



HAL
open science

Les patines naturelles des bronzes – quelques développements majeurs

Luc Robbiola

► **To cite this version:**

Luc Robbiola. Les patines naturelles des bronzes – quelques développements majeurs. La conservation-restauration des métaux archéologiques : des premiers soins à la conservation durable, Direction de l'Archéologie du Service public de Wallonie et la DGO4; Fédération des Archéologues de Wallonie et de Bruxelles (FAW); CReA-Patrimoine (Université libre de Bruxelles), May 2014, Bruxelles, Belgique. pp.45-50. hal-02153755

HAL Id: hal-02153755

<https://hal.science/hal-02153755>

Submitted on 18 Jun 2019

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.

Robbiola, Luc (2015)

Les patines naturelles des bronzes – quelques développements majeurs,

in *La conservation-restauration des métaux archéologiques : des premiers soins à la conservation durable*,

Actes du colloque organisé par la Direction de l'Archéologie du Service public de Wallonie et la DGO4, la FAW (Fédération des Archéologues de Wallonie et de Bruxelles) et le CReA-Patrimoine (ULB), à l'Université libre de Bruxelles, salle Dupréel, les 8 et 9 mai 2014.

Eds. Sébastien Clerbois, Cristel Cappucci, Joëlle Moulin, Letizia Nonne, Sylvia Piermarini & Marie-Hélène Schumacher,

Les dossiers de l'Institut du Patrimoine Wallon IPW n° 15, pages 45-50.

ISBN 978-2-87522-152-0.

Version de l'auteur

PATINES NATURELLES DES BRONZES – QUELQUES DÉVELOPPEMENTS MAJEURS

Luc ROBBIOLA

(Université Toulouse, CNRS TRACES UMR5608, F-31000 Toulouse)

Introduction

La patine des bronzes est un sujet qui a fortement intéressé le monde de l'art et suscité l'intérêt scientifique depuis déjà plus d'un siècle (Berthelot 1894 ; Rathgen 1905 ; Rosenberg 1917). Ayant eu des fortunes diverses tant dans son appellation que dans ses définitions (Rosenberg 1917 ; Gettens 1970 ; Chase e.a. 1979 ; Bertholon 2000 ; Aucouturier e.a. 2003), la patine représente un étrange mélange entre concept mental et réalité physique, pouvant refléter aussi bien un état affectif du passé qu'une réalité matérielle incontournable. Dans le présent article, la patine naturelle des bronzes se comprendra comme étant la matière résultant des interactions entre un alliage Cu-Sn (Pb, Zn) et un ou plusieurs environnements naturels anthropisés. La patine naturelle d'un bronze est donc un ensemble de couches de corrosion répartie dans une structure d'altération permettant parfois une conservation de l'objet (Aucouturier e.a. 2003). Elle résulte d'un ensemble de phénomènes qui se succèdent tout au long de la vie de l'objet ancien et qui, progressivement, façonne la surface et la forme. À la phase de fabrication de l'objet (qui se caractérise par une surface et forme d'origine) succède une phase d'utilisation (surface et forme au début de l'abandon)... pour aboutir à une phase « actuelle » (surface et forme actuelles, en potentielle évolution). La patine n'est donc pas

une simple altération passive à connotation négative, elle est aussi un document archéologique supplémentaire portant l'empreinte des environnements successifs ayant « marqué » l'objet (Schweizer 1994). Dans certains cas, une micro-archéologie des surfaces corrodées serait envisageable (Robbiola e.a. 2001). La corrosion et la patine sont des acteurs du devenir archéologique de l'objet et ne sont pas une simple altération. De fait et d'une manière générale, la surface d'un bronze ancien n'est pas uniforme et présente différents types d'altération.

En conservation, pour décrire les cas d'altérations et donc les patines des bronzes, il est utile de s'appuyer sur la notion de la limite de la surface originale (Bertholon 2000, 2011). Cependant à la différence de la définition de Bertholon (2000, 2001), le terme « original » réfère à l'état de la surface de l'objet fini au moment de sa fabrication et donc à l'état de l'objet avant son utilisation.

D'un point de vue pratique, deux grandes catégories de patines peuvent être définies :

A) patine protectrice quand la limite originelle est conservée. Si cette dernière n'a pas été déplacée suite à la corrosion, la forme et le volume de l'objet ont préservés. Cette patine est aussi mentionnée comme patine « noble » ou passive ;

B) patine « vile » ou « destructive » quand cette limite n'est pas identifiable.

