

Couleur et technique des cercueils à fond jaune de la XXIe dynastie égyptienne : de l'origine des pigments à leur altération (LuxOr).

Lucile Brunel-Duverger

▶ **To cite this version:**

Lucile Brunel-Duverger. Couleur et technique des cercueils à fond jaune de la XXIe dynastie égyptienne : de l'origine des pigments à leur altération (LuxOr).. Chimie. CY Cergy Paris Université, 2020. Français. NNT : . tel-03086123

HAL Id: tel-03086123
https://hal.science/tel-03086123

Submitted on 22 Dec 2020

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.

Copyright

Thèse de doctorat de CY Cergy Paris Université

École Doctorale SCIENCES ET INGÉNIERIE

Présentée par

Lucile Brunel-Duverger

Pour obtenir le grade de Docteur de l'Université CY Cergy Paris

Couleur et Technique des Cercueils à Fond Jaune de la XXI^{e} Dynastie Égyptienne : de l'Origine des Pigments à leur Altération (LuxOr).

Soutenue le 25 Septembre 2020

Devant le jury composé de :

Dr. Florence PORCHER	Rapporteur
Pr. Ludovic BELLOT-GURLET	Rapporteur
Pr. Pascal GRIESMAR	Examinateur
Dr. Nancy LINDER	Directeur de thèse
Dr. Yvan COQUINOT	Invité
Dr. Hélène GUICHARD	Invité

Et si c'était dommage,

Pas si c'est un hommage….

B. Lubat, Indifférence

À Sandrine,

À mon Oncle,

Avant-propos

Cette thèse a bénéficié d'un contrat doctoral de CY Cergy Paris Université labélisé par la Fondation des Sciences du Patrimoine du 1er Octobre 2016 au 30 Septembre 2019 dans le cadre du Projet LuxOr. Cette étude s'inscrit dans le projet européen d'étude des fonds muséaux des cercueils à fond jaunes de la XXIe dynastie intitulé le *Vatican Coffin Project*. Cette thèse est la continuité d'une étude initiée en 2014 dans le cadre d'un stage de Master 2.

Les recherches ont été conduites au Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France.

Remerciements

Cette thèse de l'ED417 Sciences et Ingénierie de l'Université CY Cergy Paris a bénéficié du soutien de l'École Universitaire de Recherche Paris Seine Humanités, Création, Patrimoine, Investissement d'Avenir ANR-17-EURE-0021 – Fondation des sciences du patrimoine.

Je tiens tout d'abord à remercier Madame Isabelle Pallot-Frossard, directrice du Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France et Monsieur Michel Menu directeur du Département Recherche du C2RMF, ainsi que Monsieur Thierry Brigaud, directeur du Laboratoire de Chimie Biologique de l'Université de Cergy-Pontoise, pour leur accueil au sein de leurs structures.

Je remercie tout particulièrement ma directrice de thèse, Nancy Brodie-Linder pour son encadrement suivi, ses conseils et sa bienveillance à mon égard. Je la remercie de m'avoir laissé une très grande liberté dans mes recherches et d'avoir su me faire par moment, une confiance aveugle. Je tiens à adresser de sincères remerciements à Sandrine Pagès-Camagna, pour son co-encadrement de thèse et sans qui ce projet n'aurait jamais vu le jour. Je remercie aussi chaleureusement Yvan Coquinot pour avoir rejoint en cours de route mon équipe encadrante amenant un regard qui a, sans aucun doute, donné une teinte différente à ce travail.

Je remercie sincèrement Monsieur Ludovic Bellot-Gurlet (Professeur des Universités à Sorbonne Université) ainsi que Madame Florence Porcher (Chercheur au Commissariat à l'Energie Atomique de Saclay) d'avoir accepté de rapporter ce travail. Je remercie également Pascal Griesmar (Professeur des Universités à CY Cergy Paris Université) et Hélène Guichard (Conservateur en Chef au Musée du Louvre) pour leur participation au jury de thèse.

Je souhaite également remercier Monsieur Vincent Rondot, directeur du Département des Antiquités Egyptiennes du Musée du Louvre pour m'avoir autorisée à étudier dix cercueils à fonds jaunes de ses collections.

Par peur d'oublier quelqu'un, je ne me lancerai dans aucune liste exhaustive. Je remercie toutes les personnes qui ont pris part à ce travail et sans qui tout cela n'aurait pu être possible. S'ils lisent ces lignes, ils se reconnaîtront et se trouveront mentionnés au fil des pages. Je remercie donc les équipes du C2RMF, du laboratoire de département des restaurateurs de l'Inp, des laboratoires LLB et IRAMIS du CEA Saclay, MONARIS de Sorbonne Université, Chimie Paris, NU ACCESS de l'Université de Northwestern Evanston et du SLAC de l'Université de Stanford.

Je tiens à adresser des remerciements personnels à Kilian Laclavetine, Sigrid Mirabaud et mon père pour les heures passées à relire et corriger mon manuscrit.

Un merci tout particulier au VCP Gang, Victoria Asensi Amorós, Hélène Guichard, Sandrine Pagès-Camagna, Caroline Thomas et Patricia Rigault-Déon pour m'avoir pris sous leurs ailes et m'avoir ouvert les portes d'un monde qui fait encore rêver l'enfant en moi. Merci pour la confiance que vous avez placé en moi, merci pour les souvenirs de ces six dernières années et ceux qui sont encore à venir.

Je remercie aussi mes proches, ma famille, ceux que j'aime pour leur soutien dans cette aventure qui ne date pas du début de cette thèse. Merci d'avoir été derrière moi et de m'avoir poussée à ne pas abandonner la petite fille de 8 ans qui disait à qui voulait l'entendre, qu'un jour, elle serait docteur sur l'Egypte. Merci pour les découvertes, le regard sur le monde, d'avoir aiguisé ma curiosité et de m'avoir inculqué que lorsque l'on se lance dans quelque chose on va jusqu'au bout, quelles que soient les épreuves.

Je remercie du plus profond de mon cœur Sandrine, pour m'avoir permis de réaliser le rêve de cette petite fille, merci pour le partage et la transmission. Merci de m'avoir toujours soutenue et d'avoir veiller sur moi quand il l'a fallu.

Je dédie ce travail à cette enfant de 8 ans et aux personnes qui m'ont quittée avant d'en voir l'aboutissement, en espérant qu'ils sont fiers de moi où qu'ils soient ; à Sandrine qui a été une mère spirituelle, à mon oncle qui a été un père spirituel.

Table des Matières Générale

Avant-propos 5
Remerciements 7
Table des Matières Générale 9
Liste des abréviations 13
Introduction Générale 17

Partie 1 : Contexte Matériel

Introduction 25
Chapitre I - La Couleur dans l'Égypte Ancienne : Symbolisme et Matérialité 27
I. Couleurs, société et symbolisme 29
1. La terminologie chromatique 30
2. Les notions symboliques 32
II. Les matériaux de la couleur 34
1. Le noir 35
2. Le blanc 36
3. Le rouge 39
4. Le jaune 40
5. Le bleu 44
6. Le vert 45
Chapitre II - Égypte Ancienne : Civilisation et Croyances 51
I. Le cercueil dans l'Égypte ancienne 53
1. Définitions 53
2. Les premières sépultures 54
3. Évolution des cercueils dans la région thébaine 57
II. Les cercueils égyptiens de la XXI^{e} Dynastie 60
1. Contexte politique et religieux - Région de Thèbes 60
2. Études iconographique et stylistique - le décor des cercueils à fond jaune 61
3. Contexte archéologiques et muséal 65
4. Contexte de l'étude 66
5. Connaissances de la mise en œuvre et description 67

Chapitre III – Méthodologie - Étude Archéométrique 71
I. Étude macroscopique 73
1. Observations de l'objet 73
2. Techniques non-invasives 74
II. Étude microscopique sur prélèvements 78
1. Préparation et observation des échantillons 78
2. Analyses sur les microéchantillons 80
III. Le corpus d'étude 84
Chapitre IV – Résultats de l'Étude Archéométrique 87
I. Procédé général d'élaboration 89
II. Le support bois 92
1. Identification matérielle 92
2. Les modes d'assemblages 92
III. La mise en couleur 96
1. Les matériaux blancs 96
2. La polychromie 102
Conclusion 121
Annexes Partie 1 125
Annexe 1 : Fiche Vierge d'Observation des Objets 125
Annexe 2 : Fiches Objets 139
Annexe 3 : Tableaux Bilan 169

Partie 2 : Position de l'Orpiment dans la Stratigraphie

Introduction 177
Chapitre V – Méthodologie – Position de l'Orpiment dans la Stratigraphie 179
I. Protocole Analytique 181
1. Distribution sur une surface (x,y) 182
2. Distribution des éléments selon une profondeur (z) 184
3. Identification des phases – DRX *in-situ* 186
II. Éprouvettes 187
1. Mise en œuvre 187
2. Élaboration 189
III. Analyses des éprouvettes 192
1. Distribution des matériaux sur une surface (x,y) 192
2. Distribution des éléments selon une profondeur (z) 197
3. Indentification des phases – DRX *in-situ* 204

IV. Discussion 205
Chapitre VI – Application aux Objets Archéologiques 209
I. Objets étudiés 211
II. Étude des couvercles 212
1. Sélection des objets pour l'analyse par XRF-2D 212
2. Distribution des matériaux sur une surface (x,y) – imagerie UVF et XRF-2D 214
III. Étude des cuves – cas des parois extérieures 216
1. Distribution des matériaux sur une surface (x,y) – imagerie UVF et XRF-2D 216
2. Distribution des matériaux selon une profondeur (x,z) - OCT 224
3. Discussion 229
IV. Étude des parois intérieures 230
1. Distribution des matériaux sur une surface (x,y) –imagerie UVF et XRF-2D 230
2. Distribution des matériaux selon une profondeur (x,z) - OCT 235
3. Identification de phases - DRX *in-situ* 237
4. Étude de prélèvements 240
Conclusion 248
Annexes Partie 2 255

Partie 3 : Étude des Matériaux Verts

Introduction 267
Chapitre VII – Les Verts Archéologiques 269
I. Méthodologie 270
1. Observation et analyses élémentaires 270
2. Analyses structurales 272
II. Résultats 276
1. Application et teintes 276
2. Étude structurale 279
3. Observation et analyses élémentaires 287
4. Discussion 307
Chapitre VIII – Compréhension du Système Réactionnel 315
Introduction 317
I. État de la question 318
1. Les chlorures et sulfates de cuivre 318
2. Les oxalates de cuivre et de calcium 320
3. Discussion 323

II. Étude des systèmes réactionnels 326
1. Altération du mélange pigment/liant 326
2. Synthèse du pigment 333
Conclusion 345
Annexes Partie 3 350

Conclusion Générale 361

Bibliographie 367

Liste des abréviations

AGLAE : Accélérateur Grand Louvre d'Analyse Élémentaire

Ap. : après

App. : application

ATR : Réflectance totale atténuée (*Attenuated Total Reflectance*)

Av. : avant

BE : Bleu Égyptien

BSE : électrons rétrodiffusés (*backscattered electron*)

CCD : dispositif à transfert de charge (*charge coupled device*)

CEA : Commissariat de l'Énergie Atomique

Chap. : Chapitre

CIRAD : Centre International de Recherche Agronomique pour le Développement

Cm : couverture de momie

Co : couvercle

CPG-SM : Chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse

Cu : cuve

C2RMF : Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France

DAE : Département des Antiquités Égyptiennes

DRX : Diffraction de rayons X

Dy. : dynastie

EDS : spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*)

FORS : spectroscopie de réflectance par fibre optique (*Fiber Optic Reflectance Spectroscopy*)

Inv. : inventaire

IR : infrarouge

IRFC : infrarouge fausse couleur

IRTF : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourrier

J.C. : Jésus Christ

LCB : Laboratoire de Chimie Biologique

LED : diode électroluminescente (*Light-Emitting Diode*)

LIR : luminescence infrarouge

LLB : Laboratoire Léon Brillouin

Ma : Milliards d'années

MCT : Tellure de mercure-cadmium (*Mercury-Cadmium-Telluride*)

MEB : microscopie électronique à balayage *(scanning electron microscope)*

MEB-FEG : microscopie électronique à balayage à effet de champs *(scanning electron microscope – field emission gun)*

OCT : Tomographie à Cohérence Optique (*Optical Coherance Tomography*)

PIXE : émission X induite par des particules chargées (*Particule Induced X-ray Emission*)

PVA : Poly(Acétate de Vinyle) (*Polyvinyl Acetate*)

Q : quartz

RBS : spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (*Rutherford Backscattered spectroscopy*)

Ref. : référence

RX : rayons X

SDD : détecteur à dérivé de silicium (*silicon drift detector*)

SE : électrons secondaires (*secondary electrons*)

Sen. : senestre

TMC : Tests microchimiques

TPI : Troisième Période intermédiaire

UV : ultraviolet

UVF : fluorescence induite par ultraviolet *(Ultraviolet Fluorescence)*

VCP : Vatican Coffin Project

Vis : visible

XRF : spectrométrie de fluorescence des Rayons X

XRF-2D : cartographie en spectrométrie de fluorescence des Rayons X

2D : deux dimensions

3D : trois dimensions

Introduction Générale

Les cercueils à fond jaune, objets funéraires richement décorés, représentent un témoignage d'une période de crise de la société égyptienne. La 21^{e} dynastie marque en effet le début de la Troisième Période Intermédiaire (XXI^{e}-XXV^{e} dy. 1069-664 av. J.C.), période de grands changements socio-politiques. Ces bouleversements vont avoir des répercussions sur les rites funéraires. Les formules et représentations divines pour aider le défunt dans son voyage dans l'au-delà, auparavant sur les murs des tombes, se retrouvent à même les parois du cercueil, leur conférant cet aspect si particulier qui leur a valu la dénomination de cercueils « à fond jaune » (Niwinski, 1988). Entreposés dans de longs couloirs, ils remplissent alors à eux seuls la fonction de tombe. Ces cercueils ont été découverts par centaines à la fin du XIX^{e} siècle et se trouvent aujourd'hui éparpillés à travers le monde. Le *Vatican Coffin Project* (VCP), par l'étude des collections des musées partenaires (Musée du Vatican, Musée Egyptien de Turin, Rijksmuseum de Leyde, Musée du Louvre) regroupant près d'une centaine d'objets, tente, grâce au croisement des approches iconographique, paléographique et matérielle, de retracer les lignées familiales sacerdotales et de comprendre l'organisation artisanale de l'Egypte il y a 3000 ans (First Vatican Coffin Conference Proceedings, 2017).

Cette thèse s'inscrit directement dans la problématique matérielle de ce projet. L'objectif principal est de tenter d'identifier des ateliers de fabrication à travers le choix des matériaux et la mise en œuvre des objets. Pour mener cette étude, un protocole commun d'analyses multi-échelles et multi-spectrales a été développé au Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF). Un travail préliminaire, réalisé sur 6 ensembles funéraires des collections du Département des Antiquités Egyptiennes (DAE) du Musée du Louvre, a permis de mettre en évidence un schéma général d'élaboration des cercueils. Le corpus d'étude a été élargi à 10 ensembles funéraires. L'étude archéométrique sur les quatre nouveaux ensembles a confirmé un mode commun de réalisation. Les variations matérielles et de mise en œuvre du schéma général, qui peuvent constituer des pistes de signatures d'ateliers de fabrication, sont présentées dans la première partie de cette thèse. Pour une meilleure compréhension de ces résultats, les objets sont replacés dans leur contexte de fabrication, qu'il soit question de leur création (palette du peintre, symbolique des couleurs) ou bien de l'origine de la production de cette typologie de cercueils (concepts funéraires égyptiens, contexte socio-politique et religieux de la XXI^{e} dynastie).

La thèse s'est ensuite focalisée sur deux des possibles signatures d'ateliers: la position de l'orpiment au sein de la stratigraphie et la nature des pigments verts. Le premier axe cherche à déterminer par une méthodologie non-invasive et non-destructive la position précise du pigment jaune arsénié retrouvé dans divers niveaux au sein de la stratigraphie. Ce premier axe constitue la seconde partie de ce manuscrit.

Le deuxième axe développé porte quant à lui, sur l'identification des phases au cuivre constituant les couches de polychromie verte. Par la compréhension des mécanismes réactionnels ayant eu lieux au sein de ces couches il est ici question de remonter à la nature des matériaux originellement employés dont on suppose qu'ils résultent de synthèses. Leur connaissance permettra ainsi de proposer des recettes de fabrication témoignant, peut-être, de pratiques d'ateliers diverses.

Les domaines de la chimie, de l'histoire des techniques et de l'histoire de l'art s'entrecroisent le long du propos. Ils sont en effet indissociables pour mener à bien l'étude de ces objets appartenant à une civilisation qui nous est chronologiquement et géographiquement éloignée.

Partie 1

Table des Matières

Introduction ... 25
Chapitre I - La Couleur dans l'Égypte Ancienne : Symbolisme et Matérialité ... 27
I. Couleurs, société et symbolisme ... 29
1. La terminologie chromatique ... 30
2. Les notions symboliques ... 32
II. Les matériaux de la couleur ... 34
1. Le noir ... 35
2. Le blanc ... 36
3. Le rouge ... 39
4. Le jaune ... 40
5. Le bleu ... 44
6. Le vert ... 45
Chapitre II - Égypte Ancienne : Civilisation et Croyances ... 51
I. Le cercueil dans l'Égypte ancienne ... 53
1. Définitions ... 53
2. Les premières sépultures ... 54
3. Évolution des cercueils dans la région thébaine ... 57
II. Les cercueils égyptiens de la XXI^{e} Dynastie ... 60
1. Contexte politique et religieux - Région de Thèbes ... 60
2. Études iconographique et stylistique - le décor des cercueils à fond jaune ... 61
3. Contextes archéologique et muséal ... 65
4. Contexte de l'étude ... 66
5. Connaissances de la mise en œuvre et description ... 67
Chapitre III – Méthodologie - Étude Archéométrique ... 71
I. Étude macroscopique ... 73
1. Observations de l'objet ... 73
2. Techniques non-invasives ... 74
II. Étude microscopique sur prélèvements ... 78
1. Préparation et observation des échantillons ... 78
2. Analyses sur les microéchantillons ... 80
III. Le corpus d'étude ... 84
Chapitre IV – Résultats de l'Étude Archéométrique ... 87
I. Procédé général d'élaboration ... 89
II. Le support bois ... 92
1. Identification matérielle ... 92

2. Les modes d'assemblages 92
III. La mise en couleur 96
1. Les matériaux blancs 96
2. La polychromie 102
Conclusion 121
Annexes Partie 1 126
Annexe 1 : Fiche Vierge d'Observation des Objets 126
Annexe 2 : Fiches Objets 140
Annexe 3 : Tableaux Bilan 170

Introduction

Le travail mené ici consiste à étudier la relation entre la matérialité des pigments et l'immatérialité des couleurs et de leur symbolique. Il n'est pas inutile de rappeler que les dix cercueils constituant le corpus, sélectionnés parmi la trentaine constituant la collection du département des Antiquités Égyptiennes du musée du Louvre, sont avant tout, des objets conçus pour remplir une fonction funéraire. Les dissocier de leur fonction première et de leur histoire propre serait une erreur.

Une œuvre, quelle qu'elle soit, se doit d'être étudiée dans sa représentation, avec son contexte culturel. Outre son aspect esthétique, il est nécessaire de prendre en compte ces références culturelles lors de sa lecture et son interprétation. Comme le centre ici de notre propos concerne la couleur une introduction aux notions de symbolisme des couleurs dans l'Égypte Antique sera proposée dans une première partie et qui sera mise en parallèle avec les matériaux constitutifs de la palette du peintre de la XXI^{e} dynastie (1069-945 av. J.C.). Nous évoquerons ensuite brièvement la symbolique de l'objet dans les conceptions funéraires de l'Égypte ancienne. Un bref historique de l'origine du cercueil et son usage dans la culture matérielle égyptienne sera proposé, et nous le replacerons par la suite dans le contexte de la XXI^{e} dynastie (1069-945 av. J.C.) qui sera également préalablement défini. Une fois le contexte historique, cultuel et culturel délimité nous aborderons la problématique du projet archéométrique, sa méthodologie et les résultats alors obtenus nous ayant permis de définir les deux grands axes d'étude de cette thèse.

Chapitre I - La Couleur dans l'Égypte Ancienne : Symbolisme et Matérialité

I. Couleurs, société et symbolisme

Dans la conception du monde des Égyptiens de l'Antiquité, la couleur possède une place d'importance. Tout comme la perception du spectre lumineux, d'un point de vue purement culturel, la notion même de « couleur », n'est pas universelle (Pastoureau, 1990). Les Égyptiens, dans leur lexique hiéroglyphique, ne possédaient pas de strict équivalent à notre mot « couleur », il existe cependant deux termes, dont la traduction s'en rapproche : les expressions *« Inem »* et « *Iwen* » (Harris, 1961), parfois confondus par les Égyptiens eux-mêmes (Loret, 1952 ; Sauneron, 1960). La couleur était considérée dans l'Égypte Ancienne comme partie intégrante de la nature ou de la personne. Chaque terme peut signifier indifféremment, la couleur, l'aspect, le caractère, l'être ou bien la nature. C'est pourquoi, en règle générale, les articles d'une même couleur avaient des propriétés similaires. La perception des couleurs que pouvait avoir les Égyptiens de l'Antiquité était donc fortement liée au paysage dans lequel elle s'est développée et dont en un sens elle constitue une description. Ainsi, au-delà de la lecture de la représentation graphique en elle-même, l'emploi d'une certaine gamme chromatique porte de fortes références symboliques qui sont très présentes dans l'art de l'Égypte Antique (Tiradritti, 2007).

Les anciens Égyptiens, ne semblent pas avoir développé de conception bi-chromatique du monde (fig.1), fondée sur le contraste entre le blanc et le noir (Mathieu, 2009). Pour cette civilisation ces nuances sont connues sous les concepts de *hedj* et de *kek*. Il n'existe aucune opposition entre eux, mais plutôt une continuité car ils se situent sur un même axe, un continuum temporel fondé sur l'alternance du jour et de la nuit. Le jour symbolise le monde tangible de la vie tandis que la nuit représente le monde intangible, l'au-delà (Tiradritti, 2007). Les autres termes chromatiques de l'Égypte antique décrivent quant à eux différents aspects du monde réel. Ils ne définissent pas spécialement une gamme de couleurs établies, mais représentent plus des aspects du paysage dont les couleurs de base vont évoluer entre l'aube et le coucher du soleil. Il est important de rappeler que chaque terme qui détermine le chromatisme si particulier de l'art égyptien, possède une double valeur. Une valeur concrète, liée à un aspect du paysage, et une emblématique, liée aux concepts culturels qui en découlent. En conséquence, le choix d'une couleur par un peintre peut être dictée par une volonté de produire soit une représentation naturaliste, soit symbolique, soit les deux à la fois. Ceci est d'autant plus vrai lorsque le sujet n'appartient pas à la réalité quotidienne, mais à la sphère des croyances, comme il est le cas pour les décors des cercueils (Mathieu, 2009).

1. La terminologie chromatique

D'après les théories les plus répandues, la nomenclature chromatique égyptienne reposerait sur quatre termes de base, que l'on fait généralement correspondre à quatre couleurs qui sont : *hedj* pour le blanc, *kem* pour le noir, *desher* pour le rouge et *ouadj* pour le vert (Schenkel, 1963 ; Baines, 1985). Or, cette répartition ne peut être maintenue, car aucun de ces mots ne coïncide exactement avec une couleur précise. Au contraire, ils représentent des concepts complexes dont chacun trouve sa correspondance dans un milieu spécifique du paysage nilotique. On ne peut donc trouver qu'une équivalence très approximative entre ces termes et ceux couramment utilisés dans la nomenclature chromatique contemporaine.

Hedj, indique en premier lieu la lumière du soleil, alors que *kem*, *desher* ou *ouadj* décrivent les principaux aspects du paysage nilotique. *Kem* correspond au terrain cultivable, *desher* au désert *et ouadj* au milieu aquatique.

Pour une meilleure compréhension de l'univers chromatique égyptien, il est important de prendre en considération un cinquième terme correspondant à l'exacte négation de *hedj,* qui est *kek* soit le sombre, l'obscur. Ce terme exprime un autre aspect de l'univers qui, bien que moins concret, est important dans la culture égyptienne. Les termes *hedj* et *kek*, ne peuvent être transposés en langage artistique par des tonalités réelles. Ils ne correspondent pas à une nuance définie ; il faut donc les considérer comme des non-couleurs. Il s'agit plutôt en réalité de variations de perceptions sous l'effet d'un excès ou, au contraire, d'une totale absence de lumière. La vision chromatique des Égyptiens étant essentiellement diurne, l'arrivée de la nuit et des ténèbres signifiait l'annulation totale des autres couleurs (Tiradritti, 2007).



Figure 1 : échelle chromatique égyptienne ©F. Tiradritti, 2007.

1) La dualité clair-obscur

Hedj exprime la lumière du soleil et, par transposition, toutes les choses brillantes. Le terme fait donc référence, de façon plus générale, au concept de « clair » qui ne trouve qu'une concrétisation secondaire dans le « blanc » et le « jaune clair ». La notion de « clair » étant relativement abstraite, l'objet-*hedj* ne peut donc être décrit qu'à travers sa qualité qui consiste à refléter la lumière.

À l 'opposé, ***kek*** désigne la nuit, le sombre, l'obscur. *Kek* se trouve ainsi définir une absence de lumière qui n'est toutefois, jamais absolue. Mais il existe également un autre type d'obscurité : celle dans laquelle est plongé l'univers au début des temps.

L'obscurité primordiale, conçue comme une sorte de vide, trouve sa matérialisation dans ce concept et tout comme la nuit, est transposée en peinture par les nuances les plus profondes de bleu ou une couche indéfinie de noir. La disparition du soleil à l'horizon annonce l'arrivée des ténèbres et ramène le monde à un état très proche de celui des origines, mettant en doute l'existence même de la civilisation.

2) Le paysage nilotique

Kem désignera, tout d'abord, la terre cultivable (*kemet,* de couleur brun-noir comme le limon fertile*)*, submergée tous les ans par les crues du Nil. Ce terme couvre une gamme chromatique qui comprend les différentes tonalités prises par le sol à cette période de l'année. Il englobe plusieurs teintes de marron (à l'aube et au coucher du soleil) et de gris (le midi). Toutefois, *kem* est surtout centré sur le noir, qui reste la couleur par essence du limon humide. Cette couleur est celle qui revêt pour les Égyptiens la plus grande importance culturelle, car elle est annonciatrice de fécondité qui mène à la renaissance saisonnière de la végétation (Kees, 1943). La différence entre *kem* et *kek* réside justement dans cette caractéristique, le premier est vivificateur, le deuxième est non-vital et indéfini.

Desher décrit en revanche le désert (*desheret*) et se réfère aux diverses nuances du sable : rose vif (à l'aube), jaune (à midi) et rouge (au coucher du soleil). Le terme caractérise une perception lointaine, s'appliquant à un paysage qui se situe au-delà de l'espace vital. Il possède une parenté chromatique avec *hedj*, car le sable, et plus particulièrement le paysage désertique, réfléchit la lumière du soleil d'une façon aveuglante. Cependant, il définit tout d'abord le rouge, qui prédomine au coucher du soleil, autre moment culturellement important et jugé dangereux dans la culture égyptienne (Mathieu, 2009).

Le dernier élément constitutif de l'univers égyptien est le Nil, à l'origine de toute la végétation et, par conséquent, de la vie. Le terme ***ouadj*** définit un paysage complexe, reflétant une vision du monde diamétralement opposée à la culture occidentale ; car il englobe à la fois le milieu végétal et le milieu aquatique. Cette dualité va se retrouver dans l'écriture hiéroglyphique. *Ouadj* se trouve symbolisé par le papyrus, selon un procédé métonymique qui remplace la cause (l'eau) par l'effet (la végétation) (Iversen, 1955). Il couvre donc une gamme chromatique qui comprend à la fois le vert et le bleu.

2. Les notions symboliques

L'univers chromatique égyptien peut être entièrement défini par les cinq concepts de base mentionnés plus haut résumant les couleurs liées au paysage nilotique. Ce synthétisme implique nécessairement un processus d'abstraction qui détermine une valeur symbolique forte, qu'elle soit positive ou négative dans l'utilisation de chaque couleur. La valeur symbolique est directement issue du milieu spécifique auquel chacune d'entre elles peut être corrélée, ou auquel elle peut faire référence. La description du monde tangible repose, sur l'opposition entre *ouadj* et *kem* d'une part, qui ont pour fonction de décrire le cosmos et dénotent par conséquent des valeurs positives, contre *desher* de l'autre, ayant une valeur plutôt négative. En ce qui concerne les expressions *hedj* et *kek,* assimilées à des non-couleurs, elles ont respectivement des valeurs généralement positive et négative.

Desher correspond à l'espace chaotique représenté par les sables du désert stérile, aride, inhospitalier et hostile, et possède globalement une valeur négative. Le désert était un endroit hostile. Redouté par les Égyptiens, il est aussi considéré comme l'entrée du monde souterrain où le soleil disparait chaque nuit. Ce terme, renvoie à la couleur rouge du sable du désert, le territoire extérieur et étranger, mais aussi à la couronne rouge de l'ancien royaume. Il est aussi le symbole du dieu Seth, faisant référence au sang versé lors de l'attentat séthien contre Osiris, conférant une dimension péjorative à cette couleur (Mathieu, 2009).

Kem est lié à la fécondité du terrain ; il couvre un champ sémantique englobant des concepts comme la « renaissance », la « régénération » et « l'éternité (cyclique) ». C'est pourquoi il est souvent utilisé pour décrire la carnation des dieux, mais pas seulement. On pouvait aussi la retrouver dans la représentation de certains souverains ; la sépulture du monarque se voulait le catalyseur de la puissance régénératrice de la terre fertile. La symbolique de la couleur, illustre ainsi la perspective d'une vie éternelle.

Ouadj est tout aussi positif, en désignant l'eau et la végétation. Il peut également se référer de façon générique, aux notions de « renaissance » et de « régénération » et, plus particulièrement, de « frais », « humide » et « jeune » ; qui sont la signification première du terme. Ceci implique donc fondamentalement une dimension extra-chromatique, celle de fraîcheur et d'humidité, qui se trouve associée secondairement, aux notions de virilité ou de croissance. C'est à ce titre que *ouadj* est la couleur du vivant et de la régénération (Mathieu, 2009), carnation d'Osiris, roi des morts et vecteur de la renaissance dans l'au-delà. Plus rarement, elle pourra être bleue ou bien noire (*kem)* renvoyant alors ici plutôt au symbole de la terre cultivable. Celle d'Amon, dieu lié au ciel et à l'humidité, est bleue, faisant directement référence à l'eau.

Hedj rappelle la couleur de l'aurore, la lumière qui triomphe de l'obscurité, du *kek*. Il est associé à la joie et au faste et représente également l'argent dont les os des dieux sont faits, ainsi que l'ancien royaume du sud (Haute-Égypte) dans la couronne des pharaons appelée *Skhemty* associée au dieu Horus.

Kek, lui renvoie au dieu *Kekou* qui incarne les ténèbres avant la création. Il est ainsi connu comme « celui qui apporte la lumière du jour ». C'est le dieu de la nuit qui précède la première aube, mais il évoque aussi simplement l'absence de lumière qui représente dans le monde sensible, l'ombre (Tiradritti, 2007).

Ces différentes oppositions sont des fondements de la pensée de la civilisation égyptienne (*Hedj/Kek ; Ouadj, Kem/Decher*). Ainsi la culture pharaonique se trouverait au centre d'une lutte entre l'ordre : l'espace vital (l'eau, la terre et la végétation) et le chaos : l'espace non-vital (le désert) ; commencée au début des temps et destinée à ne jamais finir. En termes plus concrets, cette bataille pour le maintien de l'ordre cosmique traverse toute la société et implique tous les aspects de l'univers ; du soleil qui triomphe de la nuit, au souverain qui combat et l'emporte sur les envahisseurs ; du médecin qui soigne la maladie, au paysan qui arrache des terres cultivables au désert.

Les choix des couleurs dans les représentations ne sont pas toujours dénués de sens et ne tentent pas uniquement de représenter une vérité tangible. Cette affirmation est d'autant plus vraie que l'on s'intéresse aux représentations des croyances, des légendes et de tout ce qui constitue le monde intangible de la culture de l'Égypte antique. Représentations que l'on retrouve en abondance en contexte funéraire, car l'une et l'autre sont étroitement liées.

II. Les matériaux de la couleur

Il existe très peu, voire aucun écrit de l'Égypte antique, nous renseignant sur les matériaux ainsi que les recettes de fabrication ou préparation des peintures, ou bien même sur les techniques réelles de leur application. Mais aujourd'hui, nous disposons depuis plusieurs décennies, de multiples techniques d'examen scientifique et d'analyse physico-chimique mises au service de l'archéométrie qui nous permettent d'essayer de comprendre au mieux les artistes de l'époque, leur méthode et leurs savoir-faire. Les nombreuses analyses effectuées, depuis plusieurs décennies, sur les collections muséales et les objets de fouilles archéologiques ont permis de fournir de plus amples connaissances des matériaux de la polychromie égyptienne et de mettre au jour son évolution au cours du temps (Pagès-Camagna et Guichard, 2010). La palette de l'artisan égyptien est particulièrement riche. Elle se compose à la fois de matériaux naturels directement extraits du sol égyptien ou d'autres régions, mais également de pigments issus d'une synthèse intentionnelle, tel que le célèbre bleu égyptien. Les identifications matérielles précises de certaines teintes amènent généralement à élargir l'étude de la couleur à des notions touchant au symbolisme, aux échanges commerciaux ou encore aux recettes et secrets d'ateliers (Pagès-Camagna, 2013). Mais cet engouement pour les matériaux de la polychromie égyptienne ne semble plus toujours d'actualité, puisque l'on pense à tort que tout a déjà été fait dans ce domaine. Il nous apparait encore aujourd'hui que la connaissance qu'avait la civilisation égyptienne des minéraux dépasse souvent l'idée que nous nous en faisons. Ainsi, l'usage de plusieurs minerais d'une même couleur, mais donnant des tonalités différentes sur un même objet, témoigne de l'étendue du savoir-faire des Égyptiens.

Nous nous proposons donc de faire un état des lieux des connaissances actuelles sur la palette des peintres égyptiens de la XXI^{e} dynastie. L'emploi d'une grande majorité de ces matériaux est attesté sur des périodes chronologiques bien plus larges que celle d'intérêt, qui sont mentionnées pour chacun des cas.

1. Le noir

La couleur noire provient presque toujours du carbone amorphe élémentaire (Lucas, 1962), sous forme de noir de fumée (suie de bois) ou de charbon de bois ; les différences se situent au niveau des méthodes d'obtention et du degré de finesse. Le noir de carbone peut être utilisé seul, ou mélangé avec des des roches pélitiques broyées, en général schistosées (ex : schiste ardoisié), de l'ilménite, ou des oxydes de fer (Lucas, 1962).

La première famille de matériaux regroupe les noirs dits « de combustion ». Ils sont ceux que l'on se procure le plus facilement. Ils étaient obtenus en raclant les résidus organiques calcinés : fonds de marmites, briques ou pierres de fours. Par la suite, cette méthode d'extraction s'améliorera en brûlant du bois, des huiles ou des graisses et en orientant les fumées sur des parois froides pour obtenir des matériaux plus purs et à la granulométrie plus fine (Dandrau, 1999 ; Tiradritti, 2007). Il s'agit d'un des matériaux le plus fréquemment identifié et très reconnaissable, grâce à la très grande finesse de ses particules constitutives qui ne mesurent que quelques microns.

Le noir issu du charbon de bois provient de la combustion de ce dernier dans un environnement sans renouvellement d'air et confiné. Il était ensuite réduit en poudre et passé au tamis. Une fois mélangé à de la chaux ou des argiles, la matière noire obtenue était jugée de qualité suffisante pour être utilisée en tant que pigment (Lucas,1962 ; Le Fur, 1990 ; Colinart *et al.*, 1996). Cette technique donnait un noir avec des tonalités plus bleutées. Ces produits contiennent parfois des morphologies résiduelles des cellules végétales de la structure du bois.

La pyrolusite, un dioxyde de manganèse (MnO_2) naturel, dont l'utilisation est attestée au cours de la XII^{e} dynastie (1963-1789 av. J.C.), semble avoir été fréquemment employée (Lucas, 1962 ; Faure, 1966).

Le noir d'os, comme le noir d'ivoire, donnait une teinte plus chaude, très prisée par les Égyptiens. Observés sur les décorations de la période Amarnienne (1353-1336 av. J.C.), ils étaient obtenus par calcination anaérobie. Ce noir d'os est constitué de carbone, de phosphate de calcium ($Ca_3(PO_4)_2$) mais aussi d'impuretés (Heaton, 1912). Les os et l'ivoire contiennent de l'apatite ($CaPO_4$), qui est retrouvée après combustion. Cependant, une faible concentration d'apatite ne peut véritablement attester que l'échantillon soit composé d'os ou d'ivoire brûlés, mais qu'il ait pu être contaminé par une zone de combustion partagée.

2. Le blanc

En ce qui concerne la peinture égyptienne Lucas (1962) ne reconnaît l'usage que de deux pigments blancs qui sont le carbonate de calcium ($CaCO_3$) et le sulfate de calcium ($CaSO_4$) ; que respectivement on associe à de la craie et au gypse ou plâtre (D'Amicone et Vigna, 1998).

Trois types ont en réalité été identifiés : les sulfates de calcium, les carbonates de calcium et les carbonates dits doubles à base de calcium et de magnésium (Jaksch *et al.*, 1985). Les carbonates sont des minéraux largement représentés à la surface du globe. Ceux de calcium en particulier, sous forme d'aragonite et de calcite, sont les constituants principaux des coquilles de nombreux organismes. La calcite se trouve majoritairement dans la lithosphère sous forme de roches dites calcaires.

L'emploi de ces différents pigments blancs a été attesté et il est parfois possible de trouver les différents types sur un même objet, mais sur des zones symboliquement différentes (Pagès-Camagna et Guichard, 2010).

La calcite

La calcite ($CaCO_3$) qui est très répandue dans la nature semble être le pigment blanc le plus ancien. Il était très certainement obtenu par le broyage du calcaire de la vallée du Nil, mais pouvant aussi provenir de nombreuses carrières en Égypte. Il est difficile de déterminer si les carbonates de calcium utilisés comme pigments blancs proviennent en réalité de craie, de poudre de coquillages ou de calcite broyée (Le Fur, 1990).

Les sulfates de calcium

Les principales espèces minérales appartenant à la famille des sulfates de calcium sont le gypse ($CaSO_4.2H_2O$) et l'anhydrite ($CaSO_4$). Le premier cristallise dans le système monoclinique et sa structure est formée de feuillets dont la liaison est réalisée par l'eau, permettant un clivage facile. Le second cristallise dans le système orthorhombique (Jauzein, 1974).

Le gypse et l'anhydrite se retrouvent en majorité dans les roches sédimentaires dites « chimiques » et plus précisément dans les roches évaporitiques. Ils se forment également, moins fréquemment, en contexte hydrothermal, ou comme produits de l'oxydation des sulfures (Marteau, 1993).

Les gisements principaux de gypse en Égypte sont localisés à proximité d'Alexandrie, de Port-Saïd, sur les côtes du golfe de Suez, dans le Fayoum et en bordure de la Mer Rouge. Ces formations évaporitiques utilisées comme pierre à plâtre par les Égyptiens sont datées du Miocène (23-5 Ma).

Le gypse disponible ne se situe donc pas à proximité des régions de construction telles que Thèbes, Assouan, etc. Aucun gisement n'a été localisé dans une zone proche de Louqsor.

Toutefois, dans la formation des schistes d'Esna, laquelle affleure dans la région de Thèbes, quelques fines couches de gypse existent. Aucun indice ne permet de savoir si, malgré leur faible épaisseur, ces passées gypseuses ont été exploitées. Il faut donc admettre que les Égyptiens, comme ils le faisaient pour le granite d'Assouan, organisaient des expéditions lointaines pour l'approvisionnement en matières premières (Martinet *et al*., 1992).

Il est important de spécifier que généralement les sulfates sont limités à l'utilisation de revêtement ou de couches de préparation et plus rarement dans les décorations, alors que les carbonates sont réellement utilisés en tant que pigments.

La dolomite

Au cours du XVIII^{e} siècle, le chimiste Dolomieu (1750-1801) décrit pour la première fois des gisements de roches dolomitiques et définit leurs caractéristiques. La dolomite est un carbonate double de calcium et de magnésium, de formule $CaMg(CO_3)_2$, qui cristallise très souvent en prismes losangiques (rhomboèdres). Elle peut être incolore ou blanche, mais elle est très souvent teintée de jaune ou brun macroscopiquement (Friedman, 1959). La dolomite est essentiellement un minéral sédimentaire. Il semble qu'il soit, dans la plupart des cas, un produit de la diagenèse de sédiments carbonatés, constitués primitivement de calcite qui sous l'influence de la compaction et de l'évolution de la physico-chimie des fluides poraux se sont dolomitisées. La dolomite se forme également en contexte hydrothermal et peut être fréquemment rencontrée dans des veines hydrothermales. La calcite et la dolomite sont les carbonates les plus abondants à la surface de la Terre. Ils constituent plus de 90 % des minéraux carbonatés (Marteau, 1993).

La dolomie est une roche sédimentaire carbonatée composée d'au moins 50 % de dolomite. Selon son mode de genèse on distingue les dolomies primaires des dolomies secondaires. Les primaires sont issues de la précipitation de dolomite dans des lagunes côtières des pays chauds, qui sont des régions hostiles à toute forme de vie : arides, à forte pression, hautement salines, anaérobies, telles que la région Sabkha sur la côte de la Trêve du Golfe Persique, à Abu Dhabi (McKenzie et Vasconcelos, 1987). Les dolomies secondaires sont quant à elles issues du remplacement partiel (à plus de 50%) ou total d'une partie de la calcite par de la dolomite lors du processus diagénétique (dolomitisation). L'un des matériaux que nous retrouvons largement dans la production égyptienne et cela dès la période prédynastique (4500-3500 av. J.C.) (Rieder, 1974 ; Le Fur, 1990 ; Colinart *et al*., 1996) correspond à un calcaire dolomitique, composé principalement de calcite et généralement de 10% de dolomite. Les grains de dolomite sont généralement bien développés avec des bords biens définis. Cette composition est typique de la formation du Serai de la région thébaine sur la rive ouest du Nil à proximité de Ouadi el-Moulouk (la Vallée de Rois) (Localisation: 25° 44.85' N, 32° 37.3' E) (Klemm et Klemm, 1993).

La huntite

Comme la dolomite, la huntite est un carbonate de calcium riche en magnésium ($CaMg_3(CO_3)_4$). Elle a été identifié en 1953 par Faust. Elle se forme généralement par altération de surface de roches riches en magnésium telles que la magnésite, la dolomite ou les serpentinites (Dandrau, 1999). Elle peut également cristalliser sur les parois de certaines grottes qui se sont formées dans des roches riches en magnésium, ou dans des lacs salés. Il ne s'agit donc pas nécessairement d'un minéral rare, mais il est rarement cité du fait de son identification relativement récente et par le fait que cette espèce minérale peut être facilement confondue avec la dolomite si l'on se cantonne à des analyses élémentaires. Microscopiquement, la huntite se distingue assez facilement de la dolomite du fait de sa cristallisation en fines tablettes et de la très petite taille de ses cristaux (<2 µm). Il est possible, mais uniquement grâce au MEB, d'observer et de reconnaitre ses cristaux typiques. Dans la littérature, il existe de nombreuses analyses identifiant un matériau blanc contenant du Mg et environ 23% de $CaCO_3$ comme étant de la magnésite ($MgCO_3$). Or ce ratio correspond d'avantage aux proportions de $CaCO_3$ contenu dans la huntite qu'à celui de carbonate dans la magnésite qui devrait plutôt être de l'ordre de 50%. Il semble donc bien probable que de la huntite ait été trouvée bien avant l'identification par Faust en 1953. Cependant les résultats ont été interprétés à tort en identifiant les matériaux blancs analysés comme étant de la dolomite ou un mélange de calcite et de magnésite (Rieder, 1974).

Les véritables sources de ce minéral ayant été utilisées en Égypte, ne sont pas réellement connues. Elle a pu être trouvée dans le nord-ouest du désert, à Abu Rawash et à l'est du Caire à Maadi-Moqattam. Elle a également été mise en évidence à plusieurs endroits à l'est du désert et sur les rives ouest de la Mer Rouge. Une source a aussi été identifiée dans le Sinaï près de Arish. Mais il n'est pas reconnu si l'une de ces sources a été utilisée par les anciens Égyptiens; ces informations peuvent aider à comprendre cette apparemment large disponibilité du matériau comme suggérée par son identification fréquente dans les récentes études (Heywood, 2001).

La huntite semble être reconnue par les égyptiens comme un pigment blanc bien distinct de par son emploi sur des zones bien spécifiques et comme ayant été particulièrement appréciée pour sa brillance et pour ses qualités de travail supérieures. Elle est un pigment aux caractéristiques optiques de brillance comparables au jaune orpiment et de qualité si fine en matière de granulométrie qu'elle garantit une excellente adhésion au moment de l'application (Blom-Böer, 1994). Il semble qu'elle ait été utilisée autant pour les objets provinciaux que royaux et sur une large variété de substrats. Elle apparaît au moins au début de l'Ancien Empire (III^{e}-VI^{e} dy. ; 2700-2200 av. J.C.).

Elle a essentiellement été trouvée sur des peintures murales des tombes de la région thébaine datées du Nouvel Empire (XVIII^{e}-XX^{e} dy. ; 1570-1000 av. J.C.) et son utilisation semble diminuer fortement pendant la XIX^{e} (1295-1186 av. J.C.) et la XX^{e} dynastie (1186-1069 av. J.C.). Mais elle est tout de même identifiée jusqu'à la période Romaine (30 av. – 640 ap. J.C. ; Heywood, 2001).

3. Le rouge

L'hématite et les roches riches en hématite

Il existe une très grande variété de roches rouges riches en oxyde de fer et/ou oxy-hydroxydes de fer. Elles sont généralement considérées comme étant de l'ocre, qui est une roche avec une définition génétique précise ou de l'hématite, qui est un oxyde de fer avec des caractéristiques cristallographiques bien définies.

L'ocre rouge est une roche sédimentaire formée par altération pédogénétique, en milieu continental, et sous un climat chaud et humide (climat type tropical) d'un grès/sable glauconieux ou d'une lutite riche en phyllosilicates contenant du fer (micas, glauconite, certains minéraux argileux). L'ocre peut contenir plusieurs types d'oxydes de fer mais l'ocre rouge est généralement riche en hématite. Dans la polychromie antique Égyptienne, le pigment rouge riche en fer qui est utilisé contient une forte proportion d'hématite mais aussi, très souvent, des silicates (quartz essentiellement), des aluminosilicates (argiles et micas) et parfois de l'ilménite ($FeTiO_3$). Des variations dans les proportions relatives de ces différentes phases minérales et de leur granulométrie (surtout celle de l'hématite) vont se traduire par des légères différences de tonalité et d'intensité de couleur (Dandrau, 1999).

Les roches riches en hématite utilisées comme pigment dans l'Égypte antique semblent correspondre principalement à de l'ocre *stricto sensu* ou à une autre altérite comme l'indiquent les phases minérales associées à l'hématite. Des calcaires à oolites ferrugineuses affleurent en Égypte et auraient pu être utilisés comme pigment une fois broyés, tout comme des minéralisations hydrothermales d'hématite présentes dans les roches magmatiques du sud de l'Égypte. L'ocre rouge peut également être obtenue artificiellement, par calcination de l'ocre jaune, soit par déshydratation de la limonite. La chauffe de cette dernière entre 250 et 800°C conduit à la disparition de l'eau de constitution de l'ocre jaune et, de ce fait à sa transformation en ocre rouge. On obtient alors une hématite qui n'est pas naturelle, et que l'on qualifie de « désordonnée ». La durée du traitement thermique ainsi que son intensité ont une influence directe sur la nuance obtenue (Pomies et Menu, 1999).

Ces matériaux sont relativement abondants en Égypte, plus spécialement à proximité du Caire, dans les oasis du désert de l'est et proche de l'Esna. Les oxydes de fer sont abondants dans le désert de l'est, dans la région de Gebel Silsileh, les oueds des montagnes Thébaines et au sud d'Assouan (Said, 1990). Les ocres rouges constituent en Égypte la majorité des pigments de couleur rouge depuis les origines jusqu'à la fin de la Période Romaine (30 av. – 640 ap. J.C.).

Ils ont été trouvés pour toutes les périodes depuis la première dynastie (3100-2770 av. J.C.) et sur tous les types de substrats mais, il peut cependant être noté que les matériaux rouges trouvés sur les objets de l'Ancien Empire (III^{e}-VI^{e} dy. ; 2700-2200 av. J.C.) comprennent généralement des oxydes purs tels que l'hématite ou l'ilménite.

Le réalgar

Le réalgar est un bisulfure d'arsenic (As_4S_4), dont le nom est d'origine arabe (*rahj-al ghâr*) qui signifie « poudre de mine ». Sa teinte est beaucoup plus lumineuse que les matériaux à base de fer. Sa couleur varie du rouge-orangé au rouge franc. Sur des échantillons géologiques, les cristaux de réalgar rouges sont souvent couverts d'une couche jaune de pararéalgar, matériau que nous définirons un peu plus bas dans la catégorie des pigments jaunes.

On le trouve naturellement dans des roches sédimentaires et dans certains gisements soufrés riches en arsenic. Les mines antiques les plus renommées se trouvaient en Mysie et dans la région de l'Hellespont (Strabon, XII, 3,40; Dioscoride, V, 120 et Vitruve, VII, 7,5), puis en second rang venaient celles de Cappadoce, toutes trois situées en actuelle Turquie.

L'emploi du réalgar est attesté depuis le Nouvel Empire (XVIII^{e}-XX^{e} dy. ; 1570-1069 av. J.C.). Green (1995) l'a identifié sur un papyrus de la XIX^{e} dynastie (1295-1186 av. J.C.) sur lequel le pigment est partiellement transformé en pararéalgar, donnant alors une couleur jaune (Corbeil et Helwig, 1995).

Autres teintes et matériaux

Sur les objets polychromés étudiés du rose a été ponctuellement observé. Il résulte d'un mélange de blanc et d'oxyde de fer (Pagès-Camagna, 2013). Concernant la couleur orange, elle peut résulter de l'emploi de réalgar qui possède une teinte pouvant tendre vers l'orangé, ou simplement de mélanges de matériaux riches en oxydes et oxy-hydroxydes de fer ferrique (Lucas, 1962).

4. Le jaune

Les pigments jaunes sont abondants et possèdent une vaste gamme de tonalités. Pour cette raison, différents matériaux peuvent être employés sur un même objet, dépendant de la couleur souhaitée et des demandes iconographiques.

Les ocres jaunes et les oxydes de fer

Les pigments jaunes les plus abondants sont tout de même ceux à base de fer, les ocres et oxydes de fer comme la goethite, et les sulfates de fer tels que la jarosite et la natrojarosite (Colinart, 2001; Colinart et Pagès-Camagna, 2001). La couleur des terres varie du marron à l'orange, tandis que la jarosite et la natrojarosite possèdent une teinte jaune pâle.

Sous le terme d'ocre, nous trouvons un matériau dont la composition chimique précise n'est pas vraiment établie. Comme nous l'explique Delamare (1987), ce terme désigne des matériaux qui sont constitués par une fraction fine de minéraux argileux et d'oxydes de fer, obtenus après l'élimination de la partie sableuse, essentiellement quartzeuse d'un sable ocreux. Ces matériaux couvrent une large gamme chromatique, passant par le jaune, le rouge ou l'orange. Il existe à travers l'Égypte une multitude de sources de dépôt, proposant cette large gamme de tonalité. Son emploi est constant de la V^{e} dynastie (2575-2465 av. J.C.) jusqu'à l'Époque ptolémaïque (332-30 av. J.C.).

La limonite n'est pas à proprement parler un minéral, mais correspond à un ensemble d'oxydes et d'hydroxydes de fer divers et d'argiles. Les principaux composants sont la goethite et en moindre teneur, la lépidocrocite. La limonite se présente en masses compactes poreuses, terreuses ou pulvérulentes, et colore les sols en brun ou jaunâtre à température ambiante. Il s'agit d'une roche extrêmement fréquente dans la nature mais qui désigne probablement des roches différentes d'un point de vue génétique. La limonite correspond à un terme générique décrivant un assemblage d'oxydes de fer hydratés, souvent de couleur jaune, orange ou brune, et non à une phase minérale aux caractéristiques bien définies. Elle répond en fait à la définition d'une roche puisqu'elle est formée d'une association de minéraux et peut se former de différente manières : en contexte sédimentaire par précipitation biochimique et en contexte pédogénétique ou hydrothermale par altération d'autres minéraux riches en fer préexistants. Elle est pourtant mentionnée dans la littérature pour décrire des pigments jaune ou orangé à base d'oxydes de fer (Deer *et al*., 1992).

La goethite, est un hydroxyde de fer assez répandu présent à la fois dans les ocres jaunes et la limonite. Elle peut avoir des couleurs différentes (noir, brun ou jaune) selon notamment la taille des cristaux. Lorsqu'elle est jaune clair, elle est toujours de granulométrie très fine (cristaux < 1 µm). Elle se présente le plus souvent sous la forme de cristaux en petites baguettes ou formant des cristallisations filamenteuses et en rosaces.

Les gisements de goethite sont nombreux, constituant la phase essentielle des gîtes de fer sédimentaire et des chapeaux oxydés. Dans ce dernier cas, elle résulte de l'altération d'autres minéraux riches en fer, comme la pyrite, la magnétite, l'hématite et la sidérite. Dans ce même contexte gîtologique, elle peut aussi se présenter en cristaux groupés au sein de géodes de quartz ou de calcite s'exprimant dans des filons hydrothermaux tardifs.

La jarosite et la natrojarosite

La jarosite ($(K,Na)Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$) et la natrojarosite ($NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$) sont deux sulfates de fer, utilisés comme pigment jaune dans l'Égypte antique. Ils ont souvent été confondus avec les pigments jaunes à base de goethite de par la simple utilisation de techniques d'analyses élémentaires. Ils se forment généralement dans des conditions particulières d'altération, que l'on retrouve en Égypte

dans le désert de l'ouest, dans la région de Assouan (Said, 1990). De même que les ocres jaunes, avec lesquelles ils sont souvent mélangés, ils ont une couleur qui varie du brun au jaune avec des tonalités bien plus acides (Parrot, 1958). La littérature rapporte que ces pigments sont des minéraux secondaires. Ils existent dans la nature et proviennent de l'altération d'oxydes de fer ou de pyrite (Wallert, 1995) sous des conditions climatiques particulières.

La jarosite est présente dans le désert de Libye, dans la région de l'oasis de Dakhla à 450 km à l'ouest de Thèbes (Picon *et al*., 1962 ; Said, 1990). Des gisements importants sont également présents à Chypre (Siddall, 2018).

Des objets présentent ces matériaux à partir de l'Ancien Empire (III^{e}-VI^{e} dy. ; 2700-2200 av. J.C.) et jusqu'à la période Ptolémaïque (332-30 av. J.C.). Le Fur (1994) a aussi trouvé de la jarosite comme pigment lors de fouilles à Karnak, sur un site daté du Moyen Empire (XI^{e}-XII^{e} dy. ; 2000-1800 av. J.C.).

L'orpiment

Il s'agit d'un bisulfure d'arsenic (As_2S_3), relativement toxique, qui peut être extrait naturellement. Lucas (1962) cite des exemples d'utilisation d'orpiment, soit le très connu *aurum pigmenti* mentionné par Pline, qui doit son nom latin en raison de ses caractéristiques optiques très proches de la brillance de l'or. Il est d'ailleurs souvent utilisé comme un substitut de ce dernier, du fait que la couche picturale réfléchit la lumière, de manière équivalente que pourraient le faire des paillettes d'or (Pagès-Camagna, 2013). Ce minéral permet d'obtenir un jaune très brillant avec une tonalité bien plus soutenue que celle obtenue à partir des ocres. Son emploi est délibérément choisi pour cet aspect mimétique avec le métal précieux et le choix de son application sur des zones bien précises s'insère clairement dans des contextes symboliques de sacralité. L'orpiment n'est pas un simple pigment, il aide également à la conservation des momies ou des objets en bois (Aufrère, 1991). Lorsqu'il se trouve dans un bon état de conservation ses grains jaunes allongés présentent généralement une structure en plaquettes feuilletées dont la taille peut aller jusqu'à 50 microns de long. Il est présent dans les minerais d'or, d'argent et de cuivre du Sinaï, ainsi que dans les dépôts de galène de l'est du désert (Castel et Soukiassian, 1989 ; Le Fur, 1994). On en retrouve également non loin d'Égypte, sur l'ile Saint-John dans la Mer Rouge ou en Asie Mineure, plus précisément en Iran (Lucas et Harris, 1962).

Il a été identifié sur des peintures murales datées des I^{ère} (3100-2770 av. J.C.) et II^{e} dynasties (2770-2650 av. J.C.), et sur une stèle datée de la II^{e} dynastie, celle de *Nytoua* et *Nytneb* (Louvre n° inv. E 27157), appartenant à la collection du Comte de Saint-Ferriol et probablement originaire de *Saqqara* (Ziegler, 1990). Pour ces périodes, l'orpiment n'est que très rarement attesté. Le Max-Planck Project (El Goresy *et al*., 1986) ne confirme l'utilisation fréquente de l'orpiment qu'à partir de la XVIII^{e} dynastie

(1570-1295 av. J.C.), tout comme Lucas (1962). Mais le British Museum cite des exemples de son utilisation mixte pendant la XII^{e} dynastie (1963-1786 av. J.C.). Les recherches comparées ont attesté son emploi en mélange avec de l'ocre jaune, sur des échantillons provenant de temples et de peintures murales hypogées du Nouvel Empire (XVIII^{e}-XX^{e} dy. ; 1570-1069 av. J.C.).

Des études affirment que ce pigment aurait été peu à peu abandonné de la palette des peintres, et que cette relative désaffection serait uniquement due à sa fragilité.

En effet, les travaux de Green sur les papyrus (1995) ont montré que l'orpiment peut être endommagé par la lumière à cause d'un effet photochimique. Le pigment s'éclaircit jusqu'à devenir blanc. Sa dégradation produit un oxyde d'arsenic, l'arsénolite (As_2O_3) de couleur blanche et des émissions de soufre qui peuvent ensuite réagir avec des phases minérales constitutives du support ou les couches picturales adjacentes. À ce jour, ce phénomène n'a pas été observé sur des objets en pierre, bois ou sur des cartonnages qui ont pourtant fait l'objet de diverses études. Il est donc légitime de se demander si ces résultats ne s'appliqueraient pas uniquement aux supports tels que le papyrus (Colinart, 2001). De plus, il a été noté que l'orpiment était souvent broyé très grossièrement afin de préserver sa couleur éclatante. Il s'agirait alors plus de l'érosion de la couche picturale en elle-même qui serait à l'origine de son blanchiment, plutôt que de l'altération du pigment (Pagès-Camagna et Guichard, 2007).

Le pararéalgar

Sous l'action de la lumière, le réalgar (As_4S_4) rouge peut se transformer en pararéalgar (As_4S_4), autre sulfure d'arsenic de couleur jaune. Comme le cinabre (HgS), le réalgar est photosensible et son exposition à la lumière entraine une modification de sa structure qui se traduit par un changement de couleur. Les deux matériaux possèdent la même composition élémentaire et sont tous deux des sulfures d'arsenic. Il peut facilement être confondu avec de l'orpiment, également un sulfure d'arsenic de couleur jaune. Les analyses structurales et la morphologie des grains permettent cependant de les distinguer de manière sûre l'un de l'autre. Le pararéalgar est présent généralement dans les mêmes zones géologiques que le réalgar. Si le pararéalgar est utilisé volontairement en tant que pigment jaune, il s'agit d'un choix intéressant d'un point de vue technologique (Corbeil et Helwig, 1995), renseignant alors sur une certaine connaissance des sources d'approvisionnement et de la stabilité des matériaux employés.

5. Le bleu

Le seul pigment bleu employé sur la période chronologique qui nous intéresse, était le bleu égyptien, un pigment synthétique créé pour être un substitut du lapis-lazuli. La dénomination de ces deux matériaux en égyptien est d'ailleurs la même : *hsbd irty*. Ce pigment est trouvé sur toutes sortes de supports et le grand nombre de nuances est obtenu uniquement avec la variation du degré de broyage et non par mélange avec d'autres pigments (Pagès-Camagna, 1999).

Le bleu égyptien est un matériau composite obtenu par fusion de malachite, de calcite et de silice. Cette réaction forme de la cuprorivaïte ($CaCuSi_4O_{10}$), un produit cristallin constitué de cristaux bleus disposés en couches, la wollastonite, un silicate de cuivre, de couleur verte ; et un certain pourcentage, variant selon les échantillons, de verre alcalin et de matière siliceuse n'ayant pas réagi durant la chauffe comme la cristobalite et la tridymite essentiellement (Pagès-Camagna et Colinart, 2003). L'équation de la réaction est la suivante (Habashi, 1991) :

$$Cu_2CO_3(OH)_2 + 8SiO_2 + 2CaCO_3 \rightarrow 2CaCuSi_4O_{10} + 3CO_2 + H_2O$$

La recette du bleu égyptien est probablement originaire de la région mésopotamienne où, dès le III^{e} millénaire av. J.C., elle est utilisée pour la réalisation d'inclusions sur de petits objets. Il est obtenu par la cuisson des différents éléments dans des fours en atmosphère oxydante, généralement à des températures comprises entre 870 et 1000°C ; ces températures correspondent à la zone thermique de stabilité de la cuprorivaïte. Pour atteindre ces températures il n'est pas encore identifié si les fabricants de pigments se rapprochaient des faïenciers, donc des potiers ou des métallurgistes. Aucun site de production des pigments n'a été mis au jour. Les fours de cuisson des céramiques sont très différents de ceux du travail du métal, cependant tous deux permettent d'atteindre des températures de chauffe au-delà de 1000°C. La fusion du métal est réalisée dans une cavité creusée dans le sol dans laquelle un feu est entretenu et où reposent des creusets contenant le minerai cuivreux. Le foyer est à ciel ouvert et la combustion du matériau calorifère, charbon de bois, bois, fumier ou paille, est attisée par des sarbacanes ou des soufflets, car la libre circulation de l'air ne favorisait pas le maintien d'une température conduisant à la fusion du métal (T_f = 1063°C). Les potiers travaillent avec un four ayant la forme d'une cheminée et présentant dans sa partie basse une ouverture par laquelle le combustible est inséré. Une fois le chargement des pièces à cuire effectué par le haut, l'ouverture sommitale est close par de l'argile durant tout le temps de cuisson (Dayton, 1983), ce qui permet d'atteindre des températures de l'ordre de 1100°C. L'ouverture pratiquée pour l'insertion du combustible semble être suffisante pour que l'atmosphère de la chambre de cuisson soit oxydante. Il n'existe pas non plus de texte égyptien d'époque attestant de la recette de fabrication de ce pigment (Pagès-Camagna, 1999). Il faut attendre des sources postérieures, écrites notamment par Pline et Vitruve, qui y décrivent ce procédé, attesté depuis le monde romain jusqu'au Haut Moyen-Âge (Bearat, 1996).

Le bleu égyptien contenait en moyenne 31% de silicium, 19% de calcium, 11,5% de cuivre et 1% de sodium (Marey Mahmoud, 2011). Le sodium provient du natron qui est utilisé comme fondant, et permet ainsi d'abaisser la température de fusion du quartz (T_f = 1610°C), qui est primordiale à la synthèse du pigment. Le natron est présent en Égypte sous la forme de dépôts naturels. Après refroidissement, on obtenait un solide compact pouvant être broyé, lavé et décanté. L'aspect compact ainsi que la couleur du pigment dépendent de la proportion des composants initiaux, de la microstructure du produit de synthèse et de la granulométrie due au broyage.

En fonction de l'origine du cuivre (métal ou minerai), des particules résiduelles caractéristiques peuvent alors être observées, telles que de l'étain qui provient des débris de bronze utilisés comme source de cuivre. Il peut être trouvé sous forme d'oxyde, la cassitérite (SnO_2), ou d'un complexe silicaté, la malayaite ($CaSnSiO_5$). La formation de l'une ou l'autre de ces phases semble dépendre du processus de chauffe utilisé (Pagès-Camagna et Colinart, 2003).

Si, lors de la cuisson, la température dépasse les 1000°C, une phase conséquente de wollastonite cristallise au sein du bleu égyptien lui conférant une teinte plus claire que d'ordinaire. Pour corriger cela, il a été observé que les artisans ajoutaient des grains relativement fins d'hématite (Fe_2O_3) afin d'obscurcir la teinte du pigment (Abd El Aal, 2011).

Le pigment est appliqué en couches relativement épaisses. Le bleu clair est obtenu avec des grains fins, qui mesurent moins de 15 µm, alors que le bleu foncé correspond à des grains de l'ordre de 30 µm. Les peintres pouvaient donc utiliser des poudres de bleu égyptien de différentes granulométries afin d'obtenir des teintes distinctes. Un broyage plus poussé produit des particules plus fines, dont la couleur plus pâle demande parfois une préparation chromatique du fond. Ce pigment artificiel apparu dès la IV^{e} dynastie (2575-2465 av. J.C.) sera utilisé jusqu'à la période Romaine (30 av. -640 ap. J.C.).

6. Le vert

Pendant la période Pharaonique, les verts étaient presque tous à base de cuivre. Ils pouvaient être de différentes origines. Dans la palette égyptienne, la nature des matières colorantes vertes est d'une extrême richesse. On peut distinguer les verts naturels de ceux résultants d'un processus de synthèse, qui sont à mettre en regard de ceux obtenus par un mélange de bleu et de jaune (Dandrau, 1999). À partir de la Troisième Période intermédiaire (TPI ; XI^{e} – VII^{e} s. av. J.C.), soit la période chronologique qui nous intéresse, des minéraux de cuivre naturels (malachite ou chlorures de cuivre) auparavant abandonnés sont de nouveaux utilisés et, un matériau synthétique est employé, sous la forme du vert de gris.

Partie 1 : Contexte Matériel

Les verts naturels à base de cuivre

Les chlorures de cuivre

L'atacamite ($Cu_2Cl(OH)_3$) et la paratacamite ($Cu_2(OH)_3Cl$) ont été utilisés en tant que pigment vert. Ce sont tous deux des chlorures de cuivre basiques particulièrement difficiles à distinguer.

Le premier cristallise dans le système orthorhombique alors que le second cristallise dans le système hexagonal (Oswald et Feitknecht, 1964).

Ce sont des minéraux secondaires communs dans les gîtes métallifères du cuivre, et sont des produits de corrosion très fréquents des métaux cuivreux. La stabilité relative des deux minéraux n'est pas bien connue, mais il semble que l'atacamite soit plus stable à température ambiante (Oswald et Feitknecht, 1964). La formation de la paratacamite est favorisée dans des solutions où la concentration en $CuCl_2$ est relativement basse (Sharkey et Lewin, 1971). Les sources d'atacamites et de paratacamites se trouvent dans des zones oxydées de minerais métalliques dans des régions au climat aride (Bandy, 1938; Palache *et al.*, 1951), mais ils ne sont certainement pas confinés à ce type d'environnements. Les rares gisements en Égypte sont associés aux mines de cuivre, essentiellement localisées dans le Sinaï et le désert oriental (Garenne-Marot, 1984).

Leur emploi en tant que pigment remonterait au Moyen Empire (XI^{e}-XII^{e} dy. ; 2000-1800 av. J.C.) (Riederer, 1974 ; Le Fur, 1990). Cependant, la majorité des verts de décoration des sculptures en pierre de l'Ancien Empire (III^{e}-VI^{e} dy. ; 2700-2200 av. J.C.) sont composés de paratacamite ou d'un mélange de paratacamite et de malachite. Ce mélange est également observé à la XXII^{e} dynastie (945-715 av. J.C.) dans la suite funéraire de *Ankhpakhered* (Louvre n^{os} inv. N 2595, N 2622). Une équipe de chercheurs de Heidelberg (Allemagne) a proposé que les chlorures de cuivre identifiés dans les couches vertes de polychromies sur des supports bois, n'étaient autres que les produits de la dégradation de vert égyptien ou d'un verre vert. Cette réaction serait induite par la présence de sels dans le substrat (Schiegl *et al*., 1992). Leur utilisation en peinture est donc quelque peu remise en question par de nombreux chercheurs qui ne voient en eux que le résultat de l'altération, sous certaines conditions, du bleu et du vert égyptien et de l'azurite (Colinart *et al*., 1996). Mais une étude rigoureuse des différentes phases permet de discriminer leur origine, à savoir s'il s'agit de matériaux naturels ou résultant de la dégradation d'un autre pigment.

Le carbonate de cuivre

La malachite ($Cu_2(CO_3)(OH)_2$) est un minéral vert généré par l'oxydation naturelle du cuivre métallique en contexte minier. Elle semble être le pigment vert le plus largement employé en Égypte (Gettens et FitzHugh, 1993b). Ce pigment était alors obtenu par le simple broyage direct du minéral.

L'approvisionnement en malachite de l'Égypte pharaonique provient en grande partie des mines du Sinaï ou de Wadi Araba et Umm Semiuki dans le désert de l'ouest. Les importations plus tardives de la Nubie et de la Syrie ont complété ces sources d'approvisionnement (Lucas, 1962 ; Gundlach 1980 ; Le Fur, 1990 ; Colinart *et al.*, 1996).

On note son utilisation dès l'époque Nagada (3800-3100 av. J.C.) jusqu'au Nouvel Empire (XVIII^{e}-XX^{e} dy. ; 1570-1000 av. J.C.). Elle représente la source principale de pigment vert retrouvée sur les objets de l'Ancien Empire (III^{e}-VI^{e} dy. ; 2700-2200 av. J.C.) que ce soit sur des supports bois ou pierre. C'est aussi le cas des décors verts trouvés sur les objets de l'Ancien Empire (III^{e}-VI^{e} dy. ; 2700-2200 av. J.C.) à la Troisième Période intermédiaire (TPI, XXI^{e}-XXV^{e} dy. ; 1069-664 av. J.C.).

Les pigments verts synthétiques

En plus des nombreux pigments naturels disponibles, il existait plusieurs sources de pigments synthétiques qui étaient utilisées dans l'Antiquité égyptienne.

Le vert de gris

Les acétates de cuivre sont obtenus par une attaque acide ; généralement des vapeurs de vinaigre ou même immersion dans ce dernier ; d'une plaque de cuivre ou par extension de bronze (Künh, 1970 ; Halleux, 1990 ; Woudhuysen-Keller, 1995). La réalisation de ce pigment est connue depuis l'Antiquité fut décrite pour la première fois par Théophraste et Pline l'Ancien (*Hist. Nat.* XXXIV, 110). Selon la recette utilisée, la nature ou la pureté du matériau final peut alors varier malgré l'appellation générique « d'acétate de cuivre ». Il est donc désormais admis de décrire par vert-de-gris les mélanges d'acétates de cuivre répondants à la formule : $[Cu(CH_3COO)_2]_x \cdot [Cu(OH)_2]_y, nH_2O$.

Il est attesté en Égypte dès l'Ancien Empire (III^{e}-VI^{e} dy. ; 2700-2200 av. J.C.), soit à partir des III^{e} (2650-2575 av. J.C.) et IV^{e} dynasties (2575-2465 av. J.C.), essentiellement en tant que cosmétique ou médicament. Il ne fera partie modestement de la palette du peintre qu'à partir du Nouvel Empire (XVIII^{e}-XX^{e} dy. ; 1570-1000 av. J.C.) (Colinart *et al.*, 1998). Ce pigment a souvent été employé sur les papyrus dont son caractère acide est connu pour les avoir endommagés (Olsson *et al.,* 2001). Son instabilité ne se limite pas à la dégradation de la cellulose, il a aussi tendance à se transformer sous l'action du liant organique avec lequel il se trouve mélangé (Künh, 1970 ; Gunn *et al*., 2002 ; Scott *et al.,* 2003 ; Chiari et Scott, 2004 ; Santoro, 2013). Un pigment de ce type a pu être identifié sur un fragment de cartonnage daté de la période Gréco-Romaine (30 av. – 640 ap. J.C.), où dans certaines zones ce pigment vert foncé a viré au marron (Scott *et al.,* 2003). Cette décoloration est un phénomène relativement bien documenté et concernant principalement les protéinates et résinates de cuivre, généralement obtenu par dissolution du vert-de-gris dans un liant organique (Flieder, 1968 ; Künh, 1970 ; Scott *et al*., 2002 ; Scott, 2016).

Le vert égyptien

Le vert égyptien est obtenu selon les mêmes modalités de synthèse que le bleu égyptien, soit du grillage à haute température d'un mélange de plusieurs composés : de la silice, d'une source de cuivre minérale, du carbonate de calcium et d'un fondant. La distinction entre le bleu égyptien et le vert égyptien est due au ratio de chacun des ingrédients, à la température de chauffe et au parties de phases amorphes responsables de la couleur du pigment (Pagès-Camagna, 1999 ; Pagès-Camagna et Collinart, 2003). Il est obtenu par une cuisson en atmosphère oxydante à des températures comprises entre 900 et 1150°C, d'un mélange enrichi en calcium et en fondant (7% minimum), et appauvri en cuivre. La phase qui donne la teinte de ce matériau est une phase vitreuse sodique riche en cuivre qui emprisonne des cristaux de parawollastonite ($CaSiO_3$) contenant jusqu'à 2% d'impuretés de cuivre.

La variation de couleur entre le vert et le bleu égyptien, est due au fait que l'ion Cu^{2+} se trouve dans le cas du bleu, dans l'environnement cubique de la cuprorivaïte ; tandis que pour le vert il se trouve dans un environnement octaédrique du verre siliceux (Pagès-Camagna et Colinart, 2003).

Le premier donne un bleu profond, quand le second est responsable d'un bleu turquoise, qui malgré son nom appartient à la gamme des verts pour les Égyptiens.

Le vert égyptien présentant une teinte turquoise est souvent appelé « fritte verte » (Ulrich, 1987 ; Schiegl *et al.*, 1992). Contrairement au bleu égyptien, le vert n'a fait l'attention que de quelques analyses. Il était souvent perçu comme un bleu égyptien pâle (Tite, 1987 ; Weatherhead et Buckley, 1988 ; Pagès- Camagna, 1998) ou encore comme un bleu égyptien raté (Bayer et Wiedemann, 1976 ; Noll, 1981 ; Jaksch *et al.*, 1983 ; Ulrich, 1987 ; Schiegl *et al.*, 1989 ; Le Fur, 1994). La tonalité bleue turquoise du pigment a aussi été interprétée comme étant due à la dégradation du bleu égyptien. Or cette dernière hypothèse ne peut être soutenue, car il est désormais connu que ce dernier s'altère pour donner des chlorures de cuivre ou des carbonates de cuivre (Schiegl *et al.*, 1992).

Il est l'un des pigments les plus employés dans la production égyptienne. Dans le but de retenir la couleur, le pigment ne doit pas être broyé trop finement ; les grains peuvent alors mesurer jusqu'à 40 microns. Il était très souvent appliqué sur une surface préalablement peinte en blanc qui donnait alors au pigment toute son intensité (Marey Mahmoud, 2011). L'emploi de vert égyptien a disparu après la XXI^{e} dynastie (1069-945 av. J.C.).

Chapitre II - Égypte Ancienne : Civilisation et Croyances

I. Le cercueil dans l'Égypte ancienne

1. Définitions

Avant toute chose, pour des questions de vocabulaire et de nomenclature, il est important de bien distinguer les termes « cercueil » et « sarcophage ». L'usage, courant mais abusif, qui peut être fait de ce dernier rassemble généralement des objets sans distinction de leur matériau constitutif, englobant à la fois des objets de pierre, de bois, de métal et parfois même des enveloppes en cartonnages. Le terme sarcophage définit uniquement un ensemble constitué d'une cuve et d'un couvercle de pierre. Le cercueil, quant à lui, se présente selon les époques sous l'aspect d'une caisse de bois ou de métal pouvant être rectangulaire (fig.2.a), anthropomorphe ou momiforme (fig.2.b, fig.2.c et fig.2.d), munie d'un couvercle, soit plat, soit bombé pour les rectangulaires ou momiformes pour les autres (Martellière, 1998-9). Contrairement au sarcophage qui se trouve la plupart du temps en un seul exemplaire dans les tombes, plusieurs cercueils de bois peuvent entourer la momie, emboîtés les uns dans les autres. On parle alors d'ensemble funéraire, composé d'un cercueil extérieur, d'un cercueil intérieur, voire dans certains cas, d'un cercueil intermédiaire.

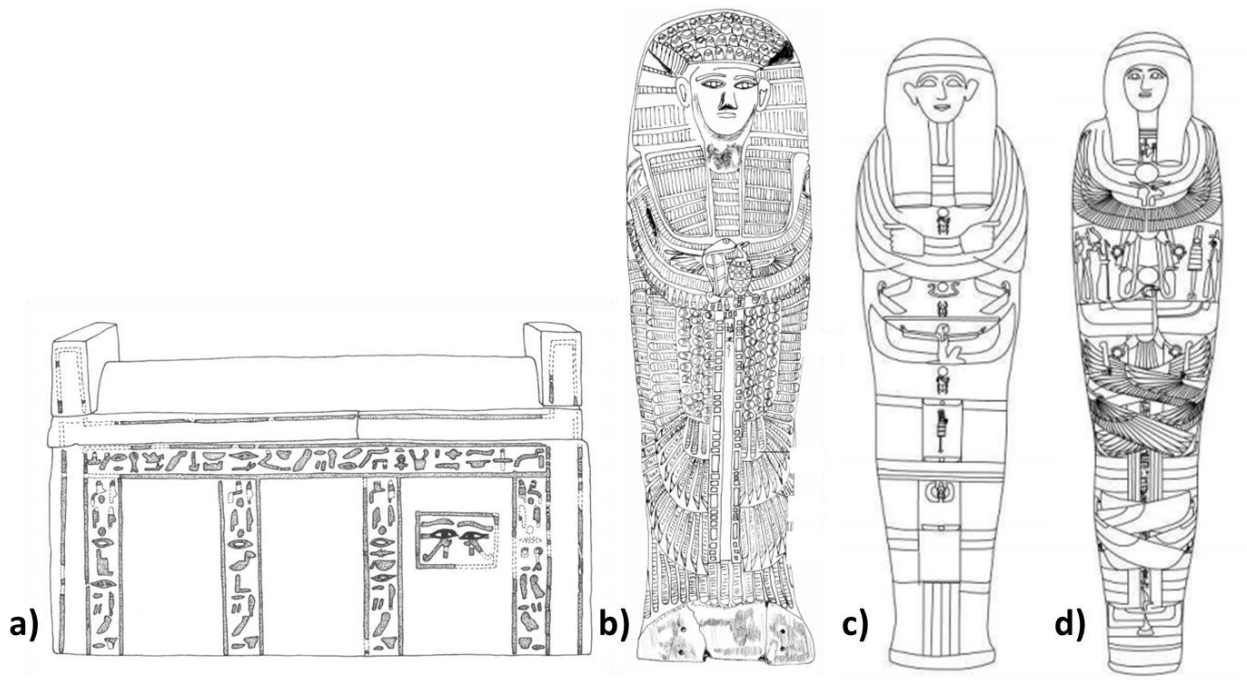


Figure 2 : dessins de différents types de cercueils (a) cercueil rectangulaire de la XIII^e dynastie ©P. Whelan in Gajetzki, 2007 ; (b) cercueil anthropomorphe type « rishi » de la Seconde Période Intermédiaire ©G. Miniaci, 2010 ; (c) cercueil anthropomorphe de la XXI^e dynastie ; (d) enveloppe en cartonnage momiforme de la XXII^e dynastie ©Musée de Jublains.

Selon les périodes, une couverture de momie, une enveloppe ou des parures de cartonnage peuvent également être présentes au contact direct du défunt emmailloté dans un linceul. Le cartonnage est une enveloppe faite de plusieurs couches de tissus encollées ou de papyrus enduites de plâtre et de stuc, décorée à l'extérieur de motifs aux couleurs vives parfois rehaussées de dorures. L'enveloppe intégrale, enfermant parfaitement la momie bandelettée apparaît à partir de la XXII^{e} dynastie (945-715 av. J.C.) (fig.2.d).

2. Les premières sépultures

Comme beaucoup de civilisations à la même période, les Égyptiens de l'époque néolithique ont commencé à enterrer leurs morts. L'émergence des premières croyances et de l'attachement aux morts se retrouve un peu partout dans le monde. L'Homme va en effet exprimer un besoin de rendre hommage aux personnes perdues en créant alors les premières sépultures et les premières notions de symbolique s'y rattachant. Ce caractère symbolique se traduira tout d'abord par la volonté de protéger le corps du défunt lors de l'inhumation, puis ensuite par un besoin de déposer des objets auprès de l'être perdu. Ces offrandes peuvent être de différentes natures, selon les civilisations et les périodes. Des animaux, des réserves alimentaires et toutes autres formes de denrées peuvent être retrouvés dans des sépultures afin d'accompagner le mort dans sa nouvelle vie.

