



HAL
open science

Caractérisation physico-chimique des traces de vestiges archéologiques - quelques remarques d'un pratiquant de la paillasse

Luc Robbiola

► To cite this version:

Luc Robbiola. Caractérisation physico-chimique des traces de vestiges archéologiques - quelques remarques d'un pratiquant de la paillasse. La conservation-restauration en archéologie : objets composites - traces et prélèvements. XIV^{ème} Journées des Restaurateurs en Archéologie- (France) - organisées par le laboratoire UTICA en collaboration avec l'Unité d'Archéologie de Saint-Denis, Jun 1998, Saint-Denis (92), France. pp.33-39. hal-00498859

HAL Id: hal-00498859

<https://hal.science/hal-00498859>

Submitted on 8 Jul 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Caractérisation physico-chimique des traces de vestiges archéologiques quelques remarques d'un pratiquant de la paille

Luc ROBBIO LA

Laboratoire de Métallurgie Structurale, CNRS-CECM, ENSCP
11, rue P. et M. Curie, F - 75231 Paris Cedex 05

Cet article fait écho à plusieurs constatations qui, en tant que « pratiquant de la paille », m'ont amené à poser un problème de fond que je voudrais simplement aborder ici.

On s'aperçoit, par exemple, que les études des traces sur les objets archéologiques se résument encore trop fréquemment à des études de cas. De même, ces études répondent plus souvent à des motivations personnelles de conservateur-restaurateurs, archéologues ou de physico-chimistes, qu'à des objectifs scientifiques s'intégrant dans un programme clairement défini. Il faut aussi admettre que les travaux de ce type sont trop souvent insuffisamment aboutis ou inexploités - c'est-à-dire non publiés ou simplement cités.

Aussi, les études de traces, telles qu'elles peuvent être actuellement pratiquées en laboratoire, présentent-elles un véritable intérêt scientifique ? Cette question très simple, presque existentielle à première vue, pose en fait un problème de fond : quel est l'intérêt de pratiquer des analyses physico-chimiques pour caractériser les vestiges archéologiques si elles n'aboutissent pas à résoudre les problèmes posés ?... Ce problème de fond est d'autant plus aigu dans le cas des études de traces que, d'un point de vue pratique, la reconnaissance et l'analyse de traces ne sont pas aisées en science des matériaux.

Pour illustrer ce propos, l'article intègre trois études ponctuelles, caractéristiques des « renseignements » que peut fournir une étude physico-chimique. L'accent a été mis non seulement sur l'aspect scientifique de l'information, véhiculée par les éléments traces, mais aussi sur les conditions dans lesquelles ces travaux ont été engagés, conduits et ont (ou n'ont pas) abouti. Il s'agit de travaux qui se prêtent volontiers à la critique et qui, malheureusement, sont relativement significatifs du contexte global dans lequel s'effectuent les études dans ce domaine.

Le problème est donc de savoir si, dans le contexte actuel, ces études ponctuelles sont pertinentes et s'il faut continuer à travailler de cette façon. L'alternative n'est-elle pas de développer, de manière conséquente, les recherches sur les matériaux « culturels » selon des problématiques bien définies ? Ne faut-il pas pour cela redéfinir un contexte scientifique, véritablement interdisciplinaire et cohérent, permettant une exploitation professionnelle des résultats et la diffusion des connaissances ?

Cas pratiques : présentation scientifique et contexte d'étude

Les trois exemples choisis sont de brèves présentations de cas-types de travaux ponctuels. Pour chacun, les résultats bruts seront tout d'abord présentés puis, dans un deuxième temps, l'aspect pratique et les retombées éventuelles de l'étude seront alors brièvement discutés.

Il faut noter que ces exemples ont certaines similarités. La démarche scientifique et les outils employés sont comparables. On a considéré conjointement l'aspect structural du matériau (par microscopie optique et/ou électronique à balayage, MEB) et la composition chimique élémentaire (par spectrométrie dispersive en énergie, EDSX). Dans chaque cas, le temps de recherche n'a pas dépassé quelques jours pour un

montant financier (hors salaire) compris entre 3kF et 6kF. Enfin, ces travaux n'ont jamais été publiés pour les raisons qui seront données ci-après, même si le plus ancien date déjà de presque dix ans.