Cette notion de patine « noble » versus patine « vile » reprend en fait la terminologie de Gettens (1970), reflétant en grande partie les approches de Rathgen (1905). Les nouveaux développements proposés ici pour rendre compte des patines des bronzes ne sont pas nouveaux – cf la remarquable bibliographie de Bertholon (2000, première partie).

La finalité ici est d'arriver à restituer une lecture globale des patines et donc des objets eux-mêmes.

Dès les premiers travaux sur les patines des bronzes (Berthelot 1894 ; Rosenberg 1917 ; Schuller 1879 cité par Bertholon 2000), un fort enrichissement en élément étain (Sn) a été identifié dans les couches préservant la surface originale, définie comme telle car révélant des traces de fabrication originales (Rosenberg 1917). Néanmoins, jusqu'à récemment, la patine des bronzes est resté très souvent assimilée à celle du cuivre pur (Organ 1977 ; Born 1985 ; Jaro 1985 ; Cronyn 1990 ; Scott 2002;). Ceci résulte essentiellement du fait que les composés minéralisés identifiés, principalement par diffraction des rayons X, sont des composés du cuivre bien minéralisés : oxyde cuivreux (cuprite) et hydroxy- carbonates (malachite, azurite) dans les sols, hydroxy- chlorures en milieu marin (atacamite, clinoatacamite), hydroxy- sulfates (brochantite, antlérite, posnjakite...) en atmosphère urbaine.

Cependant à la fin des années 1970, l'emploi de la microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'analyse élémentaire des surfaces (EDS, WDS), a permis de révéler à nouveau la présence de fortes teneurs en ions étain (Sn) dans les patines (Chase and Franklin 1979). De fait, la corrosion des bronzes à l'étain n'est pas celle du cuivre pur. Depuis, les travaux sur les bronzes issus de sol ou exposés en milieu atmosphérique ont montré que la corrosion des bronzes en milieu naturel procède en fait par décuprification de la phase alpha des bronzes (Robbiola, Blengino et Fiaud 1998 ; Robbiola, Pe-

reira et Thaury 1998 ; Robbiola, Rahmouni, Chiavari e.a. 2008).

Ce processus propre aux bronzes à l'étain a été confirmé par la suite par des travaux en laboratoire sur des alliages modernes dans des contextes corrosifs contrôlés (ex. chlorures (Robbiola, Tran e.a. 2008) ou eau de pluie artificielle (Chiavari, Bernardi e.a.. 2010)).

L'objectif de cet article est de proposer, en quelques lignes, les principaux développements qui ont permis d'apporter une compréhension raisonnée des patines des bronzes archéologiques depuis l'Age du Bronze jusqu'à plus récemment. Après un rappel du processus de décuprification des bronzes (alliages Cu–Sn (Pb, Zn)) conduisant à la formation d'une patine protectrice type, les principales évolutions des patines seront décrites et leurs morphologies illustrées principalement sur la base d'observations de sections polies de bronzes archéologiques datant de l'Âge du Bronze à l'Époque romaine. Finalement, en conclusion, des éléments de réflexion pour une meilleure conservation seront proposés sur la base de cette nouvelle connaissance des patines et de l'altération des bronzes.

A. Patine protectrice des bronzes en milieu naturel

A.1 Cas général et décuprification

La patine protectrice des bronzes est généralement formée dans des milieux homogènes et peu agressif, i.e. milieu corrosif à faible teneur en anions chlorure, nitrate et sulfate et en l'absence d'agents chimiques complexant, pH compris entre 3, 5 et 9, 5 (Schweizer 1994 ; Scott 2002 ; Chase, Notis et Pelton 2007). Elle traduit un état stationnaire acquis par l'alliage dans un environnement corrosif naturel. Cet état est généralement obtenu seulement après quelques décennies d'exposition au milieu corrosif naturel (Robbiola et Portier 2006).

La particularité essentielle de ce type de patine est d'avoir préservé/fossilisé la limite de la surface à l'abandon (cas des objets archéologiques) révélant ainsi des traces de fabrication et d'usure. Dans ce qui suit nous considérerons es-

sentiellement la phase alpha (solution solide) des bronzes.

La structure type correspondante à cet état d'altération est présentée à la **figure 1**. Elle peut se décrire par une couche externe incorporant des anions issus du sol (vert, bleu, gris, brun),

une couche interne (parfois fragmentaire voire absente, marron brun jaune) sur l'alliage. Ces couches sont le plus souvent de l'ordre de quelques dizaines de μm d'épaisseur.