Au début du V^{e} millénaire, en Égypte les premières tombes sont de simples fosses ovales ou rectangulaires aux angles arrondis. Elles sont creusées dans le sol du désert à une faible profondeur. Un ou plusieurs corps peuvent y être déposés en position contractée, enveloppés de peaux, ou de vannerie. C'est à partir de 4500 av. J.C que le matériel funéraire devient plus important. Badari est l'un des sites archéologiques qui illustre le mieux ce changement, il se situe en Moyenne Égypte à environ 40 km au sud d'Assiout (fig.3). Des objets se trouvent disposés autour du corps ; on retrouve principalement des poteries, des silex taillés, des objets de parures ou de toilette. Plus rarement, on met au jour des statuettes de pierre, d'ivoire ou de terre cuite. Ce culte des offrandes lié aux rites d'inhumation, ne va cesser de croître au cours du temps. En effet, à la fin du IV^{e} millénaire, il advient que soient placés dans les tombes, des dépôts de bijoux d'or, d'argent et de pierres fines qui n'étaient certainement pas d'usage courant, mais qui étaient destinés à marquer l'importance du défunt. Leurs présences se veulent le reflet du statut social du sujet décédé et témoignent également d'activités d'échanges de matières premières déjà bien développées.



Figure 3 : carte de l'Égypte avec la localisation des principaux sites archéologiques du pays.©Cartograph.fr

Mais le culte funéraire des Égyptiens va évoluer bien au-delà du simple fait de rendre hommage au mort, leur conception de la vie après la mort faisant émerger une pratique funéraire très particulière : la momification. Dans la vision des Égyptiens, l'être vivant est constitué d'un support matériel, le corps, réceptacle des éléments immatériels qui constituent un individu. On retrouve principalement le *bâ* qui est souvent assimilé aujourd'hui à « l'âme », ou à la personnalité du défunt et le *Ka* que l'on peut traduire par « double » ou « énergie vitale ». La mort physique a pour effet la dissociation de ces différents éléments. Pour que puisse commencer la deuxième vie, il fallait donc que le corps se réunisse à nouveau avec les éléments spirituels qui l'animaient, et pour cela il se doit d'être préservé. La réparation de cette rupture était nécessaire pour pouvoir accéder à l'au-delà. C'est la promesse que tenait la momification : créer un nouveau lien plus pur en remplacement de celui rompu par la mort, une forme encore plus parfaite du corps qui est appelée « le *s'h »,* une image divine, symbole de la renaissance correspondant au corps momifié et divinisé du défunt.

Dans les toutes premières sépultures les corps étaient en contact direct avec le sable du désert. La seule action de ce dernier avait alors permis de les conserver de manière remarquable, en créant des momies naturelles. Il en existe plusieurs témoins tel le fameux *« Ginger »,* exposé dans les salles du *British Museum* (Dunand et Lichtenberg, 1992). À partir du milieu du IV^{e} millénaire, les tombes deviennent plus grandes, plus soignées et sont souvent richement équipées. Les corps y sont

généralement enveloppés d'une natte ou d'un tissu. À la fin de l'époque prédynastique (4500-3500 av. J.C.), certains individus commencent à être enfermés dans des cercueils d'osier, de bois ou de terre cuite. L'usage qui consiste à couvrir la fosse à l'aide de pièces de bois ou de branchages se répand également. Le désir d'apporter une meilleure protection au corps du défunt, avec l'aide de nouveaux progrès techniques, vont conduire à la construction de tombes beaucoup plus élaborées au cours de la première dynastie (3100-2770 av. J.C.). Cependant, ces constructions soustrayaient le corps à l'action bénéfique du sable et le cadavre se putréfiait de façon bien plus rapide. Paradoxalement, les perfectionnements destinés à préserver le corps, aboutissaient en fin de compte à sa destruction (Dunand et Lichtenberg, 1992). C'est alors que la momification se développe afin de permettre au corps de garder son intégrité pour son voyage dans l'au-delà. Elle est constituée d'une suite d'opérations complexes et atteint sa perfection durant la XXI^{e} dynastie (1069-945 av. J.C.) alors que les premières tentatives de momification remontent à l'époque prédynastique (4500 - 3500 av. J.C.). La maîtrise du procédé pour permettre au mort de conserver l'apparence de la vie, fut l'aboutissement d'essais nombreux et souvent infructueux (Dunand et Lichtenberg, 1992).

Cercueils et sarcophages sont conçus en Égypte antique suivant ce même désir de préserver le corps pour son voyage dans l'au-delà. Ils ne sont cependant pas indispensables. En effet, pour les catégories les plus modestes de la population égyptienne, le cercueil constitue un luxe inabordable. Les dépouilles peuvent alors être momifiées sommairement, voire parfois n'avoir reçu aucun traitement d'embaumement et être enterrées sans le moindre cercueil (Hassanein *et al.*, 1984-5; Germer, 1991; Dunand *et al*., 2005). Toutefois, il est important de pondérer cette dernière affirmation, car des momies sans cercueil peuvent l'avoir perdu pour une raison ou pour une autre, comme l'usurpation, la réutilisation, la destruction ou le pillage (Spieser, 2008). Des différents éléments du trousseau funéraire, le cercueil est celui qui offre un meilleur aperçu de la perception que les Égyptiens anciens pouvaient avoir du concept de l'au-delà. Les objets funéraires, et plus principalement les cercueils, sont multifonctionnels, que ce soit d'un point de vue social, économique et idéologique (Cooney, 2007). Ils servaient autant d'un point de vue pratique que symbolique. La fonction pratique du cercueil s'exprime par le fait qu'il crée un espace de protection dans lequel le corps du défunt peut rester en sécurité pour l'éternité, loin des charognards et des pilleurs de tombes. La protection du corps est essentielle pour le voyage du défunt à travers l'au-delà et pour qu'il puisse revivre dans l'autre monde. Symboliquement, le cercueil est chargé d'un certain nombre de concepts religieux de l'Ancienne Égypte concernant la mort et la vie après la mort à travers sa forme, son décor et les textes qu'il peut porter. On peut même considérer qu'il finit par constituer une tombe en miniature, voire un microcosme du monde dans lequel le défunt vivait. Au fil des évolutions de la civilisation égyptienne, les concepts des anciens Égyptiens sur l'Au-delà évoluent, de même que les décors et les fonctions symboliques du cercueil (Noah, 2013).

3. Évolution des cercueils dans la région thébaine

Entre les premières ébauches de cercueils apparues au cours de la première dynastie (3100-2770 av. J.C.) et ceux – très élaborés – qui nous intéressent ici, près de deux millénaires de tradition funéraire égyptienne se sont déroulés. Tout comme les méthodes de momification, la forme et le décor des cercueils ont évolué au cours du temps et parfois même indépendamment en fonction des régions. Le processus de création des cercueils dits « à fond jaune » est en réalité le fruit d'une évolution tant stylistique que rituelle. Cette évolution conjointe a donné à ces objets leur aspect caractéristique reconnaissable entre tous. D'un point de vue tout d'abord stylistique, les cercueils de la XXI^{e} dynastie (1069-945 av. J.C.) se situent dans la continuité d'une lignée de cercueils très particuliers, symbole d'un renouveau entamé au cours de la XVIII^{e} dynastie (1570-1295 av. J.C.).

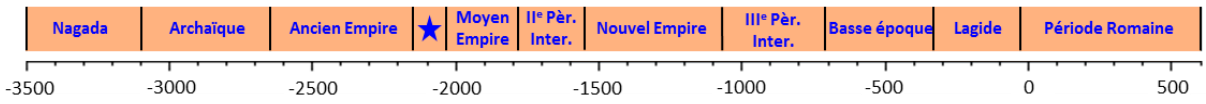


Figure 4: frise chronologique de l'Antiquité égyptienne. ★ : 1ère Période Intermédiaire. ©L. Brunel-Duverger.

Les cercueils momiformes apparaissent au cours de la XXII^{e} dynastie (945-715 av. J.C.) mais ne sont pas communément utilisés dans la région thébaine, leur emploi ne se développera qu'à partir de la Seconde Période Intermédiaire (XIII^{e}-XVII^{e} dy. ; 1650-1570 av. J.C.). Le type de cercueil le plus répandu à cette période est connu sous le nom de « *rishi* », terme qui vient de l'arabe et signifie « couvert de plumes ». Cette appellation est due au décor caractéristique du couvercle, recouvert d'ailes d'oiseaux (fig.5.a). Durant la XVIII^{e} dynastie, les cercueils anthropoïdes au sens strict du terme étaient dans un premier temps réservés à la famille royale (Sousa, 2018). A la même période, la taille exceptionnelle des cercueils de certaines épouses royales, va introduire une véritable innovation dans la forme des représentations sculptées des mains et des bras qui se trouvent désormais croisés sur la poitrine, bien qu'ils soient toujours entièrement couverts par un motif délicat d'ailes soulignant l'affinité de la tradition thébaine avec les cercueils « *rishi* ». Cette nouvelle mode, des bras sculptés et croisés sur la poitrine devient la règle après la période amarnienne (1353-1336 av. J.C.).

À la même période, un nouveau type de cercueil anthropoïde apparaît et prolifère dans la région. Il s'agit des cercueils dits « à fond blanc » (fig.5.b) qui ont été spécialement conçus pour être employés par une frange la moins aisée de la population (Sousa, 2018). Caractéristiques du début de la XVIII^{e} dynastie (1570-1295 av. J.C.), ces cercueils sont quant à eux, recouverts de scènes représentant divers rites funéraires, tels que le transport de la momie, la figuration des parents du défunt, des offrandes avant la mort, etc. Ces scènes sont généralement peintes sur l'extérieur des parois de la cuve alors qu'aucune décoration n'est observée pour la partie intérieure de ces cercueils. Ces cercueils « blancs » vont ensuite laisser la place aux cercueils alors dits « à fond noir » (fig.5.c), et dont l'utilisation aurait duré jusqu'à la fin de la XVIII^{e} dynastie (1570-1295 av. J.C.).



Figure 5: (a) cercueil anthropomorphe du type « rishi » de la Seconde Période Intermédiaire.©Museum of Fine Arts de Boston ; (b) cercueil anthropomorphe blanc de la XVIII^e dynastie de la Dame Madja. ©Musée du Louvre ; (c) cercueil anthropomorphe noir de la XVIIIe dynastie.©Museum of fine Arts de Boston ; (d) cercueil anthropomorphe doré de la XIX^e dynastie de la prêtresse Henoutmehyt.©British Museum ; (e) cercueil anthropomorphe à fond jaune de la XXI^e dynastie du grand prêtre Nespauershefyt.©Fitzwilliam Museum.

Ces derniers montrent une influence bien distincte, se rapprochant du style des sarcophages royaux en pierre de la même période, mais pas seulement. Ils rappellent aussi les cercueils anthropoïdes dorés ou en or (fig.5.d), par les textes et figures inscrits et peints au moyen d'une couleur jaune, voire même dorée. Au même moment, l'ensemble de cercueils commence à devenir un peu plus conséquent et va consister en trois cercueils, parfois même quatre, emboîtés les uns dans les autres. L'ensemble complet de cercueils reste tout de fois un privilège des couches les plus aisées de la société égyptienne.

Le type de cercueils dits « à fond noir » coexiste très certainement avec les premiers cercueils dits « à fond jaune » (fig.5.e). De divers points de vue, et en particulier iconographique, les cercueils de la XXI^e dynastie (1069-945 av. J.C.) et du début XXII^e dynastie (945-715 av. J.C.) représentent l'apogée du développement des cercueils égyptiens. Le fond jaune, caractéristique de ces objets, leur confère une tonalité dorée qui évoquant la chair dorée des dieux, constitue dès lors une arme supplémentaire dans l'arsenal de protection funéraire que constitue le cercueil pour les anciens Égyptiens.

Les textes et les scènes sont quant à eux essentiellement peints en rouge, bleu, et vert et cette combinaison évoque d'une certaine façon les sarcophages royaux comme celui du célèbre ensemble de Toutânkhamon, constitué d'or et d'incrustations de pâtes. Stylistiquement, les cercueils à « fond jaune » reprennent de nombreux codes des différents types de cercueils décrits précédemment ; iconographiquement ils instaurent une toute nouvelle règle répondant à des critères induits par les changements socio-politiques de la région (Niwinski, 1988).

II. Les cercueils égyptiens de la XXI^e Dynastie

1. Contexte politique et religieux - Région de Thèbes

Le début de la Troisième Période intermédiaire (TPI - XXI^e à XXV^e dy. ; 1069-664 av. J.C. ; fig.4) en Égypte est marqué par des changements d'ordre politique et religieux. Il se situe dans la continuité de la civilisation du Nouvel Empire (XVIII^e-XX^e dy. ; 1570-1000 av. J.C.). En effet, bien que dans le Delta la lignée des Ramessides se soit éteinte, Thèbes (fig.3) reste quant à elle un centre religieux extrêmement important ainsi qu'un centre de pouvoir (Dunand et Lichtenberg, 1992).

Devenue la cité d'Amon au cours de la XVIII^e dynastie (1570-1295 av. J.C.), elle jouait déjà un rôle politique essentiel (Drioton, 1930). Sa population fournissait de nombreux prêtres pour les temples ; les hommes sont appelés « père divin » (prêtre) dès leur plus jeune âge et les femmes possèdent le titre de « chanteuse d'Amon » (Niwinski, 1988). Mais au début de la XXI^e dynastie (1069-945 av. J.C.), alors qu'un nouveau pharaon nommé *Smendès* (1069-1043 av. J.C.) monte sur le trône à Tanis et se proclame roi d'Égypte, le pouvoir politique se scinde. Tanis devient la capitale de la Basse Égypte où règne Pharaon et Thèbes celle des rois Grands prêtres d'Amon qui gouvernent la Haute Égypte (Taylor, 2000). Le commencement du règne des Grands prêtres d'Amon se caractérise notamment par un certain nombre de changements concernant matériel et rites funéraires. Deir el-Medina, qui fut pendant des siècles le village des artisans des tombes royales, était devenu une ville fantôme succombant à l'avancée du désert. Dans la vallée des rois et des reines, les objets précieux sont pillés par des voleurs ou des fonctionnaires thébains. Une mutation profonde de la production artistique se produit alors à Thèbes. Les chapelles funéraires peintes disparaissent complètement, de même que les bas-reliefs des temples ou la statuaire en pierre. Les origines de ce phénomène sont encore mal connues, mais il est possible que la majorité des artistes thébains aient été transférés par le pouvoir dans le nord du pays afin de contribuer à l'érection de Tanis, la nouvelle capitale (Delvaux, 2015-6). L'utilisation des tombes privées est également largement abandonnée au profit des cachettes collectives. Ceux qui peuvent se le permettre cherchent pour leurs morts, des enterrements « groupés » dans des tombeaux déjà existants. Les cachettes de Deir el-Bahari et de Bab el-Gasus en sont les exemples les plus connus (Cottman, 2004). Le cercueil remplace, dans une certaine mesure, la tombe. La XXI^e dynastie (1069-945 av. J.C.), a effectivement dicté ses nouvelles directives en matière de conceptions religieuses. Comme la surface de décoration du cercueil demeure limitée par rapport à celle d'une tombe, un choix de scènes s'est imposé. Il va donc recevoir une décoration religieuse particulièrement riche issue du répertoire iconographique des tombes et des papyrus mythologiques. Chaque cercueil est unique dans sa décoration et possède une iconographie riche, sujette à de nombreuses variantes qui peuvent alors refléter différents ateliers de fabrication (Niwinski, 1988).

2. Études iconographique et stylistique - le décor des cercueils à fond jaune

Pendant la XXI[e] dynastie (1069-945 av. J.C.), un cercueil était rarement utilisé seul. Un ensemble funéraire complet était traditionnellement constitué de 5 éléments (fig.6) :

- une couverture de momie directement posée sur le corps
- un cercueil intérieur composé d'une cuve et d'un couvercle
- un cercueil extérieur constitué d'une cuve et d'un couvercle



Figure 6 : imagerie VIS de l'ensemble funéraire complet n° inv. N 2609-N 2610 du prêtre Soutymès des collections du DAE du Musée du Louvre, comprenant un cercueil extérieur (cuve-couvercle), un cercueil intérieur (cuve-couvercle) et une couverture de momie. ©Louvre/G. Poncet.

Le décor extérieur des cercueils, constitué de motifs de couleurs vives sur un fond jaune, rappelle celui qui se trouvait sur les premiers cercueils possédant ce type de fond, apparus à l'époque Ramesside, soit au cours des XIX^{e} et XX^{e} dynasties (1295-1069 av. J.C. ; Dodson et Ikram, 1998). Mais les exemples de la TPI se distinguent assez facilement grâce à leur décor particulier. Ce dernier est composé des textes, scènes et motifs qui étaient habituellement répartis sur l'ensemble des murs d'une tombe et qui se retrouvent désormais confinés sur la surface disponible d'un ensemble de cercueils. Ces derniers sont alors décorés de façon très chargée, comme ils ne l'ont jamais été auparavant (Taylor, 2000). Ils concentrent sur leurs parois l'essentiel du savoir théologique des prêtres d'Amon de Karnak. Au fil de la XXI^{e} dynastie (1069-945 av. J.C.), les décors des cercueils deviennent de plus en plus riches et complexes, toute leur surface se couvrant de multiples images (Delvaux, 2015-6). L'iconographie des cercueils à fond jaune de la XXI^{e} dynastie (1069-945 av. J.C.) représente des amalgames des concepts solaires et osiriens concernant la vie après la mort (Noah, 2013).

Sur les couvercles, qui figurent le défunt, les perruques d'hommes sont généralement rayées, alors que celles des femmes sont richement ornementées avec des boucles et des tresses. Les boucles d'oreilles et les seins de ces dernières sont sculptés et ornés de petites rosaces et une bande de fleurs de lotus est souvent représentées sur la tête. Les principaux éléments de décoration sur la partie haute du couvercle sont les deux pans de la lourde coiffure qui tombe sur les épaules, mais aussi un large collier à rangs multiples couvrant le buste. Les mains et les bras sont croisés et sculptés et apparaissent en dessous du collier (Niwinski, 1988). Selon que le propriétaire du cercueil est un homme ou une femme, les mains sont représentées différemment ; dans le premier cas les poings serrés, tenant des amulettes sculptées (fig.5.e – les amulettes ont disparu) ; dans le second, les mains sont ouvertes et posées à plat sur la poitrine (fig.5.d). La partie inférieure du couvercle est divisée en registres décorés de motifs religieux divers et de textes, offrant une symétrie selon l'axe vertical (Bartos, 2011). Les champs entre les inscriptions sur le couvercle, qui auparavant étaient vides (fig.5.b et fig.5.c), sont remplis par des figures (fig.5.e). Les scènes sont en général organisées autour du thème de la renaissance solaire du défunt, mais on le retrouve aussi faisant des offrandes à diverses divinités de l'Au-delà ; les propriétaires des cercueils deviennent dès lors des acteurs du fonctionnement rituel des décors.

Les cuves des cercueils se couvrent de scènes inspirées des vignettes du *Livre des Morts*, qui décrivent le cheminement du défunt vers l'Au-delà et les modalités de sa survie dans le monde des morts, ainsi que de vignettes issues du *Livre de l'Amdouat*, recueil funéraire qui décrit le voyage du soleil et sa régénération pendant les douze heures de la nuit. D'autres scènes, qui montrent le mort doté d'attributs royaux, sont inspirées de recueils funéraires qui, durant le Nouvel Empire (XVIII^{e}-XX^{e} dy. ; 1570-1000 av. J.C.), étaient l'apanage des pharaons et décoraient les tombes de la Vallée des Rois.

Cette assimilation du défunt à un roi décédé reflète certainement le statut quasiment royal des grands prêtres d'Amon de cette période. Enfin, d'autres scènes reflètent la richesse du bagage théologique que possèdent ces prêtres, et sont de contenu purement mythologique. Le bord supérieur des cuves est souvent décoré de longues frises. Les images peintes à l'intérieur des cuves, plus monumentales, couvrent la totalité des surfaces. Le fond est décoré sur toute sa longueur soit, d'un grand pilier *djed* ailé (fig.7.a), symbole d'éternité statique et la capacité du mort de se redresser comme Osiris pour renaître, soit d'une image de la déesse de l'Occident (fig.7.b), protectrice des nécropoles. À l'emplacement de la tête, un grand oiseau *bâ* (fig.7.c) est très souvent observé. Il semble s'être posé pour réintégrer le corps du défunt. Enfin les faces internes latérales montrent des défilés de génies et divinités aux têtes monstrueuses, gardiens de l'Au-delà qui accompagnent le soleil dans sa course nocturne ou aspects du dieu Rê lui-même (fig.6.d). Les derniers cercueils à fond jaune sont attestés au début de la XXII^{e} dynastie, dite libyenne (945-715 av. J.C.) (Delvaux, 2015-6).



Figure 7 : imageries VIS respectivement (a) et (b) des décors des fonds de cuves des cercueils extérieur et intérieur du prêtre Soutymès *(n^{os} inv. N 2609 et N 2610) ©Louvre/G. Poncet ; (c) de l'oiseau-bâ sur la zone de la tête du cercueil intérieur n° E 13037.©C2RMF/G. Puniet de Parry ; (d) décors dextre et senestre de l'intérieur de la cuve du cercueil intérieur n° inv. AF 9590. ©C2RMF/A. Maigret.*

Si des similitudes peuvent être globalement observées au sein de la production de cercueils à fond jaune, il y a cependant d'importantes variations dans le décor ce qui a pu faire penser que les artisans, ou bien les commanditaires, avaient une relative liberté de choix. Par ailleurs, un grand nombre de cercueils destinés probablement à des personnages moins importants, sont de facture assez médiocre et présentent un décor stéréotypé (Dunand et Lichtenberg, 1992).

D'après l'étude faite par Niwinski (1988), quatre critères particuliers permettent de les identifier :

- les décorations extérieures sont rouge, vert clair et vert foncé sur un fond jaune
- les parois intérieures des cuves d'une grande partie des cercueils présentent également une riche décoration multicolore sur un fond jaune ou rouge bordeaux
- un vernis jaune brillant est présent à l'extérieur du cercueil et parfois même à l'intérieur
- les mains sont sculptées en ronde bosse sur le couvercle

Sauf quelques exceptions, l'absence de l'un ou de deux de ces critères d'éléments de décoration, exclut le cercueil en question de la typologie prédéfinie des cercueils dits à « fond jaune ».

Ce travail préliminaire mené par les égyptologues est indispensable pour aborder l'objet sous son aspect rituel. Il est en effet important de toujours replacer le cercueil dans son contexte initial avant de s'interroger sur les valeurs symboliques que peuvent avoir les matériaux de la couleur utilisés. Ces civilisations nous sont lointaines, à la fois d'un point de vue temporel mais aussi géographique, culturel et sociétal. Ces objets cultuels ne peuvent être simplement vus par notre regard biaisé d'Européens du XXI^{e} siècle. Il est donc nécessaire d'essayer de nous abstraire de nos connaissances du monde de la physique et de la chimie moderne et de tenter de percevoir le monde tel que les artisans égyptiens d'il y a 3 000 ans pouvaient le voir. Cette approche passe donc nécessairement par la compréhension du système colorimétrique existant à cette époque, ainsi que par la connaissance des images ou concepts auxquels il renvoie.

3. Contextes archéologique et muséal

L'un des ensembles funéraires les plus importants de cette époque est constitué par la grande tombe collective des prêtres et prêtresses d'Amon découverte en 1891 sous la première cour du temple d'Hatchepsout, à Deir el-Bahari, à laquelle on a donné le nom moderne de Bab el-Gasus « Porte des prêtres ». Un couloir d'environ 100 mètres de long conduit à deux chambres funéraires contigües. La tombe contenait 254 cercueils et 153 momies dont 101 étaient dotées de deux cercueils. Souvent dans un état de conservation remarquable, tous ces cercueils étaient entassés dans les couloirs et dans les chambres. C'est probablement à la fin de la XXI^{e} dynastie (1069-945 av. J.C.) que cette tombe a été aménagée pour abriter les cercueils et ce qui restait de l'équipement funéraire des prêtres et prêtresses d'Amon, enterrés à l'origine dans diverses tombes de la nécropole thébaine. Dans de nombreux cas les bandelettes étaient inscrites permettant d'identifier les individus. En ce qui concerne les particuliers, à cette époque, la plupart des tombes de la région thébaine se composent d'une simple chambre creusée dans le rocher (Dunand et Lichtenberg, 1992), quand il ne s'agit pas de réemplois de tombes plus anciennes.

Parmi ces nombreux cercueils alors mis au jours beaucoup furent attribués par tirage au sort aux nations étrangères par le Musée égyptien du Caire. Ainsi, en 1893, la France reçut cinq ensembles de cercueils, dont quatre furent envoyés directement en région. Le cinquième, fut attribué au Louvre, mais sa couverture de momie fut déposée à partir de 1912 au muséum d'histoire naturelle de Lyon. Les cercueils restèrent au Louvre mais perdirent rapidement leurs numéros d'inventaire et l'indication de leur provenance. Ce n'est que récemment qu'ils ont été identifiés et réassociés. Plusieurs modes d'acquisition sont à l'origine de la collection de cercueils et sarcophages du département des Antiquités égyptiennes du Musée du Louvre. Le noyau en a été formé très tôt par l'achat de collections constituées lors des premières fouilles menées sur le sol égyptien, au début du XIX^{e} siècle, par les consuls ou leurs agents. À l'ouverture du musée Charles X, en 1827, une quinzaine de cercueils et sarcophages étaient déjà exposés dans le tout nouveau département égyptien. Champollion en rapporta lui-même plusieurs de son voyage en Égypte avec l'expédition franco-toscane, en 1828- 1830. Quelques années plus tard, en 1847, Roger de Chalabre donnait au Louvre deux sarcophages en pierre célébrés par La Fontaine au temps où ils étaient chez l'intendant Fouquet, qui les avait achetés en 1659. L'attribution au Louvre des collections égyptiennes du Cabinet des médailles de la Bibliothèque nationale en 1907, et du musée Guimet en 1948, fut une autre source importante d'enrichissement. Enfin, c'est principalement par le biais du partage des objets des fouilles menées par la France dans la nécropole d'Assiout qu'un important ensemble de cercueils du Moyen Empire (XI^{e}-XII^{e} dy. ; 2000-1800 av. J.C.) arriva au Louvre en 1903 (Rigault, 2019).

4. Contexte de l'étude

Le travail de cette thèse fait partie d'un projet européen lancé en 2012 par le Musée du Vatican. Le *Vatican Coffin Projet* est un travail collaboratif entre institutions muséales et laboratoires de recherche portant sur des problématiques tant égyptologiques que matérielles. Ce projet est né d'un constat : les cercueils égyptiens dits « à fond jaune » représentent un corpus muséal important dispersé à travers le monde. Ainsi, la collaboration des musées du Vatican, de Turin, de Leyde et du Louvre permet un regroupement de plus d'une centaine d'objets. Ce travail conjoint est donc une opportunité d'obtenir des résultats à une échelle tentant d'être la plus représentative possible de la production.

Ces objets funéraires sont les témoins d'un savoir-faire artisanal typique d'une période bien précise et d'une région de l'Égypte bien définie. Produits à Thèbes, datés de la XXI^{e} (1069-945 av. J.C.) et du début de la XXII^{e} dynastie (945-715 av. J.C.) et réservés à une catégorie particulière de la population que sont les prêtres et prêtresses du temple d'Amon, ces cercueils constituent des cas d'étude parfaits pour des problématiques archéométriques. À travers l'étude iconographique, paléographique et physicochimique, les différents partenaires de ce projet tentent de répondre à une problématique commune : l'identification d'ateliers de fabrication desdits cercueils et par ce biais, l'obtention d'informations quant à l'organisation de la société artisanale égyptienne au début de la Troisième Période intermédiaire (TPI ; XXI^{e}-XXV^{e} dy. ; 1069-664 av. J.C.). Pour répondre à cette problématique nous considérons notre objet sous plusieurs angles d'approche. Tout d'abord l'objet est perçu dans son ensemble, comme unité faisant partie d'un groupe bien plus large. Il est étudié d'un point de vue égyptologique, iconographique et stylistique. Cette étape est en effet primordiale à notre problématique d'étude des matériaux. De par son contexte de production, la matérialité même de l'objet ne peut être véritablement dissociée de la dimension symbolique qu'il porte. Dans un second temps, la focale est changée sur la matière en tant que telle afin de remonter au processus de mise en couleur de l'objet, aux procédés de création des matériaux de synthèse et aux origines géologiques des matériaux naturels. Ces données permettent de retracer les éventuelles routes d'échanges pouvant exister dans le monde méditerranéen du premier millénaire avant notre ère. Notre première étape cherche donc à comprendre le matériel à travers l'immatériel, quand la seconde fait parler le matériel pour décrypter l'immatériel : des croyances à la conception d'un objet funéraire ; du matériau aux connaissances techniques et technologiques.

5. Connaissances de la mise en œuvre et description

Nous proposons ici un bref bilan bibliographique des études matérielles menées sur des cercueils à fond jaune par le passé. Il apparaît que les cercueils de cette production ont fait l'objet d'études et d'analyses matérielles relativement ponctuelles. À notre connaissance, il n'existe pas d'étude archéométrique effectuée sur un large corpus. Le bilan des observations et des résultats que nous avons pu extraire de la littérature servira de base pour la compréhension de la mise en œuvre de l'objet et pour avoir un premier aperçu des éventuels matériaux employés. Ces études seront mises en regard avec les résultats obtenus au cours du Master 2 et de la thèse afin d'être étayés, nuancés ou rejetés.

Niwinski dans son ouvrage (1988), en plus de l'étude stylistique et iconographique, propose un descriptif des procédés de fabrication des cercueils. Cette procédure consiste en deux parties fondamentales : la construction de la structure en bois et le travail décoratif. Il note qu'il est probable que le travail de l'ébéniste et celui du peintre s'effectuent dans un seul et même local, comme peut le montrer la scène dans la tombe d'*Ipui* (fig.8) datée de la XIX^{e} dynastie (1295-1186 av. J.C.).



Figure 8 : peinture murale ornant la tombe d'Ipui à Deir el-Medina (N°217) représentant le processus complet de fabrication d'un cercueil, de la découpe du bois à la fabrication des couleurs tout en montrant des artisans sculpteurs et peintres en plein travail de création.©Akg-images/A. Garozzo.

1) Le travail de la structure

Il est important de rappeler que dans l'Ancienne Égypte le bois était un matériau relativement cher et était utilisé avec modération par les artisans. L'Égypte n'est en effet pas une grande productrice de bois de qualité, la majorité des essences utilisées dans l'artisanat funéraire sont importées d'autres régions telles que le Levant. Mais cela est sans rappeler le climat socio-politique qui existait en Égypte au cours de la TPI. Pour répondre à la demande, les ébénistes avaient pour habitude de réutiliser parfois des objets, en particuliers de vieux cercueils, entiers ou alors seulement des fragments, pour en faire de nouveaux. Niwinski (1988) décrit que les premiers cercueils étaient initialement taillés directement dans des rondins de sycomore, puis, par la suite, ils ont été construits à l'aide de plusieurs planches jointes entre-elles grâce à des chevilles. Les menuisiers thébains avaient surmonté le défi technique de la construction des cercueils aux formes arrondies du type momiforme. Il est donc devenu de plus en plus commun de remplacer les anciennes formes de cercueils tels que le type « rishi » (fig.2.b et fig.4.a) ou les coffres rectangulaires (fig.2.a) qui persistaient depuis le Moyen Empire (XI^{e}-XII^{e} dy. 2000-1800 av. J.C.).

Peu d'analyses d'identification des espèces de bois utilisées dans la confection des objets ont été véritablement menées par des équipes scientifiques en dehors du cadre du VCP. Nous n'avons relevé qu'un seul article en faisant mention (Stein et Lacovara, 2010). Il s'agit d'une étude de 5 cercueils à fond jaune, les analyses xylologiques ont montré que 4 d'entre eux avaient une structure à base de figuier sycomore (*Ficus sycomorus)*, alors que le dernier serait en tamaris (*Tamarix*), toutes deux des espèces locales.

2) La préparation du support et du décor

Le tout premier acte effectué sur la structure en bois du cercueil consiste à recouvrir toute la surface devant être peinte avec une première couche de matière. La littérature nous apprend que des couches de préparations à base de *mouna* (Niwinski, 1988) ou d'argile (Stein et Lacovara, 2010) peuvent être présentes, certainement afin de lisser la surface du support. Elles sont généralement associées dans la mise en œuvre, à des couches préparatoires blanches qui servent de base à la polychromie.

Il existe deux hypothèses parmi les égyptologues concernant la couleur du fond jaune des cercueils (Niwinski, 1988). Les premiers considèrent que la couleur jaune obtenue ne serait pas intentionnelle, mais résulterait du processus d'oxydation de la couche superficielle de vernis.

Les autres pensent au contraire qu'il existe une couche physique de fond jaune sur l'ensemble de la surface de l'objet. Or, les vernis jaunissent avec le temps, et il existe en effet certains cercueils dont l'extérieur se trouve être peint en blanc et dont les zones vernies apparaissent désormais jaunes.

D'autre part, il existe aussi des cercueils de la XXI^{e} dynastie (1069-945 av. J.C.) n'ayant reçu aucun vernis et dont le fond apparaît bel et bien jaune, preuve que dans certains cas un fond jaune intentionnel est bien présent. Il peut donc être envisagé que les deux hypothèses soient justes, ce que propose Bartos (2011).

Niwinski propose la mise en œuvre suivante pour la polychromie : l'ensemble du fond est, dans un premier temps, peint en jaune pâle puis, le tracé du dessin est fait en rouge. Les couleurs bleu clair et bleu foncé sont ensuite appliquées. La totalité de la surface est ensuite vernie. Le vernis tout d'abord transparent prendra une teinte jaune au cours du temps. Ce jaunissement, certainement connu des égyptiens, va modifier la perception des teintes et plus principalement celle des bleus qui apparaitront verts. Dans les études les plus récentes (*First Vatican Coffin Conference Proceedings*, 2017 ; Bonizzoni *et al.,* 2018) les auteurs proposent une palette comprenant à la fois du rouge, du bleu et du vert, et remarquent que le dessin préparatoire peut être effectué en rouge ou bien en noir. Différents matériaux ont pu être identifiés et il sera intéressant de pouvoir les comparer à ce que nous avons pu obtenir au cours de notre étude afin de savoir si nous pouvons établir des corrélations entre les différents cercueils ayant pu faire l'objet d'analyses. Dans la littérature disponible, la nature des matériaux identifiée est récurrente. Les matériaux blancs sont à base de calcium. Les jaunes se trouvent être de deux natures : ferreux parfois identifiés comme étant des ocres et à base d'arsenic, de l'orpiment. Les rouges sont également à base de fer et ont souvent été caractérisés comme étant des ocres. Du bleu égyptien a toujours été mis en évidence pour les teintes bleues. Quant aux verts leur identification est plus complexe et se limite généralement à l'appellation générique de verts au cuivre. Les noirs, quand analysés, sont à base de carbone.

Chapitre III – Méthodologie - Étude Archéométrique

I. Étude macroscopique

1. Observations de l'objet

La première étape de notre méthodologie consiste en la simple observation de l'objet afin de l'aborder dans son intégrité et d'appréhender sa mise en œuvre globale. Par cette première approche visuelle, sans analyse physico-chimique, nous cherchons à comprendre le contexte de création de ces cercueils. Nous faisons alors abstraction de la matière en tant que telle et nous nous focalisons uniquement sur les couleurs, leur choix, leurs localisations et leur agencement les unes par rapport aux autres. Pour cela nous avons développé une fiche méthodologique (annexe 1) à remplir lors de cette phase d'observation des objets. Comme évoqué précédemment (Chap.II, II.5.), l'étude iconographique et stylistique du décor a mis en évidence une certaine récurrence dans le choix des scènes représentées. La production dans son ensemble présente un schéma global dans sa mise en œuvre. Un cercueil peut en effet être découpé en plusieurs zones dans lesquelles un même type de décor va être retrouvé (frises, scènes rituelles, textes, etc.) et cela, selon que l'on étudie une cuve ou un couvercle.

Pour l'élaboration de ces fiches d'observation, nous nous sommes inspirés de croquis effectués par Annie Gasse (1996) dans son ouvrage sur l'étude des cercueils de la TPI des collections du Musée égyptien de Turin (Italie)**.** En plus de ces croquis sur lesquels nous esquissons les codes couleurs des diverses frises, des pans de coiffures ou des motifs des colliers, une large section porte sur la description détaillée du décor, mais toujours dans une approche colorimétrique. Sont alors renseignées la présence ou absence de couleurs en fonction des zones étudiées. Les choix en rapport à des figures récurrentes (ex : carnations des représentations masculines, féminines ou divines) ou même simplement les alternances de couleurs au niveau des frises égyptiennes sont également notifiées. Autant de critères qui couplés à l'étude stylistique et intégrés à la base de données développée dans le cadre du VCP, nous permettent de définir des groupes d'objets basés sur leurs ressemblances. Ces ressemblances, simples ou multiples, pourraient être caractéristiques d'une signature de groupes technologiques voire même d'ateliers ou d'artisans. Au-delà de cet aspect central dans notre problématique, cela permet également de repenser les réattributions, lorsque des parties d'un même ensemble funéraire ont pu être séparées au cours du temps. Il s'agit en effet d'une aide précieuse lorsqu'aucun nom ou titre ne sont mentionnés. Tout ce travail est évidemment mis en regard de la paléographie qui alimente aussi la base de données. Ces observations croisées et pluridisciplinaires forment une base d'étude de nos cercueils et sont une approche essentielle avant une étude matérielle plus poussée.

Les connaissances alors acquises sur la mise en œuvre de l'objet et sur le choix des couleurs en fonction des représentations sont une première étape d'imprégnation et permettent de mieux appréhender notre problématique de matérialité.

2. Techniques non-invasives

La phase d'observation précédemment décrite, est nécessaire pour le bon déroulement de la suite de l'étude et plus particulièrement pour la mise en application du protocole d'examens et d'analyses des cercueils. Ce protocole se veut multi-échelle et multi-spectral, et a été mis en place au sein du laboratoire du C2RMF dans le cadre particulier de ce projet. Il a été appliqué de façon systématique sur chacun des objets étudiés. Il peut être divisé en deux grandes étapes distinctes.

La première, non-invasive et non-destructive comprend tout d'abord la campagne d'imageries multi-spectrales ainsi que les analyses *in-situ.*

1) Les techniques d'imagerie

La radiographie des rayons X (RX) révèle des indices sur les techniques de fabrication des œuvres et sur leur état de conservation. Un faisceau de RX illumine l'œuvre et les rayons qui parviennent à traverser l'objet sont enregistrés par un détecteur placé à l'arrière de l'objet étudié. Le faisceau de RX incident, généré par un tube RX (Isovolt, fenêtre de bérylium, 165 kV- 19 mA) est atténué de manière spécifique en fonction des matériaux constituant l'objet examiné. Cette absorption des RX par la matière dépend de leurs longueurs d'ondes, du numéro atomique Z, de la masse volumique et des épaisseurs des matériaux rencontrés. Le détecteur de RX utilisé peut être un film argentique ou un capteur numérique. Les premiers disposent d'un large panel de sensibilité, de résolution et de taille permettant de s'adapter aux différentes caractéristiques des objets étudiés.

Le choix de la tension détermine l'énergie et donc le pouvoir de pénétration des photons émis, dans la matière. Elle permet d'obtenir une densité optique ainsi que des nuances de gris (contraste) adaptées à une bonne lecture du cliché. L'intensité du courant dans le tube de RX et le temps d'exposition ont une influence sur le noircissement et le contraste du cliché. La distance entre la source et le détecteur est déterminée en fonction des dimensions de l'objet étudié (taille et volume). Plus ces critères sont élevés, plus la distance sera importante afin de minimiser le flou géométrique et les déformations. Enfin, afin de garantir la meilleure netteté du cliché, le détecteur doit être le plus en contact possible avec la zone intéressante de l'objet examiné. Les différents paramètres dépendent de l'objet et varient à chaque cliché. Pour les cercueils, la tension est comprise entre 35 et 80 kV, l'intensité du tube entre 8 et 10 mA et le temps d'exposition entre 3 et 4 min. La distance entre la source et le détecteur est de 3 m pour chacun d'entre eux et les films utilisés sont des Kodak INDUSTREX AA400.

La photographie en lumière visible (Vis), restitue l'image de l'œuvre telle qu'elle apparaît à la lumière du jour. On utilise un appareil photographique muni d'un détecteur Si-CCD. La sensibilité du détecteur Si-CCD va de 300 à 1000 nm, c'est-à-dire de l'ultraviolet au proche infrarouge en passant par le domaine de la lumière visible. Dans le cas présent, on utilise un filtre qui coupe les ultraviolets et le proche infrarouge de manière à enregistrer uniquement le domaine de la lumière visible. Cette image sert aussi à la production de l'image composite infrarouge en fausses couleurs (IRFC) et de l'image en lumière visible corrigée (Vis corrigée).

L'image en lumière visible corrigée (Vis corrigée) est produite à partir de la photographie Vis. L'œuvre et la reproduction de la photographie Vis sont examinées sous un illuminant D65 (référence standardisée pour l'éclairage dans l'industrie graphique). L'image Vis est modifiée par une correction colorimétrique avec le logiciel Photoshop jusqu'à ce que la reproduction de cette image soit la plus ressemblante possible à l'œuvre originale. Cette nouvelle image corrigée est utilisée comme constat d'état de l'apparence de l'œuvre telle que l'œil humain la perçoit. L'image obtenue est aussi utilisée pour localiser les analyses ponctuelles effectuées avec les techniques spectroscopiques.

La photographie dans le proche infrarouge (NIR) consiste à prendre une photographie dans le spectre du proche infrarouge en illuminant l'objet avec un éclairage émettant dans l'infrarouge. On utilise un appareil photographique muni d'un détecteur Si-CCD (300-1000 nm) avec un filtre qui coupe les ultraviolets et le spectre de la lumière visible. Seules les radiations NIR réfléchies sont enregistrées par l'appareil. On obtient une image en nuance de gris où l'on peut observer et distinguer les matériaux qui absorbent les infrarouges (comme le noir de carbone qui apparaitra noir) des matériaux qui réfléchissent les infrarouges (comme le blanc de plomb). Cette image est aussi utilisée pour produire l'image composite infrarouge en fausses couleurs (IRFC).

L'imagerie par infrarouge en fausses couleurs (IRFC) est une technique de traitement d'image qui fusionne la photographie en lumière visible (Vis) avec l'image NIR. L'opération consiste à créer une image composite en utilisant les canaux Rouge et Vert d'une image Vis et le canal Rouge de l'image NIR. Les fausses couleurs obtenues sont ensuite comparées à une base de données pour distinguer des matériaux sur un objet et éventuellement émettre une hypothèse d'identification.

La technique de fluorescence visible induite par les ultraviolets (UVF) consiste à prendre une photographie dans le spectre visible en illuminant l'objet avec une lumière UV. On enregistre alors l'effet de fluorescence induite émise par l'objet dans le spectre de la lumière visible. Les matériaux organiques récents ont tendance à être plus fluorescents que les matériaux anciens. D'autre part, certains matériaux (tels que les colles, les vernis et certains matériaux colorants) émettent des fluorescences caractéristiques indépendamment de leur ancienneté.

La technique d'imagerie par luminescence infrarouge (LIR) consiste à prendre une photographie dans le spectre du proche infrarouge en éclairant une œuvre avec une lampe LED émettant dans le rouge (610 nm). On utilise un appareil photographique muni d'un détecteur Si-CCD (300-1000 nm) avec un filtre qui coupe les ultraviolets et le spectre de la lumière visible. On obtient une image en nuance de gris où l'on peut identifier en blanc la présence de cuprorivaïte ($CaCuSi_4O_{10}$) qui possède la propriété caractéristique d'émettre une luminescence dans l'infrarouge (910 nm) quand elle est excitée à 610 nm.

La campagne d'imagerie permet d'obtenir des informations sur la nature de certains matériaux ainsi que leur répartition à l'échelle de l'objet. Il s'agit d'un support complémentaire aux fiches d'observations décrites précédemment. Cela nous permet de déterminer les zones d'intérêts ou a contrario les zones à éviter pour les analyses *in-situ* ou même pour les prélèvements. La radiographie RX renseigne sur l'état de la structure, l'imagerie UV révèle la fluorescence de certains matériaux généralement organiques ou de restauration, et celles NIR et LIR permettent de mettre en évidence des matériaux spécifiques.

2) Les analyses *in-situ*

De nombreux équipements d'analyses portatifs et *in-situ* sont présents au C2RMF, mais leur utilisation n'est pas toujours systématique. Les méthodes d'analyses qui ont été choisies dans un premier temps sont la spectrométrie de fluorescence de rayons X (XRF) et la spectroscopie de réflectance optique dans le domaine visible (FORS-Vis).

La spectrométrie de réflectance dans le visible (FORS-Vis) permet la mesure physique de la couleur des matériaux par l'obtention d'un spectre de réflexion dans le visible (400-800 nm). Comparé à une base de donnée, le spectre enregistré peut révéler la présence d'un matériel spécifique (comme un pigment ou un colorant par exemple).

Le spectromètre Laser2000 a été employé, équipé d'un illuminant D65 sur une gamme spectrale compris entre 400 et 800 nm. La taille du spot est de 2mm pour un angle de travail de 45° par rapport au support. Les acquisitions sont effectuées via le logiciel SpectraWiz après une calibration sur Halon (blanc) et noir pour des durées de 200 ms.

La spectroscopie de fluorescence de rayons X (XRF) consiste à détecter les rayons X émis par le matériau sous l'effet de son interaction avec un faisceau de rayons X. Cette analyse permet la détection de la plupart des éléments chimiques composant le matériau. Lorsqu'elle est utilisée sans flux d'hélium, cette technique a le potentiel de détecter les éléments plus lourds que le magnésium (Mg). D'autre part, ces éléments chimiques sont détectés uniquement si leur présence est supérieure à la limite de détection de l'appareil.

Il s'agit d'une technique classique pour l'identification des composés inorganiques tels que les pigments. Bien que ce type d'analyse ne nécessitent pas de contact, il est important de garder à l'esprit que le faisceau de rayons X pénètre en réalité une épaisseur de matière plus importante que la seule couche picturale superficielle. Ainsi, le résultat obtenu ne peut que difficilement être corrélé à une zone précise de la stratigraphie. Aussi, pour pallier cet aspect technique, des analyses des couches sous-jacentes des couches de polychromie sont effectuées lorsque ces dernières sont mises à fleur, afin d'avoir une meilleure compréhension de la stratigraphie couche à couche. Ceci permet de déterminer la composition de ces couches et donc leur éventuelle contribution lors de l'analyse des couches picturales de surface. Pour des questions de représentativité plusieurs zones d'une même couleur sont étudiées sur chaque partie d'intérêt de l'ensemble funéraire (extérieur et intérieur de cuve, couvercle, etc.). Ces zones d'intérêt sont déterminées grâce aux observations préliminaires à l'œil nu et aux campagnes d'imagerie sous différents rayonnements. Les parties restaurées sont ainsi évitées. Ces techniques nécessitent une surface d'analyse relativement conséquente (spot de 3 mm de diamètre) d'où le choix d'analyser de larges zones de remplis, et d'éviter les tracés fins ne permettant pas d'obtenir un spectre suffisamment représentatif. Le caractère non-invasif et non-destructif de cette technique autorise une multiplication des mesures et donc la possibilité de vérifier l'homogénéité des compositions des matériaux et cela pour chaque couleur au niveau de chaque partie d'étude de l'objet (cuve, couvercle, etc.). La spectroscopie XRF permet donc d'obtenir des informations élémentaires à l'échelle de l'objet.

Deux équipements portables ont été utilisés pour réaliser les analyses XRF *in-situ* : le Niton XL3t et l'Elio.

Le premier possède un tube de rayons X avec une anode d'argent (Thermo Fisher Scientific) couplé à un détecteur semi-conducteur à haute performances. Le logiciel d'acquisition est le NITON Data Transfer (NDT) PC Software. Les acquisitions sont effectuées sur une durée de 180 s pour une tension de 50 kV et une intensité de 40 µA. L'analyse est faite sans contact, la distance entre l'objet et l'appareil étant de l'ordre de 5 mm.

Dans le cas de l'équipement Elio, le tube de rayons X de 4 W contient une anode de rhodium (Newton Scientific) et est couplé à un détecteur SDD Amptek. Le logiciel d'acquisition est le XG Elio Software. Les acquisitions sont effectuées sur une durée de 180 s pour une tension de 40 kV et une intensité de 100 µA. L'analyse est faite sans contact, la distance entre l'objet et l'appareil étant de l'ordre de 15 mm.

Les données obtenues avec les deux appareils XRF ont été traitées à l'aide du logiciel PyMCA (Solé *et al*., 2007).

II. Étude microscopique sur prélèvements

À la suite de ce travail préliminaire effectué à même les objets, les zones de prélèvements sont déterminées. Elles se doivent d'être représentatives des matériaux employés, ne pas altérer la lisibilité de l'œuvre et de permettre d'obtenir la stratigraphie la plus complète possible. Les couleurs suscitant un intérêt particulier sont prélevées pour chaque partie de l'ensemble étudié ; de même que les zones posant toujours des questions après les analyses préliminaires *in-situ*.

La seconde partie des analyses est effectuée sur ces micro-prélèvements. L'agencement des différentes couches picturales les unes par rapport aux autres est l'une des informations les plus importantes que fournissent ces échantillons. Il s'agit toujours à l'heure actuelle, de la méthode la plus simple pour avoir accès à la stratigraphie. C'est pourquoi l'emplacement des prélèvements doit être le fruit d'une mûre réflexion. Ces échantillons de taille millimétrique, voire infra-millimétrique, doivent nous permettre de comprendre la mise en couleur de l'ensemble du cercueil ; cercueil qui peut parfois atteindre deux mètres de long, d'où l'importance de la première phase d'observations et d'examen. Du fait de son caractère relativement invasif, l'échantillonnage ne représente que quelques prélèvements, englobant à la fois le couvercle et les parties internes et externes de la cuve.

1. Préparation et observation des échantillons

Les micro-prélèvements sont effectués à l'aide d'un scalpel. Ils sont dans un premier temps observés sous loupe binoculaire, renseignant partiellement sur les couleurs, les textures et les granulométries des différentes couches. Des tests microchimiques (TMC) peuvent mis en œuvre afin d'obtenir des informations sur la possible nature des liants au sein des couches picturales.

Les tests microchimiques (TMC) servent à déterminer la présence d'éléments organiques, plus précisément protéiniques, pouvant être présents dans nos matériaux comme ayant le rôle de liant. Ce test étant immunologique, il ne permet pas la différenciation des protéines animales mais est facile à mettre en œuvre et permet de fournir une première indication sur le type du matériau.

Les colles protéiniques sont généralement constituées à base de gélatine issue de collagène ou d'albumine. Les tests microchimiques sont réalisés avec quatre solutions colorantes, dont trois sont des noirs amide à pH différents et la quatrième étant du lugol. Elles permettent de mettre en évidence une certaine catégorie de liants pouvant être encore présents dans les différentes couches stratigraphiques. Chaque mise en solution de l'échantillon est intercalée par des phases de rinçages à l'eau déminéralisée. La première solution utilisée est celle de Noir amide II (NAII), qui possède un pH de 3,6 en milieu tamponné. Il réagit spécifiquement sur les émulsions, en particulier celles de protéines dans un milieu huileux. Seule la phase protéinique est colorée en bleu, sous forme de petits nodules au faciès variable. Ce test révèle la présence ou non de liants protéiniques.

Les autres solutions permettent, quant à elles, d'identifier la nature exacte du matériau ajouté. Le Noir amide III (NAIII) de pH7, réagit uniquement avec les acides aminés de la colle animale (collagène) en donnant une coloration bleue. La dernière solution, le Noir amide I (NAI), de pH2, réagit avec les acides aminés du jaune d'œuf, qui contient à la fois des protéines et des corps gras. Ces derniers sont mis en évidence par un test de chauffage, méthode qui ici n'a pas été employée. Le lugol est lui une solution d'iodure de potassium iodée, où le diiode met en évidence la présence d'amidon et donc l'emploi de sucres comme liant.

Une partie du prélèvement est inclus dans une résine époxy à enrobage à froid (Sody 33 ESCIL®). Le bloc obtenu est tranché puis poli grâce à des disques abrasifs à base de carbure de silicium de granulométries variables (46, 15 et 5 µm). Ceci permet d'obtenir une coupe transversale (fig.9).

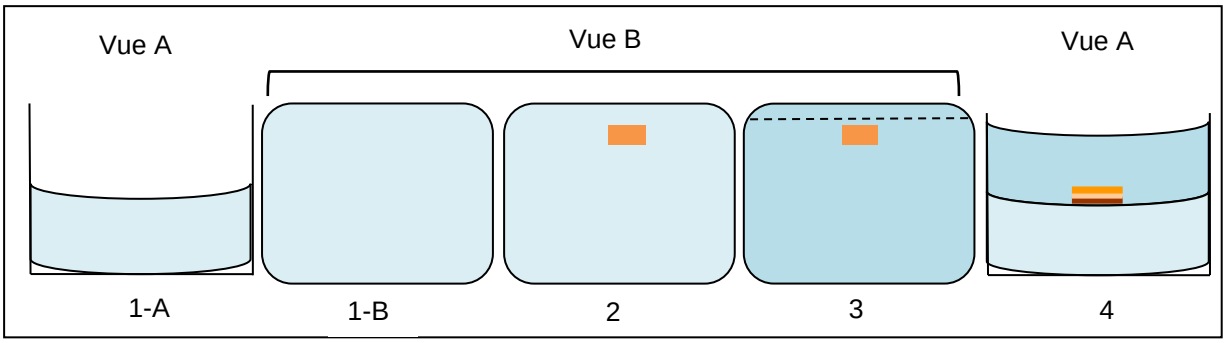


Figure 9 : schéma de préparation d'une coupe stratigraphique d'un échantillon inclus en résine. 1 : fond du moule constitué d'une première couche de résine en vues A latérale et B du dessus ; 2 : positionnement du prélèvement à la surface de la première couche de résine en vue B ; 3 : recouvrement de l'échantillon avec une deuxième couche de résine en vue B ; 4 : observation de la coupe stratigraphique de l'échantillon en vue A après tranchage et polissage selon les pointillés indiqués en 3. ©C2RMF/L. Brunel-Duverger modifié sur la base de ©Inp/A. Genachte-Le Bail.

La coupe est observée au microscope optique (MO) - Nikon eclipse LV100ND équipé d'une caméra Nikon Digital Sight DS-Ril ; logiciel Nikon NIS-Elements - en lumière blanche polarisée, la coupe rend compte de la stratigraphie pour la zone de prélèvement. Des observations sous ultra-violets (450-490 nm et 330-380 nm) sont aussi possibles, permettant de mettre en évidence certains matériaux par leur fluorescence caractéristique à des longueurs d'onde spécifiques. Si le choix de la localisation du prélèvement est bien représentatif de la mise en œuvre, alors ces observations peuvent être extrapolées dans la mesure du raisonnable, à la globalité de la zone étudiée.

Après ces premières étapes, les coupes sont observées et analysées au microscope électronique à balayage qui est équipé d'un détecteur de rayons X à dispersion d'énergie (MEB-EDS). Néanmoins, dans certains cas, la seule étude élémentaire au MEB, couplée aux résultats des analyses *in-situ* ne suffisent pas pour identifier la nature des matériaux employés. Il est alors nécessaire d'utiliser des techniques d'analyses structurales. Peuvent alors être employées, selon les questions et les matériaux, les techniques séparatives par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masses (CPG-SM), les spectroscopies Raman et Infrarouge (IR) ou la Diffraction des Rayons X (DRX).

2. Analyses sur les microéchantillons

Les observations et analyses au Microscope Électronique à Balayage couplé à une sonde EDS (MEB-EDS) sont possibles grâce à un faisceau très fin d'électrons, balayant la surface d'un échantillon où se produisent des interactions collectées par des détecteurs spécifiques. Les électrons du faisceau sont produits par un effet thermoélectronique à partir d'un filament de tungstène porté à haute température. Ils sont ensuite extraits et focalisés en un point et par l'intermédiaire d'un canon à électrons, le faisceau est envoyé sur l'échantillon. En contact avec la matière, ces électrons interagissent avec la matière permettant alors d'obtenir différents types de signal :

- la détection des électrons secondaires (SE) donne une image haute résolution renseignant sur la topographie de l'échantillon. La quantité d'électrons secondaires produite ne dépend pas de la nature chimique de l'échantillon, mais de l'angle d'incidence du faisceau primaire avec la surface : plus l'incidence est rasante, plus le volume excité est grand, donc plus la production d'électrons secondaires est importante, d'où un effet de contraste topographique.

- la détection des électrons rétrodiffusés (BSE), résultant de l'interaction entre les électrons du faisceau et le noyau des atomes permet de créer une image haute résolution par contraste chimique. Les atomes les plus lourds (Z important) réémettent plus d'électrons que les atomes légers. Cette particularité permet d'obtenir une imagerie en contraste chimique où les zones contenant les matériaux les plus lourds apparaissent plus claires que les zones contenant des éléments plus légers.

- une analyse de la composition élémentaire en modes points individuels ou cartographie. Cette dernière correspond en réalité à la distribution latérale des éléments issus de la zone analysée présentés sous la forme d'une image. L'impact du faisceau d'électrons sur l'échantillon produit des rayons X dont l'énergie est caractéristique des éléments présents dans l'échantillon. Ces rayons X sont collectés par un détecteur de rayons X à dispersion d'énergie. Il permet d'identifier les éléments ayant un numéro atomique supérieur à celui du bérylium (Z=4) jusqu'au plomb (Z=82). Il fournit un spectre multiélémentaire de raies, dont la surface est corrélée à la concentration de chaque élément dans la zone analysée.

Le choix de la métallisation au carbone pour réduire les effets de charge à la surface de l'échantillon, s'explique par le fait que le carbone ne perturbe pas la lecture des spectres, tandis qu'une métallisation à l'or ou au platine génère des raies qui se superposent à celles présentes dans la région d'analyse qui nous intéresse : 2,123 (Au) et 2,050 (Pt) pour la raie Mα, et 9,713 (Au) et 9,175 (Pt) pour la raie Lα. Les observations et analyses sont alors faites à une échelle de l'ordre du micron. Les images reconstituées sont en niveau de gris, et permettent notamment de s'affranchir de la diffusion optique de certaines couleurs.

L'imagerie au MEB fournit donc des informations plus précises que la microscopie optique concernant les tailles et les formes de grains présents dans les différentes couches mises en évidence. Grâce au mode d'imagerie BSE, il nous est possible d'obtenir des informations quant à l'homogénéité chimique de nos couches et ainsi identifier celles plutôt pures de celles issues de mélanges. D'autre part, à partir des tailles et des formes de grains, il est parfois possible de déterminer si le matériau utilisé est brut, traité (broyé, tamisé) ou en mélange (naturel ou volontaire).

Dans un second temps, l'analyse EDS permet d'obtenir la répartition des différents éléments sur une zone d'intérêt délimitée qui dépend directement du grandissement de l'image, allant du µm² à plusieurs dizaines, voire centaines de µm².

Les observations et analyses de coupes ont été effectués sur le MEB FEI Philips XL 30 CP piloté par le logiciel XL30 Microscope Control. Il est couplé au détecteur Sillicon Drift Detector (SDD) X-MAX 50. Les acquisitions sont effectuées à pressions partielles et traitées grâce au logiciel AZtek Energy Advanced software d'Oxford Instruments. Les analyses en mode pointé sont effectuées à une tension de 20 kV et une intensité de 80 µA avec une distance de travail de 10 mm (spot size 5,7). En mode cartographie les conditions analytiques sont quelque peu différentes. La tension est de 15 kV et une intensité de 70 µA, la distance de travail est inchangée (spot size entre 6,2 et 6,7). La durée de l'acquisition est variable et dépend directement de la taille de la cartographie. En moyenne elle est comprise entre 2h30 et 3h afin d'obtenir une statistique moyenne de 3000 coups/pixel.

Des analyses par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (CPG-SM) ont été mises en œuvre afin d'identifier les constituants moléculaires caractéristiques entrant dans la composition des vernis originaux retrouvés sur les cercueils. Elles permettent d'identifier les biomarqueurs caractéristiques présents dans les prélèvements. Des analyses en mode Full Scan / SIM (Single Ion Monitoring) simultané ont été privilégiées, sélectionnant des ions caractéristiques de la résine mastic fréquemment rencontrée comme vernis en Egypte entre la XVIII^{e} et la XXVI^{e} dynastie (1570-664 av. J.C. ; Serpico & White, 2001; Serpico & White, 2000), et ainsi améliorer la détection de ce type de matériau et obtenir un meilleur rapport signal/bruit. Les valeurs de m/z sélectionnées en SIM correspondent aux pics majoritaires (pics de base) des spectres de masse des biomarqueurs triterpéniques considérés (m/z 189, 203, 218).

Les micro-prélèvements subissent un traitement chimique (triméthylsilylation) au préalable afin de dériver les groupements polaires et faciliter l'élution des composés. L'identification des pics observés a été réalisée à partir de l'analyse chromatographique dans les mêmes conditions, de mélanges de standards chimiques de référence, de matériaux actuels de référence.

Les spectroscopies vibrationnelles s'intéressent aux transitions entre des niveaux d'énergie et permettent d'identifier des regroupements d'atomes et par extension des matériaux. En effet, le positionnement relatif des atomes d'une molécule les uns par rapport aux autres subissent, sous l'effet d'une excitation par des photons, des variations infimes (distances, angles) que l'on regroupe sous le nom de vibrations. Ces vibrations perturbent les états d'énergie électronique. Les perturbations de l'énergie de liaison résultant de ces vibrations autour de la longueur (ou de l'angle) de liaison idéal sont quantifiées. Le domaine d'énergie de ces spectroscopies est le moyen infrarouge (mid-IR).

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) s'intéresse à l'étude des fonctions (groupement d'atomes spécifiques). Cette technique utilise un faisceau contenant une combinaison de multiples fréquences de la lumière infrarouge et en mesure l'absorption par l'échantillon. Le faisceau utilisé pour l'excitation de l'échantillon est produit à partir d'une source de lumière à large bande, contenant l'ensemble du spectre des longueurs d'onde à mesurer. La lumière passe par un interféromètre de Michelson. Il s'agit d'un ensemble de miroirs réfléchissants ou semi-réfléchissants dans une certaine configuration. L'un est déplacé par un moteur de façon à faire varier le trajet parcouru par la lumière. Lors du déplacement, chaque longueur d'onde se trouve périodiquement bloquée ou transmise par l'interféromètre. Différentes longueurs d'onde sont ainsi modulées, de sorte que, à chaque instant, le faisceau sortant de l'interféromètre possède un spectre différent. Une fois toutes les données acquises, un traitement par ordinateur est nécessaire pour convertir les données brutes (c'est-à-dire la lumière absorbée en fonction de la position du miroir aussi appelées interférogramme) en données directement exploitables (c'est-à-dire la lumière absorbée en fonction de la longueur d'onde ou spectre d'absorption). Ce procédé requiert un algorithme, la transformation de Fourier, qui donne son nom à cette technique.

Les analyses ont été réalisées avec le spectromètre infrarouge à transformée de Fourrier Perkin Elmer 2000 équipé d'un détecteur DGTS. Les spectres sont obtenus en transmission par l'utilisation d'une cellule diamant, nécessitant de séparer les couches à analyser ou bien d'en prélever quelques grains pour limiter les pollutions des spectres. Les acquisitions sont obtenues pour une accumulation de 16 scans sur une gamme spectrale comprise entre 4000 et 220 cm^{-1} avec une résolution spectrale de 4 cm^{-1}.

La spectroscopie Raman conduit à des informations voisines et complémentaires de la technique FTIR. Elle s'intéresse à la variation de la polarisabilité moléculaire. La spectroscopie Raman consiste à envoyer une lumière monochromatique sur l'échantillon (un laser) et à analyser la lumière diffusée. Les analyses sont effectuées grâce à un spectromètre Jobin Yvon Infinity équipé d'un réseau de 1800 traits/mm, un filtre Notch haute sensibilité, un détecteur CCD refroidi à 200 K. Le laser utilisé pour les mesures est un laser vert Nd : YAG (λ = 532 nm) d'une puissance maximale de 10 mW.

Les acquisitions sont effectuées dans une fenêtre spectrale comprise entre 150 et 1600 cm^{-1} avec une résolution spectrale de 2,5 cm^{-1}. L'instrument est couplé à un microscope équipé de plusieurs objectifs. Le choix du filtre de densité et du temps d'acquisition dépend de la nature de l'échantillon. Les données sont traitées à l'aide du logiciel Labspec et comparées aux bases de données du C2RMF et du logiciel Crystal Sleuth (RRUFF ; Lafuente *et al*., 2015) ainsi qu'à la bibliographie.

La diffractométrie de rayons X (DRX) est une technique d'analyse fondée sur la diffraction des rayons X par la matière, particulièrement quand celle-ci est cristalline. La diffraction des rayons X est une diffusion élastique, c'est-à-dire sans perte d'énergie des photons X, qui donne lieu à des interférences d'autant plus marquées que la matière est ordonnée. Pour les matériaux non cristallins, on parle plutôt de diffusion. Cette méthode utilise un faisceau de rayons X qui, en rencontrant un matériau, est renvoyé dans des directions spécifiques déterminées par la longueur d'onde des rayons X et par les dimensions et l'orientation du réseau cristallin. Les données collectées par le détecteur de rayons X forment le diagramme de diffraction ou diffractogramme à partir duquel il est possible d'identifier les différents composants du matériau étudié.

Le système de diffractométrie des rayons X utilisé est un équipement développé au C2RMF. Il comprend un tube de rayons X GeniX 3D Xenocs avec une anode de cuivre (λ=1,54 Å) de 8 keV pour un flux d'environ 80.10^6 photons/s sur une surface de 200 µm de diamètre, un optique de focalisation utilisant un miroir FOX 3D Cu de Xenocs et un détecteur 2D R-AXIS IV ++ de Rigaku. La tension utilisée est de 45kV et une intensité de 660 µA. Le temps d'acquisition est généralement compris entre 3 et 6 min. Les diffractogrammes circulaires sont calibrés en 2θ et transformés en diffractogramme linéaires grâce au logiciel Fit2D® v.12.077 (ESRF). Les analyses peuvent être effectuée sur grains isolés, écailles ou bien directement sur la coupe stratigraphique. La correction des diffractogrammes et l'identification des phases sont réalisées à l'aide du logiciel EVA© de Bruker.

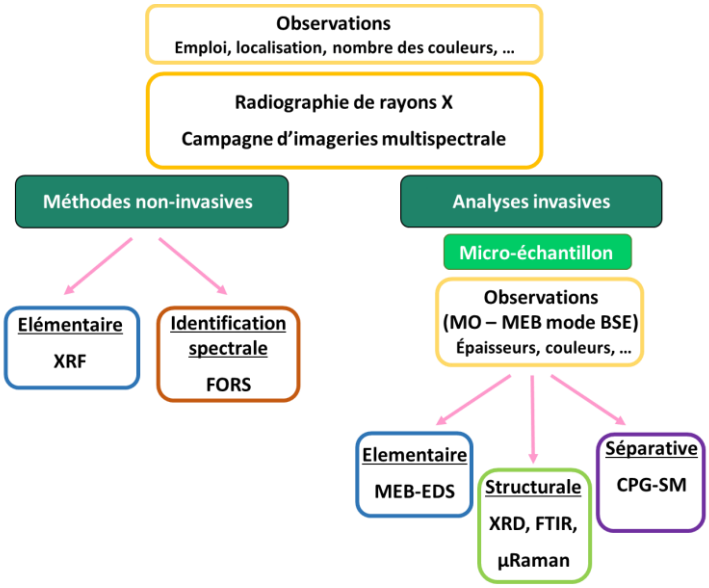


Figure 10 : schéma récapitulatif de la méthodologie mise en place pour l'étude archéométrique. ©L. Brunel-Duverger.

III. Le corpus d'étude

La méthodologie (fig.10) a été appliquée à la totalité du corpus (tableau 1). Cependant cette étude s'est déroulée en deux temps. La première campagne a été menée lors du stage de Master 2 (Master Matériaux du Patrimoine Culturel et Archéométrie – Université de Bordeaux 3) qui portait sur l'étude archéométrique de 6 ensembles funéraires des collections du département des Antiquités Égyptiennes (DAE) du Musées du Louvre (n^{os} inv. AF 95, AF 9590, AF 9591, AF 9592, AF 9593, E 13037). Il s'agissait en effet d'obtenir des connaissances plus approfondies sur les choix des matériaux utilisés et leur agencement dans la stratigraphie. Ce travail préliminaire a permis le développement du protocole analytique décrit précédemment qui se trouve désormais appliqué à chaque nouveau cercueil étudié. La grande majorité des résultats présentés dans le chapitre IV sont issus de ce travail.

Dans le cadre de la thèse 4 nouveaux ensembles funéraires ont été ajoutés à la liste précédemment établie lors du stage, en plus du couvercle associé à une cuve déjà étudiée (n^{os} inv. E 13045, E 18840, E 18843, E 20043, N 2562). Ces ajouts ont été basés sur différents critères. Le choix s'est tout d'abord porté sur des ensembles funéraires les plus complets possibles. Ont aussi été préférés ceux dont les provenances étaient connues, ou bien les propriétaires identifiables, dans le but de recroiser les données matérielles avec celles des lignées familiales. Les datations des objets de notre corpus couvrent une période allant du milieu de la XXI^{e} dynastie (1069-945 av. J.C.) au début de la XXII^{e} (945-715 av. J.C.), datation relative effectuée en fonction des typologies stylistiques proposées par Niwinski (1988). Des fiches descriptives de chacun des membres du corpus sont présentées en annexe 2 associées aux images d'ensemble (fig.41 à 59).

Cercueil (n° inv.)	*Datation*	*Propriétaire*	*Description*
AF 9592	Milieu XXI^{e} dy.	Afenhor - Homme	Cuve et couvercle de cercueil intérieur
E 18843	Milieu XXI^{e} dy.	Tchanefer - Homme	Cuve et couvercle de cercueil intérieur
N 2562	Milieu XXI^{e} dy.	Tanetimen - Femme	Cuve et couvercle de cercueil intérieur
AF 95	XXI^{e} dy. tardive	Anonyme - Homme	Cuve de cercueil intérieur
AF 9590	XXI^{e} dy. tardive	Anonyme - Homme	Cuve et couvercle de cercueil intérieur
AF 9593	XXI^{e} dy. tardive	Anonyme - Homme	Cuve et couvercle de cercueil extérieur
AF 9591	Début XXII^{e} dy.	Djedmut - Femme	Cuve de cercueil intérieur
E 13037-45	Début XXII^{e} dy.	Anonyme - Femme	Cuve et couvercle de cercueil intérieur
E 18840	Début XXII^{e} dy.	Anonyme – Femme	Cuve et couvercle de cercueil intérieur
*E 18840**	Début XXII^{e} dy.	Anonyme – Homme	Couverture de momie
E 20043	XXII^{e} dy.	Anonyme - Homme	Fragment de cuve de cercueil extérieur

Tableau 1 : ensembles funéraires du corpus d'étude classés par chronologie renseignant leur propriétaire et leur constitution.
**numéro d'inventaire commun malgré qu'ils n'aient pas le même propriétaire – réassociation moderne.*

Le corpus se trouve donc composé de 10 ensembles funéraires sur la trentaine conservée au Département des Antiquités Egyptiennes du Musée du Louvre. Avant cette étude archéométrique seulement trois ensembles (n^{os} inv. E 13034, E 20165-N 2581, N 2612) avaient fait l'objet d'examens et d'analyses ponctuels au C2RMF dans le cadre de campagnes de restauration. Les résultats obtenus sur ces objets ont été recueillis et seront pris en considération pour la réflexion finale concernant la définition de groupes techniques et l'attribution à des éventuels ateliers de fabrication.

Comme évoqué dans la partie méthodologie les prélèvements ont été effectués sur chaque partie de chaque élément constituant les ensembles funéraires étudiés. Pour des questions de nomenclature les prélèvements sont indexés du numéro d'inventaire de l'ensemble funéraire correspondant ainsi que de la zone prélevée (Cu pour la cuve ; Co pour le couvercle ; Cm pour la couverture de momie). La numérotation suit l'ordre dans lequel ils ont été effectués sans rendre compte de la couleur ou de la zone plus spécifique. En exemple le 3ème prélèvement effectué sur la cuve du cercueil n° inv. AF 9590 se nommera AF 9590 Cu3. Pour chaque objet, chaque zone de prélèvement est décrite, photographiée et indexée dans un fichier où à la suite de l'étude sont ajoutées les diverses observations et données obtenues sur cet échantillon.

Chapitre IV – Résultats de l'Étude Archéométrique

I. Procédé général d'élaboration

L'étude du corpus par la méthodologie complète décrite précédemment, a permis de mettre en évidence un schéma général concernant la mise en couleur de ces objets. En effet, dans tous les cas étudiés, un système récurrent a été observé (fig.11).

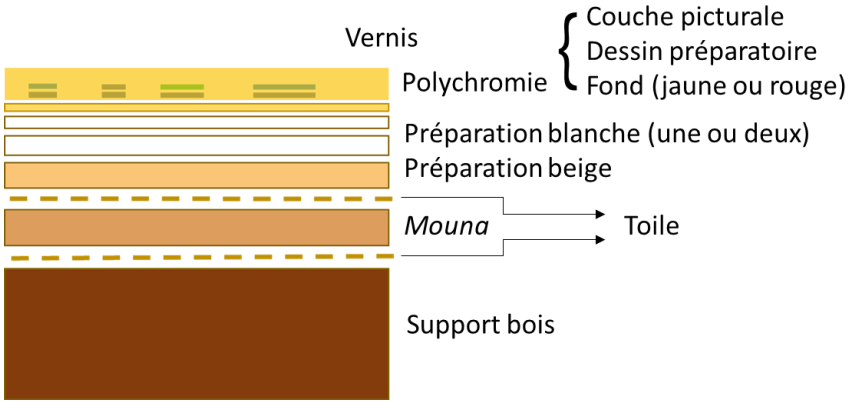


Figure 11: schéma général de la mise en œuvre et de la mise en couleur des cercueils à fond jaune de la XXI^e dynastie égyptienne. ©L. Brunel-Duverger.

La totalité de la structure est faite en bois et sert de support à l'ensemble de la polychromie. Avant l'application des premières couleurs, ce support est préparé. Pour cela sont appliquées des couches successives permettant de lisser la surface. La première couche généralement rencontrée, est une couche que l'on peut nommer « enduit » du fait de son rôle, qui cherche à atténuer les différentes irrégularités du bois. Elle comble les interstices entre les différentes planches et les morceaux constituant l'assemblage global. Cette étape, en plus de lisser la surface, apporte une certaine cohésion à l'ensemble de la structure. Cette couche est généralement composée d'une matière beige rosée, qualifiée de « limon » en raison sa composition chimique riche en fer et en manganèse. Ce « limon » se trouve toujours mélangé à des fibres végétales et parfois même des sulfates de calcium. Par définition, c'est ce que nous connaissons sous le terme de *mouna*, matériau commun dans les productions égyptiennes.

Dans une volonté d'apporter davantage de cohésion à la structure, des toiles peuvent être rencontrées lors de cette étape de la fabrication, avant ou même parfois après l'application de la couche d'enduit ; mais cela n'est pas systématique. Vient ensuite une couche de préparation beige claire constituée d'un mélange de terres argileuses et de matériaux calcaires. Globalement, cette couche est relativement hétérogène, tant par sa granulométrie que par la nature chimique des matériaux pouvant être rencontrés. Elle est cependant plus fine que la couche de *mouna* et son rôle est de lisser la surface. Ces deux premières couches sont composées de matériaux naturels que l'on rencontre de façon abondante dans l'environnement égyptien et sont employés en tant que tels sans aucun traitement de la matière. Elles ne semblent donc pas pouvoir être considérées comme de potentiels marqueurs d'ateliers de fabrication.

L'étape suivante est l'application de la préparation blanche. Elle est appliquée dans une volonté de donner plus de luminosité aux couleurs. La démarche ici est bien différente de celle des deux premières couches, autant dans le rôle que dans la mise en œuvre. En effet, la couche de préparation blanche présente généralement une granulométrie qui semble être contrôlée ; les grains ont globalement des tailles très proches, ce qui sous-entend un broyage maitrisé ou un tamisage du matériau naturel. D'un point de vue élémentaire et structural, les couches sont relativement pures, laissant supposer une très bonne connaissance des carrières d'approvisionnement en matière première. Les matériaux utilisés sont tous à base de calcium.

Arrive enfin la polychromie dont l'application se déroule en plusieurs étapes comme avait pu le proposer Niwinski (1988). Comme détaillé dans la figure 11, la polychromie comprend dans notre propos le fond, le dessin préparatoire et la couche picturale. La palette comprend rarement plus de cinq couleurs. En règle générale, le fond est jaune ou rouge selon la partie du cercueil concernée, le dessin préparatoire est rouge ou noir, les couleurs de remplissage sont le rouge, le bleu, le vert. Le noir reste quant à lui occasionnel pour le remplissage. De larges zones blanches peuvent être rencontrées, mais essentiellement en intérieur de cuve. Sur certains objets étudiés, mais cela reste relativement rare, l'emploi d'une teinte orange ou l'emploi volontaire de bleu plus clair ont été notés. Les différents contours sont tantôt en rouge, plus foncé que le dessin préparatoire, tantôt en noir ; dépendant des cercueils et des motifs. Dans certains cas, des rehauts blancs ont été observés. L'ultime étape est le vernissage de l'objet.

Ce schéma général peut varier d'un ensemble funéraire à un autre, ou parfois au sein d'un même ensemble funéraire, entre les différentes parties le constituant. Ces variations pouvant être constatées au sein d'un même ensemble ne sous-entendent pas forcément une quelconque notion de réemploi. Les variations observées s'étendent de la nature du support à l'application du vernis. Pour la structure, c'est une variabilité des systèmes d'assemblage des différentes pièces constituant l'ossature en bois des objets qui a pu être observée. En ce qui concerne la mise en couleur, ces variations se revendiquent par l'absence de certaines des couches sus-mentionnées, ou au contraire par une présence multiple. Cela peut aussi tout simplement être des variations dans l'emploi de matériaux pour une même couche comparée, et donc, par la même occasion des variations de taille de grains, ou d'épaisseur de couche. Des variations des modes d'application de certaines de ces couches ont aussi été observées.

Tous les cas évoqués ici sont détaillés et illustrés plus loin. Les écarts à la norme que représentent ces variations au sein du schéma qui reste le système général, sont pour nous des pistes dans la possible identification d'ateliers de fabrication. Il est en effet question de déterminer si les variations observées, traduisent :

- des signatures matérielles d'atelier de fabrication spécifique
- des choix liés à des symboliques funéraires en fonction de la partie du cercueil étudiée
- des évolutions chronologiques
- des modes

Dans la suite du propos, chaque couche mise en évidence fera l'objet d'une étude précise rendant compte des multiples résultats obtenus sur notre corpus. À partir de la discussion de ces premiers résultats, des pistes de signatures matérielles attribuables à des ateliers seront alors proposées et développées dans la suite de ce manuscrit. Tout au long de notre propos il est important de garder à l'esprit ce schéma « de base » mis en évidence qui nous servira alors de référence. Les variations décrites sont établies à partir de cet enchaînement type.

Tout au long de l'étude, plusieurs termes techniques relatifs aux cercueils vont être utilisés. Ils se trouvent référencés en figure 12. L'emploi systématique des termes « dextre » et « senestre » est une nomenclature qui prend l'objet comme référentiel et non l'observateur.

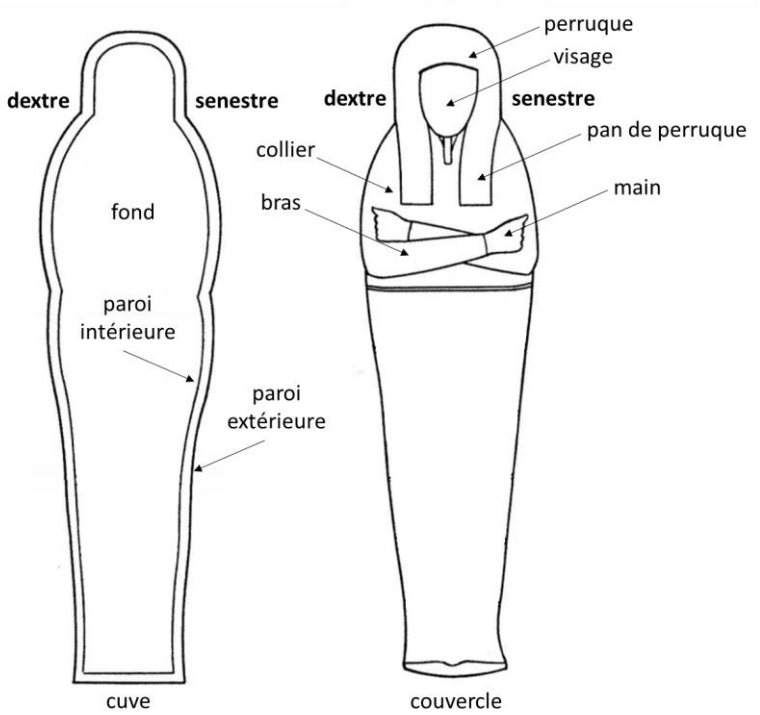


Figure 12 : schémas descriptifs d'une cuve et d'un couvercle de cercueil égyptien modifiés sur la base d'un dessin de O. Koefoed-Petersen (1951). ©L. Brunel-Duverger.

