Chapitre 6

Détermination, provenance, usages, conservation et restauration

Introduction

L'objectif de ce chapitre est de montrer, à travers une série d'exemples concrets, comment la combinaison des méthodes d'examen et d'analyse des objets et matériaux anciens permet d'appréhender les problématiques détaillées dans le premier chapitre de cet ouvrage grâce aux méthodologies décrites dans les chapitres trois à cinq. Nous nous intéresserons aux vestiges archéologiques *sensu stricto* ainsi qu'à ceux conservés en contexte muséal (*cf.* chapitre 2). Ces derniers posent des problèmes bien spécifiques, notamment au niveau de leur authentification, conservation, restauration et présentation au public.

Ainsi, seront illustrées les questions ayant trait à la caractérisation des matériaux, leurs techniques de fabrication, leur datation et leur provenance, la genèse des œuvres, les études fonctionnelles à travers le contenu des poteries archéologiques mais aussi les questions de restitution de l'aspect originel des œuvres, objets et monuments ainsi que celles posées par les faux et celle des altérations du patrimoine culturel. Suivant les questions, les exemples concerneront différents types de matériaux de manière à fournir au lecteur une large vision des questionnements et des collections pouvant être étudiées (métaux, verres, céramiques, matériaux organiques, etc.).

1 Détermination de la nature des matériaux et de leurs techniques de fabrication

À travers quelques exemples témoignant des artisanats passés, qu'ils concernent des matériaux inorganiques (verres et céramiques) ou organiques (résines et goudrons végétaux), nous abordons ici les questions de détermination des matériaux et des techniques de fabrication, qui, bien souvent, permettent de mieux de comprendre les évolutions techniques mais aussi leur importance socio-économique, voire commerciale, pour les sociétés du passé.

1.1 Verres de Venise et verres à la façon de Venise

Suite à la chute de Byzance en 1204, l'Occident voit arriver dans ses ateliers de production une vision stylistique inédite des objets d'apparat et d'usage, qui s'accompagne de savoir-faire novateurs. Rapidement, les pratiques d'atelier évoluent, de nouveaux styles apparaissent et des matériaux innovants sont produits. L'industrie verrière de Murano fait partie des productions qui voient le jour et se développent dans ce contexte. L'étude analytique de fragments de verre issus des fouilles de l'île de Torcello, datés du VII^{e} au XIII^{e} siècle, ont permis de montrer que les pratiques du Levant sont introduites dans la région dès le XIII^{e} siècle [223].

Des innovations stylistiques, dont la verrerie filigranée, apportent une légèreté et un raffinement aux pièces fabriquées à Venise, grâce aux nouveaux procédés de fabrication dont les recettes sont au départ jalousement gardées au sein des ateliers [224]. Le verre translucide, produit à partir d'une silice très pure rappelant le cristal de roche, dépasse les qualités optiques du verre dit *commun*. Tout d'abord le *vitrum blanchum* (figure 6.1), puis, au XV^{e} siècle le *cristallo*, sont utilisés dans la fabrication de pièces aériennes, alors que la production du *lattimo*, verre blanc opaque, s'approche de la porcelaine. Des objets en verre translucide ou opaque, monochrome ou coloré, parfois dorés et émaillés, modelés à partir de parties soufflées et assemblées à chaud, sont alors exportés de l'Italie vers toute l'Europe.



FIGURE 6.1 – Verres trouvés dans la lagune de Venise : (a) de type *vitrum blanchum* (XVI^{e} siècle) et (b) de type commun (XV^{e}-XVI^{e} siècle). Images cédées par © Marco Verità, Université IUA de Venise.

Pour éviter l'importation des onéreuses productions de Venise et pour répondre aux demandes commerciales locales, plusieurs ateliers s'installent en Europe au XVI^{e} siècle, donnant naissance à des objets très proches des pièces vénitiennes. C'est le début des productions *à la façon de Venise*. En France, Bernard Perrot, d'origine ita-

lienne, s'installe en 1668 à Orléans où il fabrique de la verrerie d'apparat liée à l'art de la table, avec en particulier des verres rouges transparents. Louis XIV lui accorde des privilèges pour la production et la vente de ses objets. C'est dans ce contexte que le roi crée à Paris en octobre 1665 la *Manufacture royale des glaces*, dotée de plusieurs avantages fiscaux et commerciaux, pour produire notamment les pièces nécessaires aux Bâtiments du Roi (galerie des glaces de Versailles par exemple). En 1693, la fabrique s'installe au village de Saint-Gobain, dont elle prend le nom sous lequel elle est toujours connue.

Ces nouvelles productions verrières posent actuellement un grand nombre de questions, non seulement sur les techniques de fabrication des verres *à la façon de Venise* mais également sur leur attribution à des ateliers, en particulier pour les objets découverts en contexte archéologique. Ces verres ne possèdent pas de marques de production et l'attribution stylistique est délicate, tant les imitations sont nombreuses. Néanmoins, il est possible par l'analyse chimique de séparer les trois types de verres fabriqués à Venise grâce aux teneurs de certains de leurs constituants tels que l'oxyde de calcium, la magnésie, la silice, l'alumine, et les oxydes de fer et de phosphore comme l'illustre la figure 6.2 [225, 226]. Cette distinction peut ainsi servir de « base » pour la recherche de critères de séparation géographique.

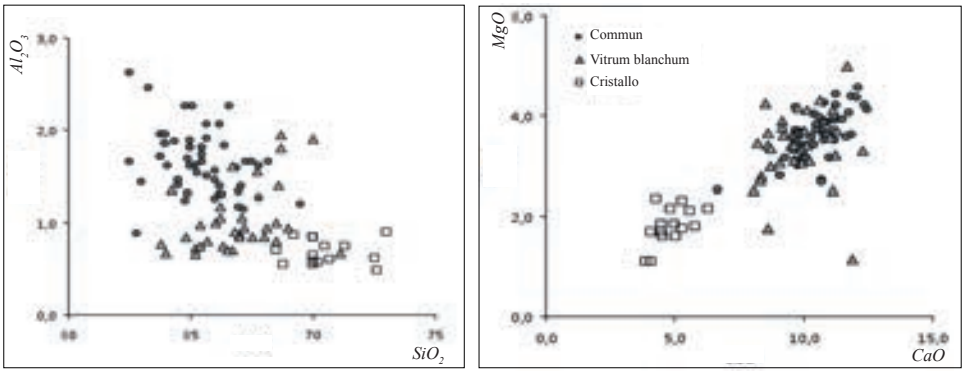


Figure 6.2 – Composition chimique par EPMA de verres de type commun, *vitrum blanchum* et *cristallo* fabriqués à Venise, d'après [225] : (a) les trois types de verre possèdent des valeurs différentes en alumine et silice et (b) le *cristallo* se détache par ses teneurs en oxyde de magnésium et en oxyde de calcium.

Les analyses chimiques pratiquées au moyen de différentes techniques (EPXMA, micro-SRXRF, LA-ICP-MS) sur les verres fabriqués *à la façon de Venise*, fournissent des données qui peuvent être comparées à celles obtenues pour les productions vénitiennes. Grâce à ces analyses, il est actuellement possible de séparer les productions des ateliers de Venise de ceux de la Toscane [227], ainsi que de différents pays européens, notamment la Slovénie, l'Espagne, la Belgique et le Portugal [228, 229]. Rappelons le cas d'Anvers, l'un des ports les plus importants à l'époque, où de nombreux ateliers se sont établis dès le milieu du XVI^{e} siècle. Des fouilles menées dans la ville ont livré de grandes quantités de fragments translucides datés des XVI^{e} et XVII^{e} siècles. Ils ont fait l'objet d'investigations analytiques de façon à déterminer les concentrations

des éléments majeurs et à l'état de trace. Ces données ont été comparées aux valeurs obtenues pour les productions vénitiennes [230]. La figure 6.3 montre la différence observée pour la composition des verres *cristallo* et *vitrum blanchum* vénitiens par rapport à ceux trouvés dans les fouilles d'Anvers. Les teneurs en K_2O et en CaO (figure 6.3a), ainsi que les concentrations en éléments traces caractéristiques de la silice utilisée - Sr, Zr et Hf (figure 6.3b), permettent de distinguer productions locales et importées.

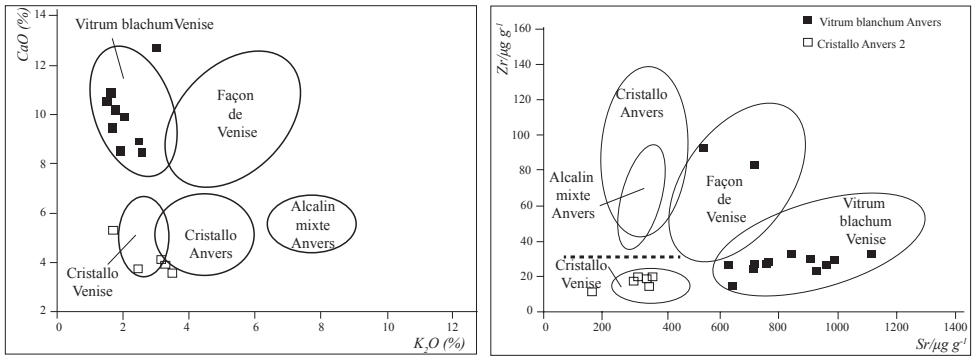


FIGURE 6.3 – (A gauche) Représentation des teneurs en K_2O et en CaO pour les verres *cristallo* et *vitrum blanchum* et pour les verres d'Anvers, d'après [230]. Si le *cristallo* d'Anvers possède des teneurs en K_2O plus élevées que celui de Venise, le *vitrum blanchum* d'Anvers et de Venise possède en moyenne des compositions identiques. (A droite) Les éléments traces Sr et Zr, caractéristiques de la silice utilisée permettent de distinguer productions locales et importées. Les *vitrum blanchum* vénitiens et d'Anvers se distinguent et le *cristallo* d'Anvers se sépare en deux groupes, l'un plus proche du *cristallo* vénitien que l'autre.

La séparation de productions locales et de Venise a également été attestée en ce qui concerne la décoration de ces productions verrières. Des études analytiques menées sur la composition d'émaux de décoration de verres vénitiens et *à la façon de Venise* [231] ont mis en évidence des procédés de fabrication distincts de la même façon qu'il a été démontré que les verres rouges *ruby* de Perrot ne sont pas fabriqués au pourpre de Cassius, malgré la présence d'or dans le verre (voir ci-dessous), car l'étain a été remplacé par de l'arsenic [232].

1.2 Nanoparticules* et verres à l'or

La coupe de Lycurgue [1], datée du IV^{e} siècle de notre ère, compte parmi les objets les plus surprenants de l'Antiquité en raison de sa fabrication très sophistiquée (figure 6.4) : ce type de coupe est le résultat des premières utilisations de nanoparticules dans la fabrication d'un objet [233]. Cet objet reste un des rares exemples de verre dichroïque d'époque romaine, sa couleur se modifiant suivant que la lumière est réfléchie (vert opaque) ou transmise (rouge translucide).

1. Lycurgue était le roi des Thraces vers 800 av. J.-C. selon le livre VI de *L'Iliade*. C'est le mythe de Dionysos et sa victoire sur Lycurgue qui est représenté sur la coupe peut-être lors de la défaite en 324 de l'empereur romain Licinius par Constantin.



FIGURE 6.4 – Coupe de Lycurgue, à gauche en lumière réfléchie (vert opaque), à droite en lumière transmise (rouge translucide). © The trustees of the British Museum. Tous droits réservés.

Dans les années 1960, Brill réalise des analyses de petits prélèvements du verre, quantifie les teneurs de deux éléments (40 ppm d'or et 300 ppm d'argent), et suggère que ces métaux se trouvent dans la pâte sous forme de colloïdes [234], c'est-à-dire une suspension de particules solides réparties de façon homogène dans le verre.

Rappelons que la couleur des verres est généralement obtenue par ajout d'ions métalliques sous la forme d'oxyde. La coupe de Lycurgue, cependant, n'a pas été fabriquée par cette méthode. C'est seulement en 1990 que Barber et Freestone [235] réalisent des analyses au microscope électronique à transmission et démontrent la présence dans la matrice de particules métalliques de 50 à 100 nm de diamètre. Ces particules sont constituées d'un alliage d'or et d'argent (Ag/Au = 7,3), avec 10 % de cuivre. Des particules de chlorure de sodium de 15 à 100 nm de diamètre ont aussi été détectées. Les particules métalliques contribuent directement à la coloration du verre alors que les autres ne participent qu'indirectement à la couleur rouge [233].

L'ajout de particules métalliques d'or et d'or-argent dans la production verrière ne se restreint pas aux pièces d'apparat telle que la coupe de Lycurgue. L'analyse de tesselles provenant de mosaïques de plusieurs églises de Rome, datées du IV^{e} au XII^{e} siècle, a montré la présence d'or et d'argent dans le verre et démontré que celles de couleur « rose-chair » (figure 6.5) avaient été fabriquées par la même technique



FIGURE 6.5 – Détail d'une mosaïque de l'église de Santa Pudentienne (Rome), fondée en 380 de notre ère. La couleur « rose-chair » de certaines tesselles de cette mosaïque a été obtenue par ajout de nanoparticules d'or au verre [236]. Images cédée par © Marco Verità, Université IUA de Venise

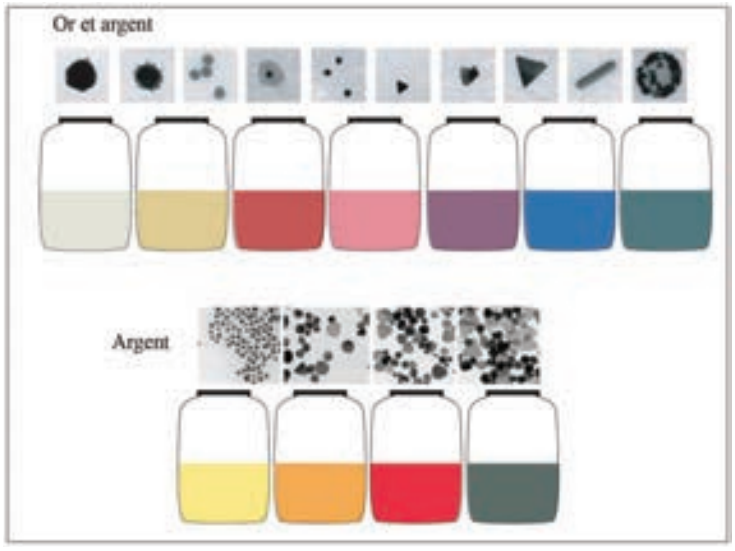


FIGURE 6.6 – Images MET de nanoparticules d'or et d'argent de diverses typologies (sphère, triangle, bâtonnet, etc.) et représentation des couleurs des solutions aqueuses où les particules se trouveraient dispersées.

d'ajout de 10 à 30 ppm d'or (parfois des alliages or-argent) ; la présence de chlorure de sodium dans le natron (environ 1 %), ajouté aux verres romains pour servir de fondant, contribue à la formation d'une dispersion colloïdale [236] qui donne une couleur et un éclat particuliers au verre. Par exemple, une solution avec des nanobâtonnets d'or et d'argent a une couleur proche de celle des tesselles « rose-chair » de certaines mosaïques [237].

Le fait que toutes les tesselles couleur « chair » analysées par Verità et Santopadre soient fabriquées de la même façon démontre qu'il ne s'agit pas d'un hasard mais bel et bien d'une recette, peut-être par simple ajout des métaux dans des conditions favorisant la dispersion colloïdale.

La découverte de nanoparticules d'or dans des verres antérieurs au XIX^{e} siècle était un résultat inespéré. Les colloïdes d'or en solution n'ont en effet été synthétisés qu'en 1857 par M. Faraday par réduction de chlorure d'or par du phosphore blanc ($NaAuCl_4$). Faraday décrit l'effet de l'interaction de la lumière avec ces solutions et avance l'hypothèse que la couleur dépendrait de la taille des particules [238] [2]. Ce n'est qu'en 1951 que J. Turkevich synthétise des colloïdes d'or par réduction d'un sel ($HAuCl_4$) en solution de citrate, qui sert d'agent réducteur et stabilisant [239]. L'invention du microscope électronique vers 1940 avec une résolution spatiale qui atteint alors les 2 nm permet à ce chercheur de visualiser, enfin, les nanoparticules.

Pourquoi utiliser des nanoparticules dans les verres ? Parce que les propriétés d'un métal, et notamment ses propriétés optiques, sous forme de nanoparticules sont distinctes des propriétés du métal « massif ». Sous lumière réfléchie l'or est jaune, mais sous lumière transmise une très fine feuille d'or est bleue, couleur qui vire à l'orange, puis se décline en plusieurs tons de pourpre et rouge lorsque les particules d'or diminuent de diamètre jusqu'à atteindre 3 nm [3] [240]. Les propriétés optiques [4] dépendent ainsi de variables dont la taille des nanoparticules (5 et 60 nm pour un beau rouge, [238]) mais également de leur forme (sphérique, hexagonale, en bâtonnet, etc.) et de leur concentration dans un milieu. La figure 6.6 montre l'influence de la forme des nanoparticules d'or, d'argent et d'argent-or sur les propriétés optiques d'une solution où elles se trouvent dispersées.

La présence de nanoparticules d'or est une des techniques utilisées pour fabriquer des objets en verre rouge *ruby* [241, 242], l'une des conditions étant de contrôler leur forme et leur taille de façon à obtenir la couleur espérée. Encore très apprécié, ce verre est difficile à fabriquer : rappelons l'histoire d'un flacon de parfum fabriqué par Saint Gobain pour Dior (Fahrenheit) dont l'irrégularité de la teinte a été causée au départ par un mauvais réglage du four [243].

2. Les solutions fabriquées par Faraday sont toujours visibles au musée Faraday à Londres.

3. Des changements de couleurs si tranchés ne sont observables que pour les métaux alcalins, l'or, l'argent et le cuivre car ils possèdent une bande de résonance de plasmon de surface (oscillation cohérente des électrons de la bande de conduction des particules) dans le domaine du visible. Des nanoparticules d'or de 20 nm ont une bande de résonance de plasmon à 520 nm qui absorbe dans le vert et émet dans le rouge.

4. C'est-à-dire, la fréquence de résonance de plasmon de surface.

La fameuse pourpre de Cassius [5], préparation à dissoudre dans le verre pour fabriquer le rouge *ruby*, décrit en 1685 par Andreas Cassius de Leyde dans son traité *De auro*, est néanmoins déjà utilisée au début des années 1680 par Johann Kunckel pour fabriquer le verre rouge, cité par Agricola et Paracelse au XVI^{e} siècle [245]. D'autres auteurs font référence à ce type de verre au XVII^{e} siècle : Benvenuto Cellini cite un émail rouge transparent ; Antonio Neri, suite à son voyage à Venise et Anvers, évoque un verre rouge obtenu avec de la poudre d'or [6] ainsi que Giovanni Darduin, maître verrier à Venise [247] [7]. Néanmoins, c'est Johann Rudolph Glauber, qui cite le premier dans son traité *Des Teutschlands Wohlfahrt* (1656-59) l'utilisation de l'étain pour précipiter l'or [248].

L'analyse de verres *ruby* permet de mettre en évidence la présence de pourpre de Cassius dans la recette de fabrication. Ceci est le cas de l'étude de verrières émaillées datées du XVI^{e} au XIX^{e} siècle [8] réalisées par Schalm et collaborateurs [250]. Un total de 63 fragments colorés ont été analysés par µXRF, EPMA et MET, montrant qu'au XVI^{e}-XVII^{e} siècle la couleur pourpre était obtenue par ajout de MnO_2 alors qu'au XIX^{e}-XX^{e} siècle cette couleur était obtenue par ajout de pourpre de Cassius (l'émail pourpre à l'or contient de fortes teneurs de SnO_2). Les auteurs ont pu également analyser au MET quelques échantillons de « Pourpre Rubis V Vitraux » produit au XIX^{e} siècle à Paris par A. Lacroix et collaborateurs. Ils ont montré que cette poudre contenait des grains divers parmi lesquels des nanoparticules d'or, parfois d'or et argent (15±1 nm). Le verre contient encore de l'étain et du plomb et parfois des cristaux de fer de 100 nm identiques aux cristaux observés dans le verre *ruby* fabriqué au XVII^{e} siècle par J. Kunckel [251] confirmant l'emploi de pourpre de Cassius.

1.3 Nanoparticules métalliques et céramiques lustrées

C'est l'analyse très récente par MEB-EDXA, MET et LA-ICP-MS de 132 verres rouge *ruby* transparents provenant de vitraux surtout anglais qui a permis de montrer que, contrairement aux époques romaines et plus récentes, pour la période qui va du XII^{e} au XVI^{e} siècle, cette couleur n'était pas obtenue par la présence de nanoparticules d'or mais de nanoparticules de cuivre [252]. Il est en effet possible de produire des effets métalliques dans une matrice vitreuse par ajout de cuivre ou d'argent. C'est cette technique qui était utilisée en Orient à l'époque islamique pour conférer aux céramiques des reflets dont la couleur variait du jaune doré au rouge profond, selon l'angle d'observation et l'orientation de la source lumineuse.

Depuis les premières productions au IX^{e} siècle sous les Abbassides (dynastie musulmane qui a régné de 750 à 1258), la recette de la glaçure des céramiques lustrées se

5. C'est cette pourpre de Cassius qui apparaît dans les recettes de fabrication des carmins et roses de la Manufacture royale de Sèvres, fondée en 1740 par Louis XV au château de Vincennes avant d'être transférée en 1745 à Sèvres. Les recettes ont été vendues à la Manufacture par Pierre-Antoine-Henry Taunay où son gobelet palette est encore conservé [244].

6. Dans le livre VII de son traité sur l'art du verre, Antonio Neri [246] y fait référence dans le chapitre XC, « L'or donne un rouge merveilleux et le fer un beau rouge », et dans le chapitre CXXIX, « Recette du rouge transparent par ajout de poudre d'or ».

7. Giovanni Darduin cite le verre rouge dans son Ricettario Darduin, livre qui compile les recettes de son père et celles de manuscrits en sa possession [247].