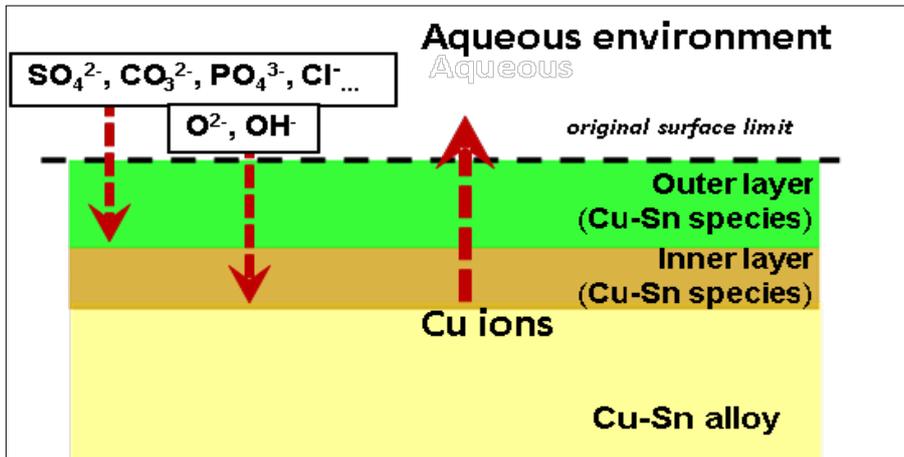


Figure 1 :

Bronze - Structure type d'une patine « noble » encore dénommée « passive » ou « protectrice »

Cette structure résulte d'un phénomène de décuprification qui affecte tous les bronzes soumis à des environnements naturels peu ou moyennement agressifs (Robbiola, Blengino et Fiaud 1998).

Ce processus de décuprification implique :

1. – l'oxydation interne de l'alliage ;
2. – l'incorporation des éléments de l'environnement (anions oxygène et hydroxyle ainsi que carbonates, silicates, chlorures, sulfates...);
3. – la formation de précipités stables d'étain(IV) oxy-hydroxylés (ou oxyde stannique hydratée),
4. – la dissolution préférentielle des ions du cuivre dans l'environnement après migration de ceux-ci à travers les couches de corrosion.

Dans la plupart des environnements peu ou moyennement agressifs (sol, eau de rivière, atmosphère urbaine...), le taux de dissolution des ions du cuivre de la couche externe (sous la limite

originelle) est de plus de 9 atomes de l'alliage sur 10 (Schuler 1897 cité dans Bertholon 2000, 18 ; Robbiola, Blengino *e.a.* 1998 ; Robbiola, Pereira *e.a.* 1998 ; Robbiola, Rahmouni *e.a.* 2008 ; Robbiola, Tran *e.a.* 2008 ; Chiavari, Bernardi *e.a.* 2010 ; Geilman 1956), expliquant ainsi l'enrichissement relatif en composés d'étain dans les couches de corrosion.

Mais pourquoi ce phénomène est-il observé dans la plupart des environnements naturels et indépendamment de l'âge de l'objet ?

Ceci est dû en grande partie à la très grande stabilité de l'oxy-hydroxide d'étain(IV) dans les conditions générales des environnements naturels (Chase, Notis et Pelton 2007). Cette stabilité est beaucoup plus importante que celle des composés oxydés du cuivre ou des autres éléments d'addition (plomb ou zinc). Ceci est dû aussi au fait que les patines protectrices se mettent en place en quelques décades après un enfouissement ou une exposition à l'atmosphère (Chiavari, Bernardi, Martini *e.a.* 2010), c'est-à-dire dans un temps très court pour un objet séculaire voire millénaire.

