

L'analyse et les traitements de surface des cuivreux archéologiques

Application à la détection et à la compréhension des patines antiques

François Mathis et Marc Aucouturier

Résumé

L'analyse des objets métalliques du patrimoine culturel, bien que délicate et soumise à des contraintes très strictes de préservation des objets, est essentielle pour obtenir des informations sur la provenance, les techniques de fabrication et l'histoire de l'art. Cet article traite d'un aspect trop longtemps négligé de cette analyse, à savoir celle de la surface et des décors de ces objets et en particulier d'un décor tout à fait spécifique : les patines intentionnelles noires. Pour cela, un protocole analytique unique et spécifique, basé sur des techniques d'analyse non destructives (analyses par faisceau d'ions-PIXE-RBS, diffraction des rayons X, spectrométrie Raman...) a été développé et appliqué à un corpus exceptionnel d'objets provenant de collections des musées français. Cette étude a permis de mettre en évidence et de mieux comprendre l'utilisation par les artisans de l'Antiquité d'une technique de décoration basée sur un traitement chimique, et d'apporter ainsi des informations essentielles à l'histoire des techniques et des technologies, en permettant également d'étudier une couche de surface sur des alliages cuivreux à la physico-chimie étonnante.

Mots-clés

Patine, analyse non destructive, bronze noir, analyse par faisceau d'ions IBA, Antiquité.

Abstract

Analysis and surface treatments of the archaeological copper based alloys: application to the detection and comprehension of antic patinas

The analysis of cultural heritage metal artefacts is essential to obtain information on the provenance, the fabrication techniques and the art history, even if it is very critical and submitted to very severe constraints of preservation. This article shows an aspect of this analysis, neglected for a too long time: the analysis of the artefacts surface and of the decorations, in particular a very specific decoration: the black intentional patinas. A specific analytical protocol based on non destructive analysis (ion beam analysis-PIXE-RBS, X-ray diffraction, Raman spectrometry...) is developed and applied to an exceptional corpus of artefacts coming from the French museum collections. This study leads to reveal and assure a better comprehension of the use by antic craftsmen of a decoration technique based on a chemical treatment, providing essential information to the history of techniques and technologies. It led also to study a surface layer on copper based alloys with a very surprising chemistry.

Keywords

Patina, non invasive analysis, black bronze, ion beam analysis IBA, Antiquity.

L'analyse des objets archéologiques en métal s'est beaucoup développée au cours du XX^e siècle, permettant de mieux comprendre les techniques de fabrication, les systèmes de production et d'aider à la préservation de ces objets. Cependant, cette analyse s'est souvent concentrée sur le métal : analyse élémentaire pour connaître l'alliage, ou analyse microstructurale afin d'étudier les déformations et les techniques de mise en forme. La surface était souvent considérée comme inutilisable car trop modifiée par la corrosion omniprésente sur les artefacts archéologiques en métal, et très rarement comme un objet d'étude sauf lorsque celle-ci portait explicitement sur les phénomènes de corrosion. Le dédain des scientifiques pour cette partie essentielle de l'objet a laissé de côté lors des études une quantité d'informations non négligeable, en particulier toutes celles liées aux techniques de finition et de décoration. C'est à cause de cet état d'esprit qui a longtemps perduré que ce n'est qu'à partir des années 1990 qu'ont été étudiées de façon rigoureuse certaines couches noires à la surface d'objets antiques tout à fait exceptionnels, couches qui ont été identifiées de façon formelle comme étant des patines intentionnelles.

Une patine de métal est une couche de composés souvent oxydés à la surface d'un objet métallique. Cette patine peut se former naturellement – c'est ce qui donne aux

bronzes archéologiques cette couleur verte si appréciée, en particulier à la Renaissance –, ou bien elle peut être formée artificiellement par un artisan en utilisant un traitement chimique, de manière à donner à l'objet métallique une couleur ou un aspect de surface particulier. Cette technique de traitement de surface s'est particulièrement développée à la Renaissance pour donner aux bronzes nouvellement fabriqués un aspect proche de celui des bronzes antiques récemment découverts et si appréciés. L'idée que les artisans antiques aient pu utiliser une technique similaire n'avait jamais été envisagée avant la découverte des bronzes égyptiens patinés [1] et l'identification de cette patine noire par les scientifiques du British Museum [2-3]. Cette patine est maintenant connue sous le nom générique de « bronze noir » ou « cuivre noir » qui lui vient de la traduction du hiéroglyphe qui lui est associé (*hmty-km*). On l'a également identifiée sur des objets grecs retrouvés dans les tombes du cercle A⁽¹⁾ à Mycènes datant probablement du XVI^e s. av. J.-C. Enfin, des objets datant de l'Empire romain ont également été trouvés arborant ce type de décors cité par Pline l'ancien sous le nom de « bronze de Corinthe » (*Corinthium Aes*).

Pendant ces années 90, une trentaine d'objets ont été étudiés et ont été identifiés comme étant des bronzes noirs. Aucun d'eux ne provenait des collections des musées

français ; les techniques analytiques utilisées lors de ces études étaient assez variées et malheureusement parfois assez limitées.

En effet, deux critères sont maintenant reconnus pour l'identification de cette patine : l'alliage sur lequel elle est réalisée est un alliage de cuivre qui contient quelques % d'or et/ou d'argent, et la patine noire est formée d'oxyde de cuivre Cu_2O , la cuprite. Or, l'usage généralisé de la fluorescence X (XRF) [4-5] ne permet pas de faire la différence entre la composition de l'alliage sous-jacent et celle de la couche de patine. De plus, cette technique n'apportant aucune information concernant l'épaisseur de la couche de patine, il n'est pas possible d'évaluer le poids respectif de la patine et du substrat métallique sur le résultat de l'analyse et donc de comparer les analyses d'objets différents. Par exemple, deux objets fabriqués dans le même alliage, avec des patines de même composition mais d'épaisseurs très différentes (2 μm pour l'un et 20 μm pour l'autre), auront des résultats d'analyses par fluorescence X différents sans que l'on ait aucun critère pour attribuer cette différence à l'épaisseur des patines, ce qui fausse les interprétations. Par ailleurs, cette technique, de par les informations limitées qu'elle apporte, permet à la rigueur d'identifier un bronze noir mais ne permet pas d'en apprendre plus, ni sur la nature physico-chimique de cette couche qui reste en partie mystérieuse, ni sur les techniques qui permettent de la fabriquer. De plus, le recours trop rare à des techniques d'identification de phases cristallines comme la diffraction des rayons X prive les études du deuxième critère essentiel d'identification des bronzes noirs, à savoir la nature de l'oxyde formant la patine en surface : la cuprite.