8. Les panneaux en verre émaillé coloré sont enchâssés dans des baguettes normalement en plomb. Le point de fusion de l'émail est abaissé par ajout de plomb ce qui est à l'origine de l'importante dégradation observée même pour des verrières assez récentes [249].

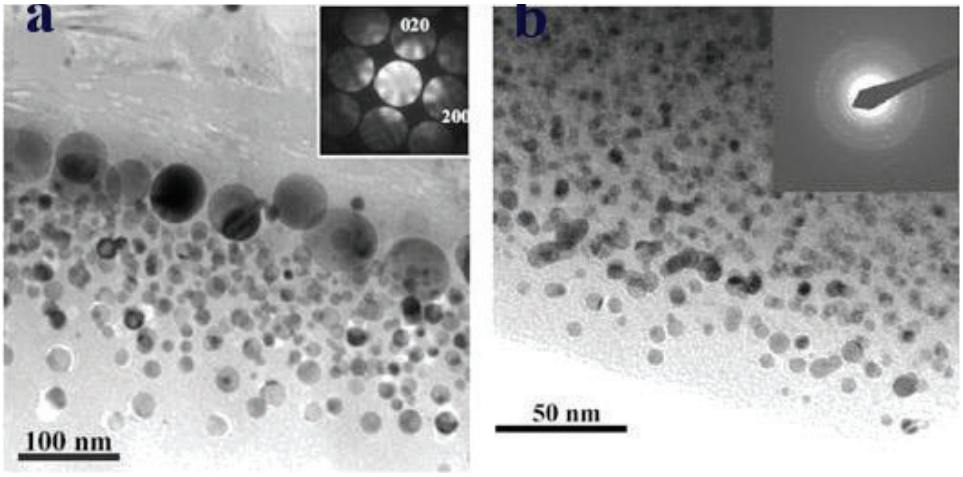


FIGURE 6.7 – Images MET de fragments de lustres, à gauche de couleur rouge-marron-cuivreux (obtenue à partir de nanoparticules de cuivre) et à droite de couleur vert-olive-jaunâtre (obtenue à partir de nanoparticules d'argent). D'après [254]. Dans les encadrés à gauche la diffraction en faisceau convergent (CBED) montre la structure cubique à faces centrées du cuivre métallique et à droite la diffraction en faisceau parallèle (SAD) montre les anneaux de diffraction correspondant à l'argent métallique. Images cédées par © Josefina Pérez-Arantegui, Université de Zaragoza.

répandit peu à peu en Europe pour arriver en Espagne à la période Umayyade (au XI^{e} siècle), puis, au XV^{e} siècle en Italie, où elle est à l'origine de la majolique (faïence recouverte de glaçure blanche opaque aux décors métalliques colorés) et au Portugal où elle est à l'origine de l'« *azulejo* » (carreau de faïence colorée très utilisé pour l'ornement des surfaces murales).

Pour la production de ces pièces exceptionnelles en céramique, l'expertise de l'artisan est nécessaire non seulement pour le contrôle de l'atmosphère de cuisson employée [9] mais également pour l'ajout du métal qui donne à la glaçure les reflets métalliques souhaités. Le lustre, obtenu à partir d'argile fine, de vinaigre et de sels métalliques, passe par trois phases de cuisson en atmosphère réductrice (cuisson de l'argile entre 1 000 et 1 100°C, cuisson de la glaçure selon sa composition, puis du lustre à 600°C) pour obtenir au final des couches distinctes : une nanocouche transparente en surface, une couche contenant des nanoparticules métalliques de 5 à 100 nm, et une glaçure monochrome ou colorée qui peut être transparente ou opaque [253].

Ces films métalliques nanostructurés peuvent être analysés au MET sur une section [254, 255]. La figure 6.7 montre les images MET obtenues par J. Pérez-Arantegui et A. Larrea [254] pour deux lustres sur des glaçures blanches opacifiées à l'étain : un fragment rouge-marron cuivreux du XIV^{e} siècle fabriqué à Paterna (Espagne) et un fragment provenant d'une céramique syrienne du XII^{e} siècle de couleur vert-olive jaunâtre. Pour le premier, la surface est constituée de petits agrégats quasi-sphériques de deux tailles différentes dans la glaçure ; l'épaisseur totale de la couche varie de 200 à 500 nm avec une première couche constituée d'agrégats de 50 nm de diamètre alors

9. Remarquons que pour certains objets le lustre peut coexister avec d'autres techniques de décoration.

que les petits agrégats ont des diamètres de 10 à 20 nm (figure 6.7a). Le deuxième fragment est également constitué en surface de petits agrégats dans la glaçure dans une épaisseur de 1 mm ; les agrégats sont de trois tailles, de l'extérieur vers l'intérieur variant de la façon suivante : 7 à 10 nm, 4 nm et puis 15 à 20 nm (figure 6.7b). Par analyse EDS il a été montré que les nanoagrégats du premier fragment sont des particules de cuivre pur, le deuxième fragment contenant des particules d'argent pur. L'analyse au MET par diffraction (CBED et SAED) montre pour le premier que les particules de 50 nm sont des cristaux métalliques de cuivre et pour le deuxième qu'il s'agit de cristaux métalliques d'argent.

1.4 Artisanats liés à l'exploitation des exsudats et des goudrons végétaux

Les exsudats végétaux sont des sécrétions, le plus souvent cicatrisantes, produites par les tissus blessés de différentes espèces végétales [28]. Il peut s'agir de résine, de gomme ou de gomme-résine. Les goudrons, quant à eux, résultent de la transformation thermique d'une matière végétale, résine, bois, écorce, actuelle ou fossile, permettant l'obtention d'un produit huileux ou visqueux, souvent odoriférant. Ces deux catégories de substances naturelles ont des propriétés diversifiées (adhésives, odoriférantes, imperméabilisantes, stabilisatrices, médicinales) qui ont été exploitées de longue date. Les types de matière première utilisés en fonction des régions considérées, les techniques de fabrication, les utilisations potentielles, et, plus largement, les systèmes socio-économiques d'exploitation, demeurent néanmoins difficiles à appréhender pour les périodes anciennes, tant la conservation de ces substances organiques est incertaine et les méthodes pour les caractériser complexes. Leur description sur les sites archéologiques remonte pourtant à la fin du XIX^{e} siècle [256, 257]. Leur analyse avec des moyens modernes d'investigation a commencé dans les années 1960 avec la spectrométrie infrarouge [258, 259] et s'est intensifiée à partir des années 1990 grâce aux techniques chromatographiques et de spectrométrie de masse [260-262].

Les recherches interdisciplinaires menées par différents groupes permettent maintenant de dresser quelques grandes tendances de l'exploitation de ces matériaux tout en laissant ouvert un certain nombre de questions auxquelles les travaux en cours devront répondre.

En Europe et au Proche-Orient, les plus anciens témoins directs de l'utilisation d'adhésifs pour emmancher des outils lithiques remontent au Paléolithique moyen. Il s'agit de bitume en Syrie sur le site de Umm el Tlell [263, 264], et de brai de bouleau [10] sur des sites allemand (Königsaue ; [265]) et italien (Campitello ; [266]). Au Paléolithique supérieur, quelques exemples de colles conservées sur des armatures composites sont connus, notamment à Lascaux [267] et Pincevent [268], mais les matières adhésives n'ont pas pu être déterminées. Au Mésolithique, le brai de bouleau est aussi utilisé, notamment dans le nord de l'Europe [269]. Tout au long du Néolithique, pendant une partie de la protohistoire et jusqu'à la période romaine dans les îles britanniques, le brai de bouleau a continué à être largement exploité pour emmancher des outils lithiques ou osseux, pour réparer des poteries, voire pour les imperméabiliser (site du

10. Le brai de bouleau est une matière adhésive de type goudron végétal obtenu par un traitement thermique contrôlé d'écorce de bouleau.

Grand Aunay, Sarthe, France, second âge du fer ; [270]). Des résultats récents tendent à montrer que ce matériau a été exploité tardivement en région méditerranéenne, durant le premier âge du fer en Corse [271, 272] et jusqu'à l'Antiquité romaine dans le sud de la France pour un usage bien spécifique [273].

L'omniprésence de ce matériau pendant les temps préhistoriques peut surprendre, mais plusieurs pistes explicatives peuvent être esquissées [271, 274]. En premier lieu, le brai n'exclut pas l'exploitation d'autres matériaux adhésifs tels que les résines, les gommes ou les matières protéiques mais ces substances résistent mal au temps. La diversité des substances naturelles utilisées pour leurs propriétés adhésives est donc potentiellement bien plus grande que ce qui est perçu en raison de la conservation préférentielle d'un seul représentant de ces types de substances, à savoir le brai de bouleau. Quoi qu'il en soit, même si certains matériaux ont disparu, il n'en reste pas moins que nous sommes confrontés à une ubiquité du brai de bouleau tout au long de la Préhistoire et pendant une partie de la protohistoire, tout au moins en Europe de l'ouest. La bonne maîtrise de la fabrication de ce matériau dès les temps anciens, les propriétés du brai pour l'emmanchement, pour la réparation et l'imperméabilisation des poteries et les diverses utilisations possibles de l'écorce de bouleau (colorant, adhésif, produit pour le tannage des peaux, etc.), mais aussi de sa sève, à partir de laquelle on peut obtenir une boisson fermentée, sont autant d'éléments qui peuvent expliquer le succès et la perduration de ce matériau sur plusieurs dizaines de millénaires. À cela s'ajoute une possible dimension symbolique qui nous échappe mais qui peut avoir contribué à la prédilection des populations pour le brai de bouleau au cours du temps [275, 276].

À partir de la Protohistoire puis de l'Antiquité, on assiste à une diversification des substances naturelles utilisées, avec la persistance du brai de bouleau [273, 277] et l'exploitation de résine de conifère [278] en Europe de l'ouest et l'utilisation, dans l'est du bassin méditerranéen, de résine de pistachier (épave Ulu Burun en Turquie, âge du bronze ; [279]).

Les recherches à venir [11] devraient contribuer à répondre à des questions toujours en suspens sur les techniques de fabrication du brai, l'organisation de la production, les rendements obtenus, les modalités d'exploitation du milieu végétal et les systèmes socio-économiques de production des goudrons végétaux.

2 Peintures et sculptures en contexte muséal : appréhender la genèse des œuvres d'art

2.1 Les portraits du Fayoum

Les portraits funéraires de l'Égypte romaine, ou « portraits du Fayoum », sont une très bonne illustration des problématiques que l'on rencontre en contexte muséal. Connus dès le XVII^{e} siècle, mais découverts majoritairement tout au long du XIX^{e} siècle, leur contexte originel est rarement connu. Ces vestiges n'en représentent pas moins

11. Des recherches financées par l'ANR (Agence Nationale de la Recherche) sont par exemple en cours dans le programme EXSUDARCH (EXSUDats et goudrons végétaux en ARCHéologie : chimie, fabrication et utilisations).

un témoignage remarquable des pratiques funéraires combinant coutumes égyptiennes locales et influences romaines au cours des premiers siècles de notre ère ; ils sont par ailleurs considérés comme faisant partie des plus anciens portraits peints de l'humanité et comme les premières peintures sur panneau actuellement connues [280].

Un ensemble de plus de mille portraits ou fragments de portraits est actuellement répertorié et dispersé dans plusieurs musées en Égypte, Europe, Russie et aux États-Unis. Peints sur bois, linceuls ou cartonnages, ces œuvres posent un grand nombre de questions concernant leur datation, leur origine, leur genèse, les restaurations qu'elles ont subies et leur conservation. Dans les années 1990, des campagnes de restauration ont été menées sur des œuvres conservées au musée du Louvre et au musée des Beaux-Arts de Dijon. Grâce aux stratégies d'étude sur lesquelles nous ne reviendrons pas (*cf.* chapitre 3) combinant méthodes d'examen et analyses physico-chimiques, il a été possible de déterminer les matériaux employés pour les supports et pour la matière picturale, ce qui a ouvert des pistes interprétatives inédites sur les aspects techniques, mais aussi sur les pratiques culturelles et sur les circuits d'approvisionnement des matériaux à travers l'ensemble du bassin méditerranéen. Par ailleurs, la comparaison des clichés photographiques obtenus avec ceux réalisés antérieurement a permis d'appréhender les altérations subies par l'œuvre et de mettre en évidence l'évolution des choix de restauration entre différentes périodes. À titre d'exemple, des clichés pris à près de 50 ans d'intervalle du même portrait, l'un laissant voir des couleurs assombries et témoignant de la restauration très invasive réalisée dans le courant du XIX^{e} siècle, l'autre correspondant à l'état après la restauration de 1998, mettent en évidence l'évolution des choix de restauration [280, p. 256-257] ; le dernier épisode de restauration a redonné tout l'éclat des couleurs originales ; il a aussi permis de s'affranchir des ajouts de la précédente restauration, donnant ainsi à voir le portrait dans son état fragmentaire mais aussi dans son authenticité retrouvée. Un éclairage en lumière rasante a parfois permis de révéler des détails liés à la technique picturale elle-même [280, p. 276-277]. L'éclairage sous rayonnement ultra-violet, quant à lui, est une étape déterminante pour localiser les zones peintes à l'aide d'un colorant organique (figure 6.8 [281]) mais aussi pour mettre en évidence certains repeints. Enfin, la radiographie a révélé, en particulier sur un portrait de femme, une figure sous-jacente bien différente de la réalisation finale (figure 6.8) mettant en évidence une nette évolution entre la réalisation initiale et le rendu final, laissant penser que le peintre a d'abord réalisé un portrait réaliste et que le commanditaire a ensuite demandé des modifications afin d'embellir l'image laissée par la défunte. Cet élément est primordial pour appréhender les pratiques funéraires puisqu'il est encore difficile de savoir si ces portraits étaient réalisés du vivant des personnages ou s'il s'agit de portraits funéraires à proprement parler.

L'étude des supports des portraits en bois a permis de déterminer les essences exploitées à partir de la comparaison de la structure anatomique des bois archéologiques avec celle de collections de comparaison. Il a ainsi été montré que le tilleul était majoritairement utilisé et que d'autres espèces avaient aussi été employées dans un nombre restreint de cas ; des bois de figuier, chêne, cèdre, pin, hêtre, sapin et saule ont été recensés [282]. L'Égypte étant une terre pauvre en ressources ligneuses, la majorité de



FIGURE 6.8 – *Portrait de femme*, musée du Louvre, inv. MNC 1693. Encaustique sur bois. H. 55 cm ; L. 34 cm. Au milieu photographie couleur © C2RMF, D. Vigears ; à gauche photographie sous éclairage ultra-violet © C2RMF, D. Vigears ; à droite radiographie © C2RMF, T. Borel. D'après [281].

ces espèces est importée, à l'exception du figuier sycomore et du saule qui poussent localement.

En ce qui concerne la couche de préparation et la matière picturale, elles ont été caractérisées, après un examen attentif à l'œil nu sous lumière visible et ultra-violette, par une batterie de techniques d'analyse complémentaires (MEB-EDS, spectrométries infrarouge et Raman, chromatographie en phase gazeuse). Il a ainsi été montré que la matière picturale comprenait différents pigments : le blanc de plomb (carbonate de plomb), pigment majoritaire utilisé dans les portraits du Fayoum, notamment au niveau des carnations et des vêtements, la jarosite (sulfate de fer naturel) pour les jaunes, des terres renfermant du fer pour les bruns et beiges, de minium (oxyde de plomb) pour les rouges plutôt dans les couches profondes, des oxydes de fer dans les couches superficielles, de la garance fixée sur un sulfate d'aluminium (alun ou alunite) pour les roses et les violets et des terres vertes pour les rares plages de cette couleur [281]. Du bleu égyptien a également été identifié dans quelques cas, mais il n'est jamais utilisé isolément et est le plus souvent associé à la garance dans les zones violettes des vêtements.

Outre la connaissance des matériaux exploités par les peintres, ces observations et déterminations contribuent à mettre en lumière les influences culturelles qui ont nourri les pratiques funéraires de l'Égypte romaine. Ainsi, la tétrachromie des portraits se rapproche de celle décrite par les peintres grecs du IV^{e} siècle avant J.-C. tels que Apelle et Nicomaque, telle qu'elle a été rapportée par Pline autour de l'*atramentum* (noir), du *malinum* (blanc), du *sil attique* (jaune) et du *sinopis* du Pont (rouge). Certains pigments ou matériaux de préparation, utilisés de longue date en Égypte, proviennent de sources de matières premières de ce pays. Il s'agit par exemple des sulfates de calcium, de l'alun, de la jarosite ou des ocres. En revanche, d'autres relèvent clairement d'apports du monde romain. Ainsi, si la garance était utilisée en Égypte

comme élément de teinture des fibres végétales, il existe peu de sources naturelles potentielles en Égypte (une seule espèce sauvage peu répandue, *Rubia tenuifolia*). En outre, à l'époque pharaonique, les roses étaient obtenus par un mélange d'oxydes de fer rouges et de carbonates de calcium. Il est donc très probable que l'utilisation de la garance dans les portraits du Fayoum signe l'influence romaine, d'autant plus que le mélange bleu égyptien / garance fournit une teinte violette imitant la pourpre, matériau impérial dans le monde romain. Enfin, le blanc de plomb, largement utilisé dans les portraits, est également un matériau importé.

Ainsi, le syncrétisme des influences culturelles perceptibles à la seule observation et étude visuelle des portraits du Fayoum se retrouve jusque dans la matière picturale et les autres matériaux exploités (bois), témoignant d'une étroite imbrication entre les différentes coutumes et savoir-faire issus des mondes égyptien, grec et romain.

La prise en considération de l'ensemble des données maintenant disponibles sur ces œuvres exceptionnelles, depuis la description iconographique jusqu'aux matériaux mis en jeu, ouvre la voie à de nouvelles questions. Au-delà du style, des techniques employées, des matériaux exploités et de leur provenance, se pose en effet la question du statut de la production de telles œuvres funéraires, de celui des artisans qui les ont réalisées, de l'organisation de la production artisanale et du contrôle de l'acquisition des matières premières relevant de l'exploitation de gisements ou d'espèces végétales répartis sur une grande partie de l'Empire romain. Les portraits du Fayoum n'ont ainsi pas encore livré tous leurs secrets et sont à même de nourrir des problématiques culturelles, socio-économiques et plus largement anthropologiques dans les années qui viennent.

2.2 Sculptures et objets en matériaux cireux du patrimoine culturel

Après les portraits funéraires peints sur panneau, il nous paraissait important d'aborder des œuvres en trois dimensions qui imposent des contraintes différentes aux examens. Nous avons choisi la question des sculptures et objets contenant des matériaux cireux pour différentes raisons : il s'agit d'une part d'œuvres relativement peu connues ; d'autre part, ces œuvres composites sont extrêmement fragiles et nécessitent des conditions spécifiques de conservation ; enfin, comme fil conducteur avec les portraits précédemment traités, elles sont à base de cire, bien souvent de cire d'abeille, et illustrent l'utilisation de ce matériau que l'on retrouve aussi bien dans des objets archéologiques (cire d'abeille identifiée dans des récipients en céramique néolithiques) qu'en contexte muséal (tablettes à écrire en cire du monde romain ; sceaux royaux médiévaux ; sculptures en cire).

Dans le domaine de la sculpture, les cires ont été utilisées pour réaliser des études préalables ou comme matière première. Des recherches menées en collaboration entre le Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF, Paris) et divers musées, en particulier le musée d'Orsay, ont permis d'appréhender l'architecture interne de ces sculptures, leur composition et de déterminer certains processus à l'origine de leur altération [201, 283-285]. C'est grâce à la mise en place d'une stratégie fondée sur des méthodes d'examen et des techniques d'analyse non invasives (photographies sous lumière blanche et sous rayonnement ultra-violet, radiographies ;



Figure 6.9 – Sculpture *La Critique artistique* par François Rupert CARABIN, 1896, H. 21 cm, musée d'Orsay, inv. RF 4643. A gauche photographie en couleur © C2RMF, D. Bagault ; au milieu radiographie © C2RMF, T. Borel ; à droite photographie sous rayonnement UV © C2RMF, D. Bagault.

analyse élémentaire par spectrométrie de fluorescence X ; analyse structurale par spectrométrie Raman) et sur la caractérisation physico-chimique de micro-prélèvements par diverses techniques complémentaires non ou micro-destructives, que les œuvres ont pu être étudiées.

La présentation exhaustive de tels résultats dépasse largement le cadre de cet ouvrage ; en revanche, il nous a paru intéressant de nous attarder sur une sculpture qui illustre particulièrement bien la complémentarité des méthodes utilisées pour la compréhension de l'œuvre. Il s'agit d'une petite sculpture en cire polychrome, *La Critique artistique*, réalisée en 1896 par François-Rupert Carabin (1862-1932) en hommage à Roger Marx (Nancy 1859 – Paris 1913), critique artistique et inspecteur des Beaux-Arts, faisant aujourd'hui partie des collections du musée d'Orsay.

Les photographies et radiographies réalisées au C2RMF ont permis de révéler la structure métallique interne de la sculpture et de mettre en évidence les fissures ou fractures qui ont fait l'objet de restaurations (figure 6.9).

Sur la radiographie, la cire présente par endroits un aspect particulier (bras, jambes) évoquant un travail au colombin autour des armatures. La matière contient quelques

inclusions de petite taille et de densité proche de la matière principale, témoignant de la présence d'une charge minérale. Le matériau ayant servi à réaliser la tige de l'armature métallique au niveau de la plume, a par ailleurs été identifié par fluorescence X comme du fer blanc (fer recouvert d'une couche d'étain).

Les analyses physico-chimiques ont permis quant à elles d'identifier les recettes utilisées par François-Rupert Carabin pour réaliser la sculpture : un mélange de cire d'abeille, de résine de conifère, d'amidon et de blanc de plomb, matériaux auxquels ont probablement été rajoutées des matières grasses, pour réaliser le matériau cireux beige. Une recette très proche, contenant plus de résine, mais sans amidon, a été décelée dans la plume verte. Du blanc de zinc a peut-être également été ajouté par endroits. La chevelure a été colorée en rouge par des oxydes de fer tandis que la couleur vert sombre de la plume est due à des pigments au cuivre mélangés à du noir de carbone.