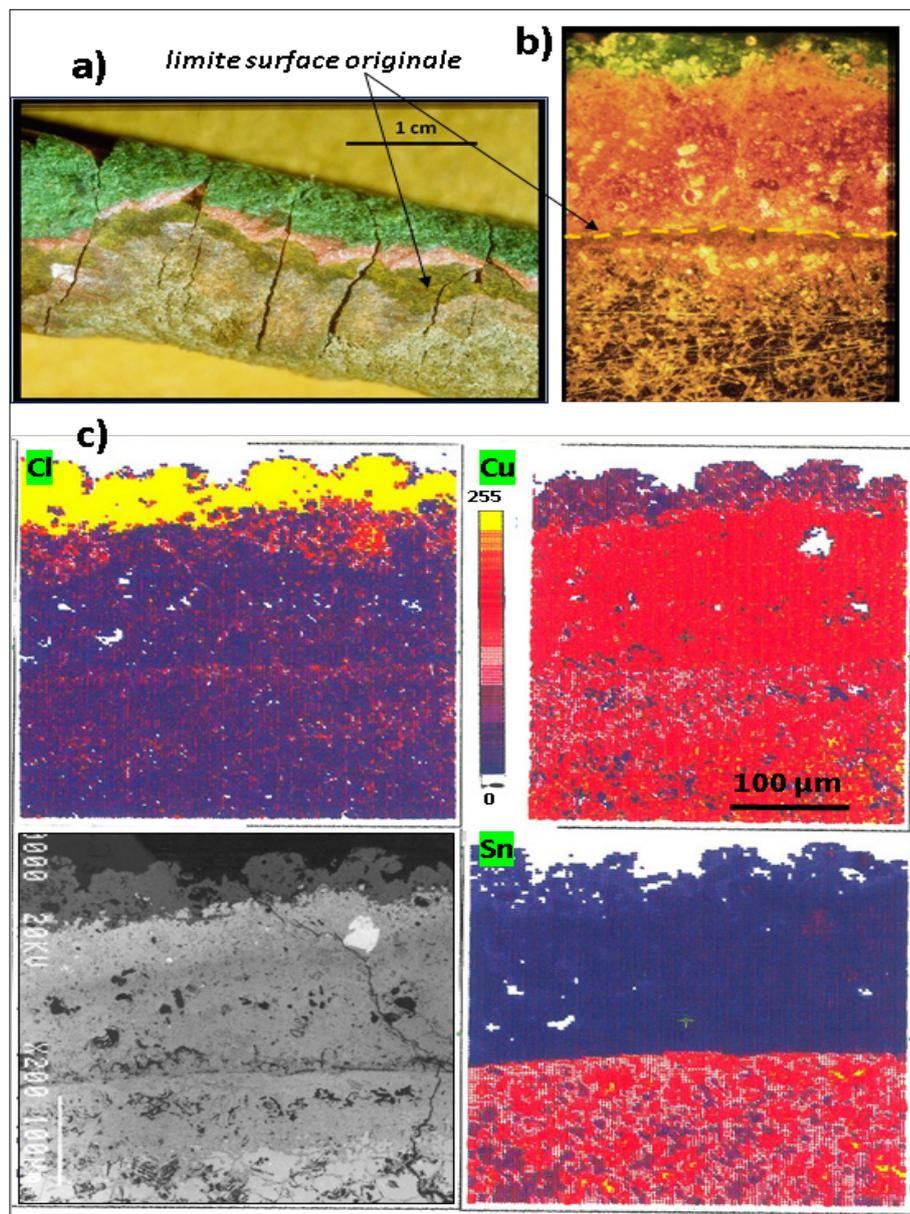


Figure 2 : Observation de la patine « noble » d'une épingle avec dépôt de produits du cuivre en surface, au-dessus de la limite à l'origine (Iran - IIème-Ier millénaire av. JC).
a) observation optique macroscopique,
b) section transversale de la patine - observation en microscopie optique à fond noir (vert : hydroxychlorure cuivrique ; rouge : oxyde cuivreux ; brun-jaune : patine passive ; noir : alliage Cu-4Sn %m.) **c)** observation par microscopie électronique à balayage et cartographies X de répartition des éléments chimiques chlore (Cl), cuivre (Cu) et étain (Sn) ; l'étain marque la limite de la surface originale (patine protectrice en bas / dépôt externe de produits de corrosion du cuivre au-dessus).

A.2 Altération des patines protectrices : variations morphologiques

Les patines protectrices formées dans des temps « courts » sont généralement soumises à des évolutions à leur surface et/ou dans leur partie

interne. Deux grandes catégories d'évolution structurelle peuvent se définir selon que l'évolu-

tion se produit de part et d'autre de la limite de la surface originelle :

1° précipitation à la surface de composés des ions du cuivre dissous. Ce cas est typique d'un environnement ne permettant pas une dissolution aisée (la lixiviation) des ions du cuivre dans le milieu corrosif (ex., sol peu drainé, atmosphère d'une tombe ...). Ceci est illustré par la **figure 2**. Il s'agit d'une épingle (Iran, II^e-I^{er} millénaire BC) faiblement allié Cu-4Sn % m. Des dépôts de composés du cuivre – vert (hydroxy-chlorure cuivrique) et rouge (oxyde cuivreux) – sont présents en deçà de la surface originelle, marquée par la limite de l'étain (Sn) oxydé qui a précipité *in situ*.