II. Le support bois

1. Identification matérielle

Avant d'évoquer les modes d'assemblages il parait important d'aborder dans un premier temps la nature des bois employés. L'identification précise se fait par étude xylologique qui s'effectue sur prélèvements. La campagne d'analyses est menée par Victoria Asensi Amoros (Xylodata®) dans le cadre du *Vatican Coffin Projet*. D'autres examens et analyses ont été réalisés en 1998 par le CIRAD (Centre de coopération Internationale en Recherche Agronomique pour le Développement). L'étude xylologique a été menée sur l'ensemble du corpus.

Dans tous les cas étudiés, qu'il s'agisse de cuves, intérieures ou extérieures, de couvercle ou de couvertures de momie, les planches sont obtenues à partir de figuier sycomore (*Ficus sycomorus* L.). Seuls deux exemples diffèrent : le cercueil n° inv. E 18843 qui est presque entièrement fait à base de Cèdre (*Cedrus* sp.) et le couvercle n° inv. N 2562 qui présente une planche de sa structure à base de Jujubier (*Ziziphus* sp.). Les mortaises sont façonnées dans trois espèces différentes : figuier sycomore (*Ficus sycomorus* L.), Tamarix (*Tamarix cf Nilotica* ou type *Tetragyna*) et Acacia (*Acacia cf Nilotica* L.).

Deux des trois visages sont en figuier sycomore (*Ficus sycomorus* L.), quand le troisième est à base de palmier dattier (*Phoenix dactylifera* L.), matériau plus rarement attesté dans la production égyptienne. Hormis le cèdre qui est importé du Levant (Liban ?) toutes les autres espèces sont locales.

2. Les modes d'assemblages

La radiographie des objets nécessite leur venue et leur immobilisation dans les locaux du C2RMF pour une certaine durée ; généralement quelques semaines. Pour ces raisons, seulement 6 des ensembles de notre corpus possèdent une couverture radiographique (n^{os} inv. AF 9590, AF 9591, AF 9592, E 18840, E 18843 et N 2562). Les cuves et les couvercles seront traités indépendamment. L'étude comparée des radiographies de rayons X des différents ensembles funéraires a permis de mettre en évidence des techniques d'assemblage variées (fig.13 et fig.14). Aussi cette étude a montré que la qualité du bois ou de l'assemblage n'avait strictement aucun impact sur la qualité de la polychromie qu'il pouvait recevoir.

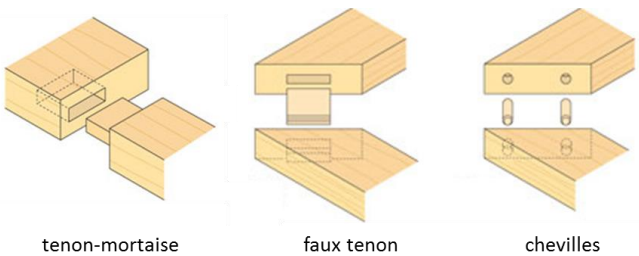


Figure 13 : schémas des systèmes de fixation par tenon-mortaise (gauche), faux tenon (centre) et chevilles (droite).©SystèmeD

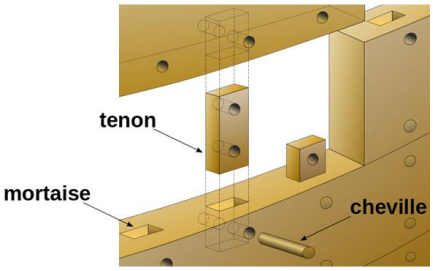


Figure 14 : schéma du système d'assemblage de pièces de bois par tenon chevillé.©Wikipédia.

1) Les couvercles et couvertures de momies

Les visages sont taillés dans un seul morceau de bois, tout comme les pans des perruques. Les différentes parties sont fixées entre elles et au support à l'aide de chevilles. Ce support peut être réalisé de différentes façons. À partir des objets étudiés des groupes chronologiques ont pu être établis en regard de la réalisation du support et des bras (tableau 2).

N° inv.	*Datation*	*Support*	*Bras*		*Mains*
E 18843	Milieu XXI^{e} dy.	Assemblage de plusieurs fragments	Dessinés		Rapportées et
N 2562	Milieu XXI^{e} dy.	par tenons chevillés			chevillées
AF9592	Milieu XXI^{e} dy.	Grande planche centrale + 1	En relief	Pièces de bois chevillées	
		fragment fixé par tenon chevillé			
AF 9590	XXI^{e} dy. tardive	Planche d'un seul tenant			
E 18840	Début XXII^{e} dy.			Sculptés dans le support	

Tableau 2 : récapitulatif des caractéristiques de mise en œuvre des couvercle par l'étude des radiographies RX.

2) Les cuves

Des différences ont été observées concernant la mise en œuvre du fond des cuves, regroupant à nouveau des objets ayant des dates de production proches (tableau 3).

N° inv.	*Datation*	*Fond cuve*	*Fixation*
E 18843	Milieu XXI^{e} dy.	2 grandes planches	Faux tenons non-chevillés
N 2562	Milieu XXI^{e} dy.		Tenons chevillés
AF 9590	XXI^{e} dy. tardive	6 fragments assemblés	Très grandes chevilles
AF 9591	Début XXII^{e} dy.	Planche d'un seul tenant	Ø
E 18840	Début XXII^{e} dy.		

Tableau 3 : récapitulatif des caractéristiques de mise en œuvre des fonds de cuve par l'étude des radiographies RX.

Pour ce qui est de l'assemblage des parois le système apparaît plus complexe. Les observations des parois dextre et senestre de chacune des cinq cuves complètes (n^{os} inv. AF 9591, E 18840, E 18843 et N 2562) sont renseignées respectivement dans les tableaux 4 et 5. La cuve du cercueil n° inv. AF 9592 n'est pas ici mentionné car ce dernier se trouve dans un état fragmentaire qui ne permet d'extraire aucune information quant à la mise en œuvre de sa structure.

N° inv.	*Datation*	*Dextre*	*Fixation*
E 18843	Milieu XXI^{e} dy.	Planche d'un seul tenant + arrondis	Chevilles
N 2562	Milieu XXI^{e} dy.	Planche d'un seul tenant + 1 fragment	
AF 9590	XXI^{e} dy. tardive	1 grande planche abîmée	Très grandes chevilles
AF 9591	Début XXII^{e} dy.	Planche d'un seul tenant	Ø
E 18840	Début XXII^{e} dy.	2 grandes planches + plaquage[1] extérieur	Chevilles

Tableau 4 : récapitulatif des caractéristiques de mise en œuvre des parois dextres des cuves par l'étude des radiographies RX.

N° inv.	*Datation*	*Senestre*	*Fixation*
E 18843	Milieu XXI^{e} dy.	Planche d'un seul tenant + arrondis	Chevilles
N 2562	Milieu XXI^{e} dy.	Planche d'un seul tenant + 2 fragments	
AF 9590	XXI^{e} dy. tardive	1 grande planche + 2 fragments	Très grandes chevilles
AF 9591	Début XXII^{e} dy.	Planche d'un seul tenant	Ø
E 18840	Début XXII^{e} dy.	Planche d'un seul tenant abîmée + plaquage[1] extérieur	

Tableau 5 : récapitulatif des caractéristiques de mise en œuvre des parois senestres des cuves par l'étude des radiographies RX.

Dans tous les cas étudiés les parois sont fixées de façon verticale sur le fond (perpendiculaires au fond – fig.15), tous à l'aide de chevilles, hormis le cas de la cuve n° E 18843 qui présente une mise en œuvre un peu particulière. En effet, en plus des grandes planches latérales constituants les parois dextre et senestre des fragments de bois ont été ajoutés dans la partie supérieure au niveau des épaules afin d'obtenir un modelé arrondi, ils sont délimités par les tracés en pointillés sur la figure 15. Ces morceaux sont fixés aux planches principales avec des chevilles (2) et entre eux avec des tenons chevillés (4). L'ensemble est fixé au fond grâce à des chevilles (1) et des tenons chevillés (4) à dextre et avec en plus des faux tenons non-chevillés (3) à senestre. Les planches sont fixées à la partie de la tête avec un système complexe de faux tenons non-chevillés associés dans le sens de la longueur à des chevilles (1 et 3 fig.15).

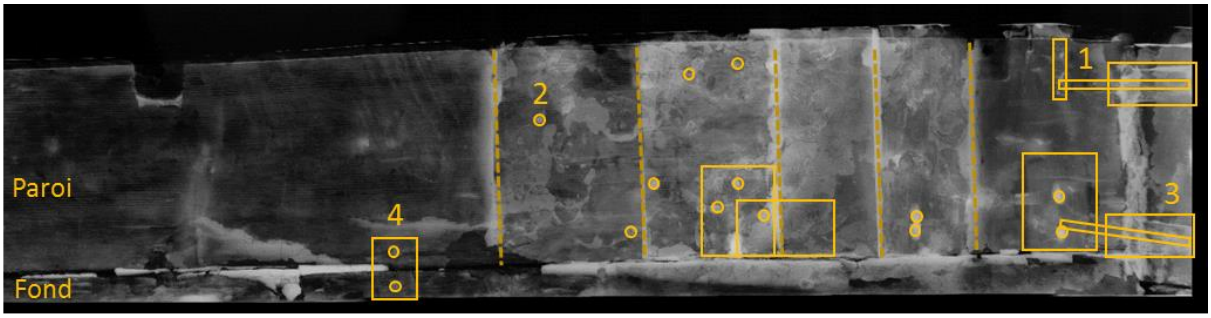


Figure 15 : radiographie de RX annotée de la paroi dextre de la cuve du cercueil n° inv. E 18843 : 1 : cheville vue de côté ; 2 : cheville vue de face ; 3 : tenon ; 4 : tenon chevillé.©C2RMF/E. Lambert et L. Brunel-Duverger.

[1] Application de feuilles de bois collées en revêtement sur un assemblage de menuiserie.

D'un point de vue structurel, il semble exister un possible lien entre la période de fabrication et le mode d'assemblage pour les 6 cercueils étudiés. Au-delà des évolutions stylistiques déjà rapportées par Niwinski (1988) concernant la disparition des bras sculptés et l'apparition des motifs en relief sur les couvercles et couvertures de momie, les modes d'assemblage des différentes pièces constituant les ensembles semblent présenter une tendance. En effet, pour les premiers ensembles datés du milieu et de la fin de la XXI^{e} dynastie (1069-945 av. J.C. ; n^{os} inv. AF 9592, E 18843, N 2562, AF 9590) les cuves comme les couvercles sont construits à partir de plusieurs pièces de bois, de 2 à 6. Ceux datés du début de la XXII^{e} dynastie (945-715 av. J.C. ; n^{os} inv. AF 9591, E 18840) sont quant à eux obtenus avec des planches d'un seul tenant. Les modes de fixation au sein d'un même ensemble varient, mais le système le plus récurrent est l'emploi de chevilles. Le corpus est cependant trop restreint pour pouvoir proposer des conclusions arrêtées.

Il est néanmoins intéressant de se demander si ce changement de mode de fabrication témoigne d'un changement des conditions d'approvisionnement en matière première. Au vu du climat socio-politique de l'Égypte au début de la TPI, on sait que les échanges entre la Haute et la Basse Égypte sont compliqués, tout comme on l'imagine entre la Haute Égypte et le reste du monde méditerranéen d'où est importé la majorité des essences de bois durant les périodes antérieures. Néanmoins, si on se focalise sur l'objet en lui-même, la qualité de la manufacture pourrait tout aussi bien être liée à l'atelier ou bien refléter le rang social du propriétaire et cela sans lien direct avec la période de fabrication des objets. Autant de questions que nos résultats préliminaires soulèvent ; questions auxquelles nous ne pourrons répondre que lorsque le nombre de cercueils radiographiés sera suffisamment important pour proposer des réponses plus concluantes.

Les résultats obtenus pour les structures, ainsi que ceux se rapportant à la nature des bois utilisés ne permettent pas d'identifier de possibles marqueurs d'ateliers de fabrication ou de mettre en évidence une évolution chronologique ou stylistique. Il apparaît tout de même que les essences choisies sont ici toutes indigènes étayant ainsi l'hypothèse concernant le commerce et les approvisionnements difficiles hors du territoire égyptien. Seul le cercueil n° inv. E 18843 fait office d'exception de par la mise en œuvre de sa structure en cèdre, probablement du Liban.

III. La mise en couleur

Si les résultats concernant le support en bois (sa nature, son assemblage et les premières étapes de sa préparation) ne nous fournissent pas de données nous permettant de rattacher une pratique à un éventuel atelier, l'étude de la mise en couleurs s'avère un peu plus concluante. L'ensemble des résultats obtenus pour chaque teinte, chaque couche de chaque objet est récapitulée dans les tableaux 9 et 10 en annexe 3. Nous traiterons dans cette partie, des variations de la stratigraphie que nous avons pu rencontrer dans les différents cas étudiés, que ce soit du point de vue de la nature des matériaux ou bien de leur application.

Toutes ces informations matérielles, seront corrélées à l'ensemble des résultats obtenus conjointement par les études iconographiques, stylistiques et paléographiques à l'échelle du corpus dans un premier temps, puis à l'échelle des collections muséales européennes. Ce travail permettra d'obtenir une vision plus globale de la production et ainsi proposer des groupes de cercueils appartenant à des ensembles techniques communs ; autrement dit, présentant les mêmes spécificités, toutes catégories confondues.

1. Les matériaux blancs

1) Identification matérielle

Trois grandes familles de matériaux blancs ont été identifiées dans l'élaboration des préparations blanches :

- les carbonates de calcium (fig.16.a)
- les sulfates de calcium (fig.16.b)
- les carbonates doubles de calcium et magnésium (fig.16.c et fig.16.d).

Les carbonates et les sulfates de calcium sont des matériaux communément employés comme pigments dans l'Ancienne Égypte (Lucas, 1962). Les grains de calcite se présentent sous une forme plutôt arrondie avec des grains de l'ordre de quelques microns (fig.16.a) mais pouvant atteindre des granulométries plus importantes (quelques dizaines de microns) selon les objets étudiés.

Les sulfates de calcium, peuvent se présenter, sous deux morphologies différentes. Dans certains cas il s'agit de grains extrêmement fins, inférieurs à un micron, qui agglomérés forment des couches assez compactes (fig.16.b). Ils ont été essentiellement identifiés dans les préparations beiges.

Dans la famille des carbonates doubles deux matériaux ont été précisément identifiés. La dolomite ($CaMg(CO_3)_2$) qui présente une morphologie rhomboédrique caractéristique (fig.16.c) et la huntite ($CaMg_3(CO_3)_4$) se trouvant, elle, sous la forme de grains à forme tabulaire n'excédant pas 1 µm de long (fig.16.d).

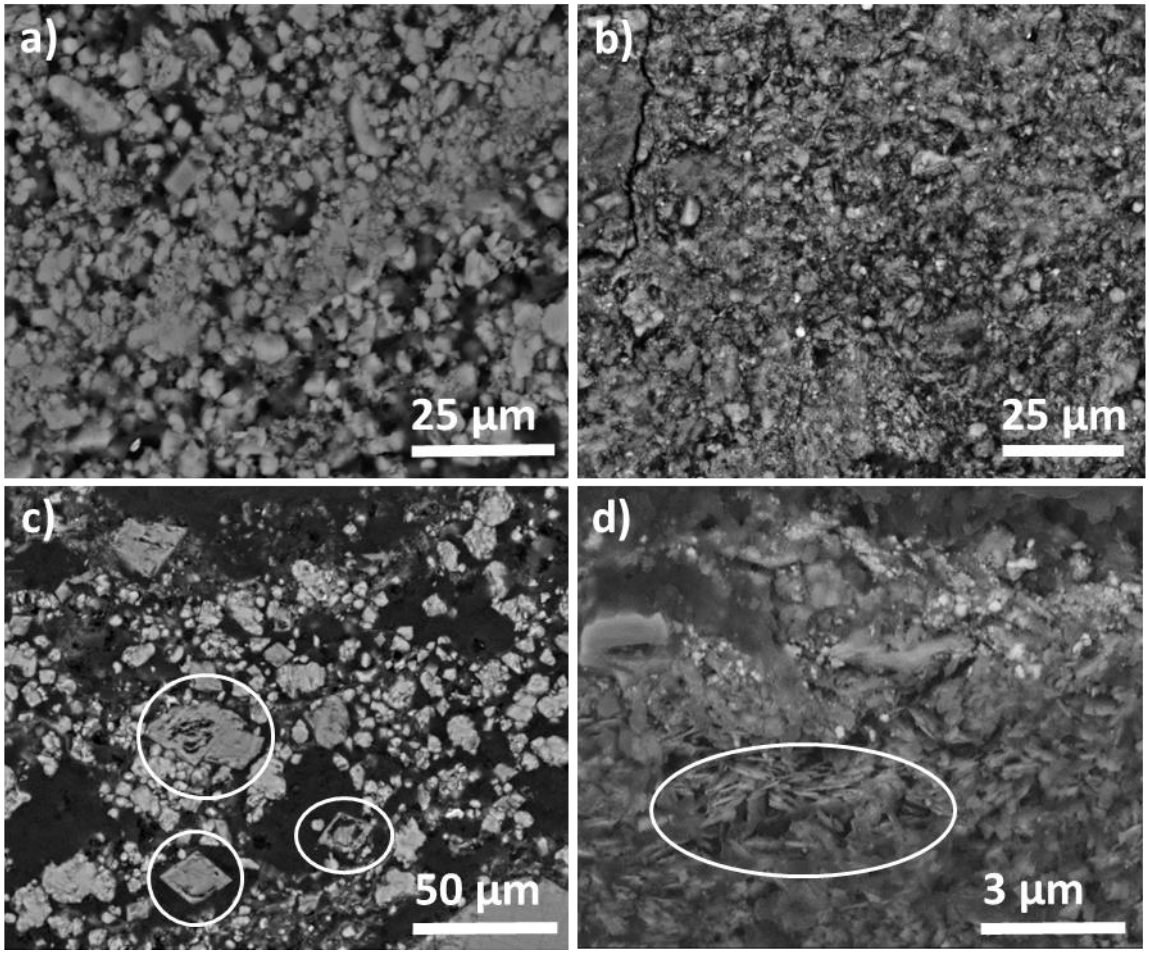


Figure 16 : imagerie au MEB-EDS mode BSE (a) préparation à base de calcite micritique (b) préparation à base de $CaSO_4$; (c) préparation à base de calcaire dolomitique – grains rhomboédriques entourés : dolomite ; (d) préparation à base de huntite – grains tabulaires.©C2RMF/L. Brunel-Duverger.

Les grains de dolomite, pouvant mesurer de quelques microns jusqu'à une dizaine, ne sont jamais retrouvés en couche pure mais sont plus généralement dispersés dans une couche de calcite cryptocristalline. Cette association serait naturelle et correspondrait à du calcaire dolomitique. Cette roche sédimentaire est présente principalement dans la région thébaine (Klemm et Klemm, 1993). La huntite, à l'inverse, est employée en couche pure. Elle est généralement retrouvée dans les cas de multicouches de préparations blanches. Elle est toujours observée comme dernière application, que ce soit en tant que couche de préparation globale ou ponctuelle. En effet, ce matériau présente des caractéristiques optiques particulières de brillance (Blom-Boer, 1994). Son emploi pur confère à la couche une teinte blanche intense, et donc donner plus d'intensité aux couleurs. Lorsque son application est ponctuelle elle concerne des zones bien particulières du décor. Elle peut soit se trouver seule, donc laissée en réserve, soit placées en dessous de couches picturales, généralement bleues ou vertes. Cette mise en œuvre spécifique met en évidence son emploi délibéré du fait de ses propriétés optiques.

Quand des réponses étaient identifiables, les TMC effectués sur les couches de préparation ont montré l'utilisation récurrente de liants de type protéinique (colle de peau animale).

2) Les modes d'application

a) Les préparations blanches

L'application monocouche de la préparation blanche est le cas le plus répandu qu'il s'agisse de l'intérieur ou de l'extérieur des cuves ou bien du décor des couvercles. Elle se trouve être majoritairement à base de calcaire dolomitique, néanmoins, dans deux cas (n^{os} inv. AF 9592 et couvercle AF 9593) elle est à base de calcite (tableau 6). Le fait que le premier provienne de la province d'Akhmîm et que le second soit un cercueil extérieur pourrait expliquer l'écart à la norme.

Quand une deuxième couche est observée elle est à base de huntite. Elle a été retrouvée en intérieur des cuves des cercueils n^{os} inv. E 13037 et E 18840, sur la partie haute du couvercle des cercueils n^{os} inv. AF 9592 et E 18840, ainsi que sur la couverture de momie ayant le n° inv. E 18840. Maglré l'homogénéité de mise en œuvre de l'ensemble funéraire n° inv. E 18840, les différents éléments ne constituent pas un ensemble original. Il semble que cette attribution soit moderne, du fait que la cuve et le couvercle appartiennent à une femme anonyme, alors que la couverture de momie est destinée à un homme anonyme. Les bicouches de huntite ont une épaisseur comprise entre 15 et 40 µm quand la première couche est généralement de plus d'une centaine de microns.

Le cercueil n° inv. AF 95, est un cas unique avec une absence totale de préparation blanche, où la polychromie est apposée directement sur la couche de préparation beige (fig.29). La cuve du cercueil n° inv. AF 9592 ne présente pas de décor sur l'intérieur de ses parois et les cercueils n^{os} inv. AF 95 et AF 9591 n'ont pas de couvercle associé à leur cuve.

N° inv.	*Datation*	*Origine*	*Nature de la préparation*	
			Cuve	*Couvercle*
AF 9592	Milieu XXI^{e} dy.	Akhmîm	Ext : Calcite Int : Ø	Calcite
E 18843	Milieu XXI^{e} dy.	Thèbes-Ouest	Pas de donnée	Pas de données
N 2562	Milieu XXI^{e} dy.	Thèbes-Ouest	Calcaire dolomitique	Calcaire dolomitique
AF 95	XXI^{e} dy. tardive	Bab el-Gasous	Ø	-
AF 9590	XXI^{e} dy. tardive	Thèbes-Ouest	Calcaire dolomitique	Calcaire dolomitique
AF 9593	XXI^{e} dy. tardive	Bab el-Gasous	Calcaire dolomitique	Collier : 2. Huntite 1. Calcite Bas : Calcite
AF 9591	Début XXII^{e} dy.	Thèbes-Ouest	Calcaire dolomitique	-
E 13037 *E 13045*	Début XXII^{e} dy.	Thèbes-Ouest ?	Ext : Calcaire dolomitique Int : 2. Huntite 1. Calcaire dolomitique	Calcaire dolomitique
E 18840	Début XXII^{e} dy.	Thèbes-Ouest	Ext : Calcaire dolomitique Int : 2. Huntite 1. Calcaire dolomitique	Collier : 2. Huntite 1. Calcaire dolomitique Bas : pas de donnée
Cm	Début XXII^{e} dy.	Thèbes-Ouest		2. Huntite 1. Calcaire dolomitique

Tableau 6 : récapitulatif de la nature des préparations blanches rencontrés sur chaque éléments des ensembles du corpus.

b) La polychromie blanche

Les décors intérieurs sont les seules zones où l'on retrouve des motifs blancs. Dans la plupart des cas il s'agit de la couche de préparation, mono ou bicouche, laissée en réserve (fig.17.a et fig.17.b).

Dans d'autres cas, il a cependant été observé qu'une couche blanche supplémentaire avait été ajoutée ponctuellement, pouvant alors être considérée comme couche picturale à part entière.

Pour ce qui est des cercueils intérieurs, il a été observé deux cas particuliers. Celui du cercueil n° inv. AF 95 pour lequel, l'ajout d'une couche blanche résulte directement de l'absence de préparation blanche sous-jacente à la polychromie. Dans le second cas, celui du cercueil n° inv. AF 9590, cette couche blanche se trouve être appliquée après le fond rouge (fig.17.c et fig.17.d). Elle mesure près de 70 µm d'épaisseur, ce qui est relativement important pour une couche de polychromie. Le caractère épais de cette couche peut certainement s'expliquer la volonté de couvrir la teinte rouge sous-jacente. Dans le premier cas elle est à base de huntite, dans le second de grains de calcite de quelques microns.

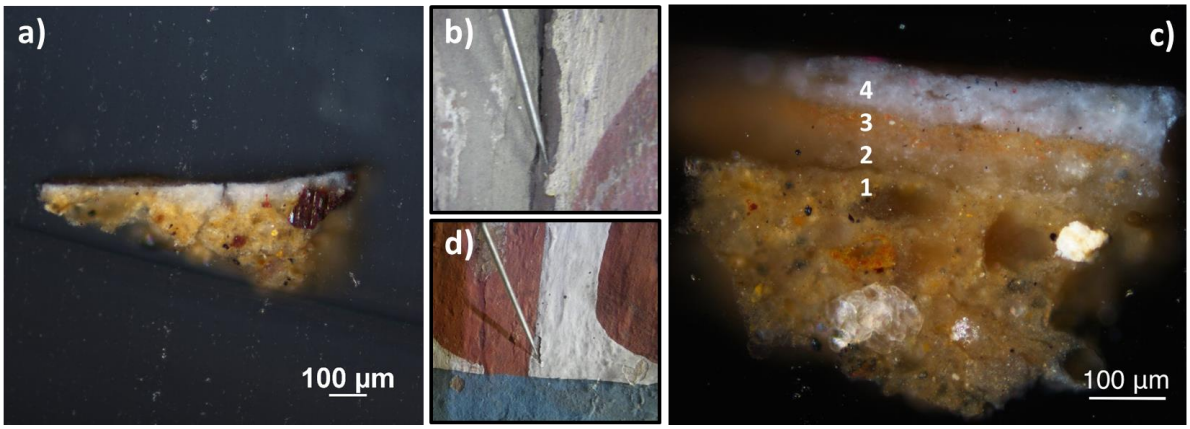


Figure 17: (a) imagerie au MO de la coupe stratigraphique de l'échantillon E 13037 Cu7, localisation en (b) ; (c) imagerie au microscope optique de la coupe stratigraphique de l'échantillon AF 9590 Cu2, localisation en (d) : (1) préparation beige ; (2) préparation blanche ; (3) fond rouge ; (4) couche blanche de polychromie pour motif blanc en intérieur de cuve de cercueil intérieur.©C2RMF/L. Brunel-Duverger.

Seules deux cuves de cercueils extérieurs font partie du corpus, et les deux montrent une mise en couleur plus élaborée que les autres éléments étudiés. Ainsi l'étude du cercueil complet n° inv. AF 9593 a montré la présence d'une couche blanche supplémentaire appliquée ponctuellement. Cependant, cette couche à base de huntite (20 µm) joue ici un rôle double : à la fois de couche de préparation, mais aussi de polychromie. Elle a en effet été retrouvée sous des zones présentant des polychromies vertes et bleues (fig.18.a) et au niveau de zones laissées blanches (fig.18.b)**.** Le fait que cette couche soit à base de huntite, tend à nouveau à justifier son emploi par les propriétés optiques particulières de ce matériau (Blom-Boer, 1994). Quand elle est utilisée en couche de préparation c'est certainement dans un but de faire varier la teinte appliquée en surface. Quand elle est appliquée en couche picturale, c'est pour apporter une brillance que ne possède pas le matériau de la couche de préparation, si laissé en réserve.

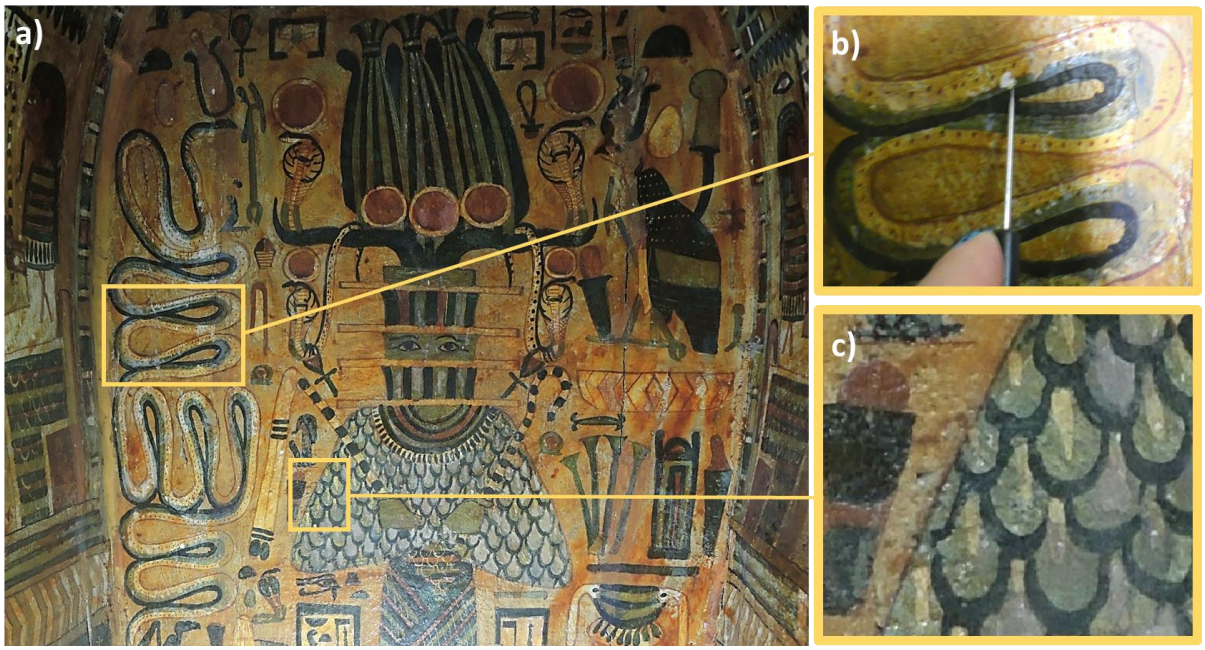


Figure 18: (a) imagerie VIS du fond intérieur de la cuve du cercueil extérieur n° inv. AF 9593.© Louvre/G. Poncet ; (b) et (c) détails des zones où la bicouche blanche à base de huntite a été observée.©C2RMF/S. Pagès-Camagna et L. Brunel-Duverger.

Le cas du fragment de fond de cuve n° inv. E 20043 s'avère encore plus complexe. Ce cas très particulier est traité en détail dans le chapitre VI (Chap. VI. IV).

c) Les matières de relief

Sur certains couvercles et couvertures de momie, on retrouve l'application de matériaux dits de relief, présents au niveau de disques solaires ou des corps de divinités (fig.19.a). Ces reliefs ne sont observés que sur les couvercles et couvertures de momies des ensembles funéraires tardifs (n^{os} inv. AF 9590 et E 18840). Ces zones de relief peuvent être mises en évidence, à l'échelle de l'objet, par la radiographie de RX. La matière étant compacte et dense, elle apparaît alors opaque aux rayons X et donc de couleur claire sur la radiographie (fig.19.b).

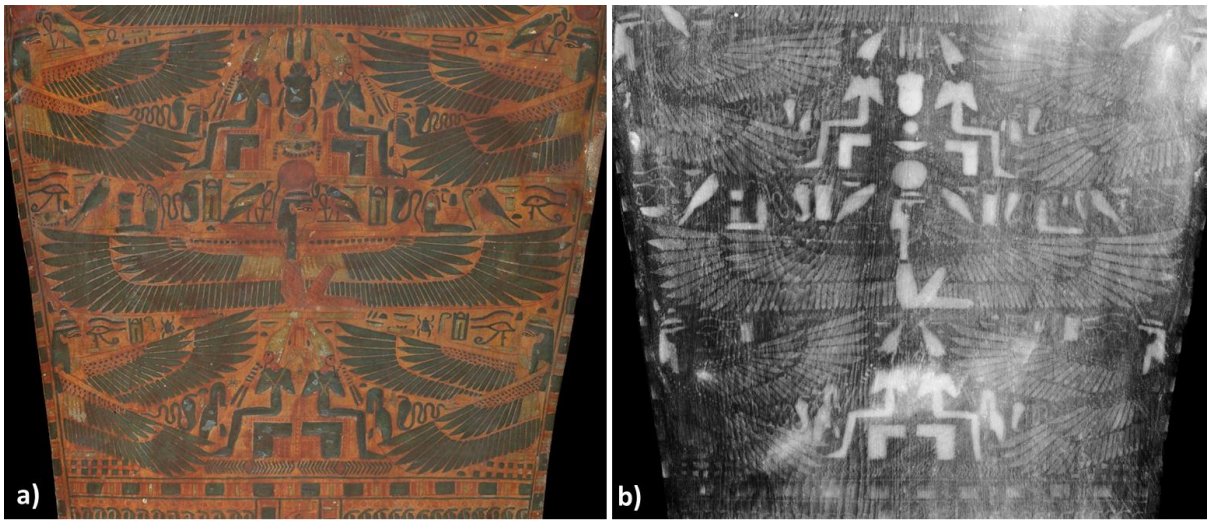


Figure 19 : (a) imagerie VIS de la couverture de momie du cercueil n° inv. E 18840.©C2RMF/A. Maigret ; (b) radiographie de RX de la couverture de momie du cercueil n° inv. E 18840 révélant en blanc les matières en relief.©C2RMF/E. Lambert.

Dans chaque cas étudié, la matière de relief est obtenue avec le même matériau blanc ayant servi pour la couche de préparation blanche sous-jacente. L'unique différence se trouve dans la nature du liant, qui est ici à base de sucre (TMC - positif au lugol). Des analyses complémentaires ont été effectuées par CPG-SM identifiant l'emploi de gomme arabique. Les gommes sont des polysaccharides, des polymères naturels de différents sucres simples (monosaccharides) et de sucres acides. Elles sont comme des exsudats gélatineux de tonalité ambrée, produites par diverses variétés de plantes. La gomme est, elle, issue d'une famille d'arbres bien spécifique qui est celle des *Acacias* que l'on retrouve principalement en Afrique Subsaharienne. Plus d'une douzaine d'espèces poussent au Soudan (Howes, 1949) ; et il en existe quelques-unes qui poussent en Égypte ; un certain nombre d'entre elles (*Acacia seygal, Acacia senegal, Acacia nilotica, Acacia arabica*) ont été mentionnées comme sources potentielles de gommes (Anderson, 1978 ; Twilley, 1984 ; Howes, 1949).

La différence de liants s'explique par la différence de fonction des deux couches. L'utilisation de la gomme arabique confère au mélange des propriétés mécaniques différentes de celles d'un liant protéinique, donnant à la matière de relief son rendu compact et malléable permettant de façonner les motifs souhaités. La gomme arabique possède également d'excellentes propriétés élastiques et de séchage, sans risque de rétrécissement (Tiradritti, 2007). La gomme arabique est en effet encore utilisée, même aujourd'hui, pour ses propriétés stabilisante et épaississante (Yadav *et al*., 2007 ; Daoub *et al*., 2018).

L'application des matières de relief semble être réalisée après l'application du fond jaune et en toute logique, après le tracé du dessin préparatoire. La polychromie est apposée directement sur la matière (fig.20). Dans d'autres cas, des zones bleues relativement épaisses ont été observées, donnant également cette impression de matière en relief. Il s'agit ici d'un procédé totalement différent qui ne requiert pas l'application d'une matière blanche sous-jacente.

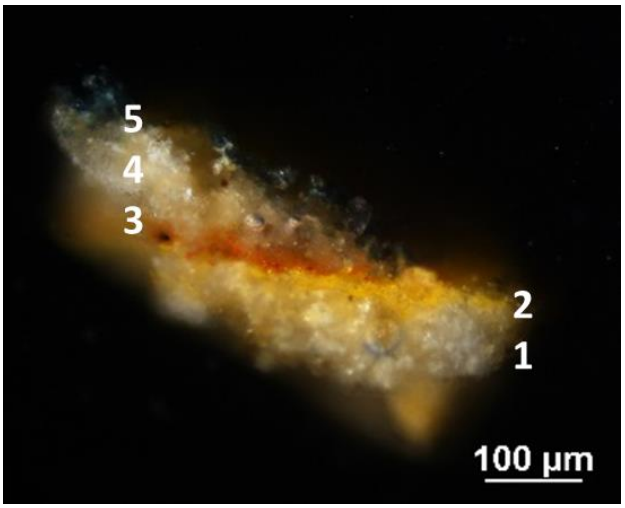


Figure 20 : imagerie au MO de la coupe stratigraphique du prélèvement AF 9593 Co2 effectué sur le corps en relief d'une divinité Nout sur le couvercle du cercueil extérieur n° inv. AF 9593 : (1) préparation blanche ; (2) fond jaune ; (3) dessin préparatoire rouge ; (4) matière de relief blanche ; (5) polychromie bleue. ©C2RMF/L. Brunel-Duverger.

2. La polychromie

Dans cette partie, nous dresserons dans un premier temps la liste des matériaux identifiés pour les différentes couleurs rencontrées. Nous reviendrons ensuite sur l'aspect technique et notamment la mise en œuvre de l'objet en croisant les données d'identification matérielle avec celle de l'élaboration.

1) Le jaune

Le jaune est la couleur principale de ces cercueils, il est omniprésent. Il s'agit en effet de la couleur du fond, que ce soit des couvercles, des couvertures de momie, des décors extérieurs et même de certains intérieurs de cuves. Au niveau de ces derniers il est également retrouvé dans le remplissage de certains motifs. Il est donc important de différencier l'application du fond sur lequel des motifs sont tracés et laissés jaune, des décors intérieurs volontairement remplis.

a) Identification matérielle

i. Les fonds

Pour la réalisation des fonds deux types de matériaux sont disponibles :

- les matériaux dits ferreux (ocres, sulfates de fer …),
- l'orpiment (As_2S_3).

Quatre combinaisons possibles à partir de ces deux matériaux ont été observées. Tout d'abord, il peut y avoir un fond jaune obtenu à partir d'une seule et unique couche qui peut alors être soit à base de pigments ferreux (fig.21.a et fig.22.a), soit d'orpiment pur (fig.21.b et fig.22.b). La troisième combinaison correspond toujours à une couche unique, qui ici est un mélange de nos deux matériaux (pigment ferreux + orpiment) (fig.21.c et fig.22.c). La dernière possibilité est une application du fond en deux temps où la première couche est à base de matériaux ferreux et la seconde, d'orpiment (fig.21.d et fig.22.d).

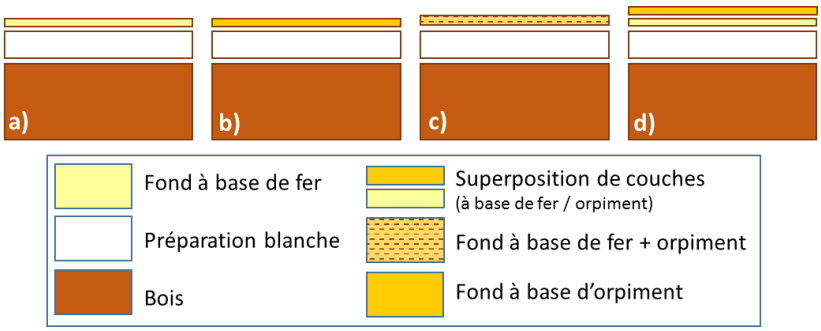


Figure 21 : schéma des différentes stratigraphies de fonds jaunes rencontrées ; (a) monocouche de pigment à base de fer ; (b) monocouche de pigment à base d'orpiment ; (c) monocouche d'un mélange de pigments : à base de fer + orpiment ; (d) bicouche: (1) pigment à base de fer ; (2) orpiment. ©L. Brunel-Duverger.

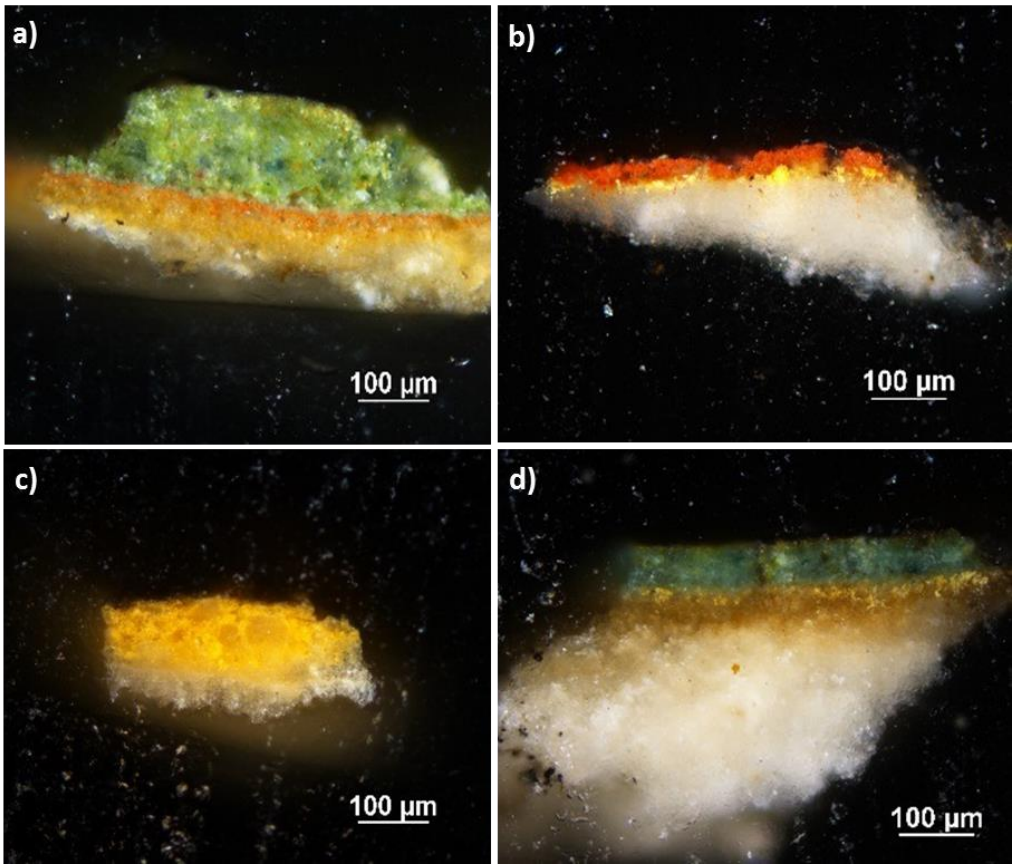


Figure 22 : imagerie au MO des coupes stratigraphiques de 4 échantillons : (a) AF 9590 Cu6 – fond jaune à base de fer ; (b) AF 9592 Cu5 – fond jaune à base d'orpiment pur ; (c) AF 9593 Co1 – fond à base d'un mélange de jaune ferreux et d'orpiment ; (d) AF 9592 Co1 – fond jaune bicouche, pigment ferreux puis orpiment.©C2RMF/L. Brunel-Duverger.

Dans le but de répondre à la problématique de distinction des ateliers de fabrication, il est intéressant de se demander si ces variations de choix matériel peuvent être considérées comme des signatures d'atelier. L'étude plus poussée des pigments à base de fer et leur identification précise pourrait s'avérer être une information précieuse. Cependant, du fait de leur fort pouvoir colorant, ces matériaux sont généralement utilisés en couches relativement fines, rendant parfois leur identification par des méthodes d'analyse structurale difficile.

ii. Les couches picturales

Les analyses par FORS ont permis d'identifier l'emploi de jarosite (fig.23) ($(K,Na)Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$), un sulfate de fer souvent confondu avec les oxy-hydroxydes de fer lorsque la seule analyse entreprise est de la XRF *in-situ*. Le spectre de réflectance de la jarosite présente deux maximums, un autour de 420 nm associé à celui à 470 nm (fig.23). Celui des ocres ou oxy-hydroxydes de fer se situe quant à lui autour de 580 nm (fig.23).

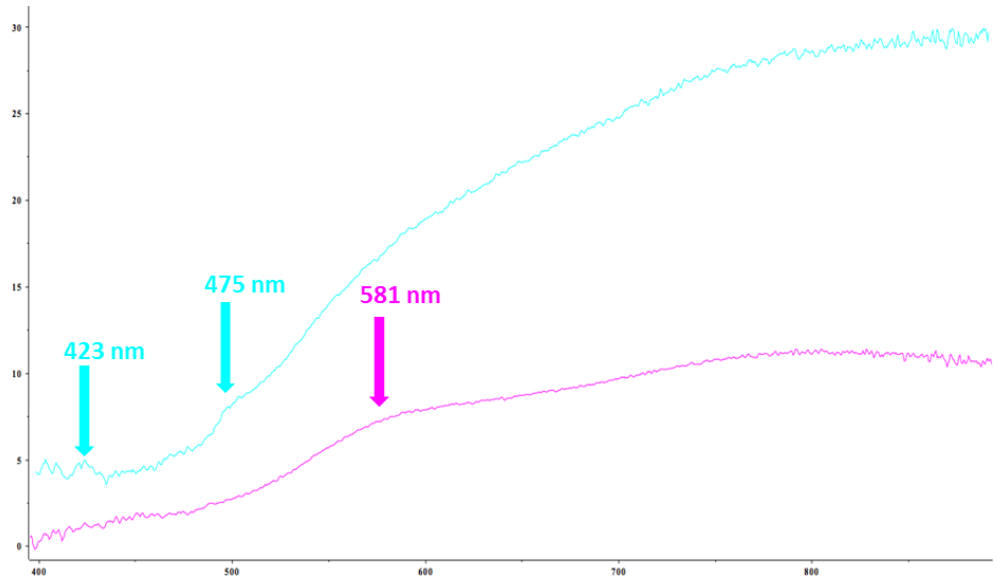


Figure 23 : spectres de réflectance optique de deux zones jaunes du décor intérieur de la cuve du cercueil intérieur n° inv. AF 95 : jarosite (turquoise) et pigment à base de fer – ocres ou oxy-hydroxydes de fer (rose).©C2RMF/S. Pagès-Camagana.

La jarosite n'a pour le moment été identifiée que sur deux des cercueils étudiés (n^{os} inv. AF 95 et E 13037), dans les deux cas, l'emploi de ce minéral a été retrouvé en intérieur de cuve de cercueil intérieur, au niveau de décors correspondant à des carnations de personnages.

Dans le cas du couvercle du cercueil intérieur n° inv. AF 9590, il a été constaté l'emploi de matériaux jaunes différents en fonction des zones d'application : le visage sculpté du défunt et les bretelles de momie. L'étude des morphologies au MEB montre deux types totalement différents (fig.24.a et fig.24.b) alors que les compositions élémentaires étaient sensiblement similaires (fig.24.c et fig.24.d). Dans le premier cas (fig.24.a), celui du visage, les grains sont de forme allongée présentant des feuillets ; dans le second (fig.24.b), celui de la bretelle, les grains sont plutôt arrondis, massifs et compacts. L'analyse structurale par spectroscopie Raman (fig.24.e) a permis l'identification précise de la nature des deux types de grains de pigment : orpiment pour la carnation et pararéalgar pour la bretelle de momie.

Ce choix ne semble pas être le fruit du hasard et résulterait d'une volonté de l'artisan. Comme déjà évoqué dans la présentation des pigments utilisés en Égypte Antique, le pararéalgar est le produit de dégradation du réalgar sous l'action de la lumière. Il parait donc légitime de s'interroger sur la couleur initiale que pouvait avoir la zone de prélèvement ; rouge ou jaune ? Or, les bretelles de momies sont iconographiquement toujours représentées en jaune. Il paraît donc certain que le pararéalgar a ici été sciemment employé en tant que pigment jaune et ne résulte pas de la dégradation du réalgar, qui aurait été initialement employé sur l'objet.

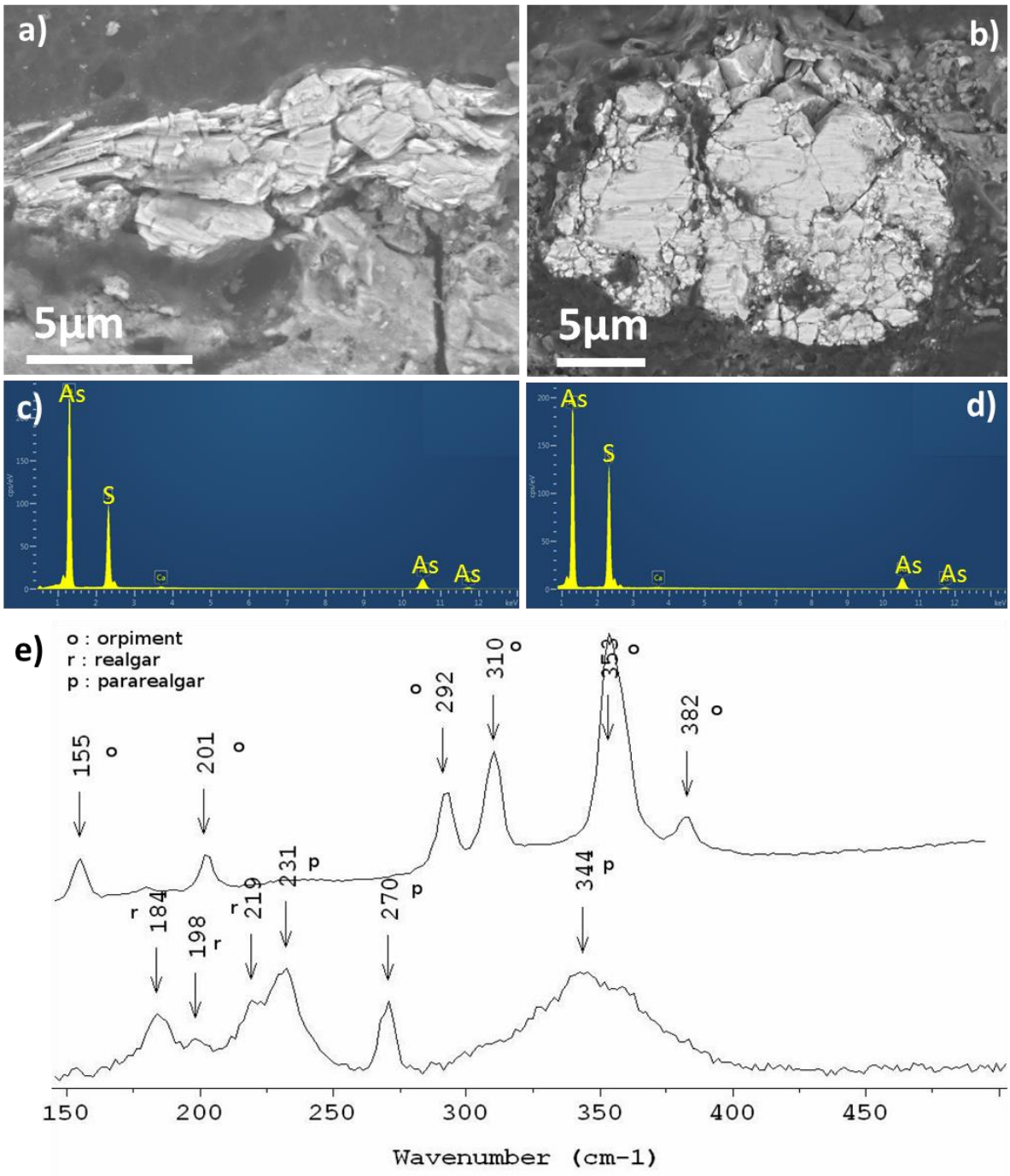


Figure 24: grains (a) et (b) observés par imagerie au MEB-FEG mode BSE présents respectivement sur les échantillons AF 9590 Co3 et AF 9590 Co2 ; (c) et (d) spectres EDS obtenus au MEB-EDS, correspondant respectivement aux analyses de (a) et (b); (e) spectres de spectroscopie Raman obtenu sur les deux échantillons.©C2RMF/S. Pagès-Camagna et L. Brunel-Duverger.

Ce résultat a été retrouvé sur le décor intérieur de la cuve du cercueil n° inv. E 13037. Un prélèvement effectué au niveau de la carnation de la divinité de l'Occident représentée dans le fond de la cuve montre précisément le même type de morphologies de grains (fig.25.b) que dans le cas de l'échantillon de la bretelle de momie du couvercle n° inv. AF 9590.

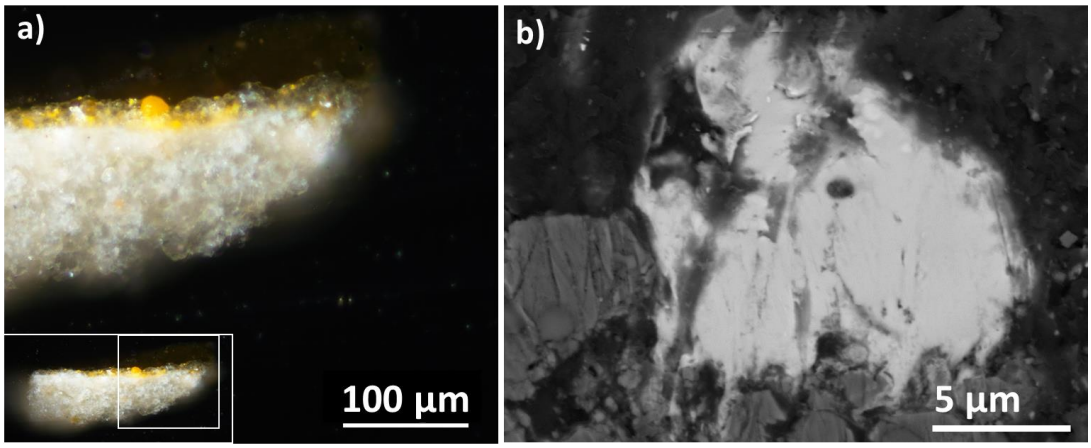


Figure 25 : (a) agrandissement de l'image obtenue au MO de la coupe stratigraphique de l'échantillon E 13037 Cu8 présentant des grains de couleur jaune orangée ; (b) imagerie au MEB-EDS mode BSE du gros grain jaune observable en (a). ©C2RMF/L. Brunel-Duverger et É. Trémoureux.

La palette des matériaux jaunes employés sur les cercueils est relativement riche. Elle propose un large choix de teintes allant d'un jaune aux nuances orangées (fig.25.a) à un autre ayant une teinte plus acide (fig.22.b). Ces choix ne semblent pas être le fruit du hasard et témoignent de la maîtrise des teintes ainsi que de la connaissance des matières premières. Au-delà de la volonté de faire varier les nuances jaunes, les matériaux semblent être rattachés à des valeurs symboliques. L'orpiment va être retrouvé pour la réalisation des carnations des défunts sur les masques des couvercles et des couvertures de momies, ou bien pour celle des divinités en fond de cuves. La jarosite a quant à elle été retrouvée pour les carnations de divinités des décors des parois intérieures des cuves. L'emploi du pararéalgar en tant que pigment jaune à part entière ne semble pas être récurrent.

Sur un même objet plusieurs matériaux jaunes peuvent être utilisés dépendant du motif concerné. Les éventuelles localisations pouvant présenter des variations dans le choix des matériaux devront à l'avenir faire l'objet d'un intérêt tout particulier afin d'obtenir des informations comparables entre les différents cercueils de notre corpus.

b) Les modes d'application

Il ne sera ici question que des modes d'application du fond. En effet, il s'est avéré que l'application du fond, plus que les autres étapes de la polychromie, montre de véritables variations en fonction de l'élément, ou parfois même de la partie étudiée au sein d'un ensemble funéraire. Les campagnes d'observation des objets, couplées aux stratigraphies obtenues grâce aux prélèvements ont mis en évidence un point intéressant.

Au-delà du choix des matériaux et de la possible application mono ou bicouche, le paramètre « partie de l'élément étudiée » dans le cas des fonds est un facteur principal à prendre en compte. En effet, l'application du fond change radicalement selon qu'il s'agit d'un couvercle, de l'extérieur ou de l'intérieur d'une cuve.

i. Les couvercles et couvertures de momie

Pour les couvercles et couvertures de momie le fond n'est pas appliqué sur l'ensemble de la surface, mais uniquement sur la partie inférieure, qui se trouve en dessous du collier. Au niveau de ce dernier, la mise en couleur est réalisée directement sur la préparation blanche, très certainement pour un meilleur rendu des couleurs. Quand la polychromie est endommagée, la simple observation des objets permet de faire rapidement ce constat (fig.26).



Figure 26 : imagerie VIS de la couverture de momie (a) et du couvercle (b) du cercueil intérieur n° inv. E 18840. ©C2RMF/A. Maigret.

ii. Les cuves – parois extérieures

Qu'il s'agisse des cuves de cercueils intérieurs ou extérieurs, les parois extérieures représentent le cas le plus simple rencontré. Comme pour la préparation, le fond est appliqué sur l'ensemble de la surface et directement sur la préparation blanche. On peut en effet observer sur la figure 27, qu'au niveau des zones de lacune de polychromie, le fond jaune est visible tout comme les vestiges du tracé du dessin préparatoire rouge. Ce schéma de mise en œuvre a été retrouvé pour tous les décors extérieurs de tous les cercueils du corpus.



Figure 27 : imagerie VIS de la scène d'adoration à Anubis du décor extérieur de la paroi dextre de la cuve du cercueil intérieur n° inv. E 18840.©C2RMF/A. Maigret.

iii. Les cuves - parois intérieures

Le traitement des parois intérieures est, quant à lui un peu différent. Il existe dans un premier temps variation de couleur (fond jaune ou rouge) et donc par conséquent de matériaux employés. Il a aussi été constaté une variation du mode d'application par rapport aux autres composantes de l'ensemble funéraire. En effet, dans le cas des décors internes le dessin préparatoire est réalisé directement sur la préparation blanche. Le fond est ensuite appliqué autour de ce tracé préalable des motifs laissant par endroit la préparation blanche en réserve. L'étape de la mise en couleur (fig.29.a et b) vient donc dans un troisième temps, après le tracé du dessin préparatoire et l'application du fond.

Il existe donc plusieurs choix d'application en fonction de l'élément étudié. Ces choix sont récapitulés dans le tableau 7.

Élément étudié	Application du fond	
Couvercle et couverture de momie	Sur l'ensemble de la surface	Après préparation blanche ; avant dessin préparatoire
	Partie basse en dessous du collier	Après préparation blanche ; après 1er dessin préparatoire
Extérieurs de cuve	Sur l'ensemble de la surface	Après la préparation blanche ; avant dessin préparatoire
Intérieurs de cuve	Autour des motifs	Après la préparation blanche ; après dessin préparatoire

Tableau 7 : récapitulatif des modes d'application du fond en fonction de l'élément de l'ensemble funéraire étudié.

2) Le rouge

Le rouge, se trouve majoritairement utilisé pour le tracé du dessin préparatoire et pour certaines zones de remplissage bien particulières, principalement de motifs de frises ou de hiéroglyphes, ainsi que les carnations des personnages masculins. Cette couleur se trouve aussi employée, dans certains cas, comme couleur de fond au niveau des décors intérieurs de cuve. Nous différencierons ici les rouges utilisés pour les motifs de ceux utilisés pour l'obtention du fond.

a) Les fonds

Les fonds rouges des intérieurs de cuve présentent une teinte bien différente que Niwinski (1988) décrit comme étant cerise ou bordeaux. D'un point de vue matériel elle résulte du mélange de pigment rouge ferreux avec des grains de noir de carbone de quelques microns (fig.28).

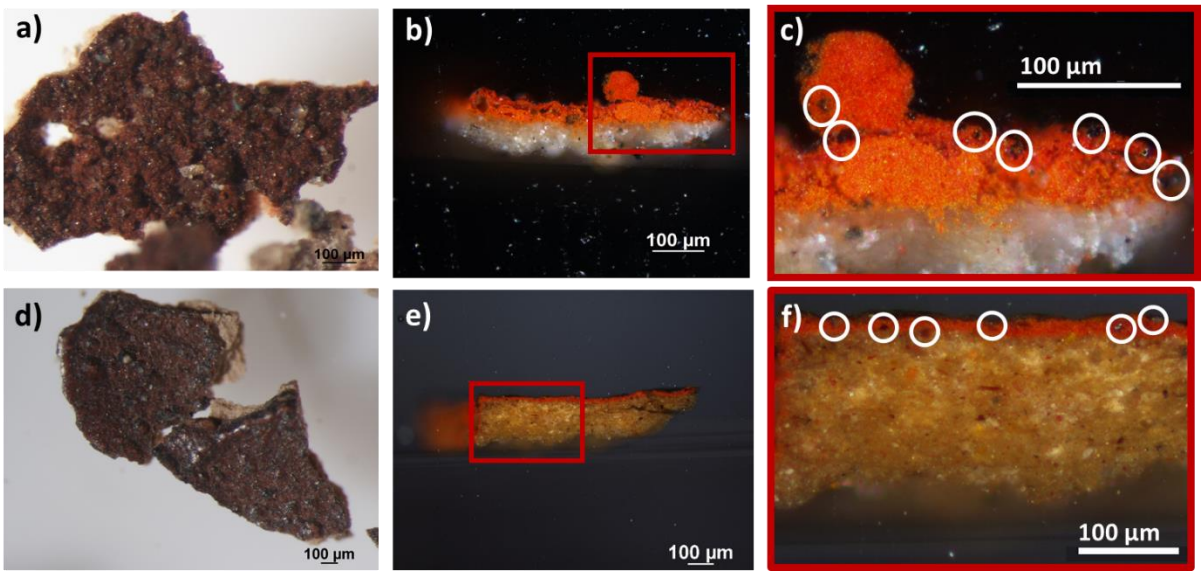


Figure 28 : échantillons rouges : (a) et (d) imageries de la surface des prélèvements sous loupe binoculaire ; (b) et (e) observations de la coupe stratigraphique au MO ; (c) et (f) zoom de la couche picturale ; (a), (b) et (c) échantillon Cu3 correspondant au fond rouge de l'intérieur du cercueil intérieur n° inv. AF 9590 ; (d), (e), (f) échantillon Cu9 correspondant au fond rouge de l'intérieur du cercueil intérieur n° inv. AF 95. ©C2RMF/L. Brunel-Duverger.

Ils sont retrouvés au niveau de décors intérieurs de cuves (n^{os} inv. AF 95 et AF 9590), leur mode d'application est donc similaire aux fonds jaunes dans cette même zone (tableau 7) : après la préparation blanche et le tracé préparatoire mais avant la polychromie. Cette affirmation se trouve illustrée par les coupes stratigraphiques (a) et (b) présentées en figure 29 correspondant à des prélèvements du décor interne du cercueil intérieur n° inv. AF 95. Pour rappel ce cercueil ne présente pas de couche de préparation blanche (tableau 6). Sur la partie gauche de chacun des prélèvements, un liseré rouge est distinguable en-dessous des couches de polychromie. Ce liseré rouge qui n'est pas présent sous toute la surface des couches picturales, correspond au fond rouge appliqué autour des motifs délimités par le tracé du dessin préparatoire et avant les couches picturales.

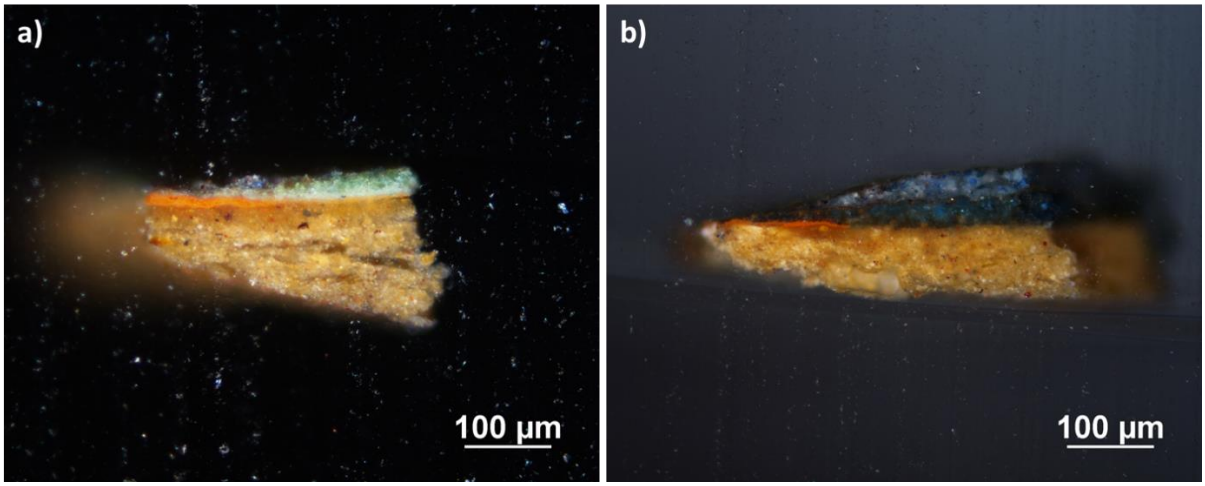


Figure 29 : imagerie au MO de 2 coupes stratigraphiques : (a) AF 95 Cu5 et (b) AF 95 Cu6 ; mettant en évidence l'application du fond rouge autour des motifs avant l'étape de mise en couleur respectivement bleue et verte. ©C2RMF/L. Brunel-Duverger.

b) Les motifs

Lors des observations générales il est apparu que le dessin préparatoire possède une teinte plus claire que celle des grands aplats de rouge, tel qu'il est observable en figure 30 en comparant le tracé préparatoire au niveau de la main la plus basse ou du ruban dans les cheveux du personnage masculin et le remplissage des bras ou le contour du dos du personnage.



Figure 30 : imagerie VIS d'une scène d'offrande du décor extérieur de la paroi senestre du cercueil intérieur n° inv. AF 9591. ©C2RMF/A. Maigret

Les campagnes d'imagerie ont permis d'identifier la nature de certains matériaux rouges utilisés. En IRFC, les zones rouges apparaissent en jaune (fig.31) ayant une teinte légèrement orangée. Cette réponse est caractéristique des matériaux à base de fer.

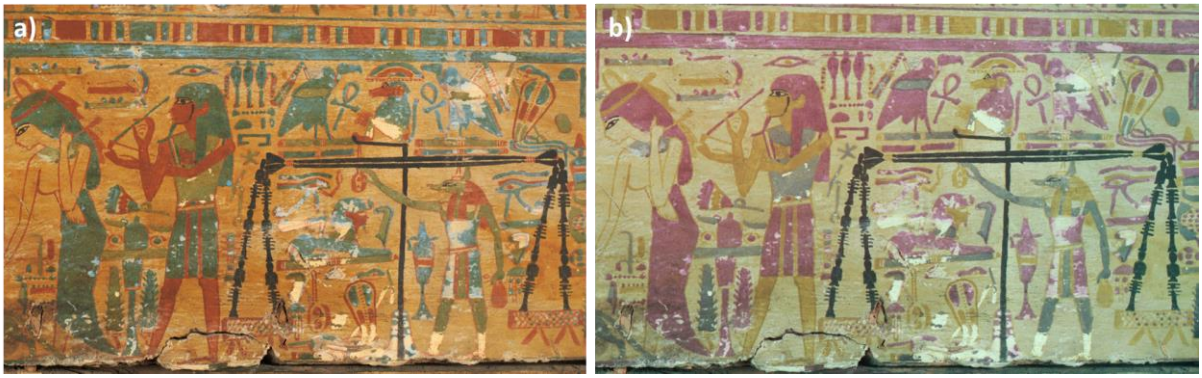


Figure 31: imageries (a) VIS et (b) IRFC de la scène de la pesée de l'âme du décor extérieur de la paroi senestre du cercueil n° inv. E 13037.©C2RMF/G. de Puniet de Parry.

L'étude au MEB des tracés du dessin préparatoire a montré des couches généralement peu épaisses constituées de grains très fins, de taille inférieure au micron (fig.32.b). Ces matériaux ont un fort pouvoir colorant et une couche fine suffit pour obtenir l'effet visuel voulu. L'observation au MEB montre que dans la majorité des cas cette couche est inférieure à 2µm (fig.32.b).

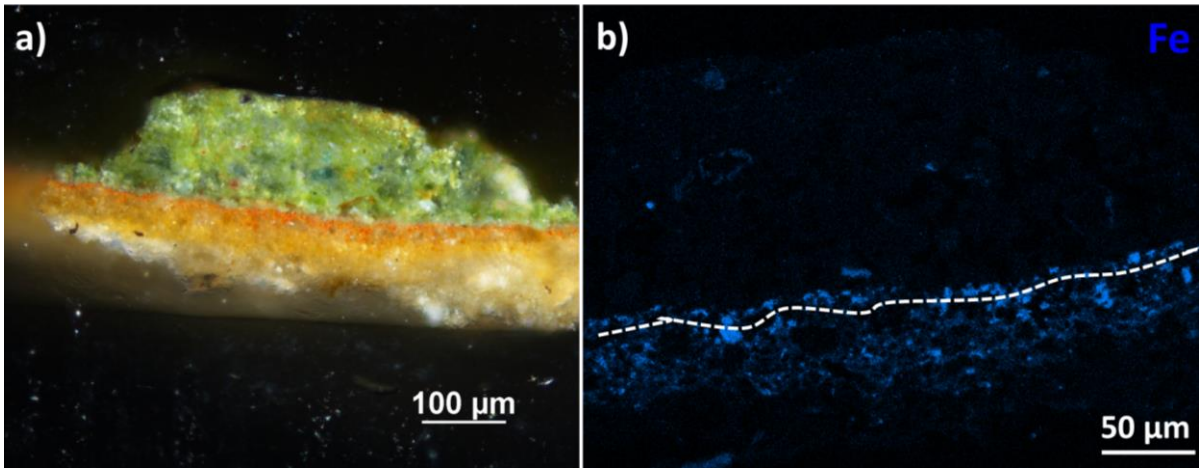


Figure 32 : (a) imagerie au MO et (b) cartographie MEB-EDS de l'élément Fer de la coupe stratigraphique de l'échantillon AF9590 Cu6. ©C2RMF/L. Brunel-Duverger.

L'ensemble des analyses réalisées sur la polychromie rouge des différents cercueils a confirmé l'emploi d'un pigment à base de fer souvent associé à des aluminosilicates et parfois à des traces de titane. La présence d'aluminosilicates laisse à penser qu'il pourrait s'agir d'ocres rouge, quand celle de titane peut être rapproché de l'ilménite ($FeTiO_3$), matériau caractéristique de l'Égypte (Said, 1990). Un mélange d'hématite et d'ilménite a été mis en évidence sur les cercueils nos inv. AF 95, AF 9590, AF 9591 et AF 9592 par spectroscopie Raman, pour les autres cercueils ces analyses complémentaires n'ont pas encore été mises en place.

3) Le bleu

Les analyses l'ont identifié comme étant systématiquement du bleu égyptien. La présence de cuprorivaïte ($CaCuSi_4O_{10}$), élément colorant de ce matériau (Chap. III, I.2.1), est mise en évidence (en blanc) par l'imagerie LIR (fig.33), révélant un emploi relativement abondant, selon les objets.

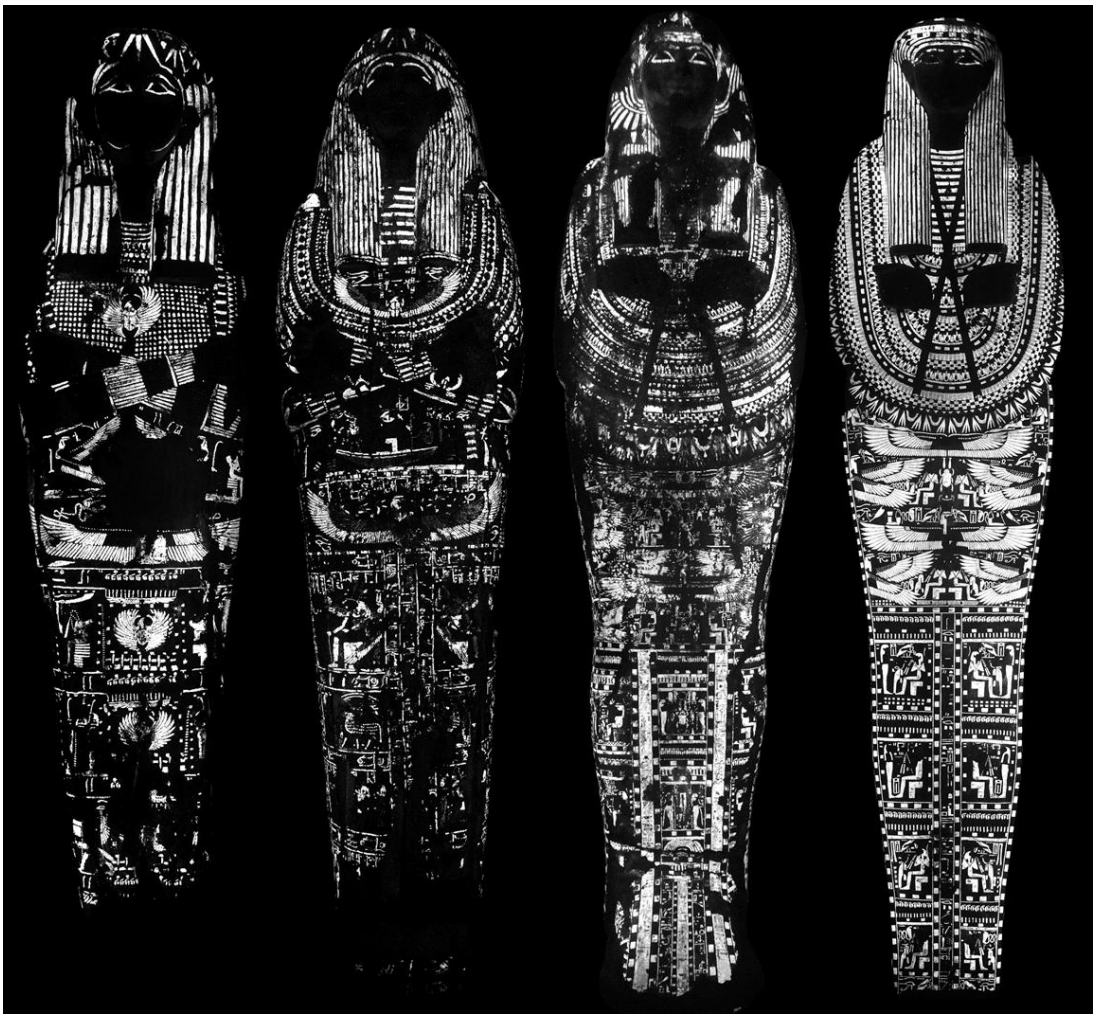


Figure 33 : imagerie LIR (de gauche à droite) des couvercles des cercueils intérieurs n^{os} inv. AF 9592 ; E 18843 ; E 18840 et de la couverture de momie associée à l'ensemble funéraire n° inv. E 18840.©C2RMF/A. Maigret.

Comparé aux autres pigments, il est appliqué en couches épaisses. Pour cette raison il semble souvent être la dernière étape de la mise en couleur des objets. Le bleu égyptien ne peut être broyé trop finement aux risques de perdre la profondeur de sa teinte, voire son pouvoir colorant. Des études ont montré que le peintre pouvait jouer sur la granulométrie pour obtenir une teinte plus ou moins claire (Pagès-Camagna, 2003). Sa granulométrie (10 à 80 µm) étant supérieure à celle des autres matières colorantes (quelques microns) impose une application en couches épaisses, qui permet également à la matière de garder toute son intensité. Les échantillons sont constitués de grains ayant des tailles plus ou moins importantes (fig.34), et parfois même plusieurs granulométries au sein d'une même couche picturale (fig.34.d). Ceci explique également l'emploi de gomme arabique (TMC et CPG-SM) comme liant afin d'apporter plus de cohésion aux grains.

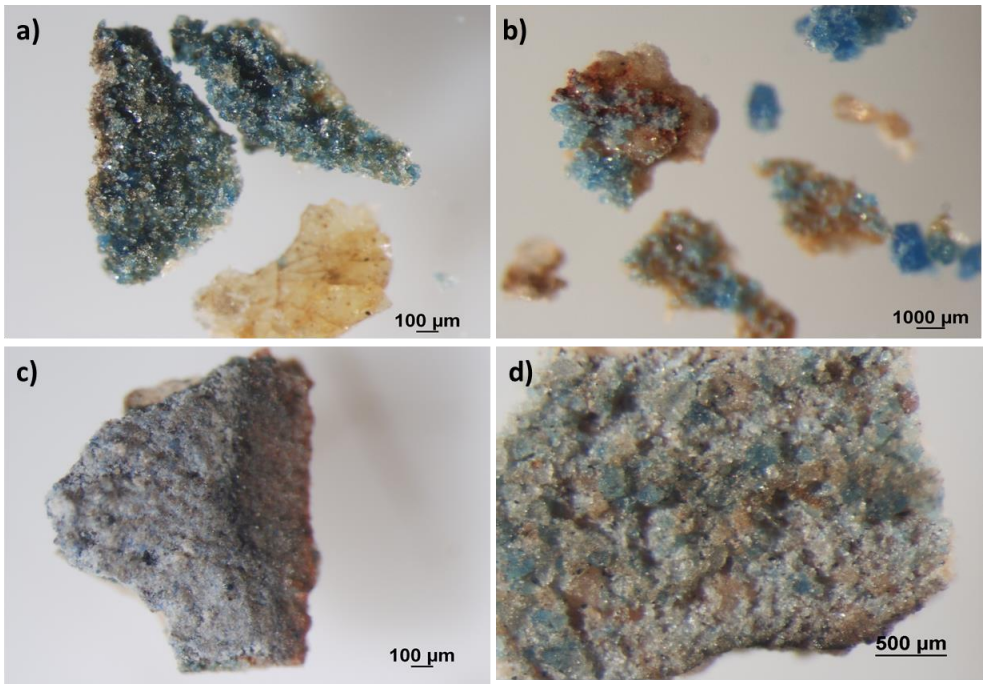


Figure 34 : imageries sous loupe binoculaire des échantillons (a) AF9593 Co2 ; (b) AF9590 Co4 ; (c) AF95 Cu6 ; (d) AF9591 Cu8. ©C2RMF/L. Brunel-Duverger.

L'observation MEB a mis en évidence la présence de structures en feuillets caractéristiques de la cuprorivaïte (fig.35.a), associées à des restes de phases amorphes avec parfois des bulles de dégazage (fig.35b), des formations dendritiques d'étain dans des grains de quartz (fig.35.c) et des résidus de métal piégés dans des grains de bleu, n'ayant pas été consommés au cours de la réaction (fig.35.d). Ces marqueurs de la synthèse du pigment renseignent sur la technologie mise en œuvre.

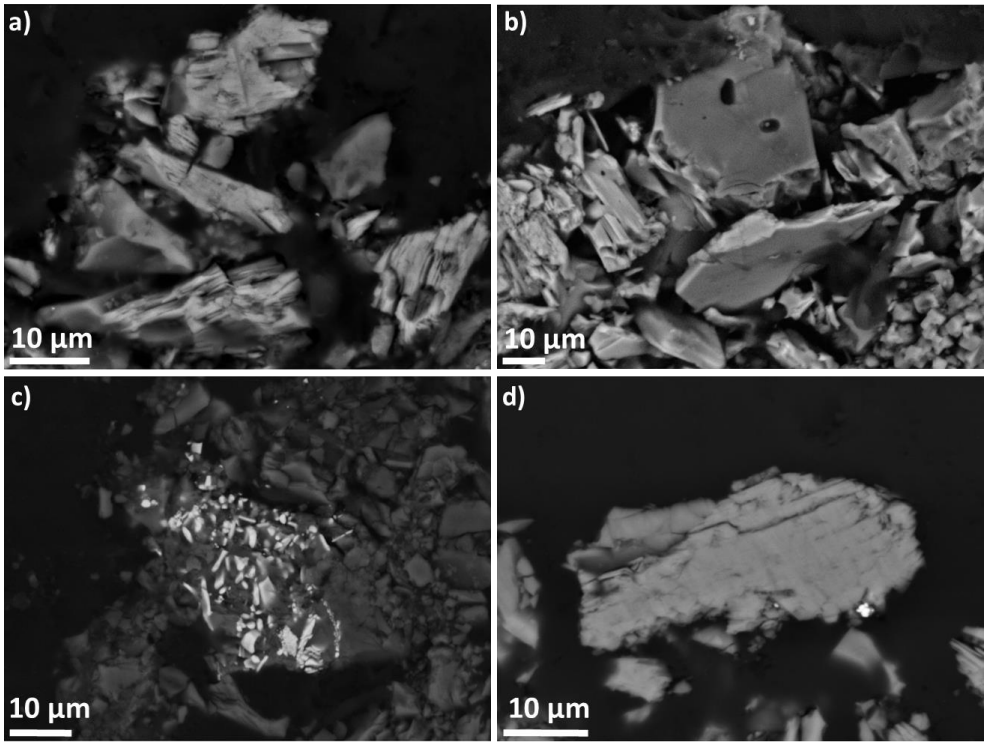


Figure 35 : imageries MEB-EDS mode BSE de zones d'intérêt au sein des échantillons bleus (a) AF95 Cu2 ; (b) AF 9593 Cu7 ; (c) AF 9592 Co2 ; (d) AF 9590 Co4 (4). ©C2RMF/L. Brunel-Duverger.