Ainsi, la matrice cireuse, uniquement réalisée avec des substances naturelles, correspond à une recette relativement simple et classique fréquemment utilisée pour la réalisation de sculptures en cire. La résine de conifère permet à la fois de colorer la cire et d'en modifier les propriétés tandis que l'amidon joue le rôle de charge et permet parfois également d'économiser de la cire d'abeille, qui a toujours été un matériau onéreux.

À cette matrice cireuse ont été ajoutés des pigments et opacifiants : pigments au cuivre et noir de carbone pour colorer la plume en vert ; blanc de plomb présent sur l'ensemble de la sculpture, ou encore oxydes de fer pour colorer la chevelure.

À une période où un grand nombre de matériaux étaient utilisés dans le domaine de la sculpture en cire, l'artiste s'est donc contenté dans ce cas de matériaux naturels utilisés depuis des millénaires (cire d'abeille et résine de pin notamment) et de recettes relativement classiques et simples, sans chercher à tirer parti des nouveaux matériaux synthétiques disponibles sur le marché à partir du XIX^{e} siècle tels que la paraffine et la stéarine.

L'ensemble de ces données, lorsqu'elles sont obtenues sur des séries d'œuvres, représentent des éléments précieux pour appréhender les techniques des artistes, les comparer, mieux connaître leur évolution au cours du temps et pour détecter les altérations et les épisodes de restauration. Elles fournissent également des informations indispensables à la mise en place de stratégies adaptées de conservation préventive.

2.3 La statuaire en bronze

La statuaire réalisée en alliages à base de cuivre représente une des manifestations techniques et artistiques les plus marquantes de l'Antiquité. De dimensions très variables, les pièces peuvent être fabriquées en fonte pleine ou creuse. Plusieurs questions se posent sur leurs techniques de fabrication, leur état de conservation et leur authenticité.

Le procédé indirect de fonte à la cire perdue (figure 6.10) permet la fabrication de pièces en une coulée unique. Il se déroule en plusieurs étapes : réalisation d'un premier moule en argile autour d'un modèle ; découpage de ce moule en plusieurs parties ; in-

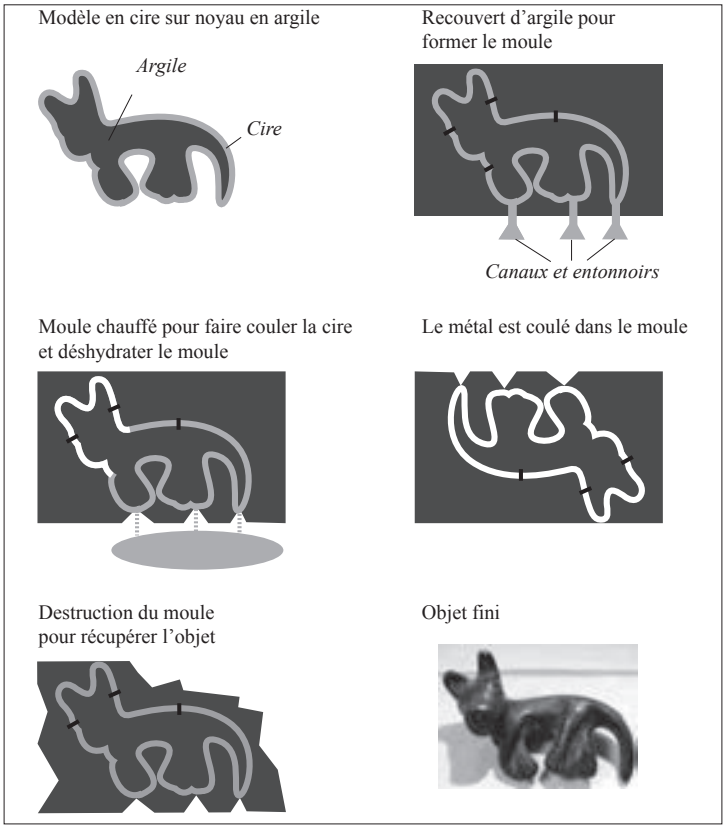


FIGURE 6.10 – Schéma de réalisation d'une statuette en bronze (photographie en bas à droite, © M. F. Guerra, CNRS) par la méthode de la cire perdue, d'après [82]. Lire de haut en bas et de gauche à droite.

troduction de cire à l'intérieur de chaque portion de moule ; assemblage des différentes pièces en cire obtenues ; mise en place du noyau d'argile ; construction du moule de coulée autour de la cire. Il était parfois possible d'obtenir un objet à partir d'un seul moule mais dans bien des cas, une statue résultait de la fabrication de plusieurs pièces réalisées à la cire perdue en une seule coulée, puis assemblées. Certains objets font appel à un procédé très particulier d'assemblage : le soudage par fusion au bronze liquide qui a été perdu à la fin de l'Antiquité, mais qui était très répandu pour la grande statuaire à l'époque grecque et romaine. La figure 6.11 illustre le montage de la statue du cheval de Neuvy-en-Sulias (I^{er} siècle de notre ère), ainsi que la mise en œuvre du procédé de soudage par fusion au bronze liquide. Ce procédé, dont la mise en oeuvre est illustrée sur la figure 6.12, consistait à verser directement entre les deux pièces à assembler du bronze liquide de même composition que le métal de base, le soudage étant obtenu par fusion locale des bords à joindre [286].

La composition des alliages de bronze de la grande statuaire est un autre élément permettant d'appréhender leur fabrication. Ces compositions ont évolué au cours du

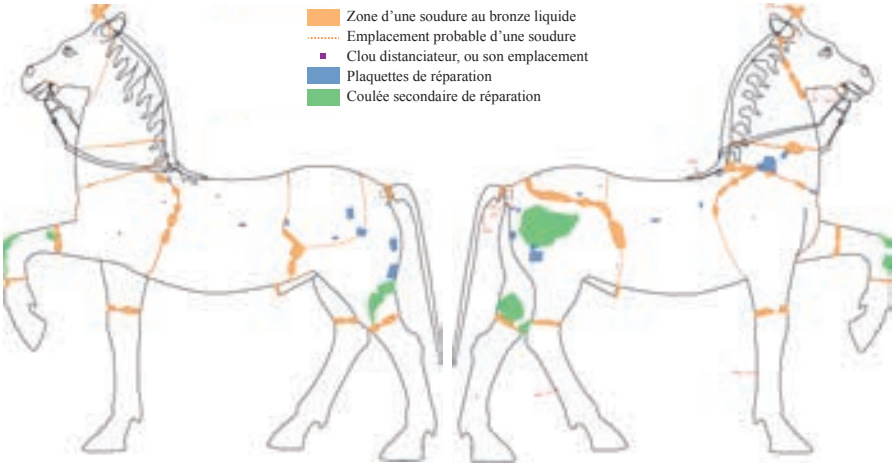


FIGURE 6.11 – Schéma de synthèse des observations techniques effectuées sur le cheval de Neuvy-en-Sullias (H. 112,5 cm, musée historique et archéologique d'Orléans). Les soudures se matérialisent sous la forme de cordons linéaires ponctués de cuvettes plus ou moins rapprochées [286]. Images cédées par © Benoît Mille, C2RMF.

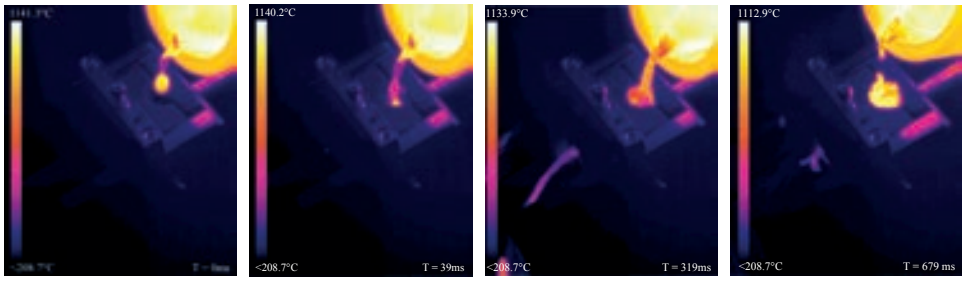


FIGURE 6.12 – Suivi thermique à la caméra infrarouge de la réalisation d'une soudure expérimentale [286]. Images cédées par Benoît Mille.

temps et peuvent représenter un élément datant important. Une base de données contenant les résultats des analyses de près de 200 statues a été réalisée par B. Mille et collaborateurs [106]. Les graphiques de la figure 6.13, qui représentent les teneurs plomb (Pb), étain (Sn) et en zinc (Zn) en fonction de la datation stylistique des statues, montrent que les compositions des grands bronzes étaient très contrôlées et que le plomb demeure l'élément chimique le plus intéressant du point de vue chronologique [106].

Les méthodes d'examen apportent un grand nombre d'informations sur la fabrication de ces objets. La radiographie permet par exemple de mettre en évidence la présence de clous distanciateurs appliqués pendant le procédé de fonte à la cire perdue. L'état de conservation (niveau de corrosion) des clous distanciateurs qui se trouvent à l'intérieur des statues fournit des indices sur la date de fabrication de l'objet. Ces clous distanciateurs étaient utilisés pour maintenir en place, pendant la coulée, le noyau

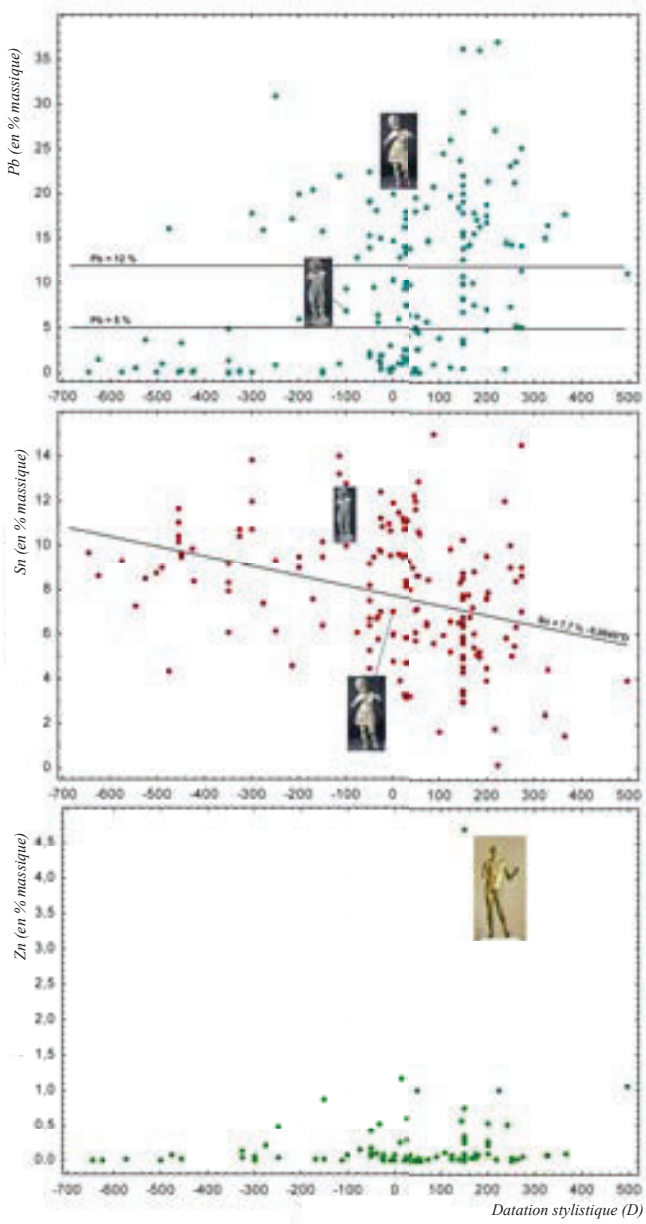


FIGURE 6.13 – Teneurs en plomb (Pb), étain (Sn) et zinc (Zn) en fonction de la datation stylistique de plus de 200 grands bronzes des périodes antiques grecques et romaines. D'après [106]. Le plomb reste l'élément le plus intéressant du point de vue chronologique ; l'étain, quant à lui, connaît une décroissance au cours du temps tandis que le zinc est quasiment absent, y compris à la période romaine, certainement car sa présence complique l'opération de soudage. Images cédées par © Benoît Mille, C2RMF.

constitué d'argile et de matériaux organiques qui était ensuite recouvert de la couche de cire [287].

La radiographie peut également mettre en évidence la présence des restaurations : superposition de couches de métal et utilisation d'autres alliages de densité différente sont en effet facilement perceptibles [288]. Des structures internes de montage, typiquement modernes et liées à une restauration peuvent ainsi être mises au jour comme pour le chat de la collection Gayer-Anderson (*British Museum*), datant de la Basse Époque, sur la figure 3.8 [82]. La radiographie (220 kV, 8 minutes, 5 mA, film Kodak Industrex) met en évidence le montage moderne de la tête du chat par la présence d'un cylindre qui a été introduit pour tenir la tête et le cou de l'animal ainsi que les craquelures en surface (lignes épaisses blanches) réparées par brasure (soudure en plomb et étain).



Figure 6.14 – Radiographies en vues de face et de profil de l'Éphèbe d'Agde, réalisées avec une tension d'accélération de 120 à 420 kV, intensité de 4 mA, temps d'exposition de quelques minutes à quelques heures, et filtres de cuivre ou de plomb [289]. Image cédée par © Benoît Mille, C2RMF.

La couverture radiographique complète de l'Éphèbe d'Agde a montré que lors de sa restauration de 1967 un tube métallique avait été glissé dans la jambe droite (figure 6.14) jusqu'à la hanche pour permettre le soclage et le maintien de la statue [289]. La toile en fibres de verre noyée dans une résine polyester chargée d'une poudre métallique ajoutée lors de la restauration empêche néanmoins l'observation directe de la paroi interne de la statue, réduisant les possibilités d'étude technologique. Cette statue a été réalisée par assemblage de coulées primaires (le corps, la tête et les quatre membres) au moyen de la technique de soudage par fusion au bronze liquide. Le résultat obtenu pour les doigts est illustré sur la figure 6.15 [289].

L'observation par radiographie peut, dans le cas de statues creuses, être complétée par un examen endoscopique qui permet de mettre en évidence certains détails du procédé métallurgique de fabrication, comme le travail de la cire qui reste imprimé sur le bronze. La figure 6.16 illustre pour une statue d'enfant d'époque hellénistique découverte en mer au large de Marseilhan-Plage (Hérault), à quelques encablures du Cap d'Agde sur le site des Riches-Dunes, la présence de coulures sur la face interne du bronze [106]. Ces coulures correspondent aux gouttelettes de la cire du procédé indirect (sur négatif) de fonte à la cire perdue, qui sont reproduites dans le métal, et dont la morphologie est très différente de celles correspondant aux zones d'assemblage (par fuite de métal), comme sur le pied (figure 6.16b) de cette même statue [106].

Les méthodes de reconstitution 3D, tomographie X ou neutronique, selon les dimensions des statues, permettent également de produire des images de l'objet par tranche et ainsi de voir qu'il s'agit d'une fonte creuse et de situer les clous distanciateurs [290, 291]. La tomographie X de l'intérieur du bras gauche d'une statue de bronze d'époque romaine découvert en Lorraine (figure 6.17) montre que la statue a été fabriquée par la technique de la cire perdue et met en évidence des coulures de métal visibles sur la « gouttière » de la face interne de l'avant-bras [292]. Deux pièces de cire en forme de « gouttière » ont été fabriquées séparément et ensuite assemblées pour former l'avant-bras en cire.

Si la morphologie interne des statues en bronze apporte des renseignements sur les procédés métallurgiques de production, l'observation de leur surface peut mettre en évidence la présence de corrosions et de restes de pigments, qu'il est possible d'identifier par spectrométrie Raman et diffraction des rayons X. Pour une statuette en bronze d'Osiris, datée du Bas Empire et appartenant au *British Museum*, il a ainsi été possible [293] de révéler la présence d'ocre, de lapis-lazuli, de bleu égyptien et de noir de carbone, ce qui a permis de donner une idée de l'aspect de ces statuettes au sortir de l'atelier (figure 6.18).

L'application de patines permet également de changer l'aspect de la surface d'un objet ; cette opération peut dater de la réalisation de la pièce elle-même (*cf. infra*) mais aussi témoigner d'épisodes de restauration. Dans le cas du chat de la collection Gayer-Anderson, deux patines sont visibles, l'une rouge foncé, l'autre en nuances de vert. Leur analyse par diffraction des rayons X et spectrométrie Raman a montré que la couche rouge était de la cuprite (Cu_2O), développée naturellement en milieu atmosphérique, alors que la couche verte était constituée de quelques produits de corrosion du cuivre (malachite - carbonate de cuivre $Cu_2CO_3(OH)_2$, et ataca-



FIGURE 6.15 – Détail des doigts de l'Ephèbe d'Agde soudés par fusion au bronze liquide [289]. Images cédées par © Benoît Mille, C2RMF.



FIGURE 6.16 – Statue d'enfant d'époque hellénistique découverte en mer au large de Marseilhan-Plage [106]. A) Les coulures dans l'intérieur du bras témoignent du travail de la cire depuis la face interne, et donc du procédé indirect de fonte à la cire perdue. B) Vue de la face interne du bronze au niveau de la soudure du pied droit où la fuite du métal de soudure en (1) a provoqué la formation de coulures en (2). Images cédées par © Benoît Mille, C2RMF.

mite - chlorure hydraté de cuivre $Cu_2Cl(OH)_3$), mais surtout d'un mélange qui n'a été commercialisé qu'à partir du début du XX^e siècle. Constitué de blanc de plomb ($2Pb(CO_3)_2{\cdot}Pb(OH)_2$), de sulfate de baryum ($BaSO_4$), de jaune de chrome ($PbCrO_4$) et de bleu de Prusse, ce mélange a été utilisé par les restaurateurs pour masquer la région d'intervention [82].

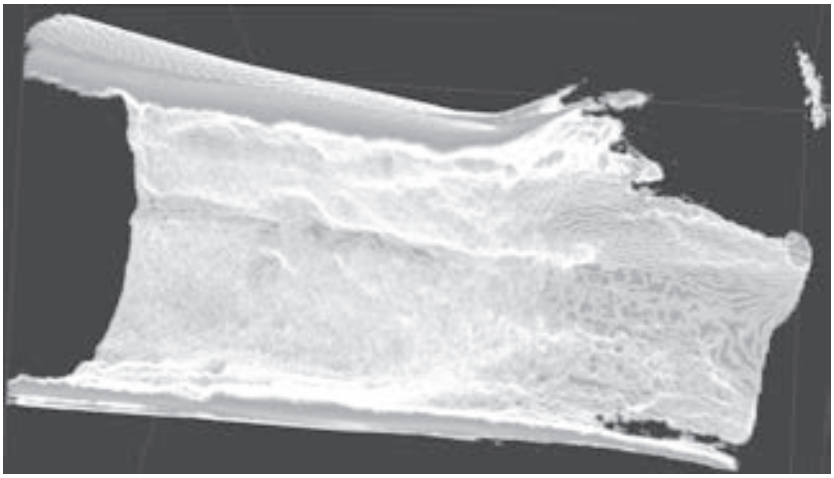


FIGURE 6.17 – Tomographie de l'avant-bras d'une statue de bronze d'époque romaine découvert en Lorraine : remarquer la ligne de jonction des deux pièces en cire en forme de « gouttière » [292]. Image cédée par © Benoît Mille, C2RMF.

Les produits de corrosion des alliages à base de cuivre sont souvent facilement identifiables à partir de techniques élémentaires et structurales. Ce sont en général la FX, le MEB, la DRX et la spectrométrie Raman qui sont utilisés pour ces études [294]. La figure 6.19 présente une image sous loupe binoculaire d'une zone corrodée d'un bronze. Sur cette même figure sont présentés des spectres EDS et DRX de certains produits de corrosion ainsi que la liste de tous les produits de corrosion identifiés par DRX.

Enfin, la polychromie peut être obtenue par dorure des statues. Cette technique est souvent appliquée à la statuaire égyptienne et est observable sous binoculaire, même pour des objets très corrodés. La fine feuille d'or reste dans ce cas très souvent retenue au sein des produits de corrosion. Pour une statuette en bronze représentant Osiris, datée de la III^e Période Intermédiaire – IV^e s. av. J.-C., analysée par Scott et Dodd en 2002 [295], la dorure a été réalisée avec une feuille de 0.023 mm (23 μm) d'épaisseur, constituée de 84.4 % Au, 3.15 % Ag et 12.4 % Cu, mais ce dernier élément est difficile à déterminer car il peut aussi provenir du bronze. Des fragments d'un verre bleu, faisant certainement partie de la polychromie de la statuette, se sont également retrouvés piégés dans les produits de corrosion. L'analyse a permis de déterminer un verre de type sodocalcique avec de fortes teneurs en magnésie, typiques en Égypte vers 500 av. J.-C., coloré par du cobalt et du cuivre et opacifié à l'antimoine, ce qui confirme la datation de la statuette, en cohérence avec la composition de l'alliage.



Figure 6.18 – (Gauche) Statuette en bronze représentant Osiris datée du Bas Empire (664-305 av. J.-C.) en mauvais état de conservation, appartenant au *British Museum* (EA60592). Certaines parties de l'objet sont absentes, les incrustations restantes sont cachées par les couches de corrosion ; seulement quelques traces de dorure ont survécu sur la surface. (Droite) Reconstitution virtuelle en couleurs originelles en utilisant les données obtenues par analyse pendant le nettoyage et en ajoutant les parties manquantes selon [293]. Images cédées par © The Trustees of the British Museum.

3 Quelques exemples sur les questions de provenance

La détermination de l'origine géographique des matières premières utilisées par les populations du passé permet, en fonction des zones chrono-culturelles considérées, d'appréhender les territoires dans lesquels évoluaient les groupes humains, de déterminer les modalités d'échange de certaines ressources ou produits finis et d'étudier les circuits commerciaux. Certains matériaux sont plus propices que d'autres pour la détermination des provenances, citons notamment : l'obsidienne [296-301], l'ambre, en particulier celle de la Baltique [27, 302-304], les marbres [305-307], les roches vertes [308], les pierres précieuses [309], les céramiques [310], les verres [311, 312] et les métaux ferreux [313, 314], sans que cette liste soit exhaustive.

