Annexe 1, p.74). La présence de la galerie était connue uniquement par des sources historiques ainsi qu'un monument commémoratif, mais son emplacement exact restait inconnu. Suite à des prospections, des vestiges de tranchées allemandes ainsi qu'un escalier menant à la galerie (voir Figure 121, Annexe 1, p.74) avaient été détectés en 2007 par le PAIR, mais le tracé n'avait pas pu être défini précisément pour des problèmes de sécurité¹⁰.



Figure 3 : Vue aérienne du site de Carspach ©PAIR, 2011.

⁷ Harouard, *et al.*, 2013, à paraître.

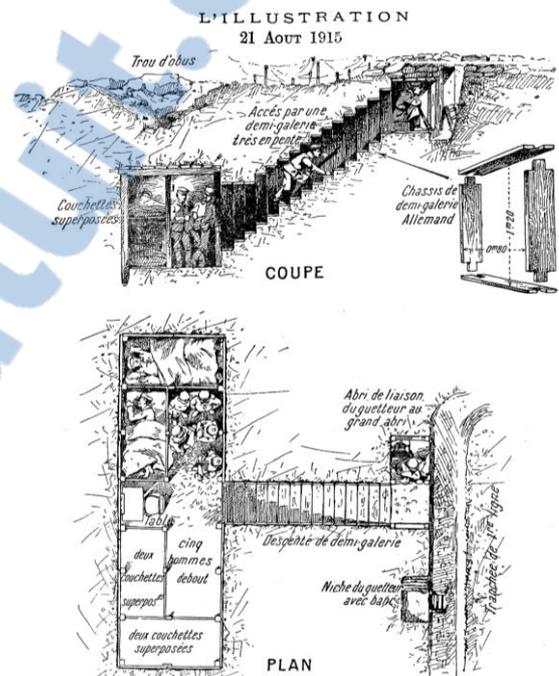
⁸ Desfossés, *et al.*, 2008, p.9.

⁹ Nicolis, *et al.*, 2011, p.37.

¹⁰ Landolt, 2012b, p.74-75.

Après un premier dégagement de la galerie en 2010, mettant au jour des vestiges parfaitement conservés, une fouille préventive a été menée par le PAIR du 13 septembre au 10 novembre et ensuite du 7 au 9 décembre 2011. Plusieurs acteurs ont collaborés à celle-ci, à savoir le service de déminage de la Sécurité Civile, les services des Sépultures Militaires Françaises et Allemandes, le Service Régional de l'Archéologie, les services du Conseil Général du Haut-Rhin et la mairie de Carspach¹¹.

L'abri se situe en parallèle à la première ligne de front allemande (sud du front ouest), à l'ouest d'Altkirch et a été construit pour accueillir (théoriquement) cinq cent soldats en cas de bombardement. En effet, plusieurs escaliers relient la galerie à la tranchée. L'abri était utilisé comme lieu de vie lorsque les combattants n'étaient pas au front. On y trouve donc divers aménagements, comme des couchettes, bancs, latrines, étagères, téléphones, armoires, poêles, etc. La galerie mesure 125 m de long, 1.10 m de large et 1.70 m de haut, et est située à une profondeur de 3.5 à 6 m. Elle est maintenue par des planches de bois, assemblées par un système de tenons et mortaises. Un plancher avait également été aménagé pour permettre l'écoulement des eaux d'infiltration. Le Kilianstollen est occupé en 1918 par le 94^{ème} Régiment d'Infanterie de réserve allemand¹².



Type d'abri allemand en première ligne, avec accès par une demi-galerie en escalier.

Figure 4 : Illustration d'un abri allemand de première ligne, tel que pouvait être celui du Kilianstollen à Carspach ©PAIR, 2013.

Le matin du 19 mars 1918, l'artillerie allemande lance un bombardement à l'aide d'obus à gaz sur les lignes françaises, sans doute pour faire diversion à l'offensive allemande qui se prépare dans la Somme. Dans l'après-midi, l'artillerie française attaque le secteur du Kilianstollen (dont l'existence n'était pas encore connue), selon une planification militaire antérieure. La majeure partie de la 6^{ème} Compagnie du 94^{ème} Régiment d'infanterie se réfugie alors dans l'abri. Suite à des tirs successifs, un tronçon de la galerie s'effondre sur 60 m, au niveau de deux connexions entre la galerie et un escalier d'accès. Dix soldats sont blessés et trente-quatre ensevelis. Ceux-ci seraient probablement décédés sur place à cause de l'effet « blast » (onde de choc liée à l'explosion) en même temps que

¹¹ Landolt, 2012b, p.74-75.

¹² Idem.

l'effondrement partiel de la galerie. Une opération de sauvetage a lieu durant la nuit, mais seuls treize corps ont pu être exhumés. Les circonstances de la guerre et les contraintes techniques ont fait que les vingt-et-un soldats ensevelis dans la galerie ne seront pas retrouvés, et le site abandonné depuis la fin de la guerre jusqu'à sa fouille en 2011. Entre temps, celui-ci a été aménagé pour l'agriculture (maïs, blé) par les différents propriétaires du terrain. Trois monuments successifs, commémoratifs de l'évènement, ont été érigés, dont le dernier, en pierre, date de 1962. L'un d'eux, en bois (voir Figure 122, Annexe 1, p.74), a entre autres permis l'identification des soldats disparus¹³.

Parmi les nombreux objets retrouvés, à savoir plus de 1200 lots (équipement militaire, objets personnels liés à la toilette, la nourriture, l'écriture, le jeu, la religion, l'argent, etc.), figurent les plaques d'identification. Celles-ci étaient présentes sur ou à proximité des corps des soldats. Au total, dix-neuf plaques ont été exhumées lors de la fouille. Certaines d'entre elles étaient associées à d'autres objets ou parties d'objets, comme des morceaux de tissus, de cuir ou de papier¹⁴. Le contexte de découverte des cinq plaques utilisées dans le cadre de cette étude est important pour comprendre leur état d'altération (voir Tableau 4-Tableau 8, Annexe 1, p.76-78).



Figure 5 : Vue générale d'une partie de l'abri en cours de fouille ©PAIR, 2011.



Figure 6 : Vue de l'intérieur de l'abri et d'un soldat exhumé ©PAIR, 2011.

1.3 Statut juridique et valeurs culturelles liées aux plaques

Le mobilier archéologique découvert sur le sol français bénéficie d'une protection juridique spécifique au contexte de découverte. Les restes humains issus des conflits contemporains sont à la charge du Pôle des sépultures de guerre et des Hauts Lieux de la Mémoire nationale, responsable d'offrir aux défunts une sépulture perpétuelle. Lorsque ceux-ci sont identifiés, les familles (si elles sont

¹³ Landolt, 2012a, p.30-44.

¹⁴ Information transmise par Solenne Milbled (restauratrice du patrimoine, PAIR), lors d'un entretien à Sélestat (F), en date du 30 mai 2013.

retrouvées) peuvent demander leur restitution. Dans le cas de Carspach, selon les accords bilatéraux entre la France et l'Allemagne, les corps ont été remis au Service d'Entretien des Sépultures Militaires Allemandes (Volksbund Deutsche Kriegsgräberfürsorge), qui les inhumera dans le cimetière d'Illfurth en novembre 2013 (selon le décret du 5 mai 1967). En ce qui concerne les biens appartenant au défunt, selon la réglementation militaire, ils doivent être remis aux héritiers, mais aucune descendance n'a aujourd'hui été retrouvée. Les plaques d'identification militaires, ainsi que les autres vestiges mobiliers provenant du site de Carspach, sont aujourd'hui sous la responsabilité du Département (Haut-Rhin), car l'Allemagne a renoncé à toute revendication de propriété¹⁵.

Ces plaques font partie d'un contexte bien particulier, sensible, susceptible d'influencer les décisions de traitement de conservation. Les valeurs associées à ces objets sont nombreuses¹⁶ :

- Valeur historique : l'objet est associé spécifiquement à un événement historique, à savoir la Première Guerre mondiale. L'altération des plaques est un élément perturbateur car elle fait perdre sa lisibilité à l'objet. Toutefois, les matériaux ayant altérés les plaques peuvent aussi avoir une valeur historique, puisqu'ils sont associés à l'évènement du 19 mars 1918.
- Valeur de recherche : l'état des plaques peut fournir des informations utiles pour la recherche en conservation-restauration au niveau de la compréhension des processus de corrosion* du zinc en milieu enfoui, encore peu étudiés. Celle-ci a pour but la mise en place de protocoles de traitement pour ce type d'objets.
- Valeur d'ancienneté : il s'agit d'une valeur attachée à la perception de l'objet comme appartenant au passé.
- Valeur sentimentale : l'objet peut susciter des sentiments personnels chez certaines personnes, car le souvenir de la Grande Guerre, même après un siècle, fait encore très intimement partie de la mémoire individuelle et collective¹⁷, en particulier pour les citoyens de Carspach et des communes environnantes.
- Valeur d'association : les plaques sont directement liées à leur propriétaire, puisqu'elles permettent l'identification des soldats auxquels elles appartenaient. Jusqu'à aujourd'hui, quinze plaques retrouvées ont permis d'identifier les disparus, à l'aide d'un travail de croisement d'informations à partir de segments de texte lisibles et des études archéo-anthropologiques effectuées (sachant que les lieux, dates de naissances, prénoms et noms des vingt-et-un individus étaient connus, notamment à l'aide d'une photo d'un ancien monument commémoratif aujourd'hui disparu¹⁸).

¹⁵ Harouard, *et al.*, 2013, à paraître.

¹⁶ Selon Appelbaum, 2007.

¹⁷ Desfossés, *et al.*, 2008, p.123.

¹⁸ Information transmise par Michaël Landolt (archéologue, PAIR), lors d'un entretien à Sélestat (F), en date du 30 mai 2013.



- o Valeur de commémoration : les plaques possèdent une force évocatrice importante, puisqu'elles conservent par leur présence matérielle la mémoire d'anciens soldats.

Dans le cas où les plaques sont exposées dans le cadre d'une exposition, nous pourrions leur attribuer une valeur pédagogique, car elles peuvent transmettre visuellement des informations sur leur fonction.

2. PRESENTATION DES OBJETS D'ÉTUDE

2.1 Identification

Les objets d'étude sont des plaques de métal de forme ovale, comportant deux perforations circulaires au niveau du bord supérieur central. Nous distinguons deux types de plaques différents, qui seront décrits par la suite.

Photo ¹⁹	N° d'inv.	N° HECR	Matériau (x)	Dimensions	Poids	Particularités
	5668-MXX-1004-22	1474	Alliage de zinc Restes de cordon et de tissu Poils, éléments organiques	7 x 5.5 x 0.3 cm	9.51 g	Plaque type 2 7 fragments Friable et cassant Brut de fouille
	5668-MXX-1007-4	1475	Alliage de zinc Poils, éléments organiques	7 x 5.5 x 0.3 cm	17.21 g	Plaque type 2 Entier Brut de fouille
	5668-MXX-1008-1	1476	Alliage de zinc Restes de tissu Poils, éléments organiques	6.5 x 5 x 0.1 cm	6.3 g	Plaque type 1 2 fragments Cassant Brut de fouille
	5668-MXX-1010-28	1477	Alliage de zinc Restes de tissu Poils, éléments organiques	7 x 5.5 x 0.1 cm	12.94 g	Plaque type 2 Nettoyée pour étude
	5668-MXX-1017-2	1478	Alliage de zinc Restes de tissu Poils, éléments organiques, pièce de monnaie (?)	8 x 6 x 1 cm	18.89 g	Plaque type 2 Entier Friable Brut de fouille

Tableau 1 : Données techniques des cinq objets en prêt utilisés pour l'étude ©HECR-Arc, 2013.

¹⁹ Des photographies des plaques au format plus large sont visibles en annexe de ce document (Annexe 4), en pages 83-85.

2.2 Technologie de fabrication

Si l'on se penche sur les traces de façonnage de ces objets, nous remarquons l'absence de marques d'outil, ce qui signifie qu'ils sont issus d'une technologie de mise en forme industrielle, indiquant une standardisation des plaques. Leur forme et leur taille similaires confirment cette hypothèse.

Celles-ci ont vraisemblablement été usinées à l'aide d'une presse à découper, à partir de feuilles de zinc laminées*. Ce métal, peu coûteux, était à cette époque produit en grande quantité, notamment en Allemagne, et son utilisation, en particulier sous forme alliée, s'est appliquée à de nombreux artefacts²⁰. Nous observons une différence au niveau de la disposition des inscriptions sur les différentes plaques ainsi qu'un certain décalage variable entre les lettres. Ceci indique qu'elles ont été réalisées à la main (à priori à l'aide d'une pince à graver) par la suite après leur fabrication, puisqu'elles sont individuelles à chaque soldat. Mais il se peut que certains marquages, communs à plusieurs soldats (unité, numéro de compagnie), ait été pré-inscrits. Les cordons, associés aux plaques, étaient quant à eux constitués de laine, leur couleur étant caractéristiques de la provenance géographique des soldats²¹. Parmi les cinq plaques, seul un vestige de cordon noir est présent, ce qui signifie que les consignes n'étaient pas forcément suivies à la lettre ou que le soldat l'a changé.



Figure 7 : Vue d'une plaque (modèle 1915) peu altérée portant des inscriptions ©Stephan Lalisce, 2012.

2.3 Fonction

Ces plaques devaient officiellement être portées autour du cou. Les restes d'un cordon noir présents au niveau des perforations, de même que la présence de poils, identifiés sur plusieurs plaques, en témoignent. Bien entendu, il n'est pas exclu que certains soldats les aient portées de manière non-réglementaire, dans une poche de l'uniforme, dans un porte-monnaie ou encore dans des petites pochettes en cuir, comme l'attestent les vestiges retrouvés à Carspach²².

La fonction principale des plaques militaires était de pouvoir identifier le soldat tombé au combat. « Il semblerait que l'idée de doter les soldats d'un moyen d'identification viendrait d'un artisan de Berlin qui aurait



Figure 8 : Pochette en cuir non-réglementaire utilisée pour le port de la plaque ©Stephan Lalisce, 2012.

²⁰ Almond, 1998, p.159-160.

²¹ *Les Plaques d'Identité allemandes, 1869-1918* [en ligne].

²² Information transmise par Michaël Landolt (archéologue, PAIR), lors d'un entretien à Sélestat (F), en date du 30 mai 2013.

proposé au Ministère de la Guerre prussien d'équiper ses hommes d'une plaque d'identité, reprenant plus ou moins l'exemple de la « plaque des chiens » (une sorte de timbre fiscal prouvant que le maître de l'animal avait bien payé la taxe. [...] Le premier modèle serait officiellement apparu « le 29 avril 1869 dans l'article 110 du Sanitätswesen der Armee im Felde (Règlement sur le Service de Santé en Campagne) sous le nom de Rekognitionmarke (plaque de reconnaissance²³). » Parmi les inscriptions présentes, nous trouvons le nom et prénom de la personne, sa date de naissance, sa provenance, mais aussi la désignation de l'unité de dépôt, à savoir les numéros de la compagnie et du bataillon dans lequel le soldat était affecté (avec des abréviations), ainsi que son matricule. Lorsqu'une de ces informations changeait, elle devait être tracée et remplacée sur la même plaque²⁴.

2.4 Les différents modèles de plaques

Différents modèles de plaque, de forme, composition et caractéristiques variées, ont existés depuis 1869. Ce n'est que depuis 1915 que le Ministère de la Guerre de Prusse adopte une uniformisation des plaques. Parmi le corpus d'objets utilisés dans cette étude, nous distinguons deux modèles :

La plaque « type 1 » est constituée d'une seule partie. Il s'agirait du modèle 1915, le plus ancien standardisé, mesurant 7 x 5 cm. Les informations sur le soldat sont inscrites au centre de la plaque.

La plaque « type 2 » comporte trois échancrures horizontales au centre séparent les deux parties constitutives de la plaque. Il s'agit très vraisemblablement du modèle 1916, proche du modèle 1917 (dernier modèle de la Première Guerre mondiale) avec lequel il est souvent confondu, car leurs dimensions sont parfois similaires. D'une taille de 6.8 x 5.4 cm, ce type de plaque a la particularité de comporter deux fois les informations sur le soldat, ce qui permet de récupérer la moitié inférieure de la plaque sur le corps du combattant après sa mort. Les informations sont également présentes sous forme abrégée de l'autre côté de la plaque.



Figure 9 : Modèle 1915, selon la directive 594 du Ministère de la Guerre référencée 1085/7.15.B3 ©Stephan Lalissee, 2012.

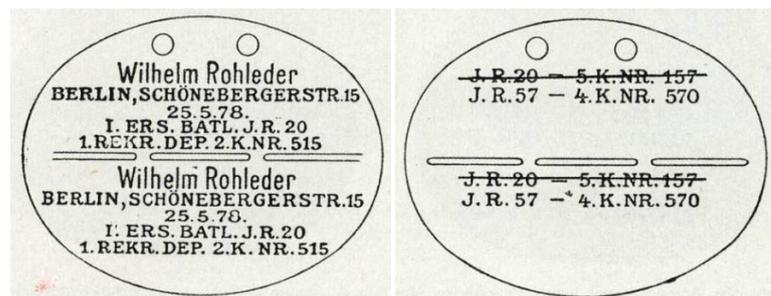


Figure 10 : Modèle 1916, recto et verso, selon la directive 792 du Ministère de la Guerre référencée 1727/8.16.B3 ©Stephan Lalissee, 2012.

²³ Les Plaques d'Identité allemandes, 1869-1918 [en ligne].

²⁴ Idem.

La fabrication du modèle 1917 suit des instructions de taille et espacement des échancrures qui ne correspondent pas avec les mesures effectuées sur les plaques étudiées, de plus, un troisième trou était réalisé sur la partie inférieure des plaques modèle 1917, afin de pouvoir accrocher ces parties simultanément lors de leur récupération sur les corps, c'est pourquoi les plaques « type 2 » ont été associées au modèle 1916²⁵.

2.5 Prélèvement et séchage des plaques

Les plaques, prélevées sur le site de fouille dans des sachets en polyéthylène, ont été séchées à l'air libre, sur des grilles de séchage dans le laboratoire de restauration du PAIR. Aucun autre traitement n'a été effectué sur les plaques brutes de fouilles 1004-22, 1007-4, 1008-1 et 1017-2.

2.6 Traitement effectué sur la plaque 1010-28

Un premier nettoyage a été réalisé par le PAIR sur la majorité des plaques de Carspach, ceci à cause d'une demande particulière des autorités communales, qui avaient pour devoir l'identification des corps des soldats, pour une possible restitution dans le cas où les familles des défunts seraient retrouvées.

La plaque 1010-28 a été séchée puis nettoyée par immersion dans un bain d'acide formique à 5% dans l'eau déminéralisée pendant 40 minutes, puis 30 minutes. Au nettoyage chimique a été couplé un nettoyage mécanique au coton badigeon. Le but de ce premier traitement étant de déchiffrer les plaques, c'est pourquoi le nettoyage est partiel. La présence d'une plaque nettoyée parmi le corpus des objets d'étude permet d'évaluer l'impact du traitement sur la corrosion et l'état de conservation de l'objet.

2.7 Environnement de conservation

Les plaques de Carspach sont conservées dans un espace de transit (objets en étude) réservé au mobilier sensible, dans la réserve du PAIR (Sélestat), en atmosphère sèche (humidité relative* de 35% +/- 5% et une température de 23°C +/- 2°C). Celles-ci sont conditionnées dans des sachets en polyéthylène (Minigrip®) dans une caisse en polyéthylène également (Rako®), sur une étagère métallique (voir Figure 12, p.15).

Durant ce travail de diplôme, les plaques sont conservées dans une boîte en polyéthylène fermée, située dans une armoire d'atelier de la HECR-Arc (Neuchâtel), fermée à clé. Les plaques sont conditionnées avec leur étiquette (numéro d'inventaire, provenance), dans des sachets Minigrip®.



Figure 11 : Plaque 1010-28 avant et après traitement ©PAIR, 2012.

²⁵ *Les Plaques d'Identité allemandes, 1869-1918* [en ligne].

Une petite plaque en polypropylène cannelé à la taille du sachet permet de les maintenir sur une surface rigide. Les sachets sont superposés et séparés entre eux par une feuille de papier bulle. Les conditions environnementales de l'atelier ne sont pas contrôlées et des variations de température et d'humidité relative sont possibles. Cependant, elles sont relativement stables dans les armoires : elles se situent entre 30 et 45% d'HR. Quant à la température de la salle, celle-ci est généralement basse tout au long de l'année : autour de 18 à 20°C (selon une étude climatique réalisée par les étudiants de la HECR-Arc).



Figure 12 : Réserve
« métaux » au PAIR
©HECR-Arc, 2013.

3. METHODES D'ETUDE

3.1 Constat d'état

Le constat d'état permet de définir l'état actuel des matériaux constitutifs des plaques et leurs particularités physiques. Il a été réalisé en premier lieu par une observation à l'œil nu, puis à l'aide d'une loupe binoculaire (Olympus® SZ61), permettant de révéler des informations supplémentaires, invisibles sans agrandissement, notamment une distinction plus nette entre les sédiments et la corrosion, qui semblent parfois posséder la même couleur. Le constat d'état a été complété par un examen sous lumière ultraviolette ainsi qu'un examen radiographique (réalisé par le PAIR). Le premier permet de mettre en évidence certains matériaux fluorescents sous UV et les altérations de la matière, tandis que le second permet de visualiser les parties les plus denses du matériau (pouvant comporter du métal non-corrodé), et de mieux évaluer l'état d'altération des plaques.

3.2 Description de la corrosion

La description de la corrosion concerne les altérations physico-chimiques de plaques. Elle constitue l'étape centrale de cette étude, permettant de répondre aux questions posées au départ, à savoir la description de la corrosion, la localisation de la limite de la surface d'origine et la stabilité de l'état actuel de conservation en milieu non-contrôlé. La méthode utilisée se base sur les documents de travail mis au point par Régis Bertholon (2002), impliquant les notions de faciès de corrosion*, de strate et d'interface*²⁶. L'étude a lieu en trois temps :

- Observation des différents caractères (surfaces, matière interne, éléments stratigraphiques) ;
- Transcription des informations au moyen d'une fiche de description, sous la forme d'un tableau, et de critères descriptifs, issus de référentiels adaptés à chaque caractère ;
- Codification des informations et représentation schématique de la stratigraphie.

²⁶Méthode élaborée dans le cadre d'une thèse de doctorat en archéologie intitulée « La limite de la surface d'origine des objets métalliques archéologiques : caractérisation, localisation et approche des mécanismes de conservation » (Bertholon, 2000).

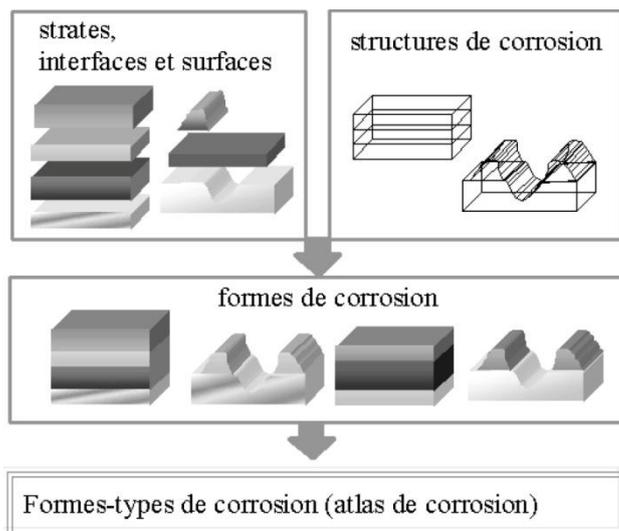


Figure 13 : Selon la méthode descriptive, la description des caractères des strates et interfaces, combinée à la description des structures de corrosion (organisation des strates entre elles), permet d'identifier des formes de corrosion.

Une forme-type de corrosion peut par la suite servir d'outil de comparaison pour décrire la corrosion d'un objet archéologique semblable ©Bertholon, 2002.

La description des formes de corrosion peut être considérée comme l'étape préliminaire à la description des mécanismes de corrosion d'un objet archéologique, d'où son importance. L'enjeu de la présente étude n'est pas d'expliquer ceux-ci, mais de fournir les pistes permettant par la suite de les étudier. L'utilisation de référentiels de critères descriptifs a pour but de pouvoir transmettre ces informations à l'aide d'un langage uniformisé.

L'observation des strates et interfaces a été menée à l'aide de la loupe binoculaire et d'un scalpel, à différents endroits de l'objet, afin d'obtenir une stratigraphie représentative des formes de corrosion présentes. Les endroits de cassures sont privilégiés, car ils permettent d'observer directement une coupe transversale de l'objet. Le scalpel est utilisé pour apprécier de manière sensorielle les propriétés physiques des différents matériaux et produits de corrosion, comme leur friabilité au contact de la lame. Un sondage, strate par strate a donc été effectué.

Dans un deuxième temps, l'observation sous microscope optique (Zeiss® Axioscop 2 MAT) en lumière réfléchie avec différents fonds (sombre, clair et lumière polarisée) des échantillons prélevés et enrobés, a permis d'affiner et de compléter la stratigraphie. En effet, certains caractères, comme par exemple la présence de cristaux ou de vides structurels à l'intérieur des strates ne peuvent être révélés que sous microscope.



Figure 14 : Loupe binoculaire utilisée en combinaison avec le scalpel ©HECR-Arc, 2013.



Figure 15 : Microscope métallographique ©HECR-Arc, 2013.

3.3 Analyses

L'utilisation des techniques d'analyses dans ce travail découle de la volonté d'une meilleure compréhension des matériaux en présence, afin de compléter la description de la corrosion par des données visuelles, qualitatives et quantitatives. Chaque technique possède ses propres avantages.

Plusieurs techniques utilisées dans le cadre de ce travail nécessitent un prélèvement d'échantillons, afin d'obtenir une coupe transversale observable sous microscope, à partir de laquelle des microanalyses peuvent être effectuées.

Deux plaques fracturées (1004-22 et 1008-1) ont été mises à disposition par le PAIR pour les analyses, ce qui permettra de comparer les deux modèles de plaques (1915 et 1916), notamment pour savoir s'il existe une différence de composition de l'alliage métallique. Les échantillons ont été sélectionnés en fonction de leur représentativité, afin d'obtenir un maximum

d'éléments stratigraphiques sur la coupe (dont un reste de métal non-corrodé, dans l'idéal). Trois échantillons en tout ont été enrobés dans de la résine acrylique (voir Annexe 2, p.79-80). Le premier est un fragment issu du centre de la plaque 1004-22. Ceci évite de devoir couper une partie de l'objet, une intervention minimale étant toujours privilégiée. Le second échantillon a été prélevé sur le plus petit fragment de la plaque 1008-1, car celui-ci comportait déjà une fracture transversale. Le troisième, utilisé pour le test de stabilité de la corrosion ainsi que la métallographie, est issu de la même zone que le second. Les fragments et particules, issus de la coupe des échantillons de la plaque 1008-1, ont tous été récupérés, afin de les utiliser pour les analyses nécessitant une telle taille de prélèvement, comme la spectroscopie* FTIR. La microscopie électronique à balayage a nécessité une préparation supplémentaire des échantillons enrobés (voir Annexe 2, p.80).

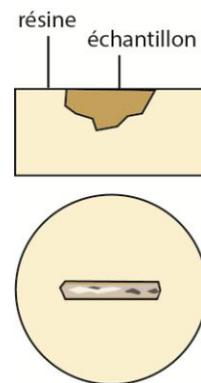


Figure 16 :
Schéma d'un échantillon enrobé vu en coupe et de dessus ©HECR-Arc, 2013.



Figure 17 : Fragment sélectionné sur la plaque 1004-22 (à gauche) et zones sélectionnées pour l'échantillonnage sur la plaque 1008-1 (à droite) ©HECR-Arc, 2013.

Méthode d'analyse	Spectroscopie à fluorescence X (XRF)	Microscopie électronique à balayage (SEM-EDX)	Spectroscopie infrarouge (FTIR)	Spectroscopie Raman
Date	22 avril 2013	8 mai 2013	13 mai 2013	24 juin 2013
Objets analysés	Plaques d'identité : 1004-22 1007-4 1008-1 1010-28 1017-2	Echantillon 1004-22 Echantillon 1008-1a	Echantillon 1004-22 Echantillon 1008-1a Particules	Echantillon 1004-22 Echantillon 1008-1a
Analyse effectuée par	Edith Joseph Marie-Jeanne Scholl	Stephan Ramseyer Edith Joseph Marie-Jeanne Scholl	Stefan Zumbühl Edith Joseph Marie-Jeanne Scholl	Nadim C. Scherrer
Lieu	Haute Ecole Arc Conservation- restauration Espace de l'Europe 11 CH-2000 Neuchâtel	Institut de Microtechnique Eplatures-Grises 17 CH-2300 La Chaux- de-Fonds	HKB Hochschule der Künste Bern Kunsttechnologisches Labor Fellerstrasse 11 CH-3027 Bern (Bümpliz-Nord)	HKB Hochschule der Künste Bern Kunsttechnologisches Labor Fellerstrasse 11 CH-3027 Bern (Bümpliz-Nord)
Objectif (s) de l'analyse	Composition élémentaire des plaques (métal) Composition du sol	Microanalyse chimique des matériaux Carte de la distribution des éléments	Microanalyse chimique des matériaux (produits de corrosion)	Microanalyse chimique des matériaux (produits de corrosion)
Appareil (s)	Thermo® Niton XL3t Analyser	Jeol® JSM-6400	Brucker® Hyperion 3000 (coupes) Perkin® Elmer System 2000 (particules)	Renishaw® InVia
Paramètres	Zone analysée : 8 mm (3 points par échantillon) Durée de l'analyse : 1 minute Mode : Metals > General metals	Observation : SE et BSE Working distance : 22 mm Energie du faisceau d'électrons : 20kV	<u>ATR FPA Imaging</u> Nombre de scans : 64 Résolution spectrale : 8 cm ⁻¹ Limite détecteur : 3800-900 cm ⁻¹ <u>Transmission</u> Nombre de scans : 16 Résolution spectrale : 4 cm ⁻¹ Limite détecteur : 4000-650 cm ⁻¹	Longueur du laser : 785nm Grating : 1200/mm (633/780) Puissance du laser : 1% Temps : 15 s Accumulations : 10 Pinhole : out Slit : 65 µm Gain : High

Tableau 2 : Résumé des différentes méthodes d'analyse utilisées dans l'étude ©HECR-Arc, 2013.

Spectroscopie à fluorescence X (XRF)

La spectroscopie à fluorescence des rayons X²⁷ est une méthode d'analyse élémentaire. Elle permet la détection des éléments, du sodium à l'uranium. Elle ne détectera toutefois pas les éléments plus légers. Cette technique peut fournir dans le cadre de cette étude des informations qualitatives et quantitatives sur la composition de l'alliage, mais aussi du sédiment. Cependant, les éléments seront donnés sans distinction, qu'ils fassent partie des matériaux présents en surface, de l'alliage métallique ou des produits de corrosion.



Figure 18 : Vue de l'installation XRF
©HECR-Arc, 2013.

Microscopie électronique à balayage (SEM-EDX)

Le SEM-EDX possède deux fonctions, il s'agit d'un microscope électronique à balayage, couplé à un analyseur d'énergie dispersive des rayons X, permettant l'analyse élémentaire, jusqu'à une résolution spatiale du micromètre. Les images agrandies obtenues mettent en évidence l'homogénéité et les vides des différentes zones de la coupe ainsi que d'éventuelles inclusions métalliques, invisibles au microscope optique. La microsonde à rayons X détecte les éléments chimiques sur la zone analysée, ce qui permet de compléter l'analyse XRF, notamment pour connaître plus en détail



Figure 19 : Vue de l'installation SEM-EDX
©HECR-Arc, 2013.

la nature de l'alliage. En effet, la zone analysée est plus fine, ce qui explique l'utilisation d'un échantillon enrobé et poli²⁸. Cette méthode offre aussi la possibilité d'établir des cartes de distribution séparées de chaque élément, utiles pour la réalisation de la stratigraphie de la corrosion ainsi que pour la localisation de la limite de la surface d'origine.

Spectroscopie infrarouge (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une technique d'analyse moléculaire, généralement utilisée pour identifier les composés organiques et inorganiques. Ce qui nous intéresse ici est l'identification des produits de corrosion, ainsi que d'éventuels composés organiques faisant

²⁷ La description du principe de fonctionnement des techniques citées dans ce chapitre se trouve en annexe de ce document (Annexe 3), en pages 81-82.

²⁸ Artioli, *et al.*, 2010, p.340.

partie du sédiment ou associés aux produits de corrosion. Toutefois, cette méthode ne permet pas de séparer les différents composés, elle permet néanmoins d'avoir un aperçu des différentes familles de composés, y compris les signaux très faibles. Deux types de microspectromètres FTIR ont été employés, l'un en mode ATR-FPA-Imaging pour l'analyse des échantillons enrobés et l'autre en mode transmission pour l'analyse des particules.

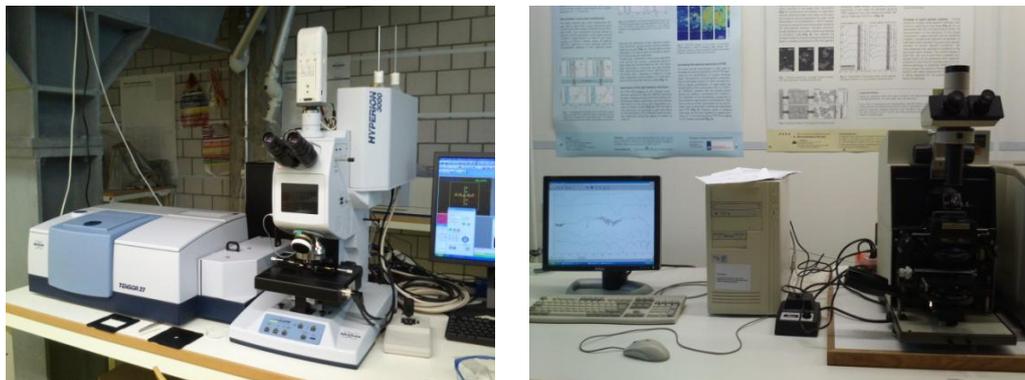


Figure 20 : Vue des appareils utilisés pour l'analyse FTIR : Bruker® Hyperion 3000 (à gauche) et Perkin® Elmer System 2000 (à droite) ©HECR-Arc, 2013.

Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique dont le mode de fonctionnement est proche de la spectroscopie FTIR. Elle a été utilisée dans le cas présent en tant que complément pour identifier de manière plus précise les produits de corrosion. En effet, cette méthode permet de détecter des molécules formées de deux mêmes atomes (comme par exemple O₂²⁹).

3.4 Localisation de la limite de la surface d'origine

La limite de la surface d'origine (ou *limitos*) est une notion apparue progressivement en conservation-restauration, qui a été définie de manière approfondie par Régis Bertholon³⁰. Il s'agit de l'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 abandon³¹, c'est-à-dire au moment où l'objet cesse d'être en utilisation. En l'occurrence ici ce moment correspond à l'effondrement de l'abri sur les soldats en mars 1918. Auparavant, une intervention de nettoyage ou de stabilisation avait tendance à enlever tous les matériaux altérés d'un objet métallique, à savoir les produits de corrosion. La forme restante était donc parfois tronquée par rapport à la forme originale et à l'aspect de surface de l'objet, car la corrosion a pénétré profondément la matière, sous la limite de sa surface d'origine.

²⁹ Lorusso et Schippa, 1995, p.91.

³⁰ Bertholon, 2000.

³¹ Idem, 2007, p.35.

La prise en compte de celle-ci est donc essentielle, si l'on souhaite conserver une bonne lisibilité de l'objet, sachant que le retrait des produits de corrosion est une intervention irréversible. Elle comprend donc parfois la préservation de produits de corrosion³².

Certains caractères des strates (cohésion, dureté, porosité, densité aux rayons X, couleur, éclat, etc.), nommés « marqueurs », peuvent fournir des indices quant à la localisation de la limite de la surface d'origine. Nous distinguons trois types de marqueurs :

- Les marqueurs supérieurs, qui indiquent que la limite se trouve au-dessous de la strate,
- Les marqueurs inférieurs, qui indiquent que la limite se trouve au-dessus de la strate,
- Les marqueurs correspondants, qui indiquent que la limite correspond à la surface ou l'interface de la strate.

La localisation de cette limite nécessite donc au préalable une description complète de la corrosion de l'objet, afin de pouvoir interpréter les caractéristiques relevées pour chaque strate³³.

3.5 Stabilité de la corrosion

Pour évaluer la stabilité de l'état actuel de conservation de l'objet, nous avons utilisé le troisième échantillon enrobé. La méthode, mise au point de manière expérimentale, se base sur un test de corrosion accélérée, proche d'un test d'Oddy. Il s'agit de placer l'objet étudié dans un milieu hermétique comportant une humidité relative de 100% pendant 48 heures au minimum, ceci afin d'observer si les produits de corrosion sont stables ou non. L'échantillon a donc été placé sur un lit d'ouate imbibée d'eau (50 ml), au fond d'un bocal à confiture de 8 cm de diamètre. La quantité d'eau a été définie arbitrairement de manière à obtenir une atmosphère saturée en humidité. Une photographie prise périodiquement sous loupe binoculaire permet d'observer les éventuelles transformations au sein de la coupe transversale.



Figure 21 : Mise en place du test ©HECR-Arc, 2013.

3.6 Microstructure

Pour identifier la microstructure du métal, nous avons effectué un examen métallographique. Les caractéristiques microstructurales peuvent renseigner sur les propriétés physiques de l'alliage métallique (découlant de sa technique de fabrication), et donc son état d'altération. L'examen métallographique requiert une attaque chimique de la surface métallique, et peut être effectué à l'aide d'un microscope optique en lumière réfléchie³⁴.

³² Cronyn, 1996, p.8.

³³ Bertholon, 2007, p.38.

³⁴ Artioli, *et al.*, 2010, p.340-343.

L'examen a été mis en œuvre à l'aide du même échantillon utilisé pour le test de stabilité de la corrosion, en polissant celui-ci à nouveau. L'attaque chimique nécessite un réactif adéquat pour le zinc. D'après Scott (1991), l'observation de la microstructure du zinc à l'aide d'une attaque chimique peut se faire à l'aide d'acide chlorhydrique à 50% dans de l'eau distillée. Toutefois, des déformations peuvent survenir et fausser la lecture³⁵. Nous avons donc choisi d'utiliser de l'acide chlorhydrique à 10%, sachant que les produits de corrosion, probablement de nature basique, peuvent être dissous et donc dissocier le noyau métallique des produits de corrosion. Le côté de l'échantillon comportant la coupe est plongé quelques secondes dans un bain contenant la solution, rincé sous l'eau du robinet, puis directement à l'éthanol, afin d'accélérer le séchage.

4. CONSTAT D'ÉTAT ET ETUDE DE LA CORROSION

Les plaques en zinc se trouvent dans un état corrodé, de manière plus ou moins avancée. Les produits de corrosion ont parfois remplacé presque tout le métal. Elles comportent en surface différents matériaux, masquant en partie les inscriptions propres au soldat à qui la plaque appartenait. Néanmoins, certaines inscriptions sont parfois encore lisibles. Nous distinguons, sur les différentes plaques (voir Figure 129-Figure 137, Annexe 4, p.83-85), des altérations physiques et physico-chimiques.

4.1 Altérations physiques

○ Fragmentation

Les plaques 1004-22 et 1008-1 sont brisées en plusieurs morceaux, allant de 0.5 x 0.5 cm pour le plus petit à 5 x 3 cm pour le plus grand pour la plaque 1004-22, et de 1 x 2 cm pour le plus petit et 4 x 5 cm pour le plus grand pour la plaque 1008-1.

○ Irrégularité de la surface et des bords

La surface ainsi que les bords de la plaque 1010-28 et des différents fragments des plaques 1008-1 et 1004-22 sont irréguliers et accidentés, ils possèdent des anfractuosités, d'épaisseur variable (de quelques microns à 0.5 cm). Les plaques présentent également des pertes de matière stratifiées (dénivellement), sous la forme de feuillets qui se détachent. Ces parties sont très friables, car elles sont généralement complètement minéralisées (voir Figure 24-Figure 26, p.23).