Des traces d'étain ont été retrouvées dans tous les échantillons bleus étudiés (hormis pour AF 9593 Cu6 et Cu7), identifiant le bronze (alliage métallique cuivre, étain, plomb) comme source principale du cuivre pour la synthèse du pigment. Les différents éléments traces détectés sont présentés dans le tableau 8. Les cercueils non-mentionnés dans le tableau 8 n'ont pas encore fait l'objet d'une étude approfondie des pigments bleus.

Cercueil (n° inv.)	Datation	Éléments traces
AF 9592	Milieu XXI^{e} dy.	Sn, Pb, Ga, Ce, Te
AF 95	XXI^{e} dy. tardive	Sn, Pb, As, Cd
AF 9590	XXI^{e} dy. tardive	Sn, Ag
AF 9593	XXI^{e} dy. tardive	Sn, Sr, Zr
AF 9591	Début XXII^{e} dy.	Sn, Pb, As
E 13037-45	Début XXII^{e} dy.	Sn, Pb

Tableau 8: récapitulatif par cercueil des éléments traces détectés dans les couches de bleu égyptien analysées au MEB-EDS.

Les variations des éléments métalliques retrouvés permettent de remonter aux recettes de fabrication du bronze utilisé. Ces dernières ayant évolué au cours des siècles (Garenne-Marot, 1984 ; Aucouturier *et al*., 2004 ; Mathis *et al*., 2009 ; Mohamed et Darweesh, 2012), il pourrait être ainsi envisageable de dater les bronzes alors employés comme source de cuivre.

4) Le vert

Les analyses préliminaires *in-situ* indiquent qu'il s'agit dans tous les cas d'un matériau à base de cuivre. Une variabilité de teintes (fig.33) est observée sur les prélèvements, elle peut être constatée au sein d'un même ensemble funéraire, voire d'un même élément étudié (fig.36.b et fig.39.b).

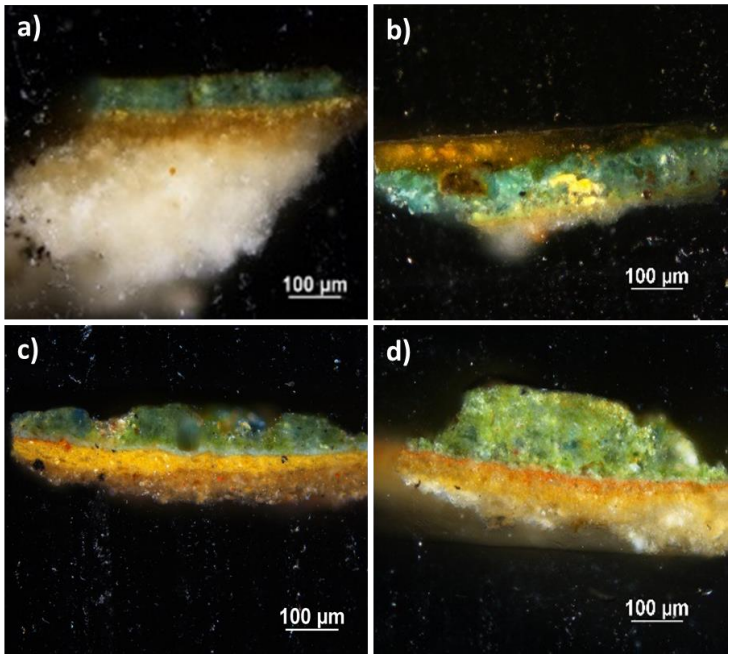


Figure 36 : imageries au MO de 4 coupes stratigraphiques d'échantillons verts : (a) AF 9592 Co2 ; (b) AF 9593 Co4 ; (c) AF 95 Cu1 ; (d) AF 9590 Cu6. ©C2RMF/L. Brunel-Duverger.

Néanmoins, malgré la variabilité de teintes, les résultats obtenus par les analyses au MEB-EDS montrent une composition élémentaire similaire, ainsi que la présence systématique de traces d'étain (Sn) et/ou de plomb (Pb) témoignant d'une extraction du cuivre de résidus de bronze rappelant ainsi les modes de production des pigments synthétiques, vert et bleu égyptiens. Des grains de phases amorphes ont également été identifiés dans certains échantillons suggérant que le pigment vert soit une forme de verre teinté. L'absence de wollastonite exclue la présence de vert égyptien.

Les analyses élémentaires (XRF *in-situ* et MEB-EDS) associent systématiquement le cuivre à du chlore et en quantité moins importante à du soufre, supposant la présence de chlorures et/ou de sulfates de cuivre, possiblement utilisés comme pigments. Mais leur présence conjointe avec des traces de synthèse exclue leur emploi sous forme naturelle. Leur présence pourrait cependant témoigner de la dégradation du pigment initial. Il est en effet connu que le bleu égyptien se décompose en chlorures de cuivre ou en carbonate de cuivre ($CuCO_3.Cu(OH)_2$) (Schiegl *et al*., 1989 ; Schiegl *et al*., 1992 ; Moussa et Ali, 2013 ; Gimenez, 2015). Il pourrait alors être envisagé, qu'un pigment vert sous forme vitreuse, se serait altéré en des phases de chlorures et sulfates de cuivre. Une seconde hypothèse propose la présence d'un matériau complexe du type protéinate de cuivre contenant des formes secondaires d'atacamites ($Cu_2Cl(OH)_3$) (Lepot *et al*., 2006 ; Castro *et al.,* 2008 ; Scott, 2016).

Les verts se trouvent être à base de cuivre et issus d'une synthèse. Ceux présentant des phases amorphes auraient été obtenus par un procédé thermique quand un procédé chimique expliquerait l'obtention des autres ; les différents matériaux se trouvent aujourd'hui très largement altérés.

5) Le noir

Étant tous identifiés comme des noirs de carbone par les imageries IRFC (fig.37.b), il n'a pas été jugé nécessaire de pousser plus loin la caractérisation de ces matériaux. Peu de techniques de caractérisation permettent d'aller plus loin dans l'identification de ce type de pigment et dans l'obtention d'informations plus précises.

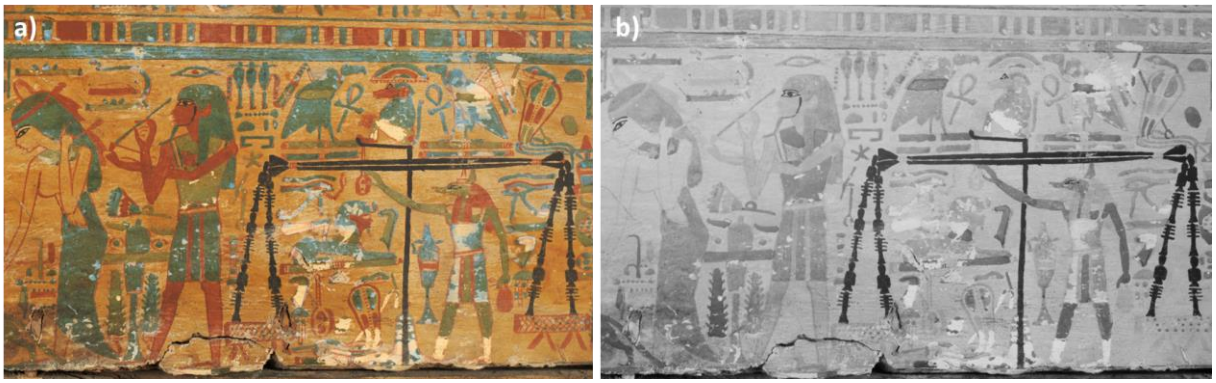


Figure 37 : imageries (a) VIS et (b) IR de la scène de la pesée de l'âme du décor extérieur de la paroi senestre du cercueil n° inv. E 13037. ©C2RMF/G. de Puniet de Parry.

Le noir n'est pas utilisé de façon importante sur les cercueils. Généralement il n'est employé que pour des zones de détails, plus particulièrement des visages comme on peut le voir sur la figure 38. Ponctuellement il peut être retrouvé pour le tracé de dessin préparatoire, mais cet emploi reste rare. Le cercueil n° inv. E 13037 est l'exemplaire qui en présente l'utilisation la plus importante (fig.37) comparé aux autres ensembles du corpus. L'étude d'un des prélèvements noirs au MEB (fig.38) a permis de mettre en évidence la présence d'une structure caractéristique du type fusain (branche carbonisée) présentant des marques de bulles de dégazage (flèches blanches fig.38.b).

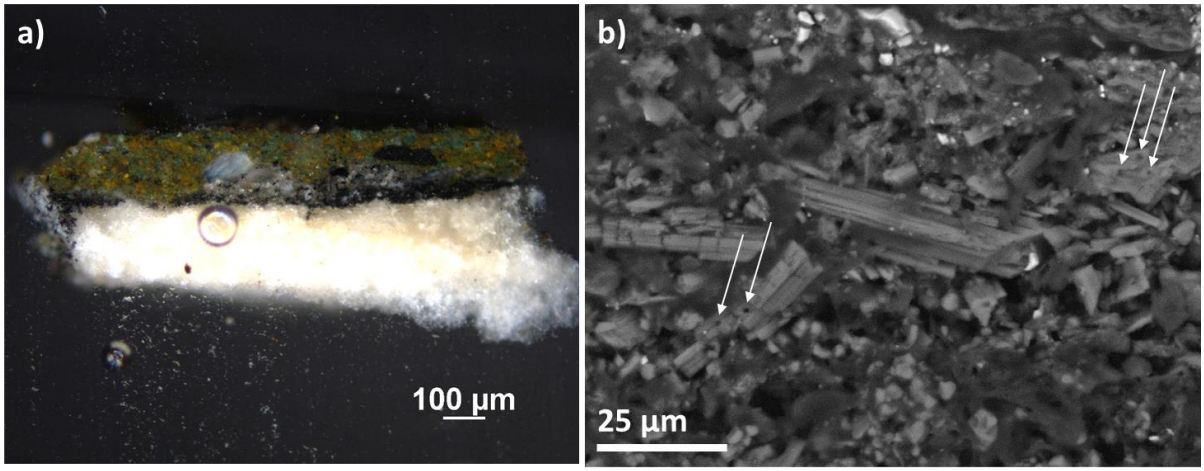


Figure 38 : imageries (a) au MO et (b) au MEB-EDS mode BSE de l'échantillon noir AF 9592 Cu6.©C2RMF/L. Brunel-Duverger.

6) La couche de vernis

a) Identification matérielle

i. Le vernis

Le vernis est un matériau de nature organique facilement mis en évidence par imagerie UVF (fig.39 et fig.40). Il a été identifié par CPG-SM, comme étant sur tous les cercueils de la résine mastic, un exsudat du pistachier *(Pistacia Lentiscus)*, matériau importé du Levant. Cette résine possède une tendance à jaunir lorsqu'elle s'oxyde avec l'action du temps.

ii. La charge minérale en suspension

L'étude des prélèvements a montré que dans certains cas, une charge minérale jaune pouvait être observée en suspension dans le vernis (fig.39). Cette charge minérale a été identifiée par MEB-EDS et spectrométrie Raman comme étant de l'orpiment (As_2S_3). Les grains sont de taille relativement variable, pouvant aller de quelques µm à plusieurs dizaines, voire dans certains cas être millimétriques et donc visibles à l'œil nu à même l'objet. Cette charge minérale n'est pas observée dans toutes les couches de vernis des cercueils étudiés. Il est difficile d'avancer si la présence de ces particules en suspension résulte d'un ajout ou si elles ont été arrachées du fond lors de l'application du vernis.

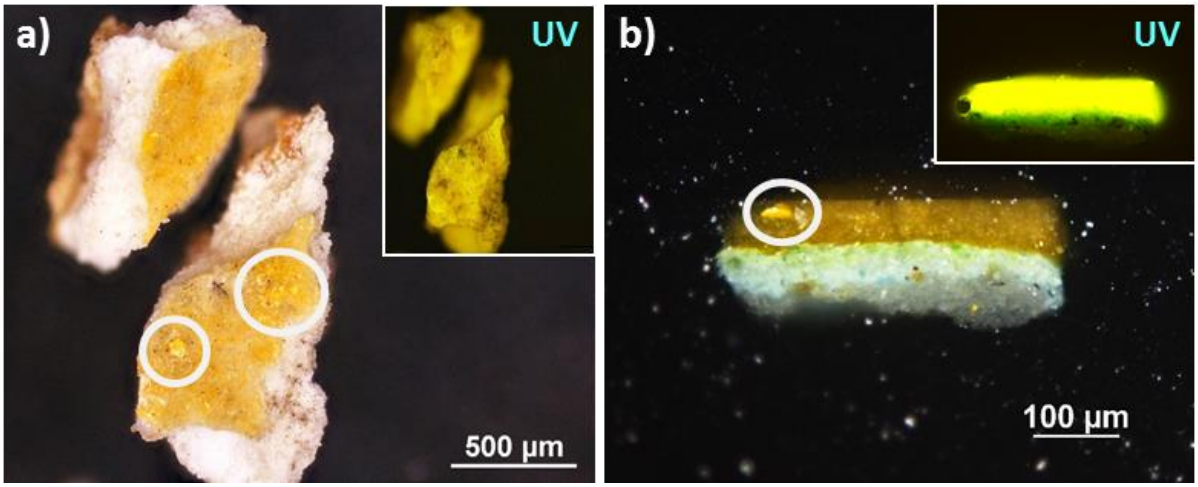


Figure 39 : (a) imagerie sous loupe binoculaire du prélèvement AF 9592 Cu9 (lumière directe et UV) ; (b) imagerie au MO de la coupe stratigraphique de l'échantillon AF 9593 Cu8 (lumière directe et UV).©C2RMF/L. Brunel-Duverger.

b) Les modes d'application

Tout comme pour les fonds, l'application du vernis dépend de la partie du cercueil étudiée. La propriété de fluorescence de la résine mastic en imagerie UVF permet de la mettre facilement en évidence, révélant sa présence à l'échelle de l'objet (fig.40).

Les couvercles, couvertures de momie et parois extérieures des cuves sont vernis en intégralité. Une variation d'application est encore une fois observée pour les parois intérieures des cuves. Dans la grande majorité des cas étudiés, le vernis est appliqué de façon ponctuelle sur des zones spécifiques : les visages et/ou les corps de divinités et personnages, des hiéroglyphes et généralement sur les zones vertes et bleues (fig.40.b et fig.40.c). Un seul cercueil du corpus présente un intérieur de cuve entièrement verni (n° inv. N 2562, fig.40.a).

L'application ponctuelle du vernis pose des questions sur son utilité ; à savoir si elle renvoie à une protection purement symbolique, matérielle ou les deux. L'application sur les carnations du défunt et des divinités semble correspondre à un caractère symbolique. Cependant en choisissant d'appliquer le vernis sur des zones vertes et bleues, il semble être employé pour protéger les matériaux les plus fragiles de la polychromie, c'est-à-dire ceux appliqués en couches épaisses et présentant des granulométries importantes. L'application du vernis à des zones jaunes tout en évitant au maximum les motifs blancs laissés en réserve (fig.40.c) laisse penser que les égyptiens avaient connaissance du jaunissement de la résine mastic avec le temps.

Au-delà de la question de fonction, il apparaît que cette application locale n'est pas effectuée avec minutie (fig.40.b et fig.40.c). Cette application grossière apparaît peu cohérente avec la mise en œuvre de l'objet et du travail soigné du peintre pour le rendu du décor, suggérant une application rituelle du vernis.



Figure 40 : imageries UVF des cuves des cercueils n^{os} inv. (a) N 2562 et (b) AF 9591 où (c) est un détail de la zone encadrée en (b). ©C2RMF/A. Maigret.

Cette couche supplémentaire en surface de la polychromie n'altère pas la lisibilité de l'œuvre, mais modifie la perception des couleurs sous-jacentes, qui, par transparence sont toujours visibles mais agrémentées d'une tonalité jaune. Sur certains cercueils, quand la couche de vernis s'avère très épaisse ou très oxydée, il est parfois devenu difficile de différencier les zones bleues des zones vertes.

Conclusion

Cette étude matérielle nous a permis de mettre en évidence un schéma général de mise en œuvre des objets. Les dix cercueils étudiés couvrent en effet l'ensemble de la période de production des cercueils à fond jaune, soit environ 150 ans et donne ainsi une première vision globale de la production. Les variations que nous avons pu observer au sein de ce schéma général sont à envisager comme des pistes potentielles pour répondre à la problématique d'identification des ateliers de fabrication. Comme nous avons pu le montrer précédemment ces variations peuvent être de deux types : matérielles ou de mise en œuvre.

Les changements dans la mise en œuvre concernent les fonds jaunes et le vernis. Ils renvoient au nombre de couches, au mode d'application, ainsi qu'à la présence ou non de particules en suspension dans le vernis. Ces variations apparaissent au niveau des décors intérieurs des cuves des cercueils et peuvent être mises en parallèle des variations matérielles.

Comme nous avons pu le voir, le choix des matériaux pour ces deux couches semble plus significatif que pour les autres phases de la mise en couleur. En effet, hormis ces deux étapes, la nature des matériaux employés reste très homogène sur l'ensemble du corpus. Les bois et les préparations du support sont majoritairement à base de matériaux indigènes. Les pigments rouges, bleus et noirs sont les mêmes quel que soit le cercueil étudié et quelle que soit la zone étudiée. Il en est de même pour la nature du vernis. Pour les verts, des questions restent en suspens. Les résultats des analyses laissent à penser qu'il pourrait y avoir deux types de pigment verts aujourd'hui altérés : un verre et un acétate de cuivre. Cependant, malgré la séparation des compositions en deux groupes, une variabilité des teintes et des textures est observée au sein même de ces dits groupes. De ce fait, il nous est difficile d'attester qu'il s'agit, au sein de ces groupes, d'un seul et même type de matériau. Ces variabilités pourraient être liées au caractère synthétique du pigment vert. Une modification de la recette de fabrication (matière première, proportions) entraînerait alors une modification de la nature ou de la composition du pigment obtenu.

Plusieurs pistes sont donc à envisager afin de répondre à la problématique d'identification de marqueurs d'ateliers de fabrication. Il semblerait en effet pertinent d'étudier plusieurs points :

- la nature des matériaux et le nombre de couches des préparations blanches
- la nature des matériaux pour l'élaboration du fond jaune
- la nature des matériaux verts et leurs recettes de fabrication
- la présence de particules dans le vernis et le caractère volontaire ou non de leur ajout

À mettre en regard avec :

- l'application du fond jaune
- l'application du vernis

Et de façon plus globale avec :

- la partie de l'objet étudiée (cercueil intérieur ou extérieur, décor intérieur ou extérieur de la cuve, couvercle, couverture de momie)
- la datation de l'objet
- la provenance de l'objet
- le titre du propriétaire (rang social)
- le type stylistique du cercueil
- les liens familiaux entre les propriétaires
- les groupes iconographiques
- les groupes paléographiques (mains d'artistes)

Tous ces différents paramètres sont indexés dans la base de données en cours de création avec les différents partenaires du projet VCP. Lorsque tous les champs de tous les objets de toutes les collections européennes seront complétés, nous serons alors peut-être en mesure d'identifier des groupes technologiques, c'est-à-dire des ensembles d'objets présentant les mêmes caractéristiques selon les différents points énoncés précédemment.

Dans le cadre de cette thèse en chimie nous nous proposons de développer certaines pistes de signatures matérielles qui permettront à l'avenir une meilleure compréhension des objets. Le travail que nous devons mener doit en effet se concentrer sur la caractérisation fine de leur nature chimique (élémentaire et structurale), tout en gardant à l'esprit la problématique globale du projet et les ateliers de fabrication. Pour cela trois pistes matérielles ont été développés parmi ceux énumérés dans la liste précédente définissant deux grands axes d'étude.

Nous nous focaliserons dans un premier temps sur la nature du fond jaune ainsi que sur la nature des particules en suspension dans le vernis. Ces deux axes vont être étudiés simultanément du fait de la nature similaire des matériaux. Dans les deux cas nous retrouvons effectivement des matériaux jaunes à base de soufre et d'arsenic, principalement l'orpiment. Il sera donc question dans un premier temps de mettre en place un protocole analytique non-invasif et non-destructif capable de déterminer, à l'échelle de l'objet, la nature du fond ainsi que la position de l'orpiment dans la stratigraphie. Ainsi, il sera possible de déterminer si l'orpiment se trouve au niveau du vernis ou au niveau du fond ; et dans ce dernier cas s'il est sous forme d'un mélange, d'une couche pure seule ou superposée à une couche jaune à base de fer. La méthodologie développée sera alors appliquée de façon systématique aux objets étudiés afin de renseigner ces différents paramètres sans avoir recours aux prélèvements, seule alternative actuelle pour y répondre.

Le second axe portera quant à lui sur la chimie des pigments verts au cuivre. Nous nous proposons d'étudier l'ensemble des prélèvements effectués sur le corpus dans l'objectif de comprendre les phénomènes d'altération en jeu. Nous espérons pouvoir ainsi retrouver la nature initiale du pigment et tenter de remonter aux éventuelles recettes de fabrication.

Ces deux grandes thématiques se trouvent développées dans deux parties distinctes. La méthodologie autour de l'orpiment sera traitée dans la partie 2 de ce manuscrit ; l'étude des matériaux verts en partie 3.

Annexes Partie 1

Annexe 1 : Fiche Vierge d'Observation des Objets

Numéro inventaire :

Nom :

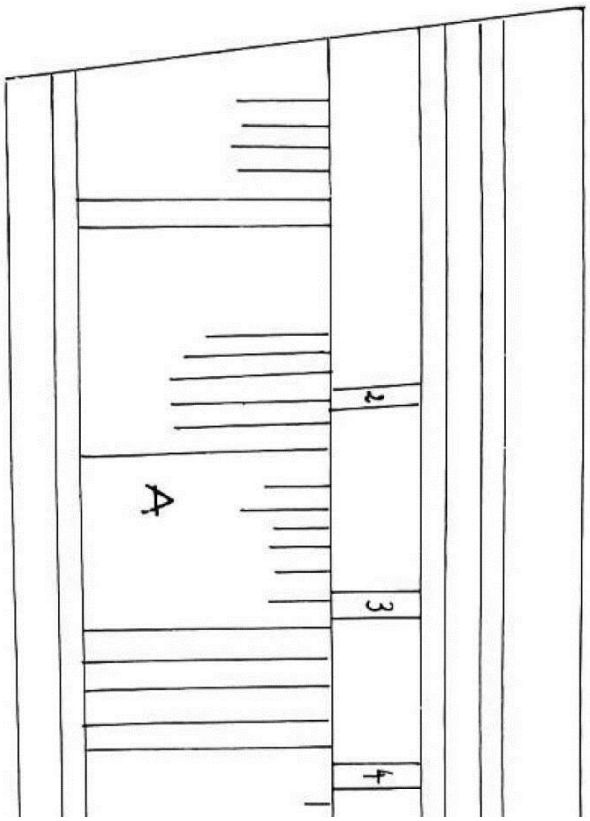
Cuve extérieure	☐	Couvercle cuve extérieure	☐
Cuve intérieure	☐	Couvercle cuve intérieure	☐
Couverture de momie	☐		

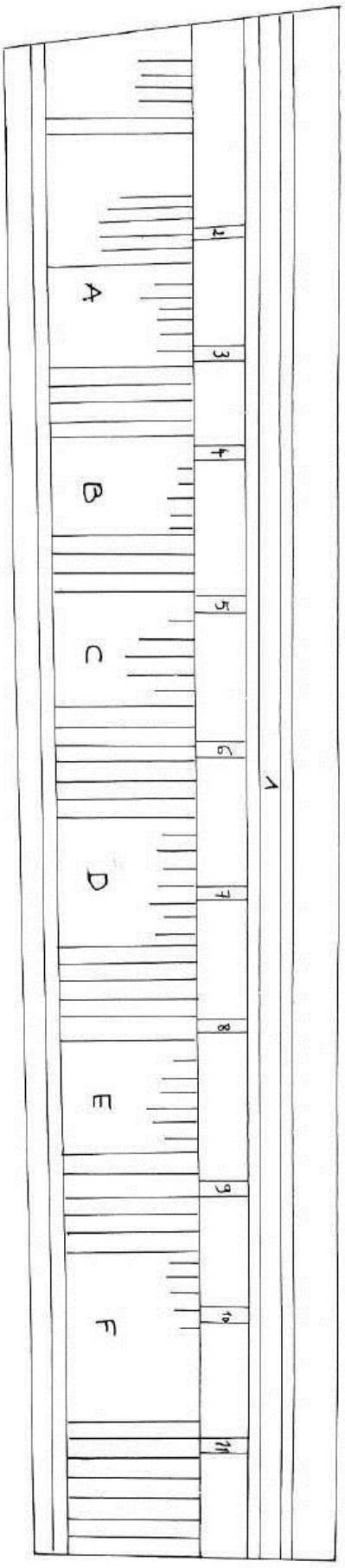
Cercueil Extérieur

Extérieur Cuve :

Mouna	☐	Enduits	☐
Préparation	☐	Toile	☐
Fond	☐	Chants bords plats	
Dessin préparatoire	☐	couleur ☐	vernis ☐
Vernis	☐		

Traitement :	Senestre	Dextre
Couleurs présentes : (ordres/notes)		
Rouge		
Vert		
Bleu		
Noir		
Détails :		
Carnations :		
Homme		
Femme		
Divinité		
Traitement des visages		
Traitement des mains		
Traitement des pieds		
Traitement des yeux		
Traitement de la vache		
Gaines de momies		
Hiéroglyphes	☐ bleu ☐ vert ☐ rouge	☐ bleu ☐ vert ☐ rouge
Frise supérieure		
Frise inférieure		





Annie Gasse©

Cercueil Extérieur

Intérieur Cuve :

Mouna ☐ Toile ☐

Préparation ☐

Dessin préparatoire ☐

Fond : jaune ☐ rouge ☐

Vernis ☐

Traitement : (ordres/notes)	Senestre	Dextre	Paroi de Fond
Couleurs présentes :			
Rouge			
Jaune			
Vert			
Bleu			
Noir			
Blanc			
Orange			
Rose			
Détails :			
Contours :			
Carnations			

Notes supplémentaires :

Cercueil Extérieur

Couvercle :

Mouna ☐ Perruque ☐

Préparation ☐ Bandeau frontal : ☐ Fleur de Lotus ☐

Autre :

Dessin préparatoire ☐ Oreilles ☐ G ☐ D

Reliefs ☐ Mains ☐ G ☐ D

Vernis ☐ Autres : ☐ Seins ☐ Boucles ☐

Barbe

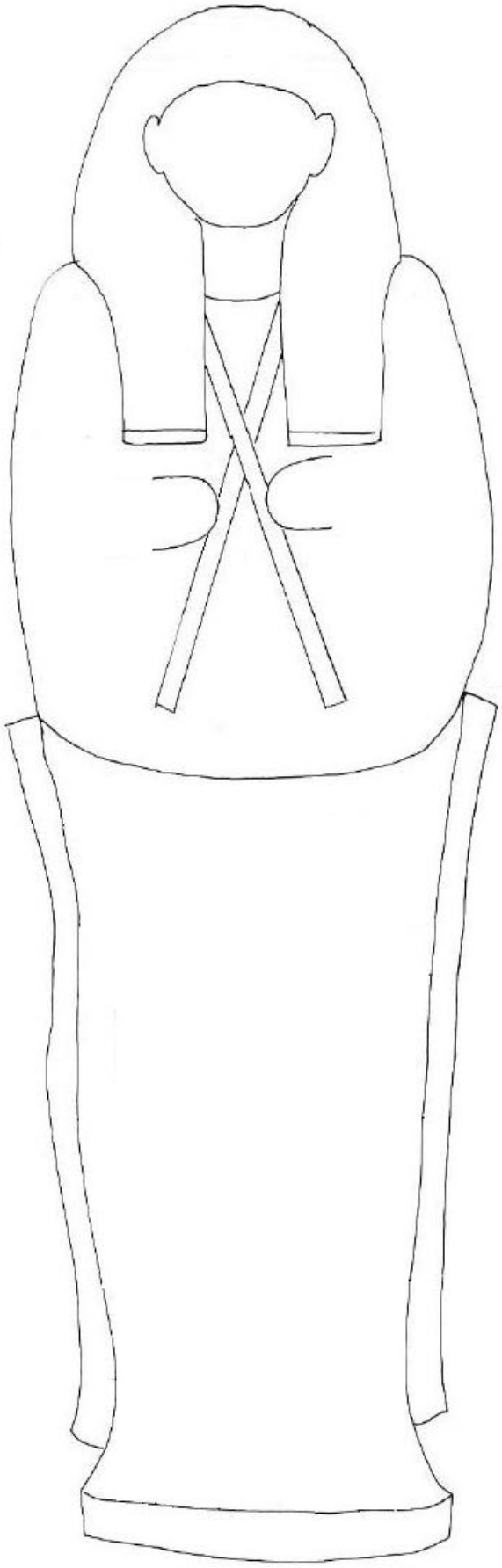
Traitement :

Carnations

Bretelles

Collier pectoral

	Partie Inférieure	Collier
Fond		
Couleurs présentes : (ordres/notes)		
Rouge		
Vert		
Bleu		
Noir		
Blanc		
Détails :		Détails :
Carnations :		
Homme		
Femme		
Divinité		
Traitement des visages		
Traitement des mains		
Traitement des yeux		
Hiéroglyphes	☐ bleu ☐ vert ☐ rouge	



Annie Gasse© – image modifiée

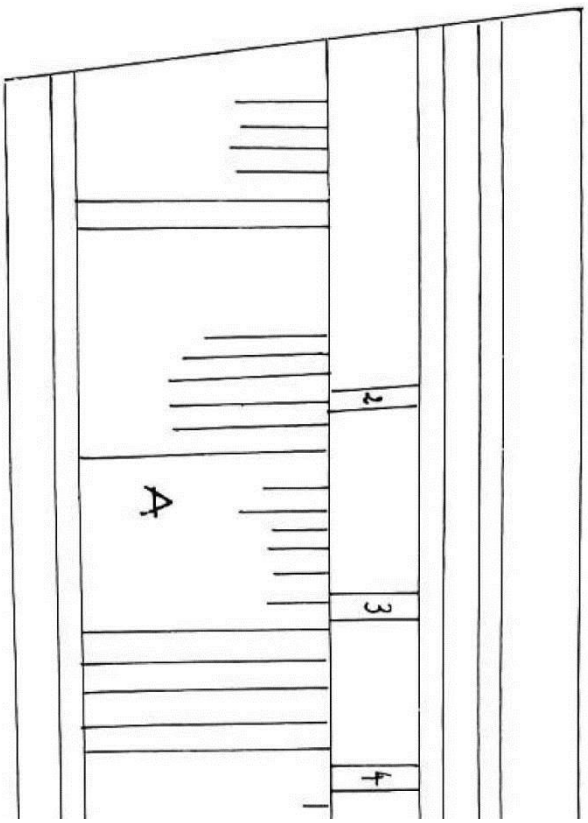
Cercueil intérieur

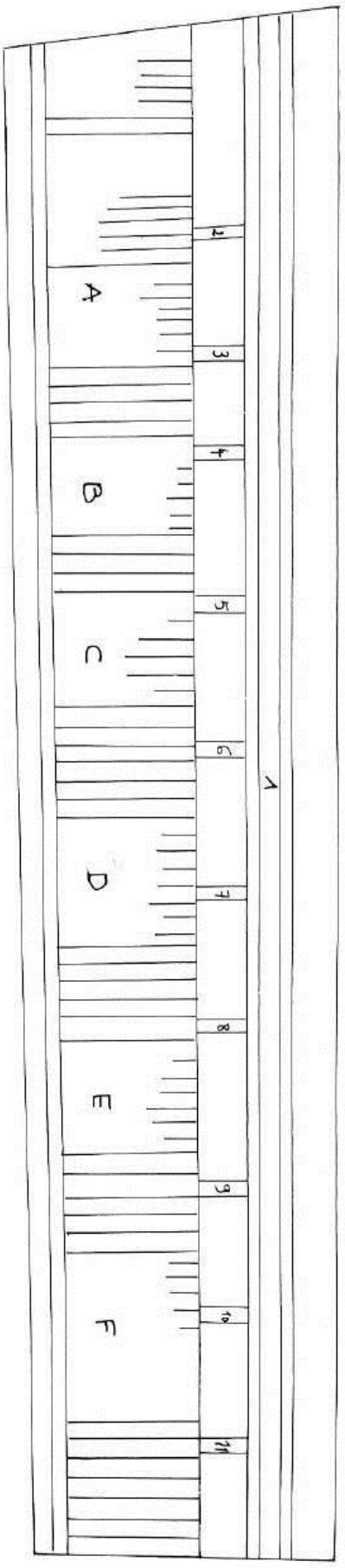
Extérieur Cuve :

Mouna	☐	Enduits	☐
Préparation	☐	Toile	☐
Fond	☐	Chants bords plats :	
Dessin préparatoire	☐	couleur ☐	vernis ☐
Vernis	☐		

Traitement :	Senestre	Dextre
Couleurs présentes : (ordres/notes)		
Rouge		
Vert		
Bleu		
Noir		
Détails :		
Carnations :		
Homme		
Femme		
Divinité		
Traitement des visages		
Traitement des mains		
Traitement des pieds		
Traitement des yeux		
Traitement de la vache		
Hiéroglyphes	☐ bleu ☐ vert ☐ rouge	☐ bleu ☐ vert ☐ rouge

Notes supplémentaires :


A
2
3
4


A
B
C
D
E
F
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11

Cercueil Intérieur

Intérieur Cuve :

Mouna ☐ Toile ☐

Préparation ☐

Dessin préparatoire ☐

Fond : jaune ☐ rouge ☐

Vernis ☐

Traitement : (ordres/notes)	Senestre	Dextre	Paroi de Fond
Couleurs présentes :			
Rouge			
Jaune			
Vert			
Bleu			
Noir			
Blanc			
Orange			
Rose			
Détails :			
Contours :			
Carnations			

Notes supplémentaires :

Cercueil Intérieur

Couvercle :

Fleur de Lotus

Mouna ☐

Préparation ☐

Autre :

Dessin préparatoire ☐

Reliefs ☐

Ouvertes Fermées ☐

Vernis

Barbe

Perruque ☐ Dépouille de V ☐

Pans :

Bandeau frontal : ☐ Fleur de Lotus ☐

Oreilles ☐ G ☐ D

Mains ☐ G ☐ D ☐ ☐

Autres : ☐ Seins ☐ Boucles ☐

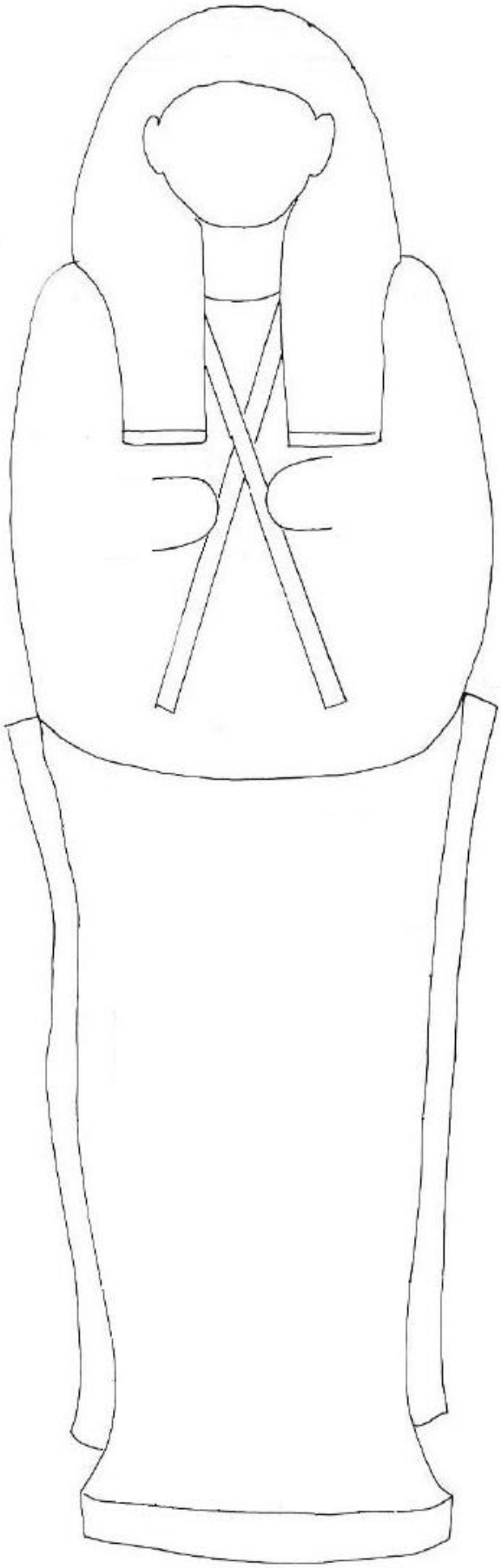
Traitement :

Carnations

Bretelles

Collier pectoral

Partie Inférieure	Collier
Fond	
Couleurs présentes : (ordres/notes)	
Rouge	
Vert	
Bleu	
Noir	
Blanc	
Détails :	Détails :
Carnations :	
Homme	
Femme	
Traitement des visages	
Traitement des mains	
Traitement des yeux	
Hiéroglyphes ☐ bleu ☐ vert ☐ rouge	



Annie Gasse© – image modifiée

Couverture de momie :

Mouna ☐ Perruque ☐ ☐ Dépouille de vautour

Préparation ☐ Bandeau frontal : ☐ Fleur de Lotus ☐

Autre :

Dessin préparatoire ☐ Oreilles ☐ G ☐ D

Reliefs ☐ Mains ☐ G ☐ D

Vernis ☐ Autres : ☐ Seins ☐ Boucles ☐

Barbe

Traitement :

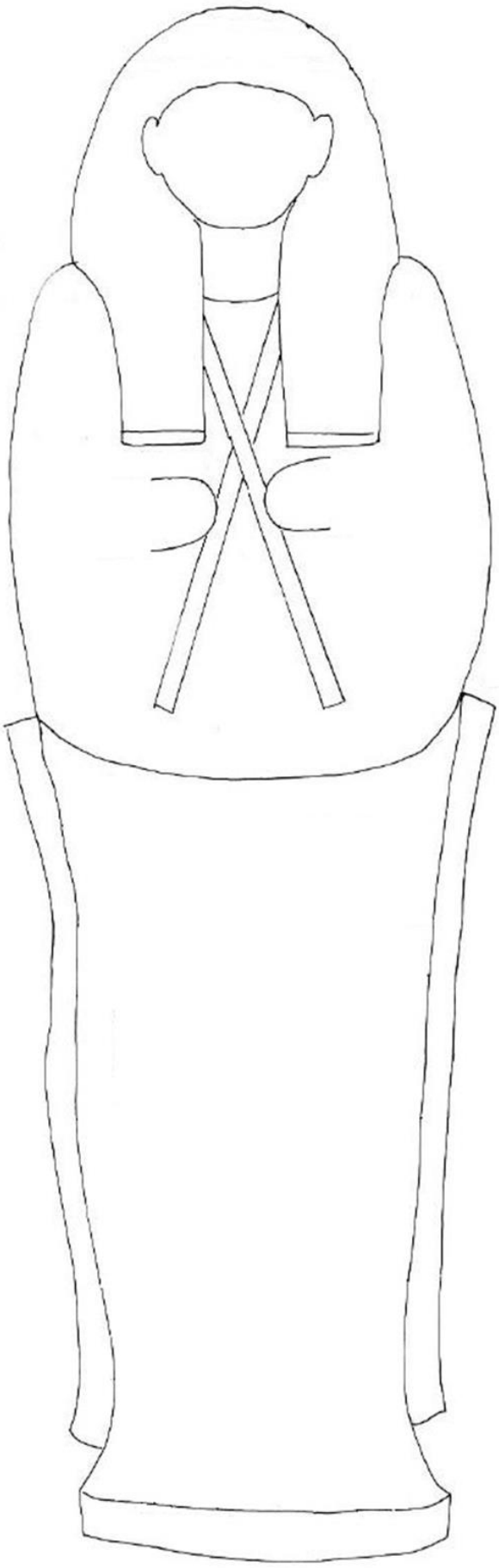
Carnations

Bretelles

Collier pectoral

	Partie Inférieure	Collier
Fond		
Couleurs présentes : (ordres/notes)		
Rouge		
Vert		
Bleu		
Noir		
Blanc		
Détails :		
Carnations :		
Homme		
Femme		
Divinité		
Traitement des visages		
Traitement des mains		
Traitement des yeux		

Notes supplémentaires :



Annie Gasse© – image modifiée

Annexe 2 : Fiches Objets

Cuve de cercueil anonyme : AF 95

Provenance : probablement trouvé à Thèbes Ouest (Deir el-Bahari) dans la cachette « Bab el-Gasous », le 4 février 1891.

Envoi du Ministère de l'Instruction Publique et des Beaux-Arts au Musée du Louvre et probablement enregistré sous le n° E 10636 en 1893.

Typologie d'après A. Niwinski :

Décor extérieur : type B, décor intérieur : type 3-a.

Datation : XXI^{e} dynastie tardive, vers 987-945 av. J.C.

Titres et épithètes : Anonyme.

État de conservation: Bon.

La polychromie de la paroi gauche a été endommagée, probablement par l'humidité, au niveau des épaules.

Dimensions : Lo. : 188 cm ; La. : 50,5 cm ; H. : 30 cm.

Interventions de restauration :

Au moins une restauration ancienne non datée et non documentée au cours de laquelle de nombreux bouchages et repeints ont été réalisés.

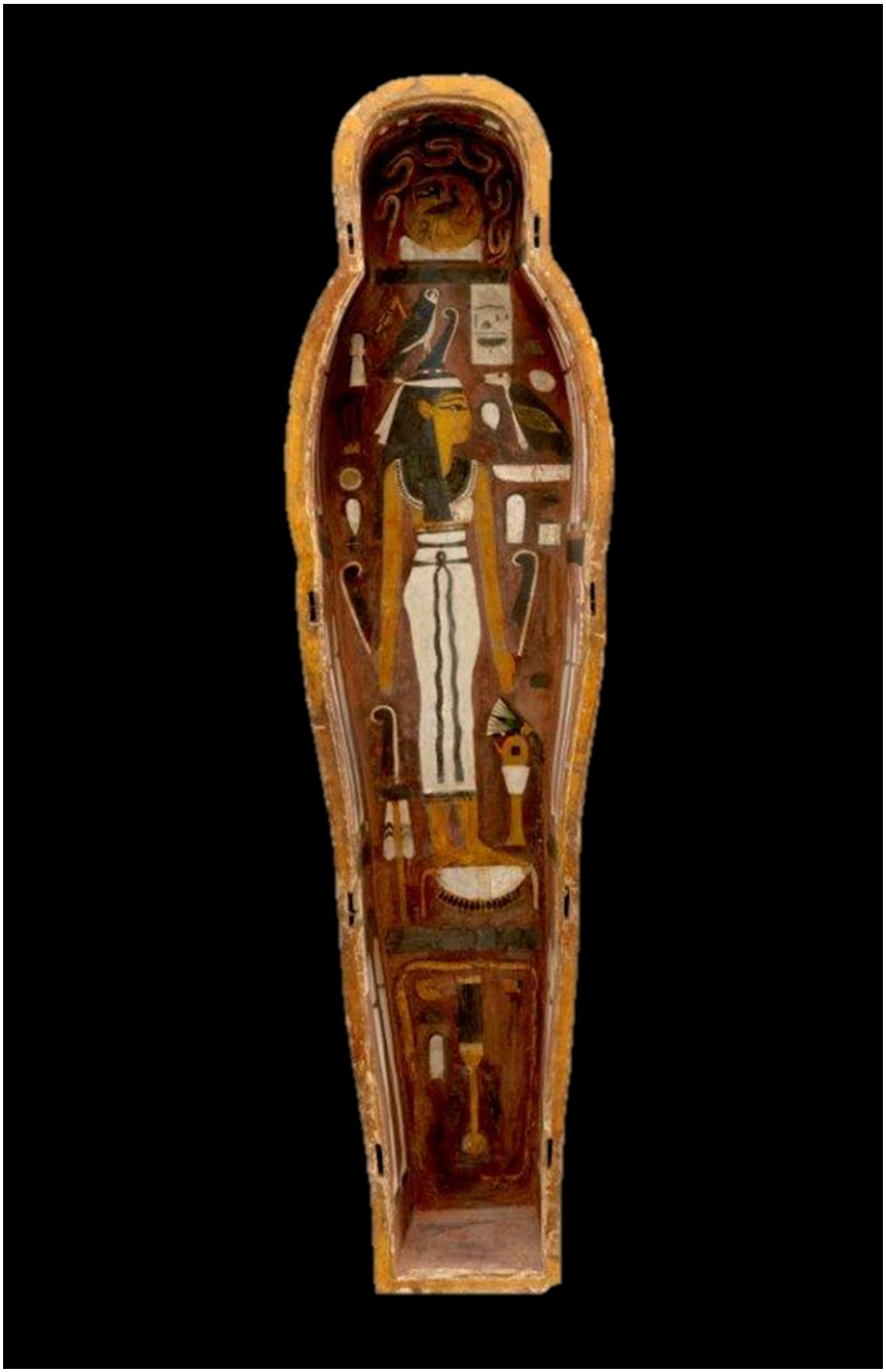


Figure 41 : imagerie VIS de la cuve du cercueil n° inv. AF 95. ©Musée du Louvre, Dist. RMN Grand Palais/G. Poncet.



Figure 42 : imagerie VIS des parois dextre (gauche) et senestre (droite) du cercueil n° inv. AF 95. ©Musée du Louvre, Dist. RMN Grand Palais/G. Poncet.

Partie 1 : Contexte Matériel

Cercueil intérieur d'homme anonyme : AF 9590

Provenance : probablement trouvé à Thèbes Ouest avant 1824.

Historique de l'acquisition :

Collection Edme Antoine Durand.

- 1825 : acquis avec la collection Durand (1768-1835) par le Musée du Louvre.

Typologie d'après A. Niwinski :

Couvercle : type V.

Cuve, décor extérieur : type B.

Datation : XXI^{e} dynastie tardive, vers 967 - 945 av. J.C.

État de conservation : mauvais. Très restauré.

Papier peint collé à plusieurs endroits. Cuve : Intérieur largement repeint.

Dimensions :

Couvercle : Lo. : 183 cm ; La. : 52 cm ; H. : 32,5 cm.

Cuve : Lo. : 184 cm ; La. : 52 cm ; H. : 27 cm.

Interventions de restauration :

Le cercueil a été l'objet d'au moins une restauration ancienne importante.
Une intervention légère a été menée à bien en 2001[2] suivie d'une seconde en 2016.

[2] Sophie Joigneau et Marie Louis, restauratrices du patrimoine.



Figure 43 : imagerie VIS de la cuve (gauche) et du couvercle (droite) du cercueil n° inv. AF 9590.©C2RMF/A. Maigret.



Figure 44 : imagerie VIS des parois dextre (gauche) et senestre (droite) du cercueil n° inv. AF 9590.©C2RMF/A. Maigret.

Cuve du cercueil intérieur de Djedmout (?) ou Khenememkhonsoupakhered (?) : AF 9591

Provenance : probablement trouvé à Thèbes Ouest avant 1819.

Historique de l'acquisition :

- acquisition en 1827 par le musée du Louvre avec la collection Drovetti ?

Typologie d'après A. Niwinski :

Décor extérieur : type B,

Décor intérieur : type 4-b.

Datation : début XXII^{e} dynastie, vers 925-895 av. J.C.

État de conservation : moyen.

Nombreux éclats sur les parois et nombreuses lacunes dans les enduits.

Nombreuses lacunes de la polychromie à l'extérieur. Une grande partie du décor du fond et des parois latérales est détruite à l'intérieur.

Dimensions : Lo. : 192 cm ; La. : 54 cm ; H.: 32 cm ; ép. parois : 5 cm.

Interventions de restauration :

La cuve a été l'objet d'au moins une restauration antérieure, non datée et non documentée, en particulier sur la polychromie avec l'application d'une résine transparente sur la couche d'encrassement à l'extérieur. Restauration en 2016[3].

[3] Hélène Gruau et Dominique Faunières, restauratrices du patrimoine. Rapport de restauration, mars-septembre 2016.



Figure 45 : imagerie VIS de la cuve du cercueil n° inv. AF 9591. ©C2RMF/A. Maigret.



Figure 46 : imagerie VIS des parois dextre (gauche) et senestre (droite) du cercueil n° inv. AF 9591.©C2RMF/A. Maigret.

Fragments du cercueil intérieur d'Aafenhor : AF 9592

Provenance : Akhmîm **?**

Historique de l'acquisition : origine inconnue.

Typologie d'après A. Niwinski :

Couvercle : décor extérieur : type II-c.

Cuve : décor extérieur : type B.

Datation : milieu XXI^{e} dynastie, vers 1000-980 av. J.C.

État de conservation: mauvais. Fragmentaire, il manque une grande partie de la cuve et plusieurs éléments du couvercle. Nombreuses lacunes de la couche picturale. Presque complètement déverni.

Dimensions :

Couvercle : Lo. actuelle : 190 cm environ ; La. actuelle : 46 cm ; H. actuelle : 19 cm.

Cuve : Lo. actuelle : 196 cm ; La. actuelle : 32 cm minimum au niveau de la tête ; H. actuelle : 31,5 cm.

Interventions de restauration :

Le cercueil a été l'objet d'au moins deux interventions antérieures, la seconde ayant donné lieu à des repeints. Une autre, en 1980, a comporté un refixage de la couche picturale.

Restauration en 2017[4] : nouveau refixage et nettoyage de la polychromie.

[4] Menée à bien par G. Delalande, A. Courcelle, D. Ibled, A. Méthivier, *Avril-Novembre 2017.*



Figure 47 : imagerie VIS du couvercle du cercueil n° inv. AF 9592. ©C2RMF/A. Maigret.



Figure 48 : imagerie VIS des fragments des parois dextre (gauche) et senestre (droite) du cercueil n° inv. AF 9592. ©C2RMF/A. Maigret.

Ensemble d'une femme anonyme réutilisé pour *Djedkhonsouioufankh*

Cercueil extérieur : E 10636 = AF 9593

Cercueil intérieur : AF 86

Couverture de momie : E 10637 (Cat. 12d)

Provenance : Thèbes Ouest (Deir el-Bahari), cachette de « Bab el-Gasous ».

Historique de l'acquisition :

- 1893 : don par l'Égypte à la France. Arrivée de l'ensemble au Louvre où les deux cercueils reçoivent le numéro d'inventaire E 10636 et la couverture de momie, le numéro E 10637.

- Vers 1900 : attribution des numéros AF 98 pour le cercueil extérieur, un numéro AF 9593 lui a été redonné par la suite (par erreur) et AF 86 pour le couvercle du cercueil intérieur. La cuve intérieure correspond peut-être au numéro AF 95, bien que ses dimensions diffèrent légèrement de celles du couvercle de même que le style des peintures et l'exécution des détails qui sont d'une meilleure qualité que ceux de l'ensemble AF 95.

Typologie d'après A. Niwinski :

Couvercles et couverture de momie : type III-b.

Cuve : décor extérieur : type B ; décor intérieur : type 4-a

Datation : XXI^{e} dynastie tardive, entre 987 et 945 av. J.C.

Cercueil extérieur : E 10636 = AF 98 /AF 9593

État de conservation : bon.

Quelques lacunes de la polychromie.

Prévu à l'origine pour une femme, le cercueil a été refait pour un homme.

Dimensions :

Couvercle : Lo. : 204 cm ; La. : 67 ; 7 cm ; H. : 50 cm.

Cuve : Lo. : 206 cm ; La. : 67,7 cm ; H.: 46 cm.



Figure 49 : imagerie VIS de la cuve (gauche) et du couvercle (droite) du cercueil n° inv. AF 9593. ©Musée du Louvre, Dist. RMN Grand Palais/G. Poncet.



Figure 50 : imagerie VIS des parois dextre (gauche) et senestre (droite) de la cuve du cercueil n° inv. AF 9593. ©Musée du Louvre, Dist. RMN Grand Palais/G. Poncet.

Partie 1 : Contexte Matériel

Cercueil intérieur anonyme de femme :

Cuve : E 13037

Couvercle : E 13045

Provenance : trouvé à Thèbes Ouest ?

Historique de l'acquisition :

- vers 1817 : acquisition par le Comte François H. De Peytes de Moncabrié à Alexandrie.

- vers 1825 : présenté par le Comte de Moncabrié au Museum d'Histoire Naturelle de Paris (où il a reçu le nº 57).

- Transféré au Cabinet des Médailles de la Bibliothèque Nationale de Paris.

- 1907 : attribution de la collection d'antiquités égyptiennes du Cabinet des Médailles au Musée du Louvre.

Typologie d'après A. Niwinski :

Couvercle : type V.

Cuve : décor extérieur : type C, décor intérieur : type 4-a.

Datation : Début de la XXII^{e} dynastie, vers 945- 924 av. J.C.

État de conservation : mauvais pour le couvercle, moyen pour la cuve.

Polychromie en grande partie disparue sur le couvercle. Importantes lacunes sur l'ensemble des parois de la cuve, à l'extérieur et à l'intérieur et en particulier sur le fond à l'intérieur.

Dimensions:

Couvercle : Lo. : 185 cm ; La. : 50 cm

Cuve : Lo. : 186 cm; La. : 50 cm ; H. : 32 cm ; ép. des parois : 4,5 cm.

Interventions de restauration :

Restauration du couvercle en 2017- 2018[5].

La cuve a été l'objet d'au moins une restauration antérieure, non datée et non documentée. Les enduits en *mouna* ont été légèrement retouchés.

Restauration en 2015[6] avec refixage des enduits et de la polychromie, nettoyage du bois et de la polychromie.

[5] Sophie Joigneau et Marie Louis, restauratrices du patrimoine. Rapport d'intervention, 2018.

[6] Sophie Joigneau et Marie Louis, restauratrices du patrimoine. Rapport d'intervention, octobre 2015.



Figure 51 : imagerie VIS de la cuve du cercueil n° inv. E 13037 (gauche) et du couvercle n° inv. E 13045 (droite). ©C2RMF/A. Maigret et ©Musée du Louvre, Dist. RMN Grand Palais/G. Poncet.



Figure 52 : imagerie VIS des parois dextre (gauche) et senestre (droite) du cercueil n° inv. E 13037. ©C2RMF/A. Chauvet.

Cercueil intérieur de femme anonyme : E 18840

Provenance : Thèbes Ouest.

Historique de l'acquisition:

Arrivée au Louvre en 1948 lors du transfert de la collection Guimet.

Typologie d'après A. Niwinski :

Couvercle : type V.

Cuve : décor extérieur : type B, décor intérieur : type 4-b.

Datation: XXII^{e} dynastie, vers 940 -900 av. J.C.

État de conservation: moyen.

Polychromie : couvercle : importantes lacunes sur la perruque, le collier et ponctuellement sur toute la surface ; cuve : intérieur : décor du fond presque complètement détérioré, lacunes importantes sur la paroi de tête. Extérieur : lacunes importantes sur les parois droite et gauche.

Dimensions :

Couvercle : Lo. : 192 cm ; La. : 54 cm; H. : 32 cm.

Cuve : Lo. : 190 cm ; La. : 55 cm ; H. : 31 cm.

Interventions de restauration :

Interventions anciennes de restaurations non datées et non documentées. Un produit de fixation a été appliqué sur l'ensemble du cercueil pour consolider la polychromie et les enduits. Aucune intervention de reprise de décor n'a été observée.

Restauration en 2017[7] avec refixage des enduits et de la polychromie, nettoyage du bois et de la polychromie.

[7] Valérie Thuleau et Wilfried Boudé, restaurateurs du patrimoine. Rapport d'intervention, 2017.



Figure 53 : imagerie VIS de la cuve (gauche), du couvercle (centre) et de la couverture de momie (droite) du cercueil n° inv. E 18840. ©C2RMF/A. Maigret.



Figure 54 : imagerie VIS des parois dextre (gauche) et senestre (droite) du cercueil n° inv. E 18840. ©C2RMF/A. Maigret.

Cercueil intérieur de Tchanefer - E 18843

Provenance : probablement trouvé à Thèbes Ouest.

Historique de l'acquisition :

Arrivé au Louvre en 1948 lors du transfert de la collection Guimet.

Typologie d'après A. Niwinski :

Couvercle : décor extérieur : type II-a.

Cuve : décor extérieur : type A, décor intérieur : type 1.

Datation : milieu de la XXI^{e} dynastie, vers 1020 – 995 av. J.C.

État de conservation : moyen.

Manques : barbe postiche, mains et amulettes du couvercle, pièces formant le volume des pieds.

Nombreuses lacunes de la polychromie au niveau des assemblages, sur la surface extérieure du couvercle et des parois de pieds, sur le revers de la cuve.

Dimensions :

Couvercle : Lo. : 186 cm ; La. : 53 cm ; H. : 22 cm.

Cuve : Lo. : 186 cm ; La. : 52 cm ; H: 33 cm.

Interventions de restauration :

Au moins une restauration antérieure importante, non datée et non documentée avec bouchage des lacunes et repeints.

Restauration en 1998[8] concernant le fixage de la polychromie, le nettoyage du bois et des polychromies vernies, l'élimination des bouchages et peintures modernes.

Restauration en 2017 : dépoussiérage, reprise des pièces de bois modernes du couvercle, traitement des plans d'assemblages et renfort d'assemblages[9].

[8] Menée à bien par Laure de Guiran, Sophie Joigneau et Anne Portal, restauratrices du patrimoine, décembre 1998.

[9] Menée à bien par S. Joigneau et M. Louis, décembre 2017.



Figure 55 : imagerie VIS de la cuve (gauche) et du couvercle (droite) du cercueil n° inv. E 18843. ©C2RMF/A. Maigret.



Figure 56 : imagerie VIS des parois dextre (gauche) et senestre (droite) du cercueil n° inv. E 18843. ©C2RMF/A. Maigret.

Partie 1 : Contexte Matériel

Fragment de cuve anonyme E 20043

Provenance : probablement trouvé à Thèbes Ouest

Historique de l'acquisition:

- Musée Guimet.

- 1948 : transfert de la collection Guimet au musée du Louvre.

Typologie :

Type 4-b de décor intérieur.

Phase VII du développement de l'iconographie.

Datation : XXII^{e} dynastie, règne d'Osorkon I^{er} et pontificat du grand-prêtre Chéchonq, vers 925 - 895 av. J.C.

État de conservation: Fragment d'un fond de cuve extérieure en bon état.

Dimensions : Lo. : 48,5 cm ; La. : 36 cm.

Interventions de restauration : Ø



Figure 57 : imagerie VIS du fragment de cercueil n° inv. E 20043. ©C2RMF/A. Maigret.

Cercueil intérieur de Tanetimen - N 2562

Provenance : Trouvé à Thèbes-Ouest par Sauveur-Fortuné Thédenat-Duvent entre l'automne 1820 et le printemps 1821, peut-être aux environs du temple de Deir el-Médineh.

Historique de l'acquisition :

Acquisition par le Musée du Louvre avant 1852.

Typologie :

Couvercle : type IIc.

Cuve : décor extérieur type B, décor intérieur : type 2-c.

Phase II-III du développement de l'iconographie.

Datation : Milieu 21e dynastie, fin du règne de Psousennès Ier et du pontificat du grand-prêtre Menkheperrê ou règne d'Amenémopé, sous le pontificat de Pinedjem II, vers 995-980 av. J.-C.

Titres et épithètes :

Maîtresse de maison*;* chanteuse-*chémayt* d'Amon-Rê roi des dieux ; grande chanteuse-*hésyt* à la main de Mout dans *Ichérou*.

État de conservation : Etat moyen.

Manques : toute la partie inférieure et l'arrière de la tête du couvercle, la main gauche et une grande partie de la main droite.

Lacunes de la polychromie : très importantes sur une grande partie du couvercle sur lequel le décor est difficilement lisible en de nombreux endroits. Les lacunes de la polychromie sont plus ponctuelles sur la cuve.

Dimensions :

Couvercle : Lo. : 182 cm (actuellement) ; La. : 50 cm ; H. : 19 cm.

Cuve : Lo. : 188 cm ; La. : 54 cm ; H. : 30 cm.

Interventions de restauration :

Plusieurs campagnes de restauration non documentées : nombreux bouchages recouverts de repeints sur les joints d'assemblage notamment.

Une restauration en 1980[10] : refixage de la polychromie et des bords de textile.

Restauré en 2017[11] : reprise de l'assemblage des différentes planches constitutives du couvercle et du pied, consolidation du bois, dépoussiérage, refixage ponctuel de la polychromie, nettoyage et allègement du vernis de restauration, nettoyage des parties textiles.

[10] Rapport de restauration M.-A. Belcour, 1980.

[11] Menée à bien par L. Cadot et L. de Guiran, novembre 2017.



Figure 58 : imagerie VIS de la cuve (gauche) et du couvercle (droite) du cercueil n° inv. N 2562. ©C2RMF/A. Maigret.



Figure 59 : imagerie VIS des parois dextre (gauche) et senestre (droite) du cercueil n° inv. N 2562. ©C2RMF/A. Maigret.

Annexe 3 : Tableaux Bilan

Couleurs	Minéraux	Cercueils
Rouge	Hematite + ilmenite	AF9591, AF9590, AF95, AF9592
Bordeaux	Hematite + noir de carbone	AF9590, AF95
Jaune	Orpiment	AF9591, AF9590, AF95, AF9592, AF9593, E13037
		AF9591, AF9590
	Goethite	AF95
	Jarosite	AF9590, E13037
	Pararealgar	
Bleu	Bleu égyptien	AF9591, AF9590, AF95, AF9592, AF9593, E13037
Vert	Pigment au cuivre + S-Cl	AF9591, AF9592, AF9593, E13037
	Pigment au cuivre fritté	AF9590, AF95
Blanc	Calcite (+ dolomite)	AF9591, AF9590, AF9593, E13037
	Huntite	AF9590, AF95, A9593, E13037
Noir	Noir de carbone	AF9591, AF9590, AF95, AF9592, AF9593

Tableau 9 : récapitulatif des matériaux de la mise en couleur retrouvés sur les cercueils.

Cercueils	Préparation	Fond cuve		Vert
		Intérieur	Extérieur	
AF 95	(40-250µm) Mg-calcaire + terres	*Rouge* (15µm) Fe-aluminosilicate	(10-35µm) Fe-aluminosilicate + orpiment	(60µm) Cu + Sn, Cl + phase amorphe
AF 9590	2 (60µm) Mg-calcaire 1(150-200µm) Mg-calcaire + terres	*Rouge* (40µm) Fe-aluminosilicate	(70µm) Fe-aluminosilicate + orpiment	(30µm) Cu + Sn, Cl + phase amorphe
AF 9591	2 (30-60µm) Mg-calcaire 1(100-300µm) Mg-calcaire + terres	(50µm) Fe-aluminosilicate	(10-35µm) Fe-aluminosilicate	(15µm) Cu + Sn
AF 9592	2 (80-100µm) calcite 1.(100µm) calcaire + terres		(10-20µm) orpiment	(50µm) Cu + Sn, Cl, S
AF 9593	3 (20µm) huntite 2 (60µm) Mg-Ca 1(150-200µm) $CaSO_4$ + terres		(10-20µm) Fe-aluminosilicate + orpiment	(35µm) Cu + Sn, Pb, Cl
E 13037	2 (15µm) huntite 1 (50-100µm) Mg-calcaire	(30µm) Fe-aluminosilicate	(10-35µm) Fe-aluminosilicate + orpiment	(50µm) Cu + Sn, Cl, S

Tableau 10 : récapitulatif de la composition des couches de préparation, des fonds et des pigments verts des cercueils.

Partie 2

Table des Matières

Introduction 177
Chapitre V – Méthodologie – Position de l'Orpiment dans la Stratigraphie 179
I. Protocole Analytique 181
1. Distribution sur une surface (x,y) 182
2. Distribution des éléments selon une profondeur (z) 184
3. Identification des phases – DRX *in-situ* 186
II. Éprouvettes 187
1. Mise en œuvre 187
2. Élaboration 189
III. Analyses des éprouvettes 192
1. Distribution des matériaux sur une surface (x,y) 192
2. Distribution des éléments selon une profondeur (z) 197
3. Indentification des phases – DRX *in-situ* 204
IV. Discussion 205
Chapitre VI – Application aux Objets Archéologiques 209
I. Objets étudiés 211
II. Étude des couvercles 212
1. Sélection des objets pour l'analyse par XRF-2D 212
2. Distribution des matériaux sur une surface (x,y) – imagerie UVF et XRF-2D 214
III. Étude des cuves – cas des parois extérieures 216
1. Distribution des matériaux sur une surface (x,y) – imagerie UVF et XRF-2D 216
2. Distribution des matériaux selon une profondeur (x,z) - OCT 224
3. Discussion 229
IV. Étude des parois intérieures 230
1. Distribution des matériaux sur une surface (x,y) –imagerie UVF et XRF-2D 230
2. Distribution des matériaux selon une profondeur (x,z) - OCT 235
3. Identification de phases - DRX *in-situ* 237
4. Étude de prélèvements 240
Conclusion 248
Annexes Partie 2 255

Introduction

La position de l'orpiment dans la stratigraphie est la première piste envisagée pouvant constituer un marqueur de différenciation des groupes techniques, possiblement caractéristiques des ateliers de production.

Ainsi que montré dans le Chapitre IV (III.2.1 et III.2.6), l'approche archéométrique a mis en évidence que ce matériau pouvait être utilisé, selon les objets étudiés, à différentes étapes de leur mise en couleur :

- constitutif de la couche de fond jaune,
- dispersé dans l'épaisse couche de vernis.

Les fonds jaunes sont de quatre types distincts, mis en œuvre à partir de divers mélanges de matériaux et/ou de superposition de couches. En ce qui concerne le vernis, cette étude soulève une première interrogation, la présence de particules d'orpiment dans le vernis est-elle due à un ajout intentionnel ou est-ce le résultat d'un arrachage mécanique involontaire lors de l'application du vernis ? Il existe donc différentes combinaisons, associant le type de fond (pur, mélange, superposition) et la présence ou non d'orpiment dans le vernis. Ces variantes, couplées à l'ensemble des données matérielles, pourraient alors être considérées comme d'éventuelles signatures attribuables à des groupes techniques, voire à des ateliers de fabrication.

Les objets du corpus sont relativement imposants, mesurant en moyenne 190 × 50 × 40 cm^3. Cette donnée est à mettre en regard de la taille des micro-prélèvements (de l'ordre de quelques centaines de µm) à partir desquels les résultats préliminaires de l'étude matérielle ont été obtenus. Il est donc nécessaire de questionner la représentativité de ces résultats à l'échelle de l'objet, et donc essentiel d'obtenir des informations quant à la nature du fond ainsi que de la présence ou non d'orpiment dans le vernis à une échelle plus représentative. Pour des raisons de déontologie des sciences de la conservation, la multiplication du nombre de prélèvements pour répondre à ces deux questions n'est pas envisageable.

La mise en place d'une méthodologie non-invasive permettant de mettre en évidence la présence de l'orpiment dans les trois dimensions (x, y, z), est donc la stratégie la plus adéquate. Le verrou méthodologique se trouve précisément dans la détermination non-invasive et non-destructive de particules inorganiques (l'orpiment) présentes en suspension dans une matrice organique (vernis). Les données obtenues seront alors corrélées à celles de l'ensemble de l'étude, qu'elles soient matérielles, stylistiques ou iconographiques.

Chapitre V – Méthodologie – Position de l'Orpiment dans la Stratigraphie

I. Protocole Analytique

Il n'existe pas à l'heure actuelle, d'instrument ou d'équipement permettant de répondre, à lui seul, à l'ensemble de ces demandes. La méthodologie mise en place doit donc combiner plusieurs techniques d'examens et d'analyses dont les résultats sont complémentaires afin de répondre à la problématique (fig.1).

D'une part, il est nécessaire de déterminer la nature du fond (à base de fer et/ou d'arsenic). Les données concernant sa répartition à une plus large échelle permettront alors de répondre aux questions du mode d'application. Il s'agit ici d'obtenir dans un premier temps des réponses dans le plan des cercueils (x,y). D'autre part, il est nécessaire de déterminer la distribution en (z) des différents matériaux inorganiques en suspension au cœur d'une matrice organique, le vernis. Ces particules pouvant avoir des tailles comprises entre le micron et le millimètre, la méthodologie appliquée doit être en mesure de les détecter. Des analyses structurales sont indispensables afin d'identifier la nature précise des pigments jaunes à base d'arsenic et ainsi discriminer l'orpiment (As_2S_3) et le pararéalgar (As_4S_4).

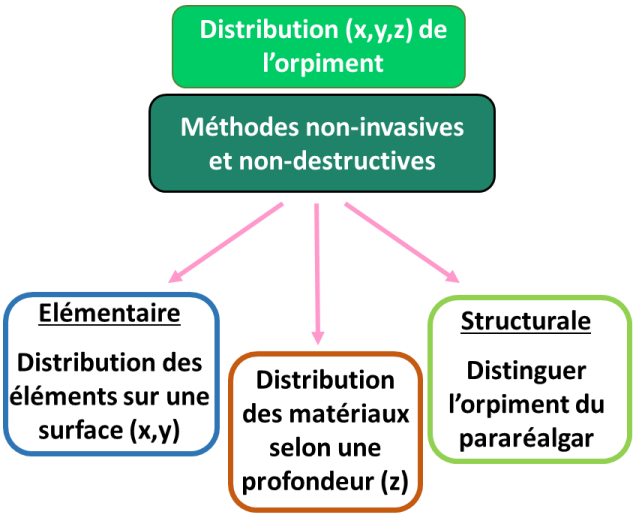


Figure 1 : objectifs de la méthodologie pour répondre à la problématique de la position de l'orpiment dans la stratigraphie.

Partie 2 : Position de l'Orpiment dans la Stratigraphie

1. Distribution sur une surface (x,y)

Pour cette première étape il est nécessaire d'obtenir à la fois la répartition des matériaux constituant le fond, qu'ils soient à base de fer et/ou d'arsenic, et celle du vernis. Les intérieurs de cuves présentent généralement des zones blanches de préparation laissée en réserve, il semble donc pertinent d'obtenir également la répartition des matériaux blanc à base de calcium (Chap.IV, III.1.) pour une compréhension complète de la stratigraphie.

1) Le vernis – imagerie UVF

Sur tous les objets du corpus, le vernis a été identifié comme étant une résine mastic (Chap. IV, III.6.) ayant la propriété d'émettre une fluorescence jaune caractéristique lorsqu'elle est excitée par un rayonnement ultraviolet (fig.2). Cette caractéristique de la résine mastic a été confirmée par l'observation au MO sous UV de larmes pures de résine (Laverdure – ref. 343310) (fig.2). Il est donc possible d'obtenir la répartition du vernis à l'échelle de l'objet grâce à des imageries sous rayonnement ultra-violet (λ = 364 nm) (Chap. III, I.2.1).

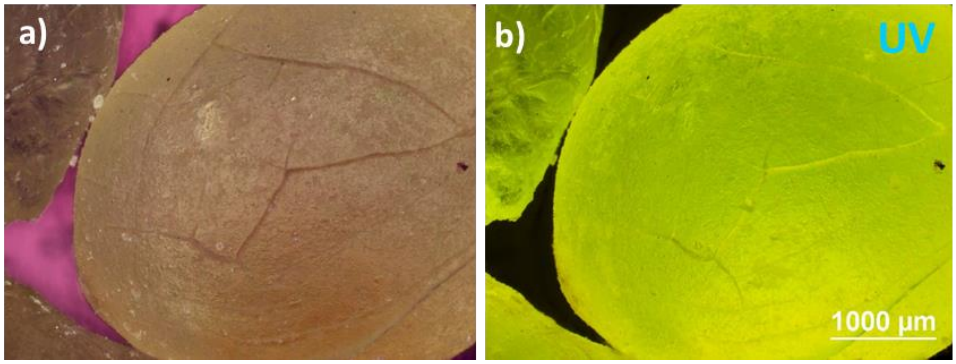


Figure 2: imagerie sous MO de larmes de résine mastic (Laverdure – ref. 343310) (a) lumière directe ; (b) sous rayonnement UV (450-490 nm). Observation d'une fluorescence jaune caractéristique du matériau. ©C2RMF/L. Brunel-Duverger.

2) Les éléments Fe, As et Ca – XRF-2D

La cartographie par spectroscopie de fluorescence de rayons X (XRF-2D) permet d'obtenir des données concernant la répartition des éléments fer, arsenic et calcium selon les axes (x,y).

L'équipement présent au C2RMF est un équipement commercial adapté et modifié pour permettre l'acquisition de cartographies XRF. L'appareil est constitué d'un tube de rayons X avec une anode molybdène (40 kW ; maximum 50 kV et 1000 A) et d'un détecteur SDD qui permet d'enregistrer les spectres des éléments au-dessus du Si. Le diamètre du collimateur est de 0,65 mm et la distance de travail comprise entre 0,5 et 2 cm. Ce système est fixé à une platine à translation XY motorisée et commandée par un système d'acquisition développé au C2RMF.

Il est donc possible d'acquérir un spectre tous les 0,5 mm sur une amplitude maximum de 400 × 400 mm² par acquisition avec une résolution de 500/500 (x/y) µm². La vitesse d'analyse est de 50 ms/pixel. Chaque pixel contient le spectre XRF enregistré durant chaque trajet de 50 ms. Le temps de passage d'une ligne à l'autre est de 0,1 ms. Pour la surface maximale d'analyse le temps d'acquisition total est de près de 9h. Cette technique nécessite l'utilisation d'un faisceau de rayon X incident intense et d'un détecteur de haute efficacité capable d'enregistrer des taux de comptage élevés (Eveno *et al.* 2014, Ravaud *et al.* 2016). La valeur du pas est choisie en fonction de la finesse du tracé présent sur l'objet analysé. Il s'agit d'une technique qui se trouve également être transportable. L'encombrement de l'appareillage nécessite cependant un espace important (4 à 5 m²), mais son utilisation est possible directement en salles et réserves de musée, ou sur sites archéologiques.

Les spectres de chaque pixel sont traités à l'aide de module « ROI Imaging Tool » du logiciel PyMCA®. En sélectionnant la raie caractéristique d'un élément sur la somme des spectres, il est alors possible d'obtenir l'image de synthèse en niveaux de gris présentant la répartition 2D de ce même élément chimique (Solé *et al.* 2007). Les résultats sont généralement présentés de façon à ce que les zones blanches témoignent de la forte présence de l'élément sélectionné, quand le noir témoigne de son absence ou de sa présence en concentration inférieure à la limite de détection du détecteur.

Le faisceau de rayons X pénètre la matière analysée, plus ou moins profondément selon sa nature. Les rayons X émis par la région irradiée proviennent donc de la surface, mais aussi des couches plus profondes. Chaque spectre obtenu contient donc la contribution de plusieurs couches plutôt que simplement de surface. Il s'agit ici d'une caractéristique primordiale et qu'il faut garder à l'esprit lors des interprétations des cartographies. Ainsi les images obtenues par XRF-2D correspondent à l'ensemble des éléments présents sur une certaine profondeur, sans qu'il soit possible de dissocier les contributions de surface de celles des couches sous-jacentes. Par conséquent, il n'est absolument pas possible de déterminer la position en (z) d'un élément à partir de cette technique.

2. Distribution des éléments selon une profondeur (z)

1) La spectroscopie de rétrodiffusion élastique de Rutherford (RBS)

La spectroscopie de rétrodiffusion élastique de Rutherford (RBS) est une technique par faisceaux d'ions qui permet de sonder la distribution des éléments chimiques, et notamment des matériaux lourds dans une matrice d'éléments plus légers. L'objet à analyser est irradié avec un faisceau de particules α* ou de protons produit par un accélérateur de particules. Parmi toutes les interactions qui peuvent se produire entre le faisceau d'ions incident et le matériau irradié, une en particulier nous intéresse, il s'agit du phénomène de rétrodiffusion.

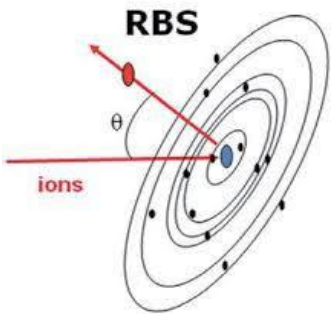


Figure 3 : schéma du phénomène de rétrodiffusion élastique de Rutherford d'un échantillon bombardé par un faisceau de particules. ©C2RMF/P. Walter.

Ce phénomène se produit lorsque les particules incidentes interagissent avec les noyaux des atomes de l'objet irradié, modifiant leur énergie et leur direction (mesurée par l'angle θ – fig.3). On utilise un détecteur pour compter les ions rétrodiffusés et mesurer leur énergie à l'angle θ. Dans le spectre RBS, l'énergie maximale correspond à une interaction à la surface de la matière qui est proportionnelle à l'énergie initiale des particules. Ce coefficient de proportionnalité est appelé facteur cinématique. Ce dernier va dépendre du numéro atomique Z de chaque élément chimique. Au-delà de ce front, les ions rétrodiffusés vont ressortir du matériau avec une énergie d'autant plus faible qu'ils ont pénétré profondément dans l'échantillon. Une fois le spectre RBS enregistré, un programme de simulation permet de calculer la distribution de la concentration des éléments chimiques dans l'échantillon analysé et ainsi de pouvoir estimer des épaisseurs de couches (Walter, 2010). Les analyses par RBS ont été effectuées avec l'Accélérateur Grand Louvre d'Analyses Elémentaires (AGLAE) du C2RMF. Des analyses élémentaires PIXE (émission X induite par particules chargées) sont effectuées en simultané de chaque analyse RBS.

L'arsenic contenu dans l'orpiment est un élément lourd qui se trouve en suspension dans le vernis, une matrice organique composée d'éléments plus légers (carbone, oxygène, hydrogène). En théorie, l'analyse RBS devrait donc permettre de déterminer à quelle distance (z) de la surface se trouvent les grains d'orpiment dispersés dans le vernis. Les analyses PIXE et RBS ont été effectuées simultanément en mode cartographie sur des zones de 1000 × 1000 µm² à une vitesse de 300 µm/s. Les acquisitions ont été faites à 3 MeV (0,2 nA) afin de ne pas endommager la matrice organique avec le faisceau. Les résultats ont été traité à l'aide de NDF, un simulateur de signal RBS (Barradas et Jeynes, 2008.

2) La Tomographie de Cohérence Optique (OCT)

La Tomographie de Cohérence Optique (OCT) est une technique d'imagerie qui utilise une onde lumineuse pour capturer des images tridimensionnelles d'un matériau ayant pour propriété de diffuser la lumière. Dans le milieu du patrimoine elle est généralement employée pour des diagnostics d'états de conservation, de restauration ainsi que pour le contrôle d'analyses par ablation laser du type LIBS (Targowski et Iwanicka, 2012). Elle permet d'évaluer de manière non-invasive et sans contact la structure interne d'un matériau à la condition qu'il soit semi-transparent à la longueur d'onde de travail. Cette technique est particulièrement adaptée pour l'étude de vernis et permet, entre autre, de pouvoir déterminer leur épaisseur (Liang *et al.* 2004, Targowski *et al.* 2004, Liang *et al.* 2005, Gora *et al.* 2007, Targowski *et al.* 2008 ; Targowski et Iwanicka, 2012). Le principe de l'OCT repose sur une technique d'interférométrie qui nécessite l'utilisation de sources de faible cohérence temporelle. Pour un matériau non-homogène, la lumière incidente va être rétrodiffusée soit aux interfaces soit par les défauts internes. La lumière diffusée est ensuite recombinée avec le faisceau de référence grâce à un interféromètre de Michelson. Des interférences se produisent à condition que la différence de longueurs des deux bras soit inférieure à la longueur de cohérence de la lumière. En déplaçant le miroir de référence on obtient, après démodulation du signal interférométrique, la distribution axiale de l'amplitude de la lumière réfléchie par les structures de l'objet. L'opération est répétée pour différentes positions transverses (x) du faisceau laser grâce à un miroir galvanométrique permettant de balayer le faisceau. On obtient ainsi finalement une image en coupe verticale (x,z). La résolution transversale correspond à la distance entre deux points lors du balayage de la surface, elle dépend de la tête de balayage du système. La résolution axiale (z) des images correspond à la plus faible épaisseur détectable par l'instrument, elle est déterminée par la longueur de cohérence de la source de lumière utilisée. Les appareils actuellement disponibles dans le commerce permettent d'accéder à une résolution axiale de quelques microns.