Avec l'aide de plusieurs conservateurs des musées nationaux, nous avons donc développé un programme d'étude des objets des collections françaises susceptibles de porter ce type de décor [6], tout en travaillant sur un protocole d'analyse spécifique pouvant permettre de répondre aux questions toujours en suspens, à savoir : quelles recettes étaient utilisées pour fabriquer ce type de patines ? Pourquoi utiliser des alliages contenant des éléments précieux ? Par quel phénomène physique la couche de patine apparaît-elle noire (la couleur naturelle du composant majoritaire de la patine, la cuprite, sous sa forme polycristalline telle qu'on la trouve dans les couches d'oxydation, est le rouge) ? Quelles sont les causes du remarquable pouvoir d'adhésion et de résistance à la corrosion de ces patines ?

D'un point de vue textuel, outre les allusions à cette technique de décoration [7], une seule recette de fabrication antique nous est parvenue : il s'agit de la transcription syriaque⁽²⁾ du IX^e siècle de l'œuvre de Zosime, un alchimiste grec du III^e siècle ap. J.-C. [8-9]. Cette recette très elliptique mentionne à la fois un traitement à haute température et un traitement en phase aqueuse dans une solution acide contenant des sels de cuivre. Par ailleurs, un traitement de surface japonais, utilisé depuis le Moyen-Âge jusqu'à nos jours, est présenté dans la littérature comme analogue des bronzes noirs antiques. Ce traitement consiste à attaquer des alliages cuivre-or nommés « *shakudo* » dans une solution chimique acide contenant des sels de cuivre [10-11]. Il existe différentes recettes, appelées « *nikomi-shakushoku* », pour ces solutions.

L'identification des recettes employées par les artisans antiques passe nécessairement par la comparaison avec des échantillons réalisés en utilisant ces quelques recettes connues. Nous avons recherché en particulier la présence de phases ne se formant qu'à haute température qui est la plus

grande différence entre la recette antique et les recettes japonaises. La mesure de l'épaisseur des couches obtenues peut être également une indication soit de la température, soit du temps de traitement. Enfin, il est important de rechercher la présence d'éléments pouvant provenir du réactif chimique, comme par exemple le soufre qui résulterait de l'utilisation de sulfates de cuivre dans la solution.

Le protocole d'analyse des couches de surface

L'étude des objets de musées est soumise à des contraintes très strictes et très sévères. La première est liée à la préciosité de ces objets qui impose l'utilisation de techniques d'analyses non destructives. La deuxième est la complexité de ces objets fabriqués il y a plusieurs centaines, voire milliers d'années, par des techniques souvent inconnues, qui depuis ont été enfouis et souvent restaurés après leur découverte. Il importe donc que l'analyse puisse séparer les témoignages de ces différentes phases d'existence.

Dans le cas qui nous occupe, à savoir l'analyse des patines, nous utilisons des techniques d'analyse des surfaces qui doivent apporter des informations sur la composition élémentaire des couches externes, sur la distribution des éléments en profondeur (indispensable pour identifier si ces éléments proviennent d'une pollution, s'ils sont constitutifs de la patine ou de l'alliage sous-jacent), mais également des informations sur la nature structurale des composés présents en surface de l'objet. Le protocole est schématisé sur la figure 1.

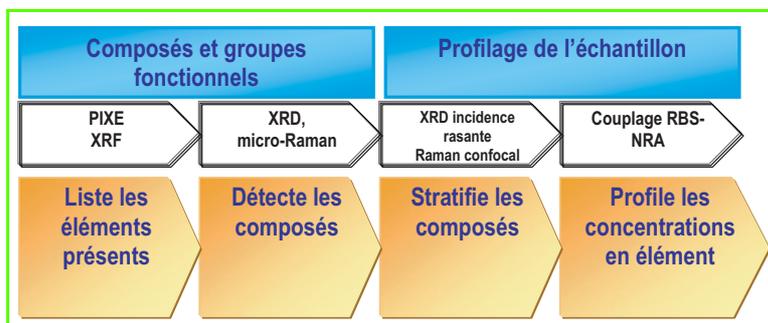


Figure 1- Démarche expérimentale utilisée pour l'analyse des couches de surface des objets du patrimoine.

Analyse élémentaire des couches de surface par faisceau d'ions

Le Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF) possède un accélérateur de particules entièrement dédié à l'étude des objets de musées et qui a la particularité d'être équipé d'un microfaisceau extrait permettant l'analyse non destructive des objets à l'air libre [12-13]. Cet équipement met en œuvre la technique PIXE (« *particle induced X-ray emission* ») qui permet d'obtenir la composition élémentaire au point d'analyse des quelques micromètres à partir de la surface, et la technique RBS (« *Rutherford backscattering spectrometry* ») qui permet d'obtenir des profils en profondeur des éléments majoritaires [14].