Figure 22 : Lettres, 1010-28 verso, loupe binoculaire, 0.67x ©HECR-Arc, 2013.

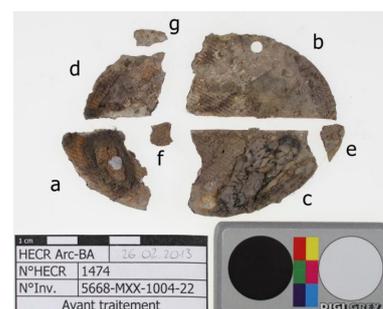


Figure 23 : Fragmentation, 1004-22 recto ©HECR-Arc, 2013.

³⁵ Scott, 1991, p.71.



Figure 24 : Anfractuosités visibles en blanc, 1010-28 recto, loupe binoculaire, 0.67x ©HECR-Arc, 2013.



Figure 25 : Abrasions des bords, 1004-22 verso fragment B, loupe binoculaire, 0.67x ©HECR-Arc, 2013.



Figure 26 : Dénivellement de surface, 1004-22, verso fragment A, loupe binoculaire, 0.67x ©HECR-Arc, 2013.

○ **Croûtes et dépôts exogènes**

Toutes les plaques comportent plus ou moins de sédiments et éléments associés, collés à leur surface. Ceux-ci présentent à plusieurs endroits l'aspect d'un tissu, dont ils forment l'empreinte ou avec lesquels ils sont amalgamés. Les amas de dépôts exogènes des plaques 1008-1, 1004-22 et 1007-4, forment des bosses sur la surface du matériau, avec laquelle ils se confondent. Ceci rend difficile la lecture des inscriptions ainsi que l'état du matériau sous-jacent, en particulier sur la plaque 1017-2, dont les matériaux associés rendent l'objet illisible (voir Figure 137, Annexe 4, p.85).

Parfois, la présence de dépôts exogènes à l'intérieur des inscriptions rend justement celles-ci lisibles, à cause de la différence de couleur avec la surface des plaques (voir Figure 22, p.22).



Figure 27 : Croûte de sédiment semblable à une trame de tissu, 1004-22 verso fragment B, loupe binoculaire, 0.67x ©HECR-Arc, 2013.

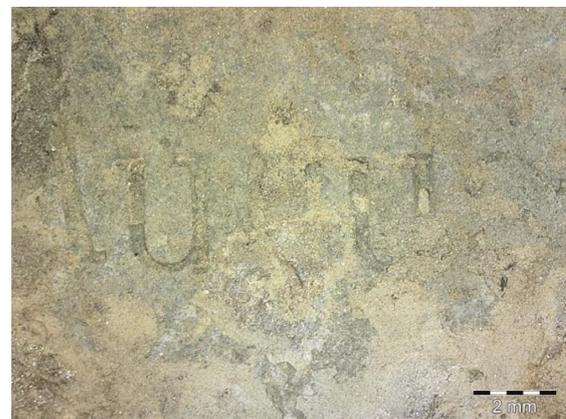


Figure 28 : Problème de lisibilité d'une partie des lettres, 1007-4 recto, loupe binoculaire, 0.67x ©HECR-Arc, 2013.

Ces différents matériaux provoquent une altération de l'aspect de surface du métal, par leur coloration (orange, rouge, noire, brune, etc.). Ceux-ci constituent différentes strates, dont les caractéristiques et la nature seront expliquées ultérieurement.

○ **Lacunes**

Si l'on joint les différents fragments de la plaque 1004-22, nous constatons qu'il manque des morceaux du matériau pour que la forme d'origine soit complète. Il en est de même pour la plaque 1008-1. Nous constatons qu'il manque une grande partie (presque la moitié) du matériau d'origine (voir Figure 133, Annexe 4, p.84). La plaque 1010-28 présente cinq lacunes. La première, mesurant 1 cm de longueur, se situe sur le bord de la partie supérieure à l'endroit de la perforation droite (côté recto), la seconde, mesurant 2 mm, se situe sur l'échancrure centrale, et les trois autres, mesurant 2 à 3 mm, se situent sur le bord droit de la partie inférieure (côté recto).



Figure 29 : Lacune au niveau du trou, 1010-28 verso, loupe binoculaire, 0.67x ©HECR-Arc, 2013.

○ **Fissuration**

Sur la plaque 1004-22, certaines zones des bords sont fissurées, sur une longueur variant de 1 à 5 mm, accentuant la fragilité de l'objet, qui semble friable et cassant. La plaque 1008-1 présente deux fissures mesurant toutes deux 5 mm. L'une est située sur la partie inférieure gauche du fragment A (côté recto) (voir Figure 30), l'autre se situe sur le fragment B (avant le prélèvement d'échantillons). Ces parties semblent cassantes. La plaque 1010-28 présente une fissure longitudinale, visible sur la tranche, au niveau de la lacune (voir Figure 31).



Figure 30 : Fissure transversale située au niveau du bord, 1008-1 recto fragment A, loupe binoculaire, 0.67x ©HECR-Arc, 2013.



Figure 31 : Fissure longitudinale située au niveau du trou, 1010-28 tranche, loupe binoculaire, 1.2x ©HECR-Arc, 2013.

Enfin, il faut signaler la présence d'une tache blanche et ronde sur presque toutes les plaques. Il s'agit d'un marquage utilisé pour indiquer le côté supérieur de la plaque lors de la radiographie X, c'est pourquoi nous n'en tiendrons pas compte dans cette étude.

4.2 Examens complémentaires effectués

Photographie sous fluorescence UV

L'observation des plaques sous lumière ultraviolette a permis de mettre en évidence plusieurs zones fluorescentes de différentes couleurs (voir Figure 129-Figure 137, Annexe 4, p.83-85) :

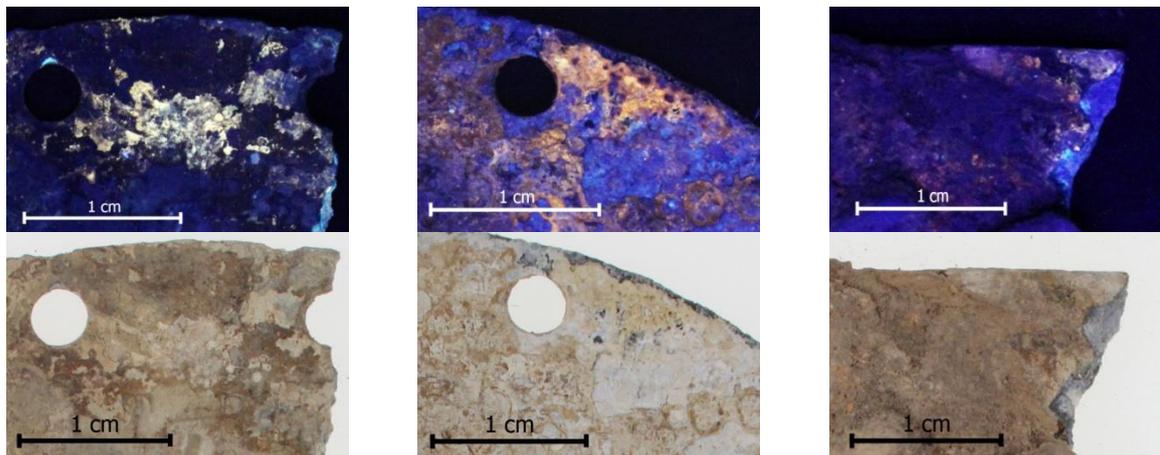


Figure 32 : Fluorescence jaune sous UV, 1008-1 recto fragment A ©HECR-Arc, 2013.

Figure 33 : Fluorescence orange sous UV, 1010-28 verso ©HECR-Arc, 2013.

Figure 34 : Fluorescence bleue sous UV, 1004-22 verso fragment C ©HECR-Arc, 2013.

Nous retrouvons à plusieurs reprises une fluorescence jaune, se situant à l'endroit où un dépôt de couleur brun-gris pâle recouvre l'objet. Lorsque l'on gratte celui-ci à l'aide du scalpel, il se forme une poudre blanche.

Une fluorescence de couleur orange, peu perceptible sur les plaques brutes de fouille (à cause du sédiment qui les recouvre) mais très présente sur la plaque en partie nettoyée, semble représenter une strate de couleur brun pâle, adhérente et dure.

Une fluorescence bleue a également été observée. Celle-ci caractérise vraisemblablement un produit de corrosion* de couleur gris-blanc, visible sur les tranches des fragments ainsi que sur la plaque nettoyée (1010-28). Plus le matériau est proche du blanc, plus la fluorescence est bleue claire.

Radiographie X

D'après les radiographies X (voir Figure 35-Figure 39, p.26), nous constatons que la corrosion n'est pas homogène, et ce sur toutes les plaques. En effet, celle-ci apparaît sous la forme de cratères d'étendue plus ou moins large. Les produits de corrosion étant moins denses que le métal, les rayons X ne sont pas autant absorbés que celui-ci. Nous pouvons donc également observer la quantité de métal restant dans les différentes plaques et estimer leur fragilité. Les plaques 1004-22 et 1008-1 apparaissent très claires, elles semblent donc fortement minéralisées, tandis que les plaques 1007-4, 1010-28 et 1017-2 semblent posséder une plus grande proportion de métal.

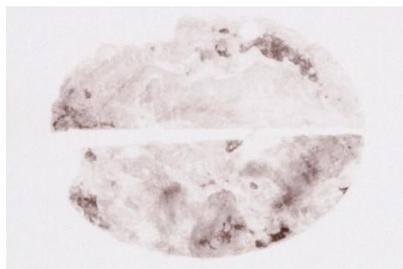


Figure 35 : Radiographie X, 1004-22 recto (haut) verso (bas) ©PAIR, 2013.

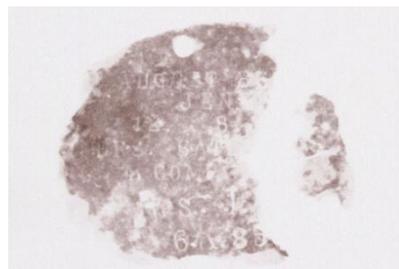


Figure 36 : Radiographie X, 1008-1 recto ©PAIR, 2013.

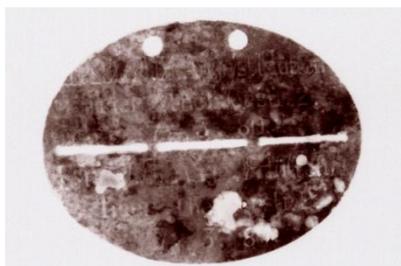


Figure 37 : Radiographie X, 1007-4 recto ©PAIR, 2013.

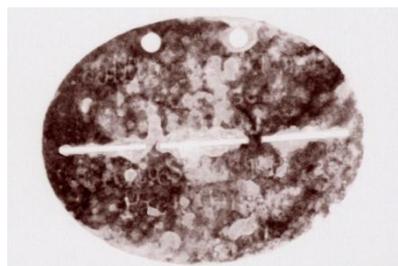


Figure 38 : Radiographie X, 1010-28 recto ©PAIR, 2013.

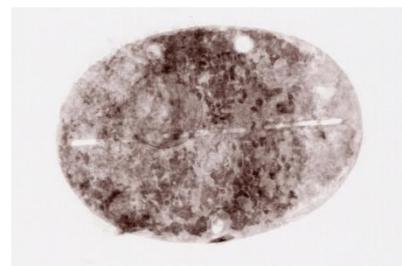


Figure 39 : Radiographie X, 1017-2 recto ©PAIR, 2013.

4.2 Altérations physico-chimiques : faciès de corrosion

Le faciès de corrosion est multiforme, c'est-à-dire qu'il présente une corrosion généralisée (l'ensemble de l'objet est corrodé), non-uniforme (différentes formes de corrosion peuvent apparaître sur une même plaque). La corrosion apparaît parfois sous la forme de couches (produits de corrosion internes et externes), mais parfois aussi sous la forme de piqûres localisées (voir Figure 40). Les plaques sont également recouvertes de matériaux non-métalliques en surface, renfermant des informations archéologiques sur le contexte historique et d'enfouissement.



pitting corrosion

Figure 40 : Aspect d'une corrosion par piqûres ©Scott, 1991.

4.3 Caractères des strates

La description des caractères des strates ci-présente se base sur une stratigraphie (voir Figure 41, p.27), établie à partir d'une synthèse des observations réalisées à différents endroits sur les objets étudiés, complétées par les résultats d'analyse et les méthodes d'imagerie appliquées aux deux échantillons prélevés.

Les coupes transversales vues sous microscope optique (voir Figure 42-Figure 43, p.28) ont servi de base à l'élaboration de la stratigraphie de la corrosion. La description détaillée des strates et des interfaces se trouve en annexe sous la forme de tableaux récapitulatifs (voir Tableau 9-Tableau 14, Annexe 5, p.86). Il faut toutefois tenir compte du fait que les résultats sur la composition chimique

des différentes strates, présents dans cette étude, se basent sur des interprétations, issues du recoupement des observations effectuées sur les plaques, des informations obtenues grâce aux techniques d'analyses, et de la littérature. Ceux-ci sont donc à prendre avec du recul.

Types de strate <i>Strata types</i>	Définition	Code principal
Produits de corrosion <i>Corrosion products</i>	Strate formée principalement de produits de corrosion	CP
Sédiment <i>Soil</i>	Strate formée principalement de sédiments adhérents (même faiblement) autres que des produits de corrosion, généralement un mélange de terre, débris minéraux ou organiques	S
Dépôt <i>Deposit</i>	Strate formée par précipitation chimique ou formation biologique au contact du métal ou du matériau corrodé	D
Métal <i>Metal</i>	Strate constituée de métal non corrodé quel que soit le métal de base et quelque soit sa position stratigraphique.	M
Métal corrodé <i>Corroded metal</i>	Strate formée de métal présentant une corrosion interne.	CM
Vide structurel <i>Structural void</i>	Strate représentant un espace vide, une cavité ouverte ou fermée, au sein des autres strates.	SV
Matériau non métallique <i>Non-metallic material</i>	Strate constituée d'un matériau non métallique. Ce matériau peut constituer une partie de l'objet, être un élément du décor, etc., ou être associé à l'objet. Le matériau peut être ou non altéré.	NMM
Pseudomorphe de matériau organique <i>Pseudomorph of organic material</i>	Strate constituée de matériaux organiques (bois, cuir, textiles, etc.) partiellement ou totalement dégradés dont la forme est conservée par des produits de corrosion.	POM

Tableau 3 : Types de strates et codes principaux associés, utilisés dans le cadre de cet étude

©Bertholon, 2002.

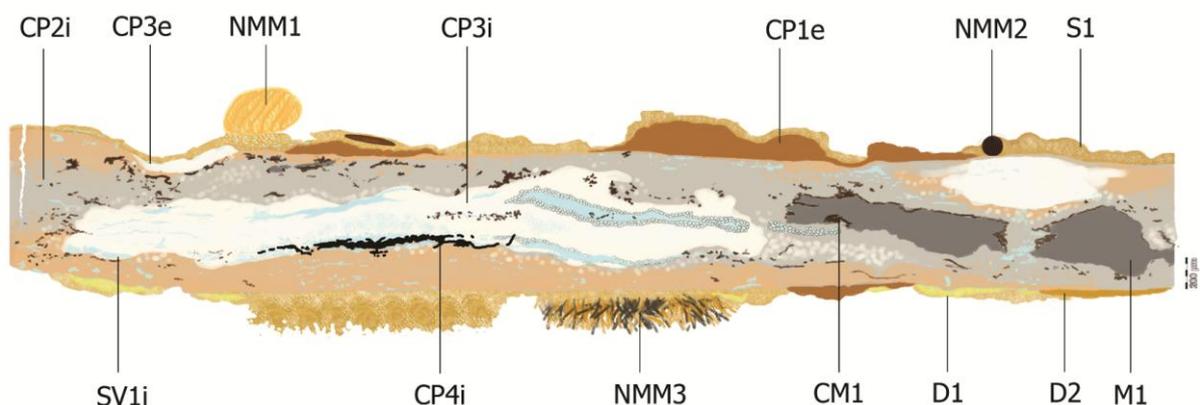


Figure 41 : Stratigraphie représentante la plaque en coupe transversale et les strates principales

©HECR-Arc, 2013.

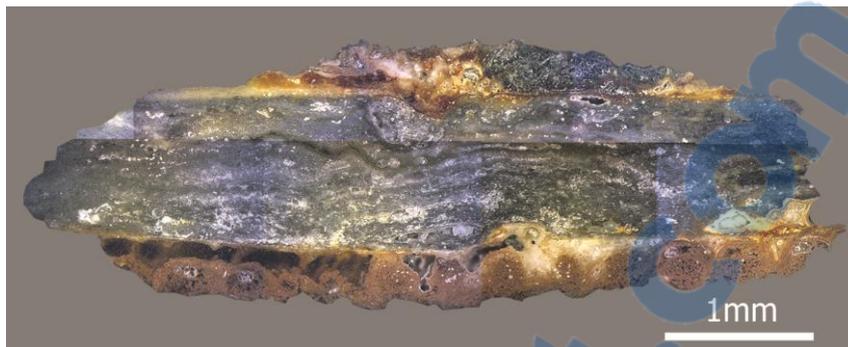


Figure 42 : Coupe transversale échantillon 1004-22, MO, DF, 50x ©HECR-Arc, 2013.



Figure 43 : Coupe transversale échantillon 1008-1, MO, DF, 50x ©HECR-Arc, 2013.

Métal – M

Certaines zones internes des plaques, parallèles à la surface et situées à l'intérieur des couches de produits de corrosion, comportent encore du métal non-corrodé, défini par la strate **M1**. Sa présence n'est pas visible depuis l'extérieur. Nous l'avons découverte suite au prélèvement de l'un des échantillons. D'une épaisseur pouvant atteindre 0.4 mm, celui-ci apparaît gris, brillant, compact et malléable. Mais cette strate n'est pas présente sur toute la longueur et la largeur de la plaque. Les vestiges du noyau métallique apparaissent donc isolés, mais centrés par rapport à la stratigraphie.

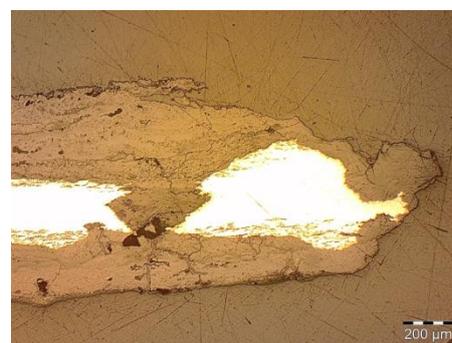


Figure 44 : Mise en évidence du métal non-corrodé (en blanc), 1008-1a, MO, BF, 50x ©HECR-Arc, 2013.

La composition de celui-ci a pu être déterminée grâce aux analyses XRF, puis SEM-EDX (voir Figure 47, p.29). Il s'agit d'un alliage de zinc en forte proportion (98.2%), et de plomb (1.8%). Les résultats n'indiquent pas de différence de composition entre les différents modèles de plaques (1915 et 1916). Un tel alliage est plutôt inattendu, sachant que le zinc produit au début des années 1900 a souvent été allié avec du cuivre, de l'aluminium et de l'étain³⁶ (voir Annexe 6, p.101).

³⁶ Street, 1985, p.32.

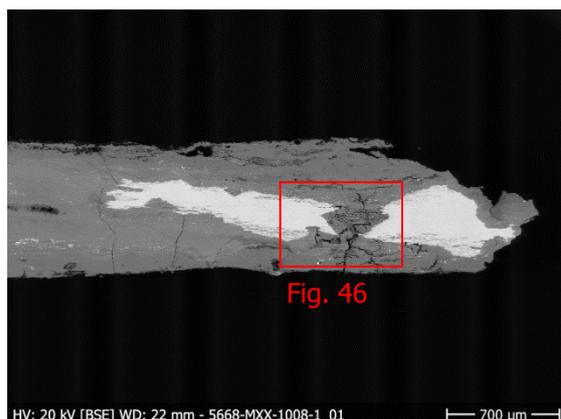


Figure 45 : Image SEM, BSE, 1008-1a, localisation de la Fig. 46 ©IMA, 2013.

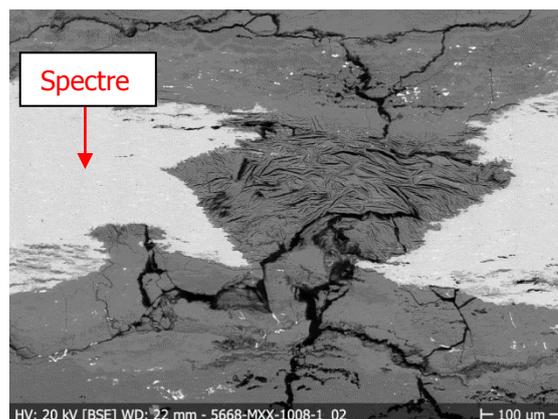


Figure 46 : Image SEM, BSE, 1008-1a détail, localisation du spectre* EDS ©IMA, 2013.

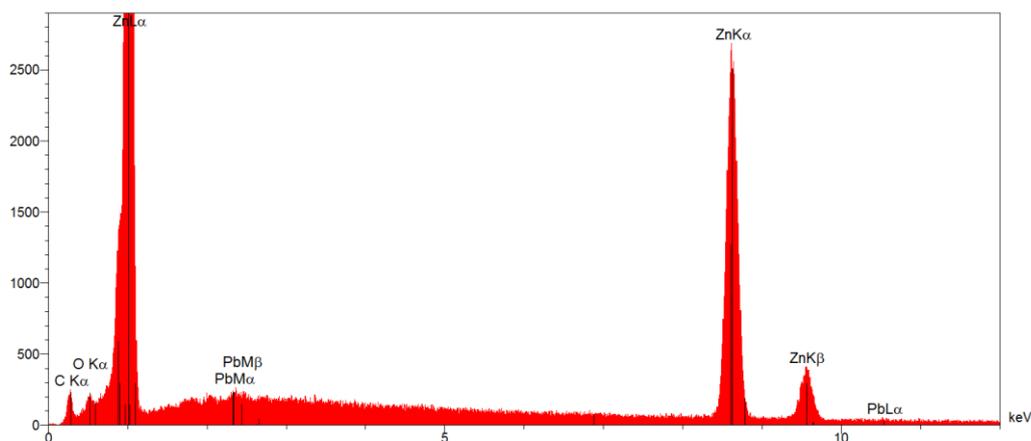


Figure 47 : Spectre d'analyse EDS du noyau métallique restant ©IMA, 2013.

Mais il faut savoir qu'à l'approche de la Première Guerre mondiale, la demande en zinc d'une plus grande pureté a largement augmenté, notamment pour son utilisation dans la fabrication du laiton (utilisé pour les douilles des munitions), afin de lui conférer une meilleure ductilité*. Ceci peut être obtenu grâce à un procédé tel que l'électrolyse, qui apparaît également au début des années 1900³⁷. Il s'agirait vraisemblablement d'un alliage nommé « Good Ordinary Brand » (GOB) en Europe (« Prime Western » aux Etats-Unis), contenant 98% de zinc au minimum, un ancien niveau de pureté standardisé³⁸. La présence de plomb dans l'alliage constitue généralement des impuretés. Ceci est dû au fait que le minerai* de zinc (sphalérite) est quasiment toujours associé au minerai de plomb (galène). Le processus de fabrication du zinc nécessite plusieurs étapes d'épuration pour éliminer les impuretés (voir Annexe 6, p.99-101). Mais le plomb peut aussi avoir été ajouté volontairement afin de rendre l'alliage plus fluide, comme celui qui était utilisé pour le moulage de sculptures³⁹.

³⁷ Almond, 1998, p.212.

³⁸ Goodwin, 2010, p.2079.

³⁹ Grissom, 2009, p.95.

Nous distinguons, grâce aux images obtenues au SEM-EDX, les éléments les plus lourds en blancs. Le plomb étant un élément plus lourd (207.2 uma) que le zinc (65.38 uma), nous avons donc interprété les petites inclusions blanches comme étant du plomb, ce qui a été confirmé par une microanalyse. Les inclusions sont orientées horizontalement, suivant la direction de la déformation plastique qu'a subit le matériau métallique, à priori un laminage. Cette structure aplatie est également visible à l'interface métal non-corrodé/produits de corrosion. La distribution des différents métaux dans l'alliage s'explique par le fait que le plomb et le zinc ne sont miscibles qu'à 0.3% à basse température (318,02°C), ce qui signifie que les métaux à l'état liquide ne refroidissent pas en même temps⁴⁰ (voir Figure 49). Il en résulte une répartition non-uniforme du plomb dans le zinc, provoquant l'existence de nodules et de zones de concentrations différentes en plomb. L'alliage possède donc une grande hétérogénéité chimique⁴¹.

Lors de l'examen métallographique, les nodules les plus importants ont pu être mis en évidence sous microscope optique (voir Figure 50), tandis que les nodules les plus petits se distinguent uniquement sous microscope électronique à balayage.

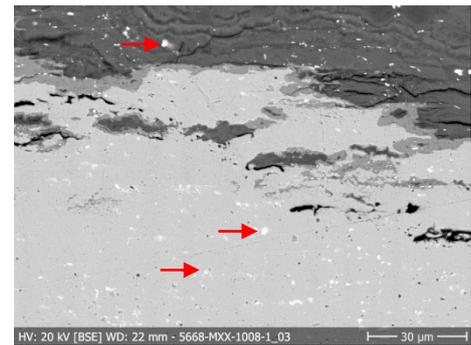


Figure 48 : Inclusions de plomb, image SEM, BSE, 1008-1a, ©IMA, 2013.

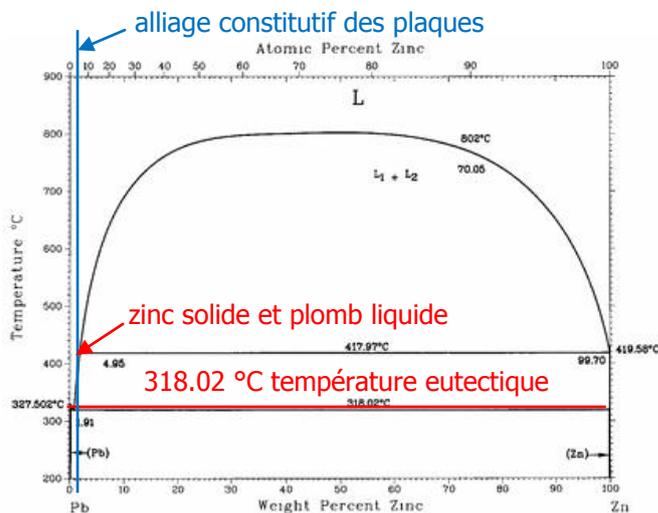


Figure 49 : Diagramme de phase de l'alliage binaire ZnPb © Moser, et al., 1994.

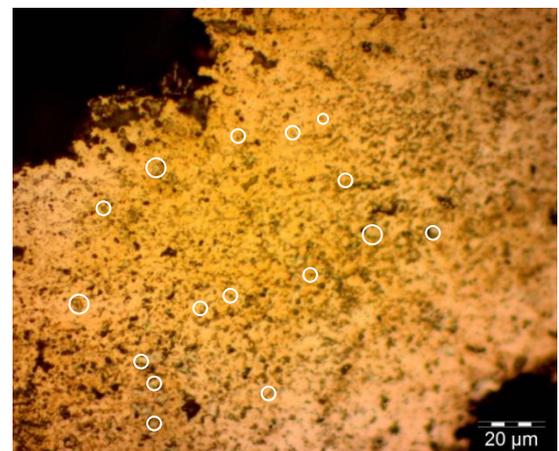


Figure 50 : Nodules de plomb détectés (en blanc), 1008-1b, attaqué par HCl 10%, MO, BF, 500x ©HECR-Arc, 2013.

⁴⁰ Moser, et al., 1994, p.643-644.

⁴¹ Faur et Cosmeleata, 2006, p.66-67.



Pour la suite de la description, des strates mineures ont pu être mises en évidence, car certaines strates possèdent des zones homogènes différenciables mais incluant les caractéristiques des strates principales.

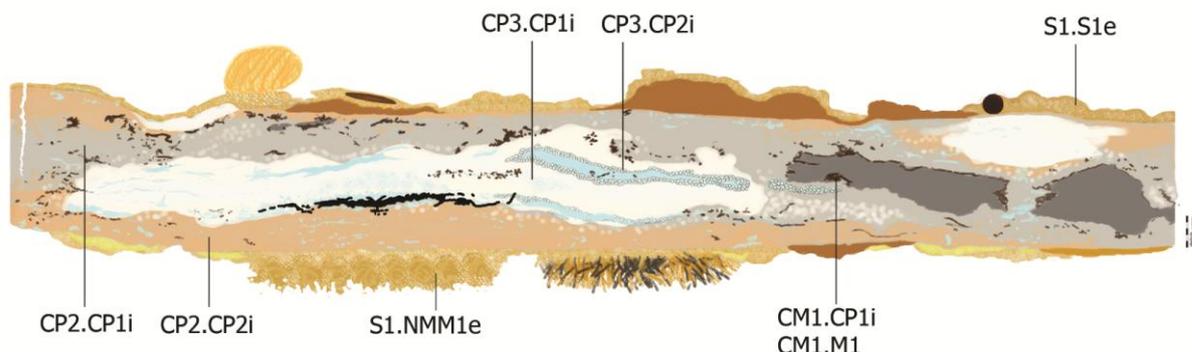


Figure 51 : Stratigraphie représentante la plaque en coupe transversale et les strates mineures

©HECR-Arc, 2013.

Sédiment – S

Chacune des plaques est recouverte, de manière discontinue, d'une couche voire d'une croûte de sédiment **S1**, d'une épaisseur allant jusqu'à 10 mm, provenant du sol (milieu d'enfouissement) et parfois amalgamée à d'autres matériaux. La nature des différentes substances qui la composent est difficile à caractériser, à cause de l'hétérogénéité du sol. De plus, nous observons plusieurs variations de couleur, de texture et de dureté. Nous distinguons les strates S1.S1e et S1.NMM1e.

- La strate **S1.S1e**, présente en grande quantité sous forme d'amas, de couleur gris clair, parfois aussi brune, est très poreuse, donc très friable voire pulvérulente*. Celle-ci peut être facilement retirée à l'aide d'un pinceau voire d'un scalpel (lame de 15), pour détacher les agglomérats. Elle est composée de plusieurs fractions de granulométries différentes, dont du sable fin (10%), du limon (75%) et de l'argile (15%), caractéristiques d'un sol de type loessique⁴². Les grains de quartz (fraction fine) ont une taille allant de 0.2 à 0.035 mm. Les grains constituant le limon sont non usés, anguleux et très souvent aplatis. Leur taille varie de 35 µm à 2 µm. Quant à l'argile, il s'agit de la fraction la plus fine, d'une taille de moins de 2 µm⁴³.



Figure 52 : Amas de sédiment illustrant la strate S1.S1e, 1007-4 verso, loupe binoculaire, 0.67x ©HECR-Arc, 2013.

⁴² Le milieu d'enfouissement sera décrit plus en détail au chapitre 5, en page 48.

⁴³ Robbiola, 1990, p.44.

Etant donné que les plaques ont été séchées, l'eau présente initialement dans le sédiment s'est évaporée, ce qui explique le caractère friable de cette strate. L'analyse XRF, complétée par l'analyse SEM-EDX, ont permis d'identifier les éléments constitutifs de la strate, tels que fer, silicium, aluminium, cadmium, titane, manganèse, zirconium et chrome.

Notons également la présence d'éléments de nature organique, de couleur noir-brun, très fins (<0.3 mm). Leur composition n'a pas été déterminée, mais il est possible qu'ils soient issus du monde végétal.



Figure 53 : Élément organique non-identifié, 1007-4 verso, loupe binoculaire, 0.67x ©HECR-Arc, 2013.

- o La strate **S1.NMM1e**, fréquente sur de nombreuses plaques, de couleur brun pâle et d'une épaisseur de 0.5 mm environ, est très friable au contact du scalpel. Selon l'analyse FTIR (en mode ATR FPA Imaging) de la plaque 1004-22, nous distinguons le spectre de la cellulose. Celle-ci est toutefois fortement dégradée et semble parfois avoir totalement laissé place au sédiment, qui en forme l'empreinte. La microstructure des fibres est encore visible : la torsion du fil est en S et il s'agit d'une armure toile. Ce matériau pourrait provenir d'un vêtement que portait le soldat lors de l'effondrement de la galerie (voir Figure 138-Figure 141, Annexe 5, p.92).



Figure 54 : Structure de fil, localisation de l'analyse FTIR, 1004-22, MO, DF, 100x ©HECR-Arc, 2013.

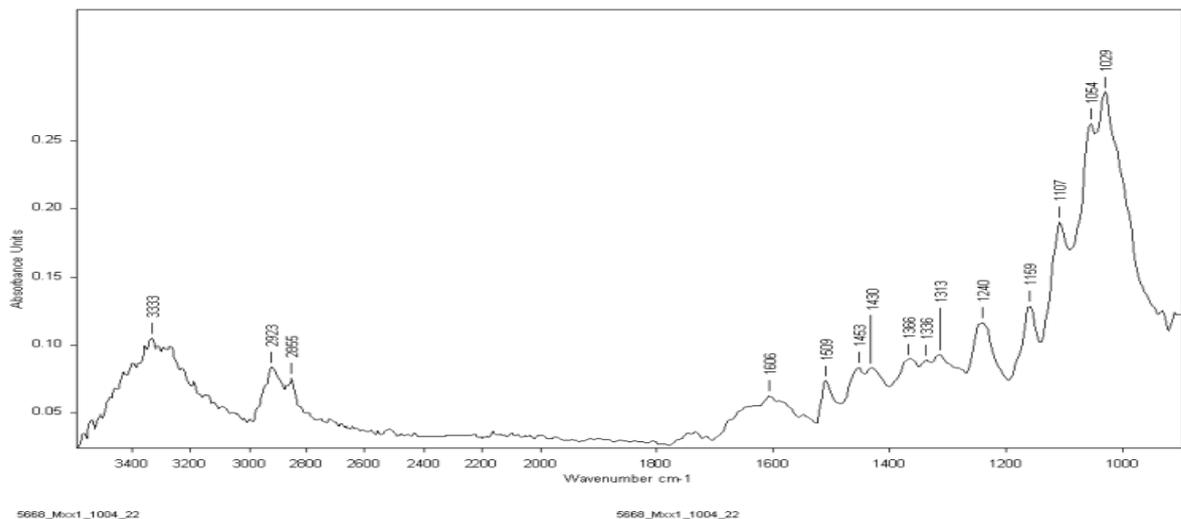


Figure 55 : Spectre FTIR de la cellulose (ATR FPA Imaging), 1004-22 ©HKB, 2013.

Matériaux non-métalliques - NMM

Parmi les matériaux non-métalliques, nous distinguons **NMM1**. Cette strate se trouve de manière isolée sur les plaques. D'une épaisseur de 0.5-1 mm, elle a été identifiée comme du fil de laine (présence de soufre sur la cartographie SEM-EDX) provenant du cordon en association avec l'objet pour le port de la plaque. Seule une plaque comporte les vestiges d'un cordon, de couleur noire. Ceux-ci sont très friables et leur forme est détruite au contact du scalpel. De plus, du sédiment est inclus entre les fibres du cordon.

Le matériau **NMM2**, visible en plus ou moins grande quantité sur les plaques (en particulier la plaque 1017-2), a été identifié sous microscope comme des poils humains. Leur longueur varie de 5 mm à 2 cm et leur épaisseur moyenne est de 20 µm. Ceux-ci sont généralement inclus dans le sédiment ou d'autres matériaux en surface. Ils s'en détachent facilement, parfois sans intervention externe.

NMM3 désigne des restes de vêtement conservés, souvent isolés, de couleur noir-gris, provenant de l'uniforme porté par le soldat (Feldrock et Bluse). Ceux-ci peuvent être très volumineux (jusqu'à 1 cm), comme dans le cas de la plaque 1017-2. L'uniforme était constitué de laine de couleur grise (« feldgrau ») à l'extérieur et de tissu de coton à l'intérieur⁴⁴ (voir Figure 138-Figure 141, Annexe 5, p.92). Les fibres, toujours résistantes, sont devenues dures et semblent parfois collées à la plaque.



Figure 56 : Restes de cordon (NMM1), 1004-22 recto fragment C, loupe binoculaire, 0.67x ©HECR-Arc, 2013.



Figure 57 : Poils (NMM2), 1008-1 verso fragment A, loupe binoculaire, 1.2x ©HECR-Arc, 2013.



Figure 58 : Restes de tissu (NMM3), 1004-22 recto fragment A, loupe binoculaire, 0.67x ©HECR-Arc, 2013.

Dépôts - D

La strate **D1** est un dépôt peu épais (0.1 mm), de couleur gris-brun clair, friable au scalpel et formant une poudre blanche à son contact. Elle se trouve de manière localisée à la surface de certaines plaques, parfois recouverte de sédiment. Elle est responsable d'une fluorescence de couleur jaune,

⁴⁴ Kraus, 2004, p.274-287.

visible sous UV (voir Figure 32, p.25). Cette strate pourrait être constituée de carbonate de calcium (calcite), un composé minéral présent naturellement dans le loess (voir Ch. 5, p.48) et présentant ce type de fluorescence, mais la possibilité qu'il s'agisse d'un composé organique ou encore d'un produit de corrosion formant un film en surface n'est pas à exclure. Des analyses complémentaires pourraient être effectuées afin de confirmer ces hypothèses.

Les dépôts **D2** sont dispersés à plusieurs endroits sur les plaques, pas uniquement à la surface mais aussi parmi les restes de tissu et le sédiment. Il s'agit d'un voile opaque orange pâle (<0.1 mm), d'aspect pulvérulent par endroits, que nous avons identifié grâce à la spectroscopie FTIR (voir Figure 142, Annexe 5, p.93) comme des oxydes de fer (telle la goethite par exemple). Ces dépôts sont facilement retirables au scalpel (utilisé parallèlement à la surface) lorsqu'ils sont localisés à la surface de la plaque.



Figure 59 : Dépôts d'oxydes de fer, 1004-22 recto fragment C, loupe binoculaire, 0.67x ©HECR-Arc, 2013.

Produits de corrosion - CP

Nous discernons, à l'intérieur de l'objet principalement, des produits de corrosion de couleur et de texture différentes. Cependant, d'après les résultats d'analyse, nous constatons que les couleurs ne sont pas déterminantes pour l'attribution d'un certain type de composé. Il peut également s'agir de mélanges de différents produits de corrosion. En effet, certains d'entre eux possèdent une structure cristalline très proche, ce qui facilite la transformation d'une phase à l'autre sous certaines conditions environnementales, comme c'est le cas pour l'hydroxycarbonate et l'hydroxysulfate, dont l'un se forme en milieu aérobie et l'autre en milieu rural anaérobique⁴⁵.

La strate **CP1e** se situe à la surface de certaines plaques, visiblement de celles qui étaient en contact direct avec le corps d'un défunt. Elle apparaît sous la forme de croûtes épaisses ou d'amas, présents de manière discontinue sur la surface. Peu poreuse, celle-ci est dure (résiste au scalpel), de couleur brune, parfois brillante, d'une épaisseur de 0.1 à 3 mm. Elle est en partie recouverte de sédiments sur les plaques brutes de fouille et adhère à la surface. Il est toutefois possible de la retirer petit à petit en plaçant le scalpel parallèlement à la surface de la plaque, mais son retrait engendre un risque de perte de matière, en particulier si la strate sous-jacente est friable en raison de sa porosité ou sa pulvérulence.



Figure 60 : Couche dure et adhérente, parfois brillante 1007-4 recto, loupe binoculaire, 1.2x ©HECR-Arc, 2013.

⁴⁵ Zhang, 1996, p.158-160.