L'équipement disponible au C2RMF est un scanner Thorlabs OCTP-900 couplé à l'unité de base Thorlabs GAN220. La gamme spectrale du laser est située dans l'infrarouge (longueurs d'onde comprises entre 803,8 et 1021,5 nm). Le choix de l'infrarouge s'explique, dans le cas des problématiques patrimoniales, par son pouvoir pénétrant supérieur à celui du visible. En effet, la majorité des matériaux utilisés en peinture et particulièrement les vernis sont transparents dans le domaine infrarouge. La zone maximale d'analyse par acquisition est de 16 × 16 mm². La facilité de mise en œuvre et la rapidité des acquisitions (instantané à quelques minutes) permettent une répétitivité des mesures jusqu'à atteindre une bonne représentativité à l'échelle de l'objet étudié.

Il est cependant important de garder à l'esprit que les acquisitions en 3D représentent un poids de données considérable (1 mm^3 ≈ 800 Mo) et nécessitent l'utilisation d'un support de stockage conséquent. Il pourrait s'agir de l'inconvénient majeur de cette technique, car le nombre d'acquisitions possibles dépend directement de la capacité de mémoire disponible.

3. Identification des phases – DRX *in-situ*

Le système HYDRA est un prototype développé pour le C2RMF par la société XG Lab afin de répondre précisément à des problématiques patrimoniales. Il permet, à l'aide d'un seul tube de rayons X micro-focus, d'obtenir *in-situ* en un seul et même point des spectres XRF et des diffratogrammes. Le système complet fonctionne en mode sans contact, la distance focale optimale se trouvant autour de 2 cm de la surface analysée. Le tube micro-focus se trouve couplé à un dispositif optique poly-capillaire, lui-même couplé à divers filtres et fentes pour optimiser l'ouverture et le profil du faisceau de rayons X. Les spectres XRF sont enregistrés par un détecteur SDD. Les images de diffraction sont enregistrées par un détecteur 2D *hybrid pixel* (épaisseur 500 µm), motorisé, garantissant une détection directe de rayons X pour une acquisition rapide et de haute performance. Afin de couvrir un domaine angulaire 2θ de 17 à 55°, le détecteur se déplace en deux positions différentes, générant une image de diffraction pour chacune des positions. La reconstruction du diffractogramme consiste tout d'abord en l'assemblage de ces deux images; puis un traitement informatique permet de redresser les anneaux de diffraction de l'image pour obtenir un diffractogramme linéaire.

Les spectres XRF se veulent ici seulement informatif. Ils permettent de déterminer la composition élémentaire de chaque zone analysée par DRX, aide précieuse pour l'interprétation des diffractogrammes obtenus *in-situ* généralement sur des systèmes multicouches.

Le tube de rayons X à anode de cuivre (λ=1,54 nm), d'une puissance de 24,5 W (avec une tension maximum de 35 kV et d'une intensité maximale de 700 µA). Le temps d'analyse est de 180 s par image de diffraction. La surface de détection est de 7,5 x 1,5 cm^2. La taille des pixels est de 130 × 130 $µm^2$. La conversion des anneaux de diffraction en diffractogrammes linéaires est obtenue par le logiciel XCH. Le traitement des diffractogrammes est quant à lui effectué à l'aide du logiciel EVA de Brucker ®.

II. Éprouvettes

Dans un premier temps, pour tester le protocole avant de l'appliquer aux objets archéologiques, des éprouvettes de laboratoire mimant les différentes combinaisons possibles (fonds et vernis) ont été conçues. Cela permettra de déterminer la faisabilité des analyses, d'optimiser les conditions expérimentales, tout en évitant d'éventuelles dégradations des objets. Les résultats obtenus sur des éprouvettes de composition connue serviront de référence pour les différents cas de figures rencontrés sur les objets. Enfin, la réalisation des éprouvettes devrait apporter des éléments en rapport à la question de l'intentionnalité de la présence d'orpiment dans le vernis - ajout intentionnel ou arrachement du fond lors de l'application du vernis ?

1. Mise en œuvre

Il a été décidé de réaliser 3 types de fonds différents :

- monocouche de pigment ferreux,
- monocouche d'un mélange de pigment ferreux et d'orpiment,
- superposition d'un couche d'orpiment sur une couche de pigment ferreux (noté bicouche).

Nous avons pris le parti de considérer que la réponse d'une monocouche d'orpiment était assimilable à la réponse d'une couche d'orpiment apposée à la surface d'une couche de pigment ferreux (bicouche).

Sur chacun de ces fonds deux types de vernis sont appliqués : avec et sans orpiment en suspension.

Nous avons vu qu'en intérieur de cuve des zones pouvaient ne pas présenter de fond (Chap. IV, III.2.1). Ces zones correspondent généralement à la préparation blanche laissée en réserve. De ce fait les réponses de la préparation blanche vernie ont également été étudiée. Pour cela une zone sans fond jaune est conservée sur une éprouvette dont une partie sera recouverte de vernis (avec et sans orpiment) tandis qu'une autre sera gardée vierge. Un schéma (fig.4) décrit l'organisation des éprouvettes ainsi que leur stratigraphie.

L'éprouvette n° 1 correspond aux cas de préparation seule et au fond monocouche constitué du mélange de pigments ferreux et d'orpiment Sur l'éprouvette n°2 on retrouve le fond monocouche à base de pigments ferreux ainsi que le fond bicouche. Les deux types de vernis, avec et sans orpiment, sont appliqués sur chaque zone (tableau 1).

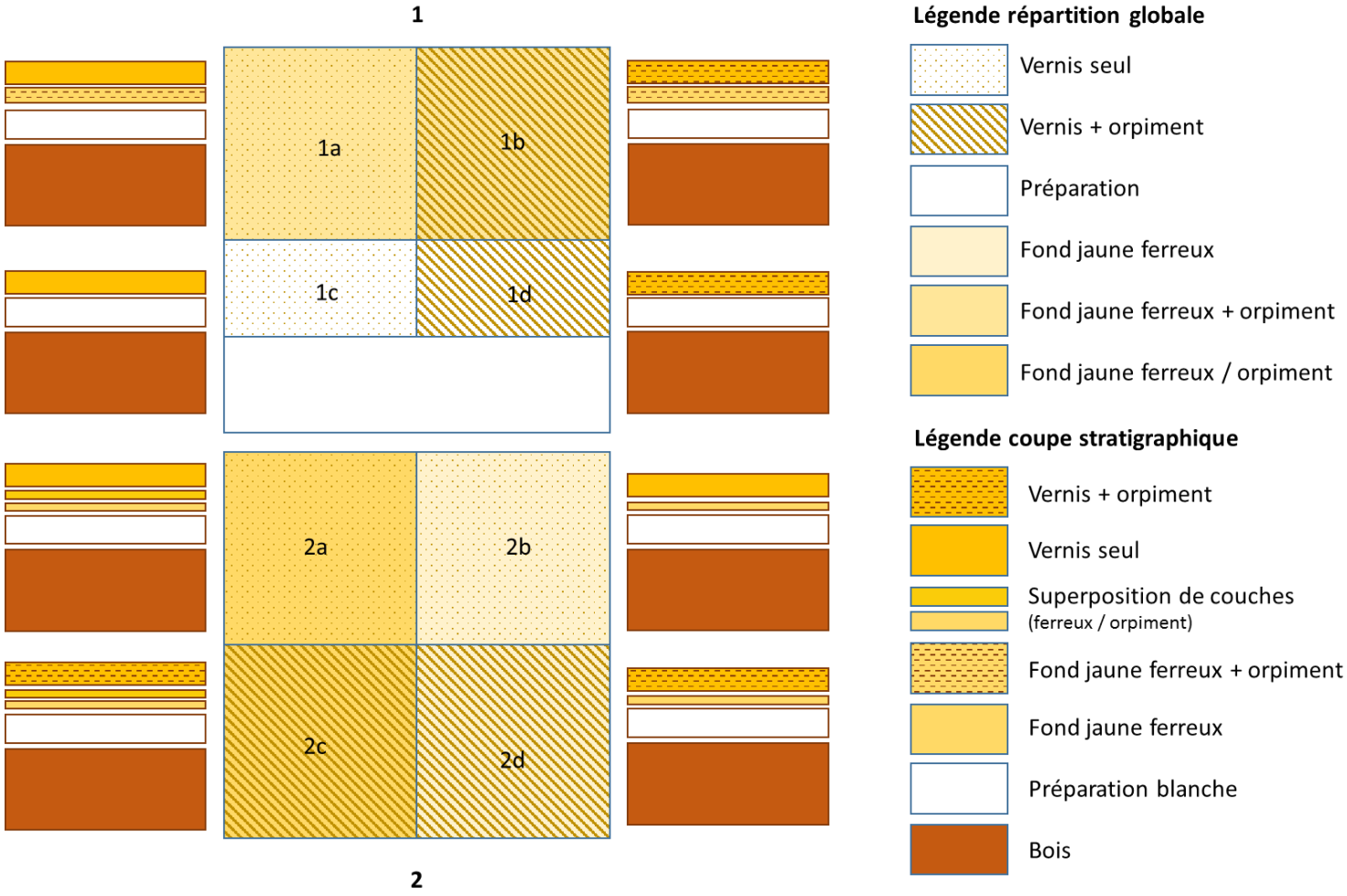


Figure 4 : schéma de l'élaboration des éprouvettes avec répartition globale des matériaux associé aux vues en coupes stratigraphiques correspondantes pour chacune des zones décrites dans le tableau 1.©C2RMF/L. Brunel-Duverger.

2. Élaboration

Les éprouvettes n^{os} 1 et 2 ont été réalisées sur deux plaquettes en bois de sycomore d'une taille de 10 x 10 cm² provenant des ateliers de restauration de la filière mobilier du C2RMF.

Le support est tout d'abord encollé. Il s'agit de déposer un apprêt de colle afin d'atténuer le pouvoir absorbant du support. La colle choisie est une colle de peau de lapin (Kremer Pigmente – ref. 63025) basée sur les résultats des tests microchimiques indiquant l'utilisation majoritaire de colle protéinique (ref Partie 1). Cette colle a été préparée sur la base des travaux de stage de Master 2 de Nathan Ferrandin-Schoffel effectué en 2017 au département des restaurateurs (Aubervilliers) de l'Institut national du patrimoine (Inp), encadré par Sigrid Mirabaud. La colle est préparée sur la base d'un mélange de 7% massique dans de l'eau. La totalité de la masse de colle prélevée (6,006 g) est mise à tremper avec la moitié du volume d'eau (42,820 g) pendant une nuit.

La deuxième moitié du volume d'eau (42,610 g) est ensuite ajoutée et l'ensemble est mis à chauffer au bain-marie jusqu'à que le mélange atteigne une température de 60°C. Le mélange est appliqué sur les plaquettes de bois et laissé à sécher pendant deux jours.

La première étape de la polychromie est l'application de la préparation blanche. Pour réaliser cette dernière, de la colle a été à nouveau préparée selon la même recette que précédemment décrite (m_{colle} = 6,003 g ; $m_{1\ eau}$ = 42,590 g ; $m_{2\ eau}$ = 42,790 g). Une fois la colle préparée, on y ajoute du carbonate de calcium ($CaCO_3$ – 4 µm – Kremer Pigmente – ref. 58162) à l'aide d'un tamis réalisé avec une gaze jusqu'à mouillage total du carbonate de calcium (m_{Ca} = 86,5 g). Le mélange est homogénéisé et appliqué sur les plaquette en couche relativement épaisse. Les plaquettes ont été laissées 15 jours pour séchage.

Pour les couches de fonds jaunes, le même protocole est suivi. Une fois la colle préparée (m_{colle} = 3,009g ; $m_{1\ eau}$ = 21,523g ; $m_{2\ eau}$ = 21,545g), un premier volume de 10 mL (m_{colle} = 9,066 g) a été prélevé pour réaliser le fond à base de pigments ferreux, réalisé avec une ocre (Burgunder Ocker gelb, natur feiner 80 µm – Kremer Pigmente- ref. 11572 ; m_{ocre} = 15,6 g). Cette préparation est appliquée sur l'ensemble de l'éprouvette n°2. Pour la réalisation du fond à base de mélange, de l'orpiment (175 µm – Kremer Pigmente – ref. 10700) a été ajouté à la préparation précédente. Cet ajout a été réalisé alors que la préparation était sur la plaque de verre dépolie pour l'étape du broyage à la molette, de ce fait aucune mesure n'a été effectuée. Ce nouveau mélange a lui été appliqué sur une moitié de l'éprouvette n°1. Les plaquettes sont laissées à sécher pendant deux jours. La couche pure à base d'orpiment (m_{colle} = 2,642 g ; $m_{orpiment}$ = 1,227 g) est appliquée sur une moitié de l'éprouvette n°2 par-dessus la première couche à base d'ocre.

Partie 2 : Position de l'Orpiment dans la Stratigraphie

Le vernis est appliqué après 2 mois de séchage. Il est réalisé en utilisant des larmes de résine mastic (Laverdure – ref. 343310) afin d'être en accord avec les résultats des analyses (Chap. IV, III.2.6). La préparation utilisée avait été réalisée par Maxime Lopez dans le cadre de sa thèse intitulée « *Évaluation et développement d'une technique de nettoyage des peintures par procédé d'interaction laser/matière* ». Une masse de 20 g de résine est placée dans un collant. L'ensemble est mis à tremper dans 20 mL d'essence de térébenthine pure (Laverdure – ref. 124010) dans un contenant hermétique. Le mélange est agité toutes les 48h pour faciliter la dissolution de la résine mastic. Quand les larmes sont entièrement dissoutes, le collant peut être retiré, ne contenant plus que les impuretés et la fraction insoluble. Cette recette permet d'obtenir un vernis fluide pour une application en couche fine. Cependant, sur les cercueils les couches de vernis apparaissent comme étant relativement épaisses (entre 50 et 150 µm). Pour le rendre plus visqueux et ainsi permettre une application en couche épaisse une fraction de l'essence de térébenthine a été évaporée par chauffe du vernis initial à 55°C au bain-marie. Deux tests ont été effectués :

- Le premier test a consister à chauffer le vernis initial pendant deux périodes de 20 min, espacées de trois jours. Lors de la première chauffe une perte de 28% en masse a été constatée ($m_{1\ vernis\ 1}$ = 11,318 g ; $m_{2\ vernis\ 1}$ = 8,169 g). Entre les deux chauffes, une perte de masse de 3,51% a été constatée. La seconde chauffe a entraîné une perte supplémentaire d'environ 17% ($m_{3\ vernis\ 1}$ = 7,882 g ; $m_{4\ vernis\ 1}$ = 6,532 g). Au moment de l'application, après 2 jours de repos, la perte totale était de 42,77 % en masse ($m_{5\ vernis\ 1}$ = 6,477 g).
- Le deuxième test consistait en une seule chauffe de 40 min, où a été observée une perte de plus de 43 % en masse du volume chauffé ($m_{1\ vernis\ 2}$ = 8,708 g ; $m_{2\ vernis\ 2}$ = 4,933 g). Le vernis est ensuite laissé à refroidir pendant 2 jours, la perte finale en masse est après repos de 44,32% ($m_{f\ vernis\ 2}$ = 4,849 g).

Dans un souci de praticité et de simplicité le vernis issu du premier test a été appliqué en couche pure, le second a été utilisé pour l'application avec ajout d'orpiment ($m_{orpiment}$ = 0,081 g = 1.64% en masse).

Le résultat obtenu est présenté en figure 5.

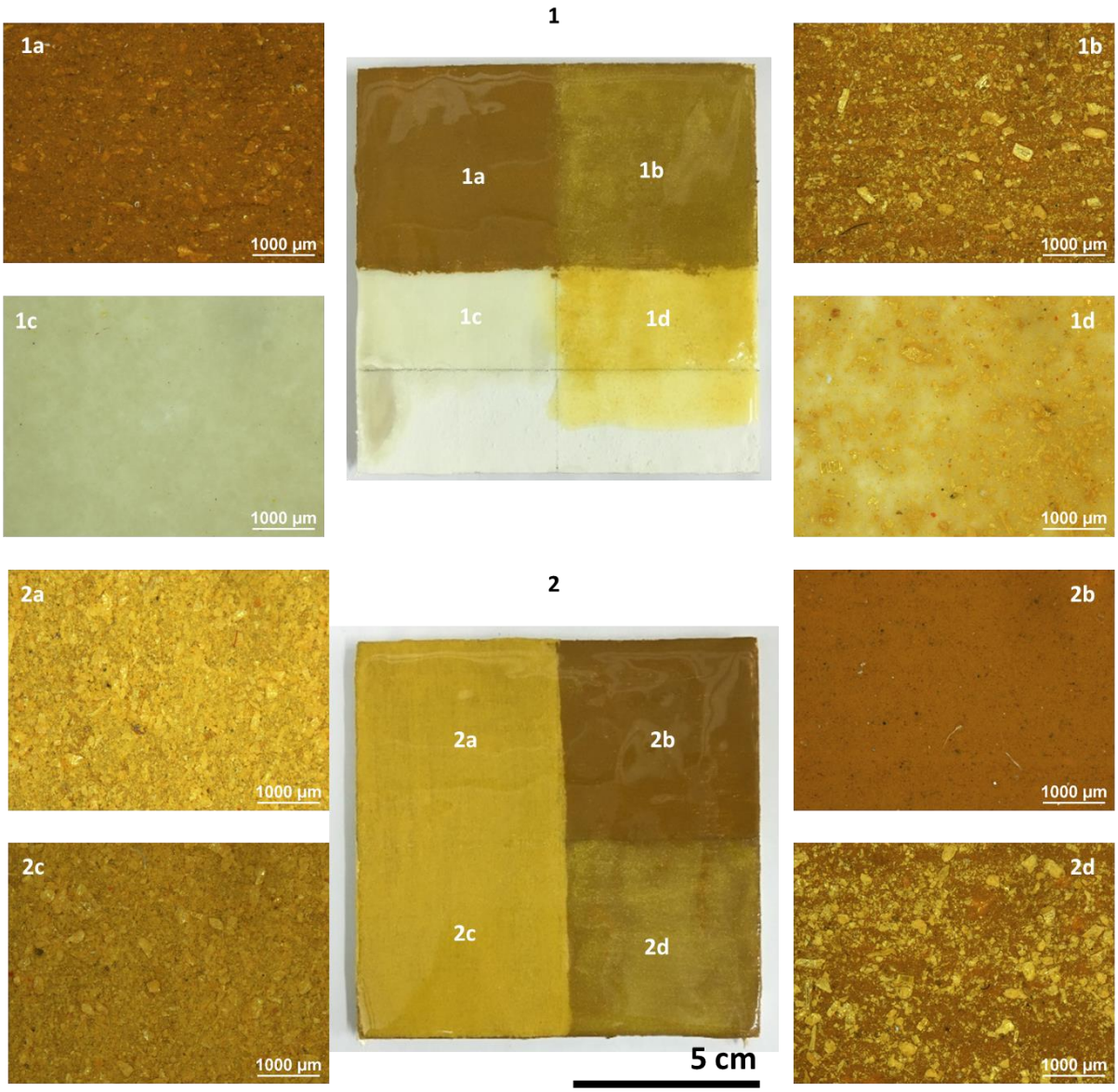


Figure 5 : centre : imagerie VIS des éprouvettes 1 et 2 ; côtés : images sous loupe binoculaire de chacune de zones.©C2RMF/L. Brunel-Duverger.

Zone	Type de fond	Type de vernis
1a	Monocouche - mélange pigment ferreux + orpiment	Vernis seul
1b	Monocouche - mélange pigment ferreux + orpiment	Vernis avec orpiment
1c	Sans fond - préparation blanche à base de calcium	Vernis seul
1d	Sans fond - préparation blanche à base de calcium	Vernis avec orpiment
2a	Bicouche - pigment ferreux / orpiment	Vernis seul
2b	Monocouche - pigment ferreux	Vernis seul
2c	Bicouche - pigment ferreux / orpiment	Vernis avec orpiment
2d	Monocouche - pigment ferreux	Vernis avec orpiment

Tableau 1 : description de la nature du fond et du vernis pour chaque zone des éprouvettes.

III. Analyses des éprouvettes

1. Distribution des matériaux sur une surface (x,y)

1) Imagerie UVF – répartition du vernis

Comme déjà évoqué, sous rayonnement UV la résine mastic se distingue grâce à sa fluorescence jaune caractéristique. Cependant, dans le cas des éprouvettes, le vernis seul apparaît bleuté quand celui contenant de l'orpiment (zones notées *) apparaît plus jaune (fig.6.b et fig.6.d). Cette différence pourrait être liée à la recette de fabrication ou encore du fait de la présence résiduelle d'essence de térébenthine dans la couche de vernis pas totalement sèche.

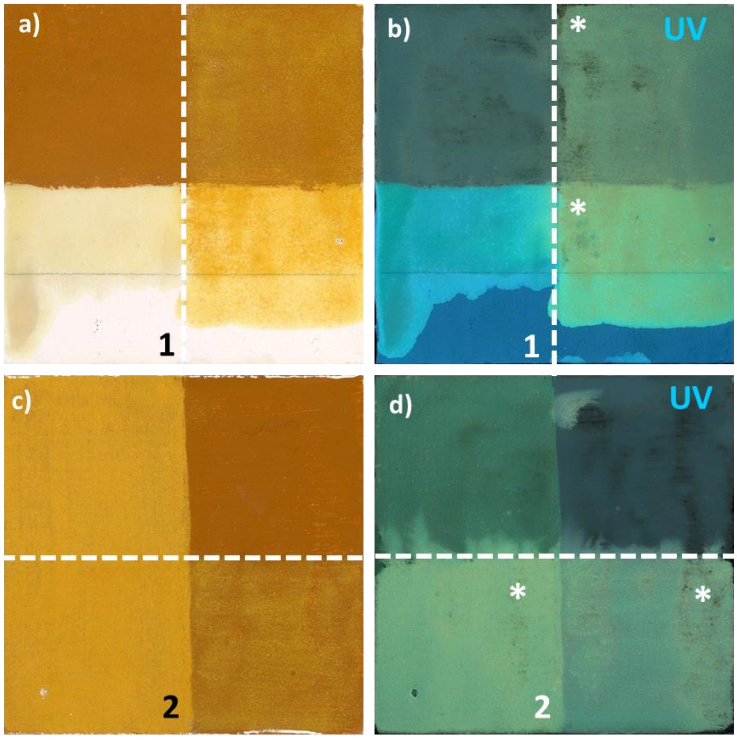


*Figure 6 : (a) et (c) imageries VIS ; (b) et (d) imageries UVF des éprouvettes 1 et 2. * localise les zones avec ajout intentionnel d'orpiment.©C2RMF/A. Maigret.*

Malgré cette différence de couleur de fluorescence l'imagerie UVF permet de visualiser la distribution du vernis à l'échelle des éprouvettes.

2) XRF-2D – répartition des éléments Fe, As et Ca

a) Étude des fonds

Ne sont étudiés dans cette section que les zones de fond dont la couche de vernis est pure, sans orpiment. Il s'agit des zones 1a, 2a et 2b qui se trouvent encadrées sur la figure 7. La figure 8 et le tableau 2 rappellent leur composition respective.

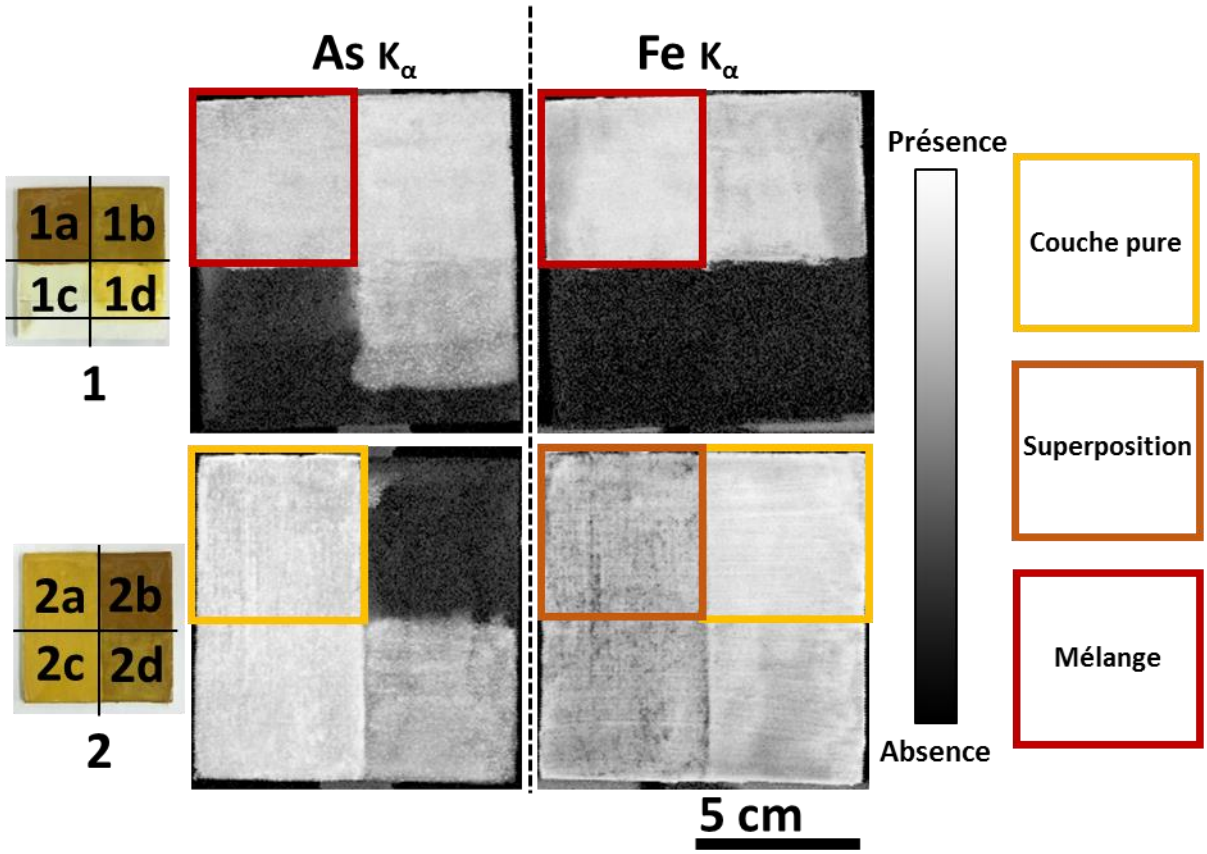


Figure 7 : cartographies XRF des éléments As raie K_α et Fe raie K_α pour les éprouvettes n^{os} 1 et 2.©C2RMF/L. Brunel-Duverger.

Rappels

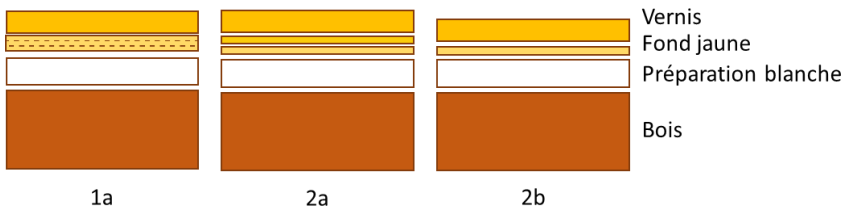


Figure 8 : schémas de la stratigraphie des zones 1a, 2a et 2b.

Zone	Type de fond	Type de vernis
1a	Monocouche - mélange pigment ferreux + orpiment	Vernis seul
2a	Bicouche - pigment ferreux / orpiment	Vernis seul
2b	Monocouche - pigment ferreux	Vernis seul

Tableau 2 : récapitulatif de la nature du fond et du vernis des zones 1a, 2a et 2b.

Dans le cas des monocouches pures en surface (2a pour l'As et 2b pour le Fe - encadrés jaunes fig.7), les pigments de ces couches sont à leur concentration maximale et, du fait de leur localisation en surface, leur émission XRF ne souffre pas d'effet d'absorption. En conséquence, le signal enregistré est maximal et définit le maximum de l'échelle normalisée.

Partie 2 : Position de l'Orpiment dans la Stratigraphie

Dans le cas du fond monocouche contenant deux pigments en mélange (1a – encadrés rouges fig.7), les pigments sont en concentration inférieure aux deux cas précédents du fait du mélange. Le signal enregistré est donc légèrement inférieur ce qui se traduit par un blanc moins intense dans l'image.

Finalement, en ce qui concerne la monocouche de fer sous-jacente à une monocouche d'arsenic (2a – encadré orange fig.7), son intensité est moindre en comparaison de la monocouche de fer en surface (2b – encadré jaune fig.7) car son émission XRF est en partie absorbée par la monocouche d'arsenic en surface. L'image résultante est la plus grisée de toutes.

En se basant uniquement sur l'échelle en niveaux de gris des images XRF-2D, il est donc possible de distinguer ces trois types de fond jaune entre eux. Une monocouche pure montrera la présence d'un seul élément (Fe ou As), une monocouche en mélange (50/50) détectera la présence de fer et d'arsenic avec des tonalités comparables tandis que le fond bicouche As sur Fe présentera une tonalité plus grisée pour le Fe du fait de l'absorption d'une partie de son signal XRF par l'As.

b) Impact de l'orpiment dans le vernis

On ne considère ici que les résultats des zones des couches de vernis avec ajout d'orpiment. Il s'agit des zones 1b, 1d, 2c et 2d, toutes encadrées sur la figure 9, dont les stratigraphies sont rappelées en figure 10 et tableau 3. Les résultats sont présentés par élément chimique.

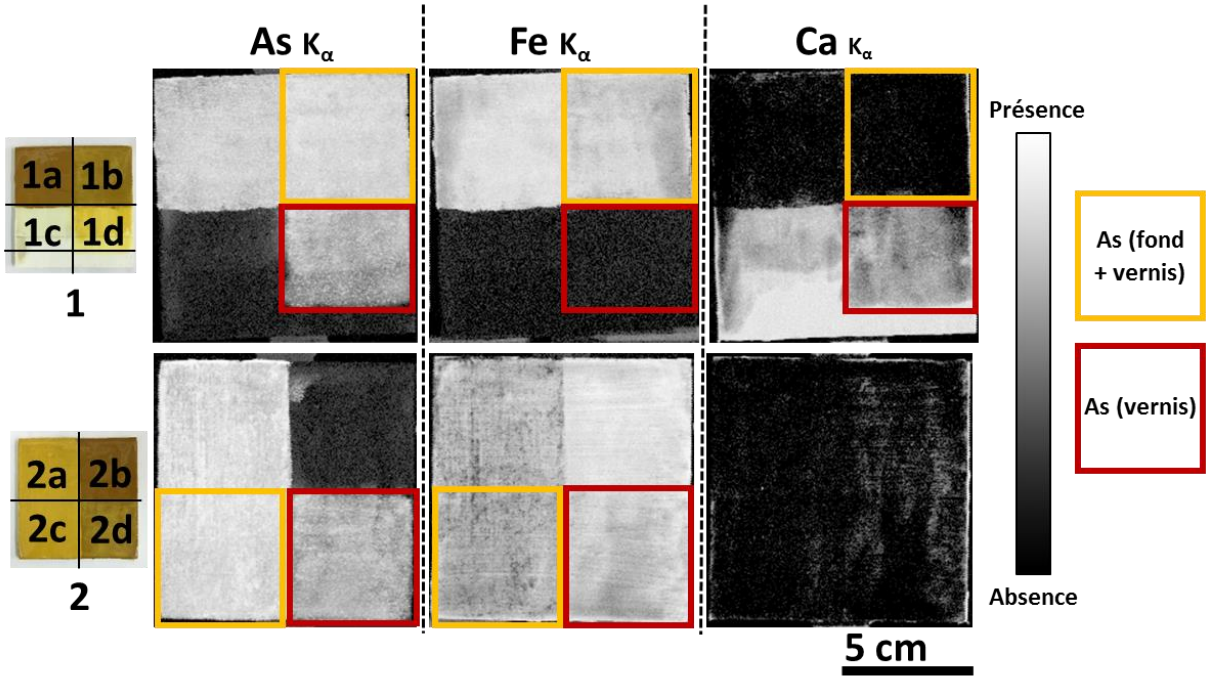


Figure 9 : cartographies XRF des éléments As raie K_α, Fe raie K_α et Ca raie K_α pour les éprouvettes n^{os} 1 et 2.©C2RMF/L. Brunel-Duverger.

Rappels

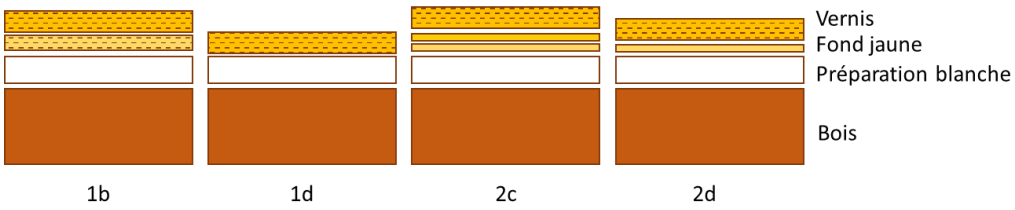


Figure 10 : schémas de la stratigraphie des zones 1b, 1d, 2c et 2d.

Zone	Type de fond	Type de vernis
1b	Monocouche - mélange pigment ferreux + orpiment	Vernis avec orpiment
1d	Sans fond - préparation blanche à base de calcium	Vernis avec orpiment
2c	Bicouche - pigment ferreux / orpiment	Vernis avec orpiment
2d	Monocouche - pigment ferreux	Vernis avec orpiment

Tableau 3 : récapitulatif de la nature du fond et du vernis des zones 1b, 1d, 2c et 2d.

Dans le cas des zones où l'orpiment est uniquement présent dans le vernis (1d et 2d – encadrés rouges fig.9), le signal de l'arsenic est moins intense et plus diffus que dans le cas où l'As est présent dans la couche picturale (2a). Il est même par endroit possible d'apprécier la distribution des grains dans le vernis.

Par contre dans les cas 1b (fond mélange) et 2c (fond bicouche) où l'As est présent à la fois dans le fond et dans le vernis (encadrés oranges fig.9), la distinction est impossible. En effet, même si la présence supplémentaire d'orpiment dans le vernis apporte une contribution au signal total d'As enregistré, la différence de tonalité (échelle de gris) observée est trop faible (cartographie As – fig.9).

La présence d'orpiment dans le vernis peut aussi être mise en évidence sur la préparation blanche à base de calcium (1d par rapport à 1c) et sur un fond constitué uniquement de pigments ferreux (2d par rapport à 2b). L'arsenic contenu dans le vernis absorbe l'émission de rayons X du Ca et du Fe sous-jacent. Cependant, dans le cas du fer, cette absorption est trop faible pour être interprétable dans le cas d'une étude sur un objet archéologique. Dans le cas des fonds en mélange ou bicouche la différence de signal n'est pas perceptible du fait de la présence conjointe d'As dans le vernis et dans le fond (1b et 2c par rapport à respectivement 1a et 2a).

c) Discussion

Dans le cas des éprouvettes, il est possible d'interpréter les différences d'intensité des cartographies de l'arsenic et du fer. Mais ces différences restent relatives. Les interprétations sont ici aisées à entreprendre dans la mesure où la mise en œuvre précise des échantillons expérimentaux (stratigraphie et composition) est connue et les différents cas sont juxtaposés facilitant leur distinction par comparaison.

Appliquée aux objets archéologiques, l'interprétation des données XRF pourrait s'avérer complexe. L'étude des coupes stratigraphiques des prélèvements sur les cercueils a mis en évidence que les épaisseurs des couches de fond jaune varient d'un cercueil à l'autre et parfois au sein d'un même objet ce qui peut provoquer de fortes variations dans les intensités XRF enregistrées. D'autre part, au-delà du phénomène d'absorption des rayons X, des variations d'intensité peuvent être provoquées par la non-planéité de l'objet étudié. Il faut donc tenir compte des volumes de l'objet étudié lors de l'interprétation des résultats. Proposer des conclusions sur l'organisation de la stratigraphie se basant sur les seules cartographies XRF semblent donc délicates à tirer. Ces cartographies chimiques permettent toutefois d'observer la répartition des éléments en deux dimensions à une échelle représentative de l'objet (400 × 400 mm² par acquisition). Pour comprendre l'agencement des couches et des matériaux les uns par rapport aux autres, il est donc nécessaire de trouver une technique qui, couplée à la XRF-2D, permettra d'obtenir des informations quant à la distribution en profondeur (z) des éléments préalablement mis en évidence.

2. Distribution des éléments selon une profondeur (z)

1) La spectroscopie de rétrodiffusion élastique de Rutherford (RBS) (x,y,z)

a) Résultats

Toutes les zones des éprouvettes ont été analysées. Nous ne présenterons ici que les résultats obtenus sur trois d'entre elles, dont les stratigraphies sont rappelées en figure 11 et le tableau 4. Il s'agit de celles représentées par des points de couleur sur la figure 12 : 1a (bleu), 1b (jaune), 2d (vert).

Rappels

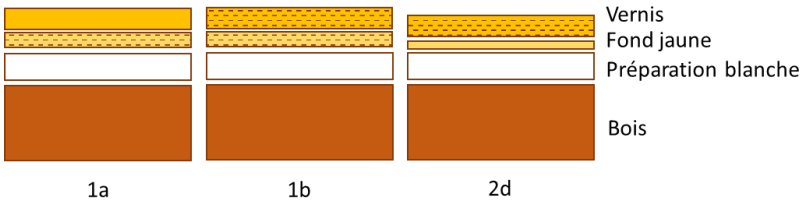


Figure 11 : schémas de la stratigraphie des zones 1a, 1b et 2d.

Zone	Type de fond	Type de vernis
1a	Monocouche - mélange pigment ferreux + orpiment	Vernis seul
1b	Monocouche - mélange pigment ferreux + orpiment	Vernis avec orpiment
2d	Monocouche - pigment ferreux	Vernis avec orpiment

Tableau 4 : récapitulatif de la nature du fond et celle du vernis sur les zones 1a, 1b et 2d.

Cette sélection permet une comparaison entre deux échantillons avec un fond identique et deux vernis différents ainsi qu'une comparaison entre deux échantillons avec le même vernis et deux fonds différents.

Les spectres obtenus sont présentés en figure 13. Le code couleur des spectres coïncide avec celui des zones d'analyse de la figure 12. Nous avons donc respectivement un spectre bleu pour la zone 1a, un spectre jaune pour la zone 1b et un spectre vert pour la zone 2d.

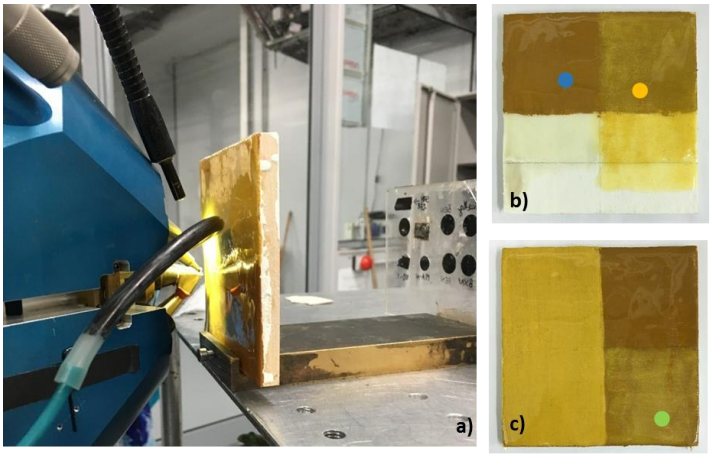


Figure 12 : (a) photographie de l'éprouvette 2 positionnée pour analyse RBS devant le nez de AGLAE ; (b) et (c) localisation des zones d'acquisitions dont les spectres sont présentés en figure 13.©L. Brunel-Duverger.

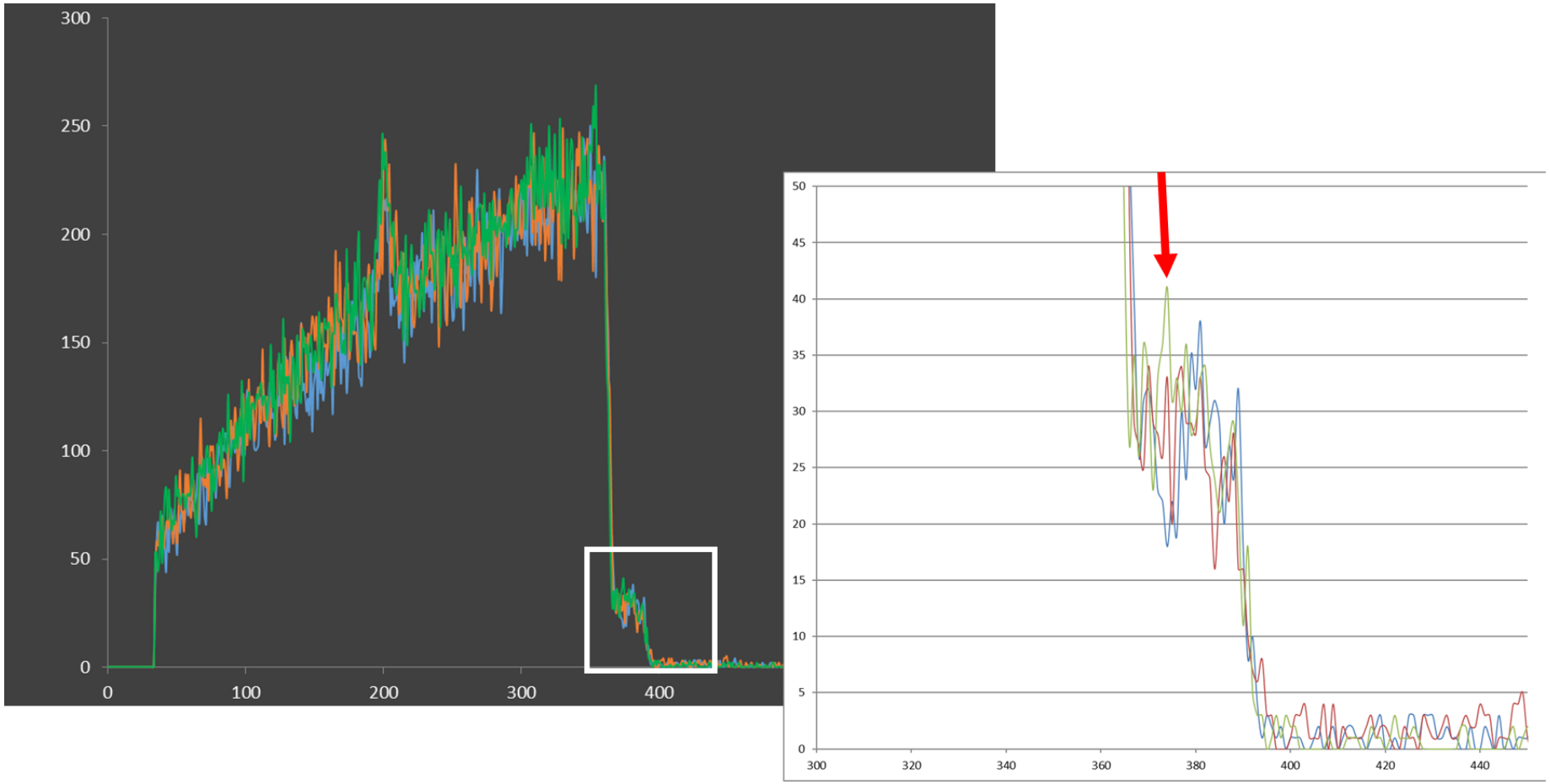


Figure 13: spectres RBS obtenus sur les zones 1a, 1b et 2d ; zoom de la zone d'intérêt où se situe le pic d'arsenic d'après la simulation (fig.14.a) .©C2RMF/Q. Lemasson, et L. Brunel-Duverger.

Partie 2 : Position de l'Orpiment dans la Stratigraphie

Les trois spectres obtenus sont extrêmement bruités mais présentent cependant des profils RBS très similaires. La forte intensité du bruit est due aux paramètres expérimentaux choisis (temps rapide d'acquisition et faible intensité incidente) pour préserver la matrice organique de tout dégât irréversible. Ces conditions expérimentales ne permettent pas de fournir un rapport signal/bruit suffisamment bon, et en conséquence, les résultats obtenus sont peu exploitables.

Diverses simulations ont été faites en utilisant NDF (fig.14.a). Il s'est avéré que si l'on atteignait la couche de fond contenant soit du Fe soit de l'As, il apparaitrait une bosse entre le pic d'hélium et le front du carbone (spectre rouge fig.14.a) qui n'est pas observée sur les données expérimentales (fig.14.a). Il est donc possible que dans le cas présent, seule la couche de vernis soit analysée par RBS.

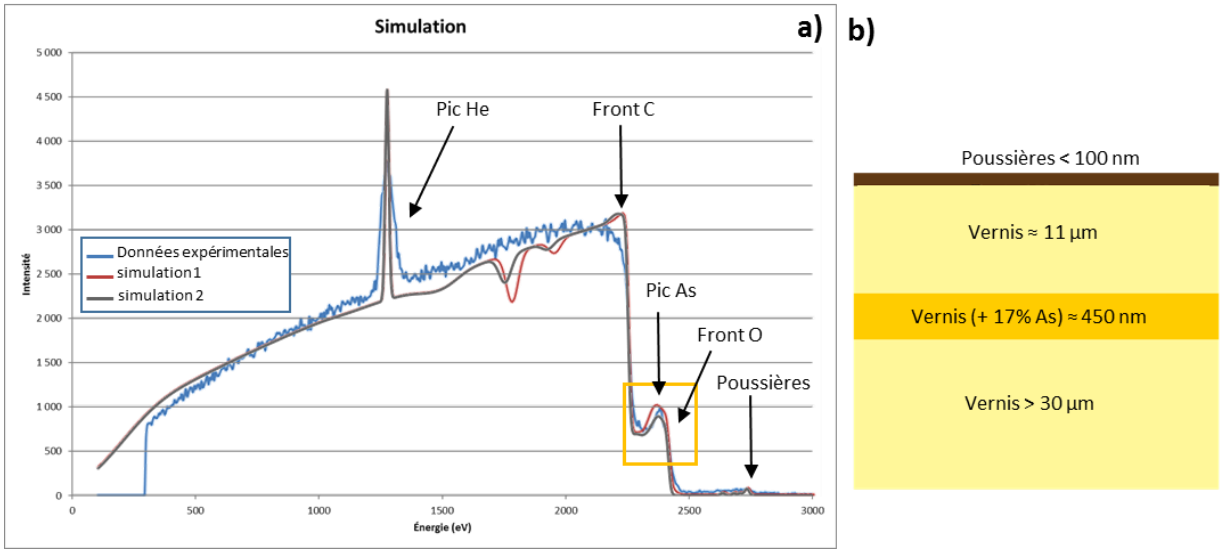


Figure 14 : (a) superposition des simulations 1 et 2 au profil RBS des données expérimentales ; (b) schéma de la stratigraphie découlant de la simulation 2. ©C2RMF/Q. Lemasson.

Après différentes tentatives pour déterminer les fronts des éléments et l'origine du pic voisin du front de l'oxygène, la simulation suivante a été privilégiée :

- une couche d'hélium (de 1000 TFU) pour symboliser le flux d'hélium
- une fine couche (300 TFU) de divers éléments (Ca, Si, S, Al) qui pourraient être des poussières à la surface de l'objet. Cette partie du spectre pourrait être aussi constitué du *pile-up* mais le taux de comptage semble être trop faible pour que cela se produise.
- une couche épaisse (75 000 TFU) de vernis (C 80% ; O 20%)
- une couche (3000 TFU) d'un mélange de vernis(C 80% ; O 20%) et d'orpiment (17% As_2S_3)
- une seconde couche de vernis (plus de 220 000 TFU)

Les TFU sont une unité d'épaisseur correspondant à 10^{22} at/cm². La conversion peut se faire en nm si l'on connait la densité des matériaux ce qui est compliqué dans le cadre de cette étude. La densité d'un vernis doit se situer aux alentours de 1,5 g/cm² (d'après les densités de résines modernes), celle de l'orpiment est de 3,4 g/cm². On peut estimer la densité de la couche mixte autour de 1,9 g/cm². Il faut aussi estimer la masse molaire moyenne de ces couches, à savoir 12,8 g/mol pour le vernis et 17,3 g/mol pour la couche avec orpiment. En utilisant ces densités et masses molaires en compte, on peut estimer l'épaisseur de la couche supérieure de vernis est d'environ 11 µm, celle de la couche de vernis avec orpiment à 450 nm et celle de la seconde couche de vernis à plus de 30 µm (fig.14.b).

Cette hypothèse propose donc un pic comme marqueur de grains riches en As piégés dans le vernis, présenté en figure 14 (b) sous la forme d'une couche. En pratique, ce pic se trouve perdu au milieu du bruit de fond avec lequel il peut se confondre. Les analyses PIXE n'ont pas détecté la présence d'As dans la zone 2d, où l'arsenic est présent uniquement dans le vernis. Sa concentration doit se situer sous le seuil de détection. En ce qui concerne l'orpiment présent dans les fonds 1a et 1b, il est détecté par PIXE mais pas par RBS. Le signal RBS provenant du fond se trouve sous la limite de détection en partie du fait qu'il est absorbé par la couche de vernis.

b) Discussion

La spectroscopie RBS qui paraissait une option intéressante pour répondre à notre problématique s'avère inefficace du fait des limites imposées dans le choix des conditions expérimentales.

En effet, de par sa nature organique, le vernis est extrêmement sensible au faisceau d'ions. Les paramètres d'analyse nécessaires pour la préserver ne permettent pas d'obtenir un signal supérieur aux limites de détection, ni d'améliorer suffisamment le rapport signal sur bruit. Dans le cas présent, le signal RBS de l'arsenic est d'autant plus faible que sa concentration dans le vernis est faible. Enfin, un dernier point limitant, semble être la trop grande dispersion des grains d'arsenic dans la matrice. Dans l'éventualité où des analyses auraient pu être effectuées dans des conditions permettant d'obtenir une réponse exploitable, le résultat aurait finalement rendu compte d'une position moyenne (couche simulée fig.14.b) et non pas de la position réelle des grains au sein de la couche de vernis.

La spectroscopie de rétrodiffusion élastique de Rutherford a donc été exclue du protocole d'analyse.

2) La Tomographie de Cohérence Optique (OCT) (x,z)

a) Résultats

Des analyses par OCT ont été effectuées sur toutes les zones des éprouvettes. Ne sont présentés ci-après que les résultats obtenus les zones 2a, 2b, 2c et 2d. La stratigraphie de chacune de ces zones est détaillée en figure 15 et dans le tableau 5.

Rappels

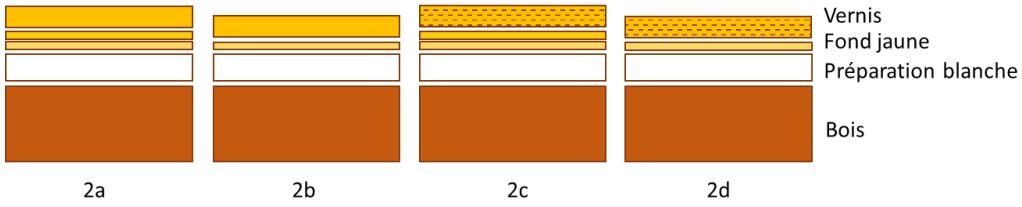


Figure 15 : schémas de la stratigraphie des zones 2a, 2b, 2c et 2d.

Zone	Type de fond	Type de vernis
2a	Bicouche - pigment ferreux / orpiment	Vernis seul
2b	Monocouche - pigment ferreux	Vernis seul
2c	Bicouche - pigment ferreux / orpiment	Vernis avec orpiment
2d	Monocouche - pigment ferreux	Vernis avec orpiment

Tableau 5 : récapitulatif de la nature du fond et celle du vernis dans les zones 2a, 2b et 2d.

Cas A : fond sans orpiment – vernis sans orpiment

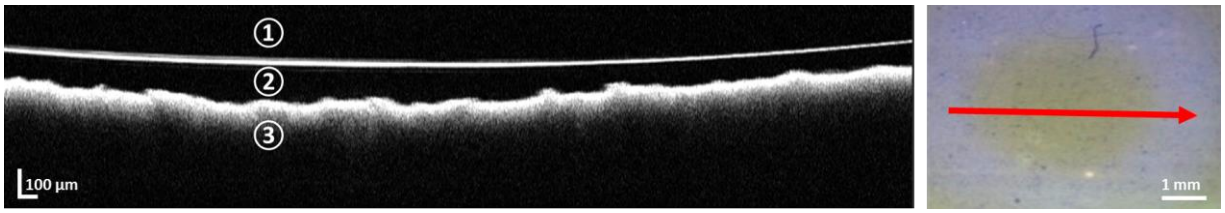


Figure 16 : image OCT associée à l'image de la zone d'acquisition notée par la flèche rouge ; zone 2b. ©C2RMF/C.L. Koch Dandolo et L. Brunel-Duverger.

Cas B : fond avec orpiment - vernis sans orpiment

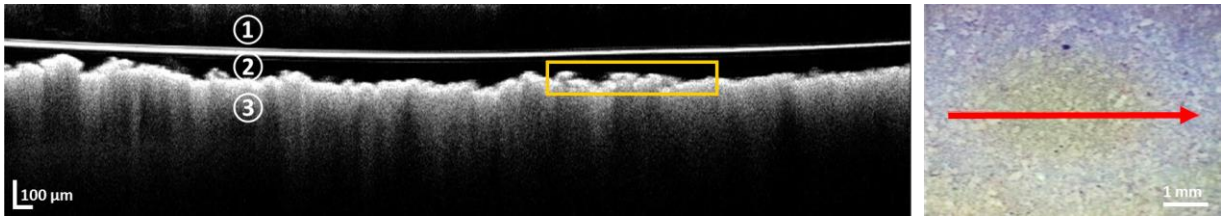


Figure 17 : image OCT associée à l'image de la zone d'acquisition notée par la flèche rouge ; zone 2a. ©C2RMF/C.L. Koch Dandolo et L. Brunel-Duverger.

Cas C : fond sans orpiment – vernis avec orpiment

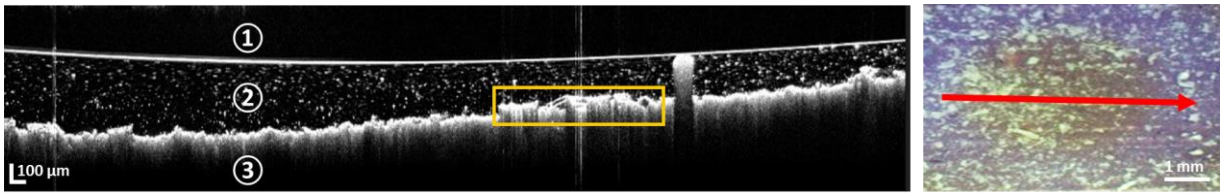


Figure 18 : image OCT associée à l'image de la zone d'acquisition notée par la flèche rouge ; zone 2d.©C2RMF/C.L. Koch Dandolo et L. Brunel-Duverger.

Cas D : fond avec orpiment – vernis avec orpiment

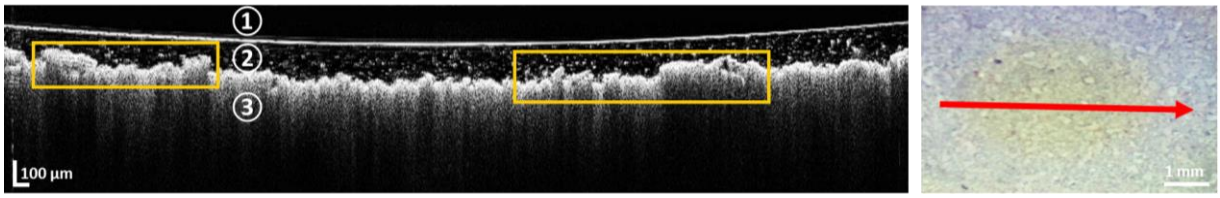


Figure 19 : image OCT associée à l'image de la zone d'acquisition notée par la flèche rouge ; zone 2c.©C2RMF/C.L. Koch Dandolo et L. Brunel-Duverger.

Dans les figures 16 à 19 la zone ① correspond toujours à l'air. La zone ② transparente dans l'infrarouge correspond au vernis. La surface de l'éprouvette est représentée par l'interface blanche observée entre la zone ① et la zone ②. Cette interface apparaît en blanc car il y a une différence d'indice de réfraction entre l'air et le vernis. L'interface observée entre la zone ② et la zone ③ correspond à la surface de la couche picturale. Cette dernière apparaît en blanc car le matériau constitutif de la couche diffuse la lumière, elle ne peut être traversée pour obtenir des informations sur les couches sous-jacentes.

Dans les cas A (zone 2b) et B (zone 2a), la couche de vernis (zone ②, fig.16 et fig.17) apparaît en noir ce qui signifie qu'elle est transparente. Aucun matériau diffusant la lumière n'est présent en suspension dans la couche de vernis, quelle que soit la nature du fond. Aucun grain d'orpiment du fond n'a été emporté lors de l'application du vernis. Par contre, dans les cas C et D (zones 2d et 2c), la couche de vernis (zone ②) est parsemée de grains clairs de tailles variables mais relativement fins, ne mesurant que quelques microns. Au niveau des zones analysées, les grains sont dispersés dans toute l'épaisseur de la couche de vernis (zone ②, fig.18 et 19).

Dans les cas A et C (zones 2b et 2d ; fig.16 et fig.18) le fond est constitué d'ocres. Dans les cas C et D (zones 2d et 2c ; fig.17 et fig.19) il est constitué d'une superposition d'ocres et d'orpiment. La nature du fond semble influer sur les aspects de surface du fond, visibles au niveau de l'interface entre la zone ② et la zone ③ (fig.16 à fig.19). Dans tous les cas la surface du fond n'est pas parfaitement plane et présente des irrégularités. Cependant, dans les cas B, C et D (zones 2a, 2d, 2c ; fig.17 à fig.19), les aspects de surfaces sont comparables, et plus particulièrement dans les zones encadrées en jaune. Ces irrégularités semblent avoir des formes tabulaires, qui pourraient correspondre à des grains d'orpiment.

Dans les cas B et D (2a et 2c ; fig.17 et fig.19), la couche de fond ③ est à base d'orpiment, ce dernier serait responsable de l'aspect irrégulier de la surface du fond. Mais, dans le cas C, le fond ne contient pas d'orpiment, malgré un aspect de surface comparable aux cas en contenant. Cette observation pourrait être plutôt justifiée par un effet de sédimentation des grains d'orpiment contenus dans le vernis. Les plus gros grains d'orpiment se seraient déposés, durant le séchage du vernis, à la surface de la couche picturale (interface zones ② et ③) tandis que les grains de taille plus petite seraient restés piégés dans la matrice organique.

Ceci explique pourquoi ils apparaissent très clairement en OCT sous la forme de petits grains blancs diffusant la lumière. Ce profil caractéristique a été observé dans toutes les zones où le vernis contient de l'orpiment. Il est donc fort probable que le cas D présente le profil caractéristique de la couche d'orpiment associé aux grains d'orpiment sédimentés du vernis qu'on ne peut pas différencier.

b) Discussion

L'étude par OCT permet d'obtenir des informations en 2D comme pourrait le faire une coupe stratigraphique, mais ici de façon non-invasive, non-destructive et instantanée. Des acquisitions en 3D de quelques minutes sont également possibles. Elles permettent d'obtenir des données plus représentatives d'une zone d'étude de l'objet, qu'un profil 2D. Les acquisitions rapides permettent leur répétition en plusieurs zones sur un même objet.

L'étude des éprouvettes montre qu'aucun grain d'orpiment n'est observé dans les couches de vernis pur même lorsqu'il est appliqué sur un fond contenant de l'orpiment. Ainsi, dans le cas des éprouvettes, l'application du vernis ne semble pas arracher de grains d'orpiment ou d'ocre du fond, et cela quelle que soit leur taille. Les résultats obtenus tendent à étayer l'hypothèse selon laquelle la présence d'orpiment dans le vernis est intentionnelle.

Dans le cas où l'orpiment a été volontairement ajouté au vernis, il apparaît qu'une proportion des grains de taille importante aient une tendance à sédimenter et se retrouver à l'interface de la couche picturale et du vernis. Ce point important pourrait amener de nouvelles réflexions lors de l'observation des objets. Ainsi il semble intéressant de se reposer la question des fonds jaunes décrits comme une superposition d'une couche d'orpiment sur une couche de pigments ferreux : s'agit-il bien systématiquement d'une bicouche intentionnelle ou cette deuxième couche n'est-elle qu'une sédimentation des grains d'orpiment du vernis. Ainsi, dans le cas d'une sédimentation, uniquement des gros grains devraient se trouver au contact du fond, les plus petits étant toujours dispersés dans le vernis comme il a pu être observé sur les éprouvettes. Dans le cas de bicouche sans orpiment dans le vernis alors le fond doit contenir des grains de diverses tailles et le vernis apparaitre entièrement transparent.

Des prélèvements ont été effectués sur les éprouvettes afin de corréler les tailles réelles des grains à celles mesurées par OCT, ainsi que dans l'objectif de confirmer le phénomène de sédimentation. Malheureusement, le vernis n'étant pas totalement sec, il a été en grande partie dissout par le solvant de la résine d'inclusion. Les coupes obtenues étaient donc inexploitables. Ce travail devrait être effectuer à nouveau quand le vernis sera suffisamment sec.

3. Indentification des phases – DRX *in-situ*

Une seule zone a été analysée, car elle présente une des stratigraphies les plus complexes des éprouvettes : préparation blanche, deux couches de fond et un vernis avec de l'orpiment (zone 2c).

a)

S-K	Cl-K	K-K	Ca-K	Ti-K	Mn-K	Fe-K	As-K	Sr-K
66 ± 8	45 ± 7	33 ± 6	205 ± 14	101 ± 10	233 ± 15	21440 ± 150	12080 ± 110	65 ± 8

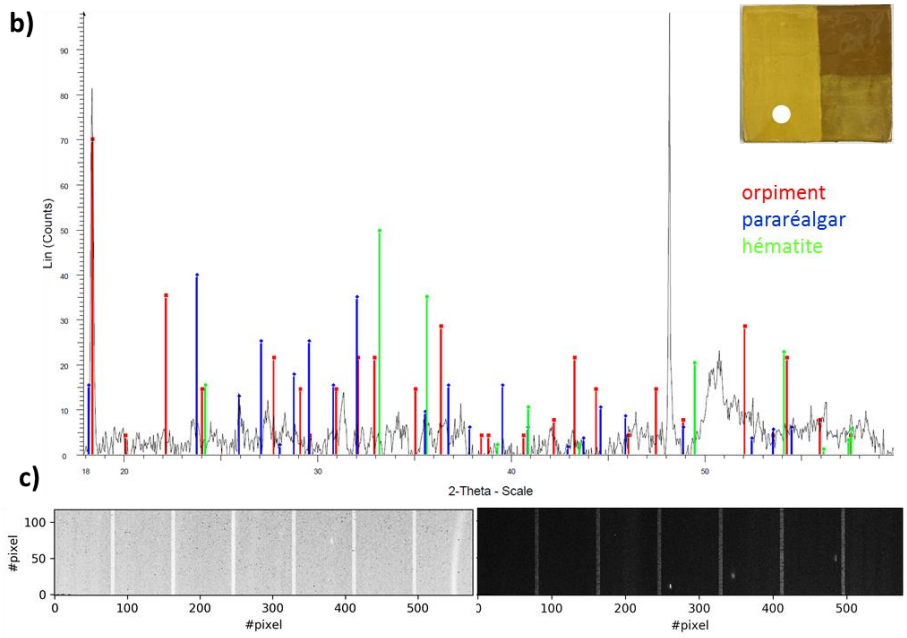


Figure 20: étude par DRX-XRF in-situ de la zone 2c : (a) tableau des données de l'analyse XRF en nombre de coups de la somme des aires de pic de la raie K de chaque élément chimique avec erreur relative ; (b) diffractogramme de rayons X associé (c) images de diffraction.©C2RMF/K. Laclavetine et L. Brunel-Duverger.

Les résultats de l'analyse XRF (fig.20.a) montrent la présence majoritaire de matériaux à base d'arsenic et de fer et en quantité moindre du calcium, du manganèse et du titane. Ces éléments peuvent attribués au vernis (As) et au fond (As, Fe, Ti, Mn) et à la couche de préparation blanche (Ca). Le diffractogramme (fig.20.b) obtenu présente seulement deux pics bien définis. Le premier avec la valeur de 2θ la plus faible correspond à l'anneau observé à l'extrémité droite (au-delà des 500 pixels) de la première image de diffraction (partie gauche fig.20.c). Le second (valeur de 2θ autour de 50°) pourrait correspondre à l'un des spots très intense observable sur l'image de diffraction (fig.20.c droite), se trouve certainement dû à un gros grain monocristallin. Malheureusement, les raies du diffractogramme ne peuvent pas être attribuées avec certitude à des phases précises et cela malgré la connaissance des matériaux constitutifs des éprouvettes. Notre incapacité à enregistrer un diffractogramme exploitable est possiblement liée à la difficulté de positionner l'échantillon à la distance de travail adéquate par rapport à la surface de la couche jaune et non pas par rapport à celle du vernis. Pour cette même raison aucune valeur d'angle ne peut être fournie avec certitude.

IV. Discussion

En conclusion de l'étude des éprouvettes, nous nous proposons d'actualiser le schéma présenté en figure 1 à la lumière de nos résultats (fig.21).

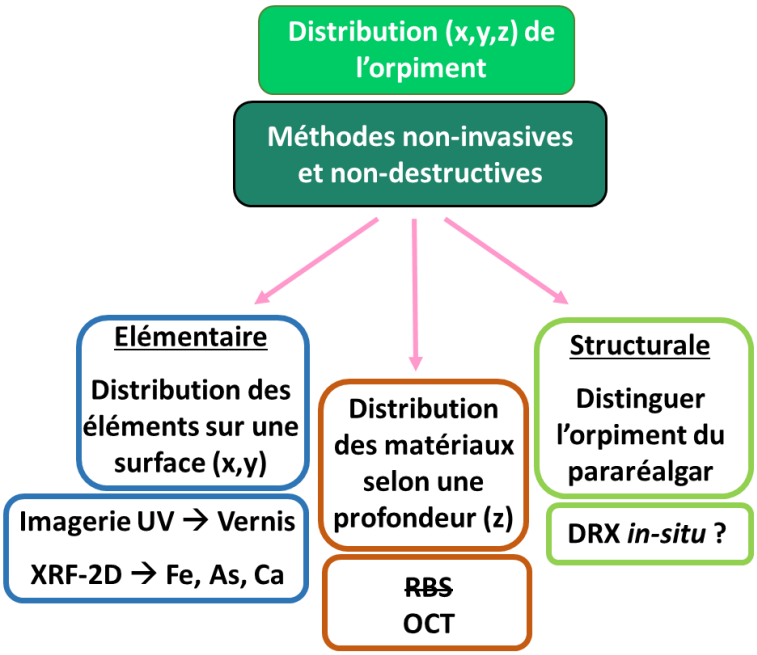


Figure 21 : schéma récapitulatif de la méthodologie appliquée aux éprouvettes pour déterminer la position en (x,y,z) de l'orpiment.

Dans une première étape, la XRF-2D permet d'obtenir des informations sur la répartition des éléments Fe, As et Ca sur une surface (x,y) mais sans rendre compte de la répartition en profondeur (z). Les données XRF couplées à l'imagerie sous UV permettent ensuite de comparer la répartition du vernis avec celle des différents éléments constitutifs des fonds et ainsi identifier les similarités et/ou différences afin d'attribuer chaque contribution au fond et/ou au vernis. Les cas de monocouche à base de fer ou d'arsenic, sont facilement caractérisables quand aucun de ces éléments n'est présent dans le vernis. Pour les cas de mélange, de bicouche et/ou de présence d'arsenic dans le vernis, la répartition des éléments est plus complexe à caractériser uniquement à partir de ces données.

Il est donc nécessaire de déterminer la position dans la stratigraphie, c'est-à-dire en (z), des différents éléments, afin de comprendre leurs arrangements les uns par rapport aux autres. La spectroscopie RBS envisagée et testée dans un premier temps, a été abandonnée : en effet, pour ne pas endommager le vernis, l'énergie du faisceau incident doit être très faible, et s'est révélée insuffisante pour traverser entièrement la couche de vernis, ou pour obtenir un signal exploitable. L'imagerie par OCT a permis, quant à elle, d'obtenir une vision quasi instantanée de la présence ou non de particules dispersées dans la couche de vernis. Elle ne permet cependant pas de déterminer la nature précise de ces particules que ce soit d'un point de vue élémentaire ou structurale.

Partie 2 : Position de l'Orpiment dans la Stratigraphie

En dernière étape, la DRX *in-situ* a été testée, dans l'optique de permettre d'obtenir des données sur la nature des différentes phases présentes dans des zones d'intérêt préalablement localisées grâce à l'exploitation des données (x,y) et (z). Au vu des résultats obtenus sur les éprouvettes des doutes persistent quant à la possibilité d'obtenir des résultats *in situ* viables avec cet équipement sur les objets archéologiques.

L'étude des éprouvettes a permis de mettre en lumière plusieurs points (fig.21). Ainsi, il est désormais possible de postuler qu'aucun grain n'est arraché au fond lors de l'application du vernis alors même qu'un vernis relativement visqueux a été appliqué sur des fonds présentant des granulométries et des aspects de surface hétérogènes. En conséquence, la présence de grains dispersés dans le vernis témoignerait donc bel et bien d'un ajout intentionnel. Il semble également que lors de cet ajout, un effet de sédimentation des plus gros grains se produise, les laissant apparaître à l'interface entre le fond et le vernis.

Chapitre VI – Application aux Objets Archéologiques

I. Objets étudiés

Les équipements choisis dans le protocole final sont tous considérés comme transportables mais nécessitent un espace d'installation au sol relativement conséquent (entre 4 et 9 m²), auquel il faut ajouter celui occupé par l'objet lui-même. De plus, l'utilisation de faisceau de rayons X (XRF, DRX) en dehors des salles dédiées en laboratoire, nécessite la mise en place de diverses mesures de sécurité dans le lieu d'analyse condamnant l'accès à certains espaces le temps des analyses. En raison de ces contraintes et de la forte affluence existant actuellement dans les réserves du musée du Louvre du fait de leur prochain déménagement pour Liévin (62), les analyses en laboratoire ont été préférées aux analyses *in situ* ce qui a eu pour conséquence de limiter le nombre de cercueils pouvant être analysés. Les cercueils sont donc venus au laboratoire. En effet, il est important de préciser que le déplacement des objets au laboratoire demande une organisation logistique tant humaine que d'espace de stockage et entraîne leur immobilisation, parfois pour plusieurs semaines. Ont donc été préférés les objets n'ayant jamais été étudiés, c'est-à-dire ceux ajoutés au corpus dans le cadre de la thèse. Ceux venus au C2RMF dans le cadre de campagnes de restauration ont également été étudiés.

Au total, sur les dix ensembles composant le corpus complet, six cuves de cercueils (n^{os} inv. AF 9592, E 13037, E 18840, E 18843, E 20043, N 2562) ont été étudiées par XRF-2D, trois d'entre elles par OCT (n^{os} inv. E 13037, E 18840, E 20043) et seulement une par DRX (n° inv. E 20043). Pour des questions de disponibilité tant de l'équipement que des objets et de la place disponible dans les réserves du laboratoire, aucun autre cercueil n'a fait l'objet d'analyses par cette dernière technique. Au moment de l'étude par OCT, la stratigraphie des cercueils n^{os} inv. E 13037 et E 18840 était connue. Le premier ne semblait pas présenter d'orpiment dans son vernis alors que c'était le cas du second. Ils ont servi de référence avant l'étude *ex-nihilo* du panneau n° inv. E 20043. Les couvercles (n^{os} inv. AF 9592, E 18840, E 18843, N 2562) n'ont été étudiés que par XRF-2D.

La méthodologie a donc été appliquée à un corpus restreint d'objets permettant ainsi d'évaluer sa validité. Au vu des résultats obtenus lors de l'étude archéométrique, l'étude s'est déroulée en deux temps. En effet, il avait pu être mis en évidence, sur les objets étudiés, des variations d'élaboration à la fois du fond jaune et de l'application du vernis, entre les extérieurs et intérieurs de cuves et les parties inférieures et supérieures des couvercles. Nous avons donc choisi de traiter les cas séparément : tout d'abord les couvercles, puis les cuves.

La nature tridimensionnelle des objets est un point important qui peut s'avérer être un obstacle à la mise en œuvre de certaines analyses *in-situ*. En effet, la géométrie des objets ne permet pas d'avoir accès à toutes les zones souhaitées : ainsi, l'intérieur des cuves n'a pas pu être analysé, sauf dans le cas où ces dernières sont fragmentaires.

II. Étude des couvercles

1. Sélection des objets pour l'analyse par XRF-2D

Le corpus complet est constitué de sept couvercles : un seul associé à un cercueil extérieur (n° inv. AF 9593) et six à des cuves de cercueils intérieurs (n^{os} inv. AF 9590, AF 9592, N 2562, E 13045, E 18840, E 18843). Cinq sont venus au laboratoire pour cette étude (n^{os} inv. AF 9590, AF 9592, N 2562, E 18840, E 18843). Il s'agit d'objets en trois dimensions (fig.22) possédant de nombreuses pièces en volume telles que le visage, les mains, les pieds et parfois même les bras sculptés ou modelés (fig.22.a). Ils sont également obtenus par l'assemblage de diverses pièces de bois rendant la structure globale fragile et difficilement manipulable (fig.22.b). Il n'est donc pas envisageable de positionner le couvercle sur la tranche afin d'avoir accès aux parties planes du dessus de l'objet pour les analyses, ni même de positionner l'équipement en suspension au-dessus pour des raisons de sécurité.



Figure 22: imagerie VIS des couvercles des cercueils (a) n° inv. E 18843 vue latérale côté senestre et (b) n° inv. N 2562 vue de face.©C2RMF/A. Maigret.

Dans le cas des couvercles, nous cherchons à déterminer à la fois la nature du fond et son application à l'échelle du couvercle, et la possible présence de particules dans le vernis. La nature du fond a été étudiée sur la zone la plus plane de chacune des deux tranches de chaque couvercle. Cette zone est située entre le coude et le pied (dextre et sénestre). Pour déterminer la présence ou non de fond jaune sous le collier, une seule zone était analysable par XRF-2D en raison des problèmes de géométrie énoncées précédemment. Il s'agit de la zone de jonction entre le collier et le reste du décor (fig.23). La surface moyenne analysée est de 15 × 30 cm².

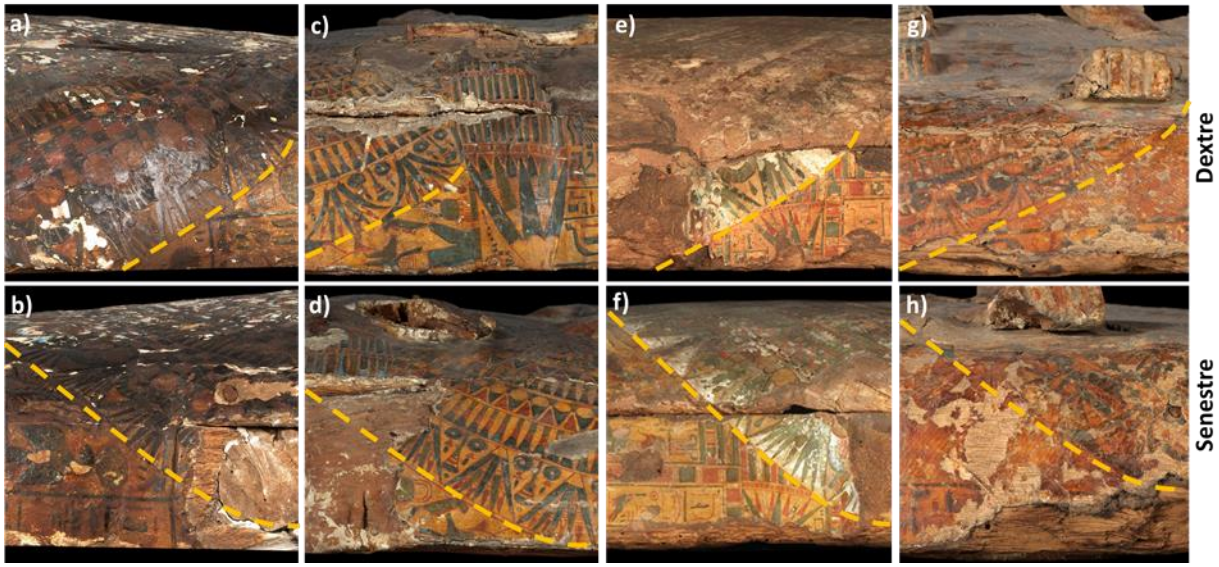


Figure 23 : imageries VIS respectivement des vue latérales dextres et sénestres des couvercles des cercueils (a) et (b) n° inv. AF 9590 ; (c) et (d) n° inv. N2562 ; (e) et (f) n° inv. E 18840 ; (g) et (h) n° inv. E 18843. Le tracé en tirets jaunes délimite les dernières rangées du collier du début du décor. ©C2RMF/A. Maigret et L. Brunel-Duverger.

Les observations visuelles des zones de jonction à dextre et senestre de chacun des couvercles, permet de sélectionner les meilleures zones à analyser :

- **Le couvercle n° inv. AF 9590 :** les parties dextre (fig.23.a) et senestre (fig.23.b) s'avèrent largement restaurées. La zone senestre présente d'importantes lacunes.
- **Le couvercle n° inv. AF 9592 :** est dans un très mauvais état de conservation, la polychromie est absente sur chacune des deux parties (non présentées en fig.23, voir annexes Partie 1 fig.47).
- **Le couvercle n° inv. N 2562 :** la zone dextre (fig.23.c) est dans un état de conservation remarquable, mais le modelé du bras peut rendre l'analyse difficile. La zone senestre (fig.23.d) est très abîmée, seulement une très petite portion est disponible pour l'analyse.
- **Le couvercle n° inv. E 18840**: les parties dextre ou senestre sont accessibles (fig.23.e et fig.23.f). La polychromie, légèrement abîmée, laisse apparaître de façon évidente la différence de traitement entre le collier et le reste du couvercle. L'absence de fond jaune sous le collier est visible sans même entreprendre d'analyse. Il ne semble donc pas pertinent d'étudier plus en détail ce cercueil.
- **Le couvercle n° inv. E 18843** : la partie dextre (fig.23.g) est bien conservée quand celle senestre (fig.23.h) présente de nombreuses lacunes dans la zone d'intérêt.

Deux zones seraient donc suffisamment bien conservées pour permettre l'étude de la mise en œuvre du fond des couvercles : la zone dextre (fig.23.c) du couvercle n° inv. N 2562 et la zone dextre (fig.23.g) du couvercle n° inv. E 18843. Mais du fait des variations de volumes dans la zone d'intérêt du couvercle n° inv. E 18843 (voir annexes Partie 1 fig.55), l'analyse par XRF-2D n'a pu être effectuée que sur le couvercle n° inv. N 2562 (fig.24).

2. Distribution des matériaux sur une surface (x,y) – imagerie UVF et XRF-2D

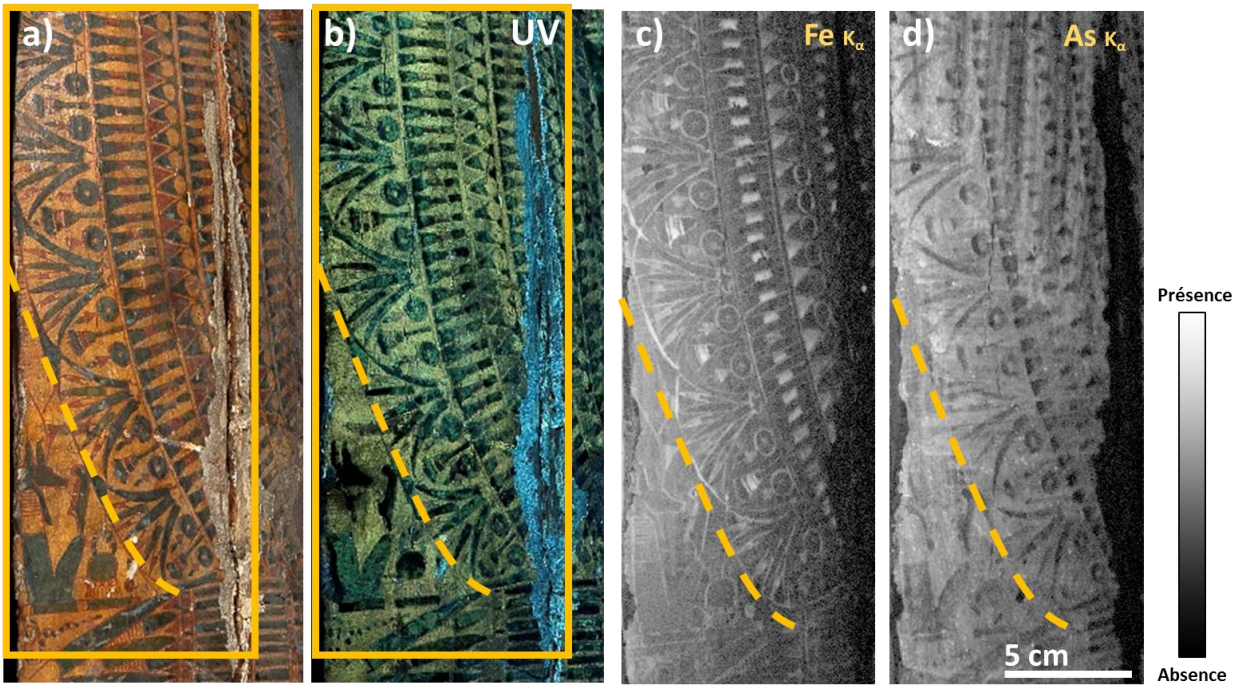


Figure 24 : zone d'analyse de la partie dextre du collier appartenant au couvercle du cercueil intérieur n° inv. N 2562 : imageries (a) VIS ; (b) UVF ; (c) et (d) respectivement les cartographies XRF des éléments Fe raie K_α et As raie K_α.©C2RMF/A. Maigret et L. Brunel-Duverger.