En complément, nous avons développé un nouveau dispositif expérimental adapté à l'étude des patines [15] permettant l'utilisation d'un faisceau de particules alpha de 6 MeV pour une analyse couplée PIXE et RBS. Il est en effet

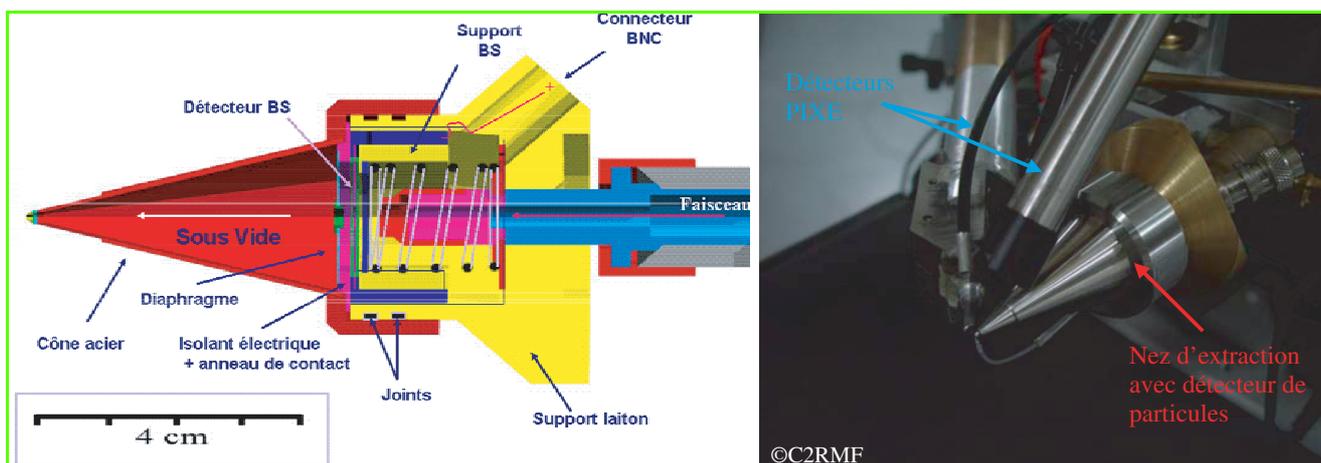


Figure 2 - Schéma du nez contenant le détecteur de particules annulaire et photo de l'ensemble du dispositif d'analyse par faisceau d'ion.

indispensable pour l'étude des patines de séparer l'analyse de la patine elle-même de l'analyse, quand elle est possible, du métal sous-jacent afin de pouvoir comparer les résultats sur les différents objets. La fluorescence des rayons X, souvent utilisée dans ce genre d'analyse, donne une composition moyenne de la patine et du métal sous-jacent, et comme elle ne contient aucune information sur l'épaisseur de la patine, le poids relatif de ces deux parties dans le résultat final n'est pas connu, ce qui empêche toute comparaison entre échantillons. Le faisceau de particules alpha de 6 MeV analyse la matière sur une profondeur inférieure à la dizaine de micromètres, c'est-à-dire que pour la grande majorité des cas, il n'analyse que la patine, ce qui permet de comparer les compositions élémentaires. De plus, l'utilisation de particules alpha donne une excellente résolution en masse – elle permet de séparer le signal des différents éléments présents dans la cible – pour les profils en profondeur RBS. Ces profils permettent de comprendre si la patine est composée d'une ou plusieurs couches et si les éléments précieux qui sont censés être piégés dans la couche d'oxyde le sont de façon homogène sur toute l'épaisseur, et ainsi de faire des hypothèses sur les techniques de fabrication. Le nouveau dispositif d'extraction du faisceau que nous avons développé contient un détecteur de particules annulaire, qui permet à la fois de contrôler la dose de particules envoyée sur l'échantillon (grandeur nécessaire au traitement des spectres RBS) et de détecter les particules rétrodiffusées par l'échantillon avec un grand angle solide. La *figure 2* présente un schéma détaillé de ce dispositif ainsi qu'une vue d'ensemble du système de mesure.

Ce dispositif est complété par deux détecteurs qui permettent d'analyser les rayons X de faible et forte énergie et d'obtenir ainsi la composition élémentaire de la patine avec une très bonne précision (limites de détection de l'ordre de quelques centaines de ppm). La méthode PIXE avec un faisceau de particules alpha n'étant pas utilisée couramment, nous avons dû vérifier les sections efficaces d'ionisations présentes dans le logiciel de dépouillement Gupix[®] afin de s'assurer de la qualité de notre analyse quantitative [16].

Analyse structurale des couches de surface

L'analyse élémentaire des couches de surface bien que très riche d'informations ne permet pas d'identifier à elle seule les composants de la patine. Pour cela, il est nécessaire de lui coupler une analyse de structure effectuée avec deux techniques également non destructives : la diffraction des rayons X et la microspectrométrie Raman. La diffraction des rayons X (XRD) identifie les phases cristallines présentes sur l'échantillon sur une zone assez large (5 mm/2 mm). Le diffractomètre du laboratoire du C2RMF nous permet d'appliquer cette technique d'analyse directement sur les objets. Le diffractomètre étant basé sur un montage $\theta/2\theta$ (le tube est fixe, les parties mobiles sont l'échantillon et le détecteur), nous devons démonter le porte échantillon pour analyser un objet (*figure 3*) ; l'analyse se fait donc à angle d'incidence fixe, seul le détecteur reste mobile dans cette configuration. Le diffractomètre du laboratoire est équipé d'un miroir de Gobel, qui rend le faisceau incident parallèle et autorise donc cette configuration.

La spectrométrie Raman permet d'analyser localement (taille du faisceau 2 μm) les différentes phases en présence et d'identifier le cas échéant certains composés peu ou pas cristallisés. Sa limitation principale est que le signal Raman se superpose au signal de fluorescence, beaucoup plus intense, qui peut le masquer complètement.