Auparavant, il n'est pas inutile de rappeler les définitions qui situent plus précisément le vocable « trace archéologique » du point de vue des sciences des matériaux. Tout d'abord un vestige archéologique est une matière « fonctionnalisée » (un matériau) porteuse d'information historique, technologique ou artistique. Cette réalité physico-chimique du matériau est en fait le support fondamental de toute étude de traces du vestige. Usuellement, au terme « trace » est associée une notion un peu vague « d'un quelque chose qui subsiste du passé ». Pour les matériaux archéologiques, il s'agit de marques ou empreintes laissées par un « événement » au cours de la vie de l'objet archéologique souvent liées à des activités anthropiques [1, fig. 8] - traces externes ou internes d'événements tels que : usure, graffiti, réparation, destruction volontaire, altération de surface (corrosion)...

En sciences des matériaux, le terme « trace » a un sens plus particulier : celui d'une très faible quantité de matière, difficilement décelable sans moyen d'investigation adapté. Par exemple, pour un matériau métallique, les éléments traces sont globalement les éléments chimiques non intentionnellement ajoutés, de teneurs inférieures à $\approx 0,1\%$ (comme par exemple As, Ni, Sb, Ag, Co, Bi... pour les bases cuivre) et nécessitant d'être détectés par des appareillages de limite de détection allant de la partie par million (ppm) à la partie par milliard (ppb).

Du point de vue de la « paillasse », la caractérisation des traces d'un vestige archéologique revient alors à déterminer des

éléments singuliers de composition ou structuraux (états de surfaces, composition chimique, propriétés physiques...) qui sont caractéristiques d'un vécu particulier de l'objet. En étudiant les traces d'origines internes ou externes d'un matériau archéologique, l'objet est alors implicitement une source historique à décrypter.

1^{er} exemple : gonflement d'objets métalliques en milieu alcoolique lors d'un traitement de consolidation

Il s'agit d'un ensemble d'objets base cuivre, issus d'un contexte funéraire (sol) de l'Age du Bronze, présentant un problème de conservation peu habituel. Les objets bruts de fouille ont une patine lisse qui respecte la forme de l'objet, de couleur vert-bleu, épaisse et fragile, mais avec de nombreuses fissures et quelques plages brunes terreuses. En solution alcoolique de Paraloid B72® à 5% mas./vol., un gonflement des produits de corrosion est observé. Il est suivi d'une desquamation qui met au jour une âme (un « trognon ») métallique. Comment expliquer ce phénomène et comment l'éviter ?

D'un point de vue physico-chimique, ce type de



Figure 1 : Coupe métallographique transversale d'une épingle de l'Age du Bronze, exhumée d'une tombe. Observation en microscopie électronique à balayage : le noyau métallique en clair est entouré par une patine épaisse conservant la forme de l'objet, composée de strates de produits de corrosion ayant subi une très forte décuprification.

réaction au solvant alcool pourrait s'expliquer par la présence d'un composé particulier au sein de la patine, probablement de nature organique. Or pour vérifier cette hypothèse, il faut caractériser la patine. Une épingle du corpus a alors été étudiée (sacrifiée !). L'objet « brut de fouille » a une forme cylindrique de 9 cm de longueur et de 3 à 7 mm de diamètre.

L'observation de la surface de l'épingle révèle de nombreuses crevasses, dues à la fragilité des produits de corrosion. Comme le montre la figure 1, ces derniers constituent une couche d'épaisseur supérieure au millimètre, mauvaise conductrice électronique, fissurée et constituée de strates concentriques autour d'une âme métallique peu épaisse.

L'analyse élémentaire du matériau révèle que :

- l'alliage est un bronze binaire monophasé à 11% Sn massique,
- la patine a une composition relativement homogène sur toute l'épaisseur. Elle est constituée des éléments O, Sn, Al, Si, Cu, P et Fe en teneurs atomiques décroissantes.