La cartographie du fer (fig.23.c) correspond aux zones rouges, tant du dessin préparatoire que des zones de rempli et du contour final. Hormis ces contributions, le fer est aussi détecté sur l'ensemble de la surface (image non noire, teinte grise de la surface fig.24.c), comme c'est également le cas pour l'arsenic (fig.24.d). Ces répartitions apparaissent homogènes sur l'ensemble de la surface.

Des analyses complémentaires ont été effectuées sur une zone localisée dans une partie bien plus basse du décor du couvercle (annexes fig.53). Les résultats sont similaires à ceux obtenus au niveau du collier confirmant une application uniforme des matériaux à base de Fe et d'As sur l'ensemble du couvercle. Le fait que les motifs verts et bleus soient visibles en sombre (négatif) au niveau de la cartographie de l'As témoigne de la présence de cet élément en dessous de la couche de polychromie. De l'As est donc présent dans le fond jaune. Cependant, il se peut qu'une partie du signal de l'As témoigne aussi de son éventuelle présence dans le vernis, qui se trouve également appliqué de façon uniforme sur la surface (fig.24.b). Il est ici impossible de déterminer s'il s'agit d'un fond bicouche fer puis arsenic ou monocouche obtenu par mélange des deux matériaux.

Au-delà de l'aspect matériel, il est également possible de visualiser le sens d'application du fond, qui se trouve être clairement distinguable dans le cas du signal de l'arsenic (fig.24.d).

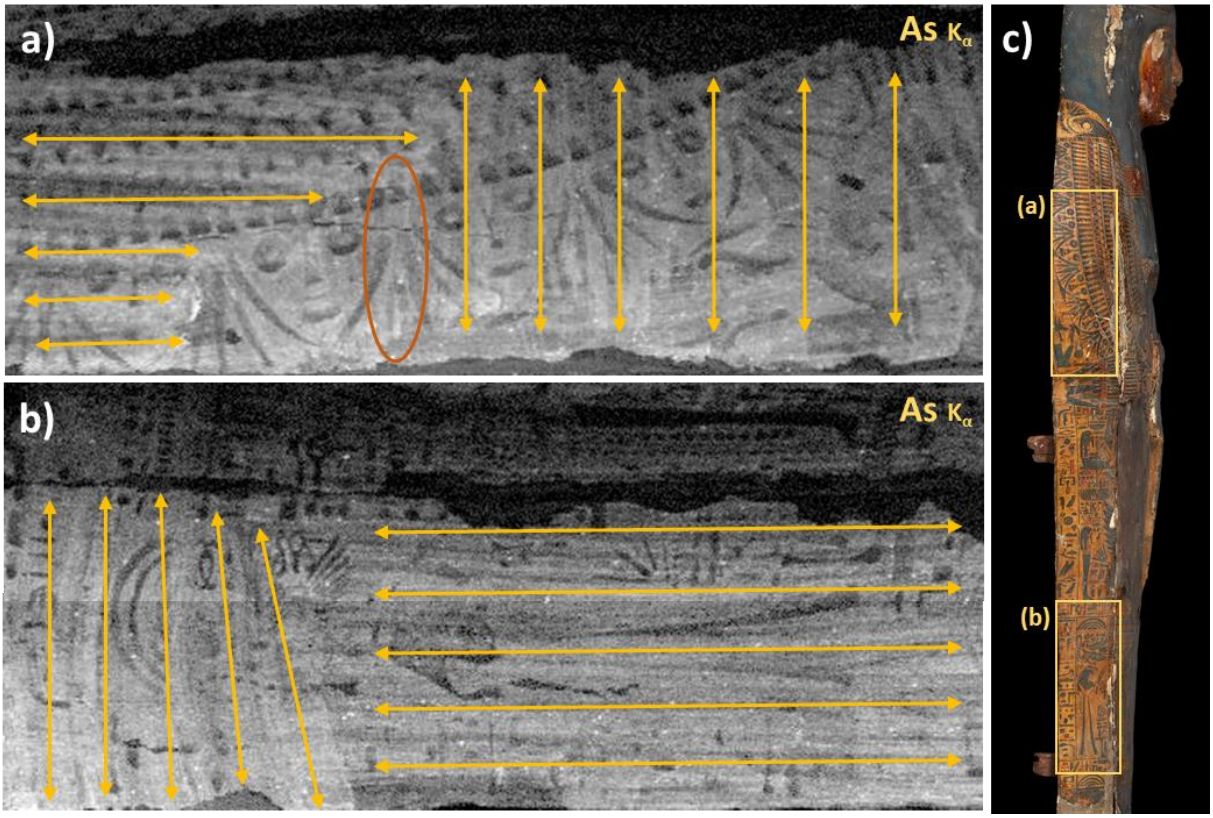


Figure 25 : cartographies XRF de l'élément As raie K_α obtenues sur le côté dextre du couvercle du cercueil n° inv. N 2562 (a) zone de jonction collier/décor ; (b) décor dans la partie basse ; (c) localisations des zones analysées sur l'image VIS.©C2RMF/L. Brunel-Duverger et ©C2RMF/A. Maigret.

Les directions d'application sont notifiées par des doubles flèches jaunes sur la figure 25. Sur les deux cartographies, des zones peuvent être définies où les mouvements d'application sont parallèles entre eux. Ils deviennent perpendiculaires lorsque l'on compare les zones entre-elles. Des coulures sont également observables (zone encerclée en marron fig.25.a) indiquant que le couvercle était positionné à plat lors de l'application du fond.

Le couvercle du cercueil n° inv. N 2562 est pour le moment l'unique exemple du corpus où le fond jaune est appliqué sous les motifs du collier, mais aussi présentant une application dans plusieurs directions. L'importance que nous devons porter à ce type de détails est difficile à déterminer. En effet, la limite entre un geste aléatoire et, un geste volontaire et maîtrisé, n'est pas discernable. Quand observés, ils seront bien évidemment renseignés. Une fois combiné aux autres données obtenues sur les différents objets ils pourront peut-être apparaître comme un détail discriminant pour répondre à la problématique d'attribution des objets à des ateliers de fabrication.

D'un point de vue plus général, nous pouvons affirmer que malgré les contraintes géométriques des objets et de la technique XRF-2D, il est possible d'obtenir des informations quant à la répartition des éléments constitutifs du fond et/ou du vernis dans certaines zones praticables du couvercle. Aucun examen par OCT n'a été effectué sur les couvercles pour des raisons logistiques. Nous ne pourrons donc pas commenter la présence ou non d'As dans le vernis.

III. Étude des cuves – cas des parois extérieures

Dans les cas des cercueils complets seules les parois externes ont pu être étudiées. Pour un même cercueil, nous ne pourrons donc pas comparer les mises en œuvre des décors extérieurs à ceux intérieurs.

1. Distribution des matériaux sur une surface (x,y) – imagerie UVF et XRF-2D

Pour une optimisation de sa mise en œuvre et une homogénéité de la cartographie enregistrée, la XRF-2D nécessite des surfaces relativement plates.

Le cercueil est donc positionné de telle sorte que la surface à analyser soit la plus plane et la plus parallèle possible au déplacement du faisceau (fig.26). La zone d'analyse est donc sélectionnée à la fois en fonction de ces critères géométriques et de son intérêt par rapport à la problématique. Le positionnement du cercueil et sa manipulation délicate requiert un temps non négligeable qui peut être, pour chaque zone d'analyse, de l'ordre de 30 à 45 minutes.



Figure 26 : photographie du cercueil n° inv. N 2562 en cours d'analyse par XRF-2D – scène senestre présentée dans la figure 32.©L.Brunel-Duverger.

Les parois extérieures de cinq cuves ont fait l'objet d'analyses par XRF-2D. Dans chaque cas des cartographies sont réalisées à la fois sur les parois dextre et senestre afin de s'assurer de l'homogénéité de la mise en œuvre du décor à l'échelle de l'objet. Face à la quantité non négligeable de résultats obtenus, seuls quelques exemples représentatifs ont été développés pour illustrer le propos.

Partie 2 : Position de l'Orpiment dans la Stratigraphie

1) Cercueil n° inv. E 18843

Grâce à l'imagerie sous UV (fig.27.b), on observe que le vernis est réparti de manière homogène. Si certaines zones ne fluorescent pas, c'est qu'elles correspondent à des lacunes de polychromie où le support est à nu, ou à certaines zones bleues et vertes. Dans ce dernier cas, cela est dû au fait que le vernis apparaît plus fin sur ces zones (fig.27.a et fig.27.b).

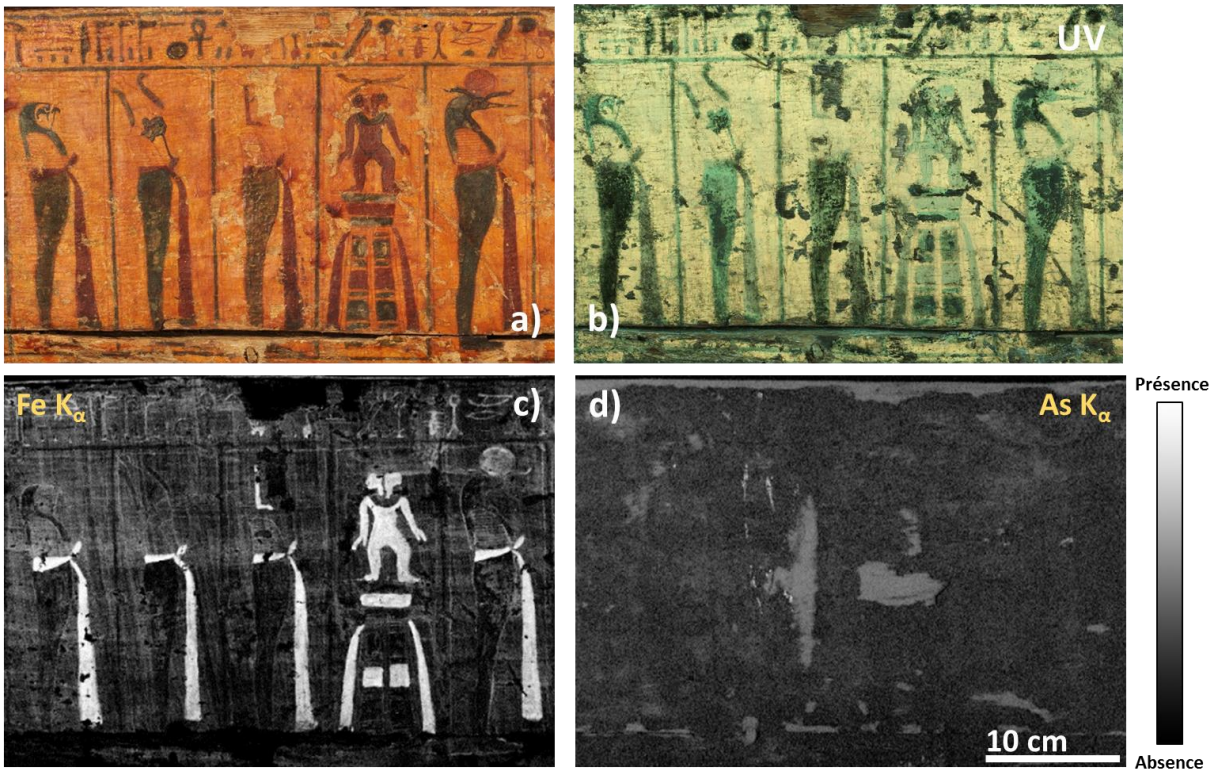


Figure 27: zone d'analyse de la paroi extérieure senestre de la cuve du cercueil intérieur n° inv. E 18843 : imageries (a) VIS ; (b) UVF ; (c) et (d) respectivement les cartographies XRF des éléments Fe raie K_α et As raie K_α. ©C2RMF/A. Maigret et L. Brunel-Duverger.

L'image de répartition du fer (fig.27.c), montre que les zones ayant l'intensité la plus importante correspondent à celles de rempli rouge (fig.27.a). Localement, le tracé final des hiéroglyphes effectué aussi en rouge et par-dessus le dessin préparatoire, présente également une forte intensité de signal (détail fig.28.b). Ces réponses intenses s'expliquent par le fait que la teinte est plus foncée sur ces zones par rapport à celle du dessin préparatoire. Elles sont donc plus concentrées en pigment et ont donc un signal plus intense. Aucun signal d'As n'est détecté sur la zone étudiée (fig.27.d).

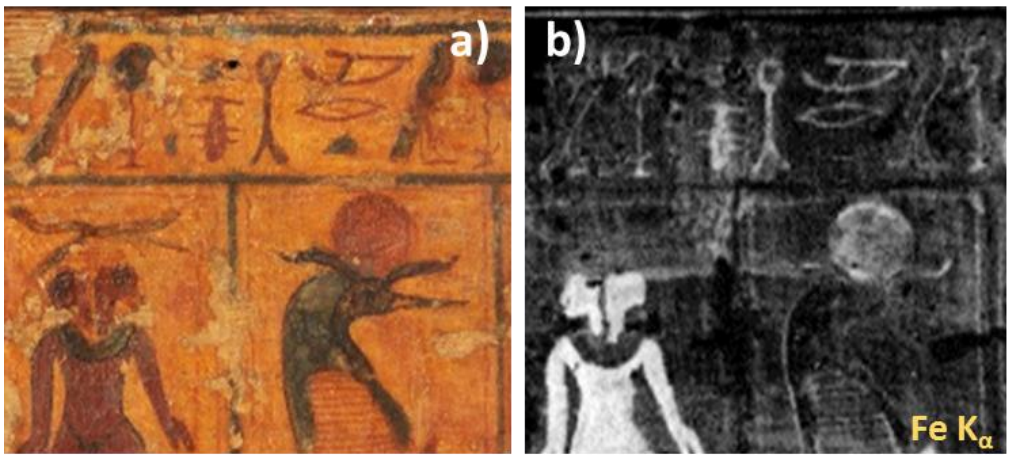


Figure 28 : zoom de la zone d'analyse de la paroi extérieure senestre de la cuve du cercueil intérieur n° inv. E 18843 : (a) imagerie VIS ; (b) cartographie XRF de l'élément Fe raie K_α.©C2RMF/A. Maigret et L. Brunel-Duverger.

L'étude du fond ferreux met en évidence la présence de bandes verticales de quelques centimètres de largueur correspondant aux coups de pinceaux. L'intensité du signal d'une bande à l'autre semble relativement homogène, mais elle reste plus faible que celle des zones rouges. Le signal se trouve également absorbé par les zones bleues et vertes laissant apparaître les motifs en négatif dans la cartographie du Fe.

En conclusion, les données obtenues par XRF-2D et imagerie UV permettent de déterminer que le fond jaune est obtenu uniquement à partir de pigments à base de Fe. Le vernis est appliqué de façon homogène sur la surface. Il ne semble pas contenir de charge colorée à base d'arsenic.

2) Cercueil n° inv. AF 9592

L'imagerie sous UV (fig.30.b) montre que l'ensemble de la cuve fluoresce en bleu. Des analyses par IRTF (partie 3) ont révélé la présence d'une couche de PVA, matériau moderne de restauration, appliquée sur l'ensemble de la surface de la cuve. Cette intervention, ainsi que le dévernissage complet du cercueil ne sont pas documentés.

Cependant, la récente découverte, lors du chantier des collections du musée du Louvre, d'un fragment (fig.29.a) provenant de ce cercueil a confirmé la présence originelle d'un vernis sur la cuve. En effet, l'image UV met en évidence la fluorescence jaune homogène du vernis sur ce fragment (fig.29.b). Il a été réintégré à la structure lors de la campagne de restauration, permettant de révéler l'aspect originel du cercueil (fig.29.c).

Cet exemple confirme le rôle de première importance du vernis dans le rendu final des cercueils.

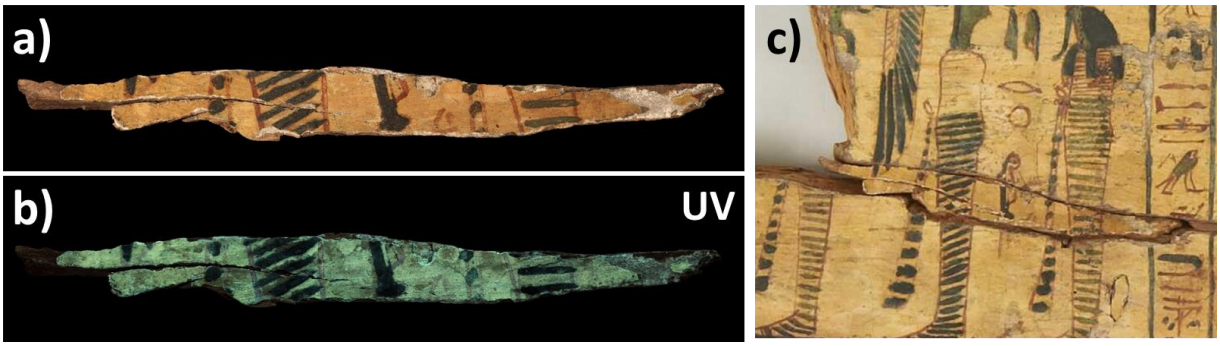


Figure 29 : imageries (a) VIS ; (b) UVF du fragment attribué au décor extérieur de la paroi de la cuve du cercueil intérieur n° inv. AF 9592.©C2RMF/A. Maigret. ; (c) imagerie VIS du fragment réintégré dans la structure.©C2RMF/A. Chauvet.

La zone étudiée par XRF-2D se trouvant dépourvue de vernis, les données obtenues (fig.30) ne rendent compte que de la nature du fond jaune.

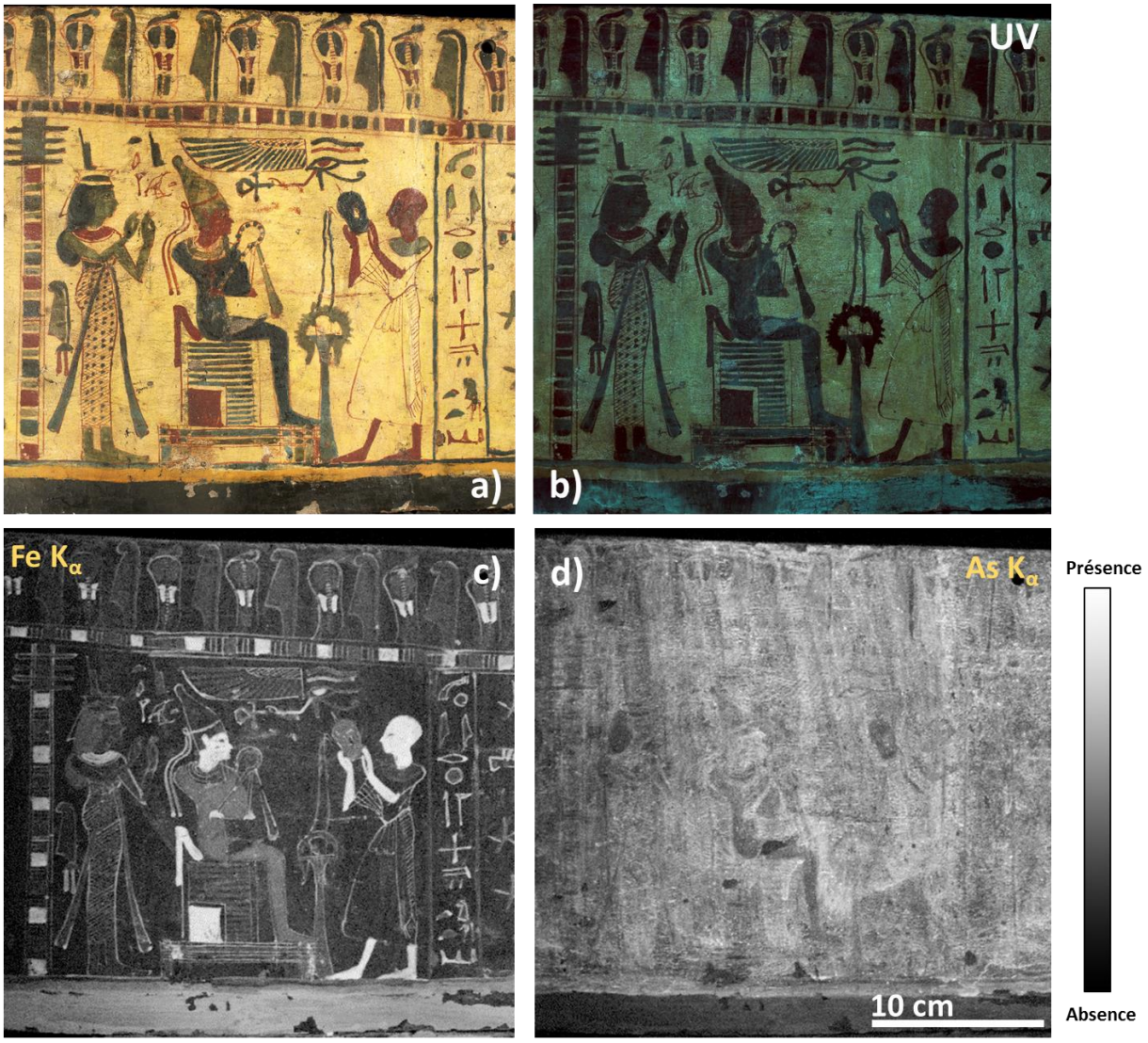


Figure 30 : zone d'analyse de la paroi extérieure dextre de la cuve du cercueil intérieur n° inv. AF 9592 : imageries (a) VIS; (b) UVF ; (c) et (d) respectivement les cartographies XRF des éléments Fe raie K_α et As raie K_α.©C2RMF/A. Maigret et L. Brunel-Duverger.

La répartition de l'élément Fe (fig.30.c) correspond, comme dans le cas précédent, au tracé du dessin préparatoire, aux contours et aux remplis de couleur rouge. Les contours et remplis présentent un signal plus intense que celui du dessin préparatoire. Comme précédemment, les couches de remplis et tracés finaux sont plus concentrés en fer que celles du dessin préparatoire (fig.30.c). Du fer est présent au niveau de la bande inférieure qui s'avère être très largement restaurée (fig.30.a, fig.30.b). À partir de ce résultat il n'est pas possible de déterminer s'il s'agit de la nature de la couche originale sous-jacente ou bien de celle de restauration présente en surface. Sur le reste du décor, le fer n'est retrouvé qu'au niveau des motifs, le fond n'en contient pas.

Ce dernier se trouve donc être uniquement à base d'arsenic (fig.30.d). À partir de sa cartographie, il est également possible d'apprécier le mode d'application du fond. À nouveau, des bandes de quelques centimètres de largeur, décrivant un mouvement vertical sont observables (fig.30.d). Elles correspondent aux coups de pinceaux de l'artisan pour la réalisation du fond. Les zones bleues font ici aussi, écran au signal XRF de l'As du fond et apparaissent en négatif (corps de la divinité assise, chevelure de la femme). La variation de l'intensité du signal de l'arsenic semble signifier que la répartition ainsi que la taille des grains ne sont pas homogènes. Des zones très intenses de l'ordre du millimètre de diamètre apparaissent sur la cartographie de l'As et correspondent à des grains d'orpiment de taille similaire.



Figure 31 : agrandissement de l'imagerie VIS de la zone d'étude de la paroi extérieure dextre de la cuve du cercueil intérieur n° inv. AF 9592.©C2RMF/A. Maigret.

En l'absence de vernis le signal perçu correspond uniquement au fond. Il est donc possible d'attester que dans ce cas précis, le fond n'est obtenu qu'à partir d'un matériau jaune arsénié. Les couches de polychromie présentent, par endroit, une rugosité de surface importante, qui peut être observable à l'œil nu ou sur les images VIS (fig.31). Cette rugosité est due à la nature du fond. Ce détail est observable au niveau du crâne du personnage (fig.31). D'autres grains, de taille importante, sont observés par-dessus la polychromie. Ils possèdent une morphologie en feuillets distinguable à l'œil nu et semblent donc être de l'orpiment (cercles blancs – fig.31).

La présence de ces grains en surface de la polychromie rappelle le phénomène de sédimentation des gros grains mis en évidence par l'étude OCT des éprouvettes. Cette observation, mise en corrélation avec les observations réalisées sur les éprouvettes, tendrait à montrer que de l'orpiment aurait été ajouté dans le vernis originellement présent.

De l'étude de cette cuve par XRF-2D et imagerie UVF, on peut déduire que le fond jaune a été obtenu par la pose d'une monocouche de pigment arsénié. D'autre part, malgré l'absence de vernis due à une intervention récente, les observations permettent de faire l'hypothèse que de l'orpiment a été ajouté à ce vernis à l'origine. Cette hypothèse a été confirmée par l'étude de prélèvements effectués sur le fragment non déverni (fig.29.a), dont l'observation à la loupe binoculaire (fig.32) a montré la présence de grains d'orpiment dans le vernis.

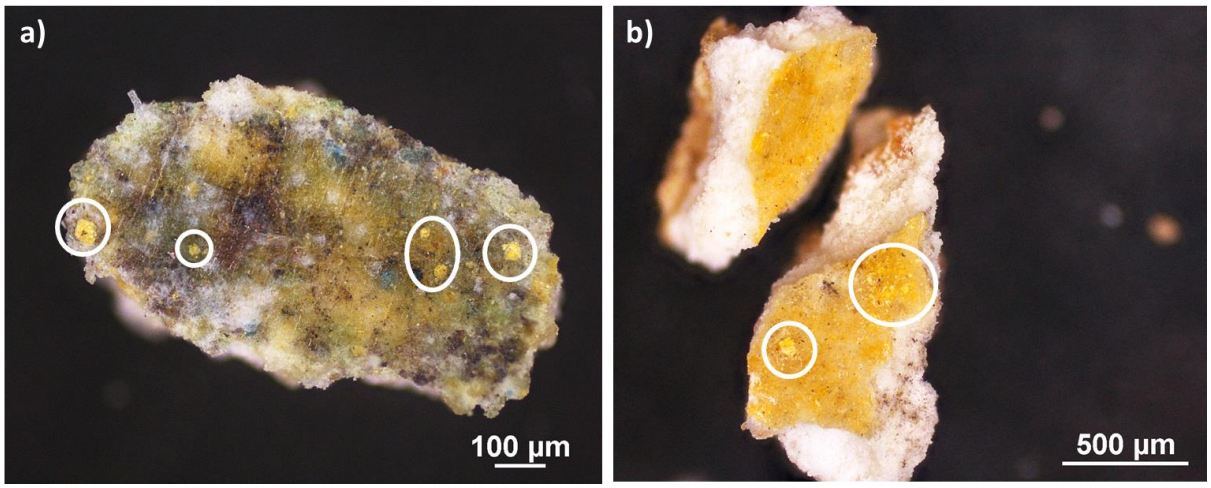


Figure 32 : observations à la loupe binoculaire des échantillons Cu8 (a) et Cu9 (b) du cercueil n° inv. AF 9592.©C2RMF/L. Brunel-Duverger.

3) Cercueil n° inv. N 2562

L'imagerie UVF (fig.33.b) montre une application homogène du vernis sur toute la surface. Les zones ne fluoresçant pas, correspondent à des zones ayant été restaurées.

Comme dans les cas précédents la répartition du fer (fig.33.c) renseigne sur la nature du dessin préparatoire, des contours et des zones de remplis rouges. Un signal de faible intensité est également observable sur l'ensemble de la surface.

Cette même distribution est constatée pour l'arsenic (fig.33.d). Les motifs bleus et verts apparaissent en négatif. Ils font écran au signal de l'As témoignant de leur présence sus-jacente à celle du fond. Le fond est donc appliqué sous les motifs, sans réserve.

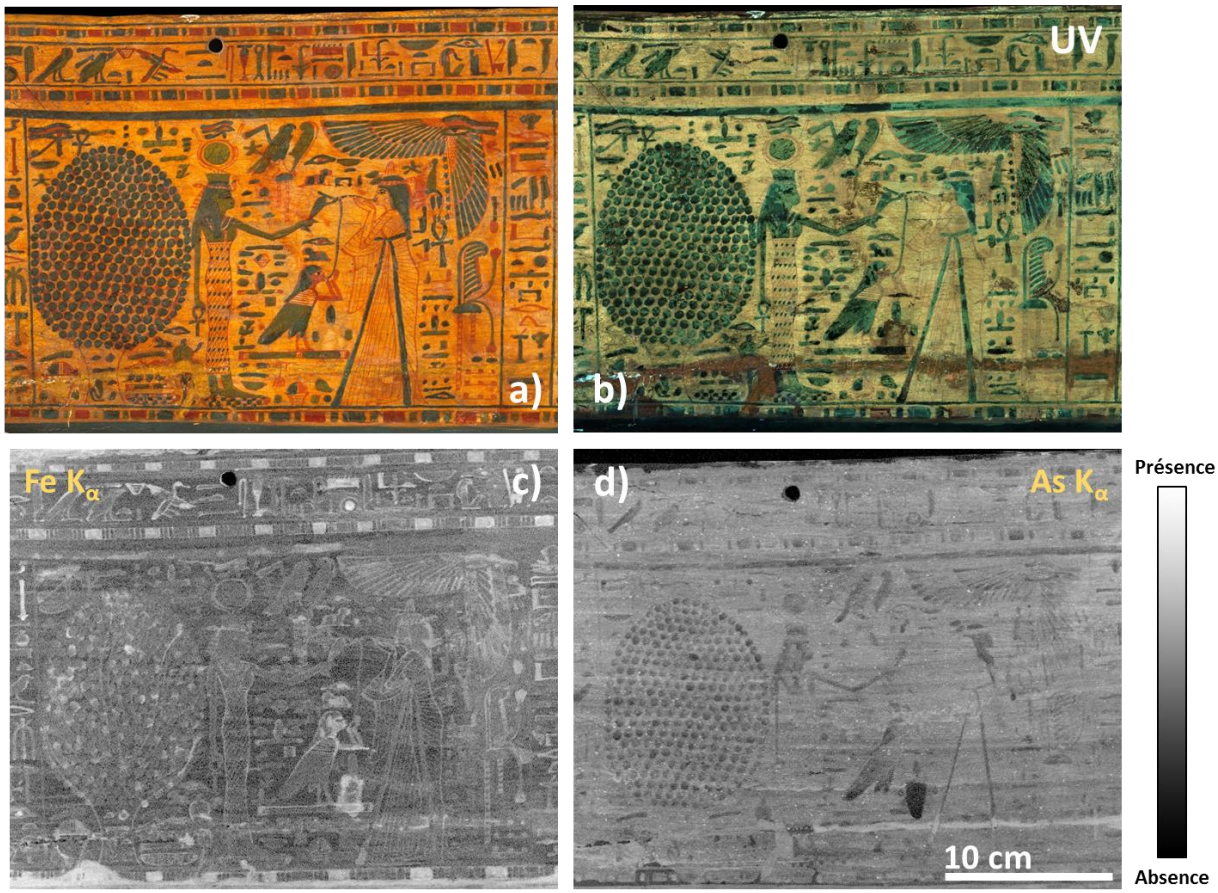


Figure 33 : zone d'analyse de la paroi extérieure senestre de la cuve du cercueil intérieur n° inv. N 2562 : imageries (a) VIS; (b) UVF ; (c) et (d) respectivement les cartographies XRF des éléments Fe raie K_α et As raie K_α.©C2RMF/A. Maigret et L. Brunel-Duverger.

À l'inverse des deux cas présentés précédemment, les bandes témoignant du sens d'application du fond semblent être horizontales. Cette différence de traitement est à mettre en regard avec les données obtenues sur le couvercle (fig. 24) qui présentait également une application différente du fond par rapport aux autres couvercles du corpus. Les bandes sont ici essentiellement observables sur la cartographie de l'arsenic (fig.33.d). Elles mesurent quelques centimètres de large et semblent parfois se chevaucher. Cette observation est bien moins évidente dans le cas de la distribution du fer.

Partie 2 : Position de l'Orpiment dans la Stratigraphie

Le signal relativement intense de gros grains à base d'As est observé en figure 33 (d). Cette configuration rappelle celle observée dans le cas du cercueil n° inv. AF 9592 (fig.30.d), présentant un fond à base d'As et des grains riches en As dans le vernis.

En se basant uniquement sur ces résultats, il n'est pas possible de déterminer à quelle partie de la stratigraphie correspondent les contributions du fer et de l'arsenic. La distribution similaire pourrait en effet témoigner de 4 configurations différentes :

- fond monocouche : mélange pigment ferreux + orpiment – vernis seul
- fond bicouche : superposition pigment ferreux / orpiment – vernis seul
- fond monocouche : mélange pigment ferreux + orpiment – vernis avec orpiment
- fond bicouche : superposition pigment ferreux/orpiment – vernis avec orpiment

Comme pour les éprouvettes, dans les cas complexes, ces seuls résultats ne suffisent pas à comprendre la stratigraphie, pas même en se basant sur les variations d'intensités. Il n'est donc pas possible de conclure sur la nature du fond ou celle du vernis pour ce cercueil. En ce qui concerne la présence ou non d'orpiment dans le vernis, l'OCT peut nous apporter les éléments de réponse nécessaire

2. Distribution des matériaux selon une profondeur (x,z) - OCT

Les deux cuves étudiées appartiennent aux cercueils intérieurs n^{os} inv. E 13037 et E 18840. Les résultats par XRF-2D montrent dans le cas du cercueil n° inv. E 13037 un fond jaune contenant du fer et de l'arsenic (annexes fig.54) ; le cercueil n° inv. E 18840 présente un fond jaune ferreux sur l'ensemble de la surface (annexes fig.55), et un pigment contenant de l'As n'a été utilisé que pour effectuer les tracés préparatoires des registres repassés en bleu.

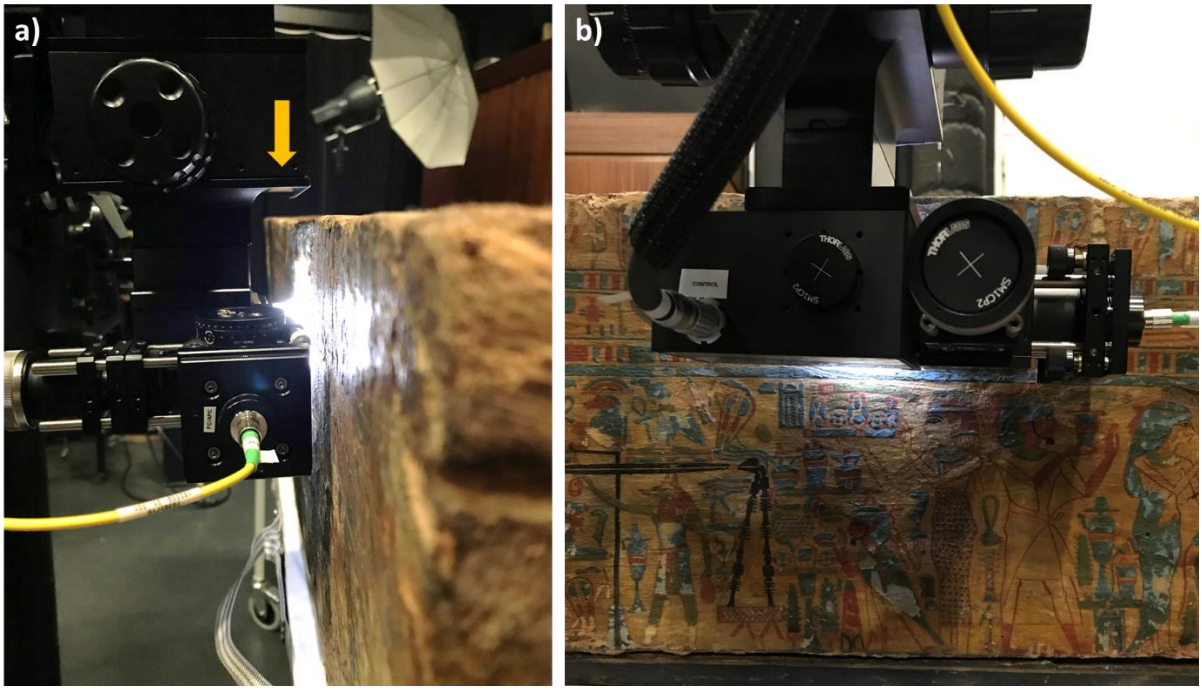


Figure 34 : système OCT fixé à un pied permettant l'étude in-situ des objets. (a) vue du système de profil pour l'étude de la cuve du cercueil n° inv. E 18840 et (b) vue du système de face pour l'étude de la cuve du cercueil n° inv. E 13037.©L. Brunel-Duverger.

Les mesures OCT ont été effectuées directement sur les objets. Le système est fixé sur un pied photographique ce qui permet d'ajuster la focale et d'effectuer des analyses à la verticale (fig.34). Cependant, ce système de focalisation (flèche jaune fig.34.a) restreint le champ d'étude, en limitant l'étendue de la surface analysable aux zones de bordure. Dans chaque cas présenté ci-dessous les zones analysées présentent une couche de vernis bien visible à l'œil nu. Les localisations des diverses mesures présentées se trouvent indexées sur des figures présentées en annexes.

Pour chaque zone analysée, une couche optique transparente notée ② est observée. Il s'agit du vernis superficiel, les mesures de son épaisseur sont obtenues en se basant sur un indice de réfraction d'une valeur de 1,5, commun aux résines naturelles (Berns et de la Rie, 2002 ; Berns et de la Rie, 2013). Le vernis apparaît un peu moins transparent à l'infrarouge sur les cercueils (fig.34.a et fig.35.b) qu'il ne l'était pour les éprouvettes. Cette différence d'opacité que l'OCT met en évidence, est due à son vieillissement. En ① on retrouve l'air et en ③ la couche picturale opaque au rayonnement infrarouge de l'OCT.

Partie 2 : Position de l'Orpiment dans la Stratigraphie

1) Cas du cercueil n° inv. E 13037

Les mesures par OCT ont été uniquement effectuées sur la paroi dextre (annexes fig.56), car la paroi senestre a été largement dévernie (annexes fig.57).

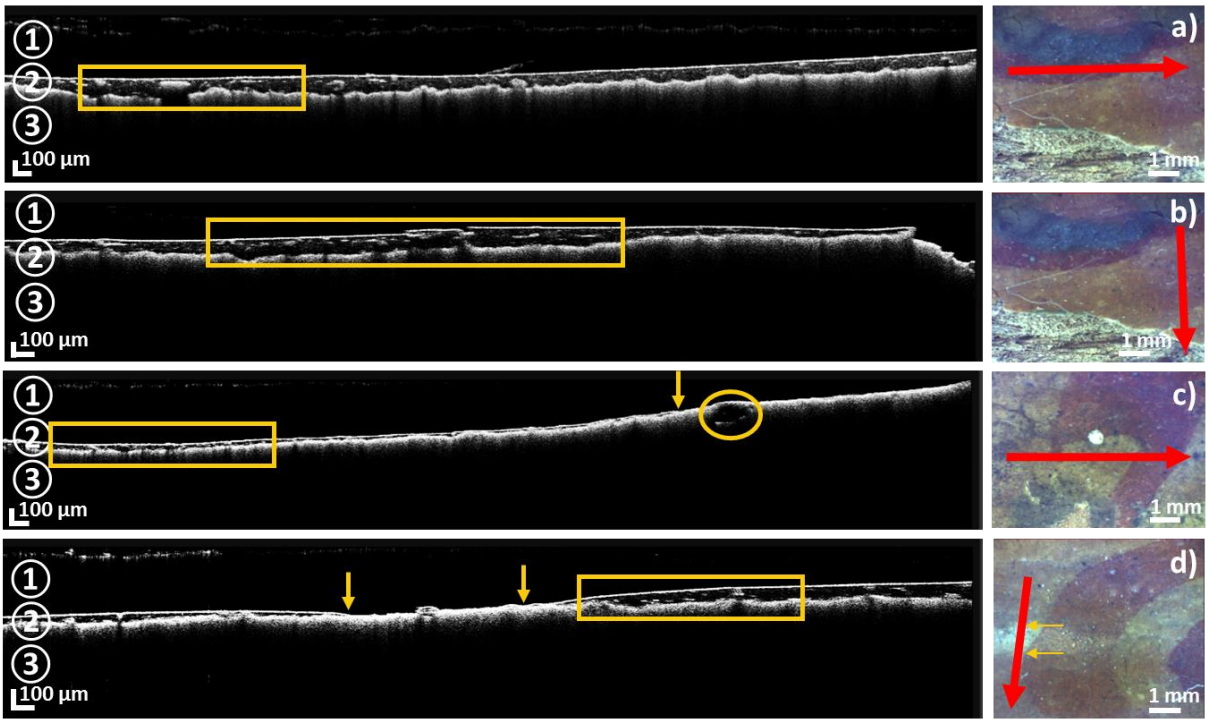


Figure 35 : (gauche) images OCT associées aux zones d'analyse (droite) de la paroi dextre de la cuve du cercueil intérieur n° inv. E 13037 ; (a) acquisition 1 ; (b) acquisition 4 ; (c) acquisition 13 ; (d) acquisition 19.©C2RMF/C.L. Koch Dandolo et L. Brunel-Duverger.

a) Le vernis

L'épaisseur du vernis varie en fonction des zones analysées, elle est comprise entre 30 et 200 µm, comme on peut l'observer sur les exemples présentés en figure 35 (a) et (c), ou même au sein de la zone 19, présentée en (d), où l'épaisseur varie de 50 à 190 µm.

Les acquisitions 1 et 4 (fig.35.a et fig.35.b) correspondent à une même zone d'analyse, et sont perpendiculaires l'une par rapport à l'autre. Quelle que soit l'orientation, l'épaisseur du vernis semble homogène et de l'ordre d'une centaine de micromètres. L'épaisseur du vernis au niveau de la seconde analyse diminue sensiblement juste avant la zone de lacune située à l'extrémité droite de l'image OCT (fig.35.b), c'est-à-dire au niveau de la tête de la flèche sur l'image de la zone d'analyse.

En ce qui concerne l'acquisition 13 (fig.35.c), le vernis est de façon globale plus fin malgré une impression de couche épaisse à l'œil nu. La couche mesure en moyenne, sur toute la zone étudiée, 50 µm, soit deux fois moins que dans les zones précédentes (fig.35.a, fig.35.b). Le vernis s'amincit jusqu'à disparaitre à mesure que l'on se décale vers la droite de l'acquisition ; la flèche jaune indique la fin de la couche de vernis.

La zone encerclée en jaune sur l'image OCT (fig.35.c) apparaît comme une interruption interne révélant un contraste plus prononcé comparé au reste des matériaux présents. Cette anomalie peut témoigner d'une variation de densité de matière, supposant alors la présence d'une bulle d'air piégée en dessous de la couche de fond. L'OCT nous permet donc de visualiser également des anomalies au même niveau, voire en dessous de la couche de fond.

L'acquisition 19 (fig.35.d) se situe au niveau d'une lacune blanche, encadrée par deux flèches jaunes sur l'image de localisation de l'analyse et sur l'image OCT. Il apparait que le tracé du motif rouge est continu malgré la lacune, qui est donc contemporaine de la mise en couleur de l'objet. L'acquisition est effectuée en allant de part et d'autre de cette lacune (fig.35.d). Dans la partie gauche, l'épaisseur moyenne est de 50 µm, dans la partie droite elle est d'une centaine de microns.

b) Les particules

Comme pour les éprouvettes, l'OCT permet d'observer des particules en dispersion dans la couche de vernis (fig.36). Elles se trouvent être relativement nombreuses et possèdent des tailles et des formes variables. La distribution observée sur les objets archéologiques est semblable à celle des grains dispersés dans le vernis des éprouvettes. Sur les images en coupe transversale, la majorité des particules présente une forme plane et sont orientées parallèlement à la surface (fig.36). Les plus longues ont une taille de l'ordre de 70-90 µm. Certaines d'entre-elles bloquent le rayonnement incident de l'OCT, produisant une discontinuité de l'interface observée entre les zones ② et ③ se situant sous ces particules (fig.36.a). Cette apparente réflexion spéculaire ne se produit pas pour toutes les particules rencontrées. La taille relativement importante de ces grains, leur aspect en plaquette et l'identification d'arsenic par XRF-2D tendent à suggérer que ces particules présentes dans le vernis sont des grains d'orpiment.

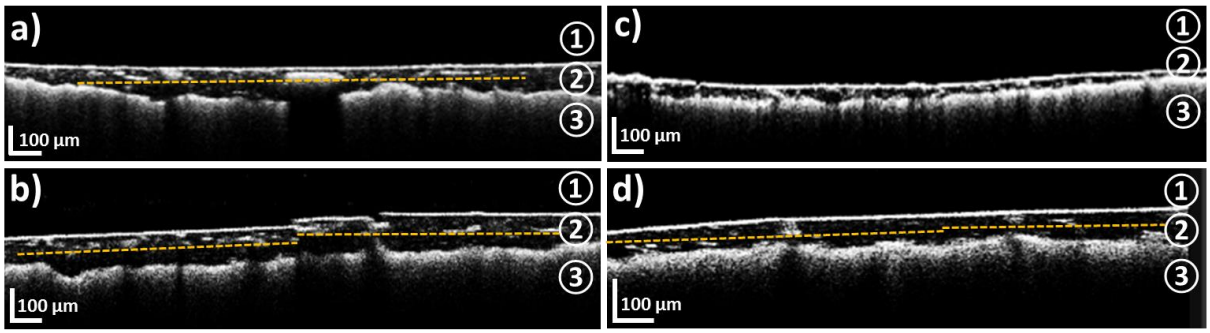


Figure 36 : zoom des images OCT de la figure correspondant aux zones encadrés en jaune en figure 34. Paroi extérieure dextre de la cuve du cercueil intérieur n° inv. E 13037 ; (a) acquisition 1 ; (b) acquisition 4 ; (c) acquisition 13 ; (d) acquisition 19. ©C2RMF/C.L. Koch Dandolo et L. Brunel-Duverger.

Il apparaît également que les grains de taille importante se situent tous à une même profondeur dans le vernis. Ces niveaux sont mis en évidence en figure 36 par des lignes jaunes

pointillées. Cette distribution est clairement visible dans les cas (a) et (b) (fig.36) et se trouve positionnée approximativement au milieu de l'épaisseur de la couche de vernis. Dans l'exemple (d) (fig.36) une répartition similaire est observée mais des grains semblent également présents au contact de l'interface entre les couches ② et ③. L'exemple (c) (fig.36) présente uniquement ce dernier cas de figure.

Ces observations pourraient correspondre au phénomène de sédimentation constaté sur les éprouvettes. Le cas (c) de la figure 36, est l'exemple le plus proche de la configuration des éprouvettes. Dans les trois autres cas, l'épaisseur du vernis est deux fois plus importante que celle mesurée en (c) et présente une répartition linéaire de grains de tailles importantes à moitié de l'épaisseur de la couche laissant penser à une application du vernis en deux temps. Cette hypothèse pourrait expliquer les configurations observées : en (a) et (b) une première couche avec peu voire pas de particules en suspension est appliquée sur la polychromie. Une seconde couche de vernis, plus concentrée en grains, qui plus est de taille importante, est appliquée par-dessus la première. Dans le cas de la zone (c) on retrouve uniquement la couche de vernis contenant de l'orpiment, quand en (d) il s'agirait d'une superposition de deux couches de ce même vernis. Au vu de l'éloignement à l'échelle de l'objet des différentes zones citées, une variation de la nature ou de la recette du vernis sont plausibles.

2) Cas du cercueil n° inv. E 18840

Les mesures par OCT ont été effectuées sur chacune des parois (annexes fig.58 et fig.59).

a) Le vernis

Pour la paroi dextre, la couche de vernis a une épaisseur moyenne de l'ordre de 60-70 µm et peut atteindre localement 100 µm. Pour la paroi senestre les valeurs mesurées sont en-deçà, avec une épaisseur moyenne avoisinant plutôt les 30-40 µm, pour les zones étudiées (fig.37). Le vernis présente une épaisseur bien plus faible en surface des motifs bleus (encadrés bleus fig.37.a et fig.37.b). Ce phénomène a aussi été observé sur le cercueil n° inv. E 13037 et peut être expliqué de deux manières différentes (fig.37.a):

- le vernis pénètre au sein des interstices entre les grains de bleu égyptien qui ne présentent pas une forte cohésion et ne sont pas jointifs au sein de la couche picturale ;
- le vernis tend à s'étaler sur la plus large surface disponible et cela malgré les irrégularités de cette surface.

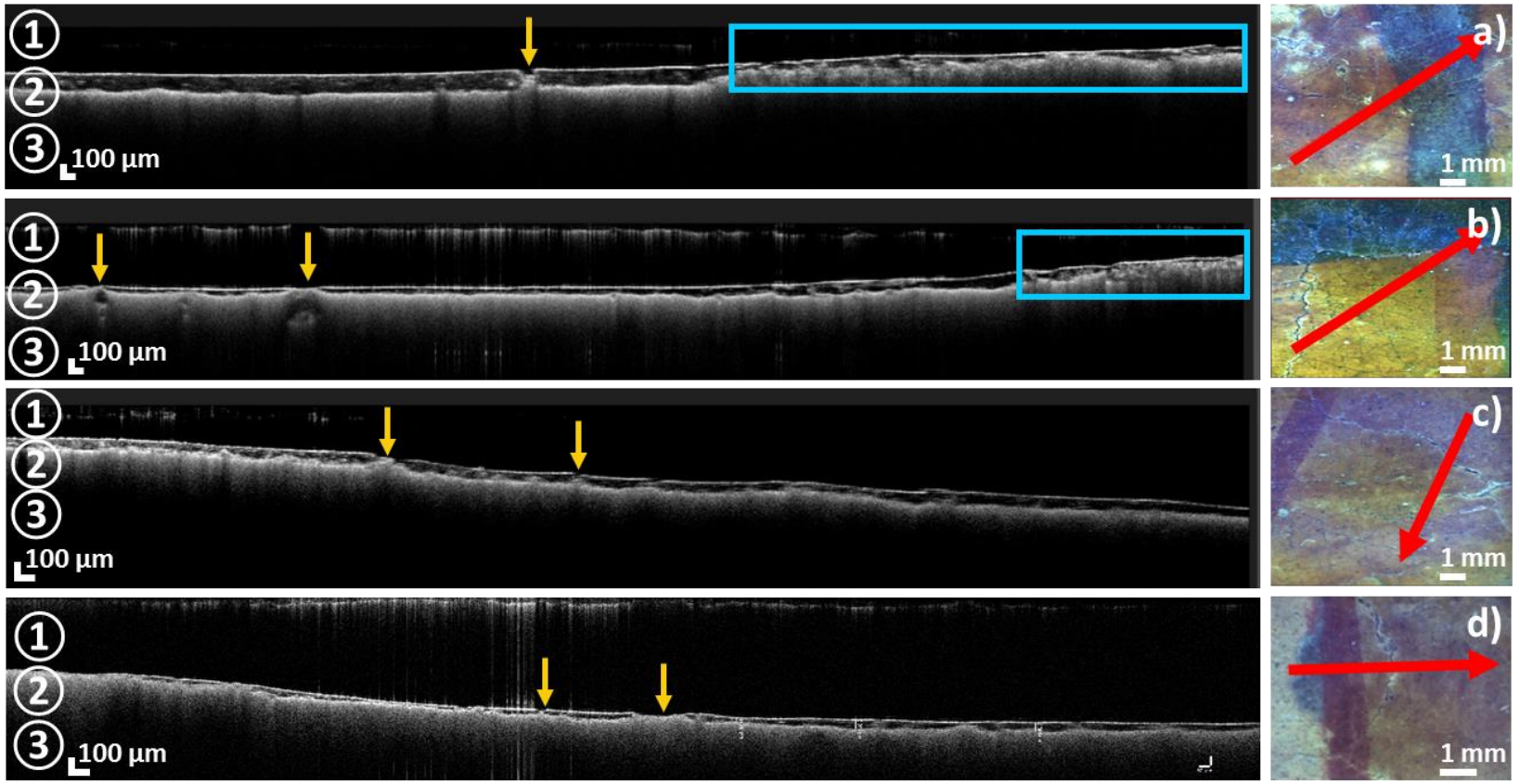


Figure 37 : (gauche) images OCT associées aux zones d'analyse (droite) des parois extérieures de la cuve du cercueil intérieur n° inv. E 18840 ; dextre (a) acquisition 4 ; (b) acquisition 6 ; senestre (c) acquisition 3 ; (d) acquisition 10.©C2RMF/C.L. Koch Dandolo et L. Brunel-Duverger.

b) Les particules dans le vernis

Les analyses par XRF-2D présentées en figure 55 (annexes) montrent une absence de matériaux à base d'arsenic sur l'ensemble de la surface ; la couche de fond est ferreuse. La seule réponse obtenue semble être dans un tracé préparatoire des zones de registres. Quatre exemples OCT ont été sélectionnés se voulant représentatifs des résultats obtenus sur les deux côtés de la cuve étudiée. La grande majorité des résultats sont comparables et montrent une couche de vernis transparente et homogène, ne comprenant pas de particules en suspension. Des irrégularités de surface de la couche ③ sont observables (fig.37.c) mais ne semblent pas véritablement s'apparenter à des particules sédimentées au fond de la couche de vernis. Localement des grains de très petite taille sont dispersés dans la matrice, mais uniquement observables à proximité de zones de fissures (flèches jaunes fig.37). Étant donné que ce type de configuration n'a pas été observé sur le cercueil n° inv. E 13037, il pourrait s'agir d'un état d'altération et/ou une perte de cohésion de la couche picturale et/ou de celle de vernis engendrés par la fissure (fig.37).

3. Discussion

D'un point de vue plus général, les analyses par XRF-2D ont confirmé l'application de la préparation blanche et du fond sur l'ensemble de la surface des parois extérieures. Dans les cas simples il est possible de formuler des conclusions sur la nature du fond, ce qui est impossible dans les cas de bicouche ou de mélange. Sur chaque cartographie il est observé que les motifs en couches épaisses (bleu et vert) font à la fois écran au signal du fond et à celui de la préparation blanche. Ceci confirme l'application du décor sur le fond jaune. En plus de l'identification de la possible nature chimique du fond, les cartographies par XRF-2D ont également renseigné sur leur mise en œuvre laissant apprécier les coups de pinceaux de l'artisan pour la réalisation du fond. Il est apparu que les mouvements observés sur le couvercle et l'extérieur de la cuve du cercueil n° inv. N 2562 sont différents de ceux du reste du corpus. Il n'est pour le moment pas possible de déterminer si ces observations peuvent définir un critère de différenciation entre artisans ou ateliers. Comme déjà évoqué, pour chaque cercueil deux zones ont été systématiquement cartographiées, une sur chacune des deux parois : dextre et senestre. Dans chacun des cas, les conclusions formulées à partir de la première se sont trouvées confirmées par l'étude de la seconde. Les examens OCT sur les objets permettent donc d'obtenir des informations quant aux épaisseurs des couches de vernis, la présence ou non de particules dispersées à l'intérieur, ainsi que l'éventuelle distribution de ces dernières. L'observation de grains de grande taille, à mi-hauteur de la couche de vernis (cercueil n° inv. E 13037) semble similaire au phénomène de sédimentation de l'orpiment observé sur les éprouvettes. Cela pourrait montrer une pose de vernis en 2 ou plusieurs étapes.

IV. Étude des parois intérieures

Comme évoqué précédemment, les intérieurs de cuve ne sont pas accessibles pour des questions de géométrie de l'objet et des équipements d'analyses. Dans cette section nous n'aborderons donc que le cas du panneau n° inv. E 20043.

Ce panneau a pu être identifié comme étant un fragment du décor d'un fond interne de cuve de cercueil extérieur grâce à plusieurs détails :

- la présence de polychromie sur une seule des faces du panneau excluant qu'il s'agisse d'une paroi,
- sa taille (41 x 48 cm²) est trop importante pour un fond de cuve d'un cercueil intérieur,
- le type de décor rencontré : motifs blancs laissés en réserve (intérieur de cuve) et scènes iconographiques retrouvées dans les cas de cercueils extérieurs.

Le caractère fragmentaire du panneau a permis de pallier le problème de géométrie et ainsi obtenir des informations inédites. Les résultats obtenus ont mis en évidence une application du fond bien plus complexe qu'envisagée. Jusqu'à présent, il avait été constaté que les intérieurs de cuve présentaient une application du fond autour des motifs (Chap. IV, III.2.1) et la présence de vernis sur des zones spécifiques (Chap. IV, III.2.6). Il avait aussi été noté que de la huntite avait été employée en tant que couche picturale à part entière (Chap. IV, III.1.). L'étude du panneau n° inv. E 20043 a révélé une mise en couleur bien plus sophistiquée.

1. Distribution des matériaux sur une surface (x,y) –imagerie UVF et XRF-2D

a) Résultats

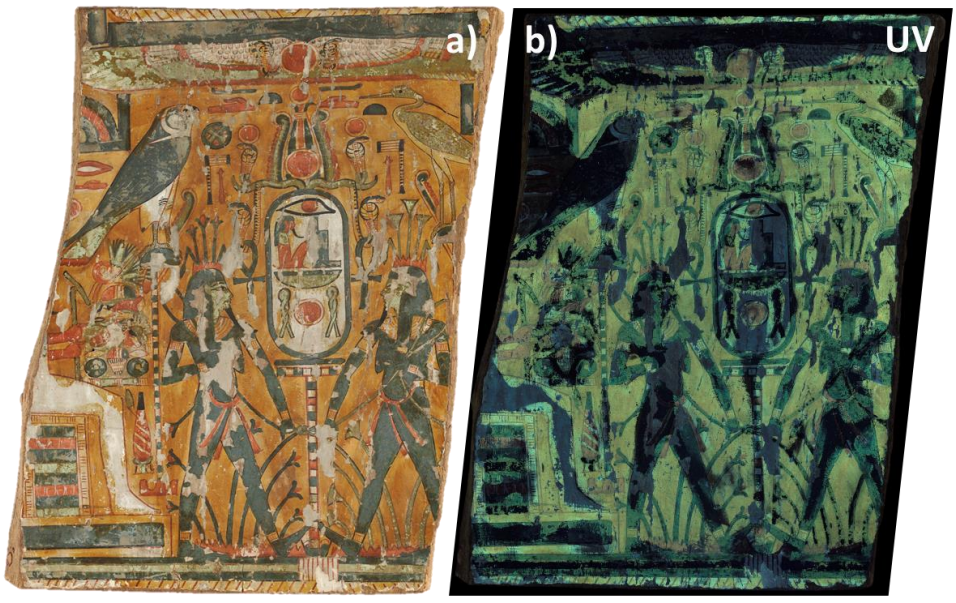


Figure 38 : imageries (a) VIS et (b) UVF du panneau n° inv. E 20043.©C2RMF/A. Maigret.

Partie 2 : Position de l'Orpiment dans la Stratigraphie

Des zones blanches, caractéristiques des décors intérieurs de cuve, sont observables sur le cliché en lumière directe (fig.38.a). L'imagerie sous rayonnement UV montre que le vernis n'est pas appliqué sur l'ensemble de la surface mais bien autour de certains motifs. Son application est peu précautionneuse (fig.38.b), notamment, en bas à gauche du panneau au niveau des jambes du personnage momiforme en position assise, tronqué. Cette application grossière se constate de façon récurrente sur cette partie des cercueils, comme évoqué dans la partie 1 (Chap.IV, III.2.6).

Les cartographies XRF-2D des éléments chimiques Fe et As ont chacune été superposées à l'image en lumière directe (fig.39.a et fig.39.b). Ceci permet une présentation plus visuelle des résultats et ainsi de mieux comprendre la mise en œuvre de la polychromie. En effet, les répartitions des éléments sont ici plus complexes que dans le cas des décors extérieurs de cuve.



Figure 39 : (a) superposition de la cartographie XRF du Fe raie Kα avec l'imagerie VIS du panneau n° inv. E 20043 ; (b) superposition de la cartographie XRF de l'As raie Kα avec l'imagerie VIS du panneau n° inv. E 20043.©C2RMF/A. Maigret et L. Brunel-Duverger.

Dans le cas du fer (fig.39.a) les zones ne présentant aucun signal correspondent à des zones blanches telles que le corps momiforme assis, le cartouche, les pattes du faucon ou bien à des zones de lacune, ou du corps du personnage central. Il n'est pas non plus présent au niveau des ailes de la frise supérieure. Le signal rend compte des contributions des motifs rouges et jaunes. La répartition de l'arsenic semble, quant à elle, localisée autour des motifs principaux (fig.39.b). Il est absent de toutes zones colorées.

Partie 2 : Position de l'Orpiment dans la Stratigraphie

Pour aller plus loin, les distributions des éléments fer et arsenic ont été superposées entre elles (fig.40.a), et celle de l'arsenic a été superposée à l'imagerie UVF (fig.40.b). Il apparaît que les répartitions du fer et de l'arsenic ne se correspondent pas (fig.40.a) permettant d'exclure totalement l'hypothèse de l'obtention du fond à partir d'un mélange de matériaux ferreux et arséniés. Les résultats valident plutôt celle d'une application effectuée en deux temps. Le fond serait donc obtenu par superposition de matériaux jaunes ferreux et arséniés. Dans la deuxième image composite (fig.40.b), diverses zones de la répartition du vernis (image UVF) et celle de l'As se correspondent sans attester pour autant d'une corrélation évidente. Si toutefois, de l'orpiment est présent dans le vernis, alors le vernissage est effectué en deux temps :

- un vernis contenant de l'orpiment et correspondrait ainsi aux zones présentant à la fois une fluorescence sous UV et un signal d'As en XRF-2D
- le second ne contenant pas d'orpiment est alors présent dans les zones où il y a une fluorescence sous UV mais pas de signal d'As.

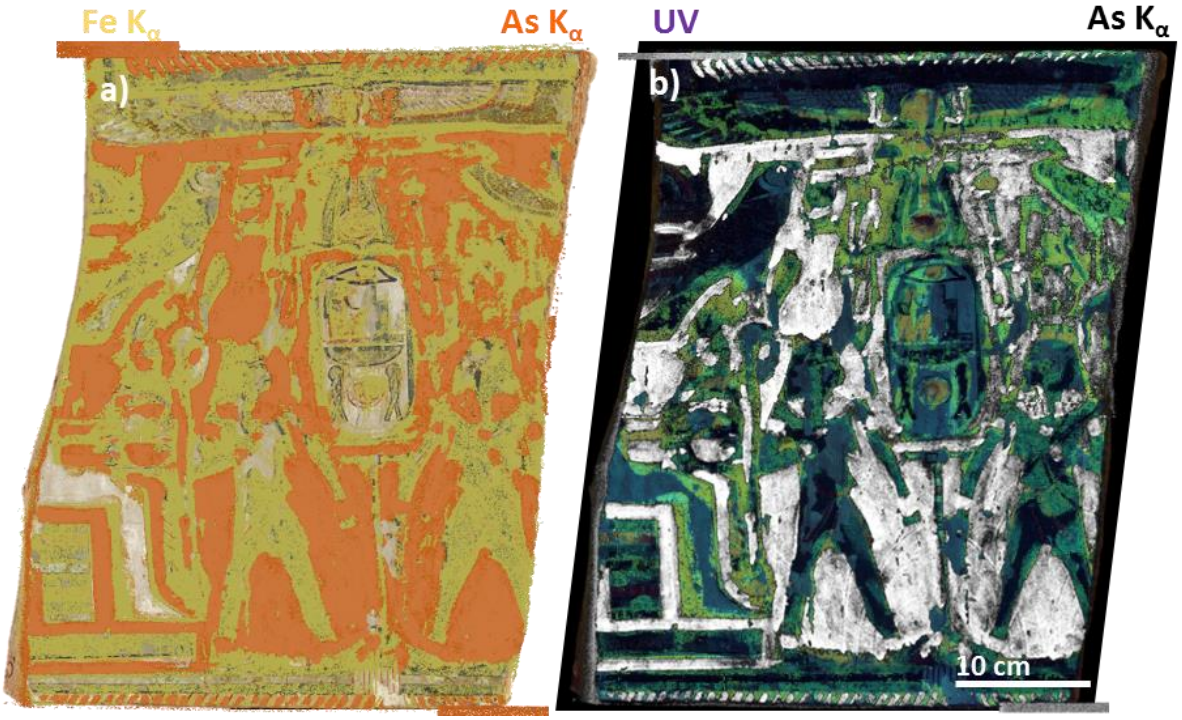


Figure 40: (a) superposition des cartographies XRF du Fe (jaune - raie Kα) et de l'As (orange- raie Kα) à l'imagerie VIS (fig.37.a) du panneau n° inv. E 20043; (b) superposition de la cartographie XRF de l'As (blanc - raie Kα) avec l'imagerie UVF (fig.37.b) du panneau n° inv. E 20043.©C2RMF/A. Maigret et L. Brunel-Duverger.

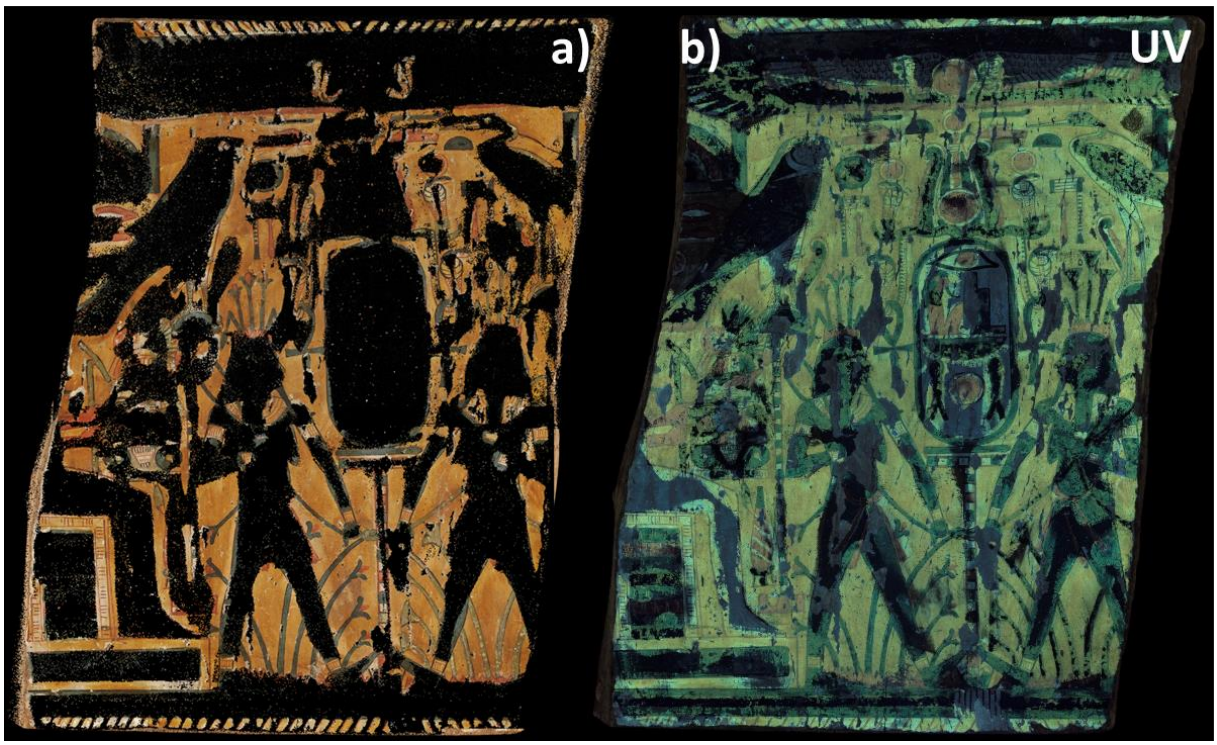


Figure 41 : (a) calque de la cartographie XRF-2D de l'élément As sur l'image VIS : en noir les zones ne contenant pas d'As ; (b) imagerie UVF. ©L. Brunel-Duverger et K. Laclavetine et ©C2RMF/A. Maigret.

Le vernis est appliqué sur l'ensemble de la surface, de façon peu soignée, en évitant les zones blanches du disque ailée (hormis le cobra), celles du faucon et une partie du fond (fig.41.b). La frise supérieure blanche hachée de rouge est quant à elle largement recouverte de vernis. Il est également possible de distinguer des zones où le vernis semble appliqué en couche plus épaisse et apparait sous UV dans une teinte plus prononcée et plus opaque, particulièrement visible au-dessus du crâne du faucon. À cet endroit, le vernis apparaît plus dense, laissant entrevoir à la fois en lumière directe et sous UV le mouvement du pinceau de l'artisan. Cette observation du mouvement du pinceau de l'artisan qui est accompagné d'une variation de densité du vernis, est généralisable à l'ensemble du panneau (fig.41.a et fig.41.b).

La distribution de l'arsenic reportée sur l'image VIS (fig.41.a) montre que cette dernière est bien plus complexe. Il apparaît quatre « types » d'application :

- Le signal de l'arsenic correspond majoritairement à des zones de fond jaune vernies.
- Il est également retrouvé de façon partielle sur la zone de fond non vernie (gauche du faucon).
- Dans d'autres zones il se trouve sur des zones blanches sans fond (trône et frises hachurées encadrant la scène) qui sont à la fois vernies, partiellement vernies ou non vernies.
- Le signal de l'arsenic est aussi retrouvé sur des zones en couleur (bras du personnage assis, sceptre et motifs floraux ; fig.40.a) qui se trouvent être également vernies (fig.41.b).

b) Discussion

En résumé, le fond jaune semble être réalisé par une application bicouche : une à base de fer et une à base d'arsenic. Au vu des répartitions de chacune de ces couches il semble logique de proposer que la couche de fer est la première, celle à base d'arsenic la seconde. Le fond jaune à base de fer est appliqué après le dessin préparatoire sur l'ensemble de la surface, en laissant en réserves les zones devant rester blanches. La couche de fond à base d'arsenic, appliquée autour des motifs, aurait donc été posée plus tardivement. Sur certaines zones très précises, un matériau blanc également à base d'arsenic serait présent : frises, cobras, retouches, détails, etc. (fig.41.a).

En dernier lieu, au minimum deux couches différentes de vernis auraient été appliquées. D'un point de vue global la réponse sous UV du vernis ne possède pas de correspondance parfaite, ni avec la cartographie XRF du Fe, ni avec celle de l'As.

Grâce à l'imagerie scientifique ainsi qu'aux cartographies XRF, nous avons pu déterminer que la mise en œuvre du panneau n° inv. E 20043 est particulièrement difficile à caractériser. Ce cas d'étude met surtout en évidence la claire différence de traitement existant entre les décors des intérieurs et extérieurs de cuve et combien l'élaboration de ces objets peut s'avérer bien plus complexe qu'envisagée initialement.

2. Distribution des matériaux selon une profondeur (x,z) - OCT

39 acquisitions en OCT ont été effectuées sur l'ensemble du panneau (annexes fig.60). Nous avons choisi de présenter six d'entre elles en figure 42. L'objectif était de déterminer les variations d'épaisseur de vernis sur l'objet ainsi que de déterminer la présence ou non de particules en suspension dans la matrice organique. Trois types de signaux ont été observés par OCT, ils sont décrits dans le tableau 6 ci-après.

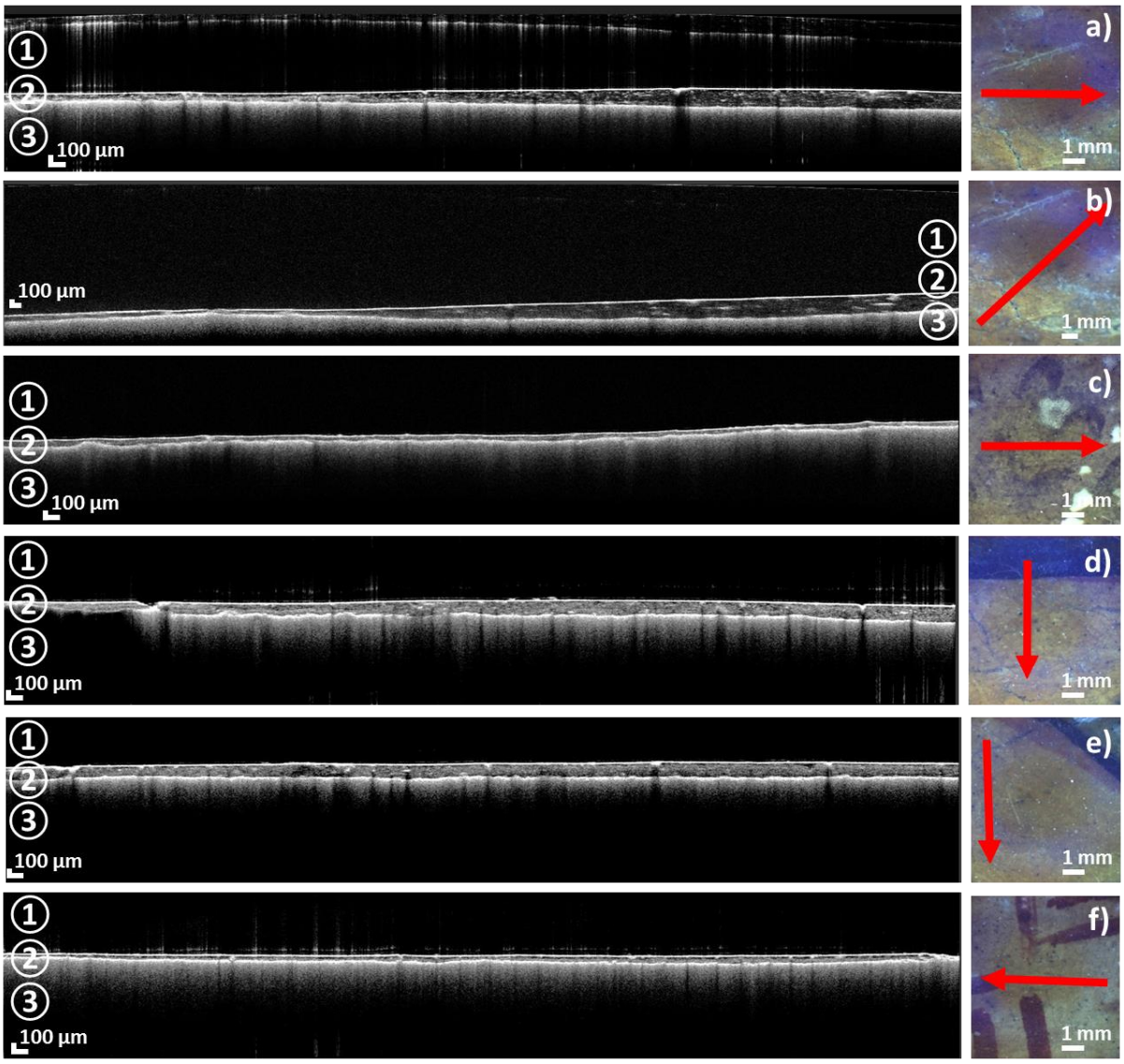


Figure 42 : (gauche) images OCT associées aux zones d'analyse (droite) du panneau n° inv. E 20043 ; (a) acquisition 3 ; (b) acquisition 11 ; (c) acquisition 8 ; (d) acquisition 16 (e) acquisition 23 ; (f) acquisition 32.©C2RMF/ C.L. Koch Dandolo et L. Brunel-Duverger.

Type de signal	Description du vernis	Récurrence	Illustration
1	épaisseur constante (≤ 50 µm) couche fine et sans particule légèrement opaque	9/39	Figure 35 (c) et (f)
2	100 µm < épaisseur < 150 µm grains arrondis de tailles variables (1 à plusieurs dizaines de µm) comportement métallique masquant le signal sous-jacent localisés proches de la surface	17/39	Figure 35 (a), (d) et (e)
3	épaisseur non-homogène : de 50 µm à 200 µm grains de forme allongée de taille variable (quelques dizaines de µm à plusieurs centaines de µm) parallèles au support alignés sur deux niveaux différents espaces entre les niveaux ≈ 50 µm.	3/39	Figure 35 (b)

Tableau 6 : description des différentes réponses OCT obtenues sur le panneau n° inv. E 20043.

Le signal de type 1 correspond à l'application d'une couche de vernis pure. Le signal de type 2 est le plus fréquent et correspond à l'application d'une couche de vernis contenant des particules. Finalement, pour le signal de type 3, la variation de l'épaisseur du vernis sur la zone analysée coïncide avec une différence de couleur de la couche de vernis (plus foncée). De plus, la forme allongée des grains observés dans le vernis rappelle celle des grains d'orpiment observés sur les éprouvettes. En se basant sur le phénomène de sédimentation observé sur les éprouvettes, il semble possible que le vernis ait été appliqué en plusieurs temps (3 couches), avec une épaisseur moyenne de 50 µm pour chaque couche. Cette régularité dans l'épaisseur de la couche de vernis démontrerait un contrôle du geste d'application. Ainsi, la zone des acquisitions 11 à 14 (annexes fig.60) correspondrait à la superposition de deux couches de vernis contenant des grains allongés de tailles variables sur une première sans particule. Les plus gros grains des couches supérieures auraient alors sédimenté au niveau des zones d'interfaces symbolisées par les lignes pointillées oranges représentées en figure 43.

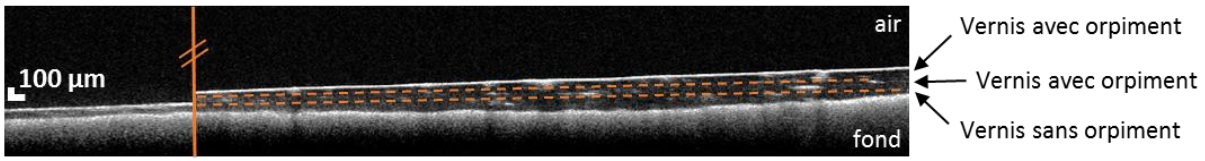


Figure 43 : image OCT correspondant à l'acquisition 11 du panneau n° inv. E 20043 présentée en fig.41.b. La zone centrale de l'image a été réduite. ©C2RMF/C.L. Koch Dandolo et L. Brunel-Duverger.

3 types de vernis semblent avoir été mis en évidence (tableau 6) :

- un vernis sans particule (signal n°1)
- un vernis présentant des grains de formes arrondis (signal n°2)
- un vernis contenant des grains de forme allongée (signal n°3)

Selon les zones étudiées sur le panneau, la séquence de superposition de ces différentes couches de vernis peut varier.

3. Identification de phases - DRX *in-situ*

Des analyses par diffraction des rayons X ont pu être réalisées au laboratoire grâce au système HYDRA d'analyses XRF-XRD *in-situ*, évoqué lors de l'étude des éprouvettes (Chap. V, III.3.). Des zones de fond jaune verni (zones ① et ⑤) et non verni (zone ⑥) ont été analysées. De plus, des zones blanches non vernies (zones ②, ③ et ④) où de l'arsenic a été détecté sur la cartographie XRF-2D ont également été étudiées. La localisation de ces zones est référencée sur la figure 46 et les résultats obtenus sont, quant à eux, présentés en figure 44.