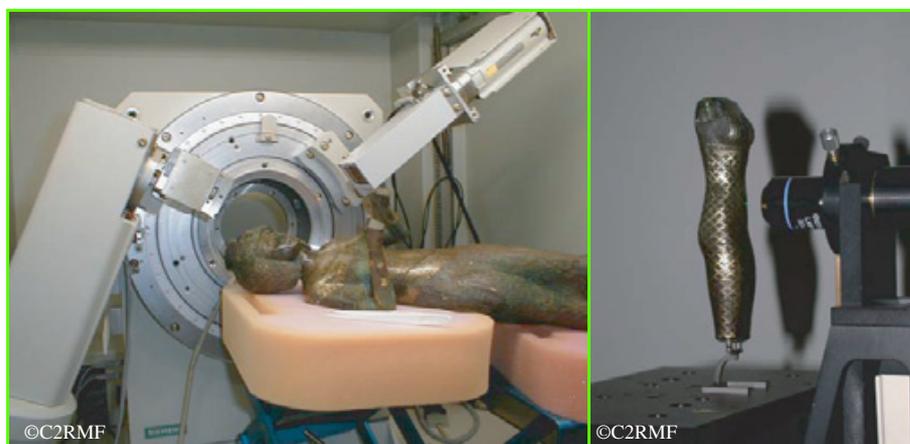


Figure 3 - Dispositifs de diffraction des rayons X et de spectrométrie Raman du C2RMF.



Figure 4 - Objets provenant du département des Antiquités égyptiennes du musée du Louvre.

Les analyses de métal

Les méthodes précédentes permettent d'analyser de façon très précise les couches de patines ; cependant, il ne faut pas oublier que la fabrication d'une patine est l'association d'un alliage avec un réactif chimique. Il est donc important de pouvoir analyser également l'alliage de base. Quand la patine est présente sur l'ensemble de l'objet et que cela est possible (accord du conservateur en fonction de la forme, de l'état de conservation et de la préciosité de l'objet), les analyses du substrat métallique des objets sont effectuées sur des prélèvements obtenus par microforage en utilisant des forets de 1 mm de diamètre. La composition de ces prélèvements a été analysée soit par ICP-AES (spectrométrie d'émission atomique) [17], soit par PIXE sur les copeaux des prélèvements. Lorsque la patine est présente uniquement sur des incrustations, l'analyse du métal n'a pu être possible que par PIXE si une zone était dégagée. Il n'y a jamais eu de prélèvement sur les incrustations patinées.

Le corpus d'objets patinés analysés

La sélection des objets destinés à être analysés a été effectuée après discussion avec les conservateurs en fonc-

tion des critères stylistiques et chronologiques [18]. Nous nous sommes volontairement restreints à l'Antiquité méditerranéenne, en particulier aux civilisations où la technique du bronze noir était avérée, et avons sélectionné un corpus constitué de quatre objets égyptiens et cinq romains. Les quatre objets égyptiens prêtés par le département des Antiquités égyptiennes du Louvre sont présentés *figure 4* et récapitulés dans le *tableau I*. Les cinq objets romains prêtés par le département des Antiquités grecques, étrusques et romaines du Louvre et le Musée national d'antiquités sont présentés *figure 5* et récapitulés dans le *tableau II*.

Les résultats d'analyses

Composition de la couche et de l'alliage

Comme nous l'évoquions précédemment, l'analyse du métal patiné n'est pas évidente, en particulier lorsqu'il s'agit d'incrustations ; le métal n'est alors accessible que si la patine est en partie manquante, sinon l'analyse est perturbée par la présence de la couche de surface et ne peut donc pas être quantitative (*tableau III*).

Il est nécessaire de préciser que même lorsque l'analyse a pu être faite sur une zone dégagée de la surface du métal

Tableau I - Les objets égyptiens.

Objet	N° inventaire	Datation	Description
Statuette féminine	E 27430	Moyen Empire	Statuette de femme en alliage cuivreux d'une hauteur de 12,7 cm à laquelle il manque les bras et la partie inférieure des jambes. Elle est décorée d'incrustations d'or figurant une robe en résille et un collier. La surface de la statuette au moins dans la partie qui figure la robe est uniformément noire.
Harpocrate	E 7735	XVIII ^e dynastie	Statuette d'Harpocrate (enfant-roi) assis, nu, arborant la mèche de l'enfance ; le corps est entièrement recouvert d'une patine sombre vert-noir, des incrustations d'or figurent les ongles des orteils. La mèche est incrustée d'or et présente une patine noire.
Égide ⁽³⁾ Sébek	E 11520	Nouvel Empire	Égide à l'image du crocodile Sébek assemblée à son contrepoids de collier, incrustée de figures en or (on peut remarquer en particulier une barque divine ainsi que Sébek-Rê, le dieu à tête de crocodile) sur fond noir.
Double égide	N 4302	Basse époque	Double égide (une figure masculine et une féminine) assemblées à un contrepoids de collier incrusté d'or sur lequel on peut distinguer deux faucons, une tête d'Hator ainsi qu'une tige de papyrus. Le contrepoids est entièrement recouvert d'une belle patine noire, brillante et compacte. La patine des égides semble être de moins bonne qualité.



Figure 5 - Corpus d'objets romains provenant du département des Antiquités grecques, étrusques et romaines du musée du Louvre et du musée des Antiquités nationales de Saint-Germain-en-Laye.

patiné, la composition peut avoir été modifiée, d'une part en raison du traitement chimique effectué pour faire la patine, et d'autre part en raison de la corrosion qui a pu se produire, le métal n'étant plus protégé par la patine.

On peut cependant faire quelques remarques sur ces résultats : tout d'abord, la teneur en or (et en argent) – qui est une des caractéristiques du bronze noir – est très variable. La statuette féminine ainsi que le manche de scalpel ne contiennent pas d'or et la teneur en argent est si faible qu'on peut le considérer comme une impureté naturelle. La teneur en étain est elle aussi très variable.

L'analyse du métal ne permet cependant pas de faire une comparaison exhaustive car elle n'est pas possible sur tous les objets et les différentes méthodes employées (prélèvement ou non) donnent des incertitudes très différentes.