Cette question ayant récemment fait l'objet d'un ouvrage entier dans cette même collection [6], nous l'illustrerons ici succinctement à partir d'une étude sur des métaux

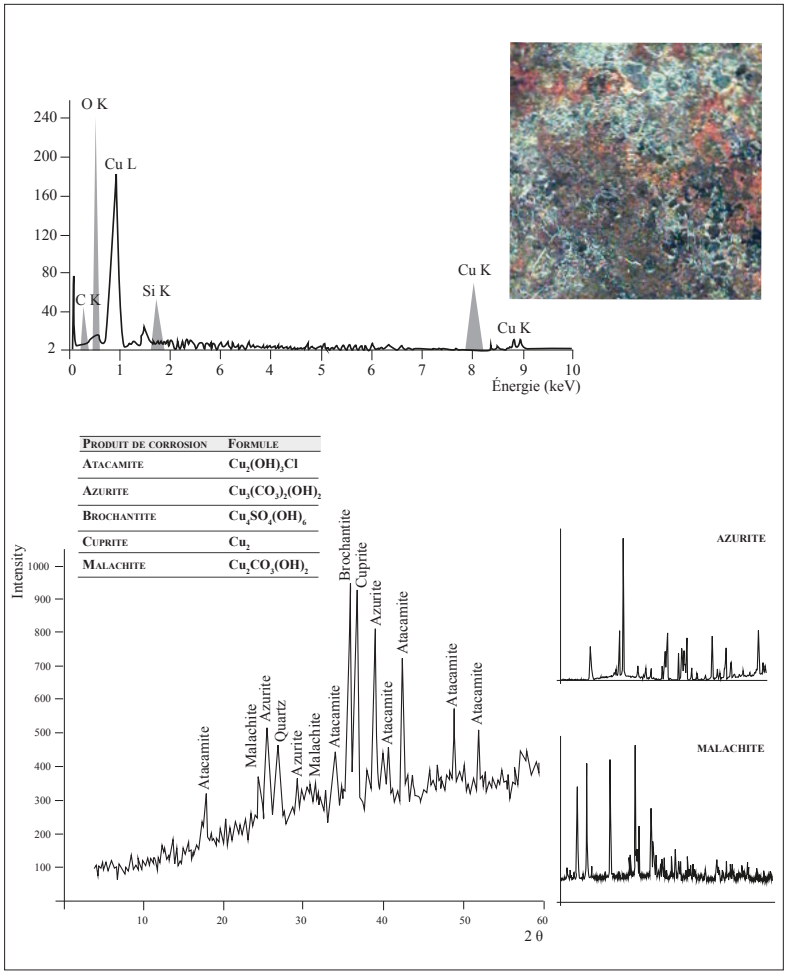


Figure 6.19 – Image sous loupe binoculaire de la surface d'un bronze corrodé et spectre obtenu par EDS (en haut) ; diffractogramme de la surface du bronze corrodé, spectres référence de l'azurite et de la malachite et liste de tous les produits de corrosion identifiés par diffraction des rayons X (en bas à gauche).

précieux, pour lesquels les sources peuvent être particulièrement bien enregistrées au sein de la composition chimique.

Les métaux précieux (or, argent, platine) sont utilisés pour la fabrication d'objets de typologies très variées. Associés aux expressions de richesse et de pouvoir (bijoux et autres objets d'apparat), ils ont occupé une place importante dans les relations commerciales (monnaies, lingots) et ont été impliqués dans certains rites religieux ou funéraires.

Les métaux précieux sont rares, mais leur couleur et leur éclat étant difficilement remplaçables par d'autres matériaux, ils ont été avidement recherchés et intensément

exploités dans une course parfois effrénée ayant conduit certaines sociétés à s'affronter [12]. Ainsi, les routes de ces métaux, surtout celles de l'or, sont intrinsèquement liées au développement économique des sociétés, et les tracer permet de reconstituer leur histoire économique et de comprendre certains événements sociaux.

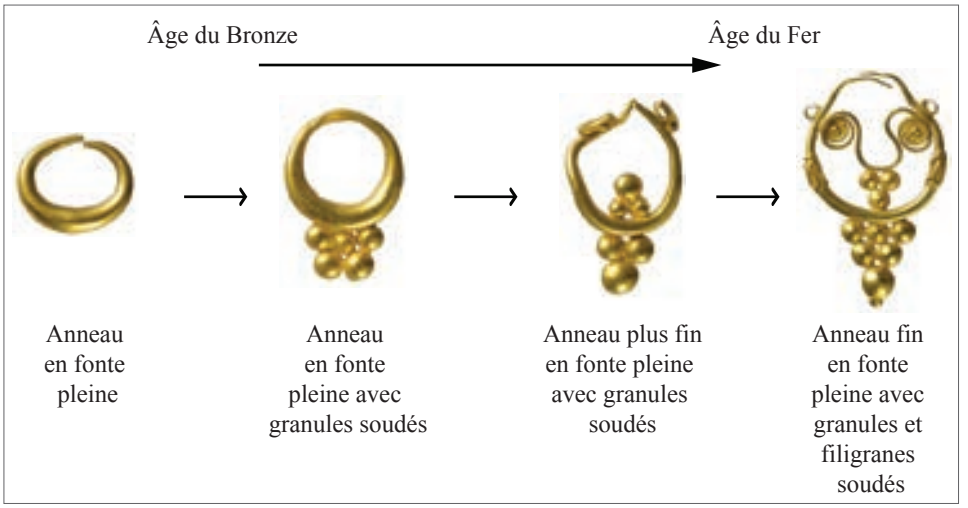


FIGURE 6.20 – Hypothèse d'évolution typologique des boucles d'oreille en or produites en péninsule ibérique entre l'âge du bronze et l'âge du fer [318]. Les anneaux simples produits en fonte pleine à l'âge du bronze dans la pure tradition atlantique sont ensuite décorés à l'âge du fer dans la pure tradition méditerranéenne, avec des granules ou des demi-granules et des filigranes qui augmentent les dimensions du bijou tout en diminuant la quantité de matière première nécessaire à sa fabrication. Image cédée par le projet © AuCORRE (dir. M. F. Guerra) et le musée national d'Archéologie de Lisbonne, Portugal [319].

Deux problèmes sont à prendre en considération quand il s'agit de déterminer l'origine et les voies circulation d'un métal précieux : d'une part, les objets sont rares, fragiles et souvent de petites dimensions, ce qui implique l'utilisation de techniques d'analyse non destructives ayant une bonne résolution spatiale ; d'autre part, ces objets, une fois qu'ils sont cassés ou inutiles, démodés et obsolètes, ont souvent été fondus, voire refondus, pour fabriquer de nouveaux objets [13] ; ces opérations sont responsables d'une perte d'information sur le métal original (altération, modification de la signature chimique originelle). S'il est déjà difficile de déterminer la provenance de matériaux qui passent par des chaînes opératoires de type thermo-mécanique, la tâche se complexifie lorsque ces matériaux sont fondus, refondus, mélangés et réutilisés. D'autres difficultés sont souvent rencontrées lors de l'étude analytique de ces objets : forme des éléments en métal précieux, par exemple dans le cas de tesselles réalisées à partir d'une fine feuille d'or de moins de 1 µm d'épaisseur, entre deux coulées de verre [315] ; nature des éléments caractéristiques de la provenance géochimique des métaux utilisés, dont

12. Rappelons des événements tels la mise en circulation massive de reliques (aussi de fausses reliques) après 1204, avec la 4e Croisade et le pillage de Byzance et les plus récentes « fièvres de l'or » dont Coloma en Californie (1848), Klondike dans l'Alaska (1896) et la Serra Pelada au Brésil (1980).

13. Rappelons le cas extrême de La Tolita (sur la côte nord de l'Équateur et sud de la Colombie) : les lingots d'or envoyés en Espagne à la période coloniale étaient produits à partir du minerai provenant des gisements qui était mélangé aux objets précolombiens fondus.

la mesure non destructive peut être très difficile, par exemple dans le cas du platine dans les feuilles d'or Xiongnu [170, 316]. Par ailleurs, il faut garder à l'esprit que les circuits d'approvisionnement et d'échange ne sont pas uniquement alimentés par la circulation des métaux précieux eux-mêmes en tant que matière première mais qu'ils impliquent bien souvent des réseaux socio-économiques complexes : importation de produits finis [317], mobilité d'artisans qui peuvent travailler des métaux locaux ou importés, travail de métaux importés par des artisans de la région avec des traditions et savoir-faire locaux, etc. La mobilité de matériaux et de savoir-faire à certaines périodes charnières est clairement perceptible dans l'évolution typologique des objets dans des aires culturelles particulières. La figure 6.20 témoigne de l'évolution typologique des anneaux d'oreille en or de la façade atlantique de la péninsule ibérique lors du passage de l'âge du bronze à l'âge du fer [318] quand les traditions atlantiques sont progressivement remplacées par les traditions méditerranéennes : abandon d'objets massifs fabriqués par coulée au profit d'objets aérés, obtenus par application de filigranes et granulations sur des plaques d'or.

Ainsi, les critères de provenance utilisés dans les études de circulation des métaux précieux sont non seulement basés sur les caractéristiques géochimiques des gisements (compositions élémentaire et isotopique) mais également sur la typologie et l'iconographie des objets et le travail du métal. Le choix des techniques à mettre en œuvre pour déterminer la composition chimique dépend du type de métal considéré [14] et des caractéristiques de l'objet à étudier. Si, pour les matrices d'argent, plusieurs études de provenance ont fait appel aux analyses isotopiques, pour les matrices d'or, ce sont majoritairement des analyses élémentaires non destructives qui sont mises en œuvre.

Nous présentons ci-dessous deux exemples d'étude de provenance qui montrent comment utiliser les informations géochimiques pour caractériser un métal précieux et le suivre, même lors de périodes de grande inflation [178, 320], ce qui permet aussi parfois d'identifier des parties ajoutées plus récemment pour compléter les objets [319, 321, 322]. Le premier exemple a trait à la provenance d'une figurine précolombienne en or et platine, dont les caractéristiques sont la présence de valeurs assez élevées (de quelques milliers de ppm, voire quelques pourcents) de certains éléments mesurables, même par des techniques portables ; le deuxième exemple considère la circulation de l'argent exploité en Amérique du sud pendant la période des Découvertes et diffusé jusqu'en Europe.

3.1 Productions précolombiennes en or et en platine : la culture La Tolita-Tumaco

L'une des plus anciennes traditions orfèvres des Andes est celle de la civilisation La Tolita-Tumaco qui s'est épanouie sur le littoral pacifique de la Colombie et de l'Équateur entre 600 av. J.-C. et 400 apr. J.-C. Cette culture se distingue par la plus ancienne utilisation du platine, métal dont le point de fusion est de 1 770°C. Une des caractéristiques principales de cette métallurgie est la production d'objets bicolores

14. Pour l'analyse isotopique, il faut que la teneur de l'élément utilisé dans l'or ou l'argent, normalement le plomb, soit suffisante pour permettre une prise d'échantillon de dimensions réduites. Les rapports isotopiques de l'osmium ont par exemple été utilisés pour certains types d'or ainsi que des datations basées sur la méthode U/Th–^{4}He.

jaunes-blancs fondée sur l'utilisation des alliages d'or et de platine. Ces derniers étaient fabriqués par une technique de fusion par frittage [15] qui permet d'obtenir des alliages à plus basse température, en dessous de la température de fusion de tous les métaux présents. Peu de ces objets nous sont parvenus. L'un des plus connus est actuellement conservé au musée du Quai Branly à Paris. Il s'agit d'une figurine masculine en or, appelée *Señor El Angel* car découverte sur le site El Angel (sud-ouest de Tulcán, province du Carchi, Équateur), qui provient d'une région hors de l'aire culturelle La Tolita-Tumaco. Au-delà de sa grande ressemblance avec la fameuse figurine féminine en or appelée *Dama de Frías* (site de Frías, Alto Piura, Pérou) fabriquée en or avec des yeux en platine, elle est typologiquement très proche de plusieurs réalisations de cette culture.



Figure 6.21 – Analyse PIXE de la figurine composite d'*El Angel* (or, argent, platine. Hauteur 13 cm, largeur 6 cm). La radiographie X de sa jambe gauche montre qu'il s'agit d'une plaque en or de fabrication distincte alors que l'observation sous binoculaire des yeux met en évidence l'utilisation de plaques de couleurs différentes et de fils du contour fabriqués par différents procédés, l'un par martelage et l'autre par tréfilage. Photographies © M. F. Guerra, CNRS.

Une étude analytique non-destructive a été menée (figure 6.21) permettant de mettre en évidence les techniques de fabrication de la figurine ainsi qu'une intervention de restauration (ajout de parties manquantes). La radiographie X pratiquée sur la fi-

15. Il s'agit du premier essai connu de métallurgie des poudres, frittage (en anglais *sintering*) en phase solide de poudres métalliques, dans ce cas de platine et d'or [323, 324].

gurine indique que la jambe gauche est de fabrication distincte du reste, car réalisée avec une plaque d'or d'épaisseur différente des autres plaques ayant servi au montage du corps. L'observation sous loupe binoculaire montre que l'un des yeux est constitué d'une plaque grisâtre et d'un fil torsadé obtenu par tréfilage. L'autre œil est réalisé avec une plaque blanchâtre et un fil torsadé obtenu par martelage. L'analyse élémentaire des différents éléments constitutifs de la figurine révèle la présence en moyenne d'environ 3 % de platine dans l'alliage d'or, ce qui est cohérent par rapport à ce que l'on connaît des ors de La Tolita-Tumaco ; seuls la jambe gauche et le fil tréfilé font exception. Ces deux éléments, sans platine, présentent une composition élémentaire typique des alliages de 18 carats utilisés pour la production d'orfèvrerie au XIX^{e} siècle, ce qui semble indiquer un ajout pour un remontage de la figurine postérieur à sa découverte. Quant aux yeux, l'un est fabriqué avec une plaque dont la composition est conforme à celle d'un alliage d'or de la culture La Tolita-Tumaco (alliage d'or contenant environ 35 % de platine), tandis que le second contient un alliage moderne contenant 49,5 % d'argent et 47,1 % de cuivre.

Après avoir distingué les parties modernes des éléments originels, il s'agissait de confirmer ce dernier point à partir de la provenance des ors utilisés afin de vérifier qu'ils provenaient bien de gisements situés dans l'aire d'influence de la culture La Tolita-Tumaco. Pour ce faire, il était nécessaire de déterminer certaines des caractéristiques des ors et platines de la côte de l'Équateur et de la Colombie. La présence attendue de fortes teneurs en Fe (associées au platine) dans l'alliage de platine de l'œil et d'inclusions d'éléments du groupe du platine (ou EGPs : ruthénium, rhodium, palladium, osmium, iridium et platine) sur la surface des plaques constitutives de la figurine a permis de mettre en évidence l'utilisation des riches alluvions de la côte. La figure 6.22 illustre deux inclusions d'EGPs identifiées sur le dos de la figurine, analysées qualitativement au MEB-EDS.

La comparaison des teneurs en palladium et platine dans les objets attribués à la culture La Tolita-Tumaco et dans la figurine *El Angel* confirme son attribution, même si son lieu de découverte ne se situe pas dans l'aire de circulation de cette culture. Lors d'une analyse récente de la *Dama de Frías* par FX portable [325], le platine n'a pas été mesuré, mais si l'on considère les autres éléments majeurs de l'alliage, l'argent et le cuivre, les résultats obtenus pour la figurine féminine et deux autres objets de Frías de typologie La Tolita-Tumaco sont proches des concentrations déterminées pour la figurine d'*El Angel* (figure 6.23).

Enfin, une observation attentive des fils utilisés pour la jonction des plaques qui constituent la figurine d'*El Angel* a mis en évidence la présence de trois typologies et de différentes couleurs. L'analyse révèle l'utilisation d'alliages modernes : des laitons et des ors de 18 carats. Ceci montre que, contrairement à son montage actuel, la figurine d'*El Angel* devait, à l'origine, comme d'autres figurines La Tolita-Tumaco, présenter une configuration rigide et non mobile.

3.2 Argent andin et économie européenne au XVI^{e} siècle

La période des grandes découvertes apporte à une Europe économiquement affaiblie les métaux des riches sources d'or et d'argent des Amériques. Les premiers métaux

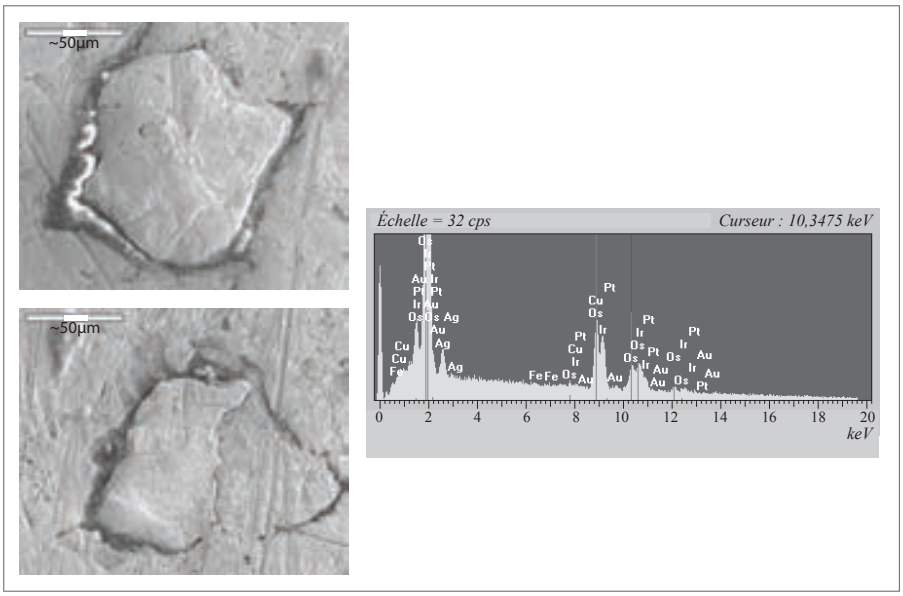


Figure 6.22 – Morphologie et composition des inclusions de platinoïdes identifiées au MEB-EDS sur la surface des plaques martelées qui forment la figurine d'*El Angel*.Images © M. F. Guerra, CNRS.

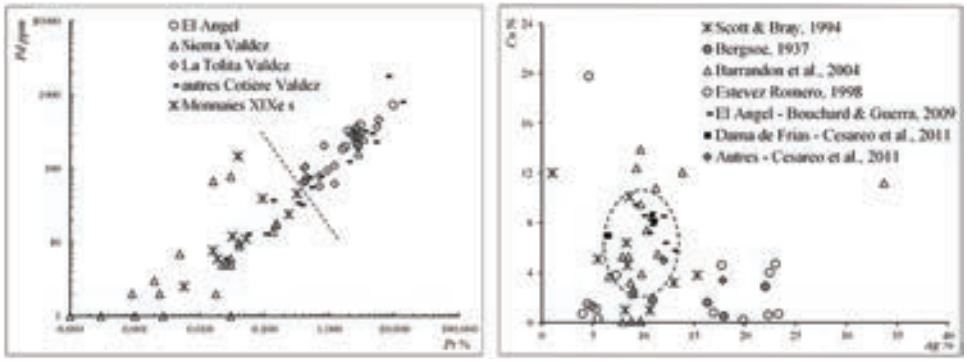


Figure 6.23 – Représentation des concentrations en Ag et en Cu (à droite) et en Pd et en Pt (à gauche) dans les alliages utilisés pour la fabrication de la figurine d'*El Angel* et d'objets appartenant à la civilisation La Tolita-Tumaco ou provenant de la province d'Esmeraldas publiés par différents auteurs [325-329] et des monnaies plus récentes produites en Colombie avec des ors locaux [178].

sont exploités à partir du XVI^{e} siècle dans la région andine par les Espagnols, puis, à partir du XVIII^{e} siècle au Brésil par les Portugais. La première source exploitée est la montagne d'argent de Potosí, située dans la Bolivie actuelle, découverte par Francisco Pizarro lors de sa quête du mythique Eldorado. Cet argent et sa mise en circulation pourraient expliquer l'inflation subie en Europe au XVI^{e} siècle.

Pour déterminer l'arrivée d'un métal, deux conditions sont nécessaires : identifier les éléments caractéristiques et déterminer ceux qui permettent de séparer le nouveau métal de l'ancien. La géochimie des gisements hydro-thermiques d'argent et d'étain de Cerro Rico de Potosí est connue depuis le XIX^{e} siècle [330-332].

Sachant que l'argent arrive en Espagne essentiellement sous forme de monnaie ou préparé pour frapper monnaie (les « *reales de a ocho*[16] »), il suffit de développer une méthode d'analyse permettant de mesurer de façon non destructive dans une matrice d'argent les concentrations très basses des éléments qui caractérisent le métal provenant des gisements de Cerro Rico, l'indium et l'or, et d'analyser des monnaies espagnoles frappées avant la découverte de Potosí, ainsi que celles frappées par l'atelier monétaire installé à Potosí par l'Espagne. L'analyse de ces monnaies au moyen d'activation nucléaire avec des neutrons, dont l'énergie est choisie de façon à obtenir des limites de détection de l'ordre de la ppm, permet de distinguer clairement l'argent européen de l'argent bolivien (figure 6.24), l'indium étant suffisant pour caractériser ce dernier.

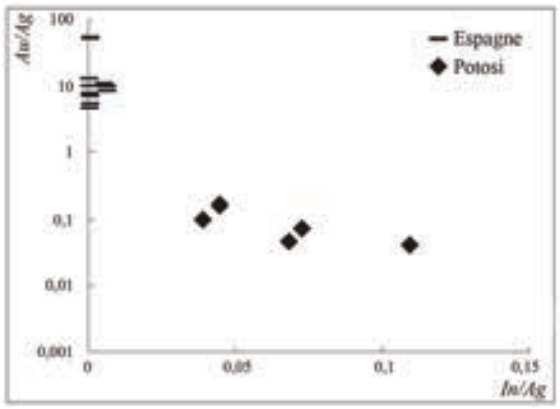


Figure 6.24 – Concentrations d'or et d'indium en fonction des teneurs en argent des monnaies espagnoles frappées par l'atelier monétaire de Potosí et des monnaies espagnoles frappées en Castille avant la découverte de Potosí [320,334].