Deux points supplémentaires sont à souligner. Qualitativement, le carbone est détecté en quantité non négligeable dans l'ensemble de la couche de corrosion. Quantitativement, la dissolution préférentielle du cuivre est très importante ; le rapport massique Sn/Cu est de 7 ± 1 dans la patine, alors qu'il est de $0,12 \pm 0,1$ dans l'alliage monophasé : 99% des atomes de cuivre de l'alliage ont été dissous dans le sol et seulement 1% reste dans la patine.

Ce type de « belle patine » correspond de fait à une structure de type I défini dans [2] mais avec, ici, une épaisseur de corrosion très importante, une très forte décuprification et une couche interne inexistante. La corrosion de l'alliage n'a donc pas conduit à la formation d'une couche passive mais à une couche barrière peu bloquante et donc nécessairement très épaisse pour stopper la corrosion, à l'état stationnaire. La forte dissolution du cuivre (décuprification [3]) est en rela-

tion avec une importante incorporation d'anions de type alumino-silicatés, phosphatés ... Par rapport au cas classique des bronzes, l'environnement corrosif -milieu d'inhumation et sol argilo-sableux (très humide) ?- semble avoir joué un rôle particulier ici. La présence de composés organiques de type humifère [4 p.96] ou de nature anthropique est à prendre en compte. Ces composés sont très probablement solubles en milieu alcoolique ; les fissures radiales et concentriques de la patine - déshydratation des composés à l'air ?- induisant alors la desquamation observée.

Par rapport au mécanisme défini dans [2], impliquant la formation de l'oxyde stannique (acide hydraté), l'intervention de composés complexants organiques de l'étain est très probablement un point clé à considérer pour comprendre la nature de ces couches de corrosion, pour de futurs travaux de recherche.

Cet exemple illustre un cas classique : un problème observé par un conservateur-restaurateur, une rencontre avec un physico-chimiste de connaissance qui passait par là, un objet « donné pour la bonne cause » et ... une étude qui s'engage.

Les résultats obtenus permettent de justifier le comportement du matériau mais non pas de l'expliquer. L'identification de groupements organiques nécessitait des moyens qui n'étaient pas directement disponibles : aussi, dans ce contexte, les travaux n'ont pas été poursuivis. La réponse scientifique au problème posé par le conservateur/restaurateur est en fait à peine satisfaisante, même si les résultats ont grandement servi le physico-chimiste pour sa propre recherche. Le problème de conservation n'a pas et n'est toujours pas résolu. Pour le résoudre, une véritable étude (recherche) avec des moyens financiers, du temps et des moyens techniques conséquents serait nécessaire. La bonne volonté ici n'a pas suffi pour résoudre ce problème scientifique complexe !

2^{ème} exemple : minéral, animal ou végétal ?

Il s'agit ici d'un problème classique où un vestige archéologique est à identifier et pour lequel les conditions et/ou la nature du milieu d'abandon sont aussi des éléments clés à considérer.

de la conservation et de son étude pour expliquer cette adhérence particulière sur l'os humain. L'os pourrait avoir été dans un étui de protection mais aussi avoir subi un traitement particulier (colle ou résine, altérations de composés organiques de nature végétale ou animale [fibre, peau, poil ...]).