2° rupture des couches passives, induisant une fissuration et un déplacement des fragments

de la couche passive, ressemblant à un mécanisme de « dérive des continents » sous l'action de composés du cuivre précipités au sein des fissures. Ceci est illustré par la **figure 3a** qui montre un cas simple. La **figure 3b** montre un cas plus évolué (de type « mille-feuilles ») pour lequel la limite de la surface originelle a été déplacée, mais reste identifiable.

Dans cette deuxième catégorie, il faut également mentionner les cas d'altération interne à l'interphase alliage sain/corrosion qui induisent des morphologies d'attaques aux joints de grain avec parfois corrosion intergranulaire (visibles sur les **figures 2b et 2c**). Ces cas ne seront pas développés plus avant ici.

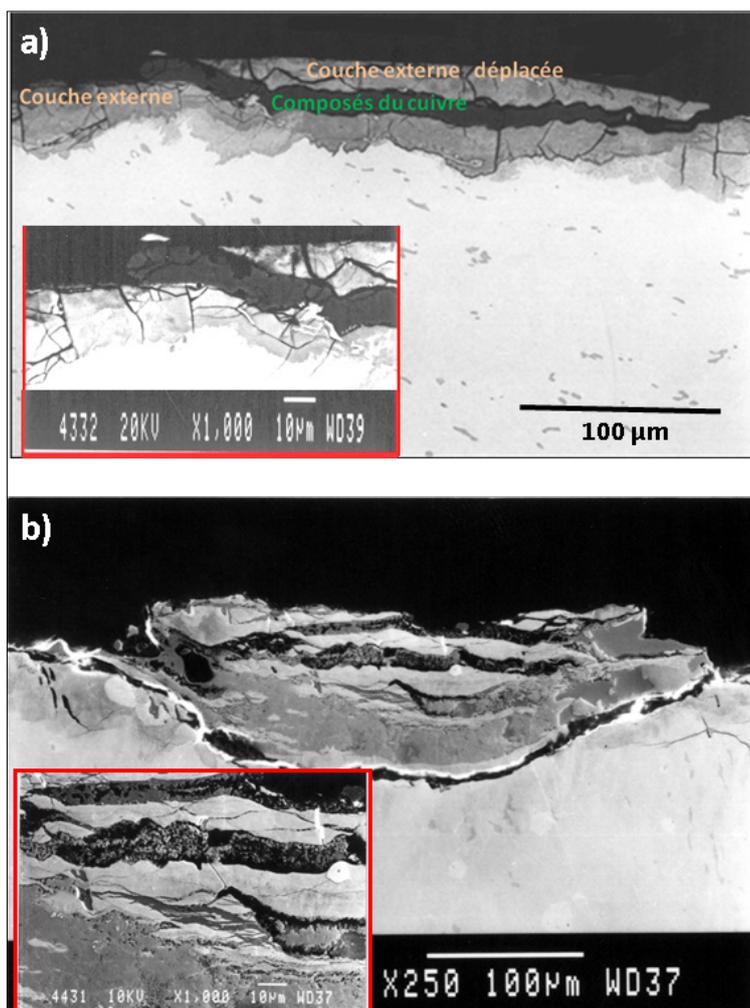


Figure 3 : Observation de la patine « noble » de bronzes avec rupture de la couche passive et fissuration, impliquant un déplacement de la limite de la surface originale (épingle, Fort-Harrouard (France), Age du Bronze). **a)** cas simple (fissure dans la couche externe) et **b)** cas plus évoluée (rupture « mille-feuilles »).

A noter que les fragments décuprifés de la couche externe se sont déplacés vers l'extérieur, suite à la précipitation de composés du cuivre plus volumineux dans la fissure (aspect « dérive des continents »).

B. Patine « vile » et corrosion importante

Ce cas de patine est le résultat d'une vitesse de corrosion importante de l'alliage.

Ce type d'altération a des origines diverses mais résulte généralement de la présence d'hétéro-

généités marquées au niveau du système alliage/patine/environnement, ou d'un environnement particulièrement agressif.

Des exemples typiques sont présentés au **tableau 1** ci-après.