L'analyse de monnaies espagnoles dont la frappe est postérieure à la découverte de Potosí met en évidence (figure 6.25) une arrivée massive de l'argent bolivien en Espagne sous Philippe II (1527-1598) et une disparition plutôt rapide de cet argent dans la masse monétaire mise en circulation [333].

Les monnaies espagnoles ne présentent pas la date de frappe jusqu'en 1586. Cependant, sachant que le roi lance en 1582 le projet d'un nouvel atelier en Castille, plus performant pour la frappe de monnaie, que le vice-roi Francisco de Toledo visite Potosí en 1570-1572 pour introduire avec Pedro Fernandez de Velasco la technique d'affinage

16. Les fameuses pièces de 8 reales (parfois juste désignées par pièces de huit), dont la frappe démarre en 1566, ont inondé l'Europe et les Amériques et sont même arrivées en Extrême-Orient. Elles sont trouvées dans un grand nombre d'épaves. Cette monnaie est par exemple utilisée pour les achats notamment dans l'Ingénieux Noble Don Quichotte de la Mancha, roman écrit au début du XVII^{e} siècle par Miguel de Cervantes, et dans Robinson Crusoé, roman écrit en 1719 par Daniel Defoe

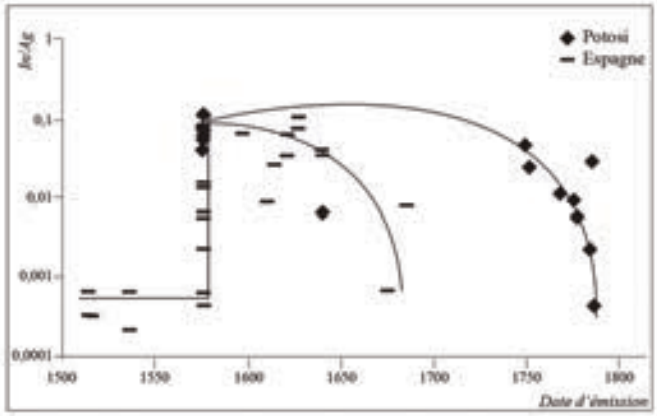


FIGURE 6.25 – Évolution des teneurs en indium en fonction de la teneur en argent des monnaies espagnoles frappées par l'atelier monétaire de Potosí et des monnaies espagnoles frappées en Castille, en fonction de la date de frappe [320,334].

de l'argent par amalgame du mercure [17], bien plus efficace que la technique de coupellation utilisée jusqu'alors, et qu'une monnaie espagnole analysée, datée de 1598, était en argent de Potosí pur, il a été possible de proposer l'arrivée massive de ce métal en Europe entre 1573 et 1575. Cette hypothèse est confortée par la date d'arrivée du métal en France. L'analyse de la monnaie française, le franc d'argent (ou franc blanc), créée en 1575 par Henri III (1574-1589) avec date de frappe, permet de montrer que l'argent de Potosí inonde les ateliers français dès 1575 [320,334].

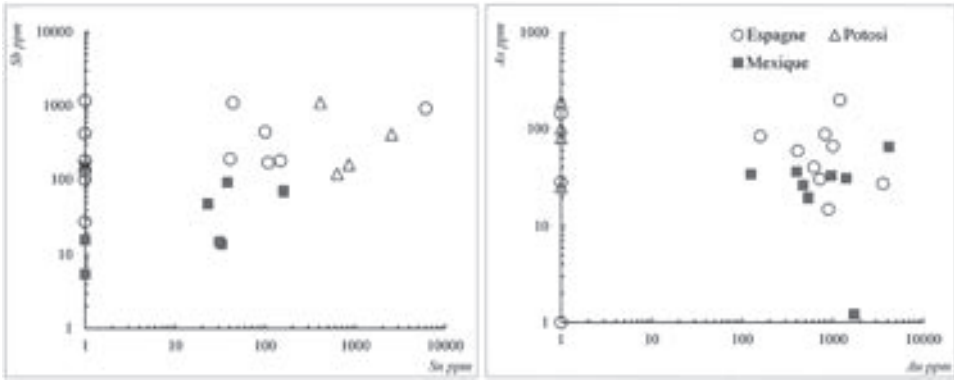


FIGURE 6.26 – Concentrations des différents éléments présents dans l'argent (antimoine, étain, arsenique et or) pour une sélection de monnaies analysées par différentes techniques d'activation nucléaire, permettant de séparer l'argent bolivien de l'argent mexicain et ainsi de mettre en évidence le remplacement du premier par le second dans les ateliers monétaires espagnols [436].

Il a néanmoins été impossible de révéler au moyen de la technique mise au point quel argent a si rapidement remplacé en Espagne l'argent bolivien. L'hypothèse qu'il

17. Les mines de mercure de Huancavelica, au Pérou, avaient été découvertes en 1563-1654.

s'agissait d'argent des mines de Mexique n'est pas simple à tester. En effet, contrairement au cas de Potosí, nous ne disposons pas d'une connaissance suffisante des éléments chimiques discriminants. Ainsi, des techniques basées sur des faisceaux de protons de haute énergie, plus « généralistes », ont été appliquées à un petit nombre d'exemplaires sélectionnés. Les concentrations en As, Sb et Sn mesurées permettent néanmoins de conforter notre hypothèse [178] comme le montre la (figure 6.26), car argent de Bolivie et du Mexique sont séparés chimiquement et la monnaie espagnole se trouve dans le ce dernier groupe.

4 Ressources alimentaires et préparations culinaires dans les poteries archéologiques

À partir du Néolithique, les récipients en céramique constituent une part non négligeable des assemblages archéologiques. Excellents marqueurs chronologiques, ils ont d'abord été étudiés d'un point de vue typo-stylistique puis ont fait l'objet de recherches concernant les sources de matières premières et les techniques de fabrication. L'aspect fonctionnel des poteries est néanmoins resté très secondaire jusqu'à une période récente, probablement en raison de l'absence de relation univoque entre une forme et une fonction.

Or, dès le début du XX^{e} siècle, plusieurs auteurs ont mentionné la présence, à la surface de céramiques archéologiques, de résidus visibles pouvant témoigner des substances préparées ou stockées dans les récipients. Des essais de solubilité, des tests microchimiques et des examens microscopiques ont permis de proposer des hypothèses relativement générales sur la gamme des denrées conservées dans certaines poteries [335]. Par la suite, des analyses en spectrométrie infrarouge dans les années 1960 puis en chromatographie en phase gazeuse dans les années 1970 et 1980 ont révélé la présence de matières grasses, de vin ou d'huile d'olive, essentiellement dans des amphores antiques pour ces deux derniers produits [336, 337]. Ce n'est cependant qu'à partir des années 1990, avec l'application du couplage de la chromatographie en phase gazeuse avec la spectrométrie de masse et grâce au développement des analyses isotopiques [207, 338, 339] et des méthodes d'ionisation douce en spectrométrie de masse [203], que des recherches ont été systématiquement entreprises sur le contenu et la fonction des récipients en céramique, majoritairement pour les périodes préhistoriques mais aussi pour l'Antiquité et le Moyen Âge [277, 340-345]. La plupart du temps focalisées sur la fraction lipidique soluble de la matière organique conservée, ces recherches ont permis de déterminer quatre grandes catégories de substances liées à l'utilisation des récipients [346] :

- des matières grasses animales de diverses natures et origines (ruminants / non ruminants, origine marine) et des produits laitiers (voir [347] pour une synthèse) ;
- quelques cas d'huiles végétales [348-350] ;
- diverses boissons obtenues à partir de produits de la ruche (hydromel – [351, 352]), de céréales (bière – [353-356]), des fruits ou des graines du cacaoyer [357-361] ou du raisin (vin – [362-372]) ;

- de la cire d'abeille [273-381].

Cependant, force est de constater que ce sont les matières grasses animales qui dominent dans les céramiques dont le contenu a été chimiquement analysé, tout au moins en Europe et dans l'aire méditerranéenne, pour des raisons qui restent à déterminer : il peut s'agir d'une conservation préférentielle mais aussi d'une utilisation intensive de ces graisses dans les préparations alimentaires dès le Néolithique.

Nous présentons ci-dessous une synthèse des substances identifiées dans les céramiques archéologiques tout en en discutant les implications sur la connaissance du comportement des sociétés étudiées.

4.1 Les matières grasses animales et les produits laitiers

Dès le début de la recherche de lipides dans des récipients en céramique, les matières grasses animales se sont révélées omniprésentes.

Les premiers essais d'extraction de matière organique, réalisés sur des céramiques provenant de Grande Bretagne, ont livré un contenu organique qui paraissait décevant de prime abord. En effet, la conservation majoritaire d'acides gras (acides palmitique et stéarique), relativement ubiquistes, ne laissait pas présager des interprétations intéressantes quant à la détermination des substances contenues dans les céramiques. La combinaison des données moléculaires et des signatures isotopiques du carbone déterminées pour chacun de ces acides gras a cependant rapidement montré tout son potentiel : discrimination des graisses sous-cutanées de ruminants et de non ruminants et mise en évidence des produits laitiers [216-218, 382-388]. La bonne conservation des triglycérides dans les sites lacustres a aussi permis d'affiner les déterminations, notamment en distinguant graisses de capriné/oviné et de boviné [203]. Par la suite, de nouveaux marqueurs moléculaires ont pu être mis en relation avec l'exploitation de poissons, en particulier dans des sites d'Afrique du sud et du Brésil puis, plus récemment, en Europe du nord [389-393].

Les méthodes étant développées, des séries archéologiques ont alors été étudiées par diverses équipes, principalement en Grande Bretagne [304, 384-394], en France [203, 395-397] et en Suisse [398, 399].

Parmi les résultats les plus marquants obtenus, il importe de s'attarder ici sur la question de l'exploitation des produits laitiers au Néolithique. En effet, les archéologues et les archéozoologues s'interrogent depuis longtemps sur l'origine de l'exploitation du lait et de ses dérivés (fromage, yoghourt, beurre) par l'Homme, sur la place que ces produits fortement nutritifs ont occupée dans le processus de domestication des espèces animales et sur le rôle de la production laitière dans les économies néolithiques. Autant de questions auxquelles il est resté longtemps difficile de répondre en l'absence de témoin direct des produits laitiers eux-mêmes. Des témoins indirects permettaient néanmoins d'aborder ces questions, que ce soit à travers la découverte sur certains sites de récipients percés interprétés comme des faisselles, ou encore grâce à l'étude des ossements animaux et la reconstitution des courbes d'abattage.

La possibilité, à partir de la fin des années 1990, de mettre en évidence des produits laitiers dans des poteries a donné une nouvelle dynamique à ces recherches. Des produits laitiers ont été mis en évidence dans différents sites en Europe ([347] pour une synthèse), ainsi que dans des récipients très anciens au Proche-Orient, en particulier dans des céramiques du nord-ouest anatolien (VII^{e} millénaire avant notre ère, [216]). Ces données sont à mettre en regard avec celles obtenues sur la faune qui font remonter l'exploitation des produits laitiers aux toutes premières phases de la domestication animale au Proche-Orient, suggérant que la traite des animaux a pu être un des moteurs du processus de domestication [400].

Si, pour le début du Néolithique, les lipides ne sont pas diagnostiques du type d'espèces exploitées pour leur lait en raison de leur faible degré de conservation, pour des périodes plus récentes, et notamment sur des sites lacustres, de premières hypothèses peuvent être émises. Ainsi, sur le site de Clairvaux XIV dans le Jura (IV^{e} millénaire avant notre ère), la très bonne conservation des triglycérides a permis de déterminer la présence de produits laitiers de boviné et de capriné. En outre, la diversité des récipients dans lesquels les produits laitiers ont été identifiés, et leur association ou non avec des traces de chauffe, ont conduit à proposer des hypothèses quant aux modes d'utilisation des récipients en fonction de leur forme [397].

Très récemment, l'exploitation conjointe des marqueurs moléculaires et des signaux isotopiques du carbone et de l'hydrogène ont conduit à mettre en évidence du lait de jument dans des céramiques de la culture Botai au Kazakhstan, apportant de nouveaux indices sur les étapes de la domestication du cheval dans la steppe kazakhe dès le milieu du IV^{e} millénaire avant notre ère [213].

Ces résultats ouvrent de nouvelles perspectives interprétatives non seulement pour l'étude de la gestion des substances animales au cours du temps mais aussi pour l'économie néolithique et la fonction des poteries toujours particulièrement délicate à documenter à partir des seules données morphologiques.

4.2 Les huiles végétales

À l'exception des plantes exploitées pour leurs exsudats et goudrons et de celles dont on a fait des boissons, très peu de substances végétales ont été identifiées dans des récipients en céramique. Outre les cires végétales issues de plantes du genre *Brassica* retrouvées dans des préparations médiévales [401], des huiles ont néanmoins été déterminées dans des contextes bien spécifiques (soit chauds et secs en Égypte soit lacustres en Europe). La rareté de ces témoins peut s'expliquer de différentes manières : les triglycérides des matières grasses d'origine végétale sont riches en acides gras insaturés, très sensibles aux phénomènes d'oxydation, qui se conservent particulièrement mal en comparaison des acides gras, majoritairement saturés, qui composent les graisses d'origine animale. D'autre part, l'histoire des huiles végétales est très mal connue, en particulier pour les périodes pré- et protohistoriques. Il est donc aussi possible que la quasi-absence d'huiles végétales dans les récipients néolithiques et protohistoriques témoigne d'une exploitation somme toute relativement tardive, même si cela reste à vérifier. Enfin, lorsque des indices d'huile sont mis en évidence, l'altération des

acides gras, alliée à leur faible valeur taxinomique, rend la détermination des plantes exploitées difficile, minimisant ainsi l'intérêt des informations obtenues.

C'est essentiellement en Égypte, terre de prédilection pour la conservation des biomatériaux, qu'il a été possible d'identifier différentes huiles dans des récipients en céramique grâce à des associations moléculaires bien spécifiques :

- de l'huile de palme (*palm oil*) qui peut provenir de deux espèces de palmier : *Phoenyx dactylifera* L. (palmier domestique) et *Hyphaene thebaica* L. (palmier sauvage aussi appelé doum). Cette huile a été identifiée dans 15 récipients en céramique (sur 30 analysés) dans des niveaux datés entre 350 et 600 AD sur le site de Qasr Ibrim en Égypte [349] ;

- de l'huile de radis (*radish oil*) obtenue à partir du radis noir (*Raphanus sativus)* de la famille des euphorbiacées. Cette huile a été identifiée sur le site de Qasr Ibrim (Égypte) dans quelques-unes des 10 lampes analysées provenant de niveaux datés de 600-1500 AD [350] ;

- de l'huile de ricin (*castor oil*) qui est extraite d'une plante (*Ricinus communis*) de la famille des brassicacées (aussi appelée crucifères). Cette huile a été identifiée dans quelques lampes analysées sur le site de Qasr Ibrim dans les mêmes niveaux que ceux qui ont livré l'huile de radis (600-1500 AD*)* mais aussi sur le site d'Antinoe dans deux lampes et deux petits bols des V^{e}-VII^{e} siècles AD [348].

En Europe, c'est l'huile d'olive qui est la mieux documentée, en particulier dans les amphores romaines. Des recherches récentes, fondées sur un rapport $C_{16\ :0}/C_{18\ :0}$ relativement élevé (entre 2 et 5) ainsi que sur la présence d'un cortège d'acides gras mono-insaturés contenant 18 atomes de carbone, ont également permis de poser l'hypothèse de la présence d'huiles végétales dans des récipients néolithiques des sites de Bercy à Paris (Néolithique moyen, fouilles Y. Lanchon, [206]) et de Clairvaux (Clairvaux XIV, Néolithique Moyen Bourguignon, fouilles P. Pétrequin) dans le Jura. À Clairvaux XIV, 5 jarres de dimensions variées ont livré un signal d'huile végétale, sur une soixantaine de récipients analysés [397].

D'un point de vue archéologique, les résultats sur le site de Clairvaux XIV sont tout à fait novateurs et inattendus pour la période considérée. Il n'est malheureusement pas possible de déterminer l'origine biologique des acides gras identifiés, car le profil chromatographique obtenu est commun à la quasi-totalité des huiles végétales dégradées et nous en sommes réduits à parler d'huile végétale au sens large sans pouvoir en préciser la nature. Cela étant, la présence sur le site de plantes oléifères comme les noisettes, le lin et le pavot peut laisser penser que ces plantes, ou tout au moins une partie d'entre elles, sont à l'origine de la présence d'huiles dans cinq récipients. Le lin, en particulier, qui n'a livré aucune fibre textile sur le site mais qui est bien représenté par des graines et des grains de pollen, a pu être exploité préférentiellement pour son huile, qui est comestible. Les noisettes, retrouvées en petit nombre, n'ont probablement pas été intensément récoltées, ce qui permet d'exclure l'hypothèse d'huile de noisette. Le pavot est un autre candidat possible pour produire des huiles

sans que rien ne vienne confirmer ou infirmer cette possibilité, en l'état actuel des données disponibles.

Demeure la question de la fonction et de l'usage des vases contenant ces matières grasses et de la façon dont ces dernières ont été exploitées. Trouver de l'huile végétale dans une céramique ne signifie pas nécessairement que l'huile a été obtenue par extraction à partir de la plante. Les graines ou les fruits riches en matière grasse peuvent aussi avoir été consommés pour eux-mêmes, soit directement, soit ajoutés à des préparations culinaires. Ils contribuent alors à augmenter la valeur nutritive et à améliorer la saveur de plats tels que des bouillies, des brouets ou des soupes grasses. Dans le cas présent, l'observation systématique de résidus carbonisés dans les « récipients à huile » et le fait que les marqueurs des huiles ne soient jamais associés à des constituants issus d'autres substances tend à faire penser que ces récipients étaient liés à la préparation de plantes oléifères, probablement en vue de leur consommation, même si l'absence de traces de graines associées à ces vestiges est étonnante. Il existe une technique d'obtention des huiles, sans pressage, à partir de morceaux concassés de graines, mis à bouillir dans de l'eau. L'huile remonte à la surface et peut être récupérée. Cette technique de la chauffe des graines concassées, qui est facile à mettre en œuvre, est particulièrement intéressante en termes de rapport quantité de graines / quantité d'huile obtenue et pourrait être à l'origine des résidus carbonisés riches en huiles présents dans certains vases de Clairvaux XIV.

Ainsi, même si la conservation des huiles végétales est extrêmement rare, cette brève synthèse bibliographique montre que dans certains contextes, chauds et secs en Égypte, ou, au contraire, humides et anaérobies en Europe tempérée, ces substances peuvent être retrouvées et ainsi ouvrir de nouvelles voies interprétatives sur la socio-économie de ces vestiges et leur utilisation, dans les domaines de l'alimentation et de l'éclairage par exemple.

4.3 Les boissons

Hydromel, bière et vin, sur le continent européen ; chocolat, sur le continent américain, sont des boissons qui ont été fabriquées à partir de substances naturelles d'origine animale (miel) ou végétale (céréales, raisin, cacaoyer) et consommées de longue date. Si, pour les périodes historiques, nous disposons de données diversifiées (sources textuelles et iconographiques, vestiges archéologiques des zones de production ou de stockage, épaves liées au commerce maritime), les données pour les époques préhistoriques sont beaucoup moins fréquentes et évidentes. L'examen microscopique et l'analyse chimique de résidus organiques conservés dans des poteries ou dans des aires de production ou de stockage permettent d'étudier directement ces boissons qui possèdent un fort potentiel symbolique et social. Il convient néanmoins d'être extrêmement vigilant sur les démarches mises en œuvre.

4.3.1 Hydromel

L'hydromel, boisson fermentée produite à partir de miel, n'est que rarement mentionné dans la littérature archéologique, en raison du peu de témoins qui sont parvenus jusqu'à nous [351, 402]. C'est tout d'abord à partir des associations spécifiques de grains

de pollen que cette boisson a été identifiée dans des récipients. En effet, des assemblages de pollen dominés par des espèces non arboréennes et des espèces ne pollinisant pas par le vent, ont conduit à proposer que certains récipients protohistoriques aient pu contenir de l'hydromel. Il s'agit notamment des chaudrons en bronze des sites funéraires de Hochdorf et Heuneburg datant du VI^{e} siècle avant notre ère et du site de Glauberg (V^{e} siècle avant notre ère) en Allemagne [352].

Plus récemment, la combinaison des données palynologiques et des résultats d'analyse chimique permettant de détecter de la cire d'abeille a conduit à mettre en évidence des produits de la ruche dans des céramiques d'un site pyrénéen funéraire de l'âge du bronze pouvant témoigner de la présence d'hydromel [375]. Si ces données confirment indubitablement que les produits de la ruche ont été exploités de longue date, la transformation du miel en hydromel demeure toutefois très délicate à prouver.

4.3.2 Bière

La bière est une boisson particulièrement difficile à déceler en contexte archéologique [403]. Parmi les plus anciens témoignages de la fabrication et de la consommation de ce breuvage figurent les textes sumériens et égyptiens ainsi que l'iconographie de l'ancienne Égypte. Même si la bière a, en théorie, pu être produite relativement tôt dans l'histoire de l'agriculture, dès le début de la culture des céréales, tant sa fabrication est simple, les plus anciennes preuves indubitables sont constituées par des idéogrammes de l'écriture cunéiforme à la fin du IV^{e} millénaire av. J.-C.

La découverte de résidus de bière, particulièrement en Égypte [353], mais aussi sur le continent européen, représente une autre source d'étude. Il peut s'agir d'encroûtements adhérant à des récipients en céramique ou d'amas de matière noire au sein desquels on reconnaît des fragments de grains, de balles de céréales, des colonies de cellules de levure et des grains d'amidon modifiés [354]. Plusieurs critères ont été utilisés pour déterminer la présence de bière en contexte archéologique :

- les restes archéobotaniques associés (phytolithes de céréales, fragments de céréales) ;
- les altérations de surface des grains d'amidon causées par les attaques enzymatiques qui ont lieu pendant la germination ;
- la présence d'oxalate de calcium (aussi appelé « pierre de bière ») ;
- la présence d'ergostérol, un marqueur des champignons et des moisissures [356] ;
- l'association de biomarqueurs moléculaires de différentes familles chimiques (acides carboxyliques, sucres, acides aminés et lipides) avec des grains de céréales (*Triticum dicoccum*, *Hordeum vulgare*) et des restes archéobotaniques indiquant la présence d'adjuvants (dattes – *Phoenix dactylifera* – et pépins de raisin – *Vitis vinifera*).