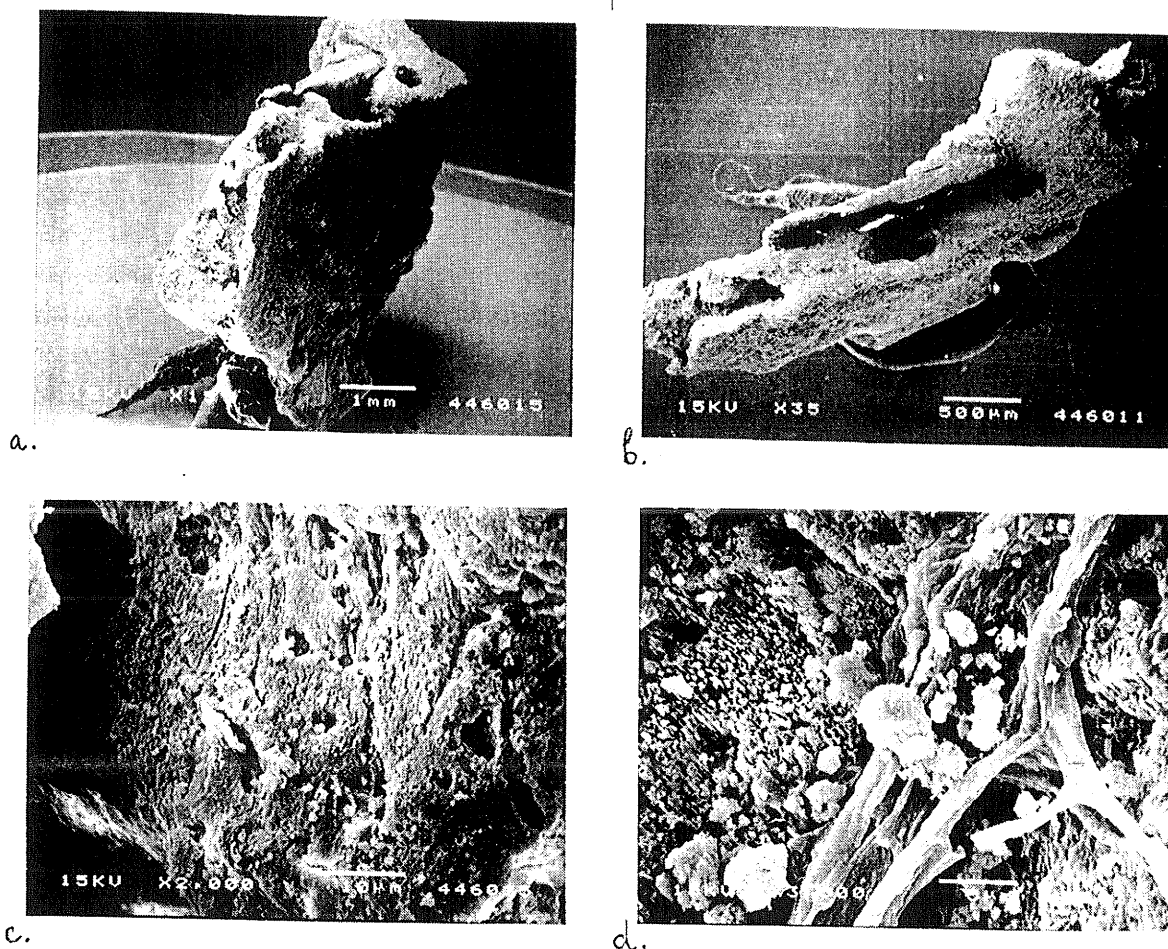


Figure 2 : Examen d'un fragment minéralisé assurant le contact entre un os de bovidé décoré et une clavicule humaine (tombe néolithique) - observation MEB.

- Vision générale du fragment (fragment de clavicule enserré dans la partie minéralisée à base de calcaire).
- Détail de la partie supérieure minéralisée du fragment : réseau de porosités parallèles à la surface de la cavité.
- Détail de l'intérieur de la cavité mettant en évidence une structure fantôme de polygones présentant des porosités en leur centre.
- Mise en évidence de composés organiques, en très faible quantité, à l'intérieur des porosités.

Lors d'une fouille de sépulture néolithique, un os de bovidé décoré est trouvé « collé » sur une clavicule humaine. De faible longueur, environ 5 cm, il présente une surépaisseur particulière de matière beige à l'endroit en contact avec la clavicule.