Localisation des hétérogénéités	Type de situation/d'état pouvant engendrer une corrosion « développée »
Au niveau de l'alliage (couplage galvanique)	Écrouissage local plus important : ex. panse d'un chaudron par rapport aux bords...
Au niveau de la surface corrodée déjà passivée (extension « dramatique » du cas précédent A.2.2°)	Attaque localisée ponctuelle ou étendue : ex. rupture importante de la couche passive protectrice...
Au niveau des bords de l'objet	Effet de « pointe » électrochimique : ex. tranchants et partie plate de lame d'épée, pointe d'épingle... (cf fig.2 in Robbiola, Blengino e.a 1998)
Au niveau des conditions environnementales	Hétérogénéité locale de composition : ex. objet partiellement enterré (création d'une pile d'aération différentielle entre les surfaces à l'air et enfouie) ...
Environnement particulièrement agressif, Attaque généralisée sans hétérogénéités particulières	Forte concentration en anions chlorures et/ou sulfates (ex. sol aride en période de pluies), ou en agents chimiques complexant limitant la stabilité des espèces de l'étain ou de celles du cuivre (ex. présence de composés organiques (cas de tombe en milieu clos), cendres...).

Tableau 1 :

Exemples de causes de corrosion engendrant des patines « viles » (corrosion localisée ou corrosion généralisée)

D'un point de vue pratique, on distingue les attaques localisées ponctuelles (**figure 4a** – pustule ou bubon) et étendues (ensemble de piqûres), des cas de corrosion généralisée (**figure 4c**).

Pour ces deux cas, la structure des patines peut se schématiser par la **figure 4b**. Elle se traduit par une succession de couches de corrosion : une couche de composés cuivriques verts en contact avec l'environnement, une couche d'oxyde cuivreux (souvent fragmentée) puis, au contact de l'alliage, une couche interne décuprifiée et souvent enrichie en chlorures.

Il est à noter que pour une attaque localisée (ex. pustule), la partie la plus externe peut aussi contenir des fragments d'une ancienne patine « protectrice » déplacée. Elle correspond en fait à une extension non passivée du cas A.2.2° précédemment mentionnée (**figure 3b**) – la pustule de Togati décrit par Scott en est un très bon exemple (2002, 338).

Ce type de morphologie ne permet pas de retrouver une limite de surface originale qui a été détruite. Par ailleurs, l'oxyde cuivreux présente la particularité de se comporter comme une membrane sélective permettant la diffusion des ions

chlorures à l'interface vers l'alliage et leur enrichissement au niveau de la zone de corrosion active (**figure 4c**) (Robbiola, Blengino et Fiaud 1998). Ces chlorures peuvent donc jouer un rôle actif dans le processus de corrosion au niveau de l'alliage. Ce phénomène de corrosion a une ciné-

tique rapide et peut se produire jusqu'à la disparition complète de l'alliage, formant une succession de strates dont la distribution spatiale s'approche d'une loi physique définie par Liesegang (Scott 1985).