L'oxalate de calcium et l'ergostérol étant des composés relativement répandus dans la nature, leur présence ne suffit pas à elle seule à prouver la présence de bière dans des résidus ; les critères les plus probants reposent sur l'examen microscopique des grains d'amidon, éventuellement combiné à des données chimiques et biochimiques.

D'un point de vue archéologique, les recherches en sont encore à leur balbutiement et seules quelques fenêtres d'étude ont été ouvertes en Égypte antique, dans la péninsule ibérique de la fin du Néolithique et en Suède protohistorique.

En Égypte, les examens microscopiques, parfois couplés à des analyses chimiques, ont permis d'identifier des résidus de bière dans le site de Hiérakonopolis dans des niveaux du IV^{e} millénaire av. J.-C., dans les villages de Amarna et de Deir-el-Medineh. La bière, produite dans le cadre domestique, était alors l'une des denrées principales du régime alimentaire des ouvriers ; elle faisait également partie des offrandes funéraires.

Dans la péninsule ibérique, la combinaison de critères botaniques (phytholithes de céréales, grains d'amidon altérés) et chimiques (oxalate de calcium) a conduit à conclure à la présence de bière en contexte funéraire dans des sites campaniformes du III^{e} millénaire avant notre ère, mettant en évidence le probable rôle symbolique et social de ce breuvage [354].

Enfin, la présence d'ergostérol en très faible quantité dans 6 des 134 récipients étudiés provenant de sites suédois de l'âge du bronze et du début de l'âge du fer, a récemment été interprétée comme un marqueur de boissons fermentées de type bière [356]. Ces résultats sont à considérer avec une grande prudence en raison de l'ubiquité de ce constituant et de la faible quantité mesurée.

Ainsi, l'étude directe des résidus de bière en contexte archéologique n'en est qu'à ses débuts. Plusieurs critères de détermination ont été explorés. Il reste maintenant à rechercher et à combiner plus systématiquement ces indices pour espérer un jour écrire une histoire longue de ce breuvage, de nos jours répandu sur tous les continents. Les recherches futures devront également se positionner dans le champ anthropologique tant les boissons fermentées à base de céréales ont eu des usages, des fonctions et des valeurs différentes au cours du temps, aliments de base fabriqués dans l'intimité domestique et accompagnant le défunt dans sa vie après la mort, comme en Égypte, ou boissons à fort potentiel social et symbolique, comme cela est supposé, mais reste à prouver, pour la culture campaniforme, ou encore produits thérapeutiques.

4.3.3 Vin

Le vin est une boisson dont la composition chimique est particulièrement complexe. En outre, les tannins qu'il contient polymérisent rapidement, rendant sa caractérisation chimique particulièrement délicate. Les premières recherches de vin dans des récipients archéologiques ont porté sur des amphores romaines par la détermination d'acide gallique [337]. Dans les années 1990, l'équipe de P. McGovern a concentré ses efforts sur la recherche d'acide tartrique, composé particulièrement abondant dans les produits du raisin étudiés par spectrométrie infrarouge puis par chromatographie en phase liquide [367-369]. Dans les années 2000, une équipe espagnole, à partir d'analyses reposant sur le couplage de la chromatographie en phase liquide avec la spectrométrie de masse a ouvert la voie à la distinction entre vin blanc et vin rouge grâce à deux marqueurs moléculaires : l'acide tartrique, présent dans tous les types de vin, *i.e.* blancs et rouges, et l'acide syringique, caractéristique des seuls vins rouges [363-366].

Les plus anciennes traces d'acide tartrique détectées sous forme de tartrate de calcium proviennent d'un récipient néolithique datant de 5400-5000 BC (site de Hajji Firuz Tepe, nord-ouest de l'Iran, [368]). La détection conjointe de ce composé avec un signal HPLC interprété comme provenant d'une résine de pistachier, a conduit les auteurs à proposer la production d'un vin résiné, même si les résultats sur la résine de pistachier auraient nécessité des analyses complémentaires pour être totalement convaincants. De l'acide tartrique a également été mis en évidence dans deux jarres égyptiennes, l'une de la fin du IV^{e} millénaire av. J.-C. (3150 BC, Abydos), l'autre du début du I^{er} millénaire de notre ère (Nubie, Gebel Adda, [371]).

Les travaux les plus intéressants et les plus complets concernent l'étude d'une série de jarres égyptiennes conservées au Musée archéologique du Caire et au *British Museum* en Angleterre [364, 365]. Parmi les 26 jarres découvertes dans la tombe de Toutankhamon, six ont été analysées, dont une qui comportait l'inscription *Shedeh*. Ce terme, dont la traduction demeurait incertaine avant l'analyse de son contenu, recouvre différentes significations et peut correspondre à une bière, un vin mélangé à des dattes, un vin de grenade ou du vin de raisin. L'identification dans cette jarre d'acides tartrique et syringique a permis de lever l'ambigüité et d'attester la présence de vin rouge. Une autre jarre a également contenu du vin rouge tandis que dans les autres récipients, la seule présence d'acide tartrique a été interprétée comme témoignant de l'utilisation de vin blanc. Même s'il reste difficile de déterminer un produit par l'absence de biomarqueur, la distinction entre vin rouge et vin blanc à partir de ces deux biomarqueurs semble confirmée par l'aspect différent des deux types de résidus conservés dans les récipients. En outre, la disposition des jarres dans la tombe, avec une jarre à vin rouge située à l'ouest de la tombe et une jarre à vin blanc disposée à l'est de la sépulture, peut témoigner d'une symbolique particulière. Du vin a aussi pu être déterminé sur d'autres sites égyptiens dans 4 jarres avec l'identification de vin rouge dans un des cas.

Très récemment, la caractérisation chimique du contenu d'amphores étrusques a permis de discuter l'existence de viticulture dans le sud de la France dès 500-400 BCE [372].

Si plusieurs résultats positifs et fiables ont été obtenus sur le contenu de jarres ou d'amphores antiques, égyptiennes ou romaines, la question des premières productions de vin reste largement ouverte, en particulier en raison de la complexité chimique de ce breuvage et de la difficulté, en l'état actuel des connaissances, de disposer d'un cortège caractéristique de marqueurs signant indubitablement la conservation de ce produit pour les périodes anciennes.

4.3.4 Boissons à base de cacao

Si la production et la consommation de chocolat liquide sur le continent américain sont bien attestées dans les textes historiques et ont notamment été documentées au moment de la conquête espagnole, peu de données étaient disponibles jusqu'à une période récente sur l'ancienneté de ce breuvage, ou, plus largement, des boissons extraites des fruits ou des graines (aussi appelées fèves) du cacaoyer (*Theobroma* spp.). Selon les parties utilisées de ce petit arbre et les modes de préparation mis en

œuvre, deux boissons ont pu être obtenues : la *chicha* par fermentation de la pulpe des fruits ; le chocolat à partir des fèves de cacao. La théobromine est un des constituants moléculaires de ces matières premières. N'existant dans aucune autre plante sur le continent américain, elle peut être considérée comme caractéristique du cacao. Le cacao comprend également de la caféine en plus faible quantité. Aussi, la présence de théobromine ou l'association de théobromine et de caféine dans des récipients anciens est considérée comme un témoignage fiable de la présence de produits issus du cacao en contexte archéologique. Durant ces 20 dernières années, une série de travaux, fondés sur la mise en œuvre de la chromatographie en phase liquide et de son couplage avec la spectrométrie de masse, ont permis de déceler ces constituants moléculaires dans des récipients issus de différents contextes (funéraire, domestique) et périodes, en Mésoamérique – Honduras, Bélize et Guatemala – et dans le sud des États-Unis – Nouveau Mexique [357-361].

Les plus anciens témoins de restes à base de cacao proviennent du site de Puerto Escondito, un village de la basse vallée du Río Ulúa au Honduras. Un ensemble de 11 récipients sur les 13 analysés a livré de la théobromine, parfois associée à de la caféine. La plus ancienne poterie appartient à la phase Ocotillo (1400-1100 BC) et la plus récente à la phase Playa (900-200 BC). Les récipients les plus récents ont une forme caractérisée par un bec et un large col, parfaitement compatible avec la production d'une mousse de cacao, opération bien connue en Mésoamérique pour la production de chocolat à partir des fèves de cacao. En revanche, le récipient le plus ancien, une bouteille à long cou, a une morphologie totalement différente et laisse penser que c'est plutôt une boisson fermentée à base de pulpe de fruit de cacao qui a été consommée au début de la production de breuvages à partir de cacao. Dans tous les cas, ces séries de récipients contenant des boissons dérivées du cacao ont probablement servi dans des cérémonies particulières, liées par exemple aux événements marquants de la vie des familles et des communautés.

Les exemples des sites funéraires de Colha au nord du Bélize et de Río Azul au Guatemala mettent en évidence le rôle du cacao dans les rites funéraires, à différentes périodes (entre 600 BC et 250 AD pour Colha et 460-480 AD pour Río Azul).

Enfin, le site le plus récent ayant livré des traces de cacao est le village de Pueblo Bonité (Nouveau Mexique, États-Unis, 1000 – 1125 AD). Les résidus proviennent de tessons appartenant à deux types de récipients : des cruches à bec et des jarres cylindriques. Bien qu'il soit difficile de distinguer ces deux types de récipients dans des assemblages très fragmentés, il semblerait que les trois tessons ayant livré des résultats positifs appartiennent vraisemblablement à des jarres cylindriques, éclairant ainsi la fonction, fort débattue, de ces récipients. Cette découverte est particulièrement intéressante car elle montre la présence d'une boisson à base de cacao dans une région où, à l'époque, le cacaoyer n'était pas cultivé, mettant en évidence des échanges avec les populations mésoaméricaines.

Ainsi, les travaux sur le contenu des récipients issus de contextes funéraires ou domestiques en Mésoamérique et dans le sud des États-Unis, ont permis de vieillir l'usage de ces boissons à base des fruits et des graines du cacaoyer de plus de 1 000 ans, ont contribué à confirmer la signification de certains hiéroglyphes Maya (site de Río Azul)

et ont apporté de nouvelles informations sur les rites des populations étudiées ainsi que sur les contacts qui ont pu avoir lieu au début du I^{er} millénaire de notre ère entre la Mésoamérique et le sud des États-Unis.

5 La restitution originelle des objets et monuments

Les surfaces des objets, œuvres et monuments du patrimoine sont soumises à rude épreuve au cours du temps. Bien souvent, leur aspect actuel diffère notablement de l'apparence initiale. Interventions humaines, altérations, perte de matière, dégradations chimiques des pigments et colorants, ou encore phénomènes de pollution responsables de l'accumulation de micro-particules ou de la formation de croûte à la surface des œuvres, sont autant de phénomènes qui vont altérer l'aspect et l'esthétique d'un objet ou d'un monument. Ces transformations ont parfois tellement modifié l'esthétique des œuvres que l'on se fait une idée totalement fausse de l'univers visuel et chromatique de certaines sociétés. Que l'on pense aux sculptures et temples grecs [404] mais aussi aux églises et cathédrales que l'on apprécie dans leur nudité chromatique couleur de pierre et qui étaient pensées pour être flamboyantes et colorées. Pensons également à certains objets, telle la statuette en bronze d'Osiris appartenant au *British Museum* (Bas Empire, figure 6.18) dont la polychromie originelle a été révélée par son étude scientifique.

Redonner à ces œuvres leur aspect d'antan, ou tout au moins trouver des moyens qui donnent à voir cet aspect, contribue à mieux connaître les sociétés qui les ont produites, leur univers symbolique et esthétique, leur signification sociale et culturelle mais aussi les techniques mises en œuvre. Cette recherche de l'aspect originel est également importante pour la sauvegarde du patrimoine à travers une meilleure compréhension des phénomènes qui mènent à ces dégradations et pour sa présentation au public.

Dans cette quête, à côté des études iconographiques et stylistiques menées par les historiens et les historiens d'art, les approches fondées sur les méthodes d'examen et d'analyse sont bien souvent primordiales pour déterminer la nature des surfaces et des matériaux et les mécanismes qui ont conduit à leur altération. Plusieurs questions déontologiques se posent néanmoins par rapport à l'intégrité de l'œuvre, au caractère invasif des analyses ou procédés de restauration ou encore à la nocivité des traitements qui parfois peuvent être pires que le mal, par exemple lorsqu'un produit utilisé pour éliminer une pollution ou pour restaurer une partie d'une œuvre réagit avec ses composants initiaux. Ainsi, qu'il s'agisse de restaurer une œuvre ou de trouver un moyen de rendre son aspect originel de façon non invasive (par projection de couleurs sur l'œuvre par exemple), c'est souvent un collectif de conservateurs, restaurateurs, historiens et physico-chimistes qui se concerte pour aborder des problèmes matériels et déontologiques complexes.

Nous abordons ci-dessous ces questions à travers deux cas d'étude, la restauration d'une œuvre monumentale et la restitution d'une polychromie originale de façon totalement non invasive.

5.1 La restauration de la porte du Paradis du baptistère de Florence

Cette superbe œuvre réalisée dans le 2e quart du XVe siècle par le sculpteur Lorenzo Ghiberti (1378-1455) est la porte-est du baptistère de Florence. À deux battants, elle est constituée d'un alliage quaternaire de bronze doré et comprend un ensemble de panneaux sculptés d'une facture exceptionnelle. Cinq siècles d'exposition en plein air, avec une pollution urbaine s'amplifiant, une phase d'inondation de la ville en 1966 et divers traitements de conservation au fil du temps, certains bien documentés, d'autres moins, ont eu pour conséquence de transformer la surface initialement étincelante en un ensemble terne, gris, corrodé et encrassé. Il a donc été décidé dans les années 1980, sous l'égide de l'*Opificio delle Pietre Dure*, de restaurer cette porte. L'entreprise était d'envergure, tant par les surfaces à traiter que la complexité des altérations et la fragilité de certaines parties. La difficulté était en particulier due à la stratigraphie mêlant phases originelles et altérations et à la finesse de la feuille d'or utilisée par l'artiste (figure 6.27). Après plusieurs essais et études, c'est une méthodologie reposant sur la combinaison d'un nettoyage par ablation laser et de traitements chimiques doux qui a été sélectionnée [405, 406].

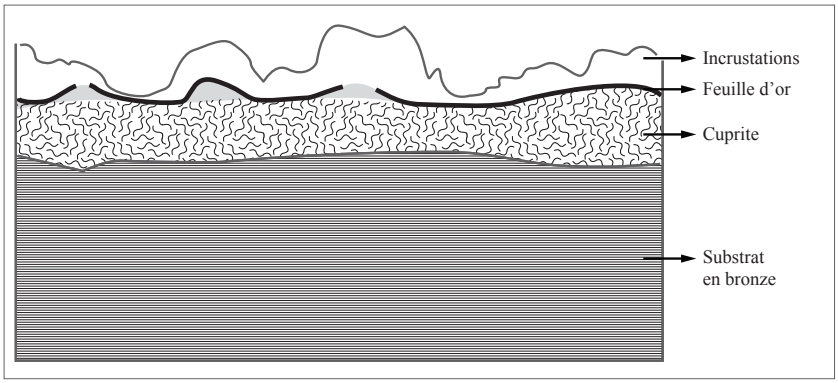


Figure 6.27 – Coupe stratigraphique schématique de la porte du Paradis. D'après [405].

Avant de procéder au nettoyage, il était nécessaire de bien comprendre la composition des différentes couches de matière se succédant depuis la surface. Pour ce faire, des analyses par diffraction des rayons X et par spectrométrie infrarouge ont été mises en œuvre. Il a ainsi été possible d'identifier pour les zones noires-vertes la présence de gypse, des matériaux terreux, des substances grasses (huiles), du charbon et plusieurs composés correspondant à la corrosion du cuivre.

La porte a tout d'abord été restaurée à partir d'un nettoyage chimique. Néanmoins, l'emploi de tartrate de potassium pour retirer les encroûtements observés sur la dorure a amené l'apparition de sels solubles cristallisés sous la feuille d'or. Des boursouflures dues aux sels de cuivre formés sont alors apparues en surface ainsi que des tâches rougeâtres attribuées à des composés Au-Cu. Pour cette raison, le nettoyage laser a alors été envisagé, la difficulté majeure étant d'effectuer le nettoyage de la surface sans trop chauffer la feuille d'or qui courait le risque de fondre sous le laser ; en outre, la faible épaisseur de cette feuille (3-9 microns) alliée à sa faible adhésion au support



FIGURE 6.28 – Nettoyage de la couche noirâtre formée sur le plâtre de la Loggia della Mercanzia (loggia du commerce) de la ville de Sienne par laser de type Nd :YAG [408]. Image cédée par © Salvatore Siano, CNR, Florence.



FIGURE 6.29 – Détail de la porte du Paradis du baptistère de Florence avant et après restauration [409]. Image cédée par © Salvatore Siano, CNR, Florence.

en bronze rendaient l'opération particulièrement délicate car il était primordial de conserver cette feuille d'or afin de redonner à l'œuvre son brillant originel [407].

Le nettoyage de produits de corrosion par laser, illustré sur la figure 6.28, est une opération délicate qui a trouvé plusieurs applications patrimoniales, notamment pour le traitement de la pierre et des métaux [408]. Ce nettoyage consiste à retirer une très

fine couche, de quelques micromètres, voire de moins d'un micron, sans interaction avec les couches internes. L'opération la plus délicate consiste à trouver les paramètres d'ablation les plus adaptés à la stratigraphie de l'objet.

Dans le cas d'objets métalliques, l'utilisation d'un laser doit permettre d'enlever la couche de corrosion sans faire fondre la surface métallique saine. Pour cela, le type de laser, de même que ses caractéristiques physiques (longueur d'onde, vitesse d'impulsion, etc.) doit être judicieusement choisi en fonction des objectifs du traitement et des matériaux concernés [409]. Dans le cas des métaux, le nettoyage est en général réalisé au moyen de lasers solides pulsés de type Nd :YAG à la longueur d'onde 1064 nm, avec une technique de génération d'impulsions en mode déclenché (Q-switch) ou en mode microseconde. La puissance, la durée de l'impulsion et la fluence ou énergie déposée permettent d'affiner l'enlèvement des produits de corrosion tout en gardant la patine protectrice. C'est un laser Nd :YAG à 1064 nm qui a été employé pour la restauration de la Porte du Paradis du Baptistère de Florence. Pour effectuer la restauration, les chercheurs du CNR de l'Institut de Physique Appliquée « Nello Carrara » ont utilisé des durées d'impulsion entre 30 et 150 ns.

Cette méthodologie combinant traitement chimique doux et nettoyage par laser a nécessité un certain temps pour optimiser les conditions d'application ; de plus, les surfaces à traiter étant relativement importantes, le traitement lui-même a nécessité du temps. Après plus de 20 ans de restauration, la porte est maintenant de nouveau visible par le public dans un espace muséal contrôlé, une copie remplaçant l'œuvre au niveau du baptistère. La figure 6.29 montre, sur un détail de la porte, le changement spectaculaire de la surface de l'œuvre qui a retrouvé sa brillance et son aspect éclatant.

5.2 Restitution de la polychromie initiale par des méthodes non invasives

S'il est des cas où retrouver l'aspect originel nécessite une ablation de matériaux et évite donc toute modification effective de l'œuvre elle-même, il en est d'autres où la perte de matière ou son changement d'aspect sont irrémédiables. À titre d'exemple, citons le cas de l'encrier de Vaison la Romaine conservé au musée du Louvre dont l'étude scientifique non invasive a permis de donner une nouvelle lecture. Les recherches menées récemment sur des patines métalliques [18] afin d'en mieux comprendre les techniques de réalisation, ont conduit à revisiter la palette chromatique de ce petit objet appartenant au département des antiquités grecques, étrusques et romaines du musée du Louvre [410-412]. Il s'agit d'un encrier romain (figure 6.30) du I^{er} siècle de notre ère, objet relativement rare puisque seuls trois autres objets complets de ce type sont connus par ailleurs.

D'une hauteur de 4,4 cm, cet encrier présente une scène mythologique bien visible sur laquelle on reconnaît Adonis, Psyché avec une ombrelle et des ailes de papillon, une déesse et un ensemble de six Amours. Grâce à des développements méthodologiques spécifiques permettant notamment des analyses élémentaires et la réalisation

18. « Une patine de métal est une couche de composés souvent oxydés à la surface d'un objet métallique », qu'il s'agisse de couche d'oxydation naturelle ou du résultat d'un traitement chimique volontaire de la surface par les artisans de l'époque afin de créer des décors.



Figure 6.30 – Encrier de Vaison la Romaine en cours d'analyse. Image cédée par Marc Aucouturier.

de profils de concentration des éléments majeurs en profondeur, il a été possible de caractériser les différents éléments constituant les incrustations métalliques ayant servi à réaliser les décors. En combinant radiographies, observations menées au cours de l'opération de restauration et analyses, les matériaux mis en jeu ont été identifiés. Le corps de l'encrier est constitué d'un laiton à base de 85 % de cuivre et de 15 % de zinc [411, p. 143] ; les patines, quant à elles, ont été réalisées avec différents alliages, responsables d'un décor polychromé avec notamment, le noir, alliage de cuivre contenant des ajouts volontaires d'or et d'argent [413, p. 123], l'utilisation de cuivre pur au niveau de certaines incrustations [413, p. 123], leur donnant une couleur rouge qui n'était quasiment plus perceptible. Ainsi, il est maintenant possible d'avoir une vision relativement différente de celle qui nous est parvenue en raison des phénomènes naturels d'oxydation des métaux au fil du temps et de restituer une image fidèle de ce qu'était l'objet, avec une tétrachromie (alliage cuivreux noir, incrustations rouges du cuivre, jaune du laiton et blanc de l'argent), décrite par Pline l'Ancien[19], qui fait référence aux plus grands peintres grecs du IV^{e} siècle avant J.-C., comme cela a également été discuté ci-dessus pour les portraits du Fayoum.