Les analyses des patines sont portées dans le *tableau IV*. Les valeurs données sont des moyennes effectuées sur plusieurs points d'analyse, avec une dispersion parfois assez importante ; ceci explique pourquoi la somme des pourcentages n'est pas toujours égale à 100. Concernant les éléments légers, nous nous sommes focalisés sur le soufre et le chlore qui semblent être les éléments les plus significatifs, car ils sont souvent liés à la présence de patine (beaucoup moins présents sur les autres zones de l'objet) et susceptibles d'intervenir dans les recettes. D'autres éléments légers (Al, Si, Ca) sont souvent présents mais avec des teneurs et une dispersion telles qu'ils semblent davantage correspondre à une pollution provenant par exemple de l'environnement d'enfouissement que faire partie de la patine. En outre, on retrouve souvent ces éléments sur les zones non patinées.

Même si l'on tient compte des différences de substrat, la dispersion des compositions élémentaires des patines est très importante. La plupart de celles-ci contiennent de l'or et peuvent donc bien être qualifiées de bronze noir dans l'acception commune du terme. Cependant, les concentrations d'or et d'argent sont très variables allant de 1 à 7,4 % pour l'or et de l'absence d'argent à des concentrations de 8 % (*figure 6*).

On remarque que la composition des patines des objets romains est assez homogène : pas d'étain, plus d'argent que d'or, très peu de chlore et de soufre. Le scalpel se distingue

cependant par son absence totale d'or ; de même, les patines noires de la coupe de Césarée ont une plus forte teneur en argent et en soufre mais elles sont plus tardives.

Les patines des objets égyptiens présentent une dispersion des compositions ; on remarque que les alliages utilisés contiennent toujours de l'étain, contrairement aux objets romains, et que la concentration en or est souvent plus importante que celle en argent. Ces résultats sont à relativiser en tenant compte du faible nombre des objets analysés et de la période très étendue, mais ils sont conformes à ceux trouvés dans la littérature [6], même en faisant la part des différences dues aux techniques d'analyses déjà évoquées.

Structure de la couche

La nature de la couche de surface est décrite dans le *tableau V*. Si l'on se réfère aux trois critères que nous évoquons pour authentifier les bronzes noirs, à savoir présence d'or et/ou d'argent dans la patine et dans l'alliage, patine formée de cuprite, tous les objets présentés sont des bronzes noirs à l'exception de la statuette féminine. Ils contiennent en effet tous de l'or et/ou de l'argent en proportions variables dans l'alliage et dans la patine et celle-ci est composée majoritairement de cuprite. Son épaisseur est variable. La statuette égyptienne présente une patine noire composée de cuprite sans toutefois contenir ni or ni argent. Elle se rapproche en cela de la statuette d'Horus analysée par Shearman [19].

Le chlorure d'argent retrouvé sur la patine de la statuette d'homme noir est également une énigme. En effet, s'il était le produit d'une attaque du métal par une solution contenant du chlore (soit pendant la fabrication de la patine, soit pendant l'enfouissement), on s'attendrait à retrouver également des chlorures de cuivre. On peut donc penser que le chlorure d'argent s'est déposé sur la patine ou s'y est incorporé, soit pendant la fabrication, soit pendant le traitement.

Interprétation

En introduction sont listées les questions en suspens sur ces patines antiques, à savoir les recettes, le rôle des éléments précieux sur la couleur et les propriétés d'adhésion.

Tableau II - Les objets romains.

Objet	N° inventaire	Datation	Description
Fulcrum⁽⁴⁾	MAN 86465	I ^{er} siècle ap. J.-C.	Cet objet a été réalisé dans un bronze qui apparemment serait une réutilisation d'une plaque portant une inscription funéraire. Le décor incrusté représente deux rameaux végétaux opposés qui se rejoignent au centre de part et d'autre d'un point incrusté d'argent, flanqué de deux feuilles de lierre en cuivre rouge. Chaque rameau est formé de trois bouquets superposés. Chaque bouquet, lié à sa base par un nœud simplifié incrusté en noir, comporte trois feuilles de laurier ou d'olivier en argent et deux fruits au bout d'une longue tige incrustés en noir, le bouquet supérieur comporte en plus deux vrilles affrontées, noires également.
Encrier de Vaison-la-Romaine [21]	Bj 1950	I ^{er} siècle ap. J.-C.	Encrier de petite taille (hauteur 4,4 cm) constitué de trois parties (panse, couvercle et fond). La panse est décorée par des incrustations d'argent, d'or et également par des incrustations noires d'une scène représentant Vénus, Adonis et des Amours. Les incrustations noires (himation ⁽⁵⁾ de Vénus, d'Adonis, ailes des Amours) sont visiblement patinées ; sur certains points où la couche de surface est abîmée, on peut voir la couleur de l'alliage de ces incrustations sous-jacent qui est rouge comme du cuivre.
Manche de scalpel	Br 2516	I ^{er} siècle ap. J.-C.	Le manche est en alliage à base cuivre décoré par des incrustations visiblement patinées en noir et elles-mêmes gravées. Des produits de corrosion du fer présents à l'extrémité du manche témoignent de l'emplacement qu'occupait la lame du scalpel.
Statuette d'homme noir	MAN 32542	I ^{er} siècle ap. J.-C.?	La statuette romaine d'homme noir drapé offre l'intérêt de présenter en premier examen deux parties distinctes : le bas, drapé dans un himation, a l'aspect du bronze corrodé ; le haut (torse, tête et bras) est visiblement d'une facture et d'un alliage différents, patiné sans doute volontairement en noir. Cette statuette est à rapprocher d'un objet presque identique de la Colonia Raurica ⁽⁶⁾ : une statuette d'homme noir drapé également, conservée au Römermuseum Augst et décrite dans une publication récente [23].
Coupe de Césarée de Palestine [24]	86465	IV ^e siècle ap. J.-C.	Cette coupe (diamètre 20 cm, hauteur 8,2 cm), réalisée en bronze est richement incrustée d'argent, de laiton, de cuivre pur, mais également d'incrustations noires, brunes, beiges. L'iconographie du décor incrusté de la coupe se rapporte sans ambiguïté à la colonie romaine de Césarée de Palestine et l'on suppose donc que sa fabrication se situe dans la partie orientale de l'Empire romain.

Tableau III - Analyse du métal patiné (lorsque c'était possible) sur les objets susceptibles de présenter du bronze noir.