Plusieurs hypothèses ont été émises par l'archéologue et par le conservateur-restaurateur chargé

Pour répondre à ces hypothèses, il faut évidemment décrypter le matériau, et donc caractériser cette surépaisseur. Après un examen optique, une partie de l'échantillon a été prélevée avec un éclat de la clavicule (figure 2a). L'analyse élémentaire du matériau montre que la surépaisseur est un composé minéral, peu conducteur, de composition globalement homogène et constitué de cal-

cium, d'oxygène et de phosphore en faible teneur. Il s'agit donc d'un « encroûtement calcaire » probablement formé suite à la dégradation des ossements. L'examen structural met aussi en évidence un « réseau » de cavités cylindriques (figure 2b) de diamètres compris entre 50 et 200 µm. Les parois des cavités présentent des structures fossiles de forme polygonale, comparables à des écailles de quelques dizaines de microns et « perforées » en leur centre (figure 2c). Enfin, des résidus organiques filamenteux tapissant les parois sont clairement observés (figure 2d).

La surépaisseur est donc une minéralisation calcaire qui a gardé l'empreinte d'un réseau de fibres, très certainement de nature biologique (poils de fourrure ou poils humains ?...). Ultérieurement, l'examen de microprélèvements des restes organiques permettrait de vérifier la nature de ces composés, apportant ainsi une confirmation de traces de poils et non pas de celles de fibres végétales.

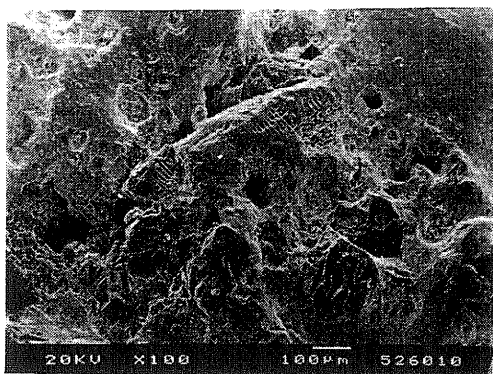
Les travaux ont été ici effectués dans le cadre d'une collaboration remarquable entre archéologue, conservateur-restaurateur et scientifique. Dans ce contexte professionnalisé, l'étude a porté ses fruits. En une journée d'étude, la solution a pu être approchée. Le travail a pu aussi être orienté vers un laboratoire spécialisé, maîtrisant des techniques performantes d'analyse de traces

organiques. Cependant à ma connaissance pour des problèmes administratifs et divers..., les résultats ne peuvent pas encore être diffusés et restent non publiés. Aussi, malgré une véritable collaboration interdisciplinaire, on est en droit de s'interroger sur l'utilité d'avoir effectué cette étude pour la communauté scientifique !

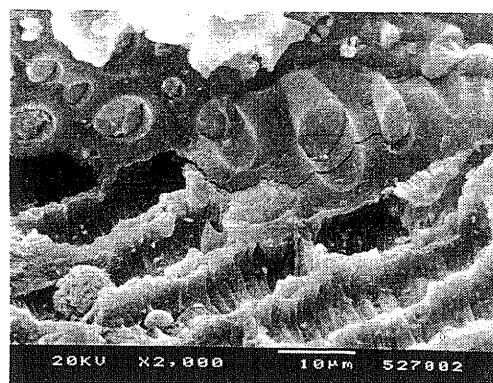
3ème exemple : corrosion et structure végétale minéralisée sur un bronze : l'inhabituel performant !

L'action de l'environnement (milieu anthropique ou "naturel") n'est pas uniquement une réalité agressive mais se doit d'être aussi considérée comme un processus aux aspects positifs. Par exemple, la patine d'un bronze est à même de préserver la forme de l'objet, la formation de la rouille permet de minéraliser des composés organiques comme du textile, du bois ou des pollens ... L'exemple ci-après illustre clairement cet aspect.

