

Proposition de stage de Master II

To Byne or not to Byne ? Caractérisation des phases d'altération présentes sur des spécimens paléontologiques altérés par la « maladie de Byne »

Contexte général. La « maladie de Byne » correspond à un phénomène de croissance cristalline de sels de calcium à la surface de coquillages ou de fossiles sur matrice calcaire. Elle doit son nom à Loftus Byne (1872-1947). Il faut attendre 1985 et les travaux de Norman H. Tennent et Thomas Baird pour que ces efflorescences soient caractérisées par spectrométrie infrarouge, diffraction des rayons X et analyse thermogravimétrique. Leurs travaux ont porté sur différents spécimens de coquillages « modernes », conservés dans des meubles en chêne. Ils font, jusqu'à aujourd'hui, référence (Cavallari et al 2014), et montrent que les efflorescences sont constituées d'un mélange de phases d'acétates de calcium plus ou moins hydratées - $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 1/2(\text{H}_2\text{O})$ et $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - et d'une phase mixte d'acétate et de formate de calcium - $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{HCOO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ - (Tennent et Baird, 1985). **Sur ces échantillons, aucune trace d'acétate de calcium déshydraté - $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ - ou de formate de calcium pur - $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$ - n'a été trouvée.**



Figure. Quelques exemples de spécimens altérés : coquillages (partie haute), foraminifère moyennement altéré (partie centrale gauche), foraminifère très altéré (partie centrale droite). La partie inférieure représente un exemple de conditionnement en tube (le bouchon en liège a été démonté et remplacé par du coton hydrophile)

Le cas du musée national d'Histoire naturelle. Les collections du MNHN comportent également de nombreux spécimens endommagés par des efflorescences blanches (cf. Figure, partie haute et centrale). Ce phénomène touche différents types de collections fossiles ou malacologiques, et peut avoir **différentes origines**. On peut tout d'abord suspecter la **nature du mobilier utilisé**, car il est probable que les collections anciennes aient été, à un moment ou à un autre de leur histoire, conservées dans des meubles en chêne. Cette hypothèse paraît toutefois moins séduisante au regard du **mode de conditionnement** de certains spécimens de petite taille, collés sur des **supports de papier ou de carton colorés, et placés dans des tubes en verre hermétiquement clos par des bouchons en liège**, comme c'est le cas pour la collection d'Orbigny (cf. Figure, partie basse). Ces différents matériaux (colles, papiers, cartons, bouchons) sont autant de sources potentielles de composés organiques volatils

(COVs), tels que l'acide formique ou l'acide acétique. Enfin, une dernière piste plausible de la présence d'acide acétique ou formique dans l'environnement des spécimens concerne les microfossiles qui sont pris dans une matrice calcaire et que l'on « dégage » au **moyen de solutions acides**, comme est souvent le cas pour les ostracodes du Paléozoïque-Mésozoïque. A ce titre, une méthode, utilisée actuellement, consiste à baigner les blocs dans de l'acide acétique PUR pour « attaquer » la matrice, puis à rincer les spécimens dégagés et à les faire sécher rapidement en étuve. Le mécanisme de dégagement, de toute évidence, joue sur une sensibilité, à la solution acide, moindre pour les spécimens fossiles, que pour la matrice. Il n'est cependant pas toujours bien compris dans les détails. Est-il attribuable à des compositions chimiques différentes ? A des structures poreuses différentes ? A la présence d'un film mince à la surface des spécimens ? **L'ensemble de ces considérations montre que, le stockage dans des meubles en chêne, si dommageable soit-il, n'est probablement pas la seule cause d'altération des spécimens.**