*objets sur lesquels ont été effectués des prélèvements pour les analyses de la composition du métal ; nd : non détecté.

Objet	Composition en % massique							
	Cu	Sn	Zn	Pb	As	Au	Ag	Fe
Statuette féminine*	87,5	5	nd	5	2	nd	0,2	nd
Double égide*	86	6	nd	0,3	2	0,8	3	1,3
Égide Sébek*	86	2	nd	nd	1	6	3	0,3
Manche de scalpel	98	0,5	nd	0,5	0,5	nd	0,3	nd
Statuette d'homme noir	92	1,8	1,7	0,9	0,7	0,7	2	0,2
Fulcrum	93,5	nd	nd	nd	0,8	0,9	3,7	0,4

En ce qui concerne les recettes, il est à peu près certain que l'obtention du bronze noir ne peut être le résultat d'un traitement thermique uniquement. En effet, un alliage cuivre-or

soumis à une haute température s'oxyde, mais l'or n'est jamais présent dans la couche d'oxyde et la cuprite qui se forme est toujours rouge. Lorsqu'une couche noire se forme, c'est que la température a été suffisante pour permettre le développement d'une épaisse couche de ténorite (CuO), oxyde qui n'a jamais été identifié sur ce type d'objet.

Il est donc très probable que les artisans patinaient leurs objets au moyen d'un traitement chimique, peut-être associé à un traitement thermique, comme le laissent supposer les rares recettes anciennes dont nous disposons. La présence de soufre souvent détectée à des concentrations non négligeables (de l'ordre de plusieurs %) laisse également penser que cet élément intervient dans certaines recettes, probablement sous la forme de sulfates de cuivre si on étudie l'analogie avec les recettes *nikomi-chakushoku* [11]. Enfin, rien ne nous permet de dire si les objets que nous avons étudiés ont été patinés avec la même recette ou s'il

Tableau IV - Analyses PIXE des patines noires (valeurs moyennes en % massiques).

*sous faisceau de protons de 3 MeV ; **sous faisceau d'alphas de 6 MeV ; nd : non détecté

Objets	Cu	Sn	Zn	Pb	As	Fe	Au	Ag	Cl	S
Harpocrate : mèche*	79	7	nd	4	2	nd	6,7	nd	2,9	2,6
Sébek : contrepoids**	80	3	nd	1,2	1	0,5	7,4	3,7	2	2
Statuette féminine : robe*	70	12	nd	15	3	0,6	nd	nd	10	4
Double égide : contrepoids**	40-70	10-19	nd	4-12	3-5	5-25	2-3	2-4	2-5	1
Encrier : himation de Vénus**	90	nd	nd	0,9	3	nd	1	3	1	1
Scalpel : incrustation manche*	95	1,5	nd	0,9	0,8	1,7	nd	1	1	1
Fulcrum : baies**	88	nd	nd	0,5	0,5	0,2	1	3,5	0,7	1,3
Statuette d'homme noir**	88	nd	0,2	0,3	0,3	0,1	1	3	2	0,5
Coupe de Césarée : taureau**	82	nd	nd	nd	0,4	nd	2	8	0,3	4,5

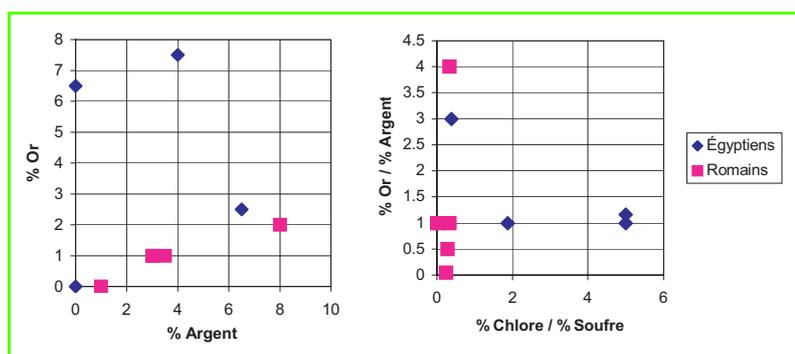


Figure 6 - Représentation graphique des compositions des patines noires : à gauche % Au vs % Ag ; à droite % Au/% Ag vs % Cl/% S.

existait différentes recettes permettant d'obtenir le même résultat, ce qui paraît plus probable, considérant la très longue période d'utilisation de ce type de décors.

En ce qui concerne la couleur, il semble à la suite de cette étude que la création d'une patine noire à base de cuprite sur des alliages cuivreux, quelle que soit la recette utilisée, soit liée à l'incorporation, au moment de la réaction, d'impuretés dans la couche d'oxyde. Ces impuretés sont en général des éléments précieux, or ou/et argent, mais on s'aperçoit que dans certaines conditions le plomb pourrait peut-être jouer le même rôle. Cet élément est en effet présent dans la couche de cuprite détectée sur la statuette féminine égyptienne, dont la couleur est noire bien qu'elle ne contienne ni or ni argent. Le rôle de ces impuretés sur la couleur n'a pas pu être déterminé. Deux explications sont proposées :

- ces impuretés précipitent sous la forme de particules métalliques de très petites tailles (nanoparticules), induisant un effet d'absorption de la lumière par réflexions multiples sur celles-ci qui provoquent la couleur noire de la cuprite. Cette explication est confortée par le fait que l'on détecte parfois de l'or métallique en diffraction des rayons X sur les patines des objets et également par la détection d'or métallique en spectrométrie de photoélectrons sur les patines obtenues par les recettes japonaises ;
- ces impuretés s'incorporent dans la structure de la cuprite qui est un semi-conducteur à faible bande interdite (2,2 eV), créant par leur présence des niveaux d'énergie dans la bande interdite qui autorisent des absorptions impossibles dans une cuprite pure à des longueurs d'ondes allant vers le rouge. Cette hypothèse est envisageable surtout pour les bronzes noirs ne contenant pas d'or ; en effet, l'oxydabilité de l'argent, même si elle est faible, rend difficile à concevoir une précipi-

tation métallique dans une couche d'oxyde au cours d'une réaction en milieu oxydant.