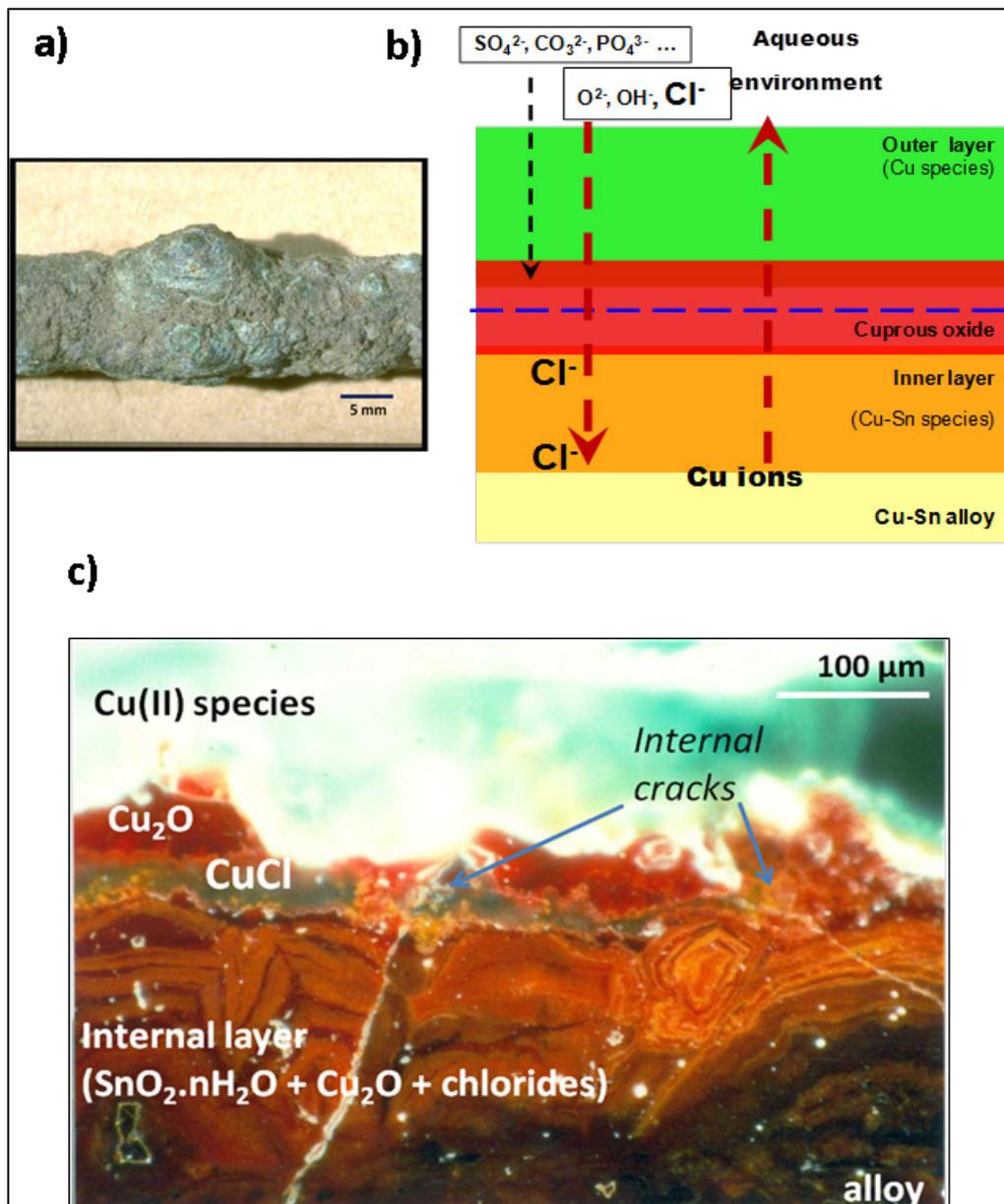


Figure 4 : Observation d'un cas type de patine ayant conduit à la destruction de la limite de la surface à l'origine. **a)** exemple type de morphologie (ici corrosion localisée ponctuelle : bubon), **b)** schéma type et **c)** observation en microscopie optique d'une section transversale – corrosion généralisée avec formation de chlorure cuivreux (barre, fort Harrouard (France), Age du Bronze)

Conclusion

La compréhension des morphologies de la patine observée sur les bronzes à l'étain est importante pour mieux appréhender la conservation de ces témoins matériels. Un modèle global descriptif a

été proposé. Il s'appuie à la fois sur la notion de limite de la surface originale (préservée ou non), sur la caractérisation des structures transversales et sur la compréhension des transports de matière à travers les couches de corrosion. Les principaux cas d'altération ont été présentés ici.

Cette connaissance des structures de corrosion et des morphologies de la patine permet de nouveaux développements en conservation.

À titre de perspective, nous mentionnerons par exemple le nettoyage des surfaces altérées qui peut être aussi une source d'activation des surfaces à la corrosion en atmosphère. Le nettoyage des patines peut, en effet, mettre potentiellement au jour la surface corrodée interne, et induire une possible réactivation de la corrosion sous l'action de l'humidité et de l'air (dioxygène). Ceci est d'autant plus important pour les patines « viles » pour lesquelles les anions chlorure interviennent directement dans le processus de corrosion et dans son évolution, induisant une « corrosion » des produits de corrosion. Egalement, cette connaissance des processus d'altération montre qu'une réflexion sur le rôle des chlorures, actifs versus passifs, est à conduire lors des traitements de déchloruration ; la question rémanente étant de savoir si les chlorures extraits sont vraiment des chlorures potentiellement réactifs ? De nombreux éléments de réflexion sont désormais offerts pour nous permettre d'approfondir cette nouvelle connaissance des patines et d'améliorer la conservation des matériaux anciens base cuivre.