Etude préliminaire. Quelques mesures préliminaires ont été réalisées sur quatre foraminifères endommagés pour identifier par spectrométrie Raman les efflorescences cristallines. Sur l'un des spécimens, conservé à l'air libre, les signatures Raman correspondent de manière non ambiguë à de l'acétate de calcium hémihydraté - $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 1/2(\text{H}_2\text{O})$ - (Musumeci et al, 2007), une phase également identifiée par Tennent et Baird sur les coquillages altérés. En revanche, sur les trois autres spécimens, qui eux ont été conditionnés dans des tubes en verre (cf. Figure, partie basse), les signatures Raman attestent de la présence de formate de calcium. Aucun des pics d'émission caractéristiques des acétates de calcium n'est détecté, ce qui nous amène à conclure que **les efflorescences correspondent exclusivement à du formate de calcium, une phase qui n'a pas été identifiée sur les coquillages analysés par Tennent et Baird.** Inversement la phase mixte d'acétate et de formate de calcium qu'ils ont détectées sur les coquillages endommagés n'est pas présente sur les spécimens MNHN analysés. L'étude préliminaire illustre la **nécessité de mieux caractériser les phases cristallines présentes sur les spécimens endommagés** : outre des formates et acétates de calcium à des degrés d'hydratation divers, il n'est pas exclu d'y rencontrer des phases mixtes incluant les différents cations présents dans les roches carbonatées (magnésium, sodium, etc.), voire des phases encore plus complexes, telles que la Thecotrichite - $\text{Ca}_3(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Cl}(\text{NO}_3)_2 \cdot 7(\text{H}_2\text{O})$ - dont la présence récurrente, sur des poteries conservées dans des meubles en chêne, a été rapportée (Gibson et al 2005). Nous proposons donc dans ce stage de Master II co-encadré entre le CRC et le CR2P, **d'explorer la diversité des phases cristallines présentes dans les collections endommagées.**

Démarche. Les efflorescences, qui sont souvent constituées de grains micrométriques, seront analysées dans un premier temps par **spectrométrie Raman**. Cette technique a déjà été mise à profit, au CRC, pour analyser différentes phases de sulfates présentes sur des fossiles pyriteux endommagés (Rouchon et al, 2012). Pour interpréter certaines signatures, des mesures de **diffraction des rayons X** seront entreprises pour caractériser un nombre restreint d'échantillons « référence ». Parallèlement à cela, seront effectués, sur l'ensemble des matériaux suspectés d'émettre des COVs (bouchon de liège, support carton, mobilier, etc.), des tests d'Oddy pour évaluer leur « potentiel corrosif ». Ce test (https://en.wikipedia.org/wiki/Oddy_test) consiste à étudier la corrosion de coupons métalliques placés, à une certaine température et à 100% d'humidité relative, dans un tube hermétique, en présence du matériau à étudier. L'analyse des phases de corrosion qui apparaissent sur les coupons métalliques (sulfates, acétate ou autres) donne une indication du type de COV émis, et, de manière semi quantitative, permet d'évaluer l'innocuité des matériaux de conditionnement utilisés.

Références

- Cavallari, D. C. et al, 2014. Collection Forum, 28 (1-2) 35-46
Gibson, L. T. et al, 2005. Studies in Conservation, 50, 284-294
Musumeci, A.W., Frost, R.L., Waclawik, E.R., 2007. Spectrochimica acta. Part A, 67, 649-661
Rouchon, V., Badet, H., Belhadj, O., et al. 2012. Journal of Raman Spectroscopy 43, 1265-1274
Tennent, N.H., and Baird, T., 1985. Studies in Conservation 30, 73-85

Laboratoires d'accueil :

Centre de Recherche sur la Conservation, MNHN, 36 rue Saint Hilaire, 75005 Paris
Contact : Pr. Véronique Rouchon (veronique.rouchon@mnhn.fr)

Centre de Recherche sur la Paléodiversité et les Paléoenvironnements, MNHN, 8 rue Buffon, 75005 Paris
Contact : Marie-Béatrice Forel (marie-beatrice.forel@mnhn.fr)
Pr Annachiara Bartolini (annachiara.bartolini@mnhn.fr)

Rémunération : 590 euros/mois