Il s'agit d'un fragment de bronze romain, trouvé enfoui dans un atelier de métallurgiste du Ier-IIème siècle après J.C. Cet objet se présente sous la forme d'un morceau quadrangulaire de 2 cm de longueur. Sa fonction est non identifiable. L'alliage sain est un bronze au plomb de 12 % Sn



a)



b)

Figure 3

- à gauche, surface d'un fragment de bronze, objet non identifié (époque romaine, Ier- IIème ap. J.C.). MEB, au centre de l'image, un squelette d'un fragment végétal fossilisé par la corrosion.
- à droite, détail central, structure végétale correspondant à un champ de croisements de vaisseaux de maintien et nutritifs (épicea).

et 1 % Pb en masse. L'objet présente une surface corrodée vert-sombre apparemment classique. Mais, d'une part, la surface est fortement irrégulière et poreuse (figure 3a) et, d'autre part, l'analyse chimique des surfaces révèle principalement la présence de plomb et d'oxygène. Ces résultats sont inhabituels pour un bronze [2].

En observant plus en détail la surface, un morceau de bois, de l'ordre de 100 µm de longueur, est mis en évidence, fossilisé dans le plomb oxydé (centre de la figure 3a). La figure 3b montre un détail : une structure anatomique végétale correspondant à un champ de croisements de vaisseaux nutritifs et de vaisseaux de support. L'identification de l'espèce est possible. Il s'agit d'un épicéa. Ce morceau de bronze est donc très certainement un fragment d'un outil de métallurgiste (barre, manche ?..) ayant servi à remuer du plomb liquide. De plus, on peut mentionner que le combustible utilisé pour le foyer était probablement de l'épicéa. La surface corrodée apparaît clairement ici comme un témoin majeur portant des traces matérielles de l'histoire du vestige. La connaissance usuelle des patines a permis de se rendre compte de cet aspect inhabituel de surface et partant riche d'informations.

Dans ce troisième exemple, les résultats ont été obtenus fortuitement. En effet, il s'agissait originellement d'un programme de recherche sur les processus de corrosion des bronzes et non pas sur l'identification de traces. Or ce fragment métallique présentait un aspect et une composition inhabituels par rapport à nos connaissances. Aussi, à la différence des deux précédents exemples, cette étude n'a pas été conduite en collaboration avec un archéologue. Elle est uniquement la conséquence de la curiosité personnelle du scientifique qui a oeuvré avec succès pour ce cas. Une courte publication avec l'archéologue devra alors être réalisée pour diffuser d'une manière efficace ces résultats avec la problématique archéologique !

Discussion et conclusion

Comme le montrent les exemples précédents, le décryptage des traces apporte des données fondamentales pour la recherche historique et la conservation des vestiges archéologiques. Le matériau ancien est donc un témoin historique qui a pour support une réalité physico-chimique.

Il apparaît que les résultats obtenus sont très intéressants du fait d'un bon rapport information scientifique/temps de travail. Mais les trois exemples précédents montrent clairement que la présentation des données scientifiques s'apparentent à une succession d'anecdotes, parfois intéressantes il est vrai, justifiées par l'emploi de techniques « coûteuses ». Ils montrent aussi clairement qu'il est difficile de définir *a priori* les traces à étudier. Il est nécessaire le plus souvent d'utiliser une technique préliminaire comme par exemple ici MEB et EDSX pour orienter l'étude vers des travaux complémentaires.

Cette présentation permet d'illustrer les points suivants :

- l'emploi de méthodes physico-chimiques permet toujours de donner des résultats (des chiffres, des valeurs, des dénominations) mais non pas de répondre directement aux problèmes posés ;
- l'étude des traces archéologiques n'est pas quelque chose de simple en science des matériaux : le matériau est souvent en faible quantité et unique. Il faut donc des techniques physico-chimiques complexes et performantes et des protocoles bien rodés (position du problème, prélèvement, mode opératoire, ...) ;
- les travaux sont parfois inclus dans une programmation avec problématique archéométrique mais ils sont effectués, souvent, en conditions d'urgence ou fortuitement (une restauration en cours, dans le cadre d'une autre étude ...) ;
- la motivation du travail n'est pas toujours clairement identifiée : satisfaire un ego ou une simple curiosité « personnelle » ? Changer de la routine pour un physico-chimiste ? Justifier la portée scientifique du vestige en exploitant des

méthodes analytiques (notion de caution scientifique) ?...