Sa composition n'est pas connue, mais nous pouvons émettre des hypothèses, sachant que cette strate apparaît fluorescente sous UV (orange foncé lorsqu'elle est épaisse et orange clair voire presque jaune lorsqu'elle forme une fine couche), en particulier sur la plaque nettoyée (voir Figure 33, p.25). Les résultats de l'analyse SEM-EDX indiquent la présence de soufre, combinée à celle du zinc, à la surface de la plaque 1004-22. Sachant qu'il s'agit d'un composé insoluble dans l'eau, nous pourrions l'interpréter comme un produit de corrosion sulfuré⁴⁶, comme le sulfure ou le sulfate de zinc par exemple (sphalérite ou würtzite⁴⁷), mélangé à d'autres composés.

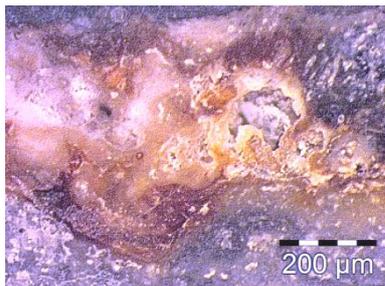


Figure 61 : 1004-22, MO, DF, 50x ©HECR-Arc, 2013.

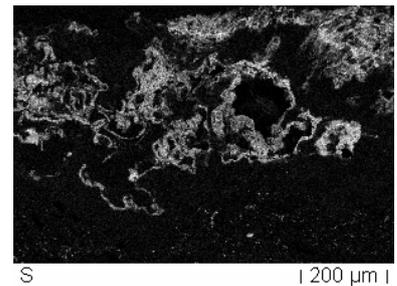
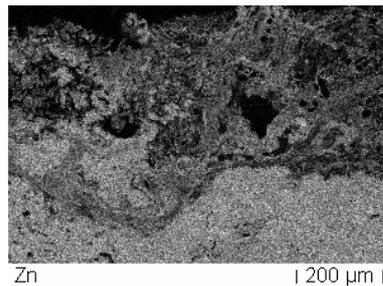


Figure 62 : Répartition du zinc et du soufre, image SEM, BSE, 1004-22 ©IMA, 2013.

Si l'on enlève une partie du sédiment masquant cette strate sur la plaque 1007-4 (à l'aide d'un coton badigeon imbibé d'éthanol ou d'acétone), la forme de la strate est mieux observable. Celle-ci pourrait faire penser à un matériau de nature organique, ce qui est possible puisque cette plaque a été retrouvée sur un fémur. Le spectre FTIR d'une particule de couleur brune (voir Figure 64, p.36), révèle les signaux d'un composé organique (lipides et protéines⁴⁸) qui pourrait être interprété comme des dépôts organiques (tissus, peau, etc.) provenant du corps avec lequel la plaque était en contact⁴⁹. Des produits de corrosion auraient alors pu se former à sa surface. D'autres analyses seraient requises pour le confirmer. Un silicate, associé au sédiment, a également été détecté.

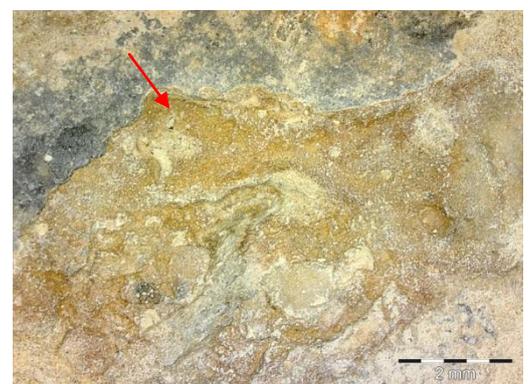


Figure 63 : Aspect de CP1e après dégagement du sédiment : couleur brune, surface bosselée, formes organiques, 1007-4 verso, loupe binoculaire, 1.2x ©HECR-Arc, 2013.

⁴⁶ *Corrosion of Zinc* [en ligne].

⁴⁷ *CAMEO : Conservation & Art Material Encyclopedia Online* [en ligne].

⁴⁸ Derrick, *et al.*, 1999, p.101-115.

⁴⁹ Lejars et Rapin, 1998, p.45.

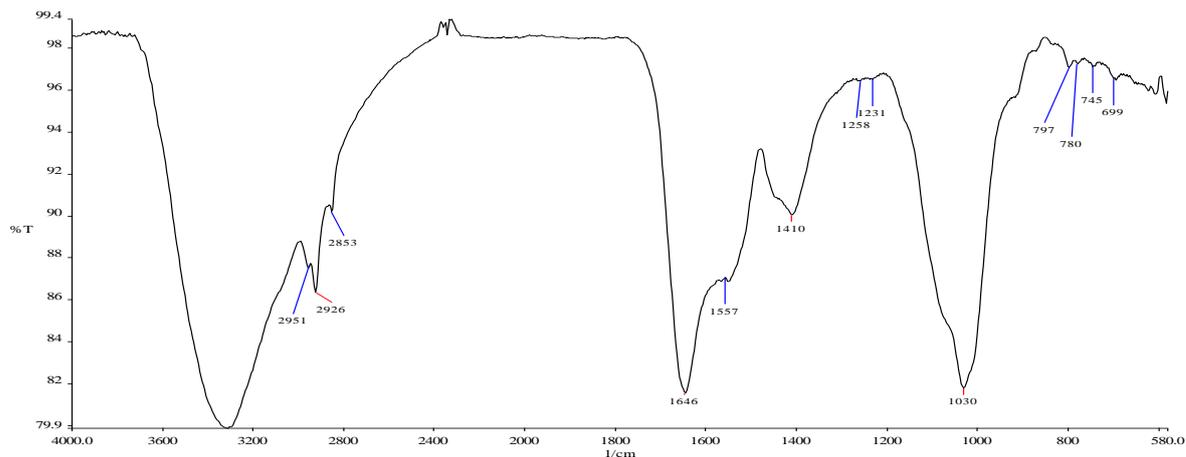


Figure 64 : Spectre FTIR (transmission), 1008-1a particule brune : matériau org. (lipides 2951, 2926, 2852 cm^{-1} et protéines 1646, 1557 cm^{-1}) et silicates (1030 cm^{-1} , quartz 797, 780 cm^{-1}) ©HKB, 2013.

CP2i constitue le produit de corrosion interne le plus représenté, souvent caché par le sédiment qui en recouvre sa surface. Sa couleur varie du gris foncé au gris-orange clair, avec par endroit des nuances brun pâle. Son épaisseur peut parfois atteindre l'entier de celle de la plaque, en coupe transversale (1 mm). Elle possède des vides structurels dispersés, rendant la strate poreuse, et dont l'épaisseur peut atteindre jusqu'à 0.05 mm.



Figure 65 : Aspect de CP2i en surface (absence de sédiment), 1007-4 verso, loupe binoculaire, 0.67x ©HECR-Arc, 2013.



Figure 66 : Aspect de CP2i en coupe, 1004-22 verso fragment A, loupe binoculaire, 1.2x ©HECR-Arc, 2013.

Nous avons déterminé la composition de CP2i grâce à la spectroscopie FTIR (voir Figure 67, p.37), comme étant un produit de la famille des carbonates, en l'occurrence un carbonate de zinc (smithsonite). Le spectre Raman n'a pas pu être déterminé (voir Figure 145, Annexe 5, p.94). Nous distinguons deux strates mineures à l'intérieur de CP2i, à savoir CP2.CP1i et CP2.CP2i.

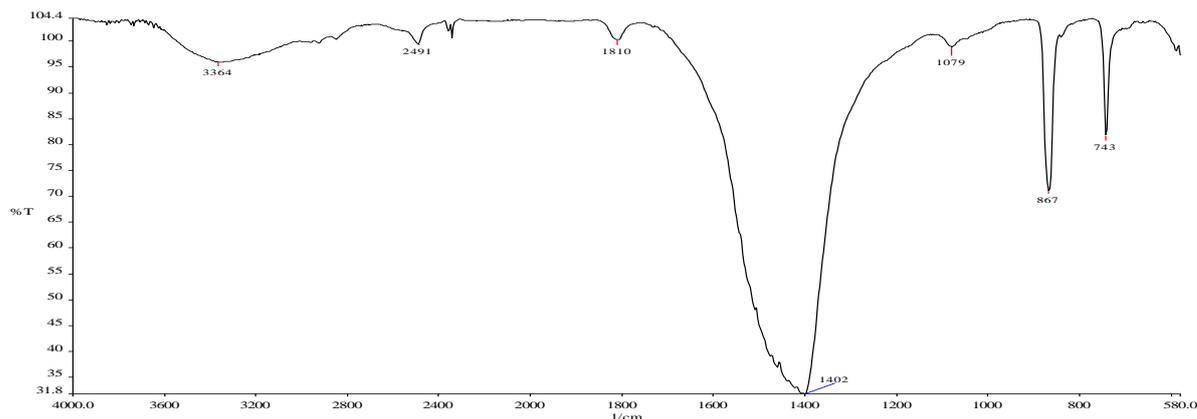


Figure 67 : Spectre FTIR (transmission), 1008-1a, particule grise : smithsonite [$1402, 867, 743 \text{ cm}^{-1}$] ©HKB, 2013.

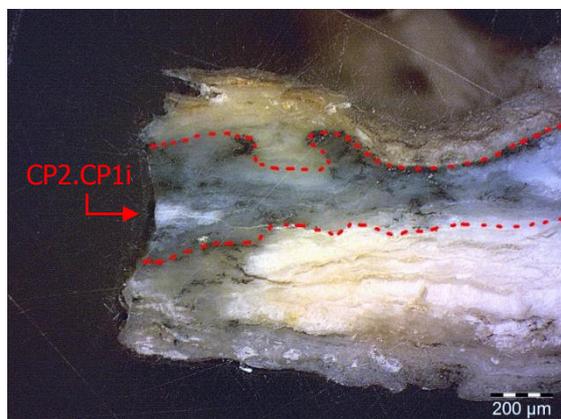


Figure 68 : Strate mineure grise translucide, 1008-1a, MO, DF, 50x ©HECR-Arc, 2013.

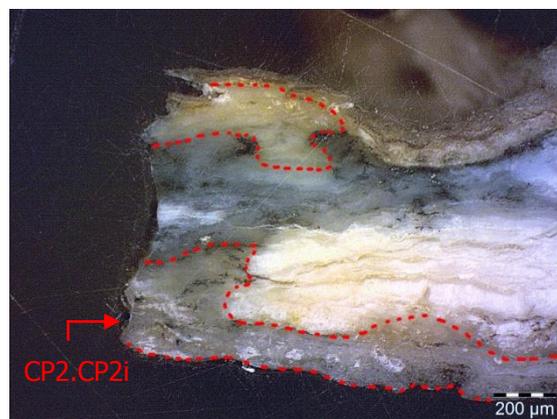


Figure 69 : Strate mineure brun pâle, 1008-1a, MO, DF, 50x ©HECR-Arc, 2013.

- **CP2.CP1i** se présente sous la forme d'une couche grise orientée longitudinalement, discontinue, d'aspect compact et plutôt dure. Son épaisseur moyenne se situe autour de 0.3 mm. Dans le cas de la plaque 1008-1, cette couche apparaît légèrement translucide, puisque le métal corrodé, inclus dans cette strate sous la forme de feuillets ou filaments, est visible dans les couches de manière sous-jacente.
- **CP2.CP2i** possède des caractéristiques similaires à CP2.CP1i, sauf sa couleur, qui tend vers le gris-orange clair, un peu plus opaque. Elle est principalement située proche de la surface de l'objet et possède une épaisseur maximum de 0.1 mm. Etant donné que la strate mineure CP2.CP2i possède certaines similarités avec la strate CP1e, nous pourrions émettre l'hypothèse que leur composition soit de nature très proche ou qu'il s'agisse d'un mélange (carbonate de zinc et sulfure ou sulfate de zinc). La présence de soufre au sein de CP2.CP2i a en effet été observée (voir Figure 70-Figure 71, p. 38).

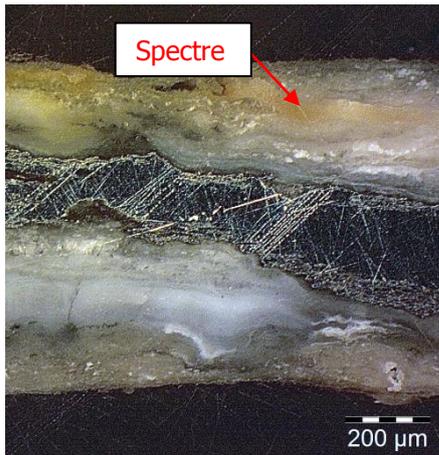


Figure 70 : Localisation du spectre EDS, 1008-1a, MO, DF, 50x ©HECR-Arc, 2013.

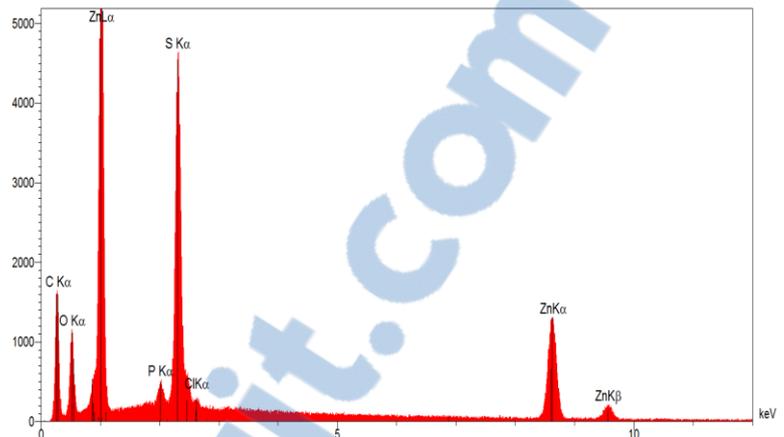


Figure 71 : Spectre d'analyse EDS de la strate mineure CP2.CP2i sur l'échantillon 1008-1a montrant la présence de soufre et de zinc ©IMA, 2013.

Les produits de corrosion **CP3i** et **CP3e** désignent un composé similaire, se trouvant à la fois à la surface de la plaque ou à l'intérieur des produits de corrosion (cas le plus fréquent), de manière isolée. Cette strate de couleur blanche, opaque, est très molle, très poreuse et pulvérulente. Son épaisseur peut aller jusqu'à 0.6 mm. Elle présente sous lumière ultraviolette une fluorescence de couleur bleu pâle (voir Figure 34, p.25). Nous la trouvons également à l'intérieur des inscriptions en tant que produit de corrosion externe, ainsi que sous la forme de piqûres de corrosion localisées (voir Figure 24, p.23), ou encore incluse en tant que couche centrale (parfois très volumineuse) au sein des produits de corrosion internes.



Figure 72 : Aspect de CP3i visible sur la tranche, 1004-22 recto fragment A, loupe binoculaire, 1.5x ©HECR-Arc, 2013.



Figure 73 : Présence de produits de corrosion blancs dans les lettres, 1008-1 recto fragment A, loupe binoculaire, 0.67x ©HECR-Arc, 2013.

L'analyse élémentaire, effectuée dans les zones blanches, indique une forte teneur en oxygène et en zinc (voir Figure 150, Annexe 5, p.95), qui pourraient supposer des oxydes ou hydroxydes de zinc. Ceux-ci sont invisibles à l'infrarouge, mais l'un des spectres FTIR a pu être identifié comme un carbonate de zinc (voir Figure 143, Annexe 5, p.93). Les spectres Raman obtenus sont difficiles à interpréter, car il s'agit d'un mélange de plusieurs composés, dont l'un fluoresce (voir Figure 146 et Figure 149, Annexe 5, p.94-95). Nous pourrions l'interpréter comme un hydroxycarbonate de zinc (hydrozincite), car ce minéral blanc a la particularité d'émettre une fluorescence bleue sous UV, proche de celle que nous observons.

Nous distinguons deux strates mineures à l'intérieur de CP3i, à savoir CP3.CP1i et CP3.CP2i.

- La strate **CP3.CP1i** comporte les mêmes caractéristiques physico-chimiques que CP3i et CP3e. Nous remarquons qu'elle ne forme pas une strate clairement définie, car des zones blanches ont également été observées au sein de CP2i. Du métal corrodé, sous la forme de feuillets ou de filaments, apparaît également au sein de cette strate.
- La strate **CP3.CP2i** est assez particulière, puisqu'elle est constituée d'un amas à microstructure cristalline, d'une épaisseur de 0.05 mm. Localisés en excroissances autour d'un vide structural longitudinal, situé au sein des produits de corrosion CP3i (formation en géode). Les agrégats cristallins sont isométriques et présentent des facettes bien développées. Ils sont transparents, durs et possèdent un éclat adamantin. Leur composition exacte n'est pas connue.



Figure 74 : Localisation de CP3e, 1004-22, MO, DF, 50x ©HECR-Arc, 2013.

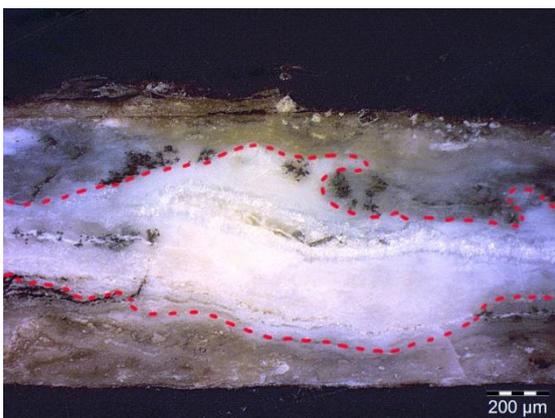


Figure 75 : Localisation de CP3.CP1i, 1008-1a, MO, DF, 50x ©HECR-Arc, 2013.

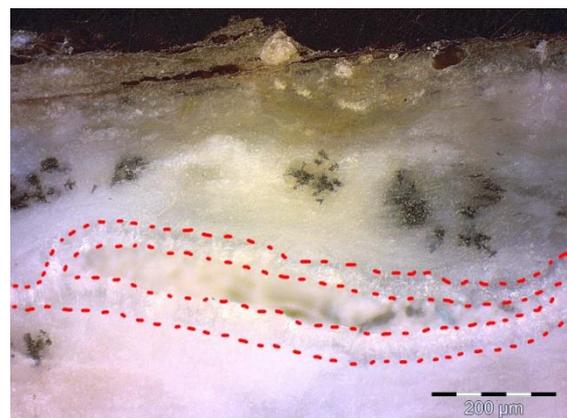


Figure 76 : Localisation de CP3.CP2i, 1008-1a, MO, DF, 50x ©HECR-Arc, 2013.

Enfin, la strate **CP4i** peut être définie comme une veine longitudinale et isolée, d'une épaisseur de 0.1 mm maximum. Peu fréquente, nous la retrouvons principalement à l'intérieur d'autres produits de corrosion internes, entre CP2i et CP3i. De couleur noire, opaque, celle-ci est dure, compacte et peu poreuse. D'après le spectre FTIR obtenu lors des analyses, nous avons pu déterminer qu'il s'agit à nouveau d'un carbonate de zinc (voir Figure 144, Annexe 5, p.93). Le spectre Raman confirme cette composition (voir Figure 147, Annexe 5, p.94). Cette strate peut être confondue avec du métal corrodé CM1, car son aspect est proche. Mais les images SEM-EDX ne révèlent pas ou peu la présence de métal, c'est pourquoi elle est interprétée en tant que strate CP.

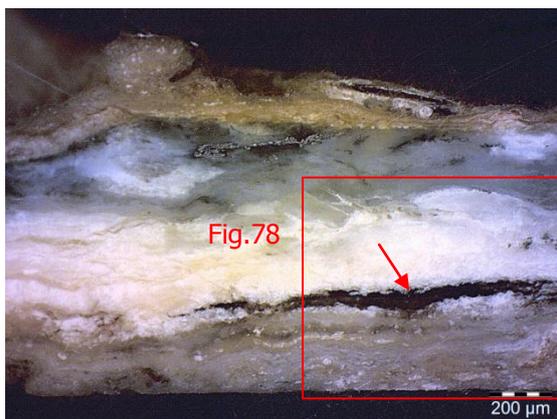


Figure 77 : Localisation de CP4i et de la Fig. 78, 1008-1a, MO, DF, 50x ©HECR-Arc, 2013.

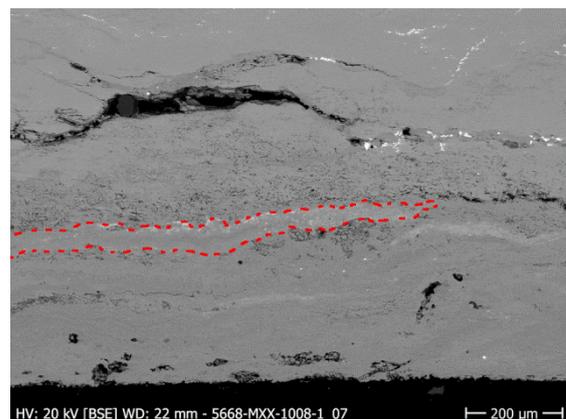


Figure 78 : Absence de métal dans CP4i, image SEM, BSE, 1008-1a ©IMA, 2013.

Métal corrodé – CM

La strate de métal corrodé **CM1** se présente selon deux cas de figure, donnant lieu pour le deuxième cas à une nouvelle stratigraphie de la corrosion (voir Figure 82, p.42).

Dans le premier cas (A), CM1 constitue des inclusions de feuillets ou filaments très fins (<0.05 mm), de couleur noire et opaques (voir Figure 79, p.41), se trouvant de manière isolée dans la strate grise CP2i et la strate blanche CP3i. Le métal corrodé est dur et compact. Il peut être divisé en deux strates mineures, **CM1.M1** et **CM1.CP1i**, à savoir une partie comportant du métal non-corrodé et une partie comportant un produit de corrosion.

Si l'on regarde les images SEM-EDX et les spectres d'analyse obtenus (voir Figure 80-Figure 81, p.41), nous observons une forte proportion de plomb à l'intérieur de ces feuillets, qui constituent CM1.M1. La présence du plomb n'est toutefois pas visible au microscope optique. Quant à CM1.CP1i, sa composition pourrait être similaire à la strate CP4i, à savoir un carbonate de zinc. Des analyses ultérieures pourraient le confirmer.

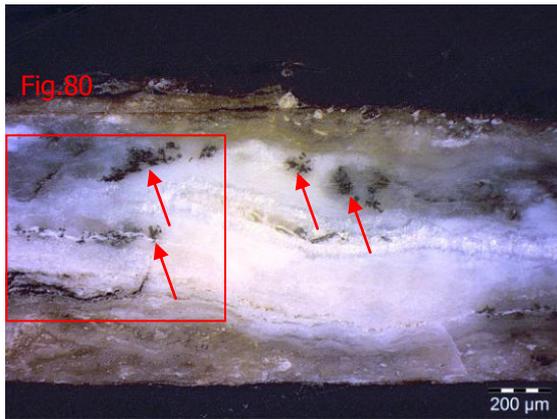


Figure 79 : Localisation des inclusions CM1 (A) en feuillets et de la Fig. 80, 1008-1a, MO, DF, 50x ©HECR-Arc, 2013.

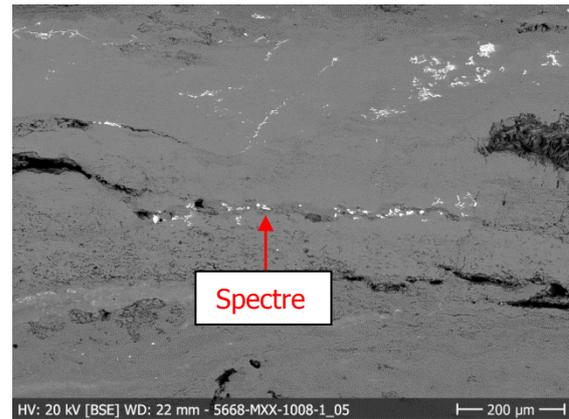


Figure 80 : Inclusions de plomb visibles en blanc, localisation du spectre EDX, image SEM, BSE, 1008-1a ©IMA, 2013.

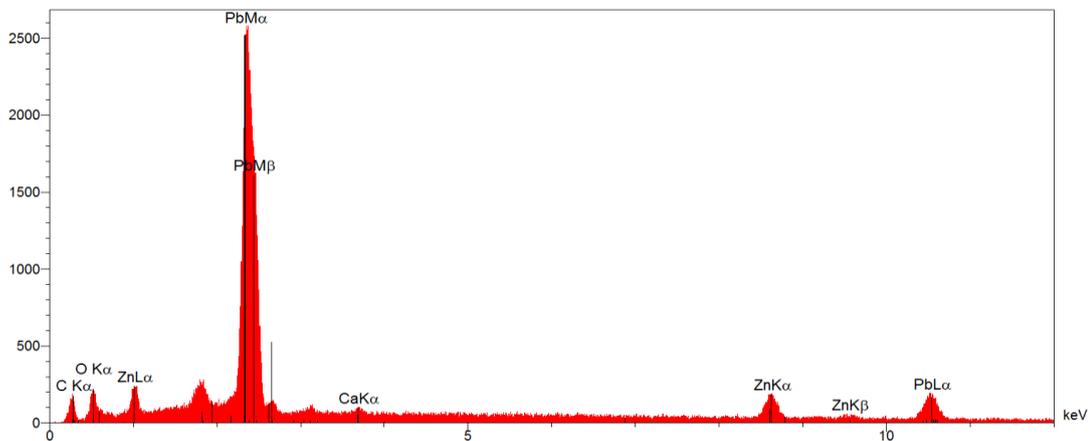


Figure 81 : Spectre d'analyse EDS des inclusions métalliques ©IMA, 2013.

Dans le second cas (B), la strate CM1 constitue une couche discontinue, grise, opaque et dure (voir Figure 82, p.42). De nombreux vides structurels y sont inclus, la rendant poreuse. Son épaisseur peut aller jusqu'à 1 mm, ce qui représente toute l'épaisseur de la plaque. Il est possible de rapprocher cette couche de la strate CP2i, puisque sa composition, déterminée par spectroscopie Raman (voir Figure 148, Annexe 5, p.95), est similaire (carbonate de zinc), mais la présence de métal (plomb) en grande quantité la classe dans la catégorie « métal corrodé ». Celle-ci semble être la cause de sa texture très dure et de son opacité. CM1.CP1i pourrait être interprétée comme une matrice de carbonate de zinc, dans laquelle la strate mineure CM1.M1, constituée de plomb, se trouve sous la forme d'inclusions horizontales, très fines. Nous remarquons que les inclusions sont moins présentes autour des vides structurels, et à proximité de la surface.

Aucun noyau métallique constitué de l'alliage initial n'a été détecté dans cette strate.

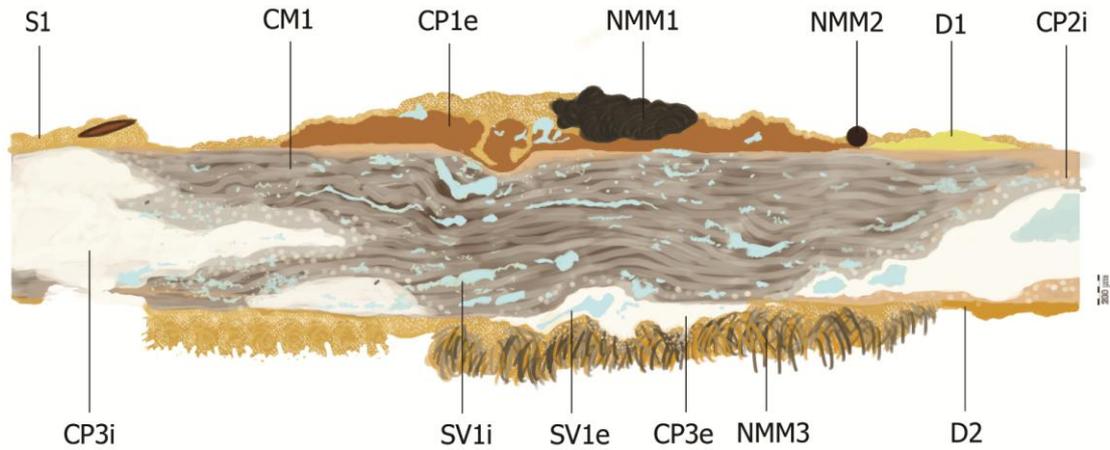


Figure 82 : Stratigraphie représentant la plaque en coupe transversale et les strates principales dans le cas de CM1 (B). ©HECR-Arc, 2013.



Figure 83 : Aspect de CM1 (B) sur la tranche, 1004-22 recto fragment A, loupe binoculaire, 1.5x ©HECR-Arc, 2013.



Figure 84 : Vue de CM1 (B) en surface, 1010-28 verso, loupe binoculaire, 0.67x ©HECR-Arc, 2013.



Figure 85 : Structure de la strate en coupe, 1004-22, MO, DF, 50x ©HECR-Arc, 2013.

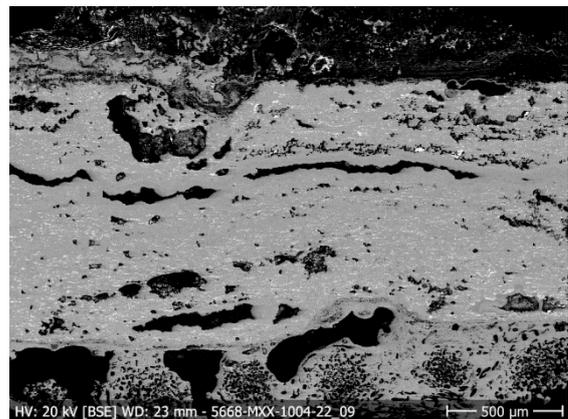


Figure 86 : Inclusions de plomb horizontales (en blanc), image SEM, BSE, 1004-22 ©IMA, 2013.

Vides structurels - SV

Les vides structurels **SV1i** constituent des fissures, généralement longitudinales, d'une épaisseur pouvant aller jusqu'à 0.1 mm, présentes au sein des produits de corrosion ou aux interfaces entre ceux-ci. L'étendue en longueur des vides est variable, mais nous remarquons, suite à des analyses SEM-EDX effectuées à l'intérieur de ceux-ci, que des éléments issus du sédiment s'y sont infiltrés, notamment de l'aluminium, du calcium du fer et du silicium. Ceci indique que le matériau est poreux et que certains vides structurels communiquent avec le milieu environnemental.

4.4 Caractères des interfaces

De manière générale, la surface de l'objet (surfCP2i ou surfCM1(B)) est mate et rugueuse (aspérités décelables par évaluation tactile et visuelle) parfois irrégulière. Elle constitue l'interface entre les strates externes (sédiment, dépôts et matériaux non-métalliques), et les strates internes. Son profil est sub-rectiligne (droit), mais il peut être irrégulier par endroit. Ceci est dû à la présence d'anfractuosités, formant des creux dans l'épaisseur de l'objet, pouvant être causées par des produits de corrosion pulvérulents ou des abrasions de surface. La transition entre ces strates est généralement nette (très marquée) là où le profil est droit. Sur la coupe transversale 1004-22, il est toutefois possible de remarquer à certains endroits une pénétration de CP1e au sein des produits de corrosion internes CM1 (B), sur quelques micromètres. L'interface peut être qualifiée de semi-progressive supérieure.

La transition entre les produits de corrosion blancs CP3e et les produits de corrosion internes est nette, dans le cas où ceux-ci ne sont pas constitués de CP3i, auquel cas la distinction entre les deux devient très difficile.

Concernant les interfaces entre les produits de corrosion internes, plusieurs situations sont discernables. Entre les strates CP2i et CP3i, nous pourrions interpréter l'interface comme semi-progressive inférieure, car des produits de corrosion blancs sont visibles dans la strate CP2i (voir Figure 43, p.28).

Entre les strates CP2i et CP4i, de même qu'entre les strates CP3i et CP4i, la transition est nette, et les strates sont peu adhérentes, puisqu'elles peuvent être séparées à l'aide d'un scalpel.



Figure 87 : Interface CP1e/CM1(B), 1004-22, MO, DF, 50x ©HECR-Arc, 2013.

Semi-progressive supérieure
(semi-gradual superior)



Figure 88 : Vue schématisée de l'interface CP1e/CM1(B) ©Bertholon, 2002.

Semi-progressive inférieure
(semi-gradual inferior)



Figure 89 : Interface CP2i/CP3i ©Bertholon, 2002.

4.5 Structure des strates

Nous sommes en présence d'une structure de corrosion multi-couches, c'est-à-dire que la corrosion a pénétré intégralement l'épaisseur du matériau et que plusieurs couches de corrosion se superposent. Notons également que des vestiges de noyau métallique et des inclusions de métal corrodé sont présents de manière discontinue voire dispersée. Toutefois les produits de corrosion ne constituent pas tous des couches, puisque la strate CP3i, pulvérulente, se trouve de manière isolée au sein des couches de produits de corrosion.

Structure de corrosion multi-couches avec cœur pulvérulent
(*multilayer with powdery core corrosion structure*)



Figure 90 : Interprétation de la structure des strates

©Bertholon, 2002.

4.6 Formes de corrosion

Plusieurs formes de corrosion peuvent être extraites à l'issue de l'étude de la structure des strates et de leurs propriétés. Dans chaque cas, l'extension et la pénétration de la corrosion sont évaluées.

Forme A

Nous observons la présence d'un noyau métallique non-corrodé, sous la forme d'une couche centrale, entourée d'un ou plusieurs produits de corrosion dans lesquels se trouve du métal corrodé. L'épaisseur totale des couches de corrosion et des dépôts est de 0.4 mm au minimum et de 0.8 mm au maximum, pour une épaisseur moyenne du métal de 0.2 mm. Cette forme présente donc une pénétration moyenne, et une extension totale.

Forme B

Dans le second cas, la pénétration des produits de corrosion est totale (1 mm), de même que l'extension. Le métal corrodé constitue une couche à part entière, dans laquelle d'autres produits de corrosion peuvent être présents.

Forme C

Enfin, la troisième forme, proche de B, se différencie par le fait que le métal corrodé se trouve sous la forme d'inclusions dispersées dans plusieurs couches de corrosion de nature différente. La pénétration et l'extension sont également totales, car le noyau métallique n'est pas conservé.

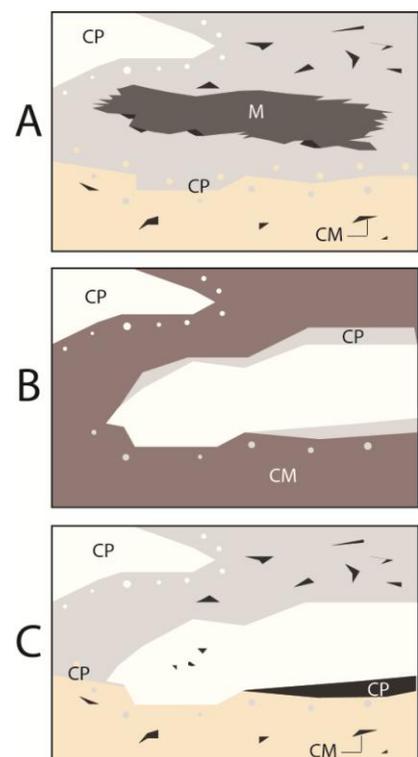


Figure 91 : Formes de corrosion observables sur les différentes plaques ©HECR-Arc, 2013.

4.7 Influence du traitement (plaque 1010-28) sur la stratigraphie

Le traitement à l'acide formique à 5% sous la forme de bains, a eu plusieurs effets observables sur la stratigraphie. Une grande partie des composés présents à la surface (sédiment, matériaux non-métalliques, produits de corrosion externes) a été dissoute ou s'est détachée, permettant en partie une lecture des inscriptions à la surface. Il reste toutefois des traces adhérentes de la couche CP1e, amalgamées à des fibres textiles. Les produits de corrosion externes CP1e sont visibles sous lumière UV en tant que fluorescence orange (voir Figure 136, Annexe 4, p.85). CP1e forme désormais une fine couche blanc-brun pâle recouvrant une grande partie de la surface. Une autre couche, dont la nature n'est pas définie, est discernable. Elle est très fine mais non fluorescente sous UV, blanche, plutôt friable et pulvérulente à certains endroits, comme dans les anfractuosités. Elle peut être retirée à l'aide d'eau déminéralisée sur un coton badigeon.

Si l'on regarde la surface de la plaque, nous remarquons également qu'une partie des produits de corrosion internes a été attaquée, de manière plus ou moins profonde. Ceci est dû à la nature alcaline* des produits de corrosion, en majeure partie des carbonates. Sachant que la corrosion présente plusieurs formes, et que les composés de surface étaient plus ou moins adhérents, la surface nettoyée est très hétérogène et apparaît donc irrégulière (voir Figure 93, p.45-46). La couche blanche CP3i a été dissoute aux endroits qui n'étaient pas protégés par la couche grise CP2i avant traitement. Les anfractuosités se sont également légèrement étendues (voir Figure 11, p.14).

Nous constatons que la fluorescence de la smithsonite (bleue), constituant CM1 et CP2i, est désormais bien visible (voir Figure 136, Annexe 4, p.85).

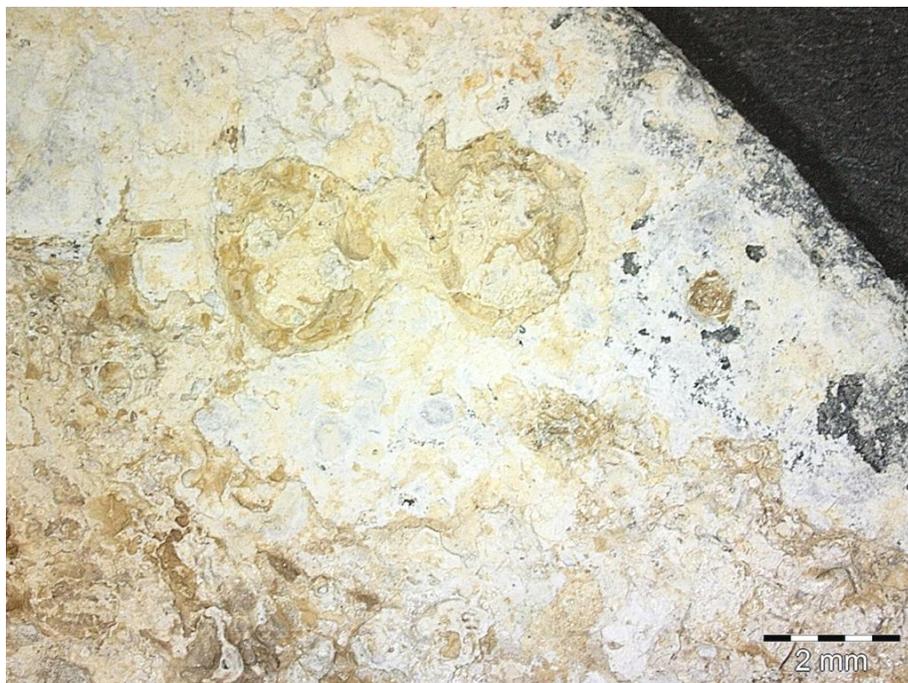


Figure 92 : Surface de 1010-28, verso, loupe binoculaire, 0.67x ©HECR-Arc, 2013.

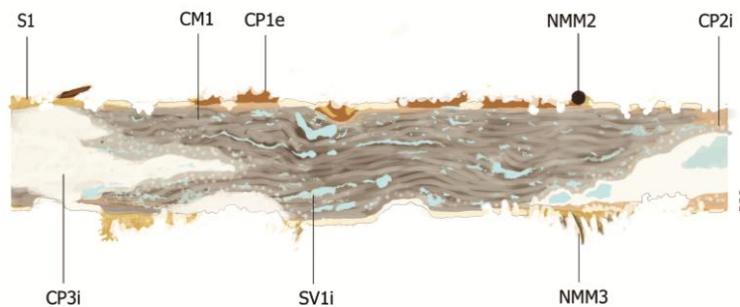


Figure 93 : Stratigraphie de la plaque 1010-28 nettoyée ©HECR-Arc, 2013.