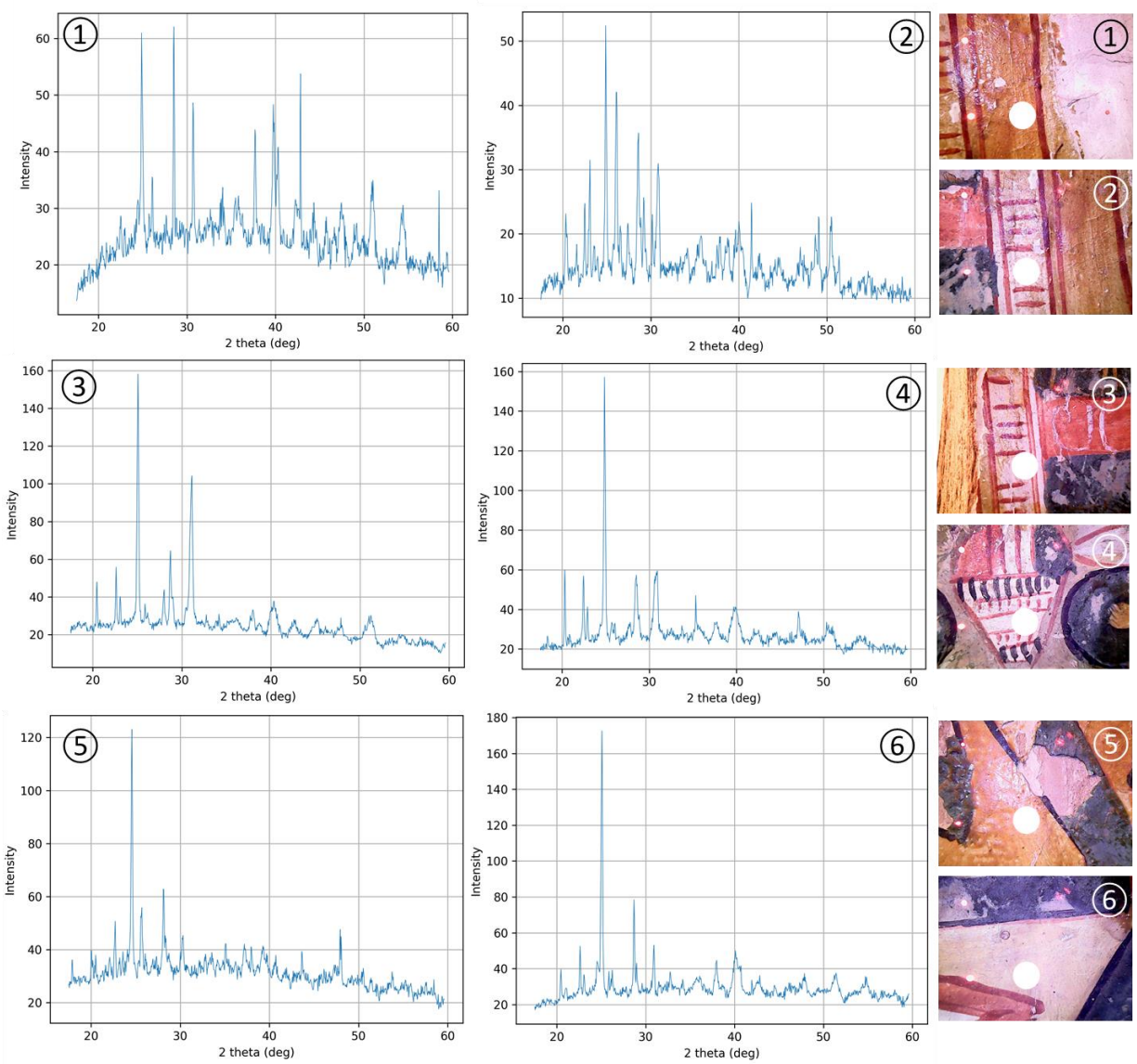


Figure 44 : diffractogrammes correspondants aux analyses effectuées en positions ①, ②, ③, ④, ⑤ et ⑥ sur le panneau n° inv. E 20043. Les zones d'analyses sont modélisées par un point blanc sur les images respectives dans la colonne de droite. ©C2RMF/K. Laclavetine et L. Brunel-Duverger.

Partie 2 : Position de l'Orpiment dans la Stratigraphie

Les 6 diffractogrammes obtenus peuvent être séparés en deux groupes distincts en se basant sur leurs allures globales (fig.44). Le premier groupe comprend les zones d'analyses ③, ④, ⑤ et ⑥, qui correspondent respectivement à des analyses de matériaux blancs et du fond jaune verni et non-verni. Le deuxième groupe est constitué des diffractogrammes des zones ① et ②, qui se trouvent être bien moins intenses que ceux précédemment cités et présentent un nombre de raies plus important. Cette homogénéité de réponse en dépit de la nature de la polychromie laisse penser que le signal obtenu correspond davantage aux matériaux présents dans les couches sous-jacentes à la couche picturale, présents certainement en plus grande concentration, avec une meilleure cristallisation ou tout simplement possédant un nombre de pics plus conséquents dans la gamme d'angles étudiés (17-55°).

Ne seront présentées que les interprétations des diffractogrammes obtenus en ① et ③, appartenant chacun à l'un des deux groupes cités précédemment. Des décalages de pics sont observés qui varient d'un diffractogramme à l'autre. Ces décalages sont le résultat de plusieurs facteurs dont les plus importants sont la planéité imparfaite de la zone analysée et l'angle imprécis de son orientation par rapport au détecteur. Ceci va compliquer grandement l'interprétation des résultats. Pour y parvenir, les diffractogrammes sont déplacés selon l'axe x, jusqu'à trouver une correspondance entre les pics de l'analyse et les références, la phase majoritaire (ici l'anhydrite, $CaSO_4$) servant de repère. Les pics indexés sur la figure correspondent à des attributions certaines. Nous avons choisi de ne pas indexer les pics pour lesquels subsistait un doute quant à l'attribution. Cependant certains de ces matériaux, bien qu'incertains, seront tout de même évoqués dans le propos.

L'anhydrite ($CaSO_4$) est la phase présentant les pics les plus intenses. Elle a été identifiée dans toutes les zones d'analyses, généralement associée à du gypse ($CaSO_4.2H_2O$). Ponctuellement de la huntite ($Mg_3Ca(CO_3)_4$) a aussi été mise en évidence, ainsi que possiblement de l'aragonite ($CaCO_3$). Ces différents matériaux blancs sont certainement à attribuer à la couche voire aux couches de préparation blanche, sous-jacentes à la polychromie. Des pics très peu intenses se confondant parfois avec le bruit de fond pourraient être attribués à de la calcite ($CaCO_3$) et de la dolomite ($CaMg(CO_3)_2$).

Pour les diffractogrammes ①, ⑤ et ⑥ (analyses fond jaune) certains pics pourraient être attribués à de l'orpiment (As_2S_3) et de la jarosite ($KFe_3(OH)_6(SO_4)_2$), matériau ferreux jaune connu des peintres égyptiens (Collinart, 2001; Collinart et Pagès-Camagna, 2001). La jarosite a déjà été identifiée sur certains cercueils du corpus (Chap. IV, III.2.1). Mais tout comme la calcite et la dolomite, au vu du décalage des pics, de l'absence de certaines raies de diffraction ou de leur faible intensité, nous avons préféré ne pas les indexer en figure 43. Les matériaux constitutifs du fond ou bien possiblement présents dans le vernis n'ont pas pu être identifiés avec certitude. Ce phénomène peut s'expliquer par la faible épaisseur des couches de fond et/ou la faible concentration en matériaux, que ce soit pour les fonds ou des particules en suspension dans le vernis (Chap. IV, III.2.1 et III.2.6).

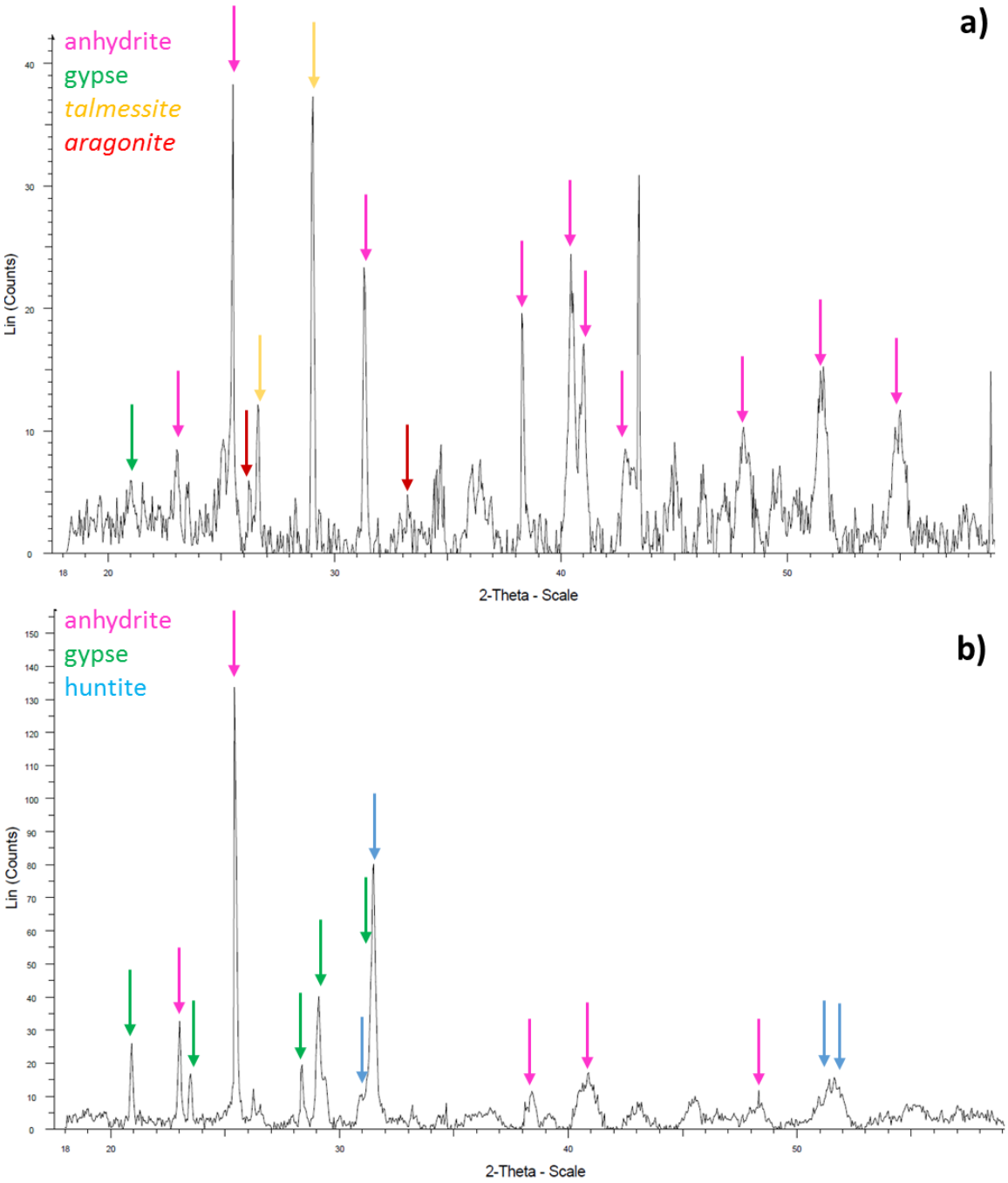


Figure 45 : diffractogrammes obtenus par analyses in-situ sur le panneau n° inv. E 20043 (a) zone ① avec en italique les phases probables mais incertaines et (b) zone ③.©C2RMF/K. Laclavetine et L. Brunel-Duverger.

Sur certaines zones blanches analysées, des pics (flèches jaunes fig.45.a), peuvent être attribués à un autre matériau blanc qui n'avait pas encore été envisagé. Il s'agit des valeurs d = 3,142 et d = 3,067 correspondant respectivement aux hkl $0\bar{2}1$ et $\bar{1}11$ de la talmessite ($Ca_2Mg(AsO_4)_2.2H_2O$) (Bariand et Herpin, 1960). La talmessite est un minéral blanc secondaire relativement rare et caractéristique de zones oxydées de certaines sources minérales hydrothermales, en tant que produit d'altération du réalgar, de l'orpiment ou des arséniures de Cu-Ni (Barthelmy, 2005).

En raison de son origine, elle se trouve généralement associée à de l'aragonite et de la dolomite (Bariand, Herpin, 1960). Sa présence reste cependant à confirmer.

Une identification certaine de la talmessite pourrait, de par son origine géologique, permettre d'envisager d'autres sources d'approvisionnement des matériaux arséniés en Egypte, tel que l'orpiment dont la provenance jusqu'à présent n'était attestée que du Levant. Les conditions de formation de ce dernier sont décrites comme sub-volcaniques et métamorphiques (Handbook of Mineralogy, 2005). Des gisements de matériaux arséniés seraient également présents près de la mer Rouge (sur les îles de Zerbiget ou Topazios ; Lucas, 1962). Il a cependant aussi été suggéré que ces pigments seraient importés du Kurdistan (Colombo, 1995) ou de Chypre (Blom-Boër et al, 1994) bien qu'aucun gisement à base d'arsenic n'ait pu être localisé sur l'île.

4. Étude de prélèvements

À la suite des résultats des analyses *in-situ*, des prélèvements ont été effectués afin de comprendre l'arrangement des couches les unes par rapport aux autres, leur épaisseur et leur composition. Nous avons pu prélever 4 échantillons (fig.46). Ainsi, deux prélèvements ont été réalisés dans des zones blanches qui présentaient un signal d'As en XRF-2D, l'une vernie (échantillon 2, fig.47.b) et l'autre non (échantillon 3, fig.47.c), un échantillon provient d'un fond jaune verni (échantillon 4(1), fig.47.d) et le dernier d'un motif vert verni sans fond jaune (échantillon 1, fig.47.a). Ce dernier a été effectué pour répondre à la fois à nos questions de stratigraphie de l'œuvre mais également à la problématique des matériaux verts développée dans la troisième partie de cette thèse.



Figure 46 : (noir) localisation des analyses par DRX in-situ effectuées sur le panneau n° inv. E 20043. (1) et (5) fond jaune + vernis ; (2), (3) et (4) zone blanche avec présence d'As ; (6) fond jaune sans vernis ; (rouge) localisation des prélèvements. ©C2RMF/A. Maigret et L. Brunel-Duverger.

Partie 2 : Position de l'Orpiment dans la Stratigraphie

1) Observations au MO

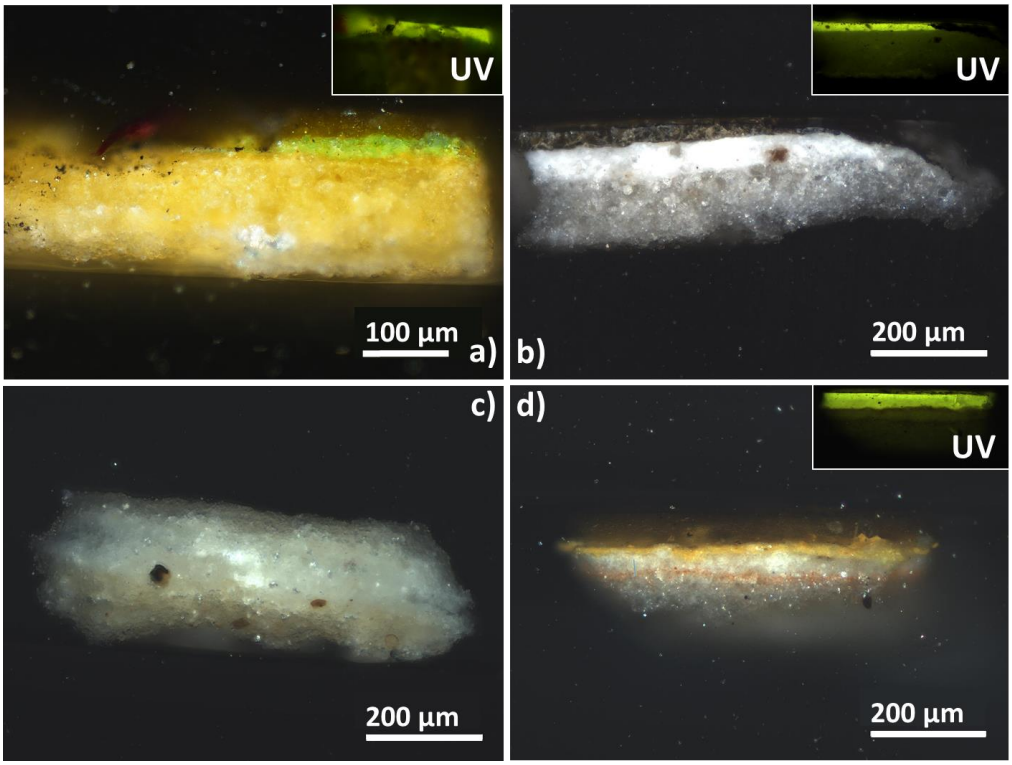


Figure 47: images MO ; lumière directe et sous rayonnement UV (450-490 nm) des différents prélèvements effectués sur le panneau n° inv. E 20043 (a) E 20043-1 ; (b) E 20043-2 ; (c) E 20043-3 ; (d) E 20043-4(1).©C2RMF/L. Brunel-Duverger.

L'échantillon n° 4 s'est scindé en plusieurs morceaux lors du prélèvement et a en réalité fait l'objet de trois inclusions en résine nommées 4(1), 4(2) et 4(3). Ne sera mentionné dans le propos que l'échantillon n°4(1) (fig.47.d). Celui n°4(2) correspond à une superposition de préparation beige et blanche et l'échantillon n°4(3) n'est constitué que de la matière blanche qui est certainement la continuité entre les échantillons n^{os} 4(2) et 4(1) (fig.48).

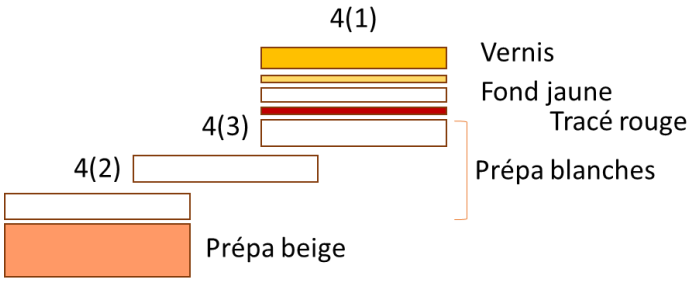


Figure 48 : schéma d'assemblage des échantillons n^{os} 4(1), 4(2) et 4(3) et proposition de reconstruction de la stratigraphie du panneau n° inv. E 20043.

Partie 2 : Position de l'Orpiment dans la Stratigraphie

a) Le vernis

Un vernis superficiel est mis en évidence sous lumière UV sur les échantillons n^{os} 1, 2 et 4(1), il mesure environ une trentaine de microns dans les deux premiers cas, contre le double dans le dernier. Sa fluorescence sous UV (fig.47.a, fig.47.b, fig.47.d) permet de mieux rendre compte de son épaisseur. Une légère variation de fluorescence est perceptible entre la partie supérieure et inférieure de l'échantillon n° 4(1) (fig.46.d). Au vu des mesures d'épaisseurs et des résultats préliminaires obtenus en OCT, cette observation pourrait témoigner d'une application en deux temps de la couche de vernis. Des particules ne sont observables que dans le vernis de l'échantillon vert (fig.47.a). Il s'agit de très fines particules jaunes de l'ordre du micron et de forme sphérique réfléchissant la lumière. Pour les deux autres échantillons, s'il s'en trouve en dispersion elles ne sont pas visibles au microscope optique.

b) La stratigraphie

L'échantillon 3 (fig.47.c) présente une couche de préparation beige incomplète, au-dessus de laquelle se trouve une préparation blanche d'environ 150 µm d'épaisseur. Cette même préparation blanche, bien qu'incomplète, est retrouvée sur les trois autres échantillons. Une seconde préparation blanche, de texture et propriété optique différentes de la première, est observée sur les échantillons n^{os} 2 (fig.47.b) et 4(1) (fig.47.d). Elle mesure environ 60 µm dans le premier cas et 30 µm dans le second. La bicouche de préparation blanche n'est pas surprenante dans ce cas de figure. Ce type de mise en œuvre avait déjà été observé dans le cas des décors intérieurs de cuves et cela pourrait être bien plus systématique dans le cas des cuves de cercueils extérieurs.

Dans le cas de l'échantillon n°4(1), les deux couches de préparation sont séparées par une fine couche rouge de quelques microns. La présence de cette couche rouge est relativement surprenante en raison de la localisation du prélèvement. Il pourrait en effet s'agir du tracé de dessin préparatoire d'un motif, possiblement le visage du corps momiforme assis, aujourd'hui disparu.

Le fond jaune, appliqué sur cette seconde couche blanche a une épaisseur d'une dizaine de microns sur ce même échantillon (n°4(1) ; fig.47.d). Sur les autres prélèvements il n'est pas observé. La faible épaisseur du fond jaune ainsi que cette application en bicouche de la préparation blanche pourraient donc expliquer les nombreux matériaux blancs caractérisés par DRX (fig.45). Aucun fond jaune n'est présent sur les autres prélèvements.

2) Observations et analyses au MEB

Une stratigraphie du panneau est proposée en figure 49, basée sur l'étude comparative des compositions (annexes fig.61), des textures et des granulométries des différentes couches, décrites dans le tableau 2. Le schéma général décrit en figure 11 de la partie 1 est retrouvé, comprenant une couche de préparation beige, une ou plusieurs couches de préparation blanche, la polychromie (fond et couche picturale) et le vernis.

Selon les prélèvements étudiés la séquence des couches blanches varie. Dans le cas des échantillons n^{os} 3 et 4, les couches ②, ③ et ④ se succèdent, alors que pour l'échantillon n°2 la couche ③ est absente (fig.49).

Dans l'échantillon n°4(1) une fine couche rouge à base de Fe a été détectée entre les couches ④ et ⑤, pouvant être le tracé du dessin préparatoire. Il est intéressant de se demander si cette couche peut marquer la frontière entre « couches préparatoires » et « polychromie » ; à savoir si toutes les couches retrouvées après cette dernière sont à considérer comme étant des couches de polychromie à part entière, même si ces dernières sont blanches.

La couche blanche notée ⑥ est absente sur l'échantillon n°4(1) présentant une couche de fond (⑦ et ⑦'), alors qu'elle est présente sous la couche picturale verte ⑧. Des prélèvements complémentaires seraient nécessaires pour déterminer si son absence est systématique en présence de fond jaune et inversement sous les motifs en l'absence de fond.

Le fond jaune est obtenu par superposition d'une couche de matériaux ferreux ⑦ et d'une seconde à base d'arsenic ⑦', très certainement de l'orpiment.

Les analyses ont montré que les grains piégés à l'intérieur de la couche de vernis ⑨ sont à base d'aluminosilicates.

Le nombre important de couches blanches employées sur un seul et même objet est un cas unique tant au sein du corpus que des études publiées à ce jour. Il explique la large gamme de matériaux blancs identifiés par DRX *in-situ.* Ce type de résultats montre la nécessité des prélèvements pour comprendre la stratigraphie de l'objet, informations que la simple utilisation d'équipements non-invasifs et non-destructifs ne peut encore fournir.

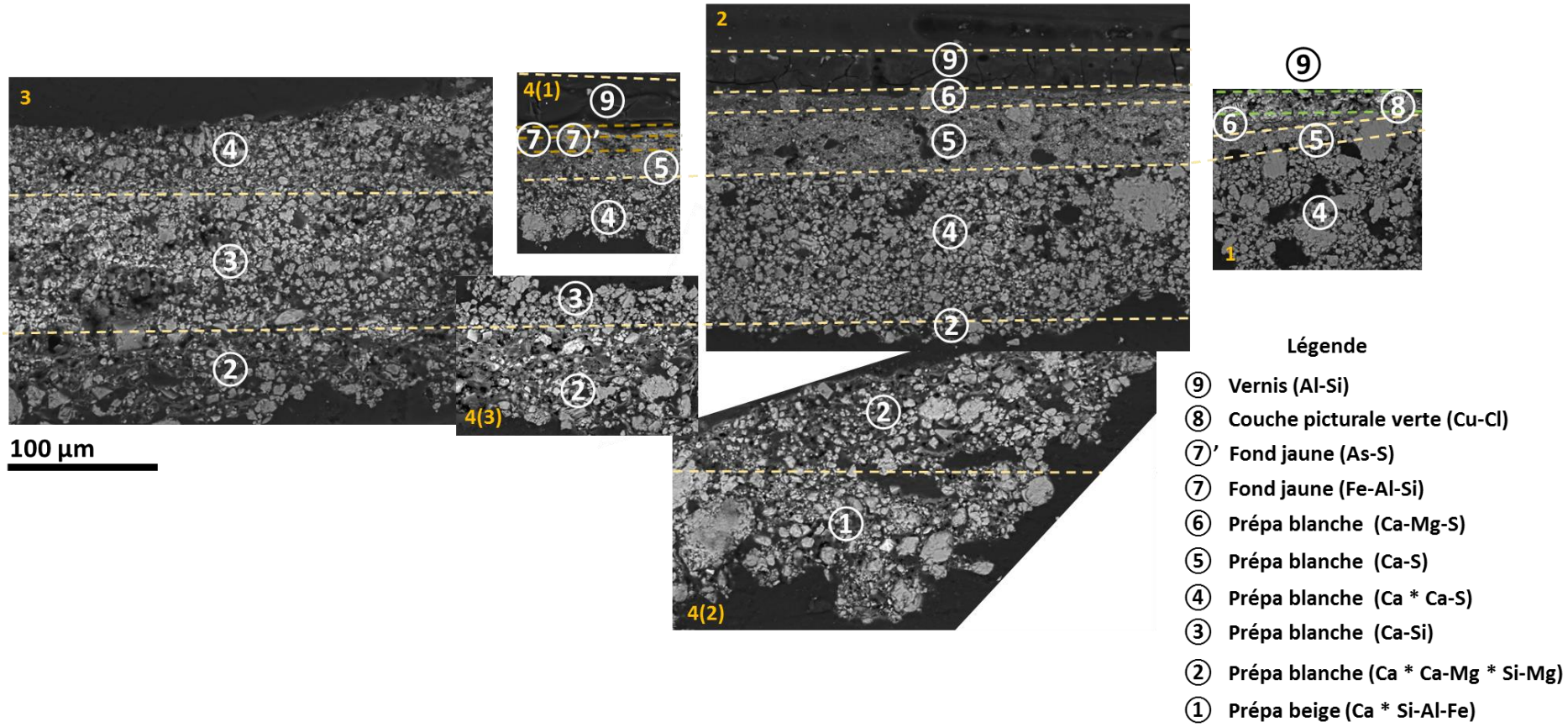


Figure 49: assemblage des images MEB mode BSE des échantillons n^{os} 1, 2, 3, 4(1), 4(2) et 4(3) du panneau n° inv. E 20043. Les numéros entourés correspondent à la numérotation des couches identifiées pour la reconstruction de la stratigraphie du panneau. Les numéros en jaune orangé correspondent aux numéros des prélèvements. ©C2RMF/L. Brunel-Duverger.

Partie 2 : Position de l'Orpiment dans la Stratigraphie

N° couche	Dénomination	Éch.	Épaisseur	Description	
				Grains	Matrice
①	Préparation beige	4(2)	> 100 µm	à base de Ca angles émoussés et formes arrondies = calcite de quelques µm à 50 µm	à base de terres (Si-Al-Fe) lui conférant la teinte rosée quelques µm
②	Préparation blanche	2	1,5 µm	**Grains 1** à base de Ca angles émoussés et formes arrondies = calcite de quelques microns à 30 µm **Grains 2** à base de Ca et Mg rhomboédres = dolomite de quelques µm à plusieurs dizaines	aluminosilicates avec des traces de Mg texture filandreuse Argiles riches en Mg ?
		3	60 µm		
		4(2)	75 µm		
		4(3)	60 µm		
				Mélange calcaire dolomitique + argiles ?	
③	Préparation blanche	3*	80 µm	à base de Ca angles émoussés et formes arrondies = calcite < 10µm	quelques grains dispersés à base de Si de l'ordre du µm
		4(3)	35 µm		
④	Préparation blanche	1	90 µm	à base de Ca angles émoussés et formes arrondies = calcite < 10µm	matrice de ③ + sulfate de calcium (Ca et S) de l'ordre du µm
		2*	> 100 µm		
		3	65µm		
		4(1)	50 µm		
⑤	Préparation blanche	1*	15 µm	Ø	sulfate de calcium (Ca et S) de l'ordre du µm
		2*	40 µm		
		4(1)*	15 µm		
⑥	Préparation blanche	1*	10 µm	Ø	Ca, Mg, S grains fins de l'ordre du µm
		2*	10 µm		
				Huntite + Sulfate de Calcium ?	
⑦	Fond jaune	4(1)*	≈ 10 µm	Ø	Fe, Al, Si < 1 µm
⑦'	Fond jaune	4(1)*	2-3 µm	Ø	As, S < 1 µm
⑧	Couche picturale	1*	15 µm		
⑨	Vernis	1*	30 µm	Al, Si quelques µm	résine mastic
		2*	25 µm		
		4(1)*	60 µm		

*Tableau 7 : récapitulatif des données de la stratigraphie recomposée à partir des échantillons du panneau n° inv. E 20043 étudiés au MEB. * indique que la couche est complète sur l'échantillon.*

Dans les couches blanches ② et ⑥, contenant du magnésium, les analyses MEB ne révèlent pas la présence d'As. Des analyses complémentaires en µ-DRX (équipement fixe du C2RMF ; Chap.III, II.2.) ont été mises en œuvre sur les écailles blanches restantes des prélèvements n^{os} 2 et 3. Les résultats sont présentés en figure 50 ; ils ont été comparés au diffractogramme de la zone ② obtenu avec l'équipement HYDRA directement sur le panneau.

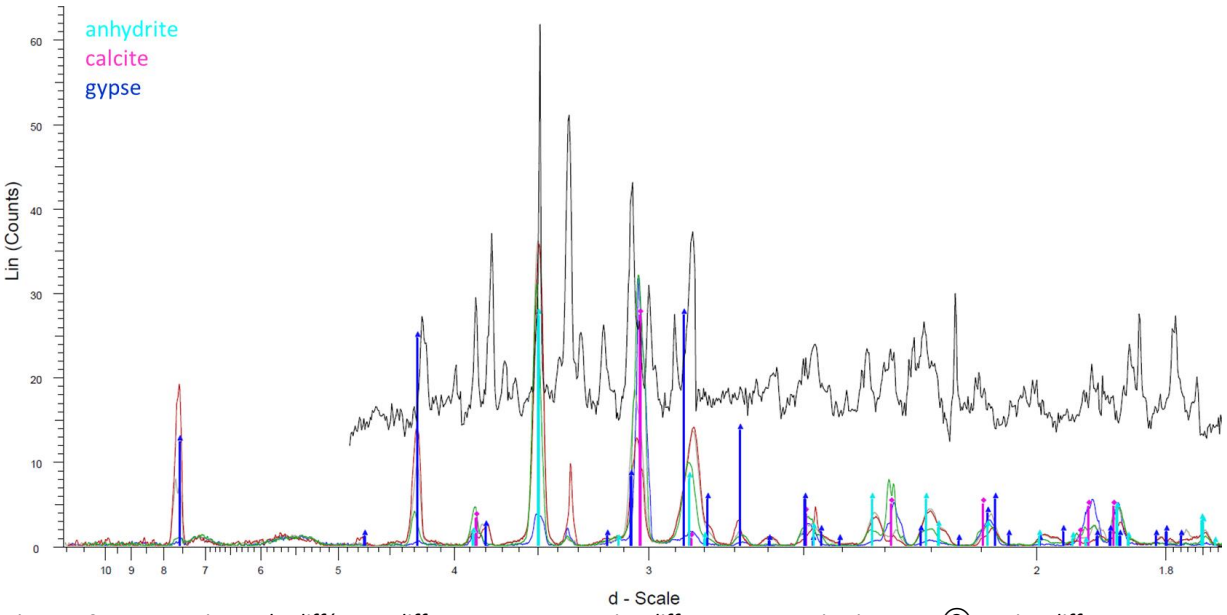


Figure 50 : comparaisons de différents diffractogrammes ; noir : diffractogramme in-situ zone ② ; gris : diffractogramme obtenu sur écaille de l'échantillon n°2 du panneau n° inv. E 20043 ; rouge, bleu, vert : diffractogrammes obtenus sur écailles de l'échantillon n°3 du panneau n° inv. E 20043.©C2RMF/Y. Coquinot, K. Laclavetine et L. Brunel-Duverger.

Les 4 diffractogrammes obtenus sur les écailles présentent exactement le même profil et montrent la présence d'anhydrite et de gypse comme pour les analyses *in-situ* et confirment celle de calcite. La comparaison des diffractogrammes obtenus avec HYDRA et la µ-DRX témoigne de façon flagrante du décalage des pics au moment de la reconstruction. Quand la raie la plus intense de l'anhydrite se trouve bien positionnée les autres ne se superposent pas de façon rigoureuse, ce qui montre combien le décalage n'est pas homogène. Les diffractogrammes *in-situ* possèdent plus de raies que ceux sur écailles : il s'agit des raies attribuées à la talmessite. Les analyses sur écailles n'ont donc pas permis de confirmer la présence de ce composé. Des prélèvements supplémentaires ainsi qu'une étude plus poussée semblent nécessaires afin de pouvoir identifier avec certitude la nature du pigment blanc riche en arsenic mis en évidence par les analyses par spectroscopie XRF-2D.

Conclusion

L'objectif était de déterminer de façon non-invasive et à une échelle représentative de l'objet, la position de l'orpiment dans la stratigraphie afin de caractériser la composition et la nature des matériaux constitutifs du fond et de ceux éventuellement présents en suspension dans le vernis. L'étude comparée des résultats obtenus par les analyses XRF-2D, OCT et des prélèvements a permis de renseigner pour chaque ensemble funéraire la nature des fonds et dans certains cas, celle des particules en suspension dans le vernis (tableau 8), conduisant à une meilleure compréhension de la mise en œuvre des objets.

Les analyses par XRF-2D ont permis de distinguer si le fond était réalisé par une monocouche de pigments purs (orpiment ou matériaux ferreux) ou bien par une mise en œuvre plus complexe pouvant être soit un mélange, soit une superposition de deux couches de chacun de ces deux matériaux. Si les distributions des éléments selon la surface ne coïncident pas, l'hypothèse d'un fond bicouche sera préférée ; si elles coïncident parfaitement les deux possibilités sont envisageables. Seul les prélèvements nous ont permis jusqu'à présent de répondre à cette question de manière univoque. Les résultats obtenus par XRF-2D ont révélé une partie de la mise en œuvre des fonds : les coups de pinceau et sens d'application de certains matériaux constitutifs du fond.

L'étude du panneau n° inv. E 20043 a mis en évidence une mise en couleur complexe, que ce soit pour l'application des fonds jaunes comme pour celle des vernis, révélant également l'emploi d'un matériau blanc riche en arsenic. La diffraction de rayons X a permis de l'identifier comme possiblement de la talmessite ($Ca_2Mg(AsO_4)_2.2H_2O$). Il s'agit d'un matériau qui n'a jusqu'ici jamais été identifié sur des productions de l'Égypte antique. Une mine exploitée depuis le Néolithique est connue en actuel Iran (Pigott, 1999). L'identification formelle de ce minéral pourrait ainsi reconnaître le Levant comme source d'approvisionnement en pigments arséniés, dont des échanges économiques étaient déjà connus avec l'Égypte antique, principalement pour le bois (Shaw, 2003). Au-delà de la discrimination entre pigments jaunes arséniés (orpiment, As_2S_3 et pararéalgar As_4S_4), la possible présence dans la palette du peintre égyptien d'un pigment blanc également arsénié confirme la nécessité d'identifier finement les phases présentes sur les objets.

	N° inv.	Origine	Nature du fond – Cuve	Nature du fond – Couvercle	Nature du vernis – Cuve	Nature du vernis – Couvercle
Milieu XXIe dy.	AF 9592	Akhmîm	1 : orpiment XRF-2D,MO,MEB-EDS App. dextre : verticale XRF-2D App. sen. : horizontale XRF-2D	1 : orpiment XRF-2D,MO,MEB-EDS App. dextre : verticale XRF-2D App. sen : ø	+ orpiment MO,MEB-EDS	+ orpiment MO,MEB-EDS
	E 18843	Thèbes-Ouest	1 : Fe XRF-2D App. dextre : verticale XRF-2D App. sen. : verticale XRF-2D	1 : Fe XRF-2D App. dextre : horizontale XRF-2D App. sen. : ø	Seul XRF-2D	Seul XRF-2D
	N 2562	Thèbes-Ouest	Fe et As XRF-2D 1 : mélange **ou** 2 : superposition App. dextre : verticale XRF-2D App. sen. : verticale XRF-2D	Fe et As XRF-2D 1 : mélange **ou** 2 : superposition App. dextre : verticale/horizontale XRF-2D App. sen. : horizontale XRF-2D	+ orpiment ? XRF-2D	+ orpiment ? XRF-2D
XXIe dy. tardive	AF 95	Bab el-Gasous	2 : orpiment ? MO,MEB-EDS 1 : Fe MO,MEB-EDS App. dextre : ø App. sen. : ø		+ orpiment ? MO,MEB-EDS	
	AF 9590	Thèbes-Ouest	2 : orpiment ? MO,MEB-EDS 1 : Fe MO,MEB-EDS App. dextre : ø App. sen. : ø	2 : orpiment ? MO,MEB-EDS 1 : Fe MO,MEB-EDS App. dextre : ø App. sen. : ø	ø	ø
	AF 9593	Bab el-Gasous	2 : orpiment MO,MEB-EDS 1 : Fe MO,MEB-EDS App. dextre : ø App. sen. : ø	2 : orpiment MO,MEB-EDS 1 : Fe MO,MEB-EDS App. dextre : ø App. sen. : ø	+ orpiment MO,MEB-EDS	+ orpiment MO,MEB-EDS
Début XXIIe dy.	AF 9591	Thèbes-Ouest	1 : Fe MO,MEB-EDS App. dextre : ø App. sen. : ø		ø	
	E 13037	Thèbes-Ouest ?	1 : Fe XRF-2D,MO,MEB-EDS App. dextre : horizontale XRF-2D App. sen. : horizontale XRF-2D		2 : + orpiment OCT 1 : seul OCT	
	E 13045			1 : Fe App. dextre : ø App. sen. : ø		ø
	E 18840	Thèbes-Ouest	1 : Fe XRF-2D App. dextre : verticale XRF-2D App. sen. : verticale XRF-2D	ø	Seul OCT	ø
	Cm	Thèbes-Ouest		ø		ø
XXIIe dy.	E 20043	Thèbes-Ouest ?	2 : orpiment RF-2D,MO,MEB-EDS 1 : Fe XRF-2D,MO,MEB-EDS App. : autour des motifs XRF-2D		3 : + particules OCT 2 : + particules OCT 1 : seul OCT	

Tableau 8 : bilan des résultats concernant le nombre de couches de fond associées à leur nature, leur application et la présence ou non d'orpiment dans le vernis. Résultats obtenus par : XRF-2D, OCT, MO et MEB-EDS sur prélèvements. Ø : pas d'analyses ou pas d'information disponible.

L'OCT permet quant à elle de visualiser la présence de particules dans le vernis et de définir leur taille et leur distribution. La comparaison des résultats obtenus sur les éprouvettes et les objets archéologiques semble montrer que la présence de particules en suspension dans le vernis résulte d'un ajout volontaire. Cet ajout intentionnel d'orpiment pourrait jouer un rôle particulier : esthétique et/ou symbolique.

Il est en effet tentant de vouloir justifier cet ajout par une volonté de l'artisan de modifier le rendu, la perception de l'objet.

Partie 2 : Position de l'Orpiment dans la Stratigraphie

Il est d'ores et déjà admis que le fond jaune retrouvé sur ces objets était mis en œuvre pour reproduire et rappeler l'or des sarcophages royaux de la même époque (Niwinski, 1988). L'ajout de matériaux jaunes ayant d'éventuels pouvoirs réfléchissants dans une matrice organique également jaune apparaît donc comme un indice supplémentaire de cette volonté de mimétisme. Comme il a été évoqué dans la première partie de ce manuscrit (Partie 1.II.A), le caractère « brillant » possède une place importante dans la gamme chromatique égyptienne. La pratique d'ajout de particules dans le vernis pourrait être rapprochée du terme *Hedj* qui exprime la lumière du soleil et renvoie à toutes les choses brillantes, telles l'or, l'argent mais aussi la pierre calcaire de la meilleure qualité. L'objet-*hedj* ne fait pas référence à une couleur en particulier mais décrit plutôt la propriété d'un matériau à refléter la lumière (Tiradritti, 2007).

Cependant, par la connaissance que nous avons de la civilisation égyptienne et artisanale de cette époque, il est difficile d'attester que cet ajout, bien qu'intentionnel, ait été fait dans une seule volonté de modifier l'aspect visuel de l'objet fini. En effet, étant dans un contexte funéraire, l'hypothèse du caractère rituel ne peut pas être écartée. La fonction première de ces objets est d'accompagner le défunt dans son voyage pour l'éternité. Ils n'étaient donc pas réalisés dans l'objectif d'être observés ou même lus. Dans la mesure où le vernissage semble être effectué au dernier moment avant l'enfouissement (Niwinski, 1988), il est donc envisageable que cet ajout soit davantage symbolique qu'esthétique. Il est important de rappeler que dans la conception des égyptiens, les matériaux brillants (*hedj*) avaient une place d'exception dans leur perception du monde. En effet, l'argent métal était pour eux le matériau dont la brillance se rapprochait le plus de l'aspect de la chair des dieux. Cet ajout volontaire de matière brillante au moment de la dernière étape de la mise en œuvre du cercueil, enveloppe funéraire du défunt, ne devrait peut-être pas être dissocié de son caractère symbolique, renvoyant aux corps divins. Cette hypothèse pourrait également justifier l'application peu attentionnée du vernis sur les décors généralement réalisés avec minutie. Il n'est en effet pas rare dans les rites funéraires de l'Égypte antique de retrouver des vernissages qui peuvent totalement altérer la lisibilité des scènes peintes. Les cas les plus flagrants sont les cartonnages de la XXII^{e} dynastie (945-715 av. J.C.) dont le fin décor polychromé (visible dans l'encadré jaune fig.51) est recouvert d'une substance noire (vernis noir ou bitume ; fig.51), voulant ici rappeler le limon du Nil et la résurrection d'Osiris définit par le terme *kem* (Chap.I, I.2.).



Figure 51 : imagerie VIS du cartonnage n° inv. AF 13029. ©Louvre/RMN.

Partie 2 : Position de l'Orpiment dans la Stratigraphie

La méthodologie complète (techniques non-invasives et prélèvements) n'a été appliquée qu'à une petite partie du corpus qui apparaît également restreint à l'échelle de la production. Nous ne pouvons pour le moment pas tirer de conclusions fermes et définitives quant aux données obtenues (tableau 8). Cependant, les résultats collectés grâce à la méthodologie apparaissent comme prometteurs et mette en évidence une large variété de combinaisons possible pour conférer à ces objets cet aspect si particulier. La méthodologie mérite en effet d'être systématisée afin de pouvoir faire émerger des tendances significatives entre la nature du fond, son sens d'application, le nombre de couches de vernis, la possible présence de particules en suspension dans ces diverses couches et la nature de ces particules. Pour le moment, il semble se dégager une homogénéité de mise en œuvre (fond et vernis) entre les décors extérieurs des cuves et les couvercles, quand les décors intérieurs apparaissent plus complexes (tableau 8). Dans l'objectif de répondre à la problématique du VCP d'identification d'ateliers de production, ces données ne peuvent être dissociées des notions de chronologie et de provenance.

En ce qui concerne la méthodologie, elle a été développée et testée sur les éprouvettes, puis appliquée aux objets archéologiques. Du fait de la géométrie et de la fragilité des objets, les parois intérieures des cuves complètes et le dessus des couvercles sont inaccessibles pour analyse. Dans un premier temps, la distribution des matériaux sur une surface (x,y) a pu être obtenue en combinant l'imagerie UVF et la spectroscopie XRF-2D. La première technique révèle la présence de vernis tandis que la seconde renseigne des répartitions de divers éléments chimiques rattachés aux couches du vernis, du fond et de la préparation blanche (en particulier Fe, As, et Ca). Dans un second temps, deux techniques ont été testées pour déterminer la distribution des matériaux selon une profondeur (z). La spectroscopie de rétrodiffusion élastique de Rutherford (RBS) n'a pas donné les résultats escomptés, tandis que l'OCT a permis d'obtenir des résultats exploitables. Cette approche optique non-invasive a permis de visualiser les particules en suspension dans la matrice organique.

Avec le protocole appliqué aux objets, nous sommes en mesure d'identifier les fonds monocouches de pigments purs ou des mises en œuvre en plusieurs couches (fond bicouche ou monocouche ferreux + orpiment dans le vernis) quand les applications ne sont pas parfaitement similaires. Dans les cas complexes (fond en mélange, superposition parfaite de couches et présence de particules dans le vernis sur un fond à base d'orpiment), nous ne sommes pas en mesure de distinguer les contributions du fond ou de celles des particules en suspension dans le vernis ayant pu être mises en évidence par OCT. Dans ces cas complexes, des prélèvements sont nécessaires pour répondre aux interrogations qui subsistent. Cependant, l'étude non-invasive et non-destructive préliminaire effectuée à l'échelle de l'objet rend accessible de nombreuses informations essentielles à la compréhension de sa mise en couleur. Le protocole non-invasif pourrait être complété afin de répondre aux questions posées (fig.52).

En premier lieu, il serait pertinent d'effectuer des profils en profondeur par micro-fluorescence de rayons X confocale (CXRF) afin de sonder la stratigraphie et ainsi être en mesure de dire quel est l'agencement des éléments chimiques les uns par rapport aux autres (Reiche *et al.*, 2016 ; Laclavetine *et al.*, 2016 ; Laclavetine *et al.*, 2019). Un équipement CXRF est présent au C2RMF (LouX^{3D}), mais n'était malheureusement pas en service durant cette thèse.

Une autre technique non-invasive intéressante pourrait être l'utilisation d'un système de DRX *in-situ* fonctionnant en cartographie, sur les mêmes bases que la XRF-2D. L'identification en 2D de la nature des phases en fonction de leur répartition serait certainement plus aisée à interpréter que dans le cas d'une analyse ponctuelle, comme en témoigne notre expérience avec HYDRA. Il serait ainsi possible de différencier les phases appliquées sur l'ensemble de la surface correspondant aux couches de préparations, de celles locales considérées comme couches de polychromie à part entière. Un tel équipement a été développé à l'Université d'Anvers en Belgique (Vanmeert *et al.*, 2018a). Des résultats obtenus sur des matéraiux du patrimoine (parchemin et peinture) ont déjà été publiées (Vanmeert *et al.*, 2018b, Vanmeert *et al.*, 2018c).

Une autre technique envisageable en analyse ponctuelle est la spectroscopie Raman portable. Cette technique d'analyse de surface permettrait de déterminer la nature des phases constitutives du fond. Pour ce qui est des particules dans le vernis, la difficulté de focaliser le laser sur des particules précises peut rendre leur identification plus complexe. Sans oublier les problèmes de fluorescence liés à la présence du vernis qui peuvent rendre les résultats impossibles à interpréter.

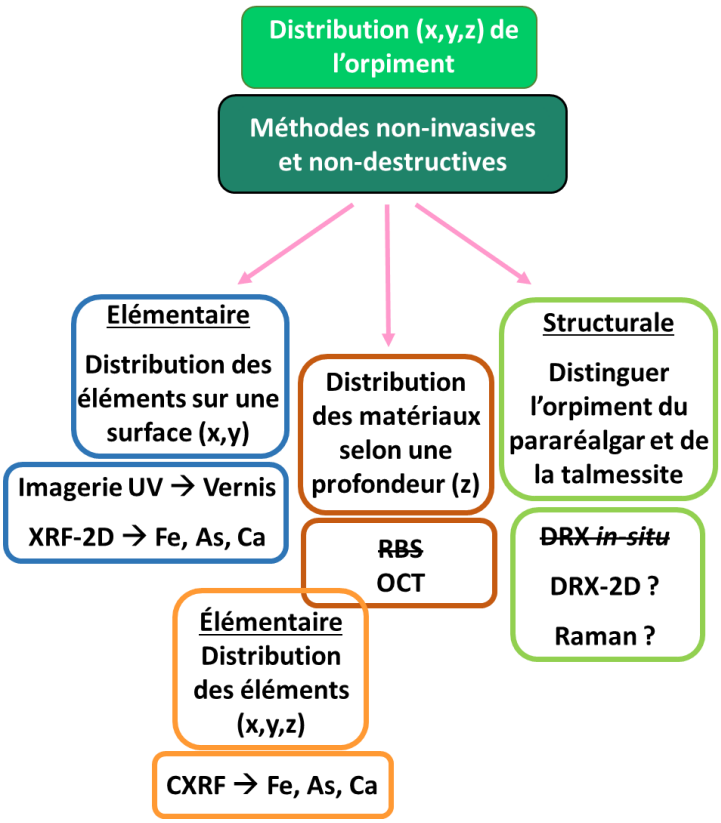


Figure 52 : schéma récapitulatif de la méthodologie complète pour déterminer la position en (x,y,z) de l'orpiment.

Partie 2 : Position de l'Orpiment dans la Stratigraphie

La méthodologie mise en œuvre dans le cadre de cette thèse a permis d'apporter des connaissances nouvelles quant à la compréhension de la mise en couleur des cercueils à fond jaune de la XXI^{e} dynastie. Elle apporte des éléments qui complètent et aident notre interprétation des données obtenues sur prélèvements de manière non négligeable. Il n'existe pas à l'heure actuelle de méthodologie totalement non-invasive permettant de répondre entièrement à notre problématique. Néanmoins, l'usage de techniques complémentaires et l'évolution des techniques existantes pourraient permettre à l'avenir de réduire et d'optimiser le nombre de prélèvements nécessaires.

Annexes Partie 2

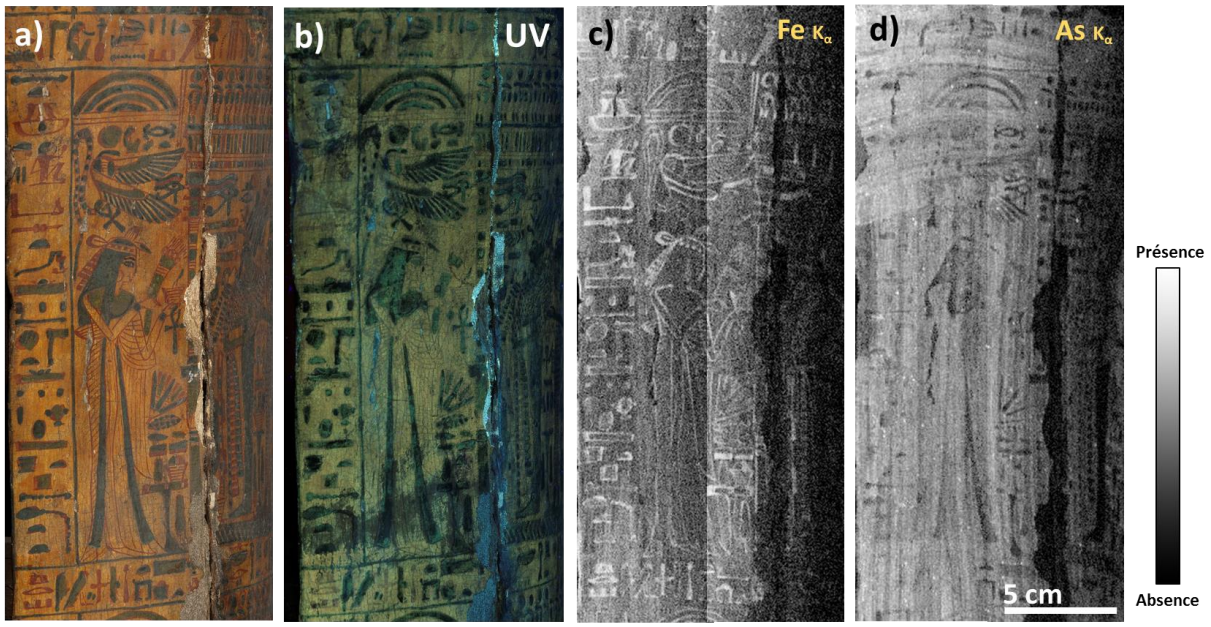


Figure 53 : zone d'analyse du décor dextre du couvercle du cercueil intérieur n° inv. N 2562 : imageries (a) VIS ; (b) UVF ; (c) et (d) respectivement les cartographies XRF des éléments Fe raie K_α et As raie K_α.©C2RMF/A. Maigret et L. Brunel-Duverger.

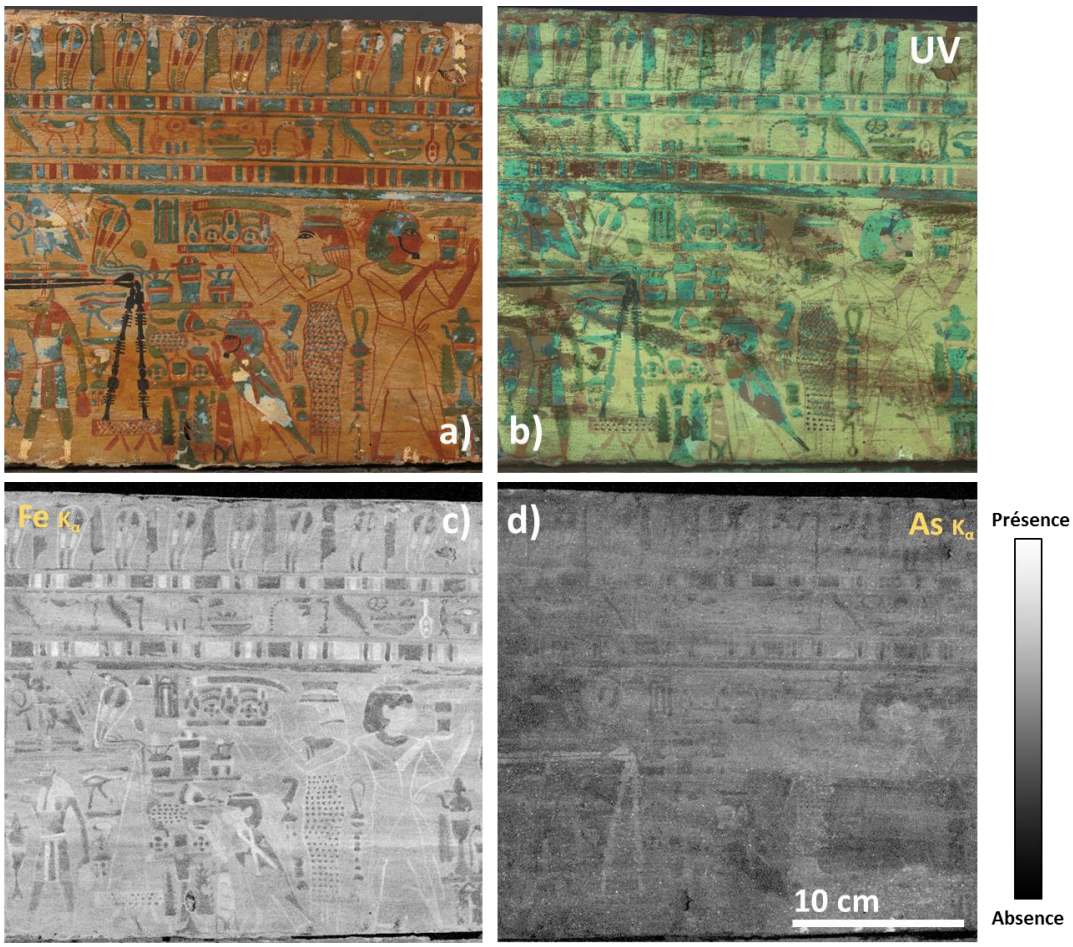


Figure 54 : zone d'analyse de la paroi extérieure dextre de la cuve du cercueil intérieur n° inv. E 13037 : imageries (a) VIS ; (b) UVF ; (c) et (d) respectivement les cartographies XRF des éléments Fe raie K_α et As raie K_α.©C2RMF/A. Maigret et L. Brunel-Duverger.

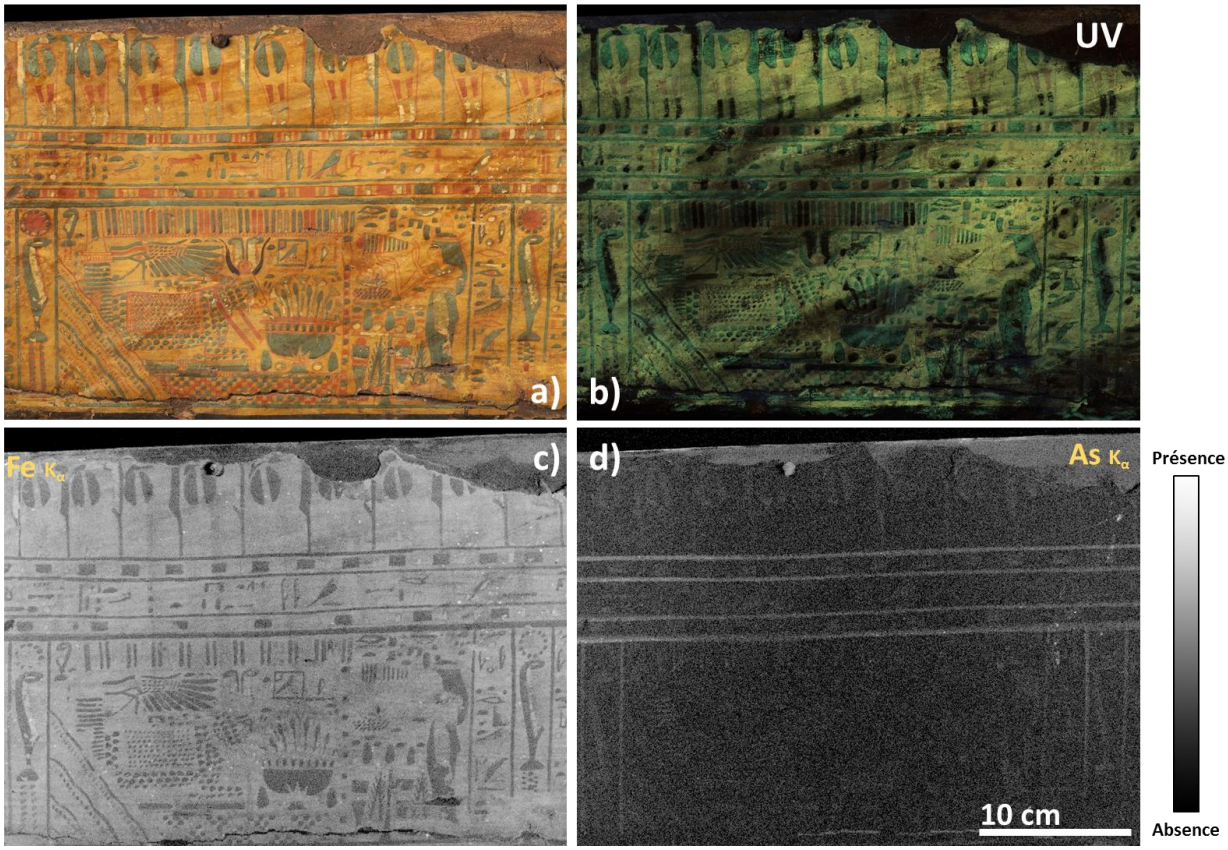


Figure 55 : zone d'analyse de la paroi extérieure senestre de la cuve du cercueil intérieur n° inv. E 18840 : imageries (a) VIS ; (b) UVF ; (c) et (d) respectivement les cartographies XRF des éléments Fe raie K_α et As raie K_α.©C2RMF/A. Maigret et L. Brunel-Duverger.

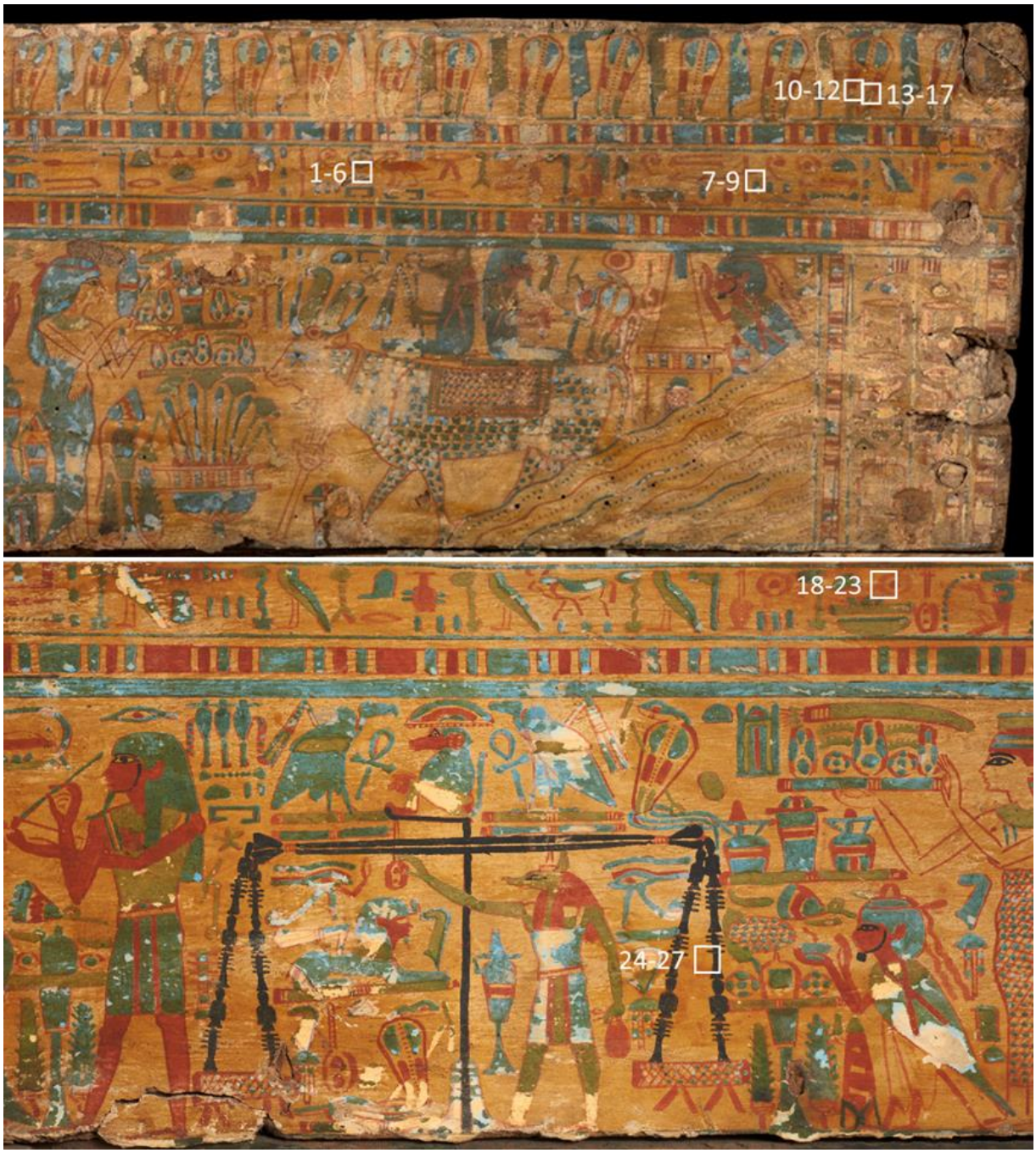


Figure 56 : localisation sur l'imagerie VIS des zones d'analyses par OCT effectuées sur la paroi dextre de la cuve du cercueil n° inv. E 13037.©C2RMF/A. Chauvet et C.L. Koch Dandolo.

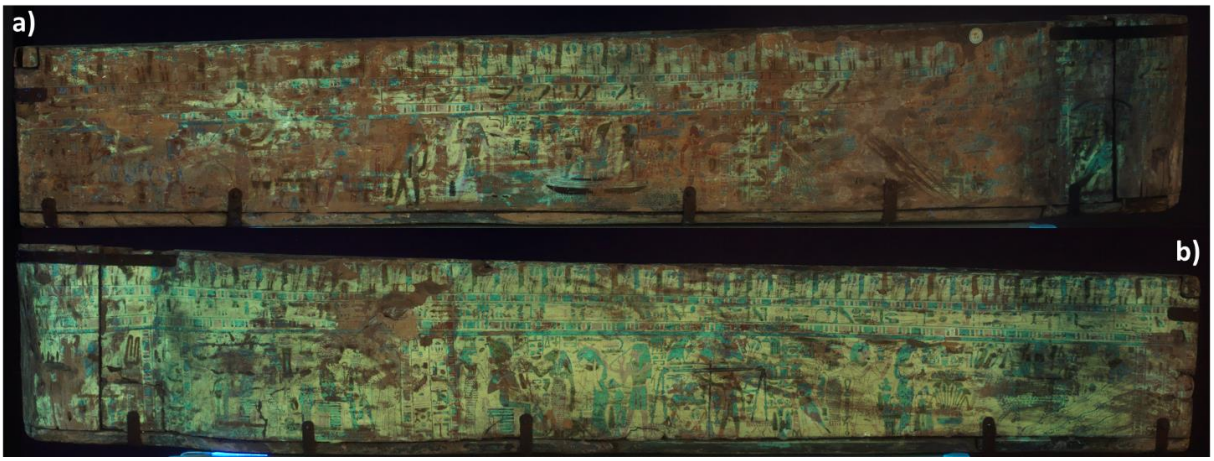


Figure 57 : imageries UVF des parois extérieures de la cuve du cercueil intérieur n° inv. E 13037 (a) paroi senestre ; (b) paroi dextre. Mise en évidence de la couche de vernis grâce à sa fluorescence jaune caractéristique.©C2RMF/ G. de Puinet de Parry.



Figure 58 : localisations sur l'imagerie VIS des zones d'analyses par OCT effectuées sur la paroi senestre de la cuve du cercueil intérieur n° inv. E 18840.©C2RMF/A. Maigret et C.L. Koch Dandolo.



Figure 59 : localisation sur l'imagerie VIS des zones d'analyses par OCT effectuées sur la paroi dextre de la cuve du cercueil intérieur n° inv. E 18840.© C2RMF/A. Maigret et C.L. Koch Dandolo.

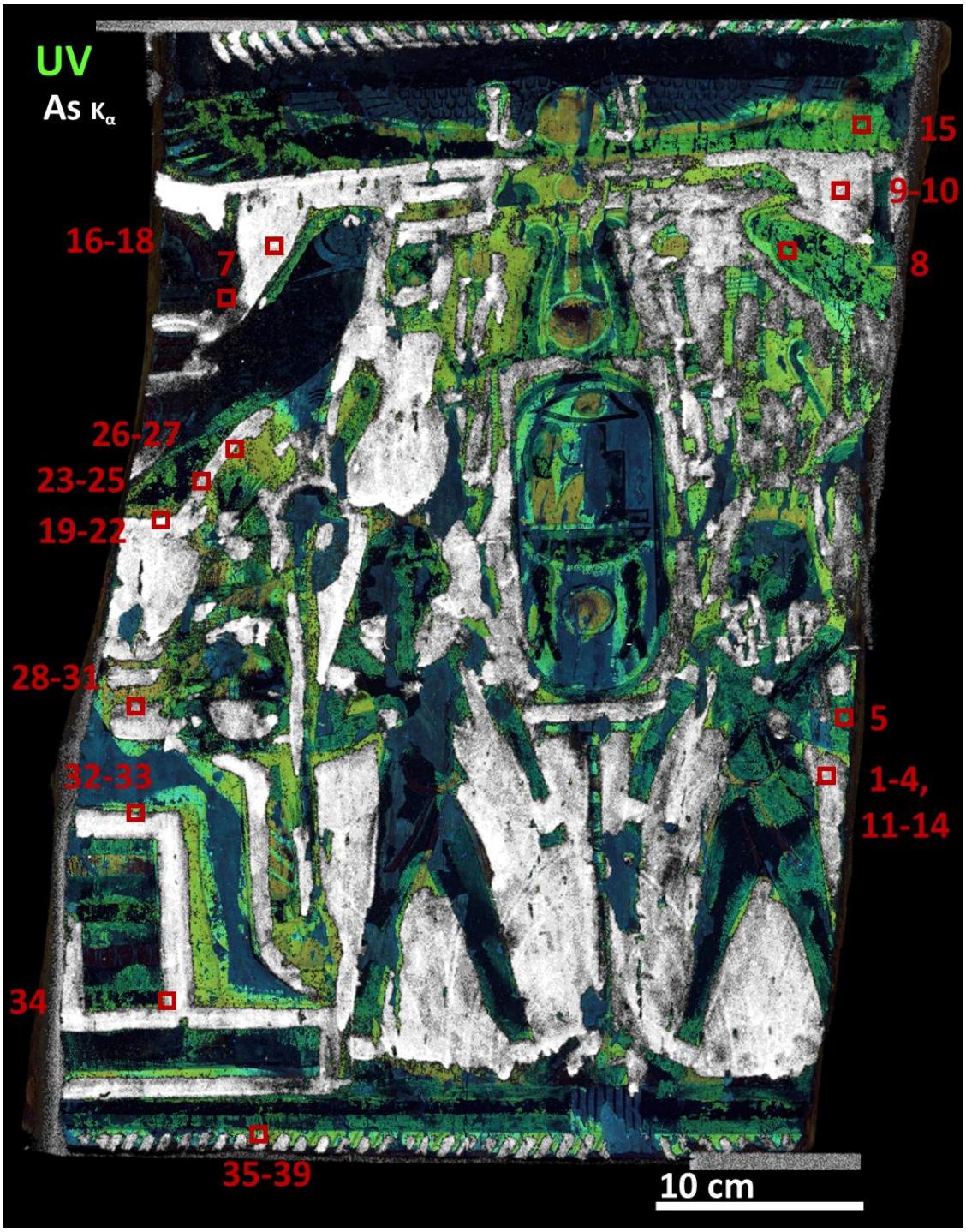


Figure 60 : localisation des zones d'analyses par OCT effectuées sur le panneau n° inv. E 20043. L'image de support correspond à la superposition de l'imagerie UVF et la cartographie XRF de l'élément As raie K_{α}.©C2RMF/A. Maigret et L. Brunel-Duverger et C.L. Koch Dandolo.

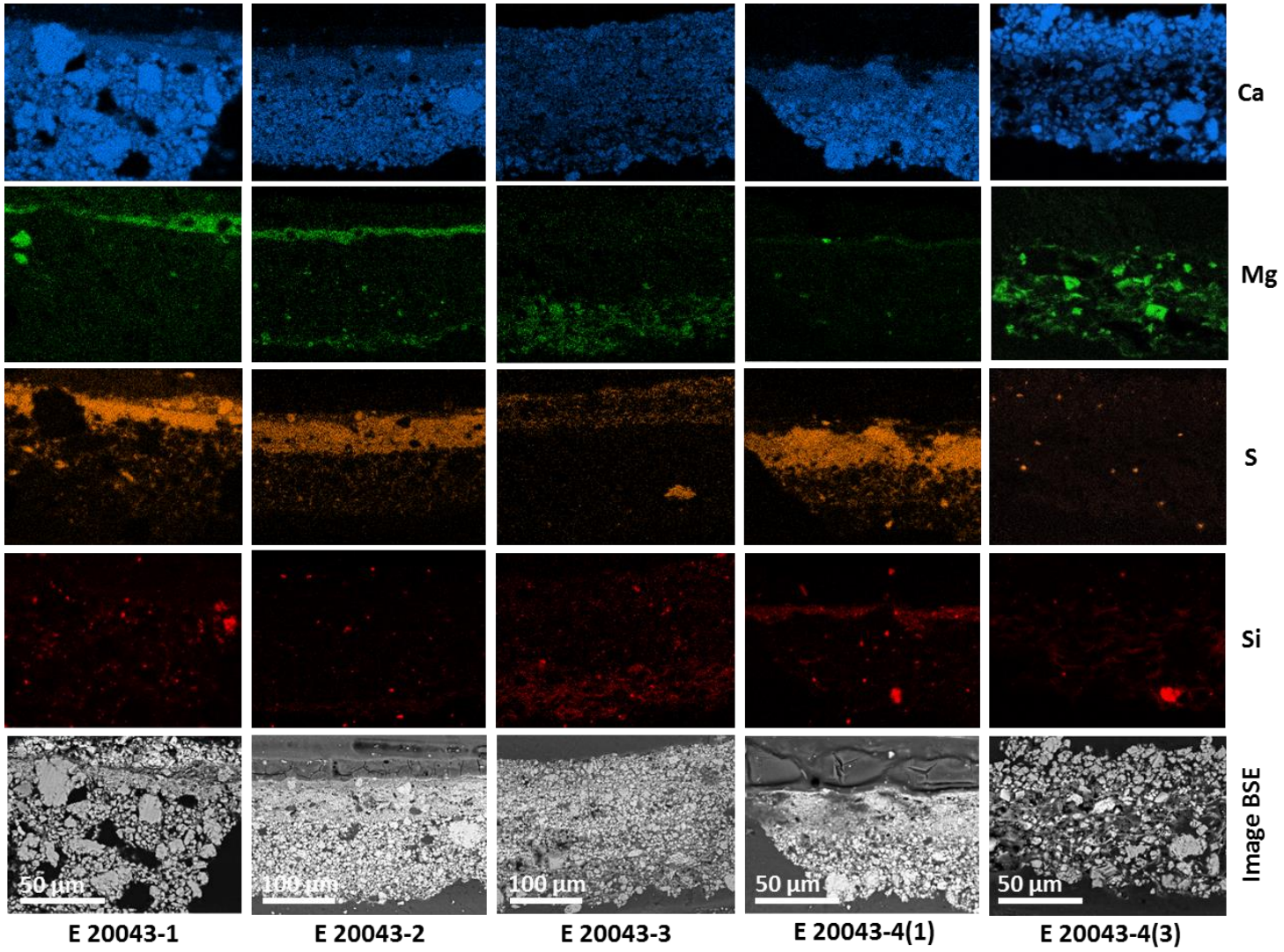


Figure 61 : mosaïque des cartographies MEB-EDS des éléments Ca (bleu), Mg (vert), S (orange) et Si (rouge) associées aux images mode BSE des échantillons n^{os} 1, 2, 3, 4(1) et 4(3) du panneau n° inv. E 20043.©C2RMF/L. Brunel-Duverger.

Partie 3

Table des Matières

Introduction 267
Chapitre VII – Les Verts Archéologiques 269
I. Méthodologie 270
1. Observation et analyses élémentaires 270
2. Analyses structurales 272
II. Résultats 276
1. Application et teintes 276
2. Étude structurale 279
3. Observation et analyses élémentaires 287
4. Discussion 307
Chapitre VIII – Compréhension du Système Réactionnel 315
Introduction 317
I. État de la question 318
1. Les chlorures et sulfates de cuivre 318
2. Les oxalates de cuivre et de calcium 320
3. Discussion 323
II. Étude des systèmes réactionnels 326
1. Altération du mélange pigment/liant 326
2. Synthèse du pigment 333
Conclusion 345
Annexes Partie 3 350

Introduction

L'étude préliminaire menée sur l'ensemble de la polychromie et présentée en Chapitre IV a pu montrer que les pigments verts employés sur les cercueils étaient tous à base de cuivre. La présence de diverses traces de métal (Sn, Pb, Ag), retrouvées piégées dans certains grains des couches picturales vertes témoignent que ce cuivre, a été extrait de bronzes (alliage métallique Cu-Sn-Pb). La nature de ces résidus diffère selon les échantillons mais leur présence est systématique. Ceci suggère que le pigment originellement employé résulte d'une synthèse, chimique ou thermique. D'autre part l'hypothèse de la dégradation du pigment originel a été avancée pour expliquer le fait que le cuivre apparaisse systématiquement associé à du chlore et du soufre.

L'étude ici menée cherche à comprendre précisément la chimie des matériaux verts présents actuellement dans les couches picturales des cercueils. En effet, les premiers résultats semblent suggérer qu'ils sont le produit de dégradation des pigments initiaux, apparaissant aujourd'hui entièrement transformés. Il est question d'identifier précisément les phases désormais présentes dans les zones vertes afin de proposer le mécanisme réactionnel dont elles résultent. Ce travail permettra ainsi de remonter dans la mesure du possible à la nature du pigment originellement employé avant que le processus de dégradation ne se mette en place. Ceci amènera à la possible identification des modes de fabrication du pigment vert d'origine, produit d'une synthèse qui est aujourd'hui inconnue. Les éventuelles variations pourront apparaître comme des pistes d'attribution à des groupes techniques, toujours dans une volonté de répondre à la problématique des identifications d'ateliers de fabrication (fig.1).

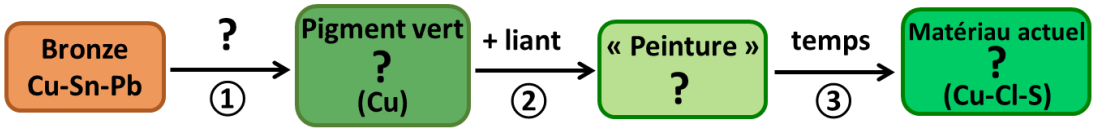


Figure 1 : schéma bilan des connaissances et interrogations sur la nature et l'origine des matériaux verts aujourd'hui présents sur les cercueils : ① réaction d'extraction du cuivre ; ② mélange pigment/liant ; ③ évolution du mélange avec le temps. ©L. Brunel-Duverger.

Chapitre VII – Les Verts Archéologiques

I. Méthodologie

L'approche est ici similaire à celle développée dans le Chapitre III. La première phase consiste en l'observation de l'objet suivie des analyses *in-situ* (XRF, XRF-2D) réalisées pour permettre une meilleure compréhension de l'œuvre et aider à la localisation des prélèvements. L'étude et l'analyse des prélèvements constituent la deuxième étape de la méthodologie, afin d'identifier les phases présentes dans chaque couche picturale verte.

Les prélèvements de couche verte sont systématiques sur chaque partie des objets (couvercle, intérieur, extérieur de cuve, etc.) afin de comparer les données à l'échelle de l'ensemble funéraire. 32 échantillons ont été prélevés sur les 10 ensembles funéraires du corpus. Les analyses ont pu être effectuées sur les coupes stratigraphiques des échantillons inclus en résine et sur des écailles libres.

Une majorité des techniques utilisées dans cette partie ont été déjà abordées dans les chapitres précédents. Pour ne pas rendre le discours redondant, des détails ne seront apportés qu'aux techniques ou équipements uniquement utilisés dans cette partie. Les autres seront cités mais ne seront pas à nouveau développés.

1. Observation et analyses élémentaires

Des analyses *in-situ* XRF et XRF-2D ont été réalisées. Les analyses pointées ont été effectuées avec l'équipement Niton XL3t (ThermoFisher) dans les mêmes paramétrages que ceux présentés dans le Chapitre III (I.2.2). Les cartographies obtenues avec le système XRF développé au C2RMF ont été réalisées suivant les mêmes conditions expérimentales présentées dans le Chapitre V (I.1.2).

Les prélèvements effectués sont observés à la loupe binoculaire. Une partie est incluse en résine pour la réalisation des coupes stratigraphiques, l'autre partie est conservée.

Les observations et analyses au MEB-EDS sont réalisées sur les coupes stratigraphiques. Leur principe est détaillé dans la méthodologie de la partie 1 (Chap. III, II.2.). Le MEB-FEI Philips XL30CP a été utilisé essentiellement pour son mode d'analyses par cartographie EDS. Les conditions d'analyses sont les mêmes que celles énoncées dans le Chapitre III (II.2.).

L'observation des coupes stratigraphiques a été réalisée avec un second équipement, un MEB équipé d'un canon à émission de champ (FEG) à cathode chaude. Le JEOL 7800F est piloté par le logiciel PC-SEM v.5.1.0.1 et permet de travailler à des tensions d'accélération allant de 10 V à 30 kV. Son courant de faisceau est modulable de 1 pA à plus de 400 nA (cage de Faraday dans la colonne). Sa résolution en mode de détection « électrons secondaires » (SE) est de 0,8 nm à 15 kV ; 1,2 nm à 1 kV et 3 nm à 100 V. Sa résolution en mode « électrons rétrodiffusés » (BSE) est de 1,5 nm à 15 kV et 1 nm

à 5 kV. Il permet la réalisation d'images à ultra-haute résolution et cela sur une gamme de grandissements allant de × 25 à × 1.000.000. Trois détecteurs d'électrons sont disponibles : BED-C (détecteur BSE sous la colonne), LED (SE de type Everhart-Thornley dans la chambre), UED (détecteur annulaire dans la lentille avec filtrage en énergie pour la détection des BSE ou SE). Le mode *Gentle Beam* a été utilisé et permet de polariser négativement la surface de l'échantillon, réduisant à la fois les dégâts d'irradiation et les effets de charge. Les échantillons sont ici métallisés au platine avec une épaisseur contrôlée de 0,8 nm.

Les données en EDS sont obtenues grâce à deux détecteurs SDD Bruker AXS 6|30 d'une surface active de 30 mm². Les analyses ont été réalisées à une tension de 15 kV, tension à laquelle la bibliothèque étalon du C2RMF a été effectuée. Certains échantillons, néanmoins trop fragiles pour être exposés à cette tension (apparition de cratères dans certains grains), ont été observés et analysés à une tension plus faible (7 kV). Cette tension a l'avantage de permettre l'obtention d'images de meilleure qualité qu'à 15 kV pour des grossissements importants (> ×20000). Cependant, les analyses à cette tension (7 kV) nécessitent que certains éléments chimiques et notamment le cuivre soient quantifiés sur les raies L, car la précision des résultats est moins bonne qu'à 15 kV. Les résultats de profils EDS présentés sont obtenus à une distance de travail de 6,7 mm avec une résolution de 5 points/µm.