Il n'est pas dans notre propos de cerner l'ensemble de la question. Cependant ces différents points illustrent clairement qu'une approche ponctuelle d'étude est à proscrire. En effet, cela revient à effectuer des travaux d'analyses physico-chimiques qui n'aboutissent qu'à satisfaire notre curiosité, sans répondre de manière satisfaisante aux problèmes de conservation ou d'archéométrie.

En fait, les solutions possibles pour éviter cette manière actuelle d'aborder les études de traces sont bien sûr liées au contexte, mais aussi totalement dépendantes de l'état de nos connaissances fondamentales sur les matériaux culturels.

D'un point de vue pratique, parmi les éléments du contexte qui conditionnent la poursuite des travaux et la diffusion des résultats, la manière dont l'étude se met en place est probablement l'étape la plus importante. Il apparaît important avant de commencer une étude, d'identifier précisément sa propre motivation (notamment de se poser la question de savoir si on s'engage à comprendre le problème ou simplement à satisfaire sa curiosité ...). Ensuite, il apparaît fondamental de bien définir la problématique et d'établir un véritable collaboration pour « exploiter » ces travaux et créer une dynamique de recherche.

D'un point de vue scientifique, ceci illustre une des conditions majeures de la recherche en science des matériaux archéologiques, insuffisamment comprise de la communauté scientifique. Avant de rechercher des traces, il faut au préalable connaître les caractéristiques physico-chimiques du matériau archéologique ; c'est à dire comprendre comment, d'un point de vue physico-chimique, un objet a pu s'élaborer, vivre, s'altérer, préserver et intégrer des restes étrangers à sa propre matière....

Pour identifier des traces, il faut savoir de plus répondre aux questions : quoi chercher ?, où ?, comment ?, et enfin ... comment interpréter les données ? Dans cette optique, il est donc primordial d'effectuer des recherches systématiques sur les matériaux archéologiques (et aussi sur les matériaux de synthèse, évidemment). C'est seulement dans une étape ultérieure que les études de traces pourront véritablement être résolues, avec une règle de base : prélever un minimum de ma-

tière et passer un minimum de temps pour un résultat maximum. Aussi, tout travail dans ce domaine devrait posséder une stratégie d'étude interdisciplinaire, comprenant une méthodologie performante en science des matériaux. Cela prend du temps, demande des moyens techniques, des compétences scientifiques spécifiques et a un coût financier.

Enfin, ces réflexions pratiques soulignent avec vigueur l'importance de s'orienter davantage sur de véritables programmations scientifiques intégrant des stratégies d'étude rationnelles et systématiques (protocole d'étude, typologie, ...) propres à chaque type de matériaux issus de contextes archéologiques connus.

Bibliographie

- [1] ROBBIOLO, L., *Histoire d'une hache à douille de l'Age du Bronze ou ... une autre vision de la corrosion des bronzes archéologiques*, dans « Cahier technique n°1, Conservation-restauration des Biens Culturels, Actes 8ème Rencontre du Groupe ICOM/SFIIC Méta », Ed. ARAAFU-IRRAP, Paris, 1995, 27-37.
- [2] ROBBIOLO L., BLENGINO J.-M., FIAUD C., *Morphology and mechanisms of formation of natural patinas on archaeological Cu-Sn alloys*, dans « Corrosion Science », 40, 1998, 2083-2111.
- [3] ROBBIOLO L., PEREIRA N., THAURY K., FIAUD C., LABBÉ J.-P (1998), *Decuprification phenomenon of Cu-Sn alloys in aqueous solution at nearly neutral pH condition*, dans Ed. W. Mourey & L. Robbiola, « METAL 98 », James & James Science Publ., London, 1998, 136-144.
- [4] STAMBOLOV T. , *The corrosion and conservation of metallic antiquities and works of art - a preliminary survey*, dans « Central Research Laboratory for Objects of Art and Science », Amsterdam, 1968.

Remerciements

Je tiens à remercier Françoise Chavigner, Christian Binet et Loïc Hurtel pour l'aide et l'intérêt qu'ils ont apportés à ces travaux et Adriana Guzmán pour son avis et ses commentaires sur le texte.