5. RESULTATS DE L'ÉTUDE

5.1 Diagnostic des altérations

L'altération des plaques dépend principalement des caractéristiques physico-chimiques non seulement du métal, mais aussi de son milieu, avant, pendant et après enfouissement. L'identification des agents de dégradation peut permettre de mieux comprendre la nature des altérations des plaques, mais il faut savoir que la corrosion des métaux par les sols est un phénomène complexe, dépendant de la présence ou non de certains éléments dans le milieu d'enfouissement, sachant que celui-ci peut évoluer, notamment en raison du climat⁵⁰. Nous avons d'ailleurs pu constater que toutes les plaques ne présentent pas le même état de conservation matérielle, d'où l'importance de la prise en compte du contexte archéologique (voir Tableau 4-Tableau 8, Annexe 1, p.76-78).

Facteurs mécaniques

Parmi les facteurs d'altération mécaniques, citons la pression exercée par la masse de terre durant leur enfouissement, ainsi que les cycles gel-dégel de l'eau contenue dans les sols. La modification physique induite par la présence du gel, qui a besoin de plus de place (expansion de 9%⁵¹), engendre des tensions autour de l'objet, susceptibles de provoquer des cassures, notamment lorsque la structure est fragilisée par la corrosion. En effet, les couches de produits de corrosion occupent un volume plus large que le métal d'origine, ce qui a pour effet de créer des tensions internes menant à des fissures voire des fractures aux points les moins denses en métal⁵². Mais malgré leur fragilité mécanique, certaines plaques ne sont pas fracturées. Ceci peut être dû au laminage du zinc, processus qui lui offre une plus grande ténacité⁵³. Enfin, le sédiment lui-même peut être source d'abrasions de surface du matériau, par frottement avec les aspérités des particules minérales⁵⁴.

⁵⁰ David, 2001, p.22.

⁵¹ Cronyn, 1996, p.18.

⁵² Goodwin, 2010, p.2080.

⁵³ Arminjon et Bilimoff, 1998, p.35.

⁵⁴ Bailon et Dorlot, 2000, p.360.

Facteurs physico-chimiques

Le processus de corrosion est de nature chimique. Ce processus naturel est dû à la nature du métal, issu d'une transformation chimique du minerai par l'homme. Sachant que le zinc sous sa forme oxydée est particulièrement stable, celui-ci requière des conditions de réduction* beaucoup plus poussées que les autres métaux⁵⁵ (voir Annexe 6, p.99). Par défaut, le zinc aura donc une tendance plus forte à revenir à l'état de minerai en formant des composés plus stables par l'interaction avec d'autres éléments.

Deux types de corrosion ont pu avoir lieu une fois l'abri effondré : une corrosion atmosphérique (présence de gaz), notamment si la plaque se trouvait dans une poche d'uniforme, et une corrosion aqueuse (présence d'eau), une fois les sédiments infiltrés. Il faut savoir que la composition des produits de corrosion a pu évoluer durant l'enfouissement, sachant que le milieu environnant s'est aussi modifié pendant cette période, notamment en raison de la décomposition des corps humains dans l'environnement très proche des plaques. L'alternance milieu sec/milieu humide est un important facteur affectant la composition d'un produit de corrosion⁵⁶.

Dans un sol, les minéraux insolubles, qui constituent la matrice du sédiment, sont chimiquement inertes. Les facteurs de la corrosion des plaques sont donc principalement les sels minéraux en solution dans l'eau du sol, les composés organiques et les organismes vivants, telles que les bactéries⁵⁷. Ceux-ci ont en effet une influence sur l'acidité totale du sol. Généralement, plus un sol est acide*, plus il est corrosif⁵⁸. Dans le cas du zinc, un pH* très acide ou très alcalin peut accélérer la corrosion (voir Figure 94).

Selon le schéma de base de la corrosion du zinc, il se forme au stade initial de l'attaque, une couche d'oxydes ou d'hydroxydes qui se transforment, en fonction de l'électrolyte* en présence, en carbonates et hydroxycarbonates de zinc, le protégeant d'une attaque ultérieure⁵⁹ (voir Annexe 6, p.96).

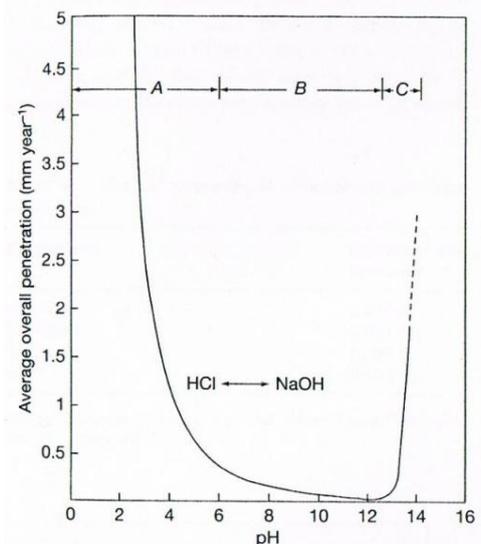


Figure 94 : Effet du pH sur la vitesse de corrosion du zinc (milieu aqueux). A et C : corrosion rapide, B : corrosion lente (film stable) ©Goodwin, 2010.

⁵⁵ Almond, 1998, p.161.

⁵⁶ Zhang, 1996, p.160.

⁵⁷ David, 2001, p.25.

⁵⁸ Robbiola, 1990, p.45.

⁵⁹ Green et Thickett, 1993, p.262.

Une fois la première couche formée, « la vitesse d'oxydation* du zinc est commandée par la vitesse de diffusion de l'oxygène et de la vapeur d'eau ; elle est donc fonction de l'épaisseur de la couche. La vitesse d'oxydation dépend de la nature de l'atmosphère et de la présence de produits pouvant attaquer et solubiliser la couche de protection⁶⁰. » Cependant, lorsque cette couche est trop épaisse, elle devient poreuse et peut se fissurer. Elle cesse donc d'assurer la protection du métal⁶¹.

La transformation des oxydes et hydroxydes en composés insolubles peut être ralentie par un pH local de l'environnement très acide ou très alcalin, car ces produits de corrosion sont amphotères*, ils auront donc tendance à être solubles dans l'eau en fonction du pH⁶².

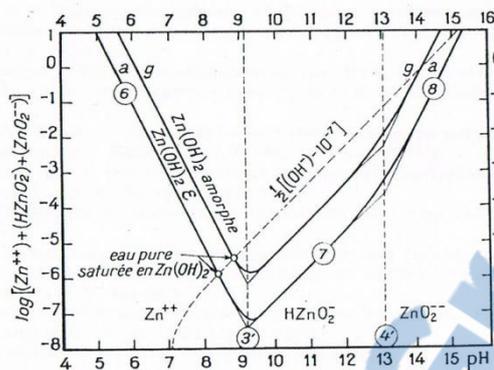


Fig. 4. — Influence du pH sur la solubilité des hydroxydes de zinc, à 25°C.

Figure 95 : Influence du pH sur la solubilité des hydroxydes de zinc : lorsque le pH est très basique, ceux-ci se dissolvent en ions ZnO_2^{2-} , tandis que si le pH est très acide, ils se dissolvent en Zn^{2+} . La zone située entre 9 et 13 indique une zone de stabilité des hydroxydes ©De Zoubov et Pourbaix, 1963.

Nous allons donc nous intéresser plus précisément au milieu d'enfouissement, afin d'en définir les caractéristiques physico-chimiques, en partie responsables de la présence de certaines formes et produits de corrosion. Le sol dans lequel les plaques ont été enfouies, à une profondeur de 3.5 à 6 m, est de type loessique, caractéristique des plaines d'Alsace.

Le loess est une roche sédimentaire poreuse semblable à du limon, riche en calcite ($CaCO_3$), de couleur brun-jaunâtre, plutôt humide, douce, mais s'effritant au toucher (comme du sable⁶³).

Sa composition possède les particularités suivantes :

- Prédominance de la silice SiO_2 (60% en moyenne),
- Fort pourcentage en chaux CaO (10 à 30%) et alumine Al_2O_3 (8% en moyenne),
- Présence de fer (Fe_2O_3 et FeO) et de métaux alcalins (TiO_2 , MnO , MgO , Na_2O , K_2O).



Figure 96 : Sédiment provenant du site de Carspach ©HECR-Arc, 2013.

⁶⁰ Dreulle, *et al.* « ZINC » [en ligne].

⁶¹ Goodwin, 2010, p.2080.

⁶² Zhang, 1996, p.21-22.

⁶³ Informations transmises par Michaël Landolt (archéologue, PAIR), lors d'un entretien à Sélestat (F), en date du 30 mai 2013.

Les sols alsaciens sont particulièrement riches en calcium et magnésium. Toutefois, leur composition peut varier selon la profondeur sous l'influence des eaux du sol, par un appauvrissement en calcium et magnésium et un enrichissement en alumine et en fer. Le loess est donc rarement homogène et des zones de composition différentes coexistent souvent (lits sableux, caillouteux, argileux, zones décalcifiées⁶⁴).

La corrosion multiforme des plaques peut s'expliquer tout d'abord par le fait que l'environnement dans lequel elles étaient enfouies est un milieu très hétérogène, autant au niveau macroscopique que microscopique⁶⁵. Nous constatons ici qu'il s'agit d'un sol humide, dont l'eau du sol est plutôt calcaire (pH alcalin), mais aussi en partie aéré (résultant de la porosité du sol⁶⁶). Ce milieu a influencé la formation des principaux produits de corrosion, à savoir des composés insolubles et protecteurs, tels que les carbonates de zinc, permettant de conserver la forme et les informations historiques contenues dans les inscriptions à la surface des plaques⁶⁷. La taille des grains peut également jouer un rôle au niveau de la morphologie de la corrosion. En effet, les matériaux, non-métalliques notamment, en contact ou déposés sur l'objet, ont pu créer des zones d'aération différentielles, rendant plus difficile la diffusion de l'oxygène sur la surface du métal, et engendrant des modifications locales de pH⁶⁸. Les zones acides (anodes*) auront tendance à se corroder, tandis que les zones alcalines (cathodes*) auront tendance à se passiver*⁶⁹.

Parmi les matériaux découverts en contact ou à proximité des plaques, certains d'entre eux peuvent avoir une influence sur le processus de corrosion, à savoir les corps des soldats, le bois, le cuir, le textile, le papier et les métaux (principalement fer et cuivre).

La présence des corps humains est un paramètre dont il faut tenir compte, car le processus naturel de décomposition des corps, pouvant être découpé en plusieurs phases, provoque la libération de substances potentiellement corrosives dans l'environnement proche des plaques, par l'action de micro-organismes (bactéries, champignons et protozoaires). Ceux-ci sont chargés du catabolisme* des tissus mous en différents gaz (sulfure d'hydrogène, dioxyde de carbone, méthane, ammoniac, dioxyde de soufre, hydrogène), liquides (acides gras volatils, tels que l'acide butyrique et l'acide propanoïque,) et molécules simples. De nombreuses substances acides proviennent de la décomposition des protéines et des graisses, tels que les composés phénoliques, le glycérol, l'indole, le scatole, la putrescine et la cadavérine. Des savons (acides gras) peuvent aussi se créer lorsque l'environnement est suffisamment

⁶⁴ Leplat, 1965 « *Limons et loess* » [en ligne].

⁶⁵ Zhang, 1996, p.305.

⁶⁶ Lamoureux, 1994, p.134-136.

⁶⁷ Robbiola, 1990, p.45.

⁶⁸ Bertholon, 2000, p.226.

⁶⁹ De Zoubov et Pourbaix, 1963, p.411.



Figure 97 : Corps de soldat après excavation ©PAIR, 2012.



Figure 98 : Pupes de mouches, 1010-28 verso, avant traitement ©PAIR, 2012.

Les matériaux de nature organique, tels que le bois, le cuir, le textile et le papier, peuvent également être responsables d'une augmentation localisée de l'acidité, due à la présence d'acide acétique, d'acide formique et de formaldéhyde⁷³. Les plaques retrouvées directement en contact avec des matériaux organiques (dont certaines étaient amalgamées avec) sont particulièrement altérées. Leur séparation, si elle est possible, est susceptible de provoquer des cassures et pertes de matière (voir Figure 100, p.51).

humide, ce qui est le cas du sol loessique⁷⁰.

La présence de sulfure d'hydrogène due à la décomposition des protéines de la peau ou des tissus, en contact avec les plaques pourrait expliquer les produits de corrosion sulfurés supposés, en particulier sur la plaque 1007-4, retrouvée sur un fémur, ainsi que sur la plaque 1010-28, dont les restes de pupes de mouches témoignent de la proximité avec le corps (voir Figure 98). Il s'agit en général de composés stables et insolubles. Par contre, le dioxyde de soufre aurait une action plus corrosive, car des sels hygroscopiques* et solubles dans l'eau sont formés, ce qui expliquerait les lacunes dont sont sujettes certaines plaques⁷².

Les autres substances issues de la décomposition des corps, en majorité des acides organiques, peuvent quant à elles être responsables d'une augmentation de l'acidité du milieu environnant des plaques, le rendant plus corrosif ou entrainer la dissolution locale du zinc ou des produits de corrosion alcalins déjà formés, d'où les lacunes et les irrégularités de surface (crevasses) constatées.



Figure 99 : Plaque collée au tissu, 1007-23, avant traitement ©PAIR, 2012.

⁷⁰ Vass, 2001, p.190.

⁷¹ Une étude anthropologique qui permettra d'expliquer la décomposition des corps des soldats Carspach est en cours, mais les résultats ne sont pas encore disponibles.

⁷² *Corrosion of Zinc* [en ligne].

⁷³ Green et Thickett, 1993, p.262.





Figure 100 : 1007-23 après traitement ©PAIR, 2012.

Enfin, la présence d'autres métaux peut avoir différentes incidences. Leurs produits de corrosion, s'ils sont solubles, peuvent se retrouver sur les plaques en tant que dépôts, comme c'est le cas avec les oxydes de fer de couleur orange, issus de la corrosion de nombreux objets en fer retrouvés lors de la fouille. Par contre, s'ils sont directement en contact avec les plaques en zinc, une corrosion galvanique peut avoir lieu. Le zinc jouant le rôle de l'anode, sa corrosion sera accélérée tandis que l'autre métal sera protégé.

Au contraire de la corrosion atmosphérique, la corrosion par les sols n'est pas linéaire dans le temps et peut ralentir voir presque s'arrêter si le milieu est stable (ce qui est le cas lorsque l'enfouissement est profond). Un équilibre a tendance à s'établir entre le milieu et l'objet. Lors de la fouille, les objets sont soudain ramenés dans un environnement atmosphérique riche en oxygène (21% du volume d'air), plus chaud et souvent plus sec que dans le sol, provoquant une évaporation de l'eau des objets humides et donc des contraintes mécaniques internes susceptibles de provoquer des fissures lors de la manipulation et du traitement de ces objets⁷⁴.

5.2 Identification de la limite de la surface d'origine

Sur les plaques brutes de fouille, la localisation de la limite de la surface d'origine a pu être déterminée en partie grâce aux images et aux cartographies SEM-EDX, permettant de distinguer les éléments qui font partie des matériaux externes et internes. Un tableau résume les marqueurs identifiés en fonction des strates de corrosion (voir Tableau 14, Annexe 5, p.91).

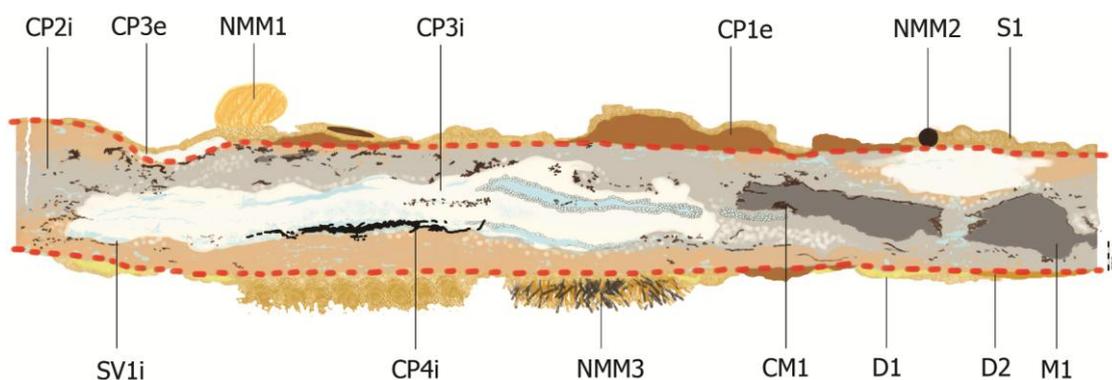


Figure 101 : Localisation de la limite de la surface d'origine (en rouge) sur la stratigraphie comportant CP2i comme couche de corrosion principale ©HECR-Arc, 2013.

⁷⁴ Cronyn, 1996, p.29-31.

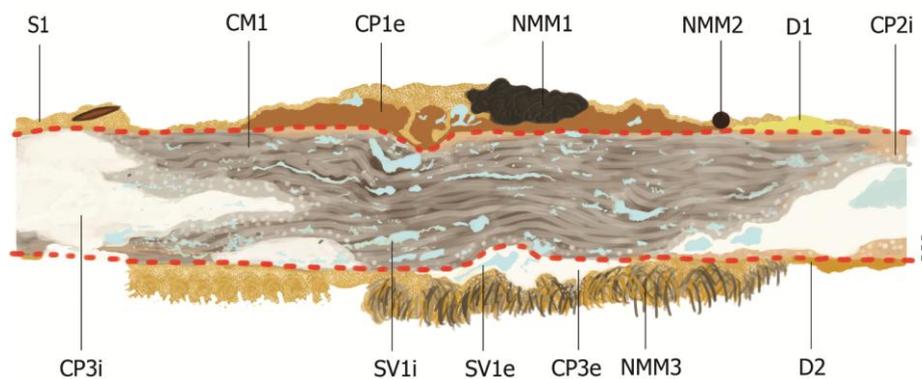


Figure 102 : Localisation de la limite de la surface d'origine (en rouge) sur la stratigraphie comportant CM1 (B) comme couche de corrosion principale ©HECR-Arc, 2013.

De manière synthétique, nous pourrions dire que la limite se situe entre les matériaux externes, composant les strates S, NMM, D, CP1e et CP3e (marqueurs supérieurs), et les matériaux internes, composant les strates CP2i, CP3i, CP4i et CM1 (marqueurs inférieurs). Ceci ne peut évidemment pas s'appliquer pour l'ensemble de l'objet, puisque certaines zones se trouvant sous la limite de la surface d'origine, dont les anfractuosités de surface ou des bords et les porosités, ont permis au sédiment ou à d'autres matériaux de s'infiltrer. Il faut donc faire preuve d'une capacité d'abstraction afin d'imaginer la forme que pouvait revêtir l'objet non-altéré par l'enfouissement.

Parmi les marqueurs supérieurs aidant à cette détermination, se trouvent les éléments constitutifs du sédiment S1, à savoir le silicium, l'aluminium, le fer et le calcium, mais également les éléments constitutifs des produits de corrosion externes CP1e, comme le zinc et le soufre.

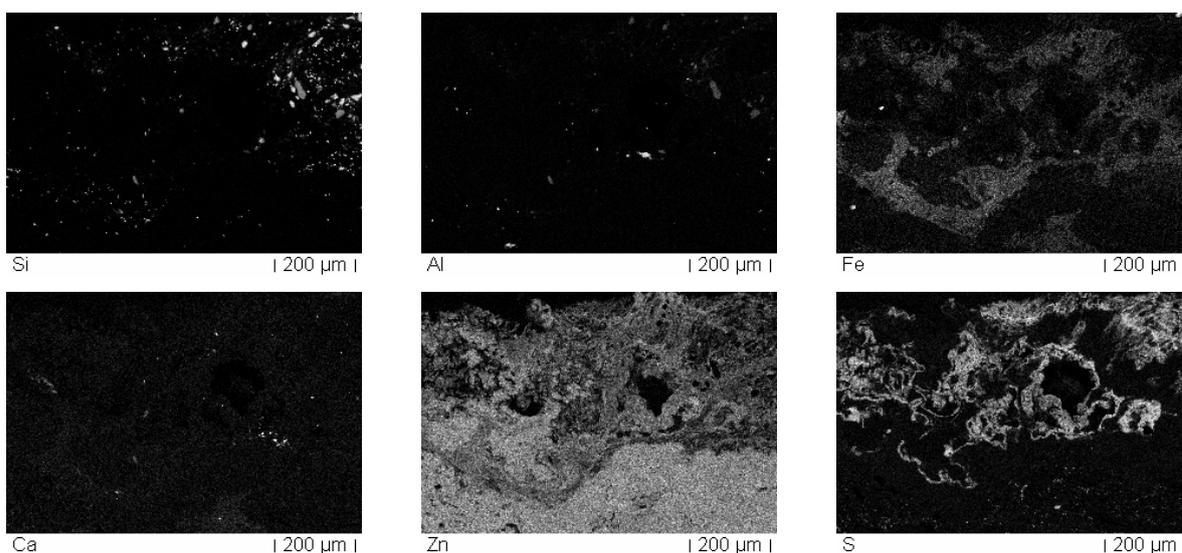


Figure 103 : Répartition (dans l'ordre) du silicium, de l'aluminium, du fer, du calcium, du zinc et du soufre, image SEM, BSE, 1004-22 ©IMA, 2013.

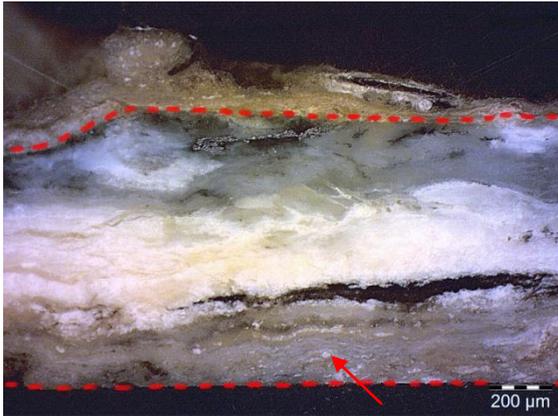


Figure 104 : La limite est plus difficile à localiser lorsque nous nous trouvons face à CP2i, car la strate mineure CP2.CP2i peut ressembler aux produits de corrosion externes CP1e voire au sédiment. Toutefois, l'absence de grains dans cette couche ainsi que sa dureté indiquent que nous nous trouvons bel et bien en-dessous de la limite, 1008-1a, MO, DF, 50x ©HECR-Arc, 2013.

Les produits de corrosion internes gris constituant les marqueurs inférieurs que sont les strates grises CP2i et CM1 (B), se différencient des strates situées au-dessus, en raison de la présence de plomb, de leur dureté et leur cohésion. Ceci est particulièrement visible lorsque nous sommes en présence de CM1 (B), puisque la localisation d'origine du plomb est conservée (voir Figure 105).

Bien que les produits de corrosion externes (CP1e) aient par endroit pénétré les produits de corrosion internes, la limite semble avoir été conservée. On observe en effet, à l'échelle macroscopique et microscopique, une différence de texture. Les inscriptions, présentes sous la forme de dépressions dans la surface des plaques, sont des marqueurs correspondants importants, puisqu'elles sont des marques de fabrication indiquant la surface d'origine.

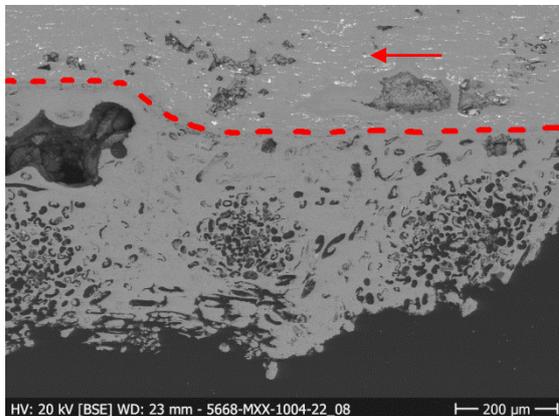


Figure 105 : Localisation de la limite grâce à la présence du plomb dans la strate de corrosion CM1 (B), image SEM, BSE, 1004-22 ©IMA, 2013.

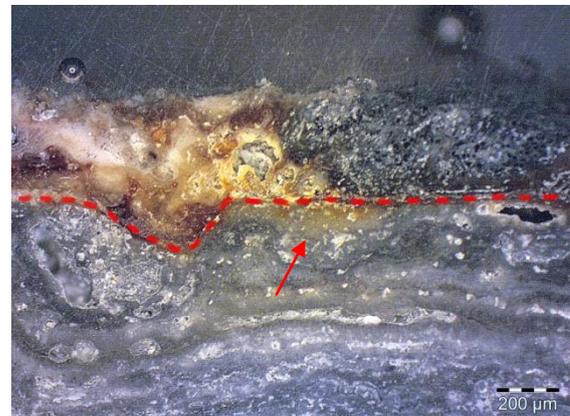


Figure 106 : Localisation de la limite et présence de produits de corrosion dans la strate CM1 (B), 1004-22, MO, DF, 50x ©HECR-Arc, 2013.

En ce qui concerne la strate CP3, sa localisation en dessus ou en dessous de la limite de la surface d'origine peut être problématique, car elle se trouve à la fois à l'extérieur et à l'intérieur. Aucune différence au niveau de la texture ne permet de déterminer s'il s'agit de CP3e ou CP3i. La limite doit donc être interprétée en fonction des strates adjacentes et de la forme originale supposée de l'objet.

Dans le cas de la plaque nettoyée, la localisation est plus délicate, car la surface est plus irrégulière, mais les marqueurs supérieurs sont toujours les mêmes. Il faut toutefois faire attention de ne pas confondre la couche CP1e devenue presque blanche par endroits, et CP3i, située sous la limite.

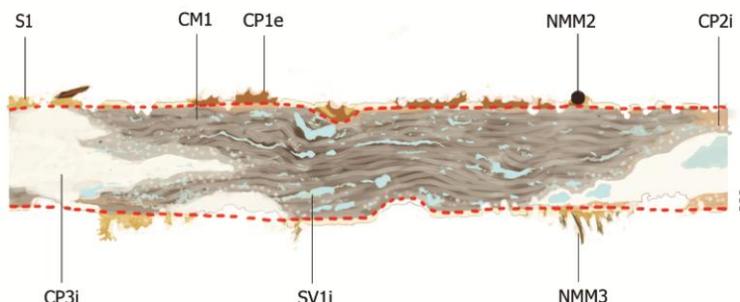


Figure 107 : Localisation de la limite de la surface d'origine (en rouge) sur la stratigraphie de la plaque 1010-28 nettoyée ©HECR-Arc, 2013.

5.3 Stabilité de la corrosion

D'après les résultats du test, il semblerait que l'état de conservation actuel des plaques soit stable. Plusieurs changements ont néanmoins été observés durant les 48 heures qu'a duré le test :

- Après 8 heures, une fine couche de produits de corrosion blanc s'est formée à la surface du métal non-corrodé. Celle-ci se présente sous la forme d'une couche homogène. Mais nous observons au microscope optique que celle-ci est constituée de nombreuses petites taches efflorescences blanches (voir Figure 113, p.55).
- Après 16 heures, la couche de produits de corrosion s'épaissit.
- Après 24 heures, la couche de produits de corrosion est de plus en plus épaisse et de petites traces blanches sont visibles à la surface de l'échantillon.
- Après 48 heures, la couche de produits de corrosion s'est stabilisée et un voile gris semble recouvrir l'ensemble de la surface de l'échantillon (les couleurs apparaissent plus ternes).



Figure 108 : Échantillon 1008-1b avant le test ©HECR-Arc, 2013.



Figure 109 : Après 8 heures ©HECR-Arc, 2013.



Figure 110 : Après 16 heures ©HECR-Arc, 2013.



Figure 111 : Après 24 heures ©HECR-Arc, 2013. Figure 112 : Après 48 heures ©HECR-Arc, 2013.

Comme nous pouvions nous y attendre, les résultats du test montrent que le zinc à l'état métallique est toujours réactif, puisque celui-ci s'est oxydé en présence d'une humidité relative élevée, formant à priori une couche d'hydroxydes et de carbonates de zinc (hydroxycarbonates de zinc⁷⁵).

Le voile gris et les traces blanches en surface peuvent au premier abord laisser penser que les produits de corrosion se sont transformés, puisque leur couleur est devenue plus grise. Toutefois, après un léger nettoyage de la surface à l'éthanol, nous remarquons qu'il

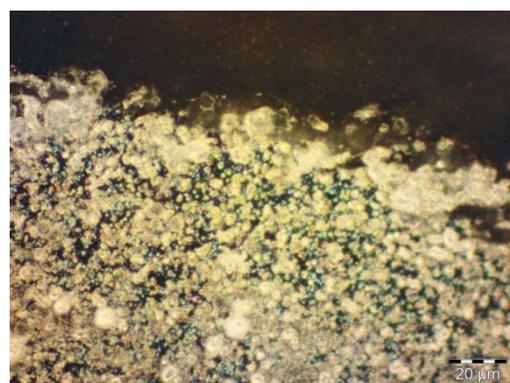


Figure 113 : Aspect de la surface du métal, 1008-1b, MO, DF, 50x ©HECR-Arc, 2013.

s'agissait d'un dépôt et que les produits de corrosion sont intacts. Nous pourrions interpréter ce dépôt comme une précipitation des produits de corrosion du zinc, solubilisés dans l'eau du bocal, qui s'est condensée à la surface de l'échantillon sans pouvoir s'évaporer⁷⁶. Celui-ci n'a donc pas d'influence sur l'évaluation de la stabilité de l'état actuel de la corrosion.

Si l'on regarde de plus près l'interface entre le métal et les produits de corrosion, nous remarquons que la couche s'est formée de manière irrégulière. Toutefois, la limite entre le métal et les produits de corrosion ne semble pas s'être modifiée, car la couche s'est formée à la surface.



Figure 114 : Interface avant/après le test, 1008-1b, MO, BF, 200x ©HECR-Arc, 2013.

⁷⁵ Zhang, 1996, p.176-177.

⁷⁶ Selwyn, 2004, p.171.

Ceci explique pourquoi aucune nouvelle fissure, susceptible de provoquer des tensions à l'intérieur du matériau, n'est apparue. Mais cela n'exclut pas qu'en situation réelle (non sur une coupe) des tensions dues à la place que prennent les produits de corrosion, puissent se manifester.

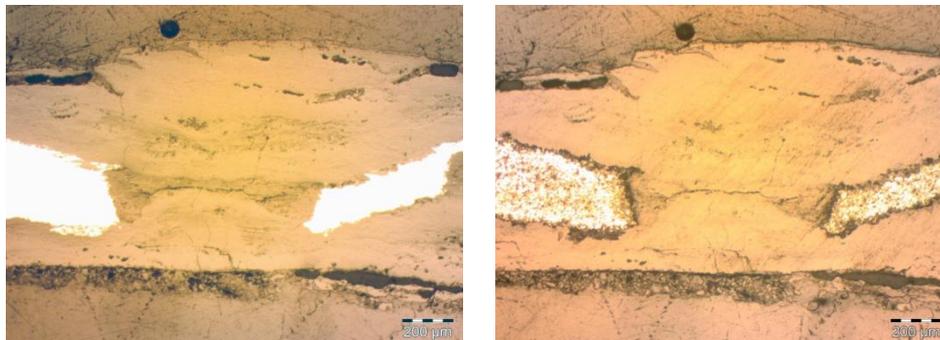


Figure 115 : Echantillon avant/après le test, 1008-1b, MO, BF, 200x ©HECR-Arc, 2013.

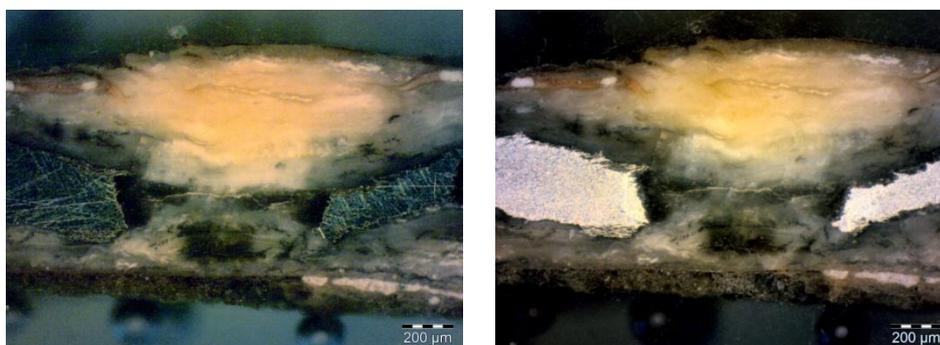


Figure 116 : Echantillon avant/après le test, 1008-1b, MO, DF, 200x ©HECR-Arc, 2013.

Les résultats ne montrent donc aucun signe pouvant laisser penser à une corrosion active*, ce qui confirme le fait que les plaques ne contiennent pas de chlorures (l'élément chlore n'a pas été détecté aux analyses élémentaires) ou de produit de corrosion instable. D'après les observations des conservateurs-restaurateurs du PAIR, aucune modification de l'aspect des plaques n'aurait été observée depuis leur excavation en 2011.

5.4 Pronostic

A long terme, si les plaques sont conservées dans le même environnement, à savoir la réserve du PAIR, l'état de conservation des objets ne devrait pas évoluer. En effet, le facteur de risque d'altération des plaques semble être principalement de nature mécanique. Les objets ne présentant pas de signes visibles de corrosion active, la vitesse de corrosion du métal restant est donc ralentie au minimum, sachant que les produits de corrosion internes sont protecteurs et passivants. Toutefois, comme ceux-ci sont poreux (fissures), le noyau métallique peut encore se corroder, notamment s'il est directement exposé à l'air humide, comme nous avons pu le constater.

Les produits de corrosion peuvent également se dissoudre au contact de substances acides, puisqu'ils sont principalement alcalins. Les produits de corrosion blancs pulvérulents CP3i, présents de manière dispersée à l'intérieur des plaques, engendrent des faiblesses mécaniques, qui rendent celles-ci très fragiles et facilement cassables si elles subissent des contraintes physiques, que ce soit les plaques brutes de fouille ou nettoyées. Le risque de perte de matière et donc de perte d'informations est présent. En outre, certaines plaques possèdent en surface des matériaux collés (amalgame de produits de corrosion et de sédiment, de restes de tissus ou de restes organiques, etc.), qui, s'ils sont enlevés, risquent d'arracher une partie du matériau constitutif sous la forme de feuillets, résultant du laminage des plaques.

6. RECOMMANDATIONS POUR LE SUIVI DES OBJETS

Suite à la présente étude, nous pouvons considérer les plaques de Carspach comme des objets qui contiennent encore du métal, donc susceptibles d'être sujets à la corrosion, même si les produits de corrosion semblent stables. Sachant que de nombreux facteurs peuvent se combiner au taux d'humidité relative pour accélérer la corrosion, il serait recommandé, que ce soit pour le stockage à long terme, l'étude ou l'exposition, d'éviter les brusques variations climatiques, et de stocker les plaques dans un milieu sec (HR inférieure à 40%⁷⁷). Il est important également de tenir compte de la température, qui accélère les réactions chimiques lorsqu'elle est élevée, en stockant les objets à une température basse⁷⁸. Une observation régulière de l'état de conservation (en particulier des plaques nettoyées, car l'impact du nettoyage chimique n'est pas encore connu), permet de détecter tout changement d'aspect, signe d'une nouvelle corrosion.

Pour le stockage lui-même, un conditionnement permettant d'éviter la manipulation directe ainsi que les contraintes mécaniques, peut être une bonne solution afin d'éviter les cassures. Il peut s'agir d'un support en mousse (généralement du polyéthylène type Ethafoam® ou Plastazote®), dans lequel une cavité, à la forme de l'objet, aura été creusée (sans oublier des échancrures pour y passer les doigts lors de la préhension). Souvent, les mousses sont abrasives, c'est pourquoi un film de protection (papier de soie, Tyvek®, feuille de polyéthylène fine type Ethafoam®) est placé à l'interface métal-support. Pour une protection supplémentaire de l'objet, afin qu'il ne chute pas, un petit ruban (tissu, papier de soie) peut être fixé à la mousse à l'aide d'épingles.

Le support peut être placé dans un sachet en polyéthylène type Minigrip® ou dans une petite boîte en polyéthylène de taille standardisée (voir Figure 117, Figure 118, p.58). Celles-ci ont l'avantage de pouvoir être superposées.

⁷⁷ Bertholon et Relier, 1990, p.220.

⁷⁸ Selwyn, 2004, p.36.



Figure 117 : Exemple de conditionnement pour la plaque 1010-28 (ouvert/fermé) ©HECR-Arc, 2013.



Figure 118 : Exemple de conditionnement pour la plaque 1004-22 (ouvert/fermé) ©HECR-Arc, 2013.

Ce type de conditionnement est aussi utilisable dans le cadre d'un transport, à condition que les boîtes ou les sachets soient bien calés dans la caisse de transport.

L'utilisation de gants (en nitrile, vinyle ou latex) lors de la manipulation est également recommandée, en particulier pour les plaques comportant encore du zinc métallique pouvant être proche de la surface, car les sels, provenant de la transpiration (notamment des mains), peuvent être une source de corrosion importante⁷⁹.

Lors de la préhension de l'objet, il est préférable de le tenir posé à plat dans la main plutôt qu'entre deux doigts, car la pression exercée pourrait engendrer des cassures aux endroits friables.

Pour l'exposition, le support devra tenir compte des zones de faiblesse des plaques, et des matériaux en contact. Il est bien sûr nécessaire de ne pas placer les plaques en contact avec d'autres métaux, car un processus de corrosion galvanique pourrait avoir lieu. Enfin, il est important de stocker les plaques dans un endroit fermé et couvert afin d'éviter tout dépôt de particules hygroscopiques (poussières) pouvant accélérer l'absorption d'eau et engendrer un processus de corrosion (ou simplement s'incruster dans les aspérités de surface et modifier l'aspect de l'objet).

⁷⁹ Selwyn, 2004, p.170

DISCUSSION DES RESULTATS

Les observations et les analyses réalisées sur les différentes plaques utilisées dans le cadre de cette étude ont permis de répondre aux questions posées au départ, à savoir :

- La limite de la surface d'origine a été conservée, grâce à la nature des produits de corrosion. Mais certains composés externes et adhérents empêchent de la retrouver facilement et donc de lire les informations sous-jacentes. De plus, la limite est parfois située dans ou au-dessus de produits de corrosion pulvérulents, d'où la difficulté de sa préservation.
- Les produits de corrosion identifiés sont stables chimiquement, mais pas physiquement. Certains sont plus poreux et friables, engendrant un risque d'altération mécanique.

Ces résultats ont été obtenus grâce à la réalisation conjointe des analyses et des observations. Nous avons ainsi pu faire des liens entre l'état d'altération des plaques observé et leur milieu d'enfouissement. Il faut cependant noter que tous les produits de corrosion n'ont pas pu être identifiés clairement, car ceux-ci sont souvent des mélanges, ce qui peut parfois poser problème lors de l'interprétation des spectres obtenus.

Le choix d'une intervention de conservation-restauration sur les plaques de Carspach nécessite au préalable une discussion sur les objectifs de celle-ci, sachant que la nature de l'intervention sera différente de celle qui a été effectuée dans un premier temps, à savoir un nettoyage partiel pour étude. Si l'on considère les objectifs de la conservation-restauration d'un objet archéologique, il faut que le traitement :

- Assure sa conservation à long terme ;
- Révèle les informations archéologiques dont il est le support matériel ;
- Permette sa lisibilité et sa présentation⁸⁰.

Le but ici sera d'effectuer une restauration pour valorisation, sachant qu'une partie des plaques seront présentées à partir d'août 2014 au Militärlhistorisches Museum der Bundeswehr (Dresde, Allemagne) dans le cadre d'une exposition temporaire en commémoration de la Première Guerre Mondiale (*1914 Ein Tag der Rosen im August*⁸¹). Celui-ci prendra en charge le traitement des objets, c'est pourquoi nous ne proposerons pas de protocole d'intervention dans le cadre de cette étude. Toutefois, nous émettrons quelques recommandations, en fonction des résultats obtenus suite à l'examen diagnostique des plaques. L'objectif de la future intervention pourrait être de retirer les strates externes jusqu'à la limite de la surface d'origine, afin de pouvoir lire les informations sur les soldats. Mais il est possible que certains matériaux, bien qu'ils empêchent de manière totale ou partielle, la lisibilité des informations sur le soldat, soient volontairement conservés. Comme par exemple les restes de tissu provenant de l'uniforme du soldat, qui renseignent sur le contexte d'enfouissement de la plaque, à savoir l'évènement du 19 mars 1918 à Carspach.