Pour clore cette question relative à l'aspect originel des œuvres, citons les possibilités offertes par les reconstitutions 3D ou encore par la projection de lumière colorée sur des monuments, récemment exploitée avec succès dans plusieurs pays européens (cas de la cathédrale d'Amiens, par exemple – voir à ce propos [414] – et le site web : `http://`

19. voir à ce propos S. Descamps-Lequine, L'encrier de Vaison la Romaine et la patine volontaire des bronzes antiques. Monuments et mémoires de la Fondation Eugène Piot 84, 5-30, 2005.

www.stephane-bouilland.com/2011-01-09-les-illuminations-de-la-cathedrale-damiens-en-polychromie).

6 La question des faux

La valeur marchande d'une partie des objets archéologiques et patrimoniaux a généré une grande production de faux. Ce phénomène a pu commencer très tôt, parfois dès la découverte archéologique (*cf. infra*). L'authentification est donc une étape fondamentale pour la connaissance des collections muséales et de leur histoire. Les méthodes scientifiques ont pris une place importante dans ce domaine car elles sont bien souvent regardées comme des approches objectives. Telles les analyses ADN dans le cas des dossiers criminels, elles peuvent parfois d'une façon très aisée dévoiler une supercherie. Ces méthodes ne trouvent cependant toute leur efficacité que lorsqu'elles sont mises en œuvre conjointement avec des approches plus classiques qui reposent sur une bonne connaissance des objets, de leur style et de leur typologie, de leur chronologie et de leurs techniques de fabrication ; autrement dit un « œil expert » est indispensable dans les processus d'authentification.

Après des considérations générales sur les faux, nous illustrerons, à travers deux cas d'étude, les statuettes Tanagra et une œuvre présumée égyptienne, la façon dont la combinaison de différentes approches permet de distinguer œuvres originales de reproductions ou de créations inspirées des découvertes archéologiques d'une époque.

La notion de faux n'est pas absolue. On peut distinguer le « faux intégral » fabriqué de toutes pièces à une époque postérieure à celle de la fabrication d'un objet, des pièces ayant subi des rajouts et des pastiches. Un rajout a pour but d'ajouter un élément à une œuvre ou un objet, le plus souvent pour en augmenter le prix, mais aussi pour améliorer l'aspect initial ou pour combler une lacune liée à l'action du temps. De telles opérations peuvent être très récentes mais dater aussi d'une époque très proche de la découverte d'un type d'objets (cas des statuettes Tanagra, *cf. infra*), ou s'inscrire dans un courant de découvertes responsable d'un engouement pour une gamme de vestiges et générer la production de faux dans l'esprit des objets mis au jour (cas de la petite tête bleue égyptienne, *cf. infra*).

Afin de mettre en évidence un faux « intégral » ou de distinguer parties anciennes et modernes, plusieurs critères sont bien souvent pris en considération : lorsque cela est possible, on peut dater certains matériaux constitutifs d'un objet ; une bonne connaissance des styles, des techniques, des matériaux utilisés pour un contexte chrono-culturel donné et de leur provenance, sont autant d'éléments qui seront recherchés pour expertiser une œuvre. Ainsi, le processus d'authentification, ou plus généralement, la distinction entre les éléments d'époque et ceux plus récents sur un objet ou au sein d'une collection, est dans bien des cas long et complexe. Il repose sur la mobilisation de différentes spécialités et la mise en œuvre de plusieurs examens et analyses complémentaires. C'est bien souvent à partir d'un faisceau d'indices concordants que l'on peut formuler des hypothèses, sans que l'on puisse toujours aboutir à un résultat certain et définitif [50], en particulier lorsque l'habileté du faussaire lui a permis de reproduire au plus près du style, des matériaux, des techniques et des savoir-faire de l'époque.

L'interprétation des données fournies par les méthodes d'analyse peut en effet s'avérer bien plus compliquée qu'il n'y paraît, lorsque l'histoire de certaines œuvres est difficile à cerner et que le faussaire excelle dans son « art ». Rappelons les tribulations de la fameuse « carte du Vinland », découverte chez un bouquiniste en Italie dans les années 1950, qui laissait supposer que la connaissance des côtes américaines et leur cartographie était bien antérieure au XV^{e} siècle. Les analyses menées par différents groupes scientifiques, parfois en désaccord, ont maintenu en haleine, pendant de nombreuses années, la polémique sur son authenticité. Ce parchemin inédit composé de deux feuilles, a alors été considéré comme la preuve de la présence des Vikings en Amérique du Nord avant la découverte de ce continent par Christophe Colomb, en 1492. Afin d'établir le statut de cette carte, diverses études analytiques faisant intervenir plusieurs méthodes d'analyse (MEB, PIXE, spectrométrie Raman, etc.) des encres [415-422], et la datation ^{14}C du parchemin [423-425] ont été effectuées dès les années 1970. Elles ont permis de mettre en évidence une disparité chronologique entre motif plutôt moderne et support plutôt ancien, laissant penser qu'une carte avait été dessinée sur un vieux parchemin [420, 426-430].

Si le doute plane encore ainsi sur un certain nombre d'objets, les observations à différentes échelles, comprenant la radiographie et la caractérisation de certains éléments de composition des matériaux, permettent, dans bon nombre de cas, d'apporter des éléments de compréhension quant à la nature des objets étudiés.

La simple observation d'objets insolites, certains venant des cabinets de curiosité, et caractéristiques d'objets ou d'être mythiques, permet de mettre en évidence leur composition particulière. Rappelons les « sirènes » dont la radiographie a montré qu'elles étaient le fruit d'un montage grossier à partir de matériaux hétéroclites [20]. La radiographie permet non seulement de mettre en évidence les procédés de montage mais également de déceler ce qui existe à l'intérieur d'un objet. Cette technique a par exemple été utilisée pour révéler l'intérieur de sarcophages égyptiens lors du trafic de fausses momies d'animaux, dont les sarcophages étaient vides ou avaient été remplis de quelques os épars [78]. Le tube de soutien de la statue de l'Ephèbe d'Agde (figure 6.14) et le cylindre dans la tête du chat égyptien du *British Museum* [82] sur la figure 3.8, révélés par la radiographie, montrent les potentialités de cette technique.

Dans un autre domaine, les monnaies sont les objets les plus copiés et falsifiés [21]. Parmi les faussaires les plus connus, citons Carl Wilhelm Becker qui a frappé des monnaies anciennes (surfrappe) avec des poinçons modernes de façon à fabriquer des types monétaires rares ; il a également réalisé des flans monétaires [431] dont la composition élémentaire a montré qu'ils étaient réalisés avec des alliages modernes [432]. La détermination de la composition des matériaux a aussi été utilisée pour l'étude de pigments de peintures de chevalet. Ainsi, les faux tableaux de Vermeer exécutés par Han van Meegeren (1889-1947) ont été révélés grâce à la mise en évidence de bleu-cobalt moderne mélangé au lapis-lazuli ancien, mais aussi grâce à la détermination

20. Des « sirènes » appartenant à différentes institutions ont été étudiées et radiographiées, dont le *British Museum*, le musée Barnum (Bridgeport, Connecticut), le temple de Zuiryuji (Osaka, Japon), le musée Buxton (Derbyshire, UK) et le musée Horniman (Londres, UK).

21. Déjà Pline, en son temps, cite dans le volume 33 de son *Histoire naturelle* de faux *denarii* ; plus proche de nous, Cellini a décrit la façon de fabriquer de faux poinçons dans son ouvrage *Dell'oreficeria*.

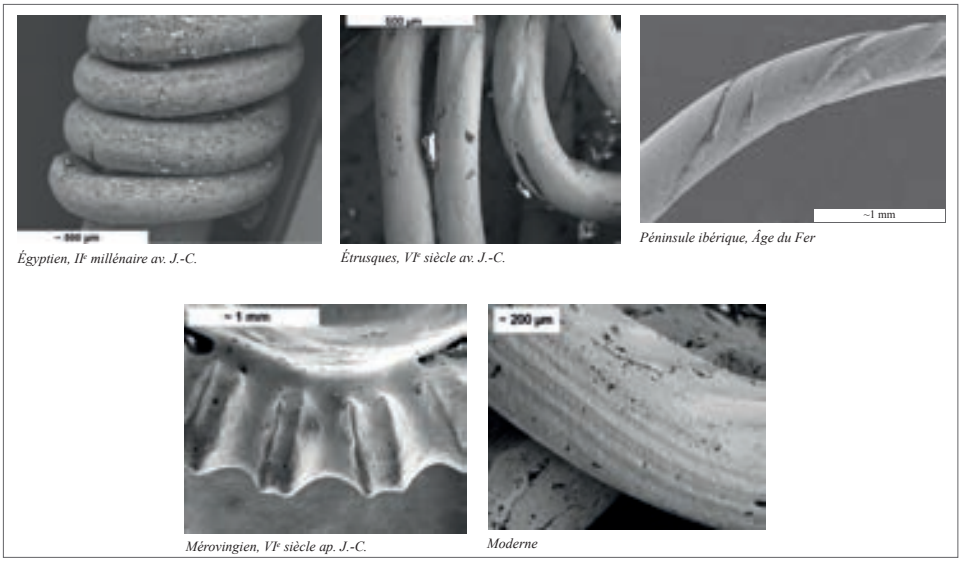


Figure 6.31 – Images SE obtenues au MEB de filigranes de décoration de bijoux anciens en or. Les fils présentent des morphologies qui varient selon la date de production. Images © M. F. Guerra, CNRS.

des rapports isotopiques dans le blanc de plomb qui ont révélé une origine moderne [433, 434].

La détermination de la provenance des matériaux utilisés est un autre critère d'authentification, quand l'on connaît le *terminus post quem* des sources d'approvisionnement. Par exemple, la détermination des éléments traces présents dans l'alliage d'une des trois monnaies d'or connues attribuées au premier roi du Portugal (1109-1185) a révélé la présence de fortes teneurs en palladium [178], élément caractéristique de l'or du Brésil, dont l'exploitation par les Portugais ne commence qu'à l'aube du XVIII^{e} siècle.

La reconstitution des techniques de fabrication est un autre moyen permettant d'apporter des éléments pour discriminer des éléments récents. Ainsi, sur des pièces d'orfèvrerie, l'étude fine de certains éléments, dont la morphologie des filigranes, permet de les distinguer par leur technique de production. La figure 6.31 montre la différence entre plusieurs types de filigranes. Les filigranes étrusques, dont la fabrication demande un haut niveau de savoir-faire, sont constitués de fins rubans d'or qui ont été roulés entre deux plaques constituées d'un matériau rigide ; on les repère par la présence d'un sillon régulier visible sur toute la longueur du fil. Ceux qui sont obtenus en étirant un fil d'or plein à l'aide d'une filière, de manière à diminuer le diamètre jusqu'à la dimension désirée sont pleins et présentent sur leur surface le négatif de la filière (stries le long du fil). Enfin, les fils perlés sont obtenus au Moyen Âge avec un un outil proche de l'*organarium* décrit par le moine Théophile qui « lime » le fil en formant des perles et en laissant des sillons au milieu de la perle à côté de fils d'imitation obtenus par ciselure de fils lisses. Ces observations ont permis de distinguer les

parties antiques en filigranes creux et perlés de celles remontant au XIX^{e} siècle, en fil plein obtenu avec une filière moderne pour différents bijoux [435-438].

6.1 Statuettes antiques ou copies du XIX^{e} siècle ? La luminescence des statuettes Tanagra

Les « Tanagra », aussi appelées tanagréennes, sont des figurines en terre cuite qui ont été découvertes en contexte funéraire sur l'antique site de Tanagra, à l'est de Thèbes, à la fin des années 1870 au cours de fouilles clandestines. Plusieurs d'entre elles font partie des collections de grands musées (musée du Louvre, Paris ; *British Museum*, Londres ; Antikensammlung, Berlin ; ou musée de l'Hermitage, Saint-Pétersbourg, par exemple). Il s'agit d'œuvres en terre cuite polychrome qui représentent des femmes drapées, des personnages de théâtre, de jeunes sujets, etc. Elles remontent à l'époque hellénistique, entre 340 et 200 av. J.-C. Correspondant au goût bourgeois du XIX^{e} siècle, ces figurines ont créé un engouement sans pareil et le terme « Tanagra » est rapidement devenu synonyme de jeune femme drapée, à laquelle étaient associées grâce et féminité. La demande accrue pour ces statuettes a généré un commerce important et, corollaire évident, la production de faux dès le XIX^{e} siècle. Le musée du Louvre s'est porté acquéreur de figurines Tanagra très peu de temps après leur découverte.

Suite aux résultats des investigations menées sur les figurines des collections de Berlin, qui avaient montré qu'environ 20 % étaient des faux, le musée du Louvre, en vue d'une exposition qui a eu lieu fin 2003 - début 2004 [439], a mis en place, en collaboration avec le Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France, un programme d'étude, fondé sur des datations TL et OSL et sur l'analyse des pâtes des sculptures, afin d'évaluer l'authenticité de plus d'une centaine de pièces.

La datation par les méthodes de luminescence d'œuvres de musée n'est pas une opération triviale. En premier lieu, ayant affaire à des œuvres d'art, par définition uniques, certaines étant particulièrement petites ou fragiles, il a été nécessaire de choisir les pièces qui pouvaient supporter un prélèvement de l'ordre de 100 mg de poudre. De ce fait, certaines pièces ont été éliminées des investigations, le prélèvement faisant courir un risque trop grand à l'intégrité de l'œuvre. Les échantillons ont été prélevés en concertation étroite avec le conservateur, soit au niveau des socles, lorsque l'on était sûr qu'ils étaient d'origine, soit à l'intérieur des plis des vêtements ou à tout autre endroit peu visible [440]. Enfin, les pièces qui avaient précédemment été radiographiées, n'ont pas non plus été prises en compte pour leur datation par luminescence [441], cette opération ayant une incidence sur le nombre d'électrons piégés dans des défauts cristallins, comme nous l'avons déjà mentionné. C'est ainsi que l'une des tanagréennes les plus connues de la collection du Louvre, la Dame en bleu (n^{o} 132 du catalogue [439], p. 196), n'a pas pu être datée.

De surcroît, en l'absence de données sur le contexte de découverte, les méthodes de datation par luminescence posent des problèmes spécifiques et nécessitent l'élaboration d'hypothèses, d'estimations et d'approximations permettant de transformer l'intensité de luminescence, qu'elle soit stimulée thermiquement (TL) ou optiquement (OSL), en date, ou tout au moins en période probable [441].

On se souvient en effet que pour obtenir une date par les méthodes de luminescence, il faut disposer d'un certain nombre d'informations. Il faut connaître la dose annuelle externe, *i.e.* l'irradiation naturelle reçue par l'objet pendant une année sur le site dans lequel il a été conservé. Cette valeur dépend à la fois de la radioactivité naturelle du site au sein duquel l'objet a séjourné, et de ses propriétés, en particulier de sa teneur en eau. Or, dans le cadre d'un objet de musée, deux environnements différents, au minimum, ont jalonné son histoire : son contexte d'origine puis le contexte muséal. Dans le cas qui nous intéresse ici, le temps passé dans le musée peut être négligé par rapport à la durée de l'enfouissement archéologique. Il est également nécessaire de connaître la dose interne, directement reliée à la composition chimique du matériau constitutif de l'objet étudié, en particulier aux éléments K, U et Th, ainsi qu'à sa teneur en eau.

Dans le cas d'objets de musées, il n'est pas possible de déterminer la dose annuelle, qui est la somme de la dose interne et de la dose externe. Seule la dose interne peut être calculée à partir de la concentration des espèces radioactives présentes dans le matériau de l'objet émettant des rayonnements α et β. La dose externe, en l'absence d'informations sur le contexte d'enfouissement, ne peut pas être mesurée directement. En règle générale, elle est évaluée à partir de données publiées dans la littérature [442] et en prenant en considération la nature des sols dans lesquels les objets archéologiques ont séjourné, en l'occurrence des sédiments présentant une faible radioactivité naturelle dans le cas présent [441]. Dans le cas des figurines tanagréennes, une autre méthode a également été utilisée. Sachant que pour les pièces originales, on pouvait considérer un âge de 2300 +/- 100 ans, et en supposant que l'ensemble des statuettes venait du même contexte, une dose annuelle a été calculée pour chacune des figurines après avoir moyenné la paléodose sur 2 300 ans. Autrement dit, pour les statuettes présentant une dose compatible avec un âge antique, une moyenne a été réalisée pour l'ensemble des données, afin d'obtenir une dose moyenne. En la divisant par le nombre d'années, il était alors possible d'obtenir une dose annuelle estimée.

Ces deux méthodes ont fourni des estimations comparables pour la dose annuelle externe g.

Les mesures de luminescence réalisées sur 140 figurines ont montré une répartition bimodale des données correspondant à deux plages de dates, l'une à 2300 +/- 400 ans, l'autre à 150 +/- 50 ans. La première plage de dates est compatible avec une origine hellénistique [440, 441]. Elle a été attribuée à la majorité des figurines. Un peu moins de 10 % des figurines ont un âge de 150 +/- 50 ans et correspondent donc à des faux qui ont été réalisés à la fin du XIX^{e} ou au début du XX^{e} siècle (figure 6.32).

La grande majorité de la collection du musée du Louvre correspond donc bien à des figurines antiques. Cette proportion relativement faible, à mettre en regard avec les 20 % de faux détectés au musée de Berlin [443], peut s'expliquer par le fait que le musée du Louvre s'est porté acquéreur de statuettes Tanagra très peu de temps après leur découverte, avant que les faux ne se multiplient [441].

La thermoluminescence puis la luminescence stimulée optiquement sont probablement les deux méthodes de datation qui sont le plus fréquemment mises à contribution pour

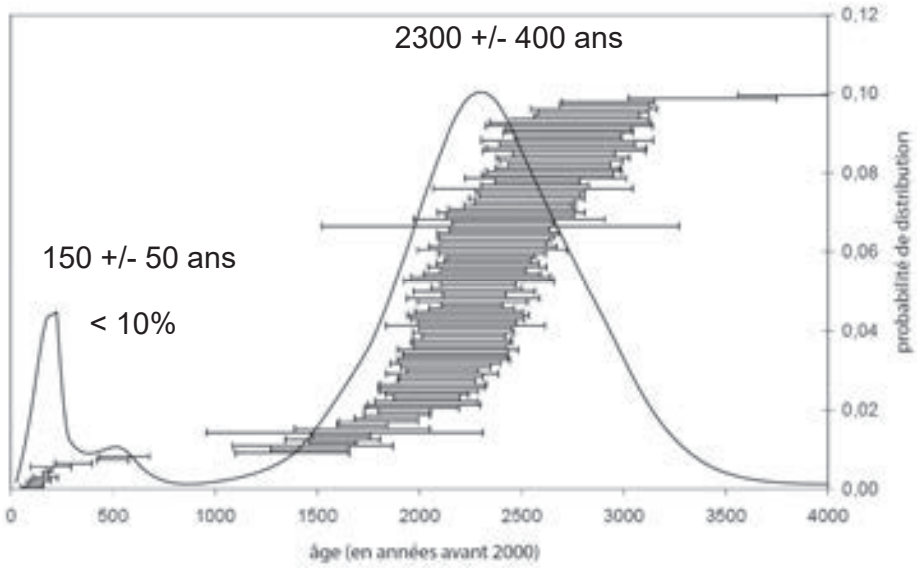


Figure 6.32 – Résultats TL obtenus sur les statuettes Tanagra. D'après [441, p. 25].

traiter les questions d'authentification et la détection de faux en contexte muséal. Cependant, en raison du nombre d'hypothèses qu'il faut poser et d'estimations qu'il faut réaliser sur le contexte d'origine souvent inconnu ou mal connu, il est plus approprié de parler de mesure de luminescence que de datation à proprement parler. Malgré cela, ces mesures sont des éléments primordiaux pour distinguer les faux des originaux, à condition qu'ils soient séparés par une plage de temps suffisamment importante. Alliées à des investigations concernant la nature des matériaux constituant une œuvre [440], ces approches analytiques deviennent des outils puissants d'investigation des objets de musée et permettent de revisiter certaines collections parfois acquises de longue date et constituées en plusieurs étapes.

6.2 La tête « égyptienne » en verre bleu du musée du Louvre

L'histoire de la découverte de ce faux est notamment relatée dans deux articles sur lesquels nous nous sommes appuyés [444, 445].

Le musée du Louvre a acquis en 1923 une petite tête bleue égyptienne, en pleine fièvre égyptomaniaque, quelques mois seulement après la découverte du tombeau de Toutânkhamon par Howard Carter à la fin de l'année 1922 (figure 6.33).

Si l'origine égyptienne de cette œuvre ne fit aucun doute au moment de son arrivée dans les collections, les premières interrogations commencèrent à être émises dans les années 1960 par un égyptologue spécialiste des verres égyptiens, J. D. Cooney. Par la suite, les doutes subsistèrent car plusieurs caractéristiques stylistiques intriguaient les égyptologues, par exemple au niveau des couleurs, de la perruque et de la forme de la bouche. Par ailleurs, les sculptures de têtes égyptiennes dans les collections muséales comprenaient des séries d'œuvres issues des fouilles d'Amarna d'origine certaine ainsi



Figure 6.33 – Tête en verre bleu, musée du Louvre, inv. E 11658. Photographies (© C2RMF, D. Bagault) et radiographies (©C2RMF, T. Borel) : perruque (verre bleu foncé) et visage (verre turquoise) fabriqués séparément puis assemblés. D'après [444].

que tout un ensemble d'œuvres isolées généralement entrées dans les collections dans la 2e quart du XXe siècle. Dès 1930, Ludwig Borchardt, en charge des fouilles du site d'Amarna, écrivit un article dénonçant la production de faux faisant en partie suite aux découvertes réalisées sur ce site et inclut dans la liste des faux une tête verte en feldspath acquise peu après la tête bleue par le musée du Louvre. À la fin du XXe siècle, une tête en bois, la « tête de harpe » a aussi été identifiée comme un faux suite à la détermination du bois la constituant issu d'Asie du sud-est. Plus généralement, certaines des têtes isolées furent retirées des collections sur avis de spécialistes. Malgré

cela, la tête bleue était toujours considérée comme remontant à la XVIII^e^ dynastie et elle était présentée au public au sein des collections du département des antiquités égyptiennes du Louvre réorganisé en 1997. L'incertitude rodant toujours autour de cette pièce, il fut décidé de l'étudier en détail au C2RMF afin d'obtenir des données objectives permettant de lever toute ambiguïté.