Les résultats obtenus jusqu'à présent ne nous permettent pas de confirmer ou d'invalider l'une ou l'autre de ces hypothèses. Une étude systématique en microscopie électronique en transmission [20] et en spectroscopie d'absorption des rayons X des couches noires obtenues sur différents alliages par des expérimentations paraît nécessaire pour apporter une réponse à la question de la couleur noire de cette cuprite, ainsi qu'à celles concernant ses propriétés d'adhésion et de résistance à la corrosion.

Conclusion

Nous avons mis en place cette recherche afin d'utiliser et de développer les méthodes d'analyse de surface pour améliorer la compréhension de la formation des couches d'oxydes présentes sur les alliages cuivreux antiques à la suite d'un traitement chimique réalisé par les artisans de l'Antiquité pour décorer leurs objets. Pour cela, nous avons développé un protocole d'analyse spécifique qui permet d'obtenir le plus grand nombre possible de données quantitatives, considérant les limites imposées à l'étude des objets de musées. Nous avons pu ainsi identifier de manière certaine dans les collections des musées français de nombreux objets décorés par cette technique tout à fait étonnante. Cela nous a permis de faire des avancées notables dans la compréhension de la nature physico-chimique de cette patine, ce qui amène maintenant à envisager des traitements de conservation et de restauration plus adaptés. Cela nous a également permis d'augmenter de manière significative les données quantitatives disponibles sur ce type de décoration de manière à pouvoir entamer une étude statistique des alliages utilisés en fonction des époques, mais également, comme notre étude ne se limitait pas à la détection des éléments métalliques, de commencer à essayer de différencier les éléments pouvant provenir des traitements chimiques de fabrication des patines des éléments provenant de l'enfouissement.

Ces études ont aussi apporté beaucoup d'informations concernant l'aspect d'origine des objets, ce qui amène à des avancées dans l'histoire du style et des goûts esthétiques dans ces périodes [18, 21].

Nous avons également pu mettre en évidence plusieurs types de patines intentionnelles utilisées dans l'Antiquité et jamais évoquées à notre connaissance dans la littérature à ce jour [22].

Tableau V - Synthèse des analyses en XRD, micro-Raman, profils RBS, sur les patines de type bronzes noirs.

Objets	Nature de la couche de surface	Épaisseur (at.cm ⁻²)	Épaisseur estimée (µm)
Harpocrate : mèche	cuprite + clinoatacamite (traces) + Au, Ag	> 10 ²⁰	> 20
Sébek : contrepoids	cuprite + Au, Ag	> 10 ²⁰	> 20
Statuette féminine : robe	cuprite + chlorures (surtout clinoatacamite) + sulfures + Pb	70.10 ¹⁸	9
Double égide : contrepoids	cuprite + Au, Ag	> 10 ²⁰	> 20
Encrier : himation de Vénus	cuprite + Au, Ag + malachite (corrosion)	> 10 ²⁰	> 20
Scalpel : incrustation manche	cuprite + Ag + malachite (corrosion)	> 10 ²⁰	> 20
Fulcrum : baies	cuprite + Au, Ag + malachite (corrosion)	40.10 ¹⁸	5,2
Statuette d'homme noir	cuprite + Au, Ag + chloragyrite (AgCl)	40.10 ¹⁸	5,2
Coupe de Césarée : taureau	cuprite + Ag, Au	120.10 ¹⁸	15

En conclusion, nous espérons avoir mis en évidence la nécessité trop longtemps négligée d'étudier avec précision la surface des objets métalliques du patrimoine. Cette étude, bien que délicate (perturbations dues à la corrosion, aux traitements de restauration, nécessité de préservation), apporte des informations essentielles tant pour la compréhension des objets que pour l'histoire de l'art et des techniques, mais révèle également parfois, comme ce fut le cas pour cette étude, des phénomènes physico-chimiques étonnants et négligés ou inconnus de notre science des matériaux moderne.

Remerciements

Les auteurs remercient Sophie Descamps, conservateur en chef au département des Antiquités grecques, étrusques et romaines du Louvre, Élisabeth Delange, conservatrice en chef au département des Antiquités égyptiennes du Louvre, Hélène Chew, conservatrice en chef au Musée des antiquités nationales, Dominique Robcis, chef de travaux d'art au C2RMF, et Benoît Mille, Joseph Salomon, David Bourgarit, ingénieurs au C2RMF.

Notes et références

- (1) Le *cercle A* représente le cercle de tombes à fosses les plus riches et les plus célèbres de Mycènes fouillées par H. Schliemann en 1876. Elles datent du XVI^e siècle av. J.-C. Il existe un autre cercle de tombes appelé *cercle B* qui sont un peu à l'écart et un peu plus anciennes.
- (2) *Syriaque* : langue araméenne. À l'époque où cette transcription a été réalisée, le syriaque était la langue officielle de plusieurs églises chrétiennes orientales (église maronite, église catholique syriaque, église syriaque orthodoxe...).
- (3) *Égide* (n.m.) : emblème composé de la tête et du collier d'une divinité.
- (4) *Fulcrum* (n.m.) : accoudoir de lit romain. Il s'agit ici en fait d'une applique de fulcrum.
- (5) *Himation* (n.m) : un certain type de toge.
- (6) *Colonia Raurica* : colonie romaine fondée au I^{er} siècle av. J.-C. dans les environs de Bâle (Suisse).
- [1] Cooney J.D., On the meaning of "Hsmn-Km", *Zeitschrift für Ägyptische Sprache und Altertumskunde*, **1966**, 93, p. 43.
- [2] Craddock P., Giumlia-Mair A., *Hsmn-Km*, Corinthian bronze, *shakudo*: black-patinated bronze in the ancient world, *Metal Plating and Patination*, S. La Niece, P. Craddock (eds), Butterworth-Heinemann Ltd, Londres, **1993**, p. 101.
- [3] Giumlia-Mair A., Craddock P., *Corinthium aes*, das schwarze Gold der Alchimisten, *Antike Welt*, **1993**, p. 22.
- [4] Demakopoulou K., Mangou E., Jones R.E., Photos-Jones E., Mycenaean black inlaid metalware in the national archaeological museum, Athens: a technical examination, *The annual of the British school of Athens*, **1995**, 90, p. 137.
- [5] La Niece S., Sherman F., Taylor J., Simpson A., Polychromy and Egyptian bronze: new evidence for artificial coloration, *Studies in Conservation*, **2002**, 47, p. 95.
- [6] Mathis F., Croissance et propriétés des couches d'oxydation et des patines à la surface d'alliages cuivreux d'intérêt archéologique ou artistique, Thèse de doctorat, Université Paris 11, Orsay, **2005**. <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00011255/fr>
- [7] Plin, *Histoire Naturelle*, Vol. XXXIV.
- [8] Giumlia-Mair A., Zosimos the Alchemist - Manuscript 6.29, Cambridge, Metallurgical interpretation, *I Bronzi Antichi: Produzione e tecnologia*, **2001**, Università di Udine.
- [9] Hunter E.C.D., Beautiful black bronzes: Zosimo's treatises in Cam. Manuscript 6.29., *I Bronzi Antichi: Produzione e tecnologia*, **2001**, Università di Udine.
- [10] Giumlia-Mair A., Lehr M., Experimental reproduction of artificially patinated alloys, identified in ancient Egypt, palestinian, mycenaean and