⁸⁰ Bertholon et Relier, 1990, p.191.

⁸¹ *Carspach, le Kilianstollen* [...] [en ligne].

Les techniques utilisées (nettoyage chimique ou mécanique) ainsi que la nature des solvants doivent être sélectionnées en fonction de la nature et des caractéristiques des matériaux à enlever.

Un nettoyage mécanique (scalpel, pinceaux, brosses) peut être envisagé pour enlever le sédiment non-adhérent ainsi que les matériaux non-métalliques pris dans les sédiments, car ceux-ci sont friables. Un nettoyage chimique, à l'aide d'un alcool ou d'un mélange binaire eau/alcool, sur un coton badigeon imbibé, peut être couplé au premier afin de rendre plus mou le sédiment le plus adhérent et d'enlever les particules les plus fines. Ceci n'est applicable qu'aux zones comportant du sédiment déposé sur une surface composée de produits de corrosion internes durs et gris CP2i ou de métal corrodé CM1 (B). Il faut en effet tenir compte du fait que des piqûres de corrosion localisées, constituées de produits de corrosion blancs CP3i, peuvent se trouver sous les sédiments ou juste sous une couche de CP2i, engendrant un risque d'arrachement de cette couche.

La couche externe brune et adhérente (CP1e) peut également vouloir être retirée. Un nettoyage chimique peut permettre de modifier la cohérence des produits de corrosion externes. Etant donné que la majorité des produits de corrosion internes, identifiés comme des carbonates de zinc, se dissolvent dans les acides, les solvants, leur concentration et leur force (cas d'un acide ou d'une base), sont donc à choisir précautionneusement. La nature exacte de cette couche n'étant pas connue, des tests de nettoyage préalables peuvent être effectués sur une petite partie du matériau.

Sachant que les produits de corrosion internes sont très poreux et que certains produits internes sont pulvérulents, un nettoyage par immersion semble être à éviter. En effet, le liquide, en pénétrant dans le matériau, est susceptible de solubiliser certains produits en particulier, engendrant une plus grande fragilité mécanique, d'où il peut résulter des fractures. De plus, il y a des risques de perte de la limite de la surface d'origine. Pour finir, un rinçage doit toujours être effectué après un nettoyage chimique, même local, afin d'enlever toute trace de réactif.

Au vu de la finesse de l'épaisseur de certaines plaques et de leur fragilité mécanique engendrée par la corrosion, les autres techniques de nettoyage (micro-sablage, scalpel à ultrasons, etc.) sont risquées mais peuvent s'avérer nécessaires si la couche externe CP1e ne peut pas être dissoute par les solvants ni enlevée mécaniquement. Une consolidation locale des produits de corrosion, en particulier les bords irréguliers et friables (à l'aide de résines vinyliques ou acryliques réversibles, concentrées à 3-10% dans l'alcool ou l'acétone, voire résine époxy à deux composants⁸²) pourrait éventuellement constituer une solution pour les plaques les plus fragiles.

D'autres traitements peuvent évidemment être mis en œuvre, mais nos connaissances actuelles ne permettent pas de proposer d'autres solutions. Finalement, il faut se rappeler que chacune des plaques possède un état de conservation propre et que le traitement doit donc être adapté spécifiquement à chaque cas.

⁸² Bertholon et Relier, 1990, p.201-207

CONCLUSION GENERALE

L'étude de la corrosion des métaux archéologiques constitue depuis longtemps un vaste champ de recherche dans le domaine de la conservation et la restauration des métaux. Aujourd'hui, avec l'émergence de l'archéologie de la Grande Guerre, de nouveaux métaux font leur apparition dans les laboratoires des restaurateurs. Certains d'entre eux, habituellement peu présents en milieu archéologique, n'ont pas ou peu été étudiés. La littérature issue de l'ingénierie ne permet que partiellement de répondre aux questions suscitées par la corrosion de ces métaux. La caractérisation des plaques d'identification militaires de Carspach a été réalisée dans l'optique d'une part d'une meilleure compréhension des valeurs associées à ces objets dans le cadre de l'archéologie, et d'autre part de documenter de la manière la plus complète possible l'aspect de la corrosion du zinc dans un milieu enfoui, pour finalement aider au choix d'une future intervention de conservation-restauration. Cette étude n'a pas la prétention d'expliquer les mécanismes chimiques en jeu dans la corrosion du zinc archéologique, mais vise un but précis, celui de la préservation à long terme des plaques, et par conséquent des informations contenues dans celles-ci.

La description de la corrosion a donc un but pratique, puisqu'elle permet de faire le lien avec ce qu'un restaurateur peut observer (ou ne pas observer, lorsque l'objet ne présente pas de cassure permettant de voir la stratigraphie) lorsqu'il est confronté à un objet de nature similaire, tout en gardant en tête que de nouvelles formes de corrosion peuvent à nouveau être découvertes. Le cas de Carspach, un abri effondré sur un régiment retrouvé en l'état, est pour l'instant unique, mais il n'est pas impossible de retrouver, parmi les autres plaques militaires en zinc retrouvées, certaines correspondances avec les formes de corrosion étudiées dans le cadre de ce travail de Bachelor.

Pour terminer, ce projet va au-delà de la simple conservation matérielle d'un objet, car chaque plaque militaire renferme des informations liées à un individu unique appartenant au passé, dont ce qui permet de le reconnaître et le distinguer d'un inconnu, à savoir son identité. C'est donc par un devoir de mémoire que l'archéologie se penche aujourd'hui sur ces vestiges, comme le souligne Yves Desfossés dans son ouvrage sur l'archéologie de la Grande Guerre, lorsqu'il se rend sur le terrain : « *Jusque-là, la Grande Guerre n'avait été pour moi qu'un évènement un peu particulier de notre histoire, désormais c'était beaucoup plus. Non, décidemment, on ne pouvait ignorer totalement les traces de leur passage, leur accorder un minimum d'attention était devenu incontournable, au moins par respect pour cette génération sacrifiée*⁸³. »

⁸³ Desfossés, *et al.*, 2008, p.28.

LISTE DES REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Almond, 1998 : Almond, J. K. « Zinc production technology 1801-1950 : A review ». In Craddock, P. T. *2000 years of zinc and brass*. British Museum, Londres, 1998, p.159-219.
- Appelbaum, 2007 : Appelbaum, Barbara. *Conservation Treatment Methodology*. Butterworth-Heinemann, Oxford, 2007.
- Arminjon et Bilimoff, 1998 : Arminjon, Catherine et Bilimoff, Michèle. *Métal : Vocabulaire technique*. Editions du Patrimoine - Centre des Monuments nationaux, Paris, 2010.
- Artoli, *et al.*, 2010 : Artoli, Gilberto, *et al.* *Scientific methods and cultural heritage : an introduction to the application of materials science to archaeometry and conservation science*. Oxford University Press, Oxford/New York, 2010.
- Bailon et Dorlot, 2000 : Bailon, Jean-Paul et Dorlot, Jean-Marie. *Des matériaux*. Presses internationales polytechniques, Ecole polytechnique de Montréal, Montréal, 2000.
- Barclay, 2007 : Barclay, Robert L. *Le soin des objets en zinc. Notes de l'ICC 9/9*. Institut Canadien de Conservation, Ottawa, 2007.
- Barralis et Maeder, 2001 : Barralis, Jean et Maeder, Gérard. *Métallurgie : élaboration, structures-propriétés, normalisation*. AFNOR-Nathan, Paris, 2001.
- Bertholon et Relier, 1990 : Bertholon, Régis et Relier, Caroline. « Les métaux archéologiques ». In Berducou, Marie-Claude (coord.). *La conservation en archéologie*. Masson, Paris, 1990, p.163-221.
- Bertholon, 2000 : Bertholon, Régis. *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, Régis. « 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.
- CAMEO : *Conservation & Art Material Encyclopedia Online* [en ligne] : CAMEO : *Conservation & Art Material Encyclopedia Online* [En ligne]. Museum of Fine Arts, Boston, 2013. [Consulté le 15.07.2013]. http://cameo.mfa.org/wiki/Main_Page
- Carspach, le Kilianstollen [...] [en ligne] : *Carspach, le Kilianstollen, galerie allemande de la Première Guerre Mondiale* [En ligne]. PAIR-Archéologie, 2012 [Consulté le 15.07.2013]. <http://www.pair-archeologie.fr/fr/accueil/actualites/actualite/article/carspach-le-kilianstollen-galerie-allemande-de-la-premiere-guerre-mondiale.html>

- Corrosion of Zinc* [en ligne] : *Corrosion of Zinc* [En ligne]. Key to Metals, 2010 [Consulté le 15.07.2013]. <http://www.keytometals.com/Article40.htm>
- Goodwin, 2010 : Goodwin, F. E. « 3.13 Corrosion of Zinc and its Alloys ». In Cottis, R. A. *Shreir's corrosion. Vol. 3 Corrosion and degradation of engineering materials*. Elsevier Science, Oxford, 2010, p.2078-2093.
- Cronyn, 1996 : Cronyn, Janet Margaret. *The elements of archaeological conservation*. Routledge, Londres, New York, 1996.
- David, 2001 : David, Daniel. *Matériaux : Analogues archéologiques et corrosion*. Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs/ANDRA, Châtenay-Malabry, 2001.
- Degrigny et Senn, 2012 : Degrigny, Christian et Senn, Marianne. *Methodology to study and analyse the microstructures and corrosion forms of ancient and historic metals : application to metallographic samples from Swiss collections. MIFAC-Métal. Projet Sagex n°22002. Final report*. Haute Ecole Arc, Neuchâtel, 2012. *Non-publié*.
- Derrick, *et al.*, 1999 : Derrick, Michele R., *et al.* *Infrared Spectroscopy in Conservation Science*. The Getty Conservation Institute, Los Angeles, 1999.
- Desfossés, *et al.*, 2008 : Desfossés, Yves, *et al.* *L'archéologie de la Grande Guerre*. Ouest-France, Rennes, 2008.
- De Zoubov et Pourbaix, 1963 : De Zoubov, Nina et Pourbaix, Marcel. « ZINC ». In Pourbaix, Marcel. *Atlas d'équilibres électrochimiques*. Gauthier-Villars, Paris, 1963, p.406-413.
- Dreulle, *et al.* « ZINC » [en ligne] : Dreulle, Noël, *et al.* « ZINC » [En ligne]. Encyclopaedia Universalis, 2013 [Consulté le 15.07.2013]. <http://www.universalis-edu.com/encyclopedie/zinc/>
- Faur et Cosmeleata, 2006 : Faur, Maria et Cosmeleata, Georgeta. « Influence of lead on zinc resistance to atmospheric corrosion ». In *University Politehnica of Bucharest Scientific Bulletin, Series B*, vol. 68, n°4, 2006, p.65-76.
- Green et Thickett, 1993 : Green, Lorna R. et Thickett, David. « Modern Metals in Museum Collections ». In Grattan, David W. *Saving the twentieth century/Sauvegarder le XXe siècle : the conservation of modern materials : proceedings of a conference Symposium 91, Saving the twentieth century, Ottawa, Canada 15 to 20 September 1991*. Institut Canadien de Conservation, Ottawa, 1993, p.261-272.
- Grissom, 2009 : Grissom, Carol A. *Zinc sculpture in America : 1850-1950*. University of Delaware Press, Neward, 2009.
- Harouard, *et al.*, 2013, *à paraître* : Harouard, Gaëlle, *et al.* « 2.4.3 Le mobilier des conflits contemporains : comment conserver des objets et matériaux complexes ? ». In Landolt, Michaël et Schnitzler, Bernadette. *A l'Est du nouveau ! L'archéologie de la Grande Guerre en Alsace et en Lorraine*. Edition des musées de Strasbourg, Strasbourg, 2013, *à paraître*.

- Kobler, 1999 : Kobler, Friedrich. « über Zink und Zinkguss ». In Mottner, P. et Mach, M. *Zinkguss; Die Konservierung von Denkmälern aus Zink*. Arbeitshefte des Bayrischen Landesamt für Denkmalpflege, Band 98, München, 1999, p.17-89.
- Kraus, 2004 : Kraus, Jürgen. *Die deutsche Armee im Ersten Weltkrieg: Uniformierung und Ausrüstung – 1914 bis 1918*. Militaria, Vienne, 2004.
- Kula, et al., 2009 : Kula, Daniel, et al. *Materiology : the creative's guide to materials and technologies*. Frame Publishers, Amsterdam, 2009.
- Lamoureux, 1994 : Lamoureux, Jean-Jacques. *Précis de corrosion*. Beauchemin, Laval (Québec), 1994.
- Landolt, 2012a : Landolt, Michaël. « Archéologie de la Grande Guerre. La galerie allemande du Kilianstollen à Carspach ». In *Archeologia*, 2012, n°499, p.30-44.
- Landolt, 2012b : Landolt, Michaël. « Fouilles archéologiques : le Kilianstollen à Carspach ». In *14-18 : le magazine de la Grande Guerre*, 2012, n°56, p.74-79.
- Lejars et Rapin, 1998 : Lejars, Thierry et Rapin, André. « Empreintes organiques et produits de corrosion : limites et contraintes des nettoyages ». In *Conservation-restauration des biens culturels. Cahier technique n°4. La conservation en archéologie : objets composites ; traces et prélèvements*. XIVème Journées des Restaurateurs en Archéologie, Saint-Denis, 25 et 26 juillet 1998, p.42-50.
- Leplat, 1965 « *Limons et loess* » [en ligne] : Leplat, 1965 « *Limons et loess* » [En ligne]. Géotechnique Francophone, 2013 [Consulté le 15.07.2013]. <http://www.geotech-fr.org/sites/default/files/revues/blpc/BLPC%2029%20pp%201-32%20Leplat.pdf>
- Les Plaques d'Identité allemandes, 1869-1918* [en ligne] : *Les Plaques d'Identité allemandes, 1869-1918* [En ligne]. Stephan Lalis, 2012 [Consulté le 15.07.2013] http://plaques-identite.eu/main_dossier.php?page=P2
- Lorusso et Schippa, 1995 : Lorusso, Salvatore et Schippa, Bruno. *La méthodologie scientifique appliquée à l'étude des biens culturels : diagnostic et évaluation technico-économique*. EREC, Puteaux, 1995.
- Meyer-Roudet et al., 1999 : Meyer-Roudet, H. et al. *A la recherche du métal perdu : nouvelles technologies dans la restauration des métaux archéologiques*. Errance, Paris, 1999.
- Moser, et al., 1994 : Moser, Z., et al. « The Pb-Zn (Lead-Zinc) System ». In *Journal of Phase Equilibria*, vol. 15, n°6, p.643-644.
- Nicolis, et al., 2011 : Nicolis, Franco, et al. *Archeologia della Grande Guerra : atti del Convegno internazionale Trento/ Archaeology of the Great War : proceedings of the International Conference, Luserna, 23-24 juin 2006*. Provincia autonoma di Trento Soprintendenza per i Beni librari archivistici e archeologici, Trento, 2011.

- Peters et Sully, 2006 : Peters, Renata et Sully, Dean. « Finding the fallen : conservation and the first world war ». In Saunders, *et al. The object in context: crossing conservation boundaries*. IIC, Londres, 2006, p.12-16.
- Rapp, 2009 : Rapp, George. *Archaeomineralogy*. Springer, Berlin, 2009.
- Robbiola, 1990 : Robbiola, Luc. *Caractérisation de l'altération de bronzes archéologiques enfouis à partir d'un corpus d'objets de l'âge du Bronze. Mécanismes de corrosion*. Université de Paris 6, Paris, 1990.
- Scott, 1991 : Scott, David. *Metallography and Microstructure of Ancient and Historic Metals*. Getty Conservation Institute, Marina del Rey, Californie, 1991.
- Selwyn, 2004 : Selwyn, Lyndsie. *Métaux et corrosion. Un manuel pour le professionnel de la conservation*. Institut Canadien de Conservation, Ottawa, 2004.
- Street, 1985 : Street, A. « Zinc : zinc alloys 1900-1950 ». In *Historical Metallurgy*, vol. 19, n°1, 1985, p.31-37.
- Stuart, 2007 : Stuart, Barbara. *Analytical techniques in materials conservation*. J. Wiley & Sons, Chichester, 2006.
- Vass, 2001 : Vass, Arpad A. « Beyond the grave – understanding human decomposition ». In *Microbiology today*, vol. 28, novembre 2001, p.190-192.
- Zhang, 1996 : Zhang, Xiaoge Gregory. *Corrosion and Electrochemistry of Zinc*. Plenum Press, New York, 1996.

LISTE DES ABREVIATIONS

ATR : Attenuated Total Reflectance/Réflexion totale atténuée
BF : Bright field/champ clair
BSE : Backscattered electrons/électrons rétrodiffusés
DF : Dark field/champ sombre
EDS : Energy Dispersive Spectroscopy/Spectroscopie en énergie dispersive
EDX : Energy Dispersive X-ray/Energie dispersive des rayons X
FTIR : Fourier transform infrared/Infrarouge à transformée de Fourier
FPA : Focal Plane Array/Matrice plan focal
HECR-Arc : Haute Ecole de Conservation-restauration Arc
HKB : Hochschule der Künste Bern/Haute Ecole des Arts de Berne
IMA : Institut de Microtechnique
K : Kelvin
 μm : Micromètre (ou micron)
MO : Microscope optique
PAIR : Pôle d'Archéologie Interdépartemental Rhénan
SE : Secondary electrons/électrons secondaires
SEM : Scanning electron microscopy/microscopie électronique à balayage
uma : Unité de masse atomique
UV : Ultraviolet
V : Volt
XRF : X-ray fluorescence/Fluorescence des rayons X

GLOSSAIRE

Acide : Solution dont le pH est inférieur à 7.

Alcalin (basique) : Solution dont le pH est supérieur à 7.

Amphotère : Qui possède « *à la fois un caractère acide et un caractère basique.* » (Selwyn, 2004, p.210)

Anode : « *Electrode d'une cellule électrochimique où surviennent des demi-réactions d'oxydation qui provoquent la perte d'électrons et leur déplacement à travers le circuit extérieur ; la corrosion se produit habituellement à l'anode et les ions métalliques sont dégagés dans la solution.* » (Selwyn, 2004, p.210)

Cage de Faraday : « *Cage à paroi conductrice, permettant d'isoler électriquement les corps placés à l'intérieur.* » (Meyer-Roudet et al., 1999, p.189)

Catabolisme : Dégradation d'un composé organique complexe en molécules simples.

Cathode : « *Electrode d'une cellule électrochimique où surviennent des demi-réactions de réduction ; les électrons circulent vers la cathode dans le circuit extérieur.* » (Selwyn, 2004, p.211)

Corrosion active : « *Corrosion récente ; elle se présente souvent sous forme d'effritement, de fissuration ou d'écaillures.* » (Selwyn, 2004, p.212)

Corrosion galvanique : Lorsque deux métaux sont en contact direct et en présence d'un électrolyte (tel que l'eau), le métal le moins noble va corroder de manière accélérée et donner des électrons au métal le plus noble, qui sera protégé de la corrosion.

Ductilité : Capacité d'un matériau à se déformer plastiquement sans qu'il se rompe.

Electrolyte : « *Conducteur ionique contenant des ions positifs et négatifs (cations et anions) qui se déplacent dans un champ électrique (p. ex. une solution aqueuse contenant des sels dissous).* » (Selwyn, 2004, p.215)

Faciès de corrosion : « *Ensemble des caractères de l'objet relatifs aux altérations physico-chimiques de ses matériaux constitutifs (ici le métal). Ces caractères témoignent du milieu et des conditions dans lesquels un métal s'est transformé.* » (Bertholon, 2002, p.3)

Fluage : « *Déformation relativement lente que présentent certains métaux sous contrainte mécanique constante (p. ex. le plomb ou le zinc présents dans des sculptures de grandes dimensions fluent graduellement vers le sol en raison de la gravité).* » (Selwyn, 2004, p.216)

Humidité relative : « *Quantité d'humidité présent dans l'air ambiant.* » (Selwyn, 2004, p.36)

Hygroscopique : Qui a tendance à absorber l'eau présente dans l'humidité de l'air.

Interface (d'une strate) : « *Limite commune à deux strates. Une interface n'a pas de matérialité mais possède des caractères spécifiques.* » (Bertholon, 2002, p.12)

Immunité : « *Etat d'un matériau dont la corrosion est thermodynamiquement impossible sous l'action du milieu environnant. Ce matériau est alors thermodynamiquement stable.* » (De Zoubov et Pourbaix, 1963, p.15)

Laminé (laminage) : « Compression d'une plaque ou d'une feuille de métal entre deux cylindres tournant en sens contraires, pour obtenir des feuilles minces, d'épaisseur uniforme et de grandes dimensions. » (Arminjon et Bilimoff, 1998, p.35)

Minerai : « Matière minérale naturelle dont il est possible d'extraire des métaux. » (Selwyn, 2004, p.218)

Passiver (passivité) : « Etat d'un matériau dont la corrosion sous l'action du milieu environnant est empêchée par certaines modifications de sa surface. » (De Zoubov et Pourbaix, 1963, p.15)

pH : « Mesure de l'acidité ou de l'alcalinité d'une solution. » (Selwyn, 2004, p.218)

Pile : Système dans lequel du zinc est relié à du cuivre par un électrolyte (liquide conduisant les ions). Le zinc, en s'oxydant produit alors un puissant courant électrique. (Barclay, 2007, p.1)

Potentiel d'oxydation : Capacité d'un métal à retenir plus ou moins fortement ses électrons et donc à s'oxyder. (Meyer-Roudet *et al.*, 1999, p.42)

Processus de corrosion : « Ensemble des phénomènes chimiques et électrochimiques constituant la détérioration de matériaux, en général métalliques, sous l'action du milieu environnant. » (De Zoubov et Pourbaix, 1963, p.15)

Produit de corrosion : Matériau solide formé à la surface d'un métal qui se corrode. (Zhang, 1996, p.157)

Pulvérulent : Poudreux, à l'état de poudre.

Réduction : « Réaction chimique pendant laquelle les éléments présents acquièrent des électrons ; si un ion métallique est réduit, l'état d'oxydation l'est également. » (Selwyn, 2004, p.220)

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 *et al.*, 1999, p.189)

Spectroscopie : De manière générale, la spectroscopie est l'analyse des radiations électromagnétiques absorbées, émises ou réfléchies par les molécules ou les atomes lorsqu'ils subissent des transitions entre les niveaux d'énergie. La théorie des quantas montre que les molécules et atomes existent en niveaux d'énergie. La fréquence (ν) d'une radiation électromagnétique associée à la transition entre deux niveaux d'énergie (ΔE) est donnée par $\Delta E = h\nu$, où h est la constante de Planck. (Stuart, 2007, p.108)

Strate : « Partie des matériaux constitutifs présentant une certaine homogénéité selon les caractères observés. » (Bertholon, 2002, p.3)

Ténacité : Capacité d'un métal à résister à la propagation d'une fissure à l'intérieur du matériau.

Test d'Oddy : Test de vieillissement accéléré des matériaux de conservation, consistant à observer l'oxydation ou la corrosion de plaquettes métalliques témoins dans un bocal fermé hermétiquement et chauffé à 60°C pendant 28 jours, en présence du matériau à tester. Ce test peut fournir des indications sur la présence de vapeurs organiques volatiles issues des matériaux de conservation.

LISTE DES FIGURES

FIGURE 1 : MATERIAUX ISSUS DE FOUILLE DU CONTEXTE DE LA GRANDE GUERRE ©RENATA PETERS, 2008.....	6
FIGURE 2 : GRENADES A MANCHES ©PAIR, 2011.....	7
FIGURE 3 : VUE AERIENNE DU SITE DE CARSPACH ©PAIR, 2011.....	7
FIGURE 4 : ILLUSTRATION D'UN ABRI ALLEMAND DE PREMIERE LIGNE, TEL QUE POUVAIT ETRE CELUI DU KILIANSTOLLEN A CARSPACH ©PAIR, 2011.....	8
FIGURE 5 : VUE GENERALE D'UNE PARTIE DE L'ABRI EN COURS DE FOUILLE ©PAIR, 2011.....	9
FIGURE 6 : VUE DE L'INTERIEUR DE L'ABRI ET D'UN SOLDAT EXHUME ©PAIR, 2011.....	9
FIGURE 7 : VUE D'UNE PLAQUE (MODELE 1915) PEU ALTEREE PORTANT DES INSCRIPTIONS ©STEPHAN LALISSE, 2012.....	12
FIGURE 8 : POCLETTE EN CUIR NON-REGLEMENTAIRE UTILISEE POUR LE PORT DE LA PLAQUE ©STEPHAN LALISSE, 2012.....	12
FIGURE 9 : MODELE 1915, SELON LA DIRECTIVE 594 DU MINISTERE DE LA GUERRE REFERENCEE 1085/7.15.B3 ©STEPHAN LALISSE, 2012.....	13
FIGURE 10 : MODELE 1916, RECTO ET VERSO, SELON LA DIRECTIVE 792 DU MINISTERE DE LA GUERRE REFERENCEE 1727/8.16.B3 ©STEPHAN LALISSE, 2012.....	13
FIGURE 11 : PLAQUE 1010-28 AVANT ET APRES TRAITEMENT ©PAIR, 2012.....	14
FIGURE 12 : RESERVE « METAUX » AU PAIR ©HECR-ARC, 2013.....	15
FIGURE 13 : SELON LA METHODE DESCRIPTIVE, LA DESCRIPTION DES CARACTERES DES STRATES ET INTERFACES, COMBINEE A LA DESCRIPTION DES STRUCTURES DE CORROSION (ORGANISATION DES STRATES ENTRE ELLES), PERMET D'IDENTIFIER DES FORMES DE CORROSION. UNE FORME-TYPE DE CORROSION PEUT PAR LA SUITE SERVIR D'OUTIL DE COMPARAISON POUR DECRIRE LA CORROSION D'UN OBJET ARCHEOLOGIQUE SEMBLABLE ©BERTHOLON, 2002 (BERTHOLON, 2002, P.6.).....	16
FIGURE 14 : LOUPE BINOCULAIRE UTILISEE EN COMBINAISON AVEC LE SCALPEL ©HECR-ARC, 2013.....	16
FIGURE 15 : MICROSCOPE METALLOGRAPHIQUE ©HECR-ARC, 2013.....	16
FIGURE 16 : SCHEMA D'UN ECHANTILLON ENROBE VU EN COUPE ET DE DESSUS ©HECR-ARC, 2013.....	17
FIGURE 17 : FRAGMENT SELECTIONNE SUR LA PLAQUE 1004-22 (A GAUCHE) ET ZONE SELECTIONNEE POUR L'ECHANTILLONNAGE SUR LA PLAQUE 1008-1 (A DROITE) ©HECR-ARC, 2013.....	17
FIGURE 18 : VUE DE L'INSTALLATION XRF ©HECR-ARC, 2013.....	19
FIGURE 19 : VUE DE L'INSTALLATION SEM-EDX ©HECR-ARC, 2013.....	19
FIGURE 20 : VUE DES APPAREILS UTILISES POUR L'ANALYSE FTIR : BRUCKER® HYPERION 3000 (A GAUCHE) ET PERKIN® ELMER SYSTEM 2000 (A DROITE) ©HECR-ARC, 2013.....	20
FIGURE 21 : MISE EN PLACE DU TEST ©HECR-ARC, 2013.....	21
FIGURE 22 : LETTRES, 1010-28 VERSO, LOUPE BINOCULAIRE, 0.67x ©HECR-ARC, 2013.....	22
FIGURE 23 : FRAGMENTATION, 1004-22 RECTO ©HECR-ARC, 2013.....	22
FIGURE 24 : ANFRACTUOSITES VISIBLES EN BLANC, 1010-28 RECTO, LOUPE BINOCULAIRE, 0.67x ©HECR-ARC, 2013.....	23
FIGURE 25 : ABRASIONS DES BORDS, 1004-22 VERSO FRAGMENT B, LOUPE BINOCULAIRE, 0.67x ©HECR-ARC, 2013.....	23
FIGURE 26 : DENIVELLEMENT DE SURFACE, 1004-22, VERSO FRAGMENT A, LOUPE BINOCULAIRE, 0.67x ©HECR-ARC, 2013.....	23
FIGURE 27 : CROUTE DE SEDIMENT SEMBLABLE A UNE TRAME DE TISSU, 1004-22 VERSO FRAGMENT B, LOUPE BINOCULAIRE, 0.67x ©HECR-ARC, 2013.....	23
FIGURE 28 : PROBLEME DE LISIBILITE D'UNE PARTIE DES LETTRES, 1007-4 RECTO, LOUPE BINOCULAIRE, 0.67x ©HECR-ARC, 2013.....	23
FIGURE 29 : LACUNE AU NIVEAU DU TROU, 1010-28 VERSO, LOUPE BINOCULAIRE, 0.67x ©HECR-ARC, 2013.....	24
FIGURE 30 : FISSURE TRANSVERSALE SITUEE AU NIVEAU DU BORD, 1008-1 RECTO FRAGMENT A, LOUPE BINOCULAIRE, 0.67x ©HECR-ARC, 2013.....	24
FIGURE 31 : FISSURE LONGITUDINALE SITUEE AU NIVEAU DU TROU, 1010-28 TRANCHE, LOUPE BINOCULAIRE, 1.2x ©HECR-ARC, 2013.....	24
FIGURE 32 : FLUORESCENCE JAUNE SOUS UV, 1008-1 RECTO FRAGMENT A ©HECR-ARC, 2013.....	25
FIGURE 33 : FLUORESCENCE ORANGE SOUS UV, 1010-28 VERSO ©HECR-ARC, 2013.....	25
FIGURE 34 : FLUORESCENCE BLEUE SOUS UV, 1004-22 VERSO FRAGMENT C ©HECR-ARC, 2013.....	25
FIGURE 35 : RADIOGRAPHIE X, 1004-22 RECTO (HAUT) VERSO (BAS) ©PAIR, 2013.....	26
FIGURE 36 : RADIOGRAPHIE X, 1008-1 RECTO ©PAIR, 2013.....	26
FIGURE 37 : RADIOGRAPHIE X, 1007-4 RECTO ©PAIR, 2013.....	26
FIGURE 38 : RADIOGRAPHIE X, 1010-28 RECTO ©PAIR, 2013.....	26
FIGURE 39 : RADIOGRAPHIE X, 1017-2 RECTO ©PAIR, 2013.....	26
FIGURE 40 : ASPECT D'UNE CORROSION PAR PIQUES ©SCOTT, 1991.....	26

FIGURE 41 : STRATIGRAPHIE REPRESENTANT LA PLAQUE EN COUPE TRANSVERSALE ET LES STRATES PRINCIPALES ©HECR-ARC, 2013.	27
.....	27
FIGURE 42 : COUPE TRANSVERSALE ECHANTILLON 1004-22, MO, DF, 50x ©HECR-ARC, 2013.	28
FIGURE 43 : COUPE TRANSVERSALE ECHANTILLON 1008-1, MO, DF, 50x ©HECR-ARC, 2013.	28
FIGURE 44 : MISE EN EVIDENCE DU METAL NON-CORRODE (EN BLANC), 1008-1A, MO, BF, 50x ©HECR-ARC, 2013.	28
FIGURE 45 : IMAGE SEM, BSE, 1008-1A, LOCALISATION DE LA FIG. ? ©IMA, 2013.	29
FIGURE 46 : IMAGE SEM, BSE, 1008-1A DETAIL, LOCALISATION DU SPECTRE* EDS ©IMA, 2013.	29
FIGURE 47 : SPECTRE D'ANALYSE EDS DU NOYAU METALLIQUE RESTANT ©IMA, 2013.	29
FIGURE 48 : INCLUSIONS DE PLOMB, IMAGE SEM, BSE, 1008-1A, ©IMA, 2013.	30
FIGURE 49 : DIAGRAMME DE PHASE DE L'ALLIAGE BINAIRE ZnPb © MOSER, ET AL., 1994 (MOSER, ET AL., 1994, P.644).	30
FIGURE 50 : DISTINCTION DES NODULES DE PLOMB (EN BLANC), 1008-1B, ATTAQUE PAR HCL 10%, MO, BF, 500x ©HECR-ARC, 2013.	30
FIGURE 51 : STRATIGRAPHIE REPRESENTANT LA PLAQUE EN COUPE TRANSVERSALE ET LES STRATES MINEURES ©HECR-ARC, 2013.	31
FIGURE 52 : AMAS DE SEDIMENT ILLUSTRANT LA STRATE S1.S1E, 1007-4 VERSO, LOUPE BINOCULAIRE, 0.67x ©HECR-ARC, 2013.	31
.....	31
FIGURE 53 : ELEMENT ORGANIQUE NON-IDENTIFIE, 1007-4 VERSO, LOUPE BINOCULAIRE, 0.67x ©HECR-ARC, 2013.	32
FIGURE 54 : STRUCTURE DE FIL, LOCALISATION DE L'ANALYSE FTIR, 1004-22, MO, DF, 100x ©HECR-ARC, 2013.	32
FIGURE 55 : SPECTRE FTIR DE LA CELLULOSE (ATR FPA IMAGING), 1004-22 ©HKB, 2013.	32
FIGURE 56 : RESTES DE CORDON NOIR, 1004-22 RECTO FRAGMENT C, LOUPE BINOCULAIRE, 0.67x ©HECR-ARC, 2013.	33
FIGURE 57 : POILS, 1008-1 VERSO FRAGMENT A, LOUPE BINOCULAIRE, 1.2x ©HECR-ARC, 2013.	33
FIGURE 58 : RESTES DE TISSU CONSERVES, 1004-22 RECTO FRAGMENT A, LOUPE BINOCULAIRE, 0.67x ©HECR-ARC, 2013.	33
FIGURE 59 : DEPOTS D'OXYDES DE FER, 1004-22 RECTO FRAGMENT C, LOUPE BINOCULAIRE, 0.67x ©HECR-ARC, 2013.	34
FIGURE 60 : COUCHE DURE ET ADHERENTE, PARFOIS BRILLANTE 1007-4 RECTO, LOUPE BINOCULAIRE, 1.2x ©HECR-ARC, 2013.	34
FIGURE 61 : 1004-22, MO, DF, 50x ©HECR-ARC, 2013.	35
FIGURE 62 : REPARTITION DU ZINC ET DU SOUFRE, IMAGE SEM, BSE, 1004-22 ©IMA, 2013.	35
FIGURE 63 : ASPECT DE CP1E APRES DEGAGEMENT DU SEDIMENT : COULEUR BRUNE, SURFACE BOSSELEE, FORMES ORGANIQUES, 1007-4 VERSO, LOUPE BINOCULAIRE, 1.2x ©HECR-ARC, 2013.	35
FIGURE 64 : SPECTRE FTIR (TRANSMISSION), 1008-1A PARTICULE BRUNE : MATERIAU ORG. (LIPIDES 2951, 2926, 2852 cm^{-1} ET PROTEINES 1646, 1557 cm^{-1}) ET SILICATES (1030 cm^{-1} , QUARTZ 797, 780 cm^{-1}) ©HKB, 2013.	36
FIGURE 65 : ASPECT DE CP1I EN SURFACE (ABSENCE DE SEDIMENT), 1007-4 VERSO, LOUPE BINOCULAIRE, 0.67x ©HECR-ARC, 2013.	36
FIGURE 66 : ASPECT DE CP1I EN COUPE, 1004-22 VERSO FRAGMENT A, LOUPE BINOCULAIRE, 1.2x ©HECR-ARC, 2013.	36
FIGURE 67 : SPECTRE FTIR (TRANSMISSION), 1008-1A, PARTICULE GRISE : SMITHSONITE [1402, 867, 743 cm^{-1}] ©HKB, 2013.	37
.....	37
FIGURE 68 : STRATE MINEURE GRISE TRANSLUCIDE, 1008-1A, MO, DF, 50x ©HECR-ARC, 2013.	37
FIGURE 69 : STRATE MINEURE BRUN PALE, 1008-1A, MO, DF, 50x ©HECR-ARC, 2013.	37
FIGURE 70 : LOCALISATION DU SPECTRE EDS, 1008-1A, MO, DF, 50x ©HECR-ARC, 2013.	38
FIGURE 71 : SPECTRE D'ANALYSE EDS DE LA STRATE MINEURE CP2.CP2I SUR L'ECHANTILLON 1008-1A MONTRANT LA PRESENCE DE SOUFRE ET DE ZINC ©IMA, 2013.	38
FIGURE 72 : ASPECT DE CP3I VISIBLE SUR LA TRANCHE, 1004-22 RECTO FRAGMENT A, LOUPE BINOCULAIRE, 0.67x ©HECR-ARC, 2013.	38
FIGURE 73 : PRESENCE DE PRODUITS DE CORROSION BLANCS DANS LES LETTRES, 1008-1 RECTO FRAGMENT A, LOUPE BINOCULAIRE, 0.67x ©HECR-ARC, 2013.	38
FIGURE 74 : LOCALISATION DE CP3E, 1004-22, MO, DF, 50x ©HECR-ARC, 2013.	39
FIGURE 75 : LOCALISATION DE CP3.CP1i, 1008-1A, MO, DF, 50x ©HECR-ARC, 2013.	39
FIGURE 76 : LOCALISATION DE CP3.CP2i, 1008-1A, MO, DF, 50x ©HECR-ARC, 2013.	39
FIGURE 77 : LOCALISATION DE CP4i, 1008-1A, MO, DF, 50x ©HECR-ARC, 2013.	40
FIGURE 78 : ABSENCE DE METAL DANS CP4i, IMAGE SEM, BSE, 1008-1A ©IMA, 2013.	40
FIGURE 79 : LOCALISATION DES INCLUSIONS CM1 (A) EN FEUILLETS ET DE LA FIG. 80, 1008-1A, MO, DF, 50x ©HECR-ARC, 2013.	41
.....	41
FIGURE 80 : INCLUSIONS DE PLOMB VISIBLES EN BLANC, LOCALISATION DU SPECTRE EDX, IMAGE SEM, BSE, 1008-1A ©IMA, 2013.	41
.....	41
FIGURE 81 : SPECTRE D'ANALYSE EDX DES INCLUSIONS METALLIQUES ©IMA, 2013.	41
FIGURE 82 : STRATIGRAPHIE REPRESENTANT LA PLAQUE EN COUPE TRANSVERSALE ET LES STRATES PRINCIPALES DANS LE CAS DE CM1 (B). ©HECR-ARC, 2013.	42