Références

- AUCOUTURIER, M., KEDDAM, M., ROBBIOLA, L., TAKENOUTI, H., *Les patines des alliages de cuivre : processus naturel ou œuvre de l'homme ?*, *TECHNE*, 18, 2003, 86-94.
- BERTHOLON, R., *La limite de la surface d'origine des objets métalliques archéologiques. Caractérisation, localisation et approche des mécanismes de conservation*, 2000, Thèse de doctorat, Univ. Panthéon-Sorbonne-Paris I, France.
- BERTHOLON, R., *The original surface of corroded metallic archaeological objects: characterization and location*, *Rev. Métallurgie*, 98, 2001, 817-823.
- BERTHELOT, M., *Sur l'altération lente des objets de cuivre, au sein de la terre et dans les musées*, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 118, 1894, 768-770.
- BORN, H., *Korrosionbilder auf ausgegrabenen Bronzen - Informationen für den Museumbesucher*. In: Born, H. dir. - *Archäologische Bronzen Antike Kunst Moderne Technik*. Berlin, Staatliche Museen Preussischer Kulturbesitz, 1985, 86-96.
- CHASE, W.T., FRANKLIN, U. M., *Early chinese black mirrors and pattern-etched weapons*, *Ars Orientalis*, 11, 1979, 215-258.
- CHASE, W. T., NOTIS, M., PELTON, A. D., *New Eh-pH (Pourbaix) diagrams of the copper-tin system*, in *Metals 2007*, Vol. 3, 2007, 15-21.
- CHIAVARI, C, BERNARDI, E, MARTINI, C, PASSARINI, F, OSPITALI, F, ROBBIOLA, L. *The atmospheric corrosion of quaternary bronzes: The action of stagnant rain water*. *Corrosion Sci.*, 52, 2010, 3002-3010.
- CRONYN, J.M., *The elements of archaeological conservation*, London, Routledge, 1990, 213
- GEILMANN, W., *Verwitterung von Bronzen im Sandboden*, *Angewandte Chemie*, 68, 1956, 201-212.
- GETTENS, R.J., *Patina: noble and vile*. In: *Art and technology A symposium on classical bronzes*, The Fogg Art Museum Harvard University. MIT Press, 1970, 57-72.
- JARO, M., *Chemische und elektrochemische Methoden bei der Restaurierung und Konservierung von Bronzefunden*, In: Born, H. dir. - *Archäologische Bronzen Antike Kunst Moderne Technik*. Berlin, Staatliche Museen Preussischer Kulturbesitz, 1985, 144-147.
- ORGAN, R.M., *The current status of the treatment of corroded metal artifacts*. In: *Corrosion and metal artifacts: a dialogue between conservators and archaeologists and corrosion scientists*, Gaithersburg Maryland, NBS SP 479, 1977, 107-142.
- RATHGEN, F., *The preservation of antiquities, a handbook for curators*, Cambridge, Cambridge Univ. Press, 1905, 176 p.
- ROBBIOLA, L., BLENGINO, J.M., FIAUD, C., *Morphology and mechanisms of formation of natural*

patinas on archaeological Cu-Sn alloys, Corrosion Sci., 40, 1998, 2083-2111.

ROBBIOLA L, MORET P, LEJARS T., *A Case Study of Arthropods Preserved on Archaeological Bronzes-Micro-Archaeological Investigation Helps Reconstructing Past Environments*, Archaeometry, 53, 2011, 1249-1254.

ROBBIOLA, L., PEREIRA, N., THAURY, K., et al., *Decuprification phenomenon of Cu-Sn alloys in aqueous solution in nearly neutral pH conditions*, In: Metal 98, Draguignan-France, James and James Sci. Pub., 1998, 136-144.

ROBBIOLA, L, PORTIER, R., *A global approach to the authentication of ancient bronzes based on the characterization of the alloy-patina-environment system*, J. Cult. Herit., 7, 2006, 1-12.

ROBBIOLA, L, RAHMOUNI, K, CHIAVARI, C, MARTINI, C, PRANDSTRALLER, D, TEXIER, A, TAKENOUTI, H, VERMAUT, P., *New insight into the nature and properties of pale green surfaces of outdoor bronze monuments*, Appl. Phys. A-Mater. Sci. Process., 92, 2008, 161-169.

ROBBIOLA, L, TRAN, TTM, DUBOT, P, MAJERUS, O, RAHMOUNI, K., *Characterisation of anodic layers on Cu-10Sn bronze (RDE) in aerated NaCl solution*, Corrosion Sci., 50, 2008, 2205-2215

ROSENBERG, G.A., *Antiquités en fer et en bronze, leur transformation dans la terre contenant de l'acide carbonique et des chlorures et leur conservation*, Copenhague, Gyldendalske Boghandels Sortiment, 1917, 92 p.

SCHWEIZER, F., *Bronze objects from lake sites: from patina to "biography"*, In: Ancient and historic metals conservation and scientific research, Marina del Rey, 1994, Getty Conservation Inst., 1994, 33-50.

SCOTT, D.A., *Periodic corrosion phenomena in bronze antiquities*, Stud. In Conservation, 30, (2), 1985, 49-57.

SCOTT, D. A., *Copper and bronze in art: corrosion, colorants, conservation*, Getty Publ., 2002, 515.