roman objects, *Archeologie sperimentali - Metodologie ed esperienze fra verifica, riproduzione, comunicazione e simulazione*, **2001**, Cormano Terme-Fiavè (Trente, Italie).

- [11] Murakami R., Japanese traditional alloys, *Metal Plating and Patination*, S. La Niece, P. Craddock (eds), Butterworth-Heinemann Ltd, Londres, **1993**, p. 85.
- [12] Calligaro T., Dran J.-C., Ioannidou E., Moignard B., Pichon L., Salomon J., Development of an external beam nuclear microprobe on the AGLAE facility of the Louvre museum, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **2000**, 161-163, p. 328.
- [13] Menu M., Calligaro T., Salomon J., Amsel G., Moulin J., The dedicated accelerator-based IBA facility AGLAE at the Louvre, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **1990**, 45, p. 610.
- [14] Calligaro T., Dran J.-C., Salomon J., Ion beam analysis, Non-destructive microanalysis of cultural heritage materials, K. Janssens, R.V. Grieken (eds), *Comprehensive Analytical Chemistry*, vol. XLII, Elsevier, Amsterdam, **2004**, p. 227.
- [15] Mathis F., Moignard B., Pichon L., Dubreuil O., Salomon J., Coupled PIXE and RBS using a 6MeV ⁴He²⁺ external beam: a new experimental device for particle detection and dose monitoring, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **2005**, 240, p. 532.
- [16] Röhrs S., Calligaro T., Mathis F., Ortega-Feliu I., Salomon J., Walter P., Exploring advantages of ⁴He-PIXE for layered objects in cultural heritage, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **2006**, 249, p. 604.
- [17] Bourgarit D., Mille B., The elemental analysis of ancient copper-based artefacts by inductively-coupled-plasma atomic-emission-spectrometry: an optimized methodology reveals some secret of the Vix crater, *Measurement Science and Technology*, **2003**, 14, p. 1538.
- [18] Descamps-Lequime S., L'encrier de Vaison-La-Romaine et la patine volontaire des bronzes antiques, *Monuments et Mémoires de la Fondation Eugène Piot*, tome 84, De Boccard, Paris, **2005**.
- [19] Shearman F., An original decorated surface on an Egyptian bronze statuette, *Conservation of Ancient Egyptian Materials*, S.C. Watkins, C.E. Brown (eds), IAP, Londres, **1988**, p. 29.
- [20] Mirquet C., Malavelle F., BenAssayag G., Mathis F., Aucouturier M., Sciau P., Préparation de lames minces par FIB et étude MET de la patine de bronze noir, Colloque *Matériaux 2006*, Dijon, **2006**.
- [21] Descamps S., *L'encrier de Vaison-la-Romaine*, collection solo, vol. 32, Musée du Louvre Éditions, Paris, **2006**.
- [22] Mathis F., Descamps S., Robcis D., Aucouturier M., An original surface treatment of copper alloy in ancient Roman Empire: chemical patination on a Roman strigil, *Surface Engineering*, **2005**, 21(5-6), p. 346.
- [23] Kaufmann-Heinimann A., Liebel D., Legierungen figürlicher bronzen aus der Colonia Raurica, *Jahresberichte aus Augst und Kaiseraugst*, **1994**, 15, p. 225.
- [24] Will E., La coupe de Césarée de Palestine au Musée du Louvre, *Monuments et Mémoires de la Fondation Eugène Piot*, tome 65, De Boccard, Paris, **1983**.



F. Mathis

François Mathis

est post-doctorant au Centre Européen d'Archéométrie de l'Université de Liège*.

Marc Aucouturier

est directeur de recherche émérite du CNRS au Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France**.



M. Aucouturier

* Centre Européen d'Archéométrie, Sart Tilman B15, Université de Liège, B-4000 Liège, Belgique.

Courriel : francois.mathis@ulg.ac.be

** C2RMF, UMR 171, Palais du Louvre, Porte des Lions, 14 quai François Mitterrand, 75001 Paris.

Courriel : marc.aucouturier@culture.gouv.fr

« Comment ça marche ? »

Agroalimentaire, carburants, colles, cosmétiques, matériaux, peintures, pharmacie, produits d'entretien...

La rubrique de *L'Actualité Chimique* qui répond à vos questions sur la chimie de votre quotidien.

Proposez-nous vos sujets, vos projets d'articles...

Coordinatrice de la rubrique : Véronique Nardello-Rataj (Université de Lille)

Courriel : veronique.rataj@univ-lille1.fr - Tél./fax : 03 20 33 63 69.