FIGURE 83 : ASPECT DE CM1 (B) SUR LA TRANCHE, 1004-22 RECTO FRAGMENT A, LOUPE BINOCULAIRE, 0.67x ©HECR-Arc, 2013.....	42
FIGURE 84 : VUE DE CM1 (B) EN SURFACE, 1010-28 VERSO, LOUPE BINOCULAIRE, 0.67x ©HECR-Arc, 2013.	42
FIGURE 85 : STRUCTURE DE LA STRATE EN COUPE, 1004-22, MO, DF, 50x ©HECR-Arc, 2013.....	42
FIGURE 86 : INCLUSIONS DE PLOMB HORIZONTALES (EN BLANC), IMAGE SEM, BSE, 1004-22 ©IMA, 2013.....	42
FIGURE 87 : INTERFACE CP1E/CM1(B), 1004-22, MO, DF, 50x ©HECR-Arc, 2013.....	43
FIGURE 88 : VUE SCHEMATISEE DE L'INTERFACE CP1E/CM1(B) ©BERTHOLON, 2002.....	43
FIGURE 89 : INTERFACE CP2I/CP3I ©BERTHOLON, 2002.	43
FIGURE 90 : INTERPRETATION DE LA STRUCTURE DES STRATES ©BERTHOLON, 2002.....	44
FIGURE 91 : FORMES DE CORROSION OBSERVABLES SUR LES DIFFERENTES PLAQUES ©HECR-Arc, 2013.	44
FIGURE 92 : SURFACE DE 1010-28, VERSO, LOUPE BINOCULAIRE, 0.67x ©HECR-Arc, 2013.	45
FIGURE 93 : STRATIGRAPHIE DE LA PLAQUE 1010-28 NETTOYEE ©HECR-Arc, 2013.....	46
FIGURE 94 : EFFET DU PH SUR LA VITESSE DE CORROSION DU ZINC (MILIEU AQUEUX). A ET C : CORROSION RAPIDE, B : CORROSION LENTE (FILM STABLE) ©GOODWIN, 2010 (GOODWIN, 2010, P.2081)	47
FIGURE 95 : INFLUENCE DU PH SUR LA SOLUBILITE DES HYDROXYDES DE ZINC : LORSQUE LE PH EST TRES BASIQUE, CEUX-CI SE DISSOLVENT EN IONS ZnO_2^{2-} , TANDIS QUE SI LE PH EST TRES ACIDE, ILS SE DISSOLVENT EN Zn^{2+} . LA ZONE SITUEE ENTRE 9 ET 13 INDIQUE UNE ZONE DE STABILITE DES HYDROXYDES ©DE ZOUBOV ET POURBAIX, 1963 (DE ZOUBOV ET POURBAIX, 1963, P.411).....	48
FIGURE 96 : SEDIMENT PROVENANT DU SITE DE CARSPACH ©HECR-Arc, 2013.	48
FIGURE 97 : CORPS DE SOLDAT APRES EXCAVATION ©PAIR, 2012.	50
FIGURE 98 : PUPES DE MOUCHES, 1010-28 VERSO, AVANT TRAITEMENT ©PAIR, 2012.	50
FIGURE 99 : PLAQUE COLLEE AU TISSU, 1007-23, AVANT TRAITEMENT ©PAIR, 2012.	50
FIGURE 100 : 1007-23 APRES TRAITEMENT ©PAIR, 2012.	51
FIGURE 101 : LOCALISATION DE LA LIMITOS (EN ROUGE) SUR LA STRATIGRAPHIE COMPORTANT CP2I COMME COUCHE DE CORROSION PRINCIPALE ©HECR-Arc, 2013.....	51
FIGURE 102 : LOCALISATION DE LA LIMITOS (EN ROUGE) SUR LA STRATIGRAPHIE COMPORTANT CM1 (B) COMME COUCHE DE CORROSION PRINCIPALE ©HECR-Arc, 2013.	52
FIGURE 103 : REPARTITION (DANS L'ORDRE) DU SILICIUM, DE L'ALUMINIUM, DU FER, DU CALCIUM, DU ZINC ET DU SOUFRE, IMAGE SEM, BSE, 1004-22 ©IMA, 2013.....	52
FIGURE 104 : LA LIMITE EST PLUS DIFFICILE A LOCALISER LORSQUE NOUS NOUS TROUVONS FACE A CP2I, CAR LA STRATE MINEURE CP2.CP2I PEUT RESSEMBLER AUX PRODUITS DE CORROSION EXTERNES CP1E VOIRE AU SEDIMENT. TOUTEFOIS, L'ABSENCE DE GRAINS DANS CETTE COUCHE AINSI QUE SA DURETE INDIQUENT QUE NOUS NOUS TROUVONS BEL ET BIEN EN-DESSOUS DE LA LIMITE, 1008-1A, MO, DF, 50x ©HECR-Arc, 2013.....	53
FIGURE 105 : LOCALISATION DE LA LIMITE GRACE A LA PRESENCE DU PLOMB DANS LA STRATE DE CORROSION CM1 (B), IMAGE SEM, BSE, 1004-22 ©IMA, 2013.	53
FIGURE 106 : LOCALISATION DE LA LIMITE ET PRESENCE DE PRODUITS DE CORROSION DANS LA STRATE CM1 (B), 1004-22, MO, DF, 50x ©HECR-Arc, 2013.....	53
FIGURE 107 : LOCALISATION DE LA LIMITOS (EN ROUGE) SUR LA STRATIGRAPHIE DE LA PLAQUE 1010-28 NETTOYEE ©HECR-Arc, 2013.....	54
FIGURE 108 : ECHANTILLON 1008-1B AVANT LE TEST ©HECR-Arc, 2013.	54
FIGURE 109 : APRES 8 HEURES ©HECR-Arc, 2013.....	54
FIGURE 110 : APRES 16 HEURES ©HECR-Arc, 2013.....	54
FIGURE 111 : APRES 24 HEURES ©HECR-Arc, 2013.....	55
FIGURE 112 : APRES 48 HEURES ©HECR-Arc, 2013.....	55
FIGURE 113 : ASPECT DE LA CORROSION, 1008-1B, MO, DF, 50x ©HECR-Arc, 2013.	55
FIGURE 114 : INTERFACE AVANT/APRES LE TEST, 1008-1B, MO, BF, 200x ©HECR-Arc, 2013.	55
FIGURE 115 : ECHANTILLON AVANT/APRES LE TEST, 1008-1B, MO, BF, 200x ©HECR-Arc, 2013.....	56
FIGURE 116 : ECHANTILLON AVANT/APRES LE TEST, 1008-1B, MO, DF, 200x ©HECR-Arc, 2013.....	56
FIGURE 117 : EXEMPLE DE CONDITIONNEMENT POUR LA PLAQUE 1010-28 (OUVERT/FERME) ©HECR-Arc, 2013.	58
FIGURE 118 : EXEMPLE DE CONDITIONNEMENT POUR LA PLAQUE 1004-22 (OUVERT/FERME) ©HECR-Arc, 2013.	58
FIGURE 119 : LOCALISATION DE LA DEVIATION (EN JAUNE) ET DU SITE (FLECHE) ©PAIR, 2011.	74
FIGURE 120 : LOCALISATION DU KILIANSTOLLEN (EN JAUNE) ET DES PREMIERES LIGNES DE FRONT EN 1918 (EN BLEU : FRANÇAISE, EN ROUGE : ALLEMANDE) ©PAIR, 2011.	74
FIGURE 121 : ESCALIER MENANT A L'INTERIEUR DU KILIANSTOLLEN ©PAIR, 2011.	74
FIGURE 122 : PHOTO DU PREMIER MONUMENT AUX MORTS EN BOIS, AUJOURD'HUI DISPARU ©PAIR, 2011.....	74

FIGURE 123 : PLAN DE LA GALERIE ET DE LA DISPOSITION DES CORPS DES SOLDATS TELS QU'ILS ONT ÉTÉ RETROUVÉS LORS DE LA FOUILLE, AVEC LES NUMÉROS ATTRIBUÉS ©PAIR, 2012.	75
FIGURE 124 : ÉCHANTILLONS 1008-1A, 1008-1B ET 1004-22 RECTO ET LOCALISATION DES COUPES TRANSVERSALES (EN ROUGE) ©HECR-ARC, 2013.	79
FIGURE 125 : POLISSEUSE LABOPOL-5 ®HECR-ARC, 2013.	79
FIGURE 126 : ÉTAPES DE PRÉPARATION DE L'ÉCHANTILLON : POSITIONNEMENT ET COLLAGE, ENROBAGE DE RESINE, DEMOULAGE, POLISSAGE À LA MACHINE ET À LA MAIN ®HECR-ARC, 2013.	80
FIGURE 127 : ÉCHANTILLONS PRÉPARÉS POUR LE MICROSCOPE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE ®HECR-ARC, 2013.	80
FIGURE 128 : PARTICULES SÉLECTIONNÉES POUR L'ANALYSE ©HECR-ARC, 2013.	82
FIGURE 129 : PLAQUE 1004-22 RECTO/VERSO ©HECR-ARC, 2013.	83
FIGURE 130 : PLAQUE 1004-22 RECTO/VERSO SOUS LUMIÈRE ULTRAVIOLETTE ©HECR-ARC, 2013.	83
FIGURE 131 : PLAQUE 1007-4 RECTO/VERSO ©HECR-ARC, 2013.	83
FIGURE 132 : PLAQUE 1007-4 RECTO/VERSO SOUS LUMIÈRE ULTRAVIOLETTE ©HECR-ARC, 2013.	84
FIGURE 133 : PLAQUE 1008-1 RECTO/VERSO ©HECR-ARC, 2013.	84
FIGURE 134 : PLAQUE 1008-1 RECTO/VERSO SOUS LUMIÈRE ULTRAVIOLETTE ©HECR-ARC, 2013.	84
FIGURE 135 : PLAQUE 1010-28 RECTO/VERSO ©HECR-ARC, 2013.	85
FIGURE 136 : PLAQUE 1010-28 RECTO/VERSO SOUS LUMIÈRE ULTRAVIOLETTE ©HECR-ARC, 2013.	85
FIGURE 137 : PLAQUE 1017-2 RECTO/VERSO ©HECR-ARC, 2013.	85
FIGURE 138 : FELDRÖCK M 1907 (ICI : POUR SERGENT, RÉGIMENT D'INFANTERIE GARDE DU CORPS), DÉTAIL DE LA DOUBLURE ©KRAUS, 2004 (KRAUS, 2004, P. 274).	92
FIGURE 139 : BLUSE M 1915 (ICI : POUR SERGENT, RÉGIMENT D'INFANTERIE DE RÉSERVE) ©KRAUS, 2004 (KRAUS, 2004, P. 274)	92
FIGURE 140 : SOLDAT ALLEMAND PORTANT UNE FELDRÖCK M 1907 ©TONY SCHNURR, 2013.	92
FIGURE 141 : SOLDAT ALLEMAND PORTANT UNE BLUSE M 1915 ©TONY SCHNURR, 2013.	92
FIGURE 142 : SPECTRE FTIR (TRANSMISSION), 1008-1A, PARTICULE ORANGE : OXYDES DE FER [887, 800 cm^{-1}] ©HKB, 2013.	93
FIGURE 143 : SPECTRE FTIR (TRANSMISSION), 1008-1A, PARTICULE BLANCHE : SMITHSONITE [1405, 868, 743 cm^{-1}] ©HKB, 2013.	93
FIGURE 144 : SPECTRE FTIR (TRANSMISSION), 1008-1A, PARTICULE GRISE : SMITHSONITE [1402, 867, 743 cm^{-1}] ©HKB, 2013.	93
FIGURE 145 : SPECTRE RAMAN, 1008-1A, ZONE GRISE : NON-DÉTERMINÉ [1550, 1370, 1076s, 1059s, 737, 705, 382, 343, 220, 147vs cm^{-1}] ©HKB, 2013.	94
FIGURE 146 : SPECTRE RAMAN, 1008-1A, ZONE BLANCHE : GRANDE FLUORESCENCE, MÉLANGE DE SMITHSONITE ET D'AUTRES PRODUITS DE CORROSION [1410, 1093s, 1061m, 732, 304s, 197m 146s cm^{-1}] ©HKB, 2013.	94
FIGURE 147 : SPECTRE RAMAN, 1008-1A, ZONE NOIRE : SMITHSONITE (ZnCO_3) [1735, 1407, 1093vs, 731, 302s, 194m cm^{-1}] ©HKB, 2013.	94
FIGURE 148 : SPECTRE RAMAN, 1004-22, ZONE GRISE : SMITHSONITE (ZnCO_3 , GROUPE CALCITE) [1736, 1408, 1092vs, 730, 303s, 196m cm^{-1}] ©HKB, 2013.	95
FIGURE 149 : SPECTRE RAMAN, 1004-22, ZONE BLANCHE : MÉLANGE DE SMITHSONITE ET D'UN AUTRE COMPOSÉ NON-DÉTERMINÉ DUE À GRANDE FLUORESCENCE [1093vs, 304m cm^{-1}] ©HKB, 2013.	95
FIGURE 150 : LOCALISATION DU SPECTRE, IMAGE SEM, BSE, 1004-22, ET SPECTRE D'ANALYSE EDS MONTRANT LA PRÉSENCE D'OXYGÈNE ET DE ZINC ©IMA, 2013.	95
FIGURE 151 : DIAGRAMME D'ÉQUILIBRE TENSION-PH DU SYSTÈME ZINC-EAU, À 25°C ©DE ZOUBOV ET POURBAIX, 1963.	96
FIGURE 152 : SCULPTURE EN ZINC : DOUGHBOY, VERONA, PENNSYLVANIE ©GRISSOM ET HARVEY, 2003.	97
FIGURE 153 : SPHALÉRITE ©DANIEL SCHWEN, 2006.	99
FIGURE 154 : SMITHSONITE ©DIDIER DESCOUENS, 2009.	99
FIGURE 155 : HYDROZINCITE ©WIKIMEDIA.ORG, 2009.	99
FIGURE 156 : HÉMIMORPHITE ©GEOWIKI.FR, 2008.	99
FIGURE 157 : PROCÉDÉ « IMPERIAL SMELTING » ©BARRALIS ET MAEDER, 2001.	100
FIGURE 168 : ZINC BRUT ©WIKIPEDIA, 2010.	101

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU 1 : DONNEES TECHNIQUES DES CINQ OBJETS EN PRET UTILISES POUR L'ETUDE ©HECR-ARC, 2013.....	11
TABLEAU 2 : RESUME DES DIFFERENTES METHODES D'ANALYSE UTILISEES DANS L'ETUDE ©HECR-ARC, 2013.....	18
TABLEAU 3 : TYPES DE STRATES ET CODES PRINCIPAUX ASSOCIES, UTILISES DANS LE CADRE DE CET ETUDE ©BERTHOLON, 2002 (BERTHOLON, 2002, P.4).....	27
TABLEAU 4 : CONTEXTE DE DECOUVERTE DE LA PLAQUE 1004-22 ©PAIR, 2011, SAUF MENT.....	76
TABLEAU 5 : CONTEXTE DE DECOUVERTE DE LA PLAQUE 1007-4 ©PAIR, 2011, SAUF MENT.....	76
TABLEAU 6 : CONTEXTE DE DECOUVERTE DE LA PLAQUE 1008-1 ©PAIR, 2011, SAUF MENT.....	77
TABLEAU 7 : CONTEXTE DE DECOUVERTE DE LA PLAQUE 1010-28 ©PAIR, 2011, SAUF MENT.....	77
TABLEAU 8 : CONTEXTE DE DECOUVERTE DE LA PLAQUE 1017-2 ©PAIR, 2011, SAUF MENT.....	78
TABLEAU 9 : MORPHOLOGIE ET MICROSTRUCTURE DES STRATES ET ELEMENTS STRATIGRAPHIQUES ©HECR-ARC, 2013.	86
TABLEAU 10 : COULEUR ET PROPRIETES OPTIQUES DES STRATES ET ELEMENTS STRATIGRAPHIQUES ©HECR-ARC, 2013.....	87
TABLEAU 11 : COMPOSITION DES STRATES ET DES ELEMENTS STRATIGRAPHIQUES ©HECR-ARC, 2013.....	88
TABLEAU 12 : TEXTURE DES STRATES ET DES ELEMENTS STRATIGRAPHIQUES ©HECR-ARC, 2013.....	89
TABLEAU 13 : CARACTERES DES SURFACES ET DES INTERFACES DES STRATES ©HECR-ARC, 2013.....	90
TABLEAU 14 : COMPARAISON DES MARQUEURS DE LA LIMITE DE LA SURFACE D'ORIGINE ©HECR-ARC, 2013.....	91

ANNEXE 1. CONTEXTE DE DECOUVERTE DES PLAQUES

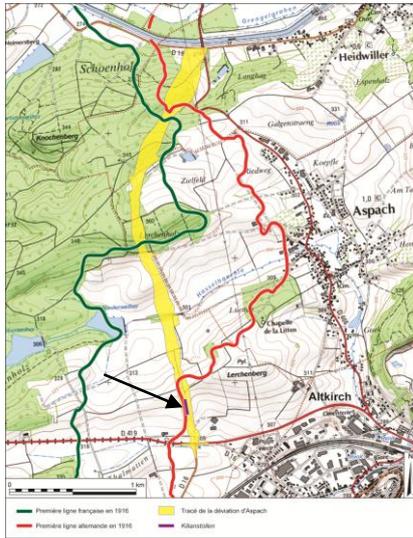


Figure 119 : Localisation de la déviation (en jaune) et du site (flèche) ©PAIR, 2011.



Figure 120 : Localisation du Kilianstollen (en jaune) et des premières lignes de front en 1918 (en bleu : française, en rouge : allemande) ©PAIR, 2011.



Figure 121 : Escalier menant à l'intérieur du Kilianstollen ©PAIR, 2011.



Figure 122 : Photo du premier monument aux morts en bois, aujourd'hui disparu ©PAIR, 2011.

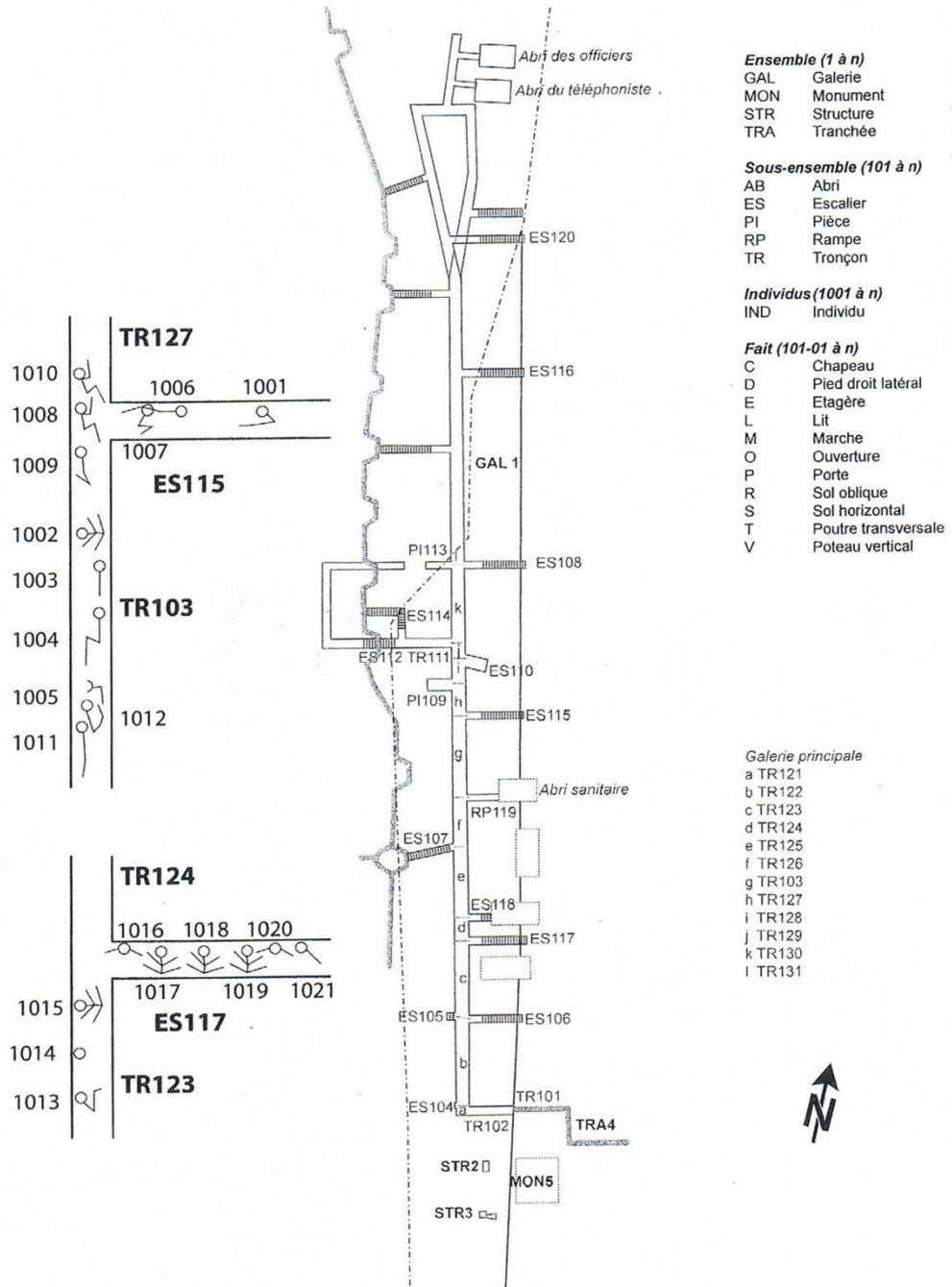


Figure 123 : Plan de la galerie et de la disposition des corps des soldats tels qu'ils ont été retrouvés lors de la fouille, avec les numéros attribués ©PAIR, 2012.

<p>N° d'inv. plaque : 5668-MXX-1004-22</p>  <p>©HECR-Arc, 2013.</p> <p>Statut : Identifié, Karl Müller</p>	
<p>Localisation de la plaque :</p>	<p>Accolée au livret GXX-1004-1, trouvé au niveau du bassin.</p>
<p>Matériaux à proximité :</p>	<p>Restes humains, bois, encre, carbone, cuir, métal, bois, fer, alliage cuivreux, textile, papier, cuivre, acier, fer, aluminium, roche⁸⁴.</p>

Tableau 4 : Contexte de découverte de la plaque 1004-22 ©PAIR, 2011, sauf ment.

<p>N° d'inv. plaque : 5668-MXX-1007-4</p>  <p>©HECR-Arc, 2013.</p> <p>Statut : Identifié, August Hütten</p>	
<p>Localisation de la plaque :</p>	<p>Sur le fémur gauche.</p>
<p>Matériaux à proximité :</p>	<p>Restes humains, cuir, métal, bois, fer, pâte de verre, textile, papier, verre.</p>

Tableau 5 : Contexte de découverte de la plaque 1007-4 ©PAIR, 2011, sauf ment.

⁸⁴ Informations transmises par Solenne Milbled (restauratrice du patrimoine, PAIR), lors d'un entretien à Sélestat (F), en date du 30 mai 2013.

<p>N° d'inv. plaque : 5668-MXX-1008-1</p>  <p>©HECR-Arc, 2013.</p> <p>Statut : Identifié, August Becker</p>	
<p>Localisation de la plaque :</p>	<p>A proximité d'un masque à gaz, avec fragment de boîte et cartouche.</p>
<p>Matériaux à proximité :</p>	<p>Restes humains, bois, encore, cuir, métal, fer, verre, papier, textile, graisse, alliage cuivreux, cuivre, métal indéterminé, autre.</p>

Tableau 6 : Contexte de découverte de la plaque 1008-1 ©PAIR, 2011, sauf ment.

<p>N° d'inv. plaque : 5668-MXX-1010-28</p>  <p>©HECR-Arc, 2013.</p> <p>Statut : Identifié, Otto Stackfleth</p>	
<p>Localisation de la plaque :</p>	<p>Proche d'un tuyau de pipe et de boutons.</p>
<p>Matériaux à proximité :</p>	<p>Restes humains, métal, cuir, bois, fer, bakélite, verre, poil, tissus, textile, papier, cuivre, autre.</p>

Tableau 7 : Contexte de découverte de la plaque 1010-28 ©PAIR, 2011, sauf ment.

<p>N° d'inv. plaque : 5668-MXX-1017-2</p>  <p>©HECR-Arc, 2013.</p> <p>Statut : Identifié, Josef Schmidt</p>	
<p>Localisation de la plaque :</p>	<p>Non-déterminée.</p>
<p>Matériaux à proximité :</p>	<p>Restes humains, fer, cuir, bois, carbone, porcelaine, métal, textile, bakélite, tabac, papier, pâte de verre, cuivre, autre.</p>

Tableau 8 : Contexte de découverte de la plaque 1017-2 ©PAIR, 2011, sauf ment.

Rapport-01a

ANNEXE 2. PROTOCOLE DE PREPARATION DES ECHANTILLONS

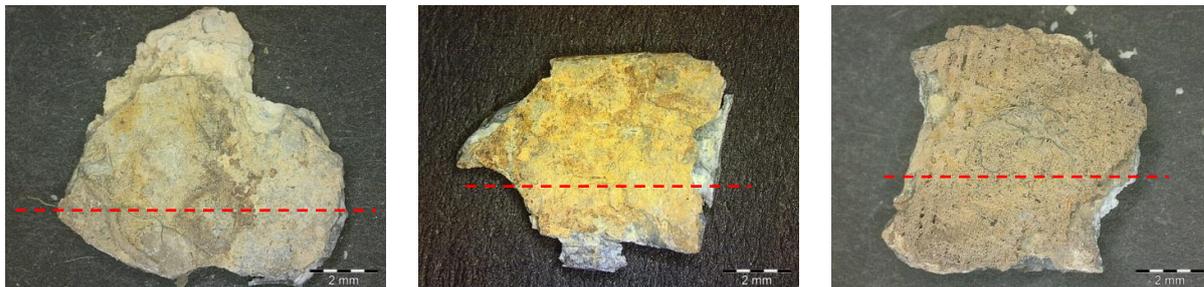


Figure 124 : Echantillons 1008-1a, 1008-1b et 1004-22 recto et localisation des coupes transversales (en rouge) ©HECR-Arc, 2013.

Après avoir prélevé les échantillons, le côté de la coupe transversale (qui sera visible) doit être choisi. Pour enrober les échantillons, nous avons utilisé des moules en plastique ronds, constitués d'un couvercle détachable et d'un cylindre de 2 cm de hauteur et de 2 cm de diamètre. Avant l'insertion de la résine à l'état liquide, les moules ont été enduits de vaseline, afin de faciliter leur retrait. Les échantillons sont ensuite positionnés de sorte à ce que le côté de la coupe à analyser soit face à l'intérieur du couvercle (voir Figure 126, p.80). Pour les faire tenir, un point de colle de contact Cyanolit® peut être appliqué.

La résine pour l'enrobage est créée à partir du mélange de deux composants (Struers® Specifix 20 Kit) : une résine (13 ml) et un catalyseur (2.5 ml), qui réagissent au contact l'un de l'autre par un durcissement. Le mélange est remué pendant quelques minutes à l'aide d'un bâtonnet en bois afin de faire disparaître les bulles d'air, puis versé dans les moules. Une durée de 8 heures est nécessaire pour que la résine soit suffisamment solidifiée.

Les échantillons enrobés sont ensuite démoulés. Le côté où se trouve la coupe transversale de l'échantillon peut être poli à l'aide d'une polisseuse à eau Struers® LaboPol-5, en utilisant des feuilles de papier abrasives Struers® Silicon Carbide. Nous commençons par un papier dur P#220 pour abraser les restes de colle et obtenir la coupe souhaitée. Puis nous continuons avec des papiers de plus en plus fins : P#500, P#1000 et P#4000. En dernier lieu, un papier abrasif très doux, Micro-mesh® 12000, est utilisé, à sec et manuellement cette fois-ci (voir Figure 126, p.80).



Figure 125 : Polisseuse LaboPol-5 ©HECR-Arc, 2013.



Figure 126 : Etapes de préparation de l'échantillon : positionnement et collage, enrobage de résine, démoulage, polissage à la machine et à la main @HECR-Arc, 2013.

Pour l'observation au microscope électronique à balayage, les échantillons enrobés nécessitent une préparation, de sorte à créer un pont conducteur entre la zone analysée et la masse du microscope. Après nettoyage à l'eau déminéralisée-éthanol, la résine est recouverte par une laque chargée de paillettes d'argent, sauf sur la coupe. Ceci permet de créer une cage de Faraday* afin d'éviter la dispersion du courant électrique. Une mince couche de carbone est ensuite déposée sous vide sur la zone à observer. Ceci afin d'éviter l'obtention d'une image floue, causée par la déviation des électrons détectés (excès de charge positive à la surface du matériau⁸⁵).



Figure 127 : Echantillons préparés pour le microscope électronique à balayage @HECR-Arc, 2013.

⁸⁵ Stuart, 2007, p.93.



ANNEXE 3. DESCRIPTION DES METHODES D'ANALYSE UTILISEES

Spectroscopie à fluorescence X (XRF)

La spectrométrie de fluorescence des rayons X repose sur « *la mesure des radiations X émises par les éléments constitutifs du matériau par suite de l'excitation provoquée par les rayons X et/ou γ émis par une source radio-isotopique ou par un tube cathodique*⁸⁶. » Celle-ci provoque une modification du matériau au niveau atomique, en faisant éjecter des électrons de la couche de valence, engendrant une instabilité de l'atome. Pour retrouver sa stabilité, il en résulte un réarrangement des électrons pour combler les espaces vacants. Lors de ce déplacement, un rayon X secondaire, caractéristique de l'élément, est émis, capté par un détecteur et analysé.

Il en résulte des spectres, représentant de manière graphique le nombre de radiations reçues par élément détecté, ainsi qu'une interprétation de la concentration élémentaire (semi-quantitative) calculée selon le mode choisi. Les valeurs en pourcentage et leur marge d'erreur, sont également restituées sous la forme d'un tableau Excel® au-travers du logiciel fourni avec l'appareil (Thermo® Scientific Niton XL3).

Microscopie électronique à balayage (SEM-EDX)

« *La microscopie électronique repose sur le même principe que la microscopie optique, à la différence près que le rayon incident est constitué par un faisceau d'électrons au lieu d'un rayon de lumière visible*⁸⁷. » Lorsque la surface de l'échantillon est scannée par le faisceau d'électrons accélérés (dans un vacuum), un certain nombre de signaux sont produits : les électrons rétrodiffusés, les électrons secondaires, les électrons Auger et la fluorescence des rayons X (remplacement du vide laissé par l'électron éjecté). Les deux premiers sont utiles à la microscopie, tandis que les rayons X, spécifiques à chaque élément, peuvent être détectés à l'aide d'une microsonde à rayons X.

Nous obtenons sur un écran deux images agrandies différentes (en noir-blanc): l'une créée à partir des électrons secondaires (SE), et l'autre à partir des électrons rétrodiffusés (BSE). Sur le second écran apparaît un spectre de la zone analysée. La concentration élémentaire (semi-quantitative) est calculée par un logiciel.

Spectroscopie FTIR

L'analyse spectroscopique FTIR utilise la radiation infrarouge pour causer l'excitation des vibrations des atomes au niveau des liaisons moléculaires⁸⁸. Elle consiste à enregistrer une quantité de radiations absorbées, émises ou réfléchies dans le domaine des longueurs d'ondes infrarouges (en général de

⁸⁶ Lorusso et Schippa, 1995, p.77.

⁸⁷ Idem, p.106.

⁸⁸ Stuart, 2007, p.109.

4000 à 200 cm^{-1}). Un spectre infrarouge est obtenu par le passage de la radiation infrarouge à travers l'échantillon, en déterminant quelle fraction du rayon incident est absorbée à une énergie particulière.

« Selon les diverses fréquences et leur correspondance avec les divers groupes fonctionnels [...], on obtient un diagramme ou « spectre » caractéristique pour chaque substance. Ces spectres constituent « l'empreinte » ou le « label » du matériau analysé (qualitativement : détermination des espèces chimiques présentes⁸⁹). »

L'analyse en mode transmission, nécessite l'extraction d'une particule (30 μm maximum) sous loupe binoculaire, à l'aide d'une pointe fine en acier. Au total, six particules ont été analysées : quatre proviennent directement des débris récupérés lors de l'échantillonnage de la plaque 1008-1, deux proviennent directement de l'échantillon enrobé.

-  a) particule orange
-  b) particule blanche
-  c) particule grise
-  d) particule brune
-  e) particule blanche (CS)
-  f) particule noire (CS)

Figure 128 : Particules sélectionnées pour l'analyse
©HECR-Arc, 2013.

Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est basée sur le même principe que la spectroscopie FTIR, sauf que l'échantillon est irradié par un laser (lumière monochromatique). La majeure partie de la lumière est diffusée élastiquement (diffusion Rayleigh). L'autre partie est dispersée de manière inélastique par les molécules (effet Raman⁹⁰). L'analyse repose sur « la mesure de l'effet des variations d'énergie que subit une radiation dans le processus de diffusion lorsqu'elle traverse un matériau [...]. Les variations en énergie [...] de la radiation incidente (faisceau de référence), définissent un spectre typique pour chaque substance⁹¹. »

⁸⁹ Lorusso et Schippa, 1995, p.90.

⁹⁰ Stuart, 2007, p.136.

⁹¹ Lorusso et Schippa, 1995, p.91.

ANNEXE 4. CONSTAT D'ETAT DES OBJETS D'ETUDE

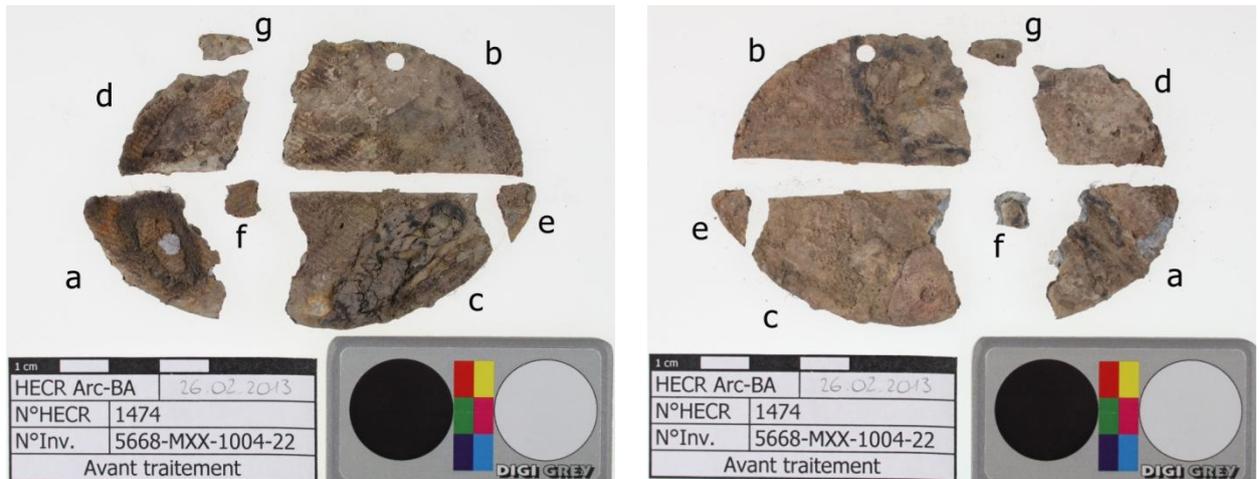


Figure 129 : Plaque 1004-22 recto/verso ©HECR-Arc, 2013.

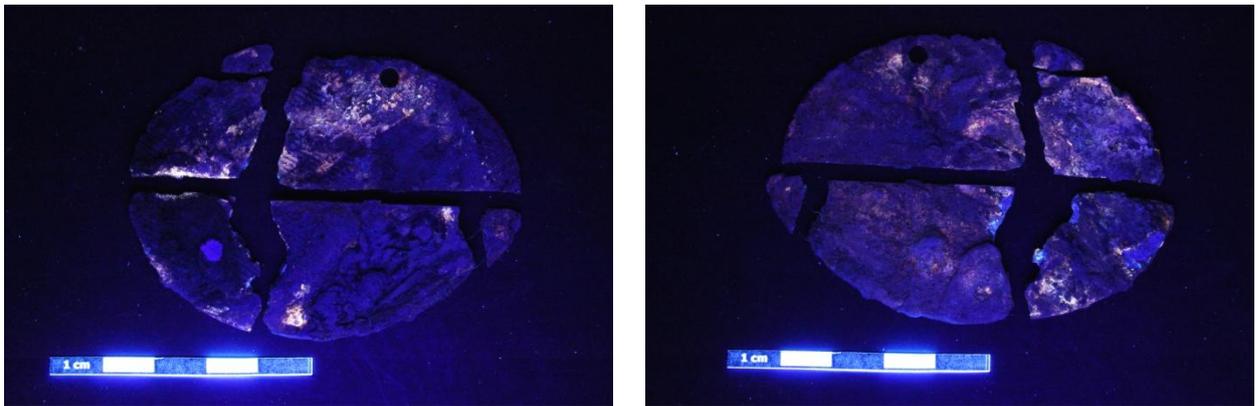


Figure 130 : Plaque 1004-22 recto/verso sous lumière ultraviolette ©HECR-Arc, 2013.



Figure 131 : Plaque 1007-4 recto/verso ©HECR-Arc, 2013.

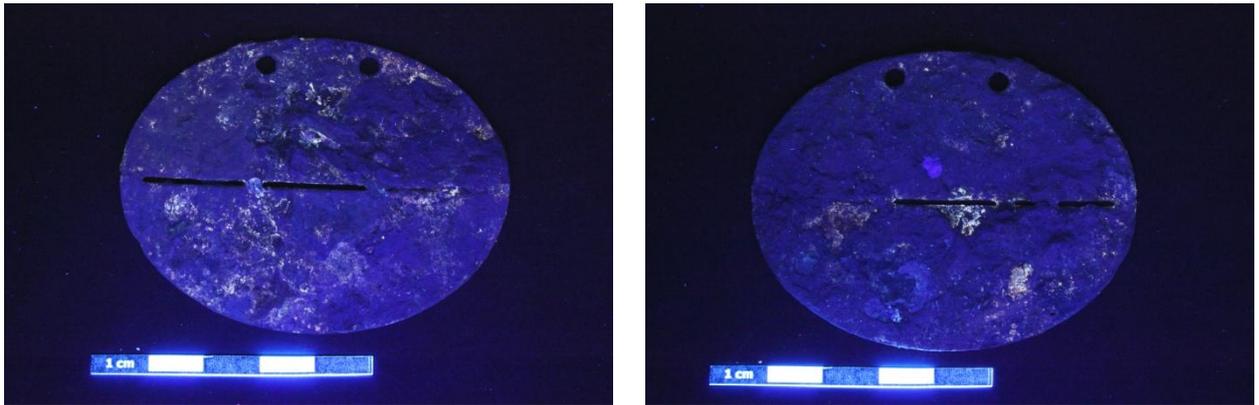


Figure 132 : Plaque 1007-4 recto/verso sous lumière ultraviolette ©HECR-Arc, 2013.



Figure 133 : Plaque 1008-1 recto/verso ©HECR-Arc, 2013.

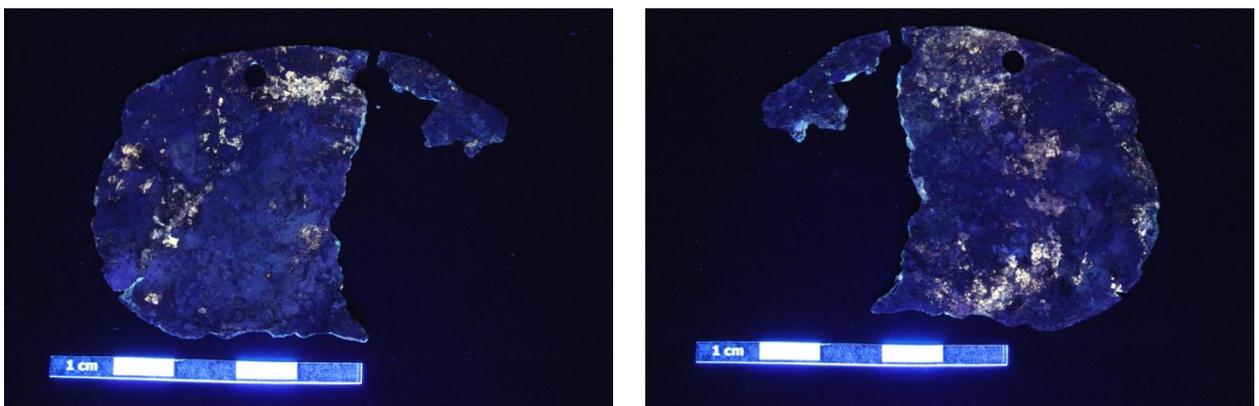


Figure 134 : Plaque 1008-1 recto/verso sous lumière ultraviolette ©HECR-Arc, 2013.