La tête fut ainsi photographiée, radiographiée et analysée de façon totalement non invasive par PIXE et PIGE. D'un point de vue méthodologique il est intéressant de noter que ces investigations n'ont pas été menées sur le seul objet « suspect » mais sur des séries d'œuvres en verre de la même période d'origine indubitable. En effet, les résultats obtenus sur une œuvre sont difficiles à interpréter isolément et c'est bien souvent en comparaison avec ce qui est connu sur des corpus d'œuvres dont l'origine et la date sont clairement attestées, qu'il est possible de remettre les résultats dans leur contexte originel et de les interpréter correctement.

Les résultats furent sans appel. Les analyses élémentaires de la composition du verre mirent en évidence un verre indubitablement moderne. Par ailleurs, un traitement de la surface du visage de la statuette par de l'acide fluorhydrique a été mis en évidence. Cette technique, probablement utilisée pour donner une impression de patine ancienne (aspect grumeleux, rugueux et mat), n'était pas connue dans l'Égypte antique et n'a été développée qu'à partir du XVII^e^ siècle par des verriers égyptiens. Enfin, le faussaire a fait en sorte que le verre contienne des bulles de gaz de grandes dimensions (quelques millimètres de diamètre), celles des verres égyptiens étant plus petites (inférieures à 1 mm). Alors que les techniques modernes permettent d'évacuer les gaz responsables de ces bulles au moment de la fusion, ce n'était pas le cas pendant l'Antiquité. Aussi, l'auteur de la tête a probablement volontairement créé un verre avec des bulles afin de faire croire à un verre ancien. Sa connaissance du matériau vitreux ne lui a cependant pas permis de produire un verre ayant des caractéristiques identiques à celles des verres antiques.

La petite tête bleue égyptienne du musée du Louvre changea ainsi de statut pour passer d'une œuvre égyptienne de la XVIII^e^ dynastie à un faux témoignant du goût « néo-égyptien » de l'entre-deux guerres, « reflet du jeu de l'influence de l'antique sur l'Art déco ».

Ces exemples illustrent la difficulté à appréhender les faux et montrent bien que c'est à partir d'un faisceau d'arguments combinant le contexte de l'époque, la prise en considération du style, de la typologie, de l'iconographie, les résultats des examens scientifiques et des analyses chimiques et la prise en considération des éléments de comparaison qu'il est possible de déterminer le statut d'un objet, la controverse n'étant parfois pas définitivement résolue.

7 Altération et conservation du patrimoine culturel matériel

Phénomènes d'efflorescence sur des céramiques, du béton ou des œuvres en cire, effritement du cuir, décomposition des plastiques, oxydation des métaux, fêlure du verre, décohésion granulaire du marbre, décoloration des pigments ou encore jaunissement du

papier sont quelques-uns des multiples phénomènes qui causent la perte irrémédiable de nombreux témoins du patrimoine culturel mobilier et immobilier. L'atmosphère de conservation est responsable de l'altération des matériaux constitutifs des œuvres et certaines conditions (humidité, température, lumière, présence de bactéries, etc.) sont plus propices que d'autres à la conservation des matériaux. La rupture d'un équilibre climatique est également un facteur important œuvrant dans les processus d'altération, un changement environnemental pouvant déclencher ou accélérer les dégradations. Ceci est particulièrement flagrant pour les vestiges organiques issus de sites humides où ils se sont conservés pendant des siècles, voire des millénaires. Si aucune mesure conservatoire n'est prise lors de leur découverte, ils se dessèchent puis se désagrègent en quelques jours après leur mise au jour. C'est également le cas de la dégradation accélérée des peintures et des parois des grottes ornées au moment de leur découverte puis lors de leur ouverture au public : modifications de la circulation de l'air et des paramètres atmosphériques (température, humidité, présence de CO_2, etc.) peuvent être responsables de l'apparition de champignons et de bactéries, voire engendrer l'effacement progressif de certaines représentations. Rappelons par exemple la dégradation de la grotte d'Altamira, en Espagne, ou encore celle de Lascaux dans le sud-ouest de la France, qui ont fait l'objet de suivi des variations microclimatiques afin de mieux comprendre et modéliser les mécanismes d'altération à l'œuvre dans ces environnements confinés [446]. Afin d'éviter de tels écueils, les grottes découvertes récemment n'ont jamais été ouvertes au public et leur étude scientifique est strictement contrôlée d'un point de vue conservatoire (Chauvet dans l'Ardèche, Cussac en Dordogne par exemple), des fac-similés, comme celui tout récemment ouvert pour la grotte Chauvet en Ardèche, donnant à voir au public les parties les plus intéressantes.

L'étude des phénomènes d'altération du patrimoine mobilier et immobilier est ainsi devenue un axe primordial dans le domaine des matériaux du patrimoine. L'objectif est de déterminer les causes des altérations et d'en comprendre les mécanismes afin d'optimiser les méthodes et les environnements de conservation.

Dans les musées, les polluants peuvent être abondants, qu'il s'agisse des composés liés à la pollution urbaine ou de ceux issus des matériaux dégageant des éléments volatils à l'intérieur même du musée. Ces derniers sont constitutifs des aménagements des salles (construction et décoration) et proviennent également des produits de nettoyage, voire des matériaux utilisés pour conditionner les objets. En effet, certains matériaux émettent des produits volatils : le bois libère des acétates ; le bois aggloméré contient des colles ; la laine produit des sulfures ; les plastiques et les papiers sont responsables de la production d'acides. En outre, certains matériaux constitutifs des œuvres elles-mêmes comportent un risque, notamment dans le cas d'objets composites : certains métaux peuvent par exemple induire des corrosions galvaniques [22]. Dans l'espace confiné des vitrines (ou en réserve), la présence de ces substances nocives a des conséquences non négligeables sur la conservation des œuvres. Selon la nature des matériaux constitutifs des objets, les cinétiques d'altération, pour un même polluant, peuvent différer : lorsque l'humidité est élevée, la corrosion des métaux par exemple (dommages chimiques par oxydation et dommages mécaniques par contrac-

22. La corrosion galvanique se développe lors de la mise en contact dans un environnement corrosif de deux métaux dont le potentiel d'oxydo-réduction est différent.

tion et dilatation qui provoquent des tensions internes) est favorisée, ainsi que le développement de moisissures (altération biologique).

Afin d'évaluer l'influence de l'atmosphère de conservation sur les matériaux, plusieurs tests existent. Le plus connu est le « test d'Oddy », d'après le nom de son inventeur. Il consiste à exposer les matériaux à tester, souvent des métaux, à diverses atmosphères corrosives de façon à accélérer les phénomènes. Des coupons métalliques sont disposés dans un flacon hermétique, chauffé ou non, contenant une source d'humidité (figure 6.34). Les émanations libérées pendant quelques jours ou quelques semaines vont provoquer la corrosion des coupons qui peuvent être étudiés pour avancer des hypothèses sur les causes d'altération. Il est également possible d'utiliser des indicateurs de pH à la place des coupons métalliques pour déceler la présence d'acides dans un espace confiné.

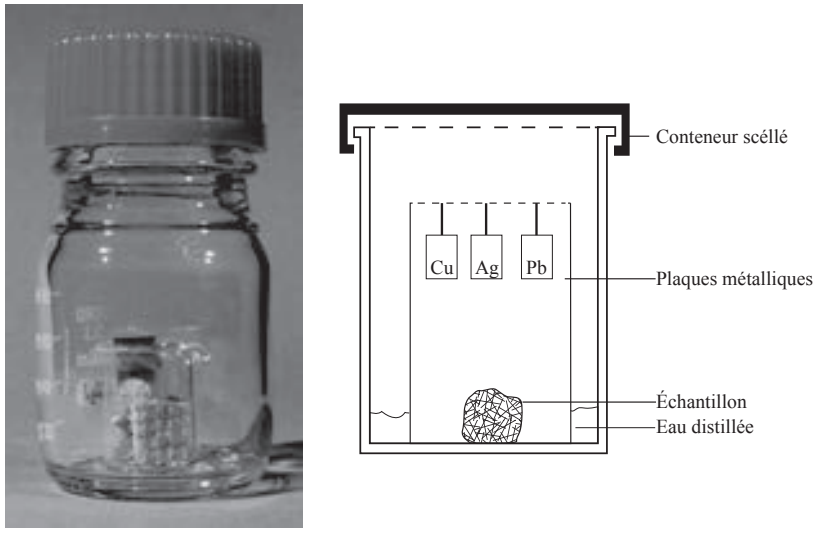


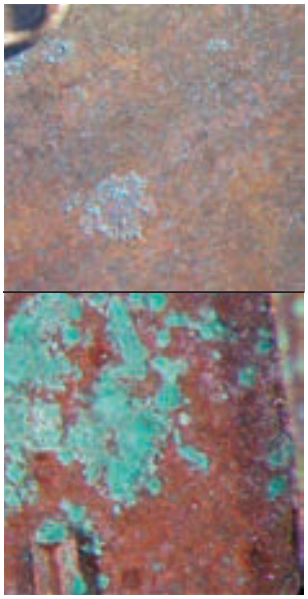
Figure 6.34 – (Gauche) Flacon hermétique contenant des coupons métalliques et des matériaux de l'environnement des objets (en exposition en vitrine ou en réserve) permettant d'évaluer les dégagements de sulfites et d'acides. Image cédée par le projet © AuCORRE (dir. M. F. Guerra) [319](Droite) Schéma du test d'Oddy.

Après restauration, une couche de protection en matériaux non actifs (cires, vernis, etc.) est parfois appliquée, ainsi qu'un inhibiteur de corrosion dans des cas particuliers. Le suivi est ensuite effectué en milieu de conservation (vitrine ou réserve) à travers un contrôle systématique et continu des conditions climatiques des salles (température, lumière et hygrométrie).

Nous ne pouvons pas dans cette partie aborder toutes les questions liées aux phénomènes d'altération et à la conservation du patrimoine culturel. Pour illustrer les problèmes qui se posent dans ces domaines, nous avons choisi de présenter les démarches mises en œuvre pour tenter d'élucider les processus de dégradation des métaux non ferreux en contexte muséal.

La dégradation des métaux est déclenchée par des facteurs chimiques, mécaniques et / ou biologiques en milieu atmosphérique. Le « stress » provoqué par certaines techniques de production / restauration des objets, qu'il s'agisse de traitement thermique (soudure) ou mécanique (martelage), provoquant tensions et défauts dans les réseaux cristallins, va également être à l'origine de la formation de zones de fragilités et de l'apparition de zones corrodées.

La corrosion visible sur l'objet n'est pas obligatoirement active et la couleur des produits formés peut fournir des indications sur leur nature (figure 6.35). Dans bien des cas, le phénomène de corrosion a donné naissance à une couche de corrosion stable, *i.e.* qui n'évolue plus, et qui s'est formée par altération progressive du métal (ou de l'alliage). Au final, ces produits de corrosion peuvent former une couche de protection de l'objet, parfois appelée patine. Supprimer cette couche peut conduire au redémarrage du processus de dégradation par exposition de la surface à l'atmosphère. La corrosion active, quant à elle, correspond à une évolution permanente de la surface d'un objet, entraînant une perte de matière qui peut l'endommager à jamais.



Type	Nom	Formule chimique	Couleur
Les oxydes	Cuprite	Cu_2O	Orange/rouge
	Ténorite	CuO	Gris/noir
Les chlorures	Nantoquite	CuCl	Blanc
	Tolbachite	$CuCl_2$	Jaune/marron
	Chlorite	$Cu(ClO_2)_2$	Marron
Les hydroxydes	Atacamite	$Cu_2(OH)_3Cl$	Vert
	Paratacamite	$Cu_2(OH)_3Cl$	Vert
	Brochantite	$Cu_4(SO_4)(OH)_6$	Bleu/vert
	Antlérite	$Cu_3(SO_4)(OH)_4$	Vert/jaune
	Azurite	$Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$	Bleu
	Malachite	$Cu_2(CO_3)(OH)_2$	Vert
Les silicates	Chrysocolle	$(Cu,Al)_2H_2Si_2O_5(OH)_4nH_2O$	Bleu/vert
Les sulfures	Covellite	CuS	Bleu/noir
	Chalcosine	Cu_2S	noir

Figure 6.35 – Surface altérée d'une monnaie en cuivre. Les produits de corrosion peuvent parfois être identifiés grâce à leurs couleurs. Les formules chimiques et les couleurs des produits de corrosion qui peuvent se former à la surface d'un objet en cuivre sont indiquées dans le tableau. Photographies © M. F. Guerra, CNRS.

Le plomb et le fer sont des métaux particulièrement sujets aux corrosions actives en milieu très humide : le fer réagit avec les acides carboxyliques et les chlorures formant des produits de corrosion caractérisés par des boursouflures colorées à la surface des objets ; le plomb réagit avec l'acide formique, l'acide acétique et d'autres acides organiques formant des couches ou des tâches blanchâtres (des « piqûres ») qui apparaissent en surface puis s'effritent peu à peu. Ces tâches sont constituées de carbonate de plomb basique (la céruse ou blanc de plomb) et d'hydrocérusite. Pour

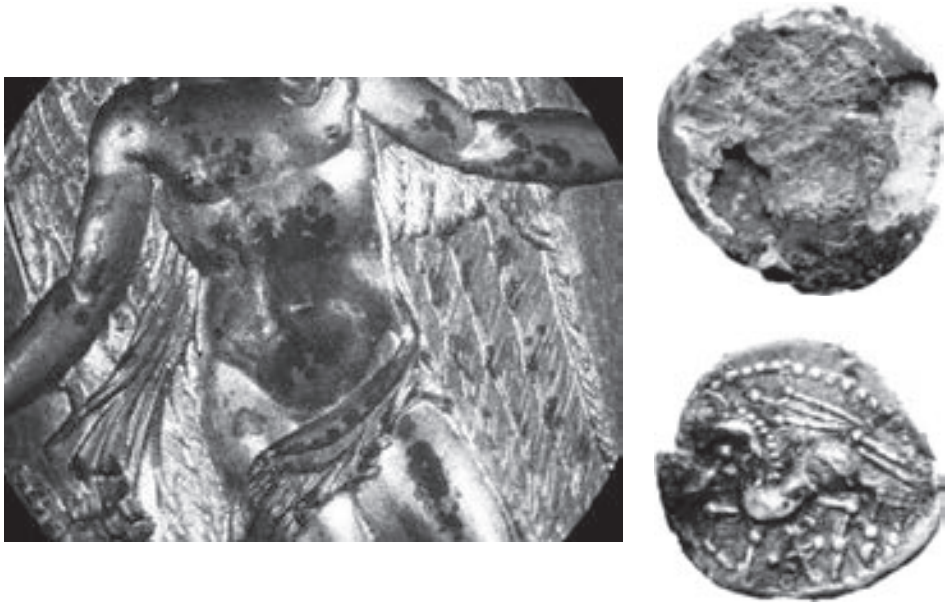


FIGURE 6.36 – Monnaies en argent corrodées. (Gauche) Monnaie récente présentant une surface altérée par corrosion atmosphérique. (Droite) Droit et revers d'une monnaie gauloise fourrée, dont le noyau en cuivre a été consommé sous la plaque altérée en argent. Photographies © M. F. Guerra, CNRS.

restaurer ces métaux, il est possible de réaliser un nettoyage chimique ou mécanique, mais aussi d'entreprendre des traitements électrolytiques de stabilisation et de protection. Le nettoyage mécanique peut être préféré si l'utilisation de produits chimiques (avec solvant ou complexant) peut induire d'autres réactions démarrant de nouveaux processus de corrosion.

Quant aux objets en argent, leur corrosion est liée également aux métaux constitutifs de l'alliage, parfois plus corrodables que l'argent, comme le cuivre. La figure 6.36 illustre pour une monnaie gauloise fourrée en argent, la disparition du noyau interne en alliage cuivreux.

Les phases plus riches en métal corrodable présentent une plus grande fragilité (corrosion sélective). Une surface en argent se ternit en raison de la formation de sulfures et chlorures noirâtres et marronâtres. Leur développement est accéléré dans des atmosphères présentant un taux d'humidité élevé et la présence de certains sels, comme des chlorures, particulièrement dans les régions maritimes ou des sulfures en zone urbaine. Le phénomène de sulfuration de l'argent (formation de Ag_2S), qui se déclenche en présence de gaz soufrés et parfois d'oxygène est relativement courant. Les produits de nettoyage utilisés pour éliminer par frottement les couches de corrosion développées (l'argent doit « briller ») sont aussi très souvent responsables de ces altérations.

Ces dernières années, des phénomènes d'altération similaires à ceux observés pour les alliages d'argent ont été détectés pour des alliages d'or présentant différentes quan-

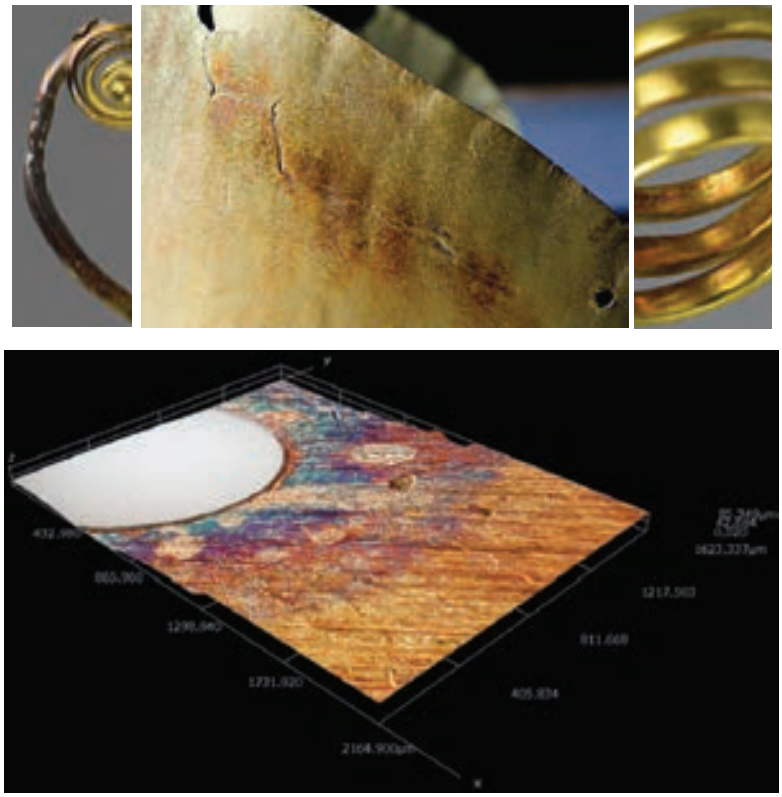


FIGURE 6.37 – En haut altération de la surface d'objets en alliage d'or dans les zones en contact avec des matériaux contenant du soufre et ayant subi du stress mécanique. En bas un coupon fabriqué en alliage d'or-argent-cuivre (83 % Au, 15 % Ag et 2 % Cu) vieilli artificiellement a développé une surface corrodée identique à celle des objets. Images cédées par le projet © AuCORRE (dir. M. F. Guerra) [319].

tités de cuivre et d'argent (figure 6.37) notamment pour des objets en contact avec des tissus contenant de la laine. Cette dernière, contrairement au coton, est en effet composée de kératine qui contient des acides aminés tels que la cystéine, riche en soufre, qui produit en contact avec les objets des corrosions sulfurées qui peuvent être identifiées par MEB-EDS.

Les objets en alliages d'or, même ceux dont la composition est très riche en or, peuvent aussi présenter des zones de corrosion. Celles-ci se développent préférentiellement dans les régions de « stress » du matériau, comme le montre la figure 6.37 [23]. La question de la ternissure des objets en or a été traitée par A. Lucas en 1962 qui a identifié la présence de produits tels l'AgAuS et l'Ag_3AuS_2 à la surface de certains objets égyptiens. Pour des objets d'autres provenances, il a été également possible de vérifier que l'argent est parfois distribué d'une façon hétérogène à la surface de

23. Les études de corrosion d'alliages d'or cités dans ce chapitre ont été menées dans le cadre du projet AuCORRE (dirigé par M. F. Guerra) sur la collection d'orfèvrerie archaïque du musée national d'archéologie de Lisbonne, Portugal [319].

l'alliage d'or, étant plus présent sur les zones altérées : 86.2 % Au, 13.5 % Ag, 0.3 % Cu dans une région rougeâtre alors que l'alliage est constitué de 89.8 % Au, 10.0 % Ag, 0.3 % Cu [169]. Néanmoins, si l'état d'avancement actuel des recherches permet d'identifier certains produits de corrosion, les mécanismes de corrosion des alliages d'or, dont la couche corrodée est nanométrique [447] et dont les couleurs des patines sont proches de celles de solutions colloïdales, ne peuvent pas être décrits d'une façon précise. L'utilisation de techniques de surface est nécessaire pour identifier la présence des composés des zones corrodées d'objets en or. La technique XPS est par exemple adaptée : elle a permis d'identifier la présence d'Ag_2SO_4, d'Ag_2S et d'Ag_2O [448]. Par ailleurs, des protocoles permettant de vérifier l'influence de certains gaz et lumières sur la corrosion de ces objets, comme cela a déjà été mis en œuvre pour des objets en argent [449], devront être appliqués.

Ces différents exemples illustrent bien les multiples problèmes que pose la conservation des vestiges de notre patrimoine culturel et les moyens mis en œuvre pour les appréhender et les maîtriser : observation des altérations, vieillissements accélérés pour les reproduire et en comprendre les mécanismes, traitement des dégradations puis mise en place d'atmosphères contrôlées afin de les limiter et d'en suivre les évolutions.