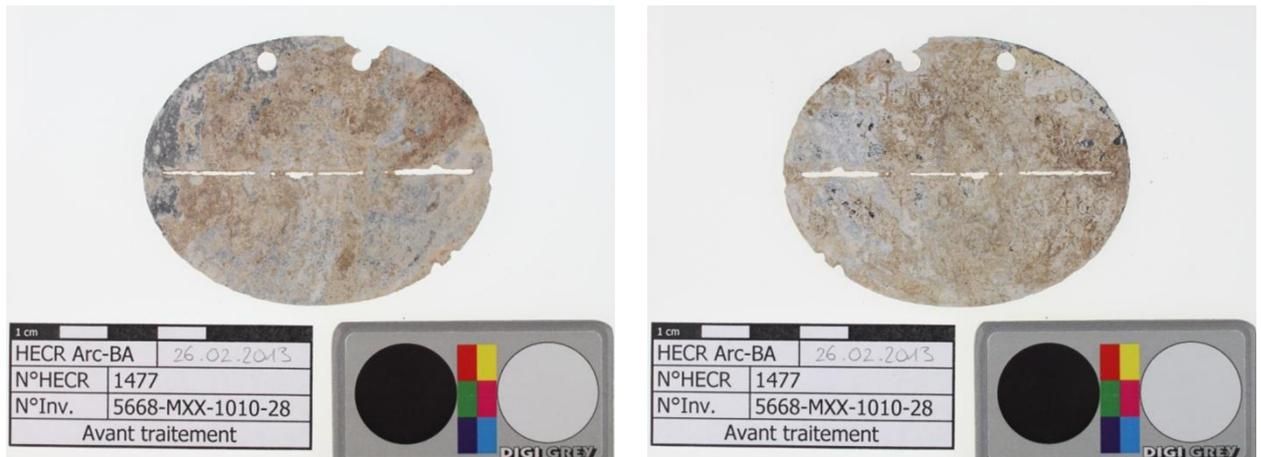


Figure 135 : Plaque 1010-28 recto/verso ©HECR-Arc, 2013.

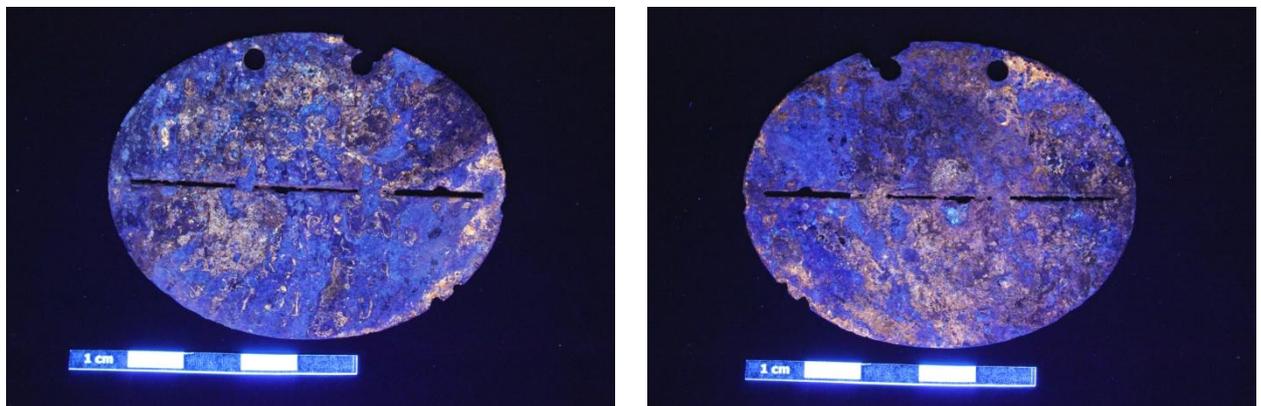


Figure 136 : Plaque 1010-28 recto/verso sous lumière ultraviolette ©HECR-Arc, 2013.



Figure 137 : Plaque 1017-2 recto/verso ©HECR-Arc, 2013.

Pas de fluorescence notable détectée sous lumière ultraviolette.

ANNEXE 5. ÉTUDE DE LA CORROSION ET RÉSULTATS D'ANALYSE

Morphologie et microstructure des strates

Strates	Strates min.	Morphologie	Continuité	Dimensions L. x l. x ép.	Microstructure (macro ou micro)
M1		nodule	isolée (centrale)	ép. < 0.4 mm	massive (micro 50x)
S1		couche	discontinue	L < 10 mm ép. < 10 mm	compacte (macro)
	S1.S1e	amas	discontinue	L. < 10 mm ép. < 10 mm	compacte (macro)
	S1.NMM1e		discontinue	L. < 20 mm ép. < 1 mm	massive (macro) armure toile (macro)
NMM1			isolée	L. < 5 mm ép. 0.5 à 1 mm	massive (macro) torsion du fil en S (macro)
NMM2			isolée	L. 5 mm à 2 cm ép. 20 µm	massive (macro)
NMM3			isolée	ép. < 100 mm	massive (macro)
D1		amas	dispersée	L. < 5 mm ép. < 0.1 mm	massive (macro)
D2		voile	dispersée	L. < 10 mm ép. < 0.1 mm	massive (macro)
CP1e		croûte épaisse amas	discontinue	1 à 5 x 0.5 mm ép. 0.1 à 3 mm	massive (micro 50x)
CP2i		couche	discontinue	ép. < 1 mm	grenue (micro 50x)
	CP2.CP1i	couche	discontinue	ép. 0.3 mm	grenue (micro 50x)
	CP2.CP2i	couche	discontinue	ép. < 0.1 mm	grenue (micro 50x)
CP3e		amas	isolée	ép. < 0.6 mm	grenue (micro 50x)
CP3i		amas/couche	isolée/discontinue	ép. < 0.6 mm	grenue (micro 50x)
	CP3.CP1i	amas	isolée	ép. < 0.6 mm	grenue (micro 50x)
	CP3.CP2i	amas	isolée	ép. < 0.05 mm	Microstructure cristalline (micro 50x) isométrique, géode
CP4i		veine	isolée	ép. < 0.1 mm	grenue (micro 50x)
CM1 (A)		nodule	dispersée	ép. < 0.05 mm	massive (micro 50x)
	CM1.M1	nodule	isolée	ép. < 0.05 mm	massive (micro 50x)
	CM1.CP1	nodule	isolée	ép. < 0.05 mm	grenue (micro 50x)
CM1 (B)		couche	discontinue	ép. < 1 mm	grenue (micro 50x)
	CM1.M1	nodule	isolée	ép. < 0.1 mm	massive (micro 50x)
	CM1.CP1i	couche	discontinue	ép. < 1 mm	grenue (micro 50x)
SV1i		fissure	dispersée	ép. < 0.1 mm	

Tableau 9 : Morphologie et microstructure des strates et éléments stratigraphiques ©HECR-Arc, 2013.

Couleur des strates

Strates	Strates min.	Couleur	Opacité lumière visible	Eclat	Fluo UV	Opacité RX
M1		gris	opaque	métallique	aucune	moyenne
S1		gris brun clair	opaque	terreux	violet	faible
	S1.S1e	gris brun clair	opaque	terreux	violet	faible
	S1.NMM1e	brun pâle	opaque	terreux	violet	faible
NMM1		noir brun pâle	opaque	terreux	violet	faible
NMM2		noir	opaque	terreux	aucune	faible
NMM3		noir gris	opaque	terreux	violet	faible
D1		gris brun clair	opaque	terreux	jaune	faible
D2		orange	opaque	terreux	violet	faible
CP1e		brun	opaque	résineux/nacré	orange	faible
CP2i		gris	translucide	terreux	bleu foncé	faible
	CP2.CP1i	gris	translucide	terreux	bleu foncé	faible
	CP2.CP2i	gris orange clair	opaque	terreux	bleu foncé	faible
CP3e		blanc	opaque	terreux	bleu clair	faible
CP3i		blanc	opaque	terreux	bleu clair	faible
	CP3.CP1i	blanc	opaque	terreux	bleu clair	faible
	CP3.CP2i		transparent	nacré	bleu clair	faible
CP4i		noir	opaque	terreux	aucune	faible
CM1 (A)		gris foncé	opaque	submétallique	aucune	faible
	CM1.M1	noir	opaque	métallique	aucune	faible
	CM1.CP1	gris	opaque	terreux	aucune	faible
CM1 (B)		gris foncé	opaque	submétallique	aucune	faible
	CM1.M1	noir	opaque	métallique	aucune	faible
	CM1.CP1i	gris	opaque	terreux	aucune	faible

Tableau 10 : Couleur et propriétés optiques des strates et éléments stratigraphiques ©HECR-Arc, 2013.

Composition des strates

Strates	Strates min.	Nature du matériau	Composition élémentaire	Nature des particules Composition cristalline
M1		inorganique	Zn, Pb	alliage métallique (zinc, plomb)
S1		inorganique et organique	Si, Al, Fe, Mn, Ti, Cd, etc.	sables fins (10%), limons (75%), argiles (15%) : particules pseudo-sphériques arrondies, éléments organiques
	S1.S1e	inorganique et organique	Si, Al, Fe, Mn, Ti, Cd, etc.	sables fins (10%), limons (75%), argiles (15%) : particules pseudo-sphériques arrondies, éléments organiques
	S1.NMM1e	organique	non-déterminé	fibres textiles (coton) et sédiment
NMM1		organique	non-déterminé	fibres textiles (laine)
NMM2		organique	non-déterminé	poil humain
NMM3		organique	non-déterminé	fibres textiles (laine, coton)
D1		inorganique ou organique	non-déterminé	non-déterminée
D2		inorganique	Fe, O, H	oxydes de fer (goethite FeO(OH))
CP1e		inorganique et/ou organique	Zn, O, S, Si, Al, Fe, Ca, C, H	sulfures/sulfates de zinc, sédiment, restes organiques (supposés)
CP2i		inorganique	Zn, Pb, O, C	carbonates de zinc (smithsonite ZnCO ₃) + autres produits de corrosion
	CP2.CP1i	inorganique	Zn, Pb, O, C	carbonates de zinc (smithsonite ZnCO ₃) + autres produits de corrosion
	CP2.CP2i	inorganique	Zn, Pb, O, C, S	carbonates de zinc (smithsonite ZnCO ₃) + sulfure/sulfate de zinc (supposé)
CP3e		inorganique	Zn, Pb, O, C	hydroxycarbonates de zinc (hydrozincite Zn ₅ (CO ₃) ₂ (OH) ₆) (supposé)
CP3i		inorganique	Zn, Pb, O, C	hydroxycarbonates de zinc (hydrozincite Zn ₅ (CO ₃) ₂ (OH) ₆) (supposé)
	CP3.CP1i	inorganique	Zn, Pb, O, C	hydroxycarbonates de zinc (hydrozincite Zn ₅ (CO ₃) ₂ (OH) ₆) (supposé)
	CP3.CP2i	inorganique	non-déterminé	non-déterminé
CP4i		inorganique	Zn, Pb, O, C	carbonates de zinc (smithsonite ZnCO ₃)
CM1 (A)		inorganique	Zn, Pb, O, C	carbonates de zinc (smithsonite ZnCO ₃)
	CM1.M1	inorganique	Pb	métal (plomb)
	CM1.CP1	inorganique	Zn, Pb, O, C	carbonates de zinc (smithsonite ZnCO ₃)
CM1 (B)		inorganique	Zn, Pb, O, C	carbonates de zinc (smithsonite ZnCO ₃)
	CM1.M1	inorganique	Pb	métal (plomb)
	CM1.CP1i	inorganique	Zn, Pb, O, C	carbonates de zinc (smithsonite ZnCO ₃)

Tableau 11 : Composition des strates et des éléments stratigraphiques ©HECR-Arc, 2013.

Texture des strates

Strates	Strates min.	Porosité	Dureté	Cohésion	Fissuration
M1		compacte (macro)	tendre	malléable	
S1		très poreuse (macro)	molle	friable/pulvérulent	
	S1.S1e	très poreuse (macro)	molle	friable/pulvérulent	
	S1.NMM1e	très poreuse (macro)	molle	friable/pulvérulent	
NMM1		très poreuse (macro)	molle	friable	
NMM2		non évaluable	tendre	cassant	
NMM3		non évaluable	tendre	sectile	
D1		poreuse (macro)	molle	friable	
D2		peu poreuse (macro)	tendre	sectile	
CP1e		compacte (macro)	dure	friable	non
CP2i		poreuse (micro 50x)	dure	cassant	simple, parallèle et perpendiculaire
	CP2.CP1i	poreuse (micro 50x)	dure	cassant	simple, parallèle et perpendiculaire
	CP2.CP2i	poreuse (micro 50x)	dure	cassant	simple, parallèle et perpendiculaire
CP3e		très poreuse (micro 50x)	molle	pulvérulent	non
CP3i		très poreuse (micro 50x)	molle	pulvérulent	simple, parallèle
	CP3.CP1i	très poreuse (micro 50x)	molle	pulvérulent	simple, parallèle
	CP3.CP2i	très poreuse (micro 50x)	molle	pulvérulent	non
CP4i		compacte (micro 50x)	dure	cassant	non
CM1 (A)		compacte (micro 50x)	dure	cassant	non
	CM1.M1	compacte (micro 50x)	tendre	malléable	
	CM1.CP1	compacte (micro 50x)	dure	cassant	non
CM1 (B)		compacte (micro 50x)	dure	cassant	simple, parallèle
	CM1.M1	compacte (micro 50x)	tendre	malléable	
	CM1.CP1i	compacte (micro 50x)	dure	cassant	simple, parallèle

Tableau 12 : Texture des strates et des éléments stratigraphiques ©HECR-Arc, 2013.

Caractères des surfaces et interfaces des strates

Surfaces Interfaces Strates maj.	Surfaces Interfaces Strates min.	Rugosité des surfaces Brillance	Profil des interfaces	Transition des interfaces	Adhérence des strates
surfS1		irrégulière, matte			
	surfS1.S1e	irrégulière, matte			
	surfS1.NMM1e	irrégulière, matte			
S1/CP1e			irrégulier	nette	peu adhérente
S1/CP2i			subrectiligne	nette	peu adhérente
S1/CP3e			irrégulier	diffuse	peu adhérente
S1/CM1 (B)			subrectiligne	nette	peu adhérente
surfD1		irrégulière, matte			
surfD2		irrégulière, matte			
surfCP1e		irrégulière, brillante			
surfCM1 (B)		irrégulière, matte			
surfCP2i		irrégulière, matte			
surfCP3e		irrégulière, matte			
CP1e/CP2i			subrectiligne	semi-progressive inférieure	adhérente
	CP2.CP1i/CP2.CP2i		onduleux	diffuse	non-dissociable
CP2i/M1			irrégulier	nette	adhérente
CP2i/CM1 (A)			irrégulier	nette	adhérente
CP2i/CP3e			subrectiligne	nette	peu adhérente
CP2i/CP3i			onduleux	semi-progressive supérieure	peu adhérente
CP2i/CP4i			subrectiligne	nette	peu adhérente
CP3i/CM1 (B)			irrégulier	nette	peu adhérente
CP3i/CP3e			irrégulier	diffuse	peu adhérente
CP3i/CP4i			subrectiligne	nette	peu adhérente
	CP3.CP1i/CP3.CP2i		subrectiligne	nette	peu adhérente

Tableau 13 : Caractères des surfaces et des interfaces des strates ©HECR-Arc, 2013.

Marqueurs pour la localisation de la surface d'origine

Strates de corrosion	Surfaces et interfaces	Marqueurs supérieurs	Marqueurs inférieurs	Marqueurs correspondants
M1			éclat métallique, malléable	
S1		présence d'éléments du sol (Si, Al, Fe, Ca)		
	S1/CP2i S1/CM1 (B)			profil subrectiligne, transition nette, faible adhérence, présence des inscriptions
S1.S1e		présence d'éléments du sol (Si, Al, Fe, Ca)		
S1.NMM1e		éléments grossiers, faible adhérence		
NMM1		idem		
NMM2		idem		
NMM3		idem		
D1		couleur blanche de la poudre, faible cohésion		
D2		couleur orange		
CP1e		couleur brune, dure, forme organique		
	CP1e/CP2i			profil subrectiligne
CP2i			couleur grise, dure, présence de CM1 (A)	
CP2.CP1i			idem	
CP2.CP2i			couleur grise orange, dure, compacte	
	CP2i/CP3e			profil subrectiligne, faible adhérence
CP3e		couleur blanche, molle (à ne pas confondre avec CP3i)		
CP3i			couleur blanche, molle, pulvérulent	
CP3.CP1i			idem	
CP3.CP2i			structure cristalline	
CP4i			couleur noire, dure	
CM1 (A)			feuilletés gris foncé, dure, présence de plomb	
CM1 (B)			couleur gris foncé, dure, présence de plomb	

Tableau 14 : Comparaison des marqueurs de la limite de la surface d'origine ©HECR-Arc, 2013



Figure 138 : Feldrock M 1907 (ici : pour sergent, régiment d'infanterie garde du corps), détail de la doublure ©Kraus, 2004.



Figure 139 : Bluse M 1915 (ici : pour sergent, régiment d'infanterie de réserve) ©Kraus, 2004.



Figure 140 : Soldat allemand portant une Feldrock M 1907 ©Tony Schnurr, 2013.



Figure 141 : Soldat allemand portant une Bluse M 1915 ©Tony Schnurr, 2013.

Résultats de l'analyse FTIR

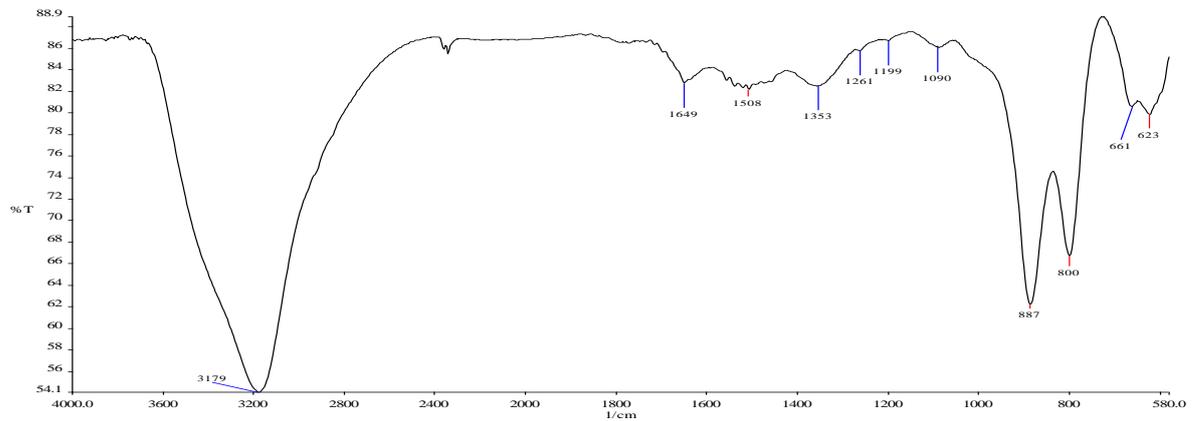


Figure 142 : Spectre FTIR (transmission), 1008-1a, particule orange : oxydes de fer [887, 800 cm^{-1}]
©HKB, 2013.

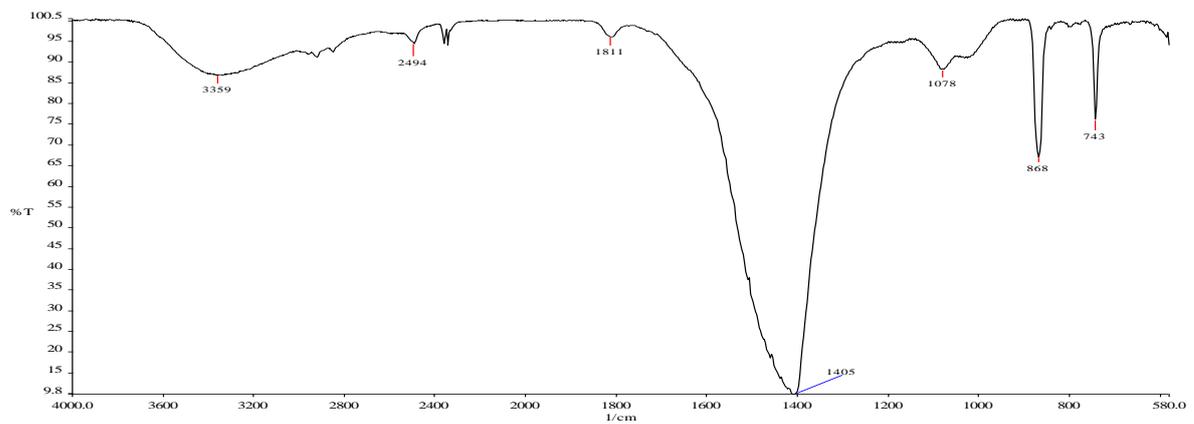


Figure 143 : Spectre FTIR (transmission), 1008-1a, particule blanche : smithsonite [1405, 868, 743 cm^{-1}]
© HKB, 2013.

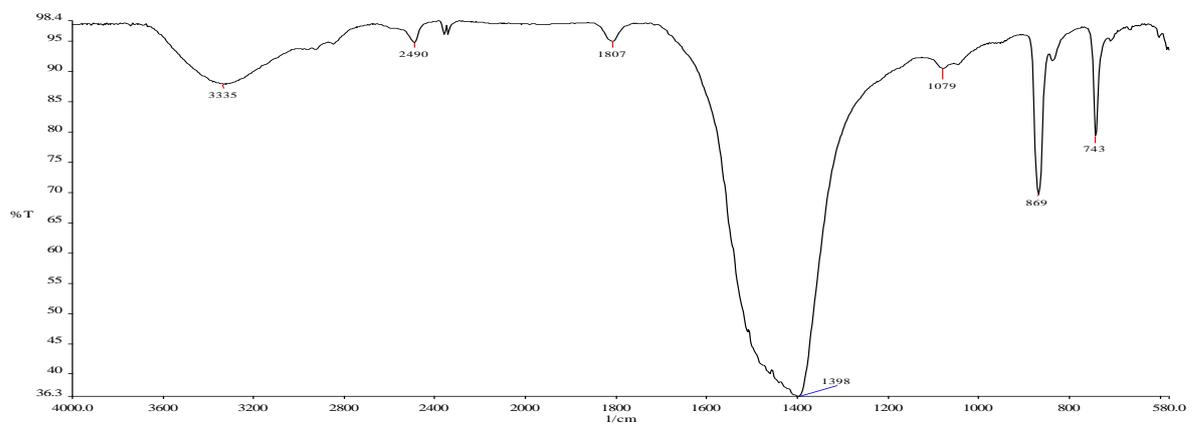


Figure 144 : Spectre FTIR (transmission), 1008-1a, particule noire CS : smithsonite [1398, 869, 743 cm^{-1}]
© HKB, 2013.

Résultats de l'analyse Raman

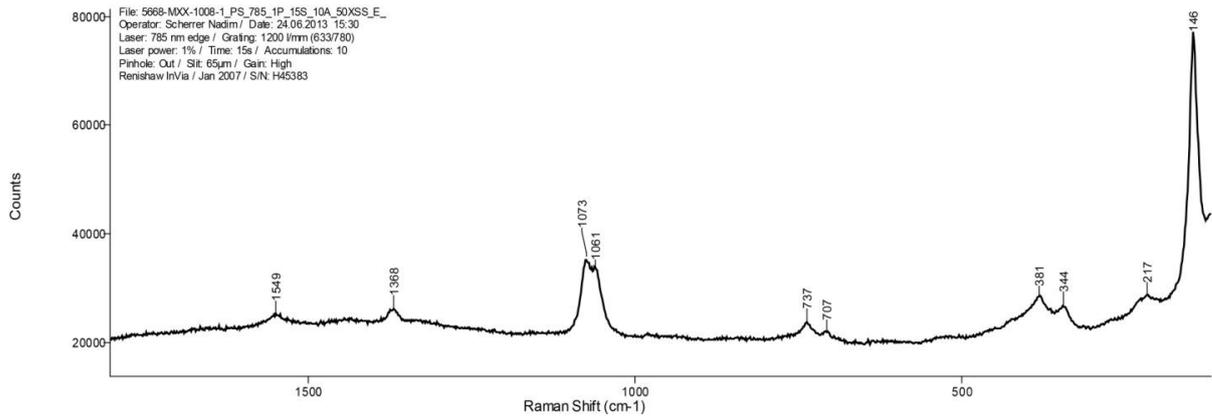


Figure 145 : Spectre Raman, 1008-1a, zone grise à gris-orange: non-déterminé [1550, 1370, 1076s, 1059s, 737, 705, 382, 343, 220, 147vs cm-1] ©HKB, 2013.

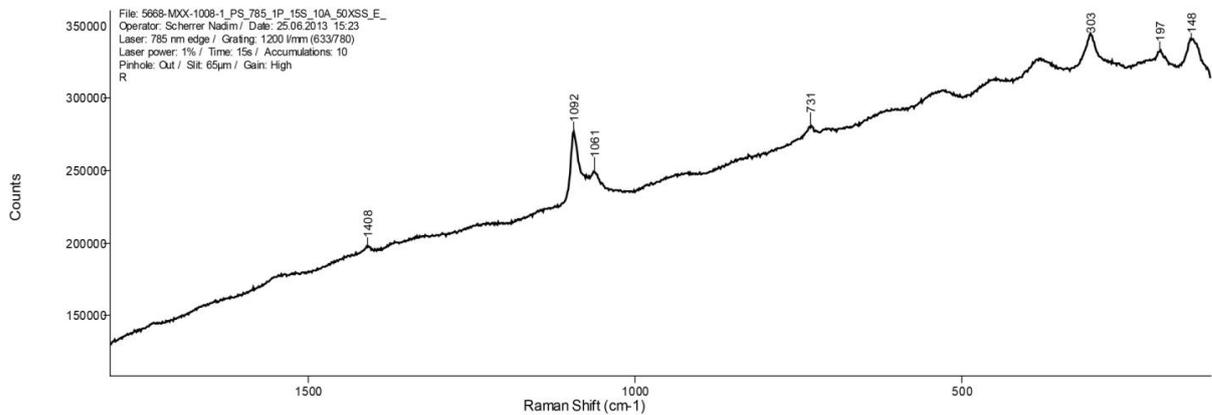


Figure 146 : Spectre Raman, 1008-1a, zone blanche : grande fluorescence, mélange de smithsonite et d'autres produits de corrosion [1410, 1093s, 1061m, 732, 304s, 197m 146s cm-1] ©HKB, 2013.

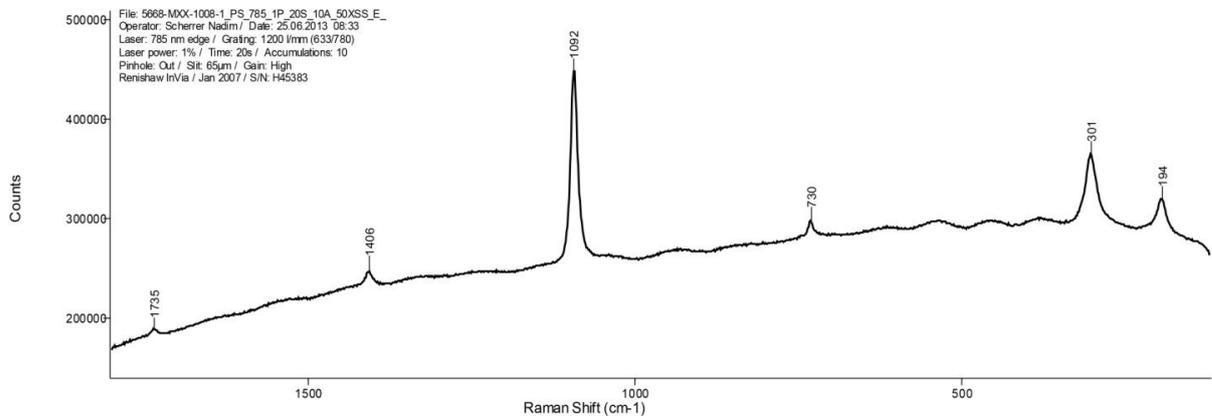


Figure 147 : Spectre Raman, 1008-1a, zone noire : smithsonite (ZnCO₃) [1735, 1407, 1093vs, 731, 302s, 194m cm⁻¹] ©HKB, 2013.

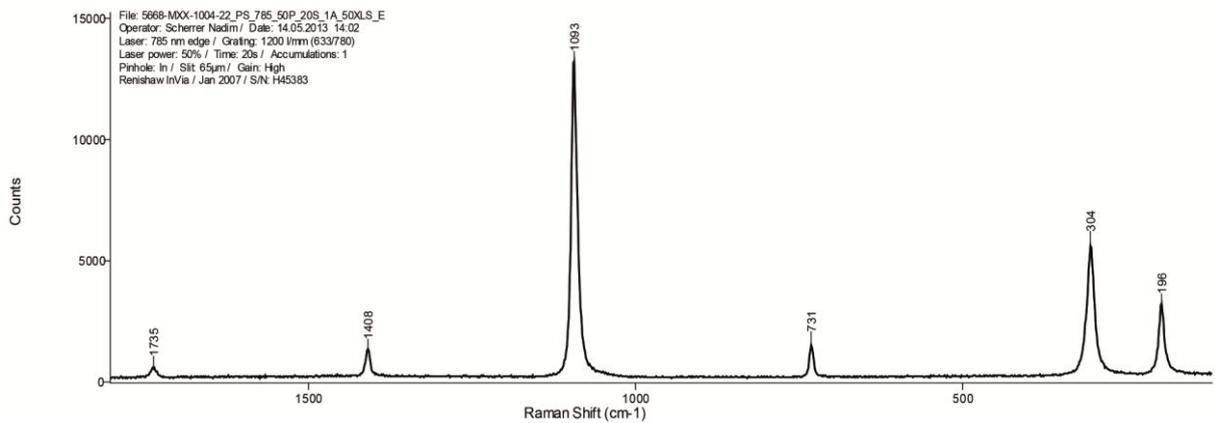


Figure 148 : Spectre Raman, 1004-22, zone grise : smithsonite ($ZnCO_3$, groupe calcite) [1736, 1408, 1092vs, 730, 303s, 196m cm^{-1}] ©HKB, 2013.

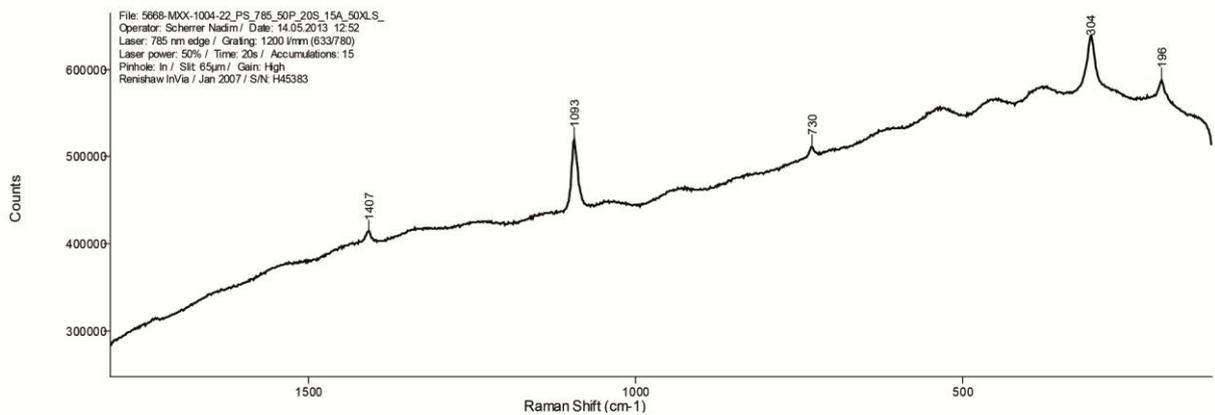


Figure 149 : Spectre Raman, 1004-22, zone blanche : mélange de smithsonite et d'un autre composé non-déterminé due à grande fluorescence [1093vs, 304m cm^{-1}] ©HKB, 2013.

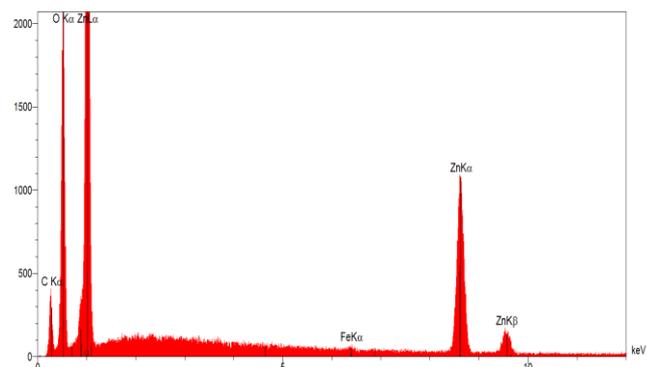
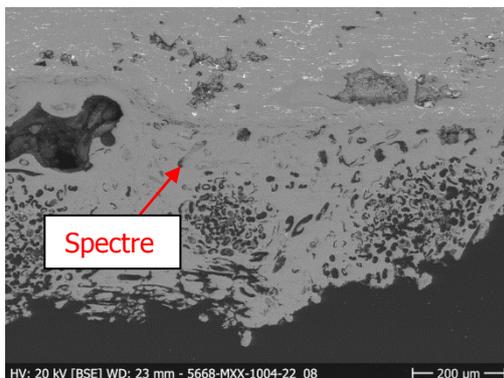


Figure 150 : Localisation du spectre, image SEM, BSE, 1004-22, et spectre d'analyse EDS montrant la présence d'oxygène et de zinc ©IMA, 2013.

ANNEXE 6. LE ZINC : PROPRIETES PHYSICO-CIMIQUES, HISTOIRE, ALLIAGES

Propriétés physico-chimiques

De symbole Zn et de numéro atomique 30, le zinc appartient au sous-groupe II b de la classification périodique des éléments. Il s'agit d'un métal de couleur blanc-bleuâtre, à l'aspect brillant et lustré. Il est « *léger, ductile, tenace, malléable, mais cassant à froid*⁹² » (25°C). Il redevient malléable à plus de 100 °C et est aisément façonnable. Son point de fusion se situe à 420°C. Il possède un coefficient de dilatation thermique plutôt élevé ($30.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) et peut être laminé, fondu, soudé et poli. On peut également le peindre, le plaquer ou le traiter de façon chimique pour qu'il ait l'aspect d'un métal plus coûteux⁹³. Il n'est pas magnétique et plus mou que le fer, mais aussi moins résistant que celui-ci, et susceptible de se déformer par fluage* sous son propre poids⁹⁴. Le zinc et les alliages de zinc possèdent une densité parmi les plus faibles des métaux, 7.13 g/cm³ pour le zinc et 5.00-7.17 g/cm³ pour les alliages de zinc, ce qui en fait un métal très léger⁹⁵.

Le principal état d'oxydation du zinc, dans un milieu humide (présence d'oxygène et d'eau sous forme de vapeur), est +2 (Zn²⁺), ce qui signifie qu'il a perdu deux électrons⁹⁶.

Le zinc est un métal amphotère, c'est pourquoi sa corrosion est accélérée en milieu très acide ou très alcalin. En présence de solutions légèrement alcalines (pH entre 8.5 et 10.5), le zinc peut se passiver en se recouvrant d'un film d'hydroxydes (absence de CO₂⁹⁷).

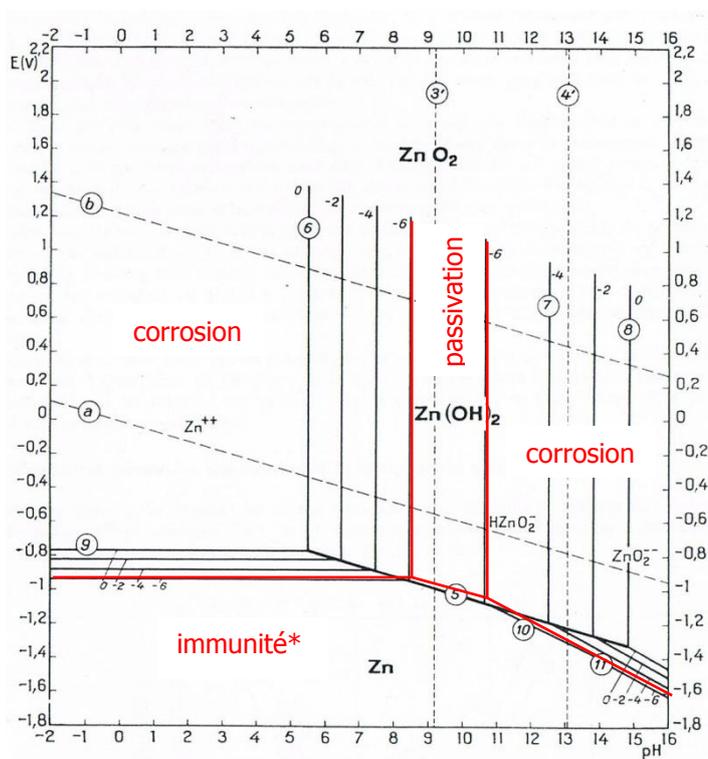


Figure 151 : Diagramme d'équilibre tension-pH du système zinc-eau, à 25°C ©De Zoubov et Pourbaix, 1963.

⁹² Arminjon et Bilimoff, 1998, p.25.

⁹³ Barclay, 2007, p.1.

⁹⁴ Selwyn, 2004, p.165.

⁹⁵ Stuart, 2007, p.63.

⁹⁶ Selwyn, 2004, p.167.

⁹⁷ De Zoubov et Pourbaix, 1963, p.409-410.

Le potentiel d'oxydation* du zinc est élevé (-0.762 V), il fait partie des métaux les moins nobles (qui a tendance à se corroder plus facilement⁹⁸). Ainsi, en contact avec un autre métal (en particulier le cuivre), « *le zinc se corrode plus vite que s'il est isolé*⁹⁹ », comme dans le cas d'une pile*.

Histoire et utilisation

Le zinc est un métal connu depuis l'Antiquité, où il a souvent été allié avec le cuivre et l'étain¹⁰⁰. On le trouve notamment dans des pièces chinoises (en bronze) et romaines (en laiton). Présenté comme originaire d'Inde par Paracelse dans son traité *De re metallurgica* au début du XVI^e siècle¹⁰¹, il aurait déjà été produit et travaillé en tant que zinc métallique dès le 1^{er} siècle de notre ère par les



Figure 152 : Sculpture en zinc : Doughboy, Verona, Pennsylvanie ©Grissom et Harvey, 2003.

Perses, les Hindous et les Chinois¹⁰². Toutefois, son exploitation et son utilisation industrielle en Occident ne date que du XVIII^e siècle après J.-C. (importation au XVIII^e siècle), car il nécessite une métallurgie d'élaboration complexe¹⁰³. Elle débute dès 1740 en Angleterre, puis en Pologne, en Belgique et en Allemagne (à Goslar et Aachen notamment) dès le début du XIX^e siècle¹⁰⁴.

Le zinc a d'abord été employé dès 1815 pour le revêtement de toiture à la place du cuivre, car le zinc était meilleur marché que les métaux habituellement utilisés pour la construction. Il a ensuite été appliqué au moulage de sculptures (d'art, historiques ou de commémoration, dont des monuments aux morts ainsi que des pierres tombales) dès le milieu du XIX^e siècle, à la place du plomb et du bronze. On le trouve aussi dans des détails architecturaux d'édifices (moultures, têtes d'animaux, gargouilles), d'éléments ornementaux d'extérieur ou de façades de la fin du XIX^e siècle et du début du XX^e siècle¹⁰⁵.

⁹⁸ Meyer-Roudet *et al.*, 1999, p.42.

⁹⁹ Selwyn, 2004, p.172.

¹⁰⁰ Barralis et Maeder, 2001, p.13.

¹⁰¹ Arminjon et Bilimoff, 1998, p.25.

¹⁰² Kobler, 1999, p.17.

¹⁰³ David, 2001, p.17.

¹⁰⁴ Kobler, 1999, p.17.

¹⁰⁵ Arminjon et Bilimoff, 1998, p.25.

Il existe également des monnaies en alliage de zinc ou en acier plaqué avec du zinc, confectionnées durant la Première et la Seconde Guerres mondiales, en Allemagne et dans les pays occupés (Belgique, Pays-Bas). Les composés du zinc ont également été utilisés en tant que pigments blancs pour la peinture, comme l'oxyde ou le sulfure de zinc par exemple¹⁰⁶.

A partir des années 1920, il n'est plus coulé pour les sculptures, car c'est à ce moment-là que l'on découvre les problèmes de stabilité à long terme du zinc. Matériau cassant par nature, il se corrode plus facilement lorsqu'il est exposé dans des conditions défavorables comme à l'extérieur, où il se détériore par les dilatations thermiques répétées (cycles chaud-froid), les pluies acides, les produits chimiques contenus dans les fientes d'oiseaux ainsi que d'autres sources de contaminants, mais aussi la présence d'autres métaux sous la forme de placage, attaches, pièces de fixation ou éléments de consolidation¹⁰⁷.

Le zinc est aujourd'hui souvent utilisé dans la construction, en petites et grandes feuilles pour le revêtement, notamment des façades extérieures (bardage) ou encore les gouttières. Près de la moitié de la production de zinc actuelle est destinée au placage, afin de protéger un autre métal de la corrosion, en particulier les aciers (zinguage). Il est en quelque sorte un métal « sacrificiel ». Le dépôt peut être effectué par un procédé de galvanisation soit par trempage à chaud dans du zinc liquide, soit par électrolyse. Il existe également d'autres procédés, comme la sherardisation (diffusion superficielle du zinc dans l'acier), ou encore la projection à chaud de zinc au pistolet. L'acier galvanisé se caractérise par une haute résistance à la corrosion atmosphérique (il se forme un revêtement d'oxyde de zinc imperméable à sa surface¹⁰⁸).

Une grande partie de la production du zinc est destinée aux alliages (laiton, ZAMAK et parfois bronze). Le zinc allié (ZAMAK) est notamment utilisé dans l'industrie automobile (carburateurs, pompes à pétrole), dans les installations de plomberie, pour les pièces de quincaillerie bon marché, ainsi que pour créer des petits récipients, bijoux ou figurines fantaisistes.

Le zinc est également produit pour des usages chimiques en tant que composé, comme l'oxyde, intervenant dans le processus de fabrication du caoutchouc, des produits aux propriétés anti-UV (tels que la crème solaire) ainsi que du papier à photocopie (pour ses propriétés photoconductrices), mais aussi le chlorure, le sulfure et le sulfate de zinc¹⁰⁹. De plus, il possède des propriétés curatives étonnantes en médecine et peut être trouvé dans de nombreuses crèmes thérapeutiques¹¹⁰.

¹⁰⁶ Selwyn, 2004, p.165.

¹⁰⁷ Barclay, 2007, p.1.

¹⁰⁸ Kula, *et al.*, 2009, p.233.

¹⁰⁹ Dreulle, *et al.* « ZINC » [en ligne].

¹¹⁰ Kula, *et al.*, 2009, p.232-233.

Minerais du zinc

Le zinc ne se trouve pas à l'état natif pur. On le trouve principalement dans des minerais sulfurés, tels que la blende ZnS , aussi appelée würtzite ou sphalérite ; ou oxydés, tels que la calamine ZnO , ou zincite, la smithsonite, un carbonate de zinc $ZnCO_3$, l'hydrozincite, ou encore l'hémimorphite¹¹¹.

Celui-ci est toujours associé à la galène (sulfure de plomb). La gangue brute (composée de silice et de calcaire, associés à d'autres métaux comme l'argent, le cuivre, le cadmium, le germanium et le baryum), ne contient qu'une très faible teneur en zinc (de 4 à 8%). Sa réduction nécessite un procédé plus complexe que de nombreux autres métaux, car son point d'ébullition bas ($907^{\circ}C$) engendre son évaporation lors de la fusion des minerais et sa réoxydation¹¹².



Figure 153 : Sphalérite ©Daniel Schwen, 2006.



Figure 154 : Smithsonite
©Didier Descouens, 2009.



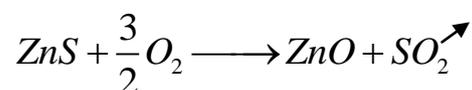
Figure 155 : Hydrozincite
©wikimedia.org, 2009.



Figure 156 : Hémimorphite
©géowiki.fr, 2008.

Métallurgie d'élaboration

« La métallurgie du zinc consiste à transformer le minerai, quel qu'il soit, en oxyde de zinc ZnO qui est ensuite réduit par le carbone¹¹³. » Prenons le cas de la blende (contenant 28-32% de soufre). Pour obtenir l'oxyde de zinc, on effectue un grillage dans un four à $900-950^{\circ}C$, selon la formule :



L'anhydride sulfureux SO_2 est utilisé pour la production d'acide sulfurique. La présence de sulfates (plomb, calcium, magnésium) peut empêcher une bonne désulfuration. Une plus haute température ($1200^{\circ}C$) peut permettre de les décomposer pour réduire la teneur en soufre.

¹¹¹ Rapp, 2009, p.178-179.

¹¹² Selwyn, 2004, p.165.

¹¹³ Barralis et Maeder, 2001, p.13.

Puis, deux méthodes d'extraction du zinc à partir de l'oxyde sont possibles : la voie sèche (thermique), la plus ancienne et fournissant 60% de la production de zinc, et la voie humide (électrolyse).

La voie thermique consiste à réduire l'oxyde par le carbone, à plus de 1000°C, selon la formule :



Les gaz doivent être refroidis rapidement afin d'éviter que le zinc ne se réoxyde. Le zinc sous forme de vapeur est ensuite absorbé par une pluie de plomb dans les condenseurs, puis le mélange liquide est séparé par décantation. Le métal obtenu peut posséder jusqu'à 1.3 % d'impuretés (plomb, cadmium, fer). C'est pourquoi il doit encore être affiné, soit par liquation, soit par distillation.

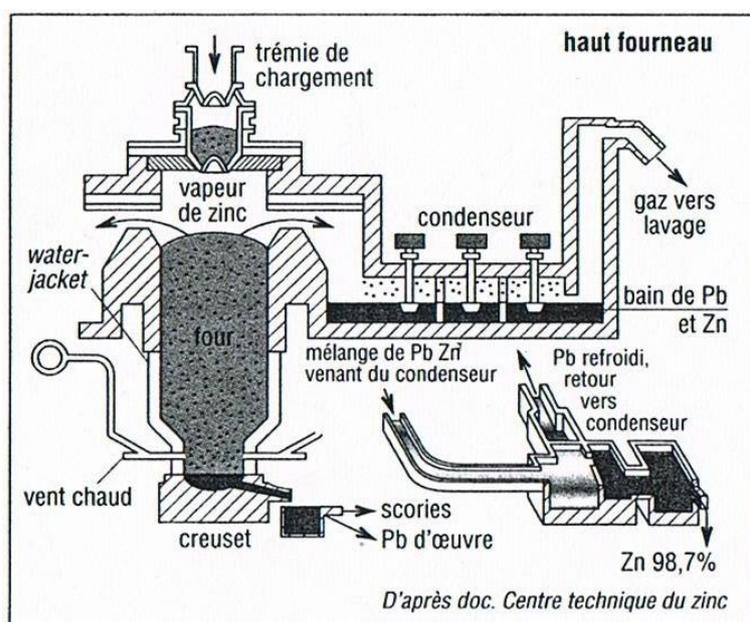
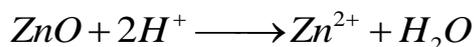
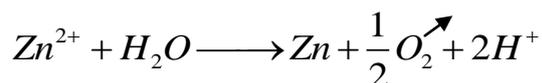


Figure 157 : Procédé « imperial smelting » ©Barralis et Maeder, 2001.

L'électrolyse quant à elle est une méthode qui consiste à broyer l'oxyde de zinc et à l'attaquer par l'acide sulfurique SO_4^{2-} dilué (fournissant 2H^+), selon la formule :



La solution (sulfate de zinc) doit ensuite être purifiée par électrolyse (anodes en plomb et cathodes en aluminium). Le zinc se dépose alors sur la cathode et l'oxygène à l'anode, selon la formule :



Le métal obtenu par détachement de la cathode a alors une pureté supérieure à 99.95%.

Il existe différentes qualités de zinc : le zinc primaire, défini selon la norme NF EN 1179 et le zinc de deuxième fusion, de norme NF EN 55-111¹¹⁴.

¹¹⁴ Barralis et Maeder, 2001, p.13.

La teneur en impuretés dépend également du procédé utilisé. Avec la voie thermique, la quantité d'impuretés peut varier de 16 à plus de 100 kg par tonne de zinc produit, certaines impuretés étant plus difficiles à extraire que d'autres (la principale étant le plomb, mais aussi le fer, le nickel, le cobalt, le cuivre et le cadmium). Il n'est donc pas impossible de retrouver des traces de plomb ou de fer dans les zincs anciens, les moyens techniques de raffinage n'étant peut-être pas aussi performants que ceux utilisés actuellement¹¹⁵.



Figure 158 : Zinc brut
©wikipédia, 2010.

Alliages de zinc

L'intervalle UNS pour les alliages se situe entre Z00001 et Z99999¹¹⁶. Le zinc entre dans la composition de nombreux alliages, comme les laitons (alliages de cuivre et de zinc jusqu'à 45% massique), le bidri (zinc allié avec 2-10% massique de cuivre), les maillechorts (alliages de cuivre, nickel et zinc) et certains alliages d'aluminium (Zical¹¹⁷, ZAMAK). La composition de ceux-ci permet d'obtenir certaines propriétés, adaptées à différentes applications (moulage sous pression, alliages de fonderie, coulée au renversé, zinc laminé). Les alliages de cuivre et de titane entre autres permettent d'augmenter la résistance au fluage du zinc¹¹⁸. Les alliages de zinc et de cuivre (99% de zinc, 0.8% de cuivre, 0.15% de titane), conviennent habituellement pour le zinc laminé (Alloy 700¹¹⁹).

ZAMAK est une ancienne marque déposée désignant une famille d'alliages de zinc composés d'aluminium (environ 4%) et de petites quantités de magnésium (0,04%) et de cuivre (0-1%). Le nom est un acronyme issu de l'allemand : Z pour Zink, A pour Aluminium, MA pour Magnesium et K pour Kupfer (cuivre). On trouve également les Kayem, composés eux aussi d'aluminium, de cuivre et de magnésium en proportions plus restreintes. Les avantages de ces alliages sont : un point de fusion réduit (380-400°C), une coulabilité et une fluidité améliorée grâce à la présence de l'aluminium, permettant de couler l'alliage dans un moule sous pression comprenant des détails d'une grande précision, une agressivité faible vis-à-vis de l'acier et un coût de production réduit. Ces alliages sont en fait plus proches des matériaux plastiques que des métaux. Ils possèdent une excellente résistance à la corrosion, mais aussi contre le pétrole, les huiles de moteurs, les alcools et même l'eau de mer. Leurs propriétés mécaniques permettent une multitude d'applications, notamment les traitements de surface¹²⁰.

¹¹⁵ Dreulle, *et al.* « ZINC » [en ligne].

¹¹⁶ Selwyn, 2004, p.165.

¹¹⁷ Dreulle, *et al.* « ZINC » [en ligne].

¹¹⁸ Selwyn, 2004, p.166-167.

¹¹⁹ Idem, p.167.

¹²⁰ Kula, *et al.*, 2009, p.232.

ANNEXE 7. LISTE DES FOURNISSEURS

Matériaux	Fournisseurs
SpeciFix 20 Kit : résine et durcisseur Polisseuse LaboPol-5 Papiers abrasifs Support pour papier abrasif	Struers® GmbH - Zweigniederlassung Schweiz Weissenbrunnenstrasse 41 Postfach 428 CH - 8903 Birmensdorf +41 (44) 777 63 07 www.struers.com switzerland@struers.de
Solvants (acétone, éthanol, etc.)	Reactolab® Route Cantonale 10 CH - 1077 Servion +41 21 903 32 32 www.reactolab.ch info@reactolab.ch
Mousse de polyéthylène	Bosshart&Neupack® Embalagen AG Gewerbestrasse 1 CH - 6038 Honau +41 (41) 455 41 10 www.bosshart-neupack.ch info@bne.ch
Sachets Minigrip® en polyéthylène	Flexico® Schweiz GmbH Steinhackerstrasse 2A CH – 8302 Kloten +41 (0) 44 803 32 32 www.flexico.ch info@flexico.ch
Boîtes transparentes en polyéthylène	Semadeni® AG Tägetlistrasse 35-39 Industriezone Obere-Zollgasse Postfach CH - 3072 Ostermundigen 1 +41 (0) 31 390 18 18 www.semadeni.com info@semadeni.com

N°

ZINC ALLOY – FRANCE – SELESTAT (F) – MODERN TIMES

Artefact



Fig. 1: German military ID tag from First World War, zinc alloy, recto and verso ©HECR-Arc, 2013.

<i>Description of artefact</i>	Oval shaped plate with two circular holes at the central upper edge. This is a 1915 model, the oldest standardized model (Directive 594 of the Ministry of War referenced 1085/7.15.B3), measuring initially 70 x 50 mm. Informations concerning the soldier are listed in the center of the plate. Dimensions: L = 65 mm; W = 50 mm ; T = 1 mm; WT = 6.3 g.
<i>Type of artefact</i>	Military equipment artefact
<i>Origin and date of recovering</i>	German army, 94 th Infantry Regiment, Carspach 1918. Recovered in 2011.
<i>Dating of artefact</i>	1915
<i>Chronology</i>	First World War
<i>Terminus post quam</i>	1915
<i>Terminus ante quam</i>	1918
<i>Burial conditions /environment</i>	Soil, loess sediments, collapsed shelter (<i>Killianstollen</i>) in March 1918 after a French bombing, buried between 3.5 and 6 meters depth
<i>Recorded conservation data</i>	Conserved
<i>Artefact location</i>	Pôle d'Archéologie Interdépartemental Rhénan, Sélestat (F)
<i>Inv. Number</i>	5668-MXX-1008-1
<i>Owner / ©</i>	Pôle d'Archéologie Interdépartemental Rhénan, Sélestat (F)

Zones submitted to visual observation and sampling areas



Fig. 2 : Location of sampling areas.

Macroscopic observation

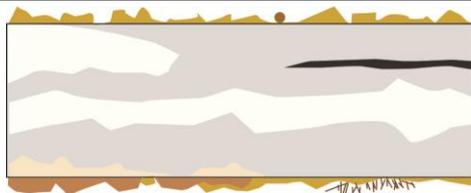


Fig. 3: Schematic interpretation of the cross-section of the object. We can see elements from soil at the surface, and corrosion products of different colours occurring as layers.

Sample

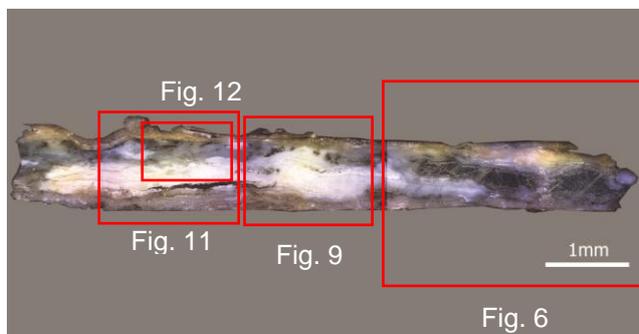


Fig. 4: Micrograph of the cross-section (sample a) showing the locations of next figures. Unetched, dark field, 50x.

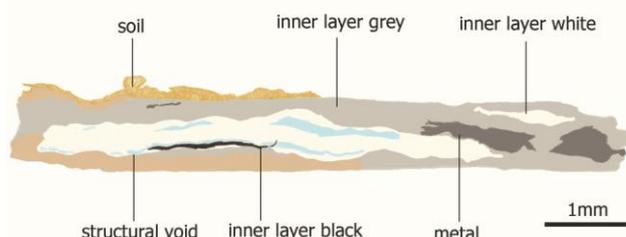


Fig. 5: Schematic interpretation of the cross-section.

Description of sample

This sample was cut out of the fragment B in Fig. 1. The cross-section shows the entire thickness of the plate (L = 8 mm, W = 1 mm). The corrosion crust is total but a metallic core remains (Figs. 4 and 5).

Alloy

ZnPb Alloy

Technology

Cold worked (laminated).

Date and aim of sampling

2013, metallography and chemical analyses

Lab number of sample

-

Sample location

He-Arc CR (Haute Ecole Arc de Conservation-Restauration)

Responsible institution

Pôle d'Archéologie Interdépartemental Rhénan, Sélestat (F)

Analyses and Results

Analyses performed:

XRF, SEM/EDX, FTIR and Raman spectroscopy were performed on sample a. Metallography (etched with HCl 10 M reagent) were performed on sample b.

Metal – microscopic observation

The remaining metal is an almost pure zinc alloy (Table 1) containing lead. Lead appears in the metal in the form of small flattened white inclusions (Figs. 6 and 7), confirming the manufacturing technique, namely lamination. This distribution of lead inside the alloy can be explained by the fact that the two metals are miscible at only 0.3% at low temperature, meaning that they don't cool at the same time.

The etched metal shows a very fine structure, due to the very low percentage of lead in the alloy. We can see the biggest lead inclusions under OM (Fig. 8). The smallest ones are only noticeable under SEM-EDX (Fig. 7). Their distribution is non-uniform, showing that a chemical heterogeneity exists inside the alloy.

mass%	Elements	Pb	Zn	Total
	Metal	1.8	98.2	100

Table 1: Chemical composition of the metal. Method of analysis: SEM-EDX, Lab of Electronic Microscopy and microanalysis, IMA (Néode), HEI Arc.

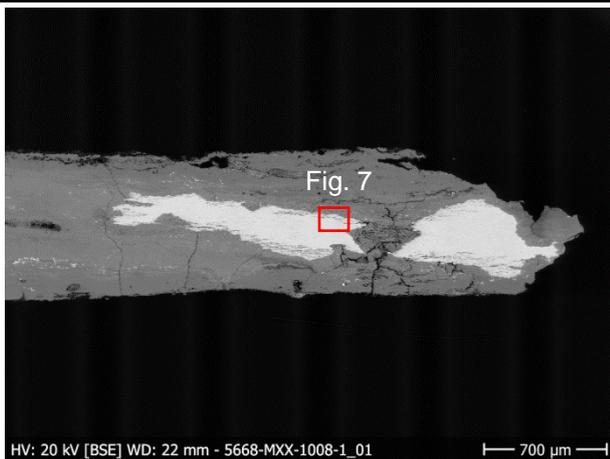


Fig. 6: SEM image of the metal sample a, from Fig. 4, BSD-mode.

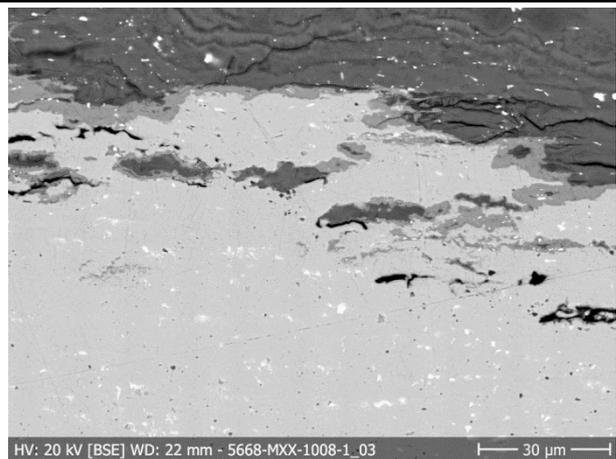


Fig. 7: SEM image of the metal sample a, from Fig. 6 (detail), BSD-mode.

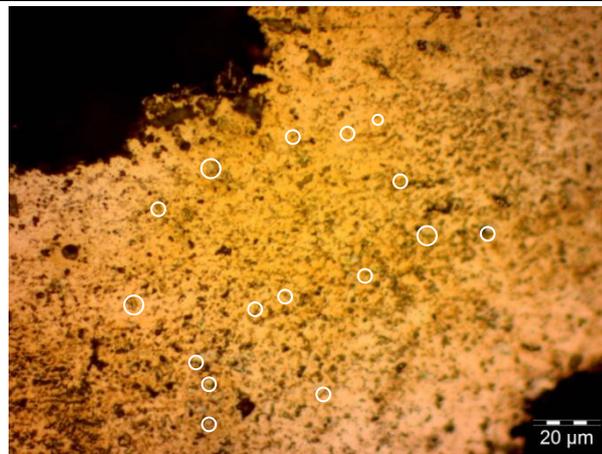


Fig. 8: Micrograph of the metal sample b, etched, bright field, 500x.

Corrosion layers – microscopic observation

The corrosion spreads on the entire thickness of the plate, but different forms of corrosion within the same plate may occur (non-uniform corrosion). Sometimes the metal core still remains, sometimes not.

We can see a multilayered structure of corrosion: several corrosion products overlap. However they are not all continuous layers, since some of them are isolated. Most of the corrosion products layers show structural voids (up to 100 µm thick) and some cracks inside.

Inner grey layer (up to 1 mm thick) is translucent and compact layer and constitutes most part of the corrosion products. It has been identified by FTIR as a zinc carbonate (smithsonite), mixed with other unidentified corrosion products. Raman spectra seems to confirm it (Fig. 14). Corroded metal appears inside this layer as lead inclusions within a black corrosion product (Figs. 9 and 10). Sulphur has also been detected by SEM-EDX inside this layer, near the surface, where the colour turns into grey-orange, that could be interpreted as zinc sulfide or sulfates, but other analyses are required to confirm it.

Inner white layer (up to 0.6 mm thick) is an opaque and pulverulent heap, occurring in different places inside Inner grey layer and sometimes near the surface, as pitting corrosion. The interface between inner layers grey and white is diffuse. Localized aggregates showing a crystalline microstructure of thickness of 50 µm are located against the walls of a structural void, inside the white corrosion product (Fig. 10). Their exact composition is unknown. Inner white layer shows a bluish fluorescence under UV light and has been identified by FTIR as a mixture of zinc oxides and carbonates, that could be zinc hydroxycarbonates (hydrozincite). Raman spectroscopy shows also a mixture of carbonates and other corrosion products (Fig. 15).

Inner black layer (up to 0.1 mm) is an opaque and compact layer of zinc carbonate as well, identified by FTIR and Raman spectroscopy (Fig. 16) appearing as a vein between layers grey and white (Fig. 11).

The object is also covered by non-metallic materials on the surface, containing archaeological information about the historical and burying context : we find elements of soil (fine sand (10%), silt (75%), clay (15%), vegetal remains) and elements from the corpse (hairs, tissue fibers). An outer corrosion product has not been identified, but may occur, because zinc combined with sulphur was detected at the surface (Fig. 13).

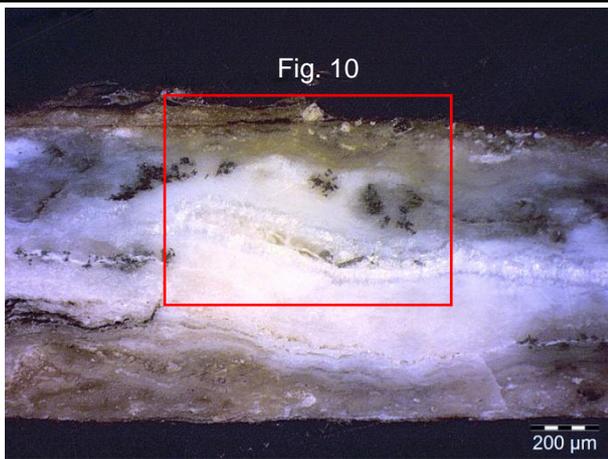


Fig. 10



Fig. 9: Micrograph of the metal sample a, from Fig. 2 unetched, dark field, 50x.

Fig. 10: Micrograph of the metal sample a, from Fig. 2 (detail) unetched, dark field, 100x.

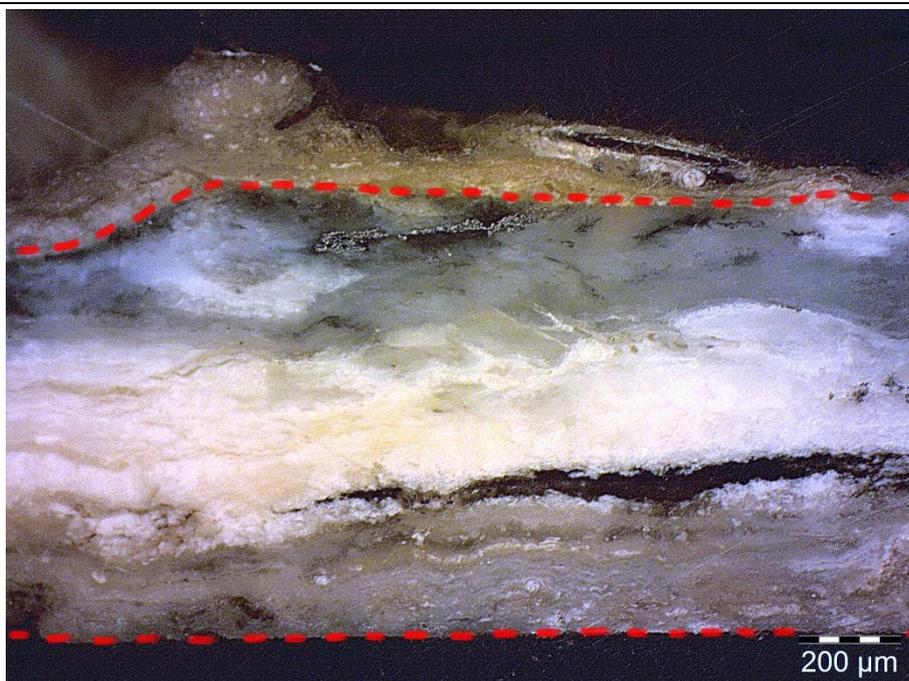


Fig. 11: Micrograph of the metal sample a, from Fig. 2 unetched, dark field, 50x. View of the inner layers and the limit of the original surface (red line). We can see that the interfaces between the different layers are not well defined: some of the white corrosion product is found inside the inner grey layer.

Mass%	Elements	O	Zn	Pb	S
Inner grey layer		++	+++	+	
Black inclusions			+	+++	
Inner white layer		++	+++	+	
Inner black layer		++	+++	+	
Inner grey-orange layer		+	++		++
Remnant metal phase			+++	+	

Table 3: Chemical composition of the corrosion products. Method of analysis: SEM-EDX, Lab of Electronic Microscopy and microanalysis, IMA (Néode), HEI Arc.

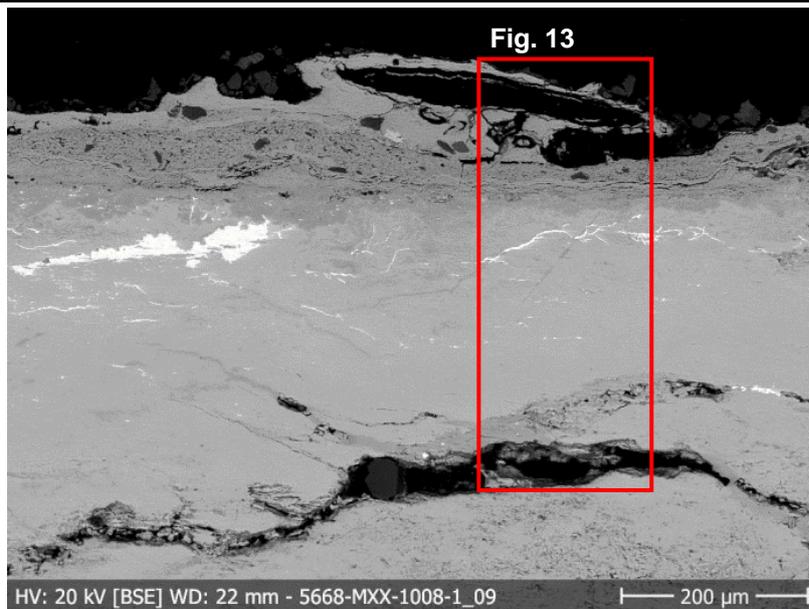


Fig. 12: SEM image of the metal sample a, from Fig. 4 (detail), BSD-mode. The mapped area (Fig. 10) is marked by a rectangle.

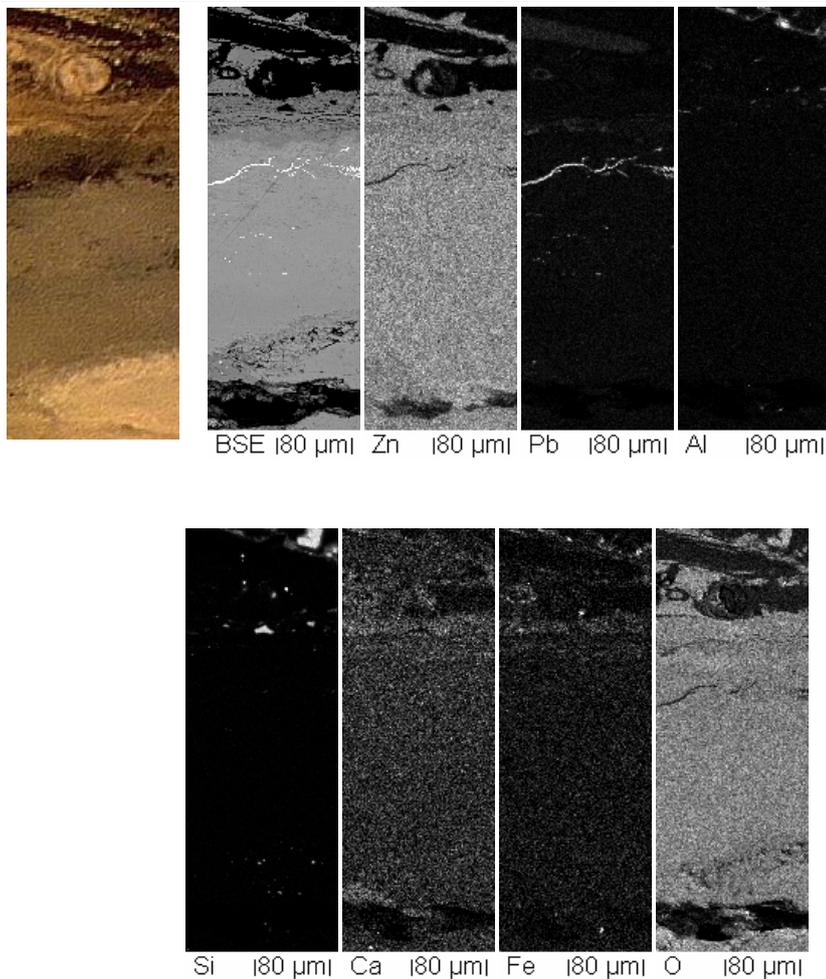


Fig. 13: SEM image (metal sample a), SE-mode, and elemental chemical distribution of the selected area of Fig. 12. Method of examination: SEM/EDX, Lab of Electronic Microscopy and microanalysis, IMA (Néode), HEI Arc.

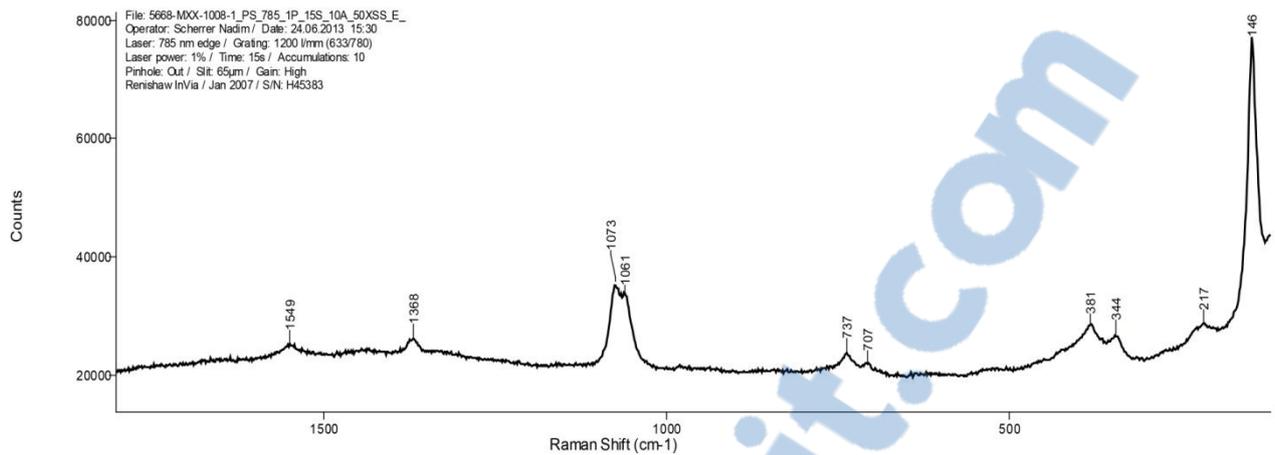


Fig. 14: Raman spectrum of inner grey layer. Settings: laser wavelength 532nm, acquisition time 10s, one accumulation, filter D2 (0.75-0.8mW), hole 500, slit 80, grating 600. Method of analysis: Raman spectroscopy, Art Technological Laboratory, Departement Conservation HKB.

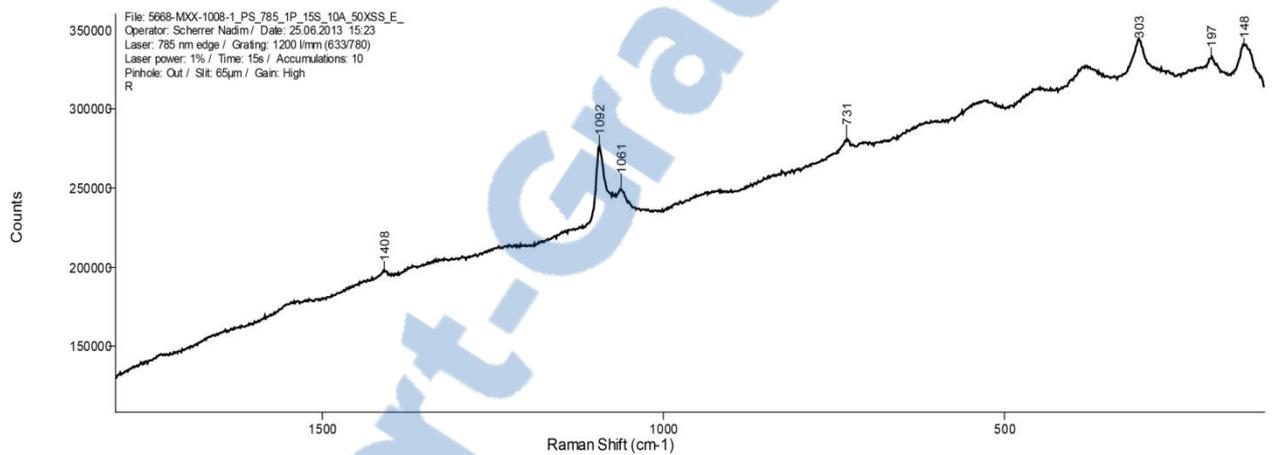


Fig. 15: Raman spectrum of inner white layer. Settings: laser wavelength 532nm, acquisition time 10s, one accumulation, filter D2 (0.75-0.8mW), hole 500, slit 80, grating 600. Method of analysis: Raman spectroscopy, Art Technological Laboratory, Departement Conservation HKB.

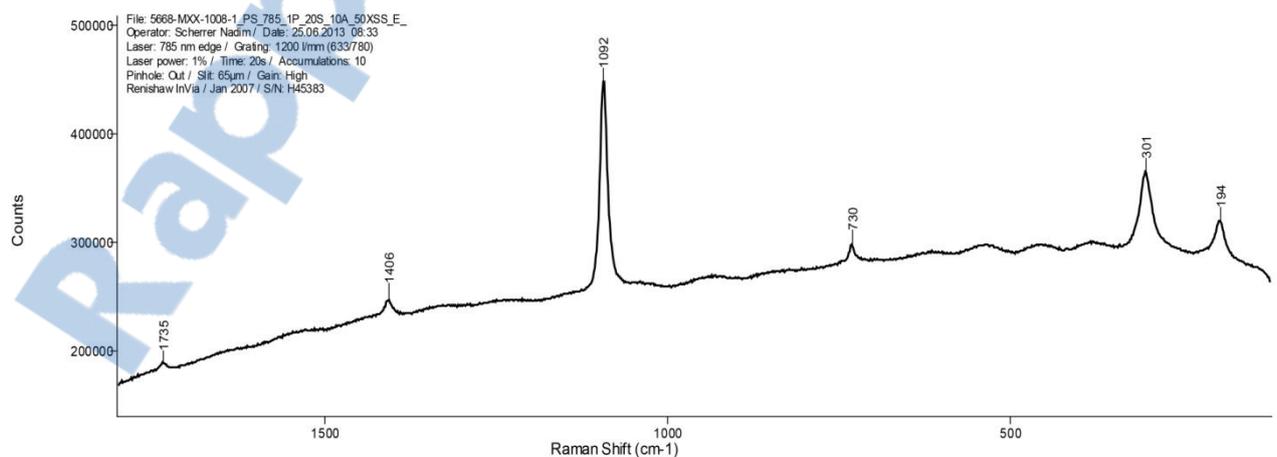


Fig. 16: Raman spectrum of inner black layer. Settings: laser wavelength 532nm, acquisition time 10s, one accumulation, filter D2 (0.75-0.8mW), hole 500, slit 80, grating 600. Method of analysis: Raman spectroscopy, Art Technological Laboratory, Departement Conservation HKB.

Synthesis of the corrosion layers description

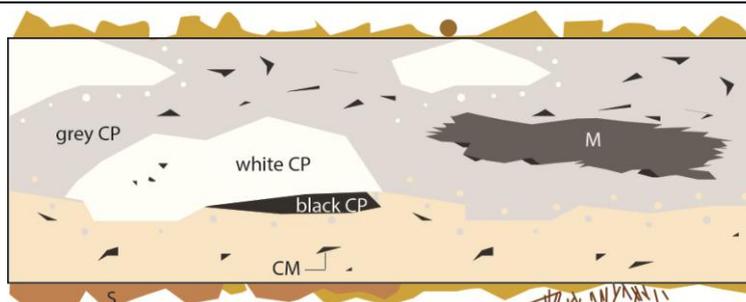


Fig. 14: Stratigraphic representation from the visual observation and analyses.

Strate	Composition
S - soil	Elements from soil, organic elements
M - metal	ZnPb alloy
CM - corroded metal	Pb rich inclusions, zinc carbonate
Grey CP - corrosion product	Zinc carbonate + mixture of CP
White CP - corrosion product	Zinc hydroxycarbonate + mixture of CP
Black CP - corrosion product	Zinc carbonate

Tab. 1: Table with the different strates.

Conclusion

The object is made of a laminated sheet of zinc-lead alloy. The corrosion has entirely penetrated the object although we can see some spots of remaining original metal inside the corrosion products. We can see that the corrosion is selective because the initial location of lead in the alloy is conserved. This can be explained by the fact that zinc has a higher potential of corrosion (-0.762V) than lead (-0.126V) and thus will corrode preferentially in an aqueous environment.

The main corrosion products are zinc carbonates (smithsonite) and hydroxycarbonates (hydrozincite), but mixtures of different corrosion products can occur (especially in archaeological context). These are known to be protective and passivating (which greatly slows corrosion) for the zinc alloy, that's why remnant metal was found.

The differences of texture and composition between the layers of corrosion products may cause some mechanical weaknesses, particularly the areas including inner white layer, because of its pulverulence.

References

References on object and sample

References object

- Scholl, M.-J. (2013) *Caractérisation des plaques d'identification militaires en zinc provenant du site de Carspach (Alsace, Haut-Rhin, F)*. Travail de Bachelor Filière Conservation-restauration, Haute Ecole Arc de Conservation-restauration, Neuchâtel.

References sample

- Scholl, M.-J. (2013) *Caractérisation des plaques d'identification militaires en zinc provenant du site de Carspach (Alsace, Haut-Rhin, F)*. Travail de Bachelor Filière Conservation-restauration, Haute Ecole Arc de Conservation-restauration, Neuchâtel.

References on analytic methods and interpretation

- Moser, Z., et al. « The Pb-Zn (Lead-Zinc) System ». In *Journal of Phase Equilibria*, vol.15, n°6, p.643-644.
- Goodwin, F. E. « 3.13 Corrosion of Zinc and its Alloys ». In Cottis, R. A. *Shreir's corrosion. vol.3 Corrosion and degradation of engineering materials*. Elsevier Science, Oxford, 2010, p.2078-2093.
- De Zoubov, Nina et Pourbaix, Marcel. « ZINC ». In Pourbaix, Marcel. *Atlas d'équilibres électrochimiques*. Gauthier-Villars, Paris, 1963, p.406-413.