Les résultats de composition élémentaire obtenus par les différentes analyses EDS (sur le MEB-FEG et le MEB-FEI) sont pseudo-quantitatifs. En effet, les conditions des expériences étant similaires, une grande confiance peut être accordée à la variation de la teneur d'un élément le long d'un profil. Bien qu'il soit communément admis que le carbone est difficilement quantifiable en EDS, il n'est cependant pas invisible. Ainsi, sa teneur ne sera jamais indiquée seule, mais toujours dans une comparaison avec les teneurs des autres éléments, obtenues en cartographie ou avec des profils de concentration. Ce qui nous intéresse ici n'est pas sa quantification exacte mais la variation des teneurs pouvant être observées au niveau de zones d'intérêt. Les cartographies ont été majoritairement réalisées avec le MEB-FEI nécessitant une métallisation au carbone de l'échantillon. Pour cette raison, cet élément ne sera pas quantifié sur les résultats obtenus en mode cartographie.

2. Analyses structurales

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) a été utilisée pour caractériser structuralement les phases présentes dans les couches vertes. Le principe de cette technique est décrit dans le chapitre III (II.2.). Dans le cadre de l'étude des matériaux verts deux équipements ont été employés. Le premier, situé au Laboratoire Léon Brillouin du Commissariat à l'Énergie Atomique (LLB-CEA ; Saclay), est un Bruker Tensor équipé d'un cristal diamant à réflexion totale atténuée (ATR). Les analyses ont été réalisées grâce au logiciel de pilotage OPUS par une accumulation de 60 scans sur une gamme spectrale comprise entre 4000 et 400 cm^{-1} avec une résolution spectrale de 4 cm^{-1}. Les spectres ont été obtenus directement sur des écailles sélectionnées parmi chaque prélèvement de vert. Dans un premier temps, il a été tenté de séparer les couches picturales vertes du reste de la stratigraphie dans le but d'analyser uniquement les matériaux de cette couche. Malheureusement, dans la majorité des cas cela n'a pas été possible ; dans d'autres, seuls quelques grains ont pu être analysés ne permettant pas d'obtenir des spectres suffisamment résolus pour interprétation. Pour pallier à ce problème il a été décidé, dans un second temps, d'effectuer deux spectres par échantillon : un sur le recto (face verte parfois vernie, fig.2) et un sur le verso (face blanche de préparation, fig.2). Selon les échantillons, il peut être retrouvé entre ces deux couches, une seconde couche blanche, une couche de fond et par moment le tracé du dessin préparatoire rouge (fig.2). Lors de l'analyse, l'écaille se trouve aplatie sous la presse et le faisceau infrarouge relativement pénétrant, traverse entièrement la matière. Il est donc important de garder à l'esprit que, quel que soit le côté analysé, le spectre obtenu rend compte des contributions spectrales des matériaux contenus dans plusieurs couches.

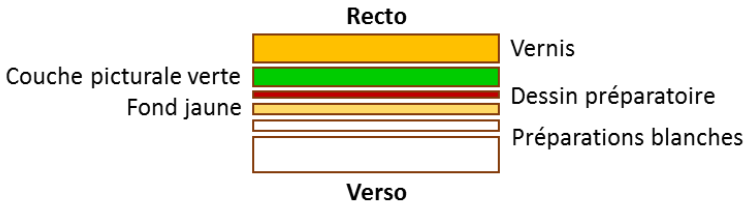


Figure 2 : schéma de la stratigraphie la plus complexe pouvant être rencontrée sur les échantillons verts. ©L. Brunel-Duverger.

Le second équipement, situé au laboratoire de recherche du département des restaurateurs de l'Institut national du patrimoine (Inp ; Aubervilliers) est un PerkinElmer Frontier qui se trouve également être équipé d'un ATR diamant. Le spectromètre Frontier peut aussi être relié au système d'imagerie Spotlight 400 de PerkinElmer. Cet appareil est équipé d'un détecteur MCT refroidi à l'azote liquide, d'un microscope optique et d'une table motorisée pour le positionnement de l'échantillon. Trois accessoires sont disponibles pour la réalisation d'analyses en cartographie infrarouge : un cassegrain pour une analyse en transmission, une pointe et un cristal de germanium pour l'analyse en ATR. Dans le cas des échantillons verts, après plusieurs tests, l'accessoire ATR imaging a été préféré. Son cristal de germanium (Ge) mesure 600 × 600 μm^2 lui permettant de couvrir une surface maximale

d'analyse de 500 x 500 µm². Pour réaliser la mesure, il est primordial d'avoir un contact optimal entre la surface du cristal et l'échantillon. Une fois l'échantillon positionné, le système complet est verrouillé et l'ensemble [échantillon/cristal] se déplace sous le faisceau infrarouge grâce à la platine motorisée. Meilleur est le contact entre le cristal et l'échantillon, meilleur sera le signal reçu. Il est alors possible de programmer plusieurs points ou une cartographie. La taille de cette dernière est directement liée à la zone de contact entre l'échantillon et le cristal. Plusieurs résolutions spatiales sont disponibles, avec deux tailles de pixels au choix de 6,25 ou 1,56 µm. Du fait de l'emploi d'un cristal de germanium la gamme spectrale couverte est comprise entre 4000 et 700 cm^{-1} avec une résolution spectrale pouvant être soit de 8 cm^{-1}, soit de 4 cm^{-1}. Pour procéder au contrôle du contact une première acquisition est effectuée sur la surface maximale avec des paramètres de faible résolution (6,25 µm et 8 cm^{-1}) afin que le temps d'analyse soit le plus court possible (quelques minutes). Quand le contact est satisfaisant, l'acquisition est réalisée avec 2 scans par pixel et les paramètres les plus fins (1,25 µm et 4 cm^{-1}). Elle peut durer près d'une heure pour une surface d'analyse de l'ordre de 300 x 300 µm². Chaque cartographie représente environ 100 Mo de données à exploiter. Pour cela, le logiciel Spectrum Image® (v.5.3.1) est équipé d'un traitement PCA des données corrigées (réduction du bruit et correction atmosphérique de chaque spectre) permettant de faciliter l'identification des phases au sein de la cartographie en proposant une répartition spatiale sur la base de composantes récurrentes au sein de la multitude de spectres qui composent la cartographie. Le choix des composantes proposé par le logiciel peut ensuite être affiné en sélectionnant une, voire deux, bandes vibrationnelles caractéristiques d'un matériau ou en isolant entièrement son spectre donnant la répartition des matériaux à l'échelle de l'échantillon. Les spectres extraits sont ensuite traités grâce au logiciel Spectrum® (v10.5.4) et comparés aux bases de données construites par le C2RMF et l'Inp, ainsi qu'à celle en ligne de l'IRUG (http://www.irug.org) et à la bibliographie.

Une préparation d'échantillons bien spécifique a été nécessaire pour la réalisation des cartographies. En effet les couches de pigments présentent une faible cohésion. Du fait de l'impossibilité d'isoler les couches de vert du reste de la stratigraphie, l'étude a été menée sur les écailles non incluses. En effet, les coupes stratigraphiques obtenues par inclusion en résine ne permettent pas un contact satisfaisant entre le cristal et l'échantillon. Lors du polissage, les échantillons archéologiques s'abrasent légèrement plus rapidement que la résine ce qui crée un dénivelé entre la surface de la résine et celle de l'échantillon. La taille du cristal étant bien supérieure à celle des échantillons, le contact se fait uniquement avec la résine et non l'échantillon. Des nouvelles coupes stratigraphiques ont donc été réalisées en plaçant les échantillons libres en sandwich entre deux feuilles de butyle. L'ensemble est tranché à l'aide d'une lame de rasoir jusqu'à affleurement de l'échantillon.

Le système est ensuite placé dans un étau pour qu'il reste en place (fig.3). Le butyle est assez rigide pour garder l'échantillon piégé sous la pression de l'étau, et il est aussi assez souple pour se déformer sous celle du cristal. Cette préparation permet d'obtenir un bien meilleur contact entre l'échantillon et le cristal, et ainsi, de conserver l'échantillon après analyse.

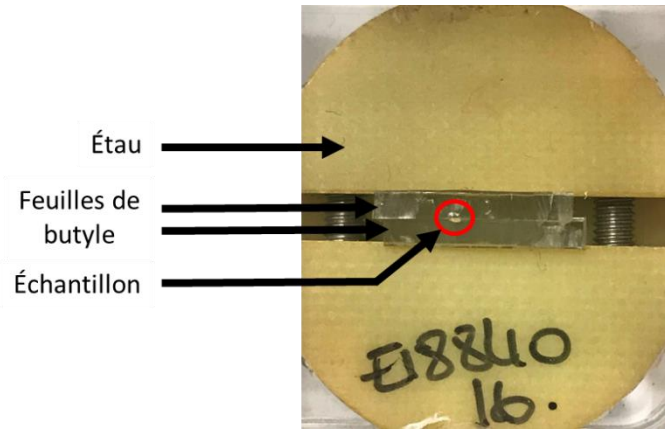


Figure 3 : image de la préparation de l'échantillon E 18840-16 (cercle rouge) pour son analyse avec le µ-IRTF imageur compressé entre deux feuilles de butyle, le tout placé dans un étau. ©Inp/L. Brunel-Duverger.

Cette préparation ne peut cependant pas être considérée comme non-destructive, car la découpe au rasoir entraîne toujours une perte (faible) de matière. De plus, l'échantillon peut parfois être endommagé par la pression de l'étau ou du cristal.

Tous les résultats IRTF sont présentés en absorbance. Lorsque des comparaisons de spectres sont proposées, l'échelle d'absorbance correspond toujours au spectre des échantillons. Les spectres références ne sont associés que pour une comparaison des positions de bandes vibrationnelles.

La diffraction des Rayons X (DRX) a également été utilisée pour l'identification des phases minérales présentes dans les couches vertes ; deux appareillages différents ont été utilisés. Le premier est celui présent au C2RMF et décrit en Chapitre III (Chap. III, II.2.).

Le second appareil utilisé se trouve à l'Institut Rayonnement-Matière de Saclay (Iramis-CEA). Il permet de faire des analyses avec deux dispositifs dont la taille du faisceau peut être soit de plusieurs centaines de micromètres de diamètre, soit d'environ 100 µm. L'appareillage comprend un générateur de rayons X Rigaku Ru-200 BH à anode tournante de molybdène (essentiellement raie K_α à λ = 0,709 Å, E = 17,45 keV). Les analyses ont été réalisées avec une tension de 55 kV et un courant de 21 mA. Le macro-faisceau est filtré par une feuille de niobium (Nb) de 50 µm d'épaisseur pour supprimer 97% des radiations K_β du Mo et collimaté le faisceau vers l'échantillon avec un diamètre de 100 µm et un flux de 20 M de photons/s. Les analyses se faisant en réflexion, la surface analysée à une forme elliptique qui peut atteindre plus de 1 mm de longueur.

Dans les deux cas les diffractogrammes sont obtenus grâce à un détecteur type « image plate » avec des temps d'exposition qui sont de l'ordre d'une trentaine de minutes pour les analyses par macro-faisceau et de l'ordre d'une heure pour les analyses avec le micro-faisceau. Les images de diffraction sont ensuite scannées avec un pas de 50 µm et traitées avec le logiciel Fit2D®. En prenant en compte la taille des pixels et la distance de l'échantillon au détecteur, la résolution angulaire est d'environ 0,1° 2θ.

II. Résultats

1. Application et teintes

L'étendue des décors de couleur verte des cercueils varie d'un objet à l'autre. Cette couleur est généralement utilisée pour la représentation de motifs en rapport avec la nature, le rempli de certains hiéroglyphes, des plumages et certaines carnations de divinités. Les analyses par XRF-2D réalisées pour l'étude de la position de l'orpiment (Chap. VI, III.1.), ont permis d'obtenir en parallèle des résultats concernant la répartition de l'élément cuivre. Or la cartographie renseigne de la distribution du cuivre à la fois au niveau des zones bleues et des zones vertes. La superposition de l'imagerie par luminescence infrarouge (LIR ; donnant la distribution spatiale de la cuprorivaïte ($CuCaSi_4O_{10}$) du bleu égyptien) à l'image de synthèse générée par la cartographie XRF (ici présentée en vert) permet ainsi de masquer la contribution du bleu égyptien dans la cartographie XRF du Cu. Les zones contenant du bleu égyptien apparaissent en gris et sont isolées des zones vertes de la polychromie notifiées en vert (fig.4). Sur toutes les parois des 6 cercueils étudiés les zones vertes sont à base de cuivre (annexes, fig.72 à fig.76).

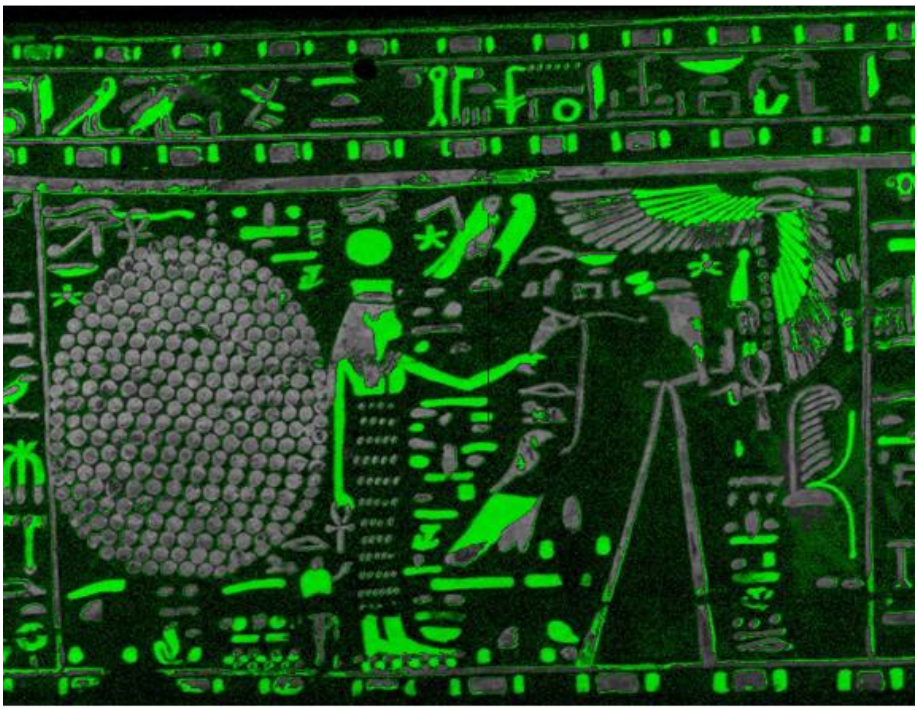


Figure 4: étude de la scène de la déesse sycomore abreuvant la défunte et son bâ ; paroi extérieure dextre du cercueil n° inv. N 2562 – superposition de la cartographie XRF de l'élément Cu raies K (vert) et de l'imagerie par LIR (niveau de gris). ©C2RMF/A. Maigret et L. Brunel-Duverger.

La variabilité des teintes des matériaux verts déjà constatée en Chapitre IV (III.2.4), est retrouvée sur l'ensemble des échantillons du corpus (fig.4). Certains échantillons sont verts avec des nuances plus ou moins foncées (fig.5.a-g et fig.5.j-l) alors que d'autres apparaissent avec une teinte bleue (fig.5.h et fig.5.i).

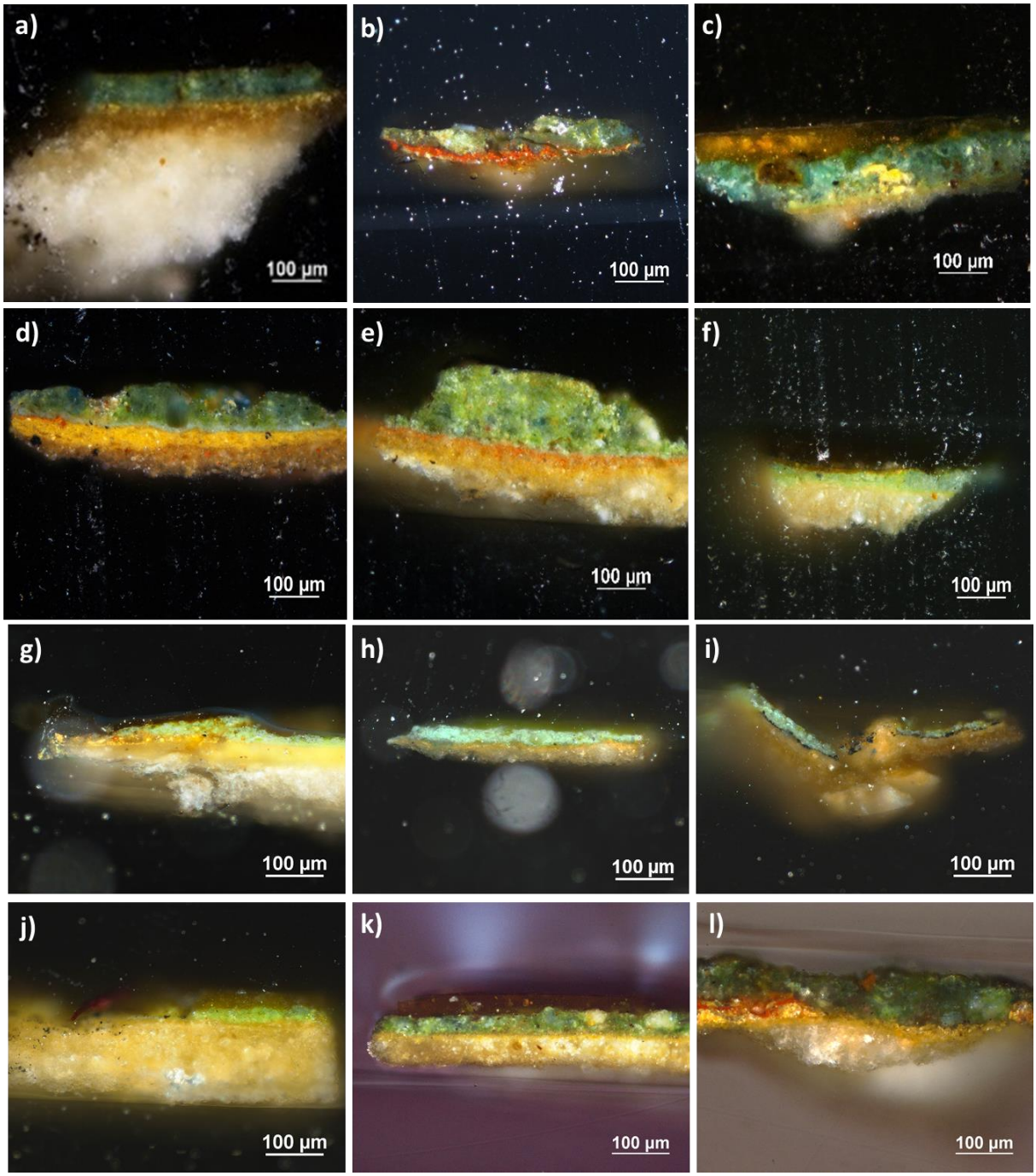


Figure 5 : imagerie au MO de 12 coupes stratigraphiques d'échantillons verts : (a) AF 9592 Co1 ; (b) AF 9592 Cu7 ; (c) AF 9593 Co4 ; (d) AF 95Cu1 ; (e) AF 9590 Cu6 ; (f) E 13037 Cu5 ; (g) E 18840 Cm4 ; (h) E 18840 Cu12 ; (i) E 18840 Co16 ; (j) E 20043 1 ; (k) N 2562 Cu2 ; (l) N 2562 Cu3(1). ©C2RMF/L. Brunel-Duverger.

Une planche regroupant les observations des 32 échantillons verts se trouve en annexe en figures 77 à 86. Au-delà de la variabilité de teintes entre échantillons, une variabilité peut être observée au sein même des échantillons (fig.5.a, fig.5.c, fig.5.d et fig.5.e). En effet des grains de différentes nuances sont parfois observables au niveau de la couche picturale. Selon les échantillons, ces grains peuvent être de différentes nuances de vert, blancs ou bien bleus. En effet, près d'un tiers des échantillons (12/32 - tableau 1) contient des grains bleus au sein de la couche de vert. Cependant, bien que certaines couches aient des tonalités davantage bleues que vertes, elles sont tout de même

réalisées dans une volonté de se différencier des zones bleues obtenues systématiquement avec du bleu égyptien (fig.4). Il est aussi important de noter que la couche superficielle de vernis jaune confère à toutes ces couches une apparence verte, quand les zones bleues, du fait que le pigment soit appliqué en couches épaisses, restent bleues mais dans une tonalité plus foncée.

Les images au MO permettent aussi d'apprécier dans une première approche les textures des couches renseignant parfois sur la granulométrie de la matière. Ainsi, l'échantillon N 2562 Cu3(1) semble avoir une couche verte avec des grains de taille importante (fig.5.l), quand dans le cas de l'échantillon AF 9592 Co1 (fig.5.a) les grains ne sont pas spécialement visibles. Une hétérogénéité des teintes, des textures et des épaisseurs est donc observée pour l'ensemble des prélèvements réalisés sur le corpus.

Les tests microchimiques (TMC) réalisés sur les échantillons n'ont pas permis d'obtenir des réponses systématiques. Quand des réponses ont pu être obtenues, les couches vertes ont toujours répondu positif à la solution NAIII témoignant de la présence d'un liant de type colle animale.

Datation		*Cercueils*	*Éch.*	*Localisation*	*Couleur*	*Description*	*Épaisseur*
dynasties	Milieu XXI^{e}	AF 9592	Cu7	Cuve – Extérieur – Dextre	Vert foncé	Hétérogène – grains bleus	55 µm
			Cu8(1)	Cuve – Extérieur - Senestre	Vert clair	Hétérogène – grains bleus et jaunes ?	25 µm
			Cu8(2)	Cuve – Extérieur - Senestre	Vert franc	Hétérogène – grains bleus et jaunes ?	25 µm
			Co1	Couvercle – Bras – Senestre	Vert bleuté	Hétérogène – grains bleus	50 µm
			Co4	Couvercle - - Senestre	Vert foncé	Homogène	30 µm
		E 18843	Cu2	Cuve – Extérieur - Dextre	Vert foncé	?	50 µm
			Co2	Couvercle – Collier – Dextre	Bleu clair	Hétérogène – nuances de bleu	> 120 µm
		N 2562	Cu2	Cuve – Intérieur - Dextre	Vert franc	Hétérogène – grains bleus et blancs	80 µm
			Cu3(1)	Cuve – Extérieur - Senestre	Vert profond	Hétérogène – nuances de verts et grains bleus	100 µm
			Cu3(2)	Cuve – Extérieur - Senestre	Vert	Hétérogène – grains bleus, jaunes, verts, blancs	60 µm
			Co1	Couvercle – zone centrale	Vert/bleu clair	Hétérogène – nuances de bleu et de vert	450 µm
	XXI^{e} tardive	AF 95	Cu1	Cuve – Extérieur – Dextre	Vert franc	Hétérogène – grains bleus différents	40-60 µm
			Cu8	Cuve – Intérieur – Fond	Vert bleuté	Homogène	35 µm
		AF 9590	Cu4	Cuve – Intérieur	Vert foncé	Hétérogène – grains bleus et blancs	25 µm
			Cu6	Cuve – Extérieur – Dextre	Vert franc	Hétérogène – grains bleus	80-120 µm
			Co5	Couvercle – Collier – Dextre	Bleu clair	Homogène	20 µm
			Co6	Couvercle – Bas - Dextre	Vert bleuté	Hétérogène – grains bleus	45-75 µm
		AF 9593	Cu8	Cuve – Intérieur – Senestre	Vert/bleu clair	Pas de grains bleus	40 µm
			Cu11	Cuve – Extérieur - Dextre	Bleu clair	Homogène	10 µm
			Co4	Couvercle – Collier – Bas	Vert bleuté	Hétérogène – nuances des verts	80 µm
	Début XXII^{e}	AF 9591	Cu9	Cuve – Intérieur - Senestre	Vernis sur noir	Ø	Ø
			Cu10	Cuve – Extérieur - Senestre	Vert foncé	Hétérogène – grains blancs et bleus	30 µm
		E 13037	Cu5	Cuve – Intérieur – Dextre	Vert/bleu clair	Homogène	35 µm
			Cu11	Cuve – Extérieur – Dextre	Bleu clair	Homogène	60 µm
			Co3	Couvercle – Bordure - Dextre	Vert foncé	Hétérogène – grains blancs ?	15 µm
		E 18840	Cm3	Cm – Collier - Dextre	Bleu clair	Homogène	10 µm
			Cm4	Couv.de momie – Coiffe	Vert clair	Homogène	30 µm
			Cu9	Cuve – Extérieur – Dextre	Bleu clair	Homogène	10 µm
			Cu12	Cuve – Intérieur – Senestre	Bleu clair	Hétérogène – nuances de bleus	10 µm
			Co16	Couvercle – Collier - Senestre	Bleu clair	Homogène	20 µm
			Co17	Couvercle – Relief - Centre	Vert clair	Homogène	15 µm
	XXII^{e}	E 20043	1	Cuve – Intérieur – Fond	Vert clair franc	Homogène	25 µm

Tableau 1 : récapitulatif des observations des échantillons classés par ordre chronologique.

2. Étude structurale

1) Analyses par IRTF

Les analyses IRTF ont d'abord été effectuées directement sur les écailles d'une grande majorité des prélèvements (20/32) par macro-ATR diamant (Bruker Tensor, LLB CEA). Les analyses réalisées sur le recto et le verso de chaque échantillon ont permis d'obtenir des résultats qui se sont parfois avérés difficiles à interpréter en raison du caractère multicouche des échantillons. Certains spectres ont tout de même révélé la présence de différents matériaux (tableau 2).

Les bandes d'absorption des espèces tri-hydroxychlorures de cuivre (δ O-H : 985-705 cm^{-1} ; ν Cu-O : 599 cm^{-1}) et oxalates de cuivre (ν C=O : 1660 cm^{-1} ; ν C-O + δ O-C=O : 1365, 1319 cm^{-1} ; ν Cu-O et ν C-C : 830 cm^{-1}), ont été attribuées aux couches vertes, mettant en évidence la présence d'atacamite ($Cu_2Cl(OH)_3$) associée à des oxalates de cuivre (CuC_2O_4 ; fig.6, fig.7, tableau 2).

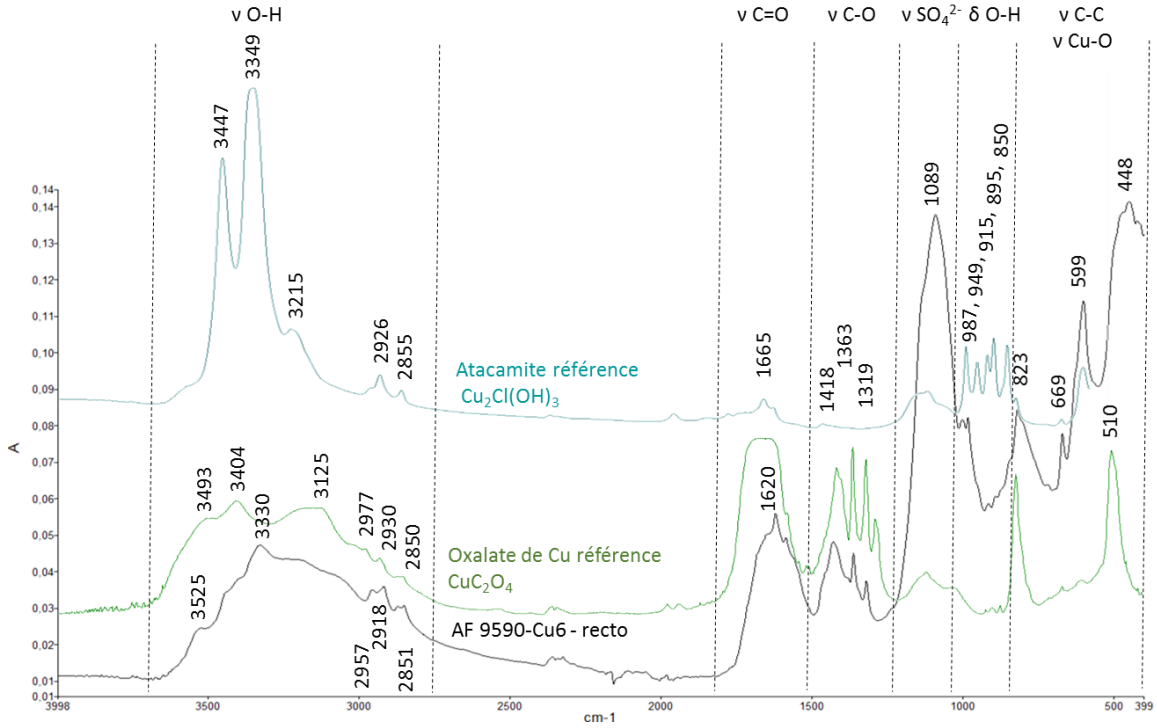


Figure 6 : spectre IRTF global du recto de l'échantillon AF 9590 Cu6. ©LLB/L. Brunel-Duverger.

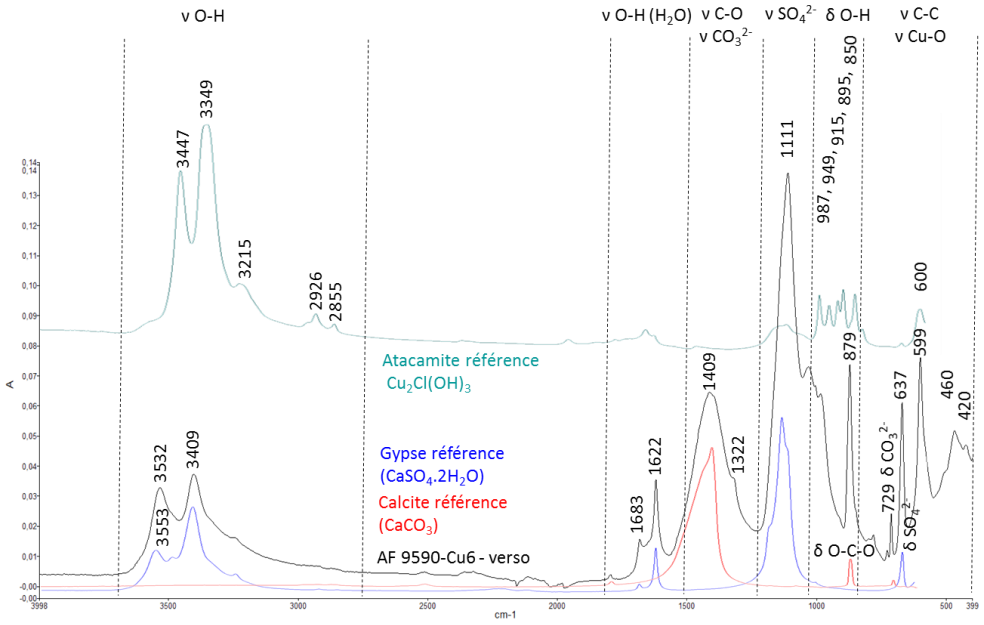


Figure 7 : spectre IRTF global du verso de l'échantillon AF 9590 Cu6. ©LLB/L. Brunel-Duverger.

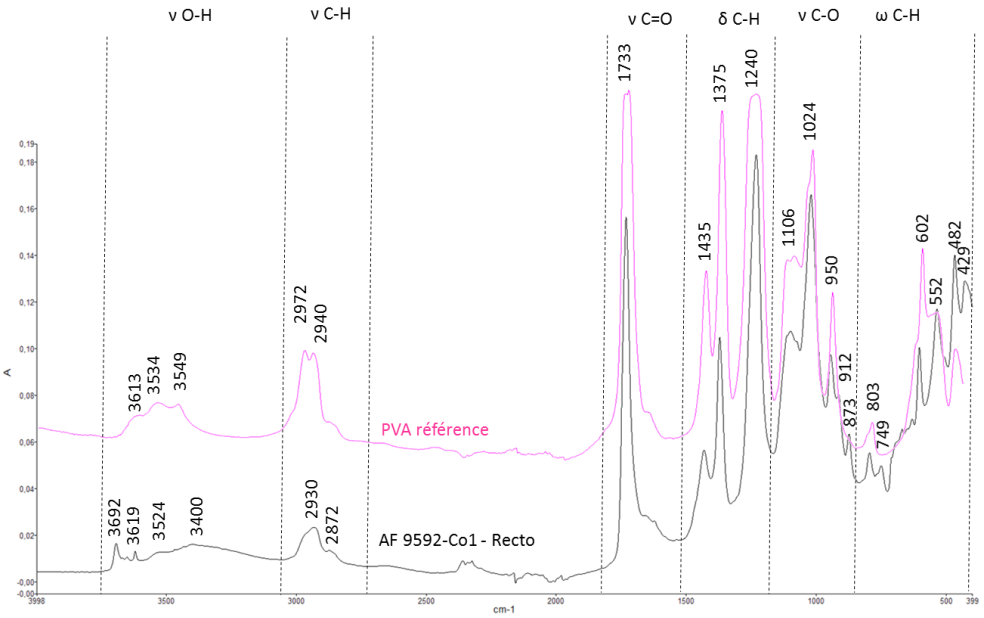


Figure 8 : spectre IRTF global du recto de l'échantillon AF 9592 Co1. ©LLB/L. Brunel-Duverger.

La présence de produits modernes de restauration sur toute la surface de deux des cercueils étudiés (AF 9592 et E 18840) a rendu l'étude des rectos des échantillons impossible. Le seul signal perçu correspond à un acétate de polyvinyle (PVA) employé comme consolidant de surface (fig.8). L'étude du verso n'a généralement permis d'identifier que les phases du type gypse ($CaSO_4.2H_2O$), calcite ($CaCO_3$), et ocre jaune (SiO_2 + FeO(OH) ; fig.9). Ces phases sont attribuables aux couches sous-jacentes aux couches vertes, respectivement la préparation blanche et le fond jaune.

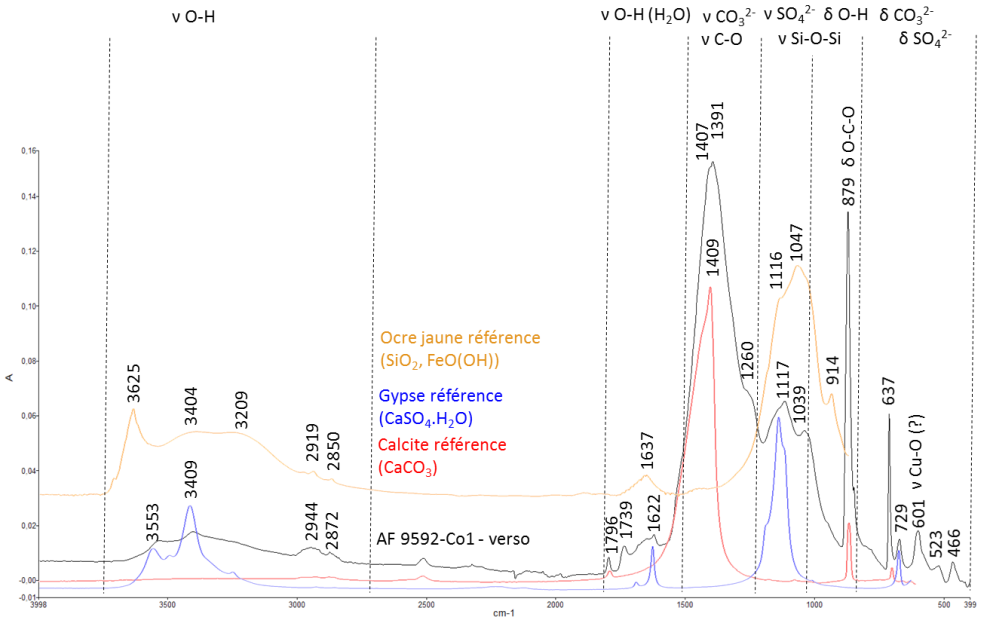


Figure 9 : spectre IRTF global du recto de l'échantillon AF 9592 Co1. ©LLB/L. Brunel-Duverger.

Globalement, les résultats des versos ont en effet permis de caractériser certains des matériaux blancs constitutifs des préparations. Les bandes vibrationnelles les plus rencontrées sont celles des carbonates simples (v CO_3^{2-} : 1409 cm^{-1} ; δ O-C-O : 879 cm^{-1}), des carbonates doubles (v CO_3^{2-} : 1555, 1512 et 1443 cm^{-1} ; δ O-C-O: 892 et 869 cm^{-1}), et des sulfates (v SO_4^{2-} : 1143 et 1101 cm^{-1} ; δ SO_4^{2-} : 676 cm^{-1}) de calcium. Ce sont la calcite ($CaCO_3$) (fig.7 et fig.9) et le gypse ($CaSO_4.2H_2O$; fig.7, fig.8, fig.9) qui ont été principalement identifiés. La présence de huntite ($CaMg_3(CO_3)_4$) et d'oxalates de calcium (CaC_2O_4) a aussi pu être mise en évidence sur certains échantillons (fig.10, tableau 2).

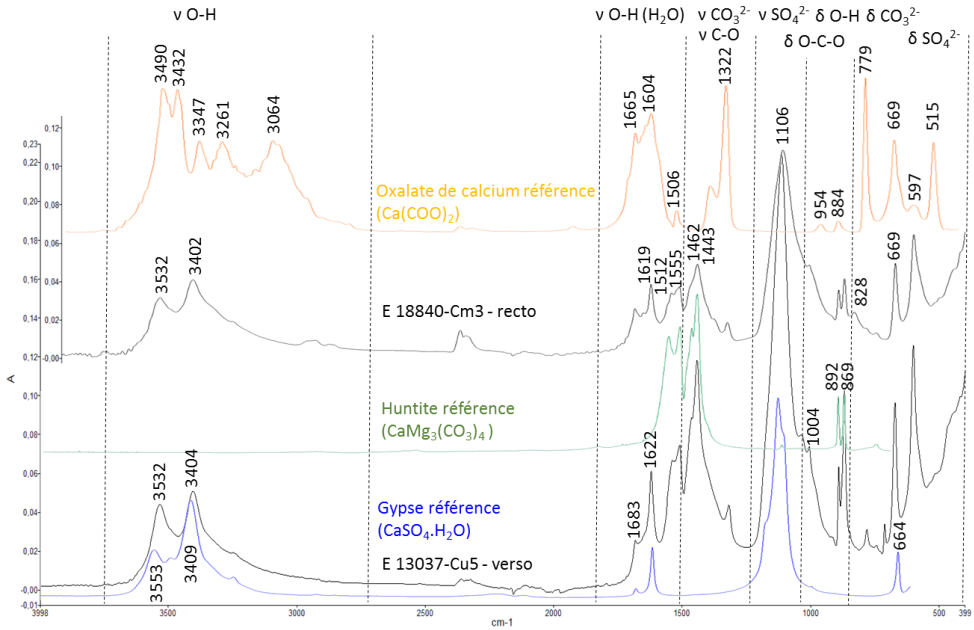


Figure 10 : spectres IRTF globaux du recto de l'échantillon E 18840 Cm3 et E 13037 Cu5. ©LLB/L. Brunel-Duverger.

Au-delà de confirmer la présence d'oxalate de cuivre (CuC_2O_4) et de chlorures de cuivre au sein de la couche verte (fig.11.b), les cartographie IRTF ont permis de visualiser la répartition des phases entre-elles au sein de la stratigraphie. Pour certains échantillons, les identifications de l'analyses IRTF globale n'ont pu être toutes confirmées. C'est le cas de l'échantillon AF 9590 Cu6, où les chlorures de cuivre préalablement identifiés (fig.6, fig.7) n'ont pas été mis en évidence. Ce cas de figure peut être dû au fait que lors de l'analyse, le cristal n'était pas en contact avec la totalité de la surface de la couche verte (zones noires fig.11.b). Le contact de meilleure qualité au niveau de la couche de préparation a permis dans ce cas, l'identification conjointe de calcite ($CaCO_3$), de gypse ($CaSO_4.2H_2O$) et d'oxalate de calcium (fig.11.b). Au vu de la répartition des phases, il semble que la calcite soit la phase majoritaire au sein de laquelle se trouve du gypse et des oxalates de calcium (CaC_2O_4). Ces deux dernières phases semblent liées.

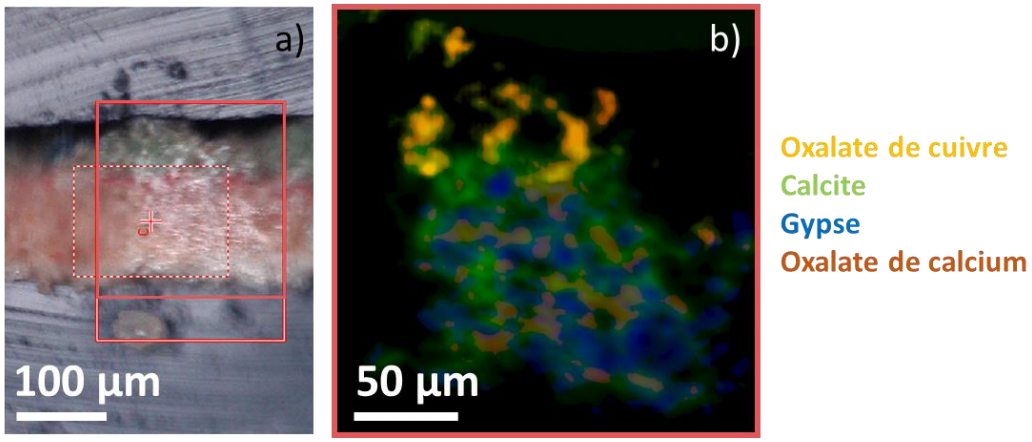


Figure 11 : (b) cartographie µIRTF de l'échantillon AF 9590 Cu6 réalisée sur la zone encadrée en rouge sur l'image (a). ©Inp/L. Brunel-Duverger et M. Duranton.

Dans d'autres cas, la cartographie IRTF a permis d'obtenir des informations sur la composition des couches vertes quand la présence de PVA en surface masquait tout signal des couches sous-jacentes lors de l'analyse IRTF globale (fig.8 ; cercueils AF 9592 et E 18840). Ce matériau de restauration est retrouvé dans la cartographie, comme étant appliqué en couche fine en surface de l'échantillon (fig.12.b).

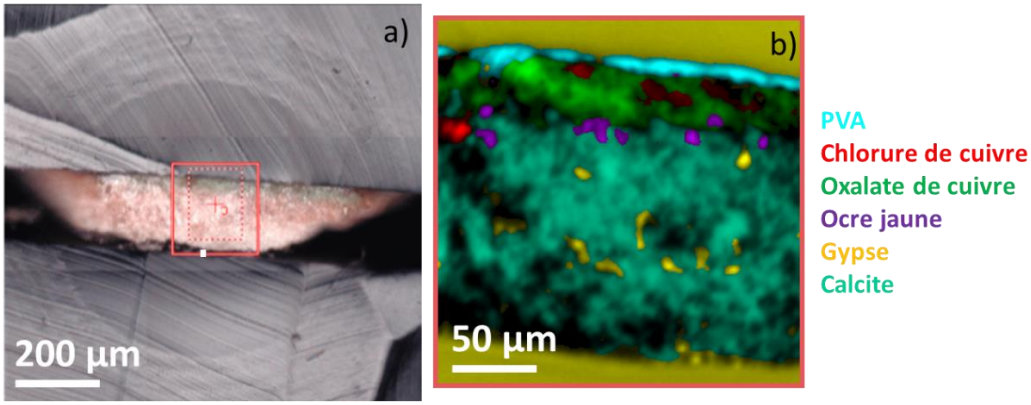


Figure 12 : (b) cartographie µIRTF de l'échantillon AF 9592 Co1 réalisée sur la zone encadrée en rouge sur l'image (a). ©Inp/L. Brunel-Duverger et M. Duranton.

La couche verte apparaît également comme étant composée de chlorure de cuivre (atacamite, $Cu_2Cl(OH)_3$) et d'oxalate de cuivre (CuC_2O_4). Les matériaux des couches sous-jacentes, le fond jaune et la préparation blanche, ont été caractérisés comme étant respectivement de l'ocre (SiO_2 + FeO(OH)) et une association de calcite ($CaCO_3$) et de gypse ($CaSO_4.2H_2O$).

Bien que l'étude IRTF des échantillons a mis en évidence la présence systématique dans les couches de préparation d'oxalates de calcium (tableau 2) par la présence de bandes vibrationnelles caractéristiques de ce composé : 1319 cm^{-1} (ν C-O + δ O-C=O), 779 cm^{-1} (δ O-C=O + ν Ca-O), 668 cm^{-1} (ν O-C-O), 595 cm^{-1} (ν O-C=O + libration H_2O) et 518 cm^{-1} (ν Ca-O) (fig.10), les échantillons du cercueil n° inv. AF 9592 ne semblent pas en contenir (tableau 2). En effet, dans le cas de l'échantillon AF 9592 Co1, que ce soit par l'analyse globale (fig.9) ou par la cartographie (fig.12), ce matériau n'est jamais identifié.

Il est intéressant de noter que la dolomite ($CaMg(CO_3)_2$) n'a été identifiée dans aucun des échantillons. Les positions des bandes vibrationnelles de ce matériau sont très proches de celles de la calcite ($CaCO_3$) ; elles sont respectivement à 1428 cm^{-1} et 1411 cm^{-1} pour la bande ν CO_3^{2-}, à 882 cm^{-1} et 878 cm^{-1} pour celles δ O-C-O et à 729 cm^{-1} et 713 cm^{-1} pour δ CO_3^{2-}. Cette proximité des bandes associée à la faible présence de grains de dolomites dans les couches blanches peut expliquer son absence des spectres IRTF malgré sa présence certaine dans nombre de couches de préparation. Il est également possible que sa réponse se trouve masquée par celle de la calcite ($CaCO_3$), présente en plus grande proportion.

Diverses phases pouvant être rattachées aux couches vertes, aux fonds jaunes et aux matériaux des préparations blanches ont donc été identifiées par IRTF. Cependant, la détection de chlorures de cuivre du type atacamite ($Cu_2Cl(OH)_3$) n'est basée que sur des identifications partielles. Dans le cas des analyses globales, seules quelques bandes vibrationnelles ont pu être attribuées à ce matériau, et dans le cas des cartographies IRTF l'identification est uniquement basées sur des attributions de bandes vibrationnelles des groupements hydroxyles (δ OH : 985-705 cm^{-1}). En effet, les spectres obtenus ont été réalisés avec un cristal Ge dont la gamme spectrale est comprise entre 4000 et 700 cm^{-1} ; les bandes de vibration des liaisons métal Cu-O se trouvant en-dessous de 700 cm^{-1} (ν Cu-O : 605 cm^{-1}) sont inaccessibles.

Des bandes attribuables à des sulfates de cuivre (ν SO_4^{2-} : 1120, 1086 cm^{-1} ; δ OH : 870, 848 cm^{-1}), ont pu être identifiées, sans pouvoir pour autant attester avec certitude la présence de ces phases.

2) Analyses par DRX

Des analyses par DRX ont été effectuées sur 7 des échantillons (AF 95 Cu8 ; AF 9590 Cu4 et Co6 ; AF 9592 Co1 ; E 18843 Co2 ; N 2562 Cu2 et Co1) pour identifier les phases cristallines présentes dans les couches vertes et confirmer les résultats obtenus par spectrométrie IRTF. Les résultats sont présentés en figure 13. Dans la majorité des diffractogrammes on identifie de l'atacamite ($Cu_2Cl(OH)_3$), du quartz (SiO_2), du gypse ($CaSO_4.2H_2O$) et de la calcite ($CaCO_3$). Ces deux derniers minéraux peuvent être attribués aux couches sous-jacentes à la couche picturale, tandis que le quartz peut être présent à la fois dans les couches vertes et dans celles de préparation. Un certain nombre de pics restent non-attribués.

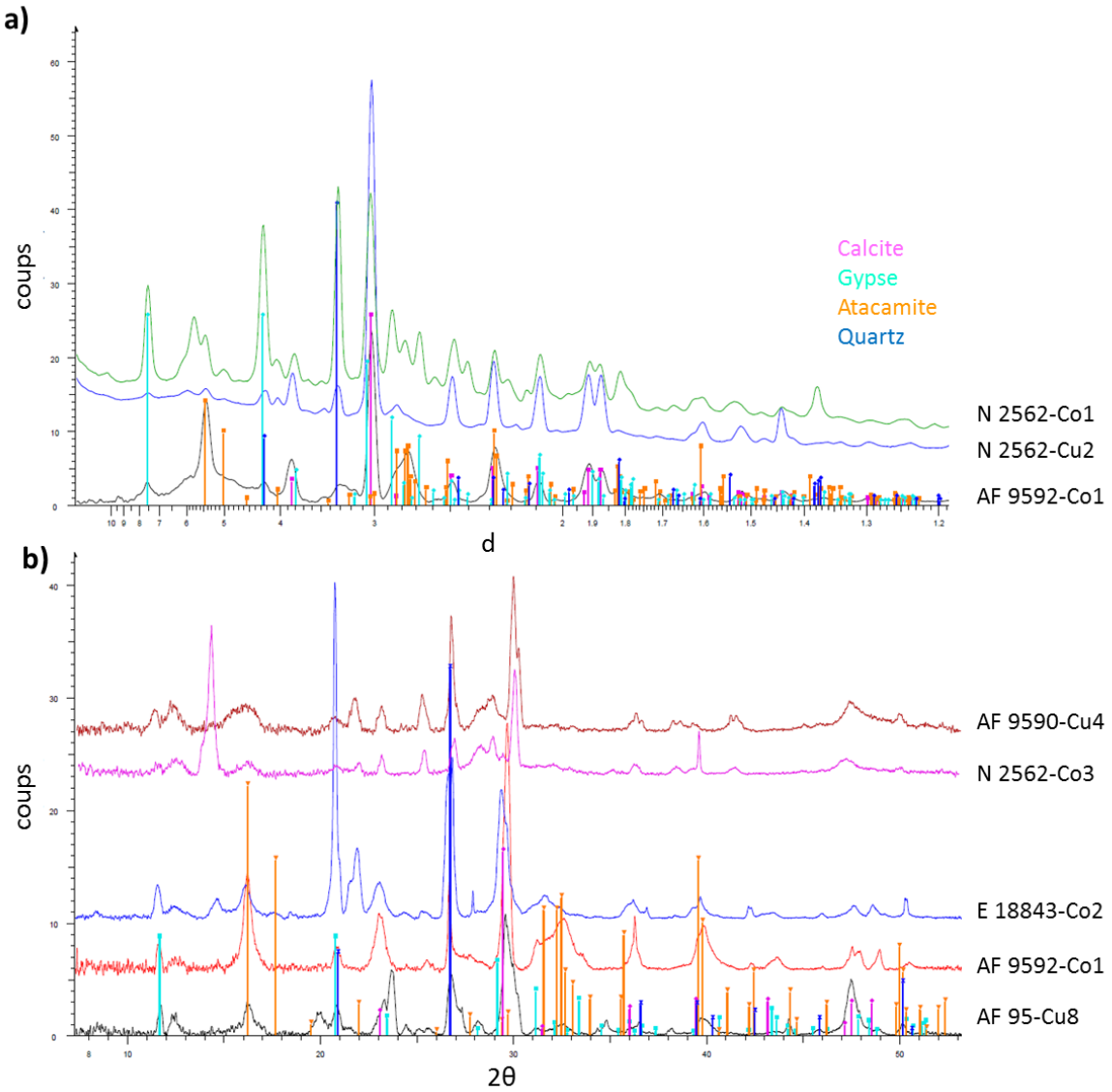


Figure 13 : diffractogrammes de RX des échantillons (a) N 2562 Co1 ; N 2562 Cu2 ; AF 9592 Co1 et (b) AF 95 Cu8 ; AF 9592 Co1 ; E 18843 Co2 ; N 2562 Co3 ; AF 9590 Cu4. ©C2RMF/Y. Coquinot et E. Trémoureux.

Au vu de la large répartition des oxalates de cuivre sur les couches vertes, révélée par les cartographies IRTF, il était attendu que ces derniers apparaissent comme une des phases majoritaires en DRX. Or, la raie la plus intense de la moolooite dans le domaine angulaire d'analyse (environ 22,9° 2θ) se situe dans un pic assez large pouvant être issu de la contribution d'une raie de la calcite et d'une raie du gypse. Il n'a donc pas été possible d'identifier avec certitude la présence de moolooite dans les couches vertes à partir des diffractogrammes. Par ailleurs, aucun sulfate de cuivre n'a été identifié.

Les diffractogrammes montrent des raies qui peuvent être attribuées à la fois à de la paratacamite ($Cu_2Cl(OH)_3$), et à de l'atacamite ($Cu_2Cl(OH)_3$). Ces deux espèces sont des polymorphes, la différence se trouve dans leur système de cristallisation. La paratacamite cristallise dans le système trigonal – rhomboédrique (fig.14.a), alors que l'atacamite cristallise dans le système orthorhombique (fig.14.b). Les raies les plus intenses correspondent davantage à de l'atacamite (fig.13). La présence de paratacamite n'est cependant pas exclue totalement.

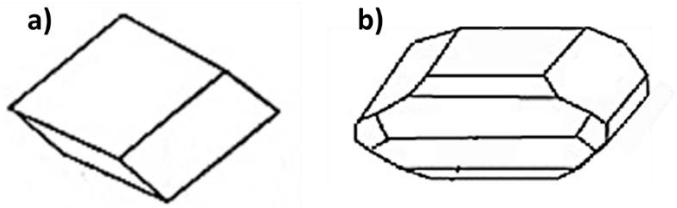


Figure 14 : schémas des systèmes de cristallisation trigonal (a) de la paratacamite et orthorhombique (b) de l'atacamite. ©Brownlee et al., 2013.

Les analyses par spectroscopies IRTF et par DRX ont identifié dans les couches vertes la présence de chlorures de cuivre du type atacamite ($Cu_2Cl\ (OH)_3$) et des oxalates de cuivre (CuC_2O_4). Ces données structurales sont en accord avec les compositions élémentaires globales obtenues sur les différents échantillons (fig.15). Cependant, aucune phase identifiée à part le gypse ($CaSO_4.2H_2O$) ne contient de soufre. Du bleu égyptien (BE) a néanmoins été mis en évidence par la détection de cuprorivaïte ($CaCuSi_4O_{10}$).

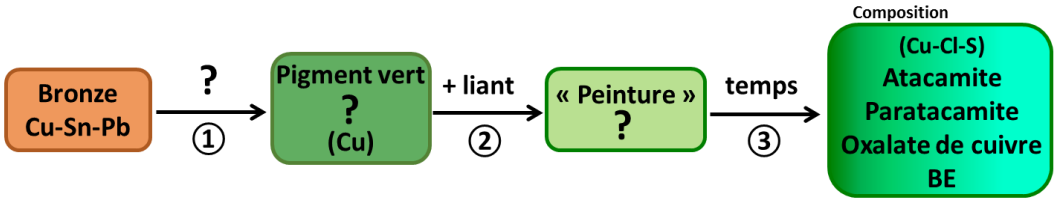


Figure 15 : schéma bilan des connaissances et interrogations sur la nature et l'origine des matériaux verts aujourd'hui présents sur les cercueils : ① réaction d'extraction du cuivre ; ② mélange pigment/liant ; ③ évolution du mélange avec le temps. ©L. Brunel-Duverger.

	Cercueils	Éch.	IRTF (recto)	IRTF (verso)	DRX
Milieu XXIe Dynastie	AF 9592	Cu7	Ø	Ø	Ø
		Cu8(1)	PVA	Calcite, ocre, PVA	Ø
		Cu8(2)	PVA	Calcite, ocre, PVA	Ø
		Co1	PVA	Calcite, ocre, PVA	Para/atacamite, calcite, gypse, Q
		Co4	PVA	Calcite, ocre, PVA	Ø
	E 18843	Cu2	Ø	Ø	Ø
		Co2	Ø	Ø	Para/atacamite, gypse, Q
	N 2562	Cu2	Ø	Ø	Para/atacamite, calcite, gypse, Q
		Cu3(1)	Ø	Ø	Ø
		Cu3(2)	Ø	Ø	Ø
		Co1	Ø	Ø	Para/atacamite, calcite, gypse, Q
XXIe tardive Dynastie	AF 95	Cu1	Oxalate Cu, BE, calcite	Oxalate Ca, calcite, gypse, ocre, Q	Ø
		Cu8	Oxalate Cu, BE, calcite	Oxalate Ca, calcite, gypse, ocre, PVA	Para/atacamite, BE, calcite, gypse, Q
	AF 9590	Cu4	PVA, mastic, oxalate Cu, BE	Oxalate Ca, calcite, gypse, ocre, Q, PVA	BE, calcite, gypse
		Cu6	Oxalate Cu, atacamite, gypse, Q	Oxalate Ca, calcite, gypse, ocre, Q	Ø
		Co5	Oxalate Cu, atacamite, calcite, gypse, Q	Oxalate Ca, calcite, gypse, ocre	Ø
		Co6	Oxalate Cu, atacamite, BE	Oxalate Ca, calcite, gypse, ocre, Q	Calcite, Q
	AF 9593	Cu8	Oxalate Cu, atacamite, BE, calcite	Oxalate Ca, calcite, gypse, ocre	Ø
		Cu11	Ø	Ø	Ø
		Co4	PVA, calcite + ?	Oxalate Ca, gypse, huntite, Q	Ø
Début XXIe Dynastie	AF 9591	Cu9	Ø	Ø	Ø
		Cu10	Ø	Ø	Ø
	E 13037	Cu5	Oxalate Cu, atacamite, gypse	Oxalate Ca, gypse, huntite, ocre	Ø
		Cu11	Ø	Ø	Ø
		Co3	Ø	Ø	Ø
	E 18840	Cm3	Oxalate Cu, BE, oxalate Ca, gypse, huntite, Q	Oxalate Ca, calcite, gypse, huntite, ocre	Ø
		Cm4	PVA, oxalate Cu,, BE	Oxalate Ca, calcite, gypse, ocre	Ø
		Cu9	PVA, oxalate Cu, calcite, gypse	Oxalate Ca, calcite, ocre, PVA	Ø
		Cu12	PVA	Oxalate Ca, calcite, ocre	Ø
		Co16	Oxalate Cu, atacamite,, BE, Q	Oxalate Ca, calcite, ocre	Ø
		Co17	Oxalate Cu, BE, calcite, Q	Oxalate Ca, calcite, ocre, PVA	Ø
XXIIe	E 20043	1	Oxalate Cu, BE, calcite	Oxalate Ca, calcite, ocre	Ø

Tableau 2 : bilan des analyses élémentaires au MEB-EDS et structurales globales par IRTF et DRX réalisées sur les échantillons verts corrélées aux morphologies identifiées par l'observation au MEB-FEG.Q : quartz ; BE : bleu égyptien ; Ø : pas d'analyse.

3. Observation et analyses élémentaires

Les observations et analyses élémentaires réalisées au MEB-EDS ont permis de mettre en parallèle les microstructures et les compositions élémentaires afin de comprendre comment les différentes phases identifiées s'agencent les unes par rapport aux autres.

Les observations au MO ont montré une hétérogénéité des couches vertes, qui pouvaient présenter des grains de couleur et de taille différentes. Cette hétérogénéité pouvait être retrouvée au sein même des échantillons. Les observations au MEB-EDS (en mode BSE) montrent également cette hétérogénéité qui apparaît encore plus importante qu'au MO. Les grains présentent des tailles et des morphologies variées ainsi que de forts contrastes chimiques. Cette variabilité est visible à différentes échelles, qu'elle soit de quelques microns ou de plusieurs centaines de microns.

La composition chimique élémentaire se trouve toujours constituée du même cortège d'éléments chimiques et avec globalement le même ordre relatif d'importance. Cependant, ces compositions apparaissent dans leur globalité comme n'étant pas totalement homogènes. Les résultats d'analyses sur une surface de quelques centaines de micromètres carrés montrent que les couches vertes sont constituées en majorité de cuivre, de carbone et d'oxygène. Elles contiennent également en plus faible proportion du chlore, du soufre, du calcium et parfois un peu de potassium, de sodium et de silicium (<1% en masse). La quantification du carbone et de l'oxygène n'a pas été possible, même lorsque l'échantillon a été métallisé au platine. Cela est dû à des facteurs inhérents à l'appareil (absorption par la fenêtre du détecteur et de l'oxygène de l'eau se trouvant dans la chambre ou sur la fenêtre du détecteur) et de facteurs liés aux échantillons (surface pas assez régulière, phases fragiles se volatilisant sous le faisceau). Les teneurs relatives des principaux éléments (autres que le carbone et l'oxygène) ont été reportés, pour huit échantillons, dans le tableau 3. Les résultats sont normalisés à 100 et exprimés en pourcentages massiques d'éléments.

Échantillon	*Cu (%)*	*Cl (%)*	*S (%)*	*Ca (%)*
N 2562 Cu2	87	9	2	2
E 13037 Cu5	65	21	8	6
AF95 Cu1	78	17	3	2
AF9593 Co4	66	25	4	4
E18840 Co16	65	23	2	10
E18840 Co17	62	21	3	14
AF9592 Cu7	59	17	23	1
AF9592 Cu8	72	17	4	7

Tableau 3 : pourcentages massiques en éléments Cu, Cl, S et Ca obtenu par analyses EDS au MEB, après normalisation à 100%, pour 8 échantillons. Les analyses ont été réalisées sur des zones de 2000 µm² à un peu plus de 10000 µm².

1) Les textures et microstructures

Le changement d'échelle réalisé par l'observation des échantillons au MEB-FEG, a permis de mettre en évidence des faciès de grains très particuliers. Ainsi, deux familles principales de typologies de grains ont été identifiées : des grains de forme losangique et des agglomérats de petits grains. Elles peuvent parfois cohabiter au sein d'un même échantillon.

a) Les grains losangiques

Les grains losangiques correspondent au faciès le plus particulier. Ils ont été retrouvés sur une large majorité d'échantillons (16/32) (fig.16). Deux sous-familles peuvent être déclinées au sein de ce faciès de grains : avec et sans couronne. Leur taille varie de quelques microns à une dizaine de microns. Ils ne dépassent que très rarement la quinzaine de microns.

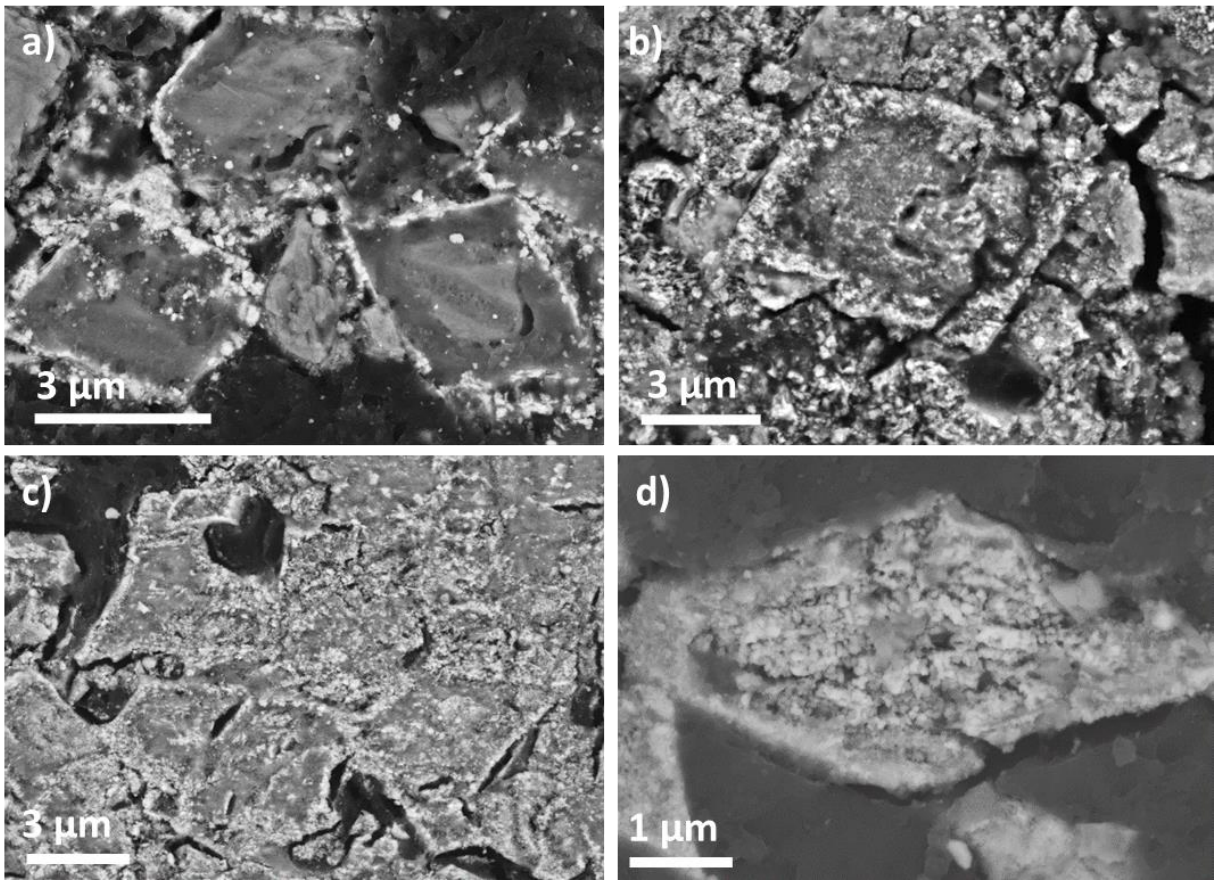


Figure 16 : imageries MEB-FEG mode BSE des échantillons (a) AF 9593 Co4 ; (b) AF 9592 Co1 ; (c) AF 9592 Cu7 ; (d) AF 9590 Co5. ©C2RMF/L. Brunel-Duverger et Y. Coquinot.

i. Les grains losangiques avec couronne

Une couronne périphérique dont l'épaisseur est toujours de l'ordre du micron peut être observée pour une partie des échantillons avec des grains losangiques (9/16). Sur les images en mode BSE, cette couronne apparait généralement plus claire que le reste du grain (fig.16.a, fig.16.b et fig.17), informant d'une variation de la composition élémentaire entre le cœur du grain et la couronne.

Les cœurs et les couronnes de ces grains peuvent avoir différentes micro-textures. En effet, sur certains grains les couronnes apparaissent granuleuses, pouvant être assimilable à des agglomérats de grains de taille nanométrique (fig.17).

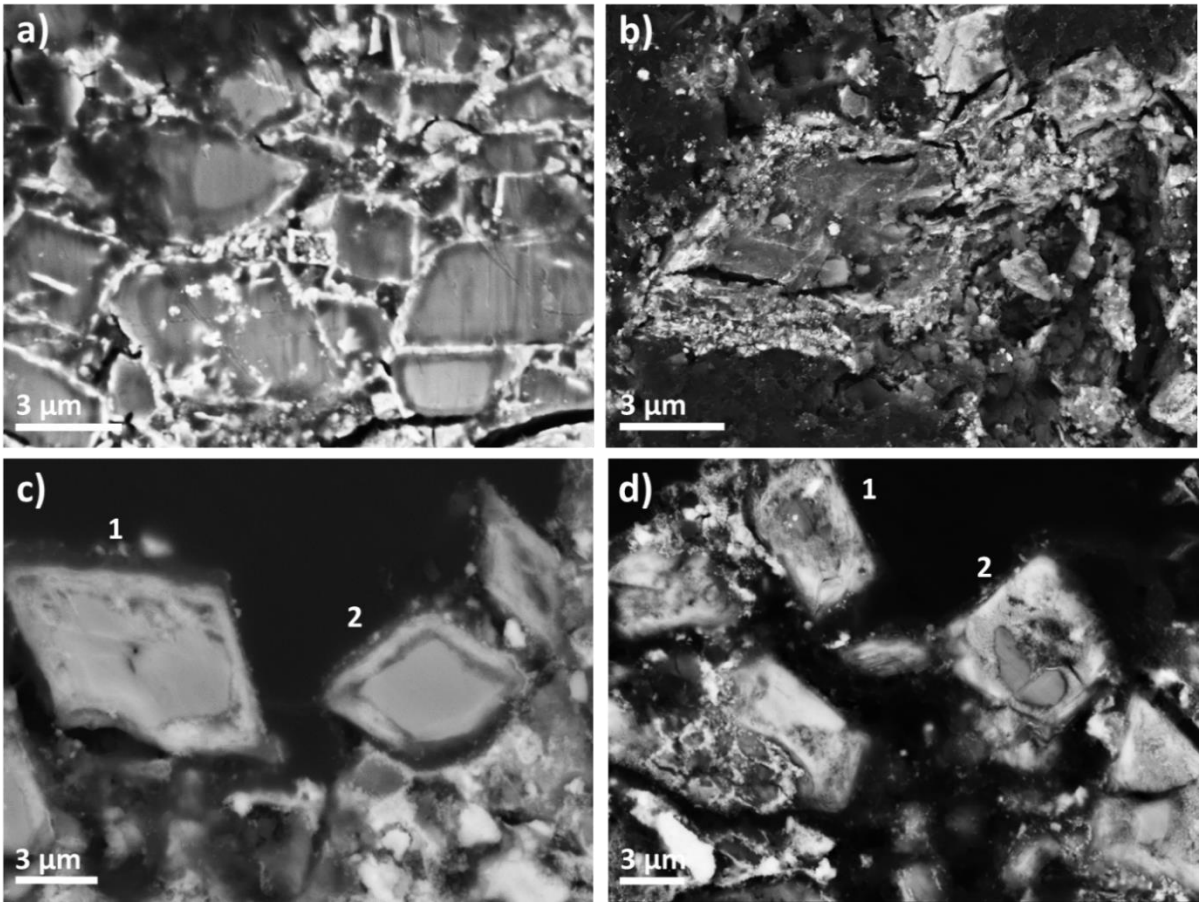


Figure 17 : imageries MEB-FEG mode BSE des échantillons (a) N 2562 Cu2 ; (b) AF 95 Cu1 ; (c) et (d) AF 9590 Co6. ©C2RMF/L. Brunel-Duverger et Y. Coquinot.

Ces agglomérats peuvent être plus ou moins compacts laissant dans un premier cas une impression de liseré homogène (fig.16.a et fig.17.a) ; ou bien être plus diffus, apparaissant comme un *nuage* de petits grains clairs se distribuant à la périphérie des grains (fig.16.b, fig.17.b).

Dans d'autres cas cette couronne peut être plus épaisse, avec une texture moins compacte (fig.16.c, fig.16.d). Sur certains échantillons, une couronne intermédiaire a aussi pu être observée. Elle apparait toujours en mode BSE dans une teinte plus foncée que les deux autres, témoignant là encore d'une variation de la composition entre ces zones (fig.16.a, fig.17.a, fig.16.c et fig.17.d). Dans la majorité des cas observés ces différentes couronnes se développent de manière « concentrique » et relativement homogène dans la mesure où les cœurs de grains gardent leur forme losangique (fig.16.a, fig.17.a, grain 2 fig.17.c). Dans les autres cas, les cœurs, initialement compacts, n'ont plus de formes définies (fig.17.b, grain 2 fig.17.c et grains 1 et 2 fig.17.d).

Les cartographies EDS effectuées au MEB-FEI montrent des répartitions élémentaires spécifiques. Dans chacun des deux exemples (images BSE, fig.18), les couronnes sont plus riches en chlore (fig.19.b et fig.20.b) que les cœurs des grains, qui eux apparaissent légèrement plus riches en soufre (fig.19.c et fig.20.c). Ces deux éléments sont toujours associés à du cuivre (fig.19.a et fig.20.a). La couronne intermédiaire (fig.18.b), montre un appauvrissement en cuivre (fig.19.a et fig.20.a) par rapport au reste du grain losangique. Elle reste cependant riche en chlore (fig.20.b). Dans la couche verte, le calcium n'est associé à aucun autre élément (fig.19.d et fig.20.d).

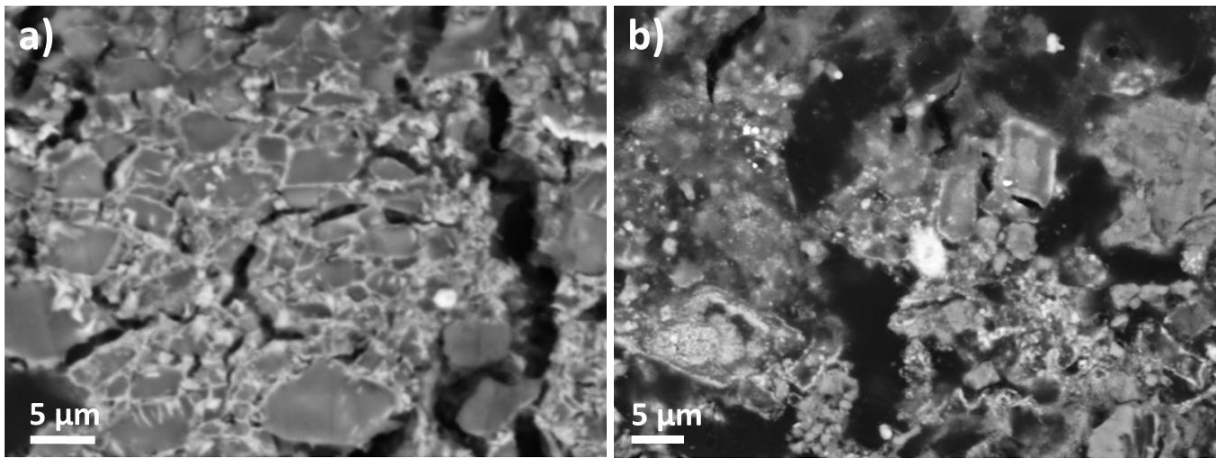


Figure 18 : imageries MEB-FEG mode BSE des échantillons (a) N 2562 Cu2 ; (b) AF 9593 Co4 respectivement associées au cartographies en figures 18 et 19. ©C2RMF/L. Brunel-Duverger.

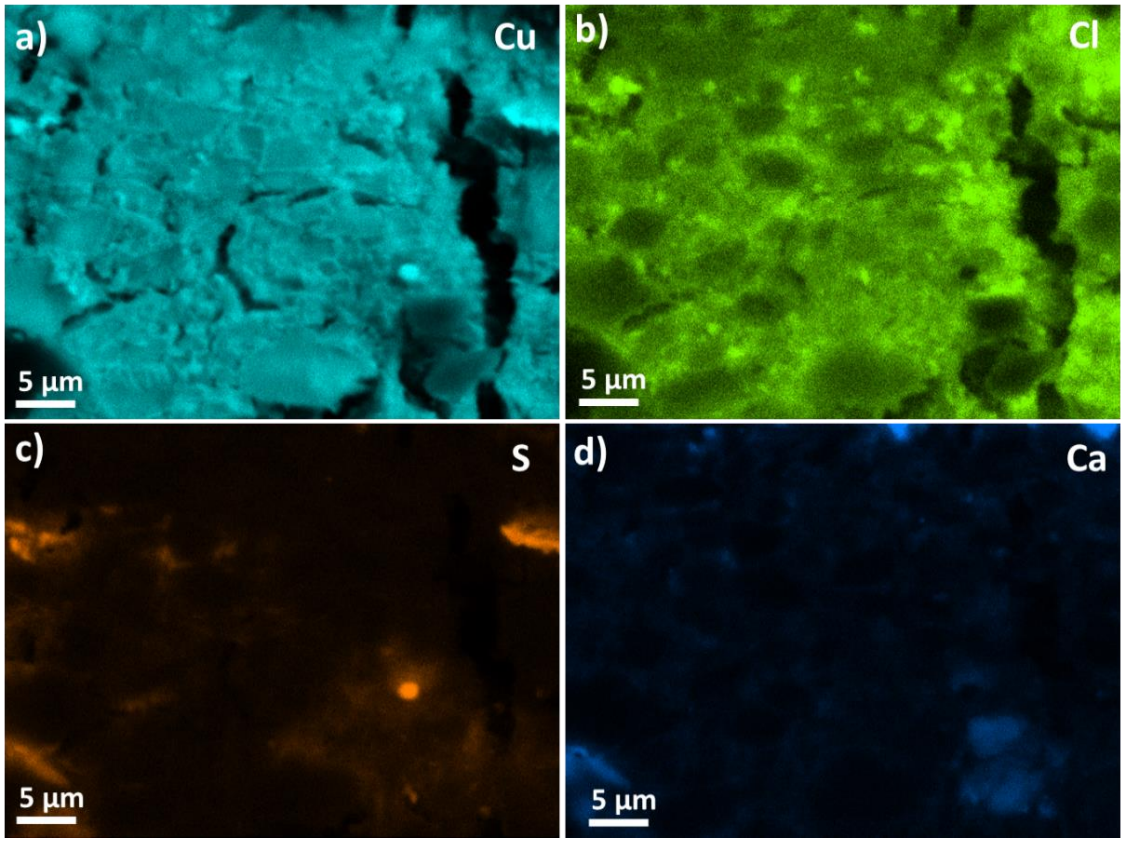


Figure 19 : cartographie EDS de l'échantillon N 2562 Cu2 – (a) élément cuivre ; (b) élément chlore ; (c) élément soufre ; (d) élément calcium. ©C2RMF/L. Brunel-Duverger.

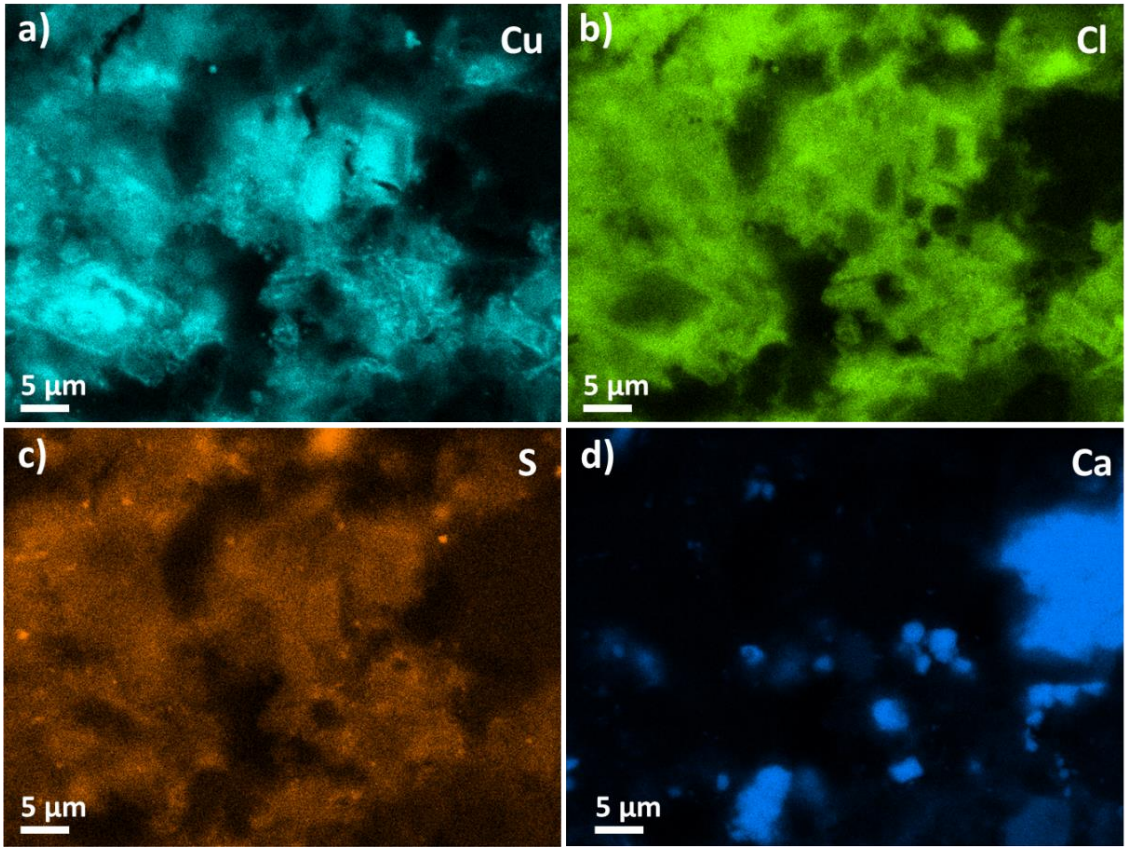


Figure 20 : cartographie EDS de l'échantillon AF 9593 Co4 – (a) élément cuivre ; (b) élément chlore ; (c) élément soufre ; (d) élément calcium. ©C2RMF/L. Brunel-Duverger.

ii. Les losanges sans couronne

Des formes losangiques ne présentant pas de couronne ont été aussi observées. Les contours dessinent un losange, mais ce losange est cependant composé de petits grains de taille nanométrique, qui peuvent être plus ou moins compacts selon les échantillons (fig.21). Ces grains sont parfois tellement petits qu'ils ne sont pas distinguables. Les images en mode BSE laissent peu, voire ne plus, distinguer de véritables différences de composition élémentaire. Les losanges ont une teinte grisée relativement homogène (fig.21.a et fig.21.b) même si dans certains cas des contours plus clairs se dessinent (fig.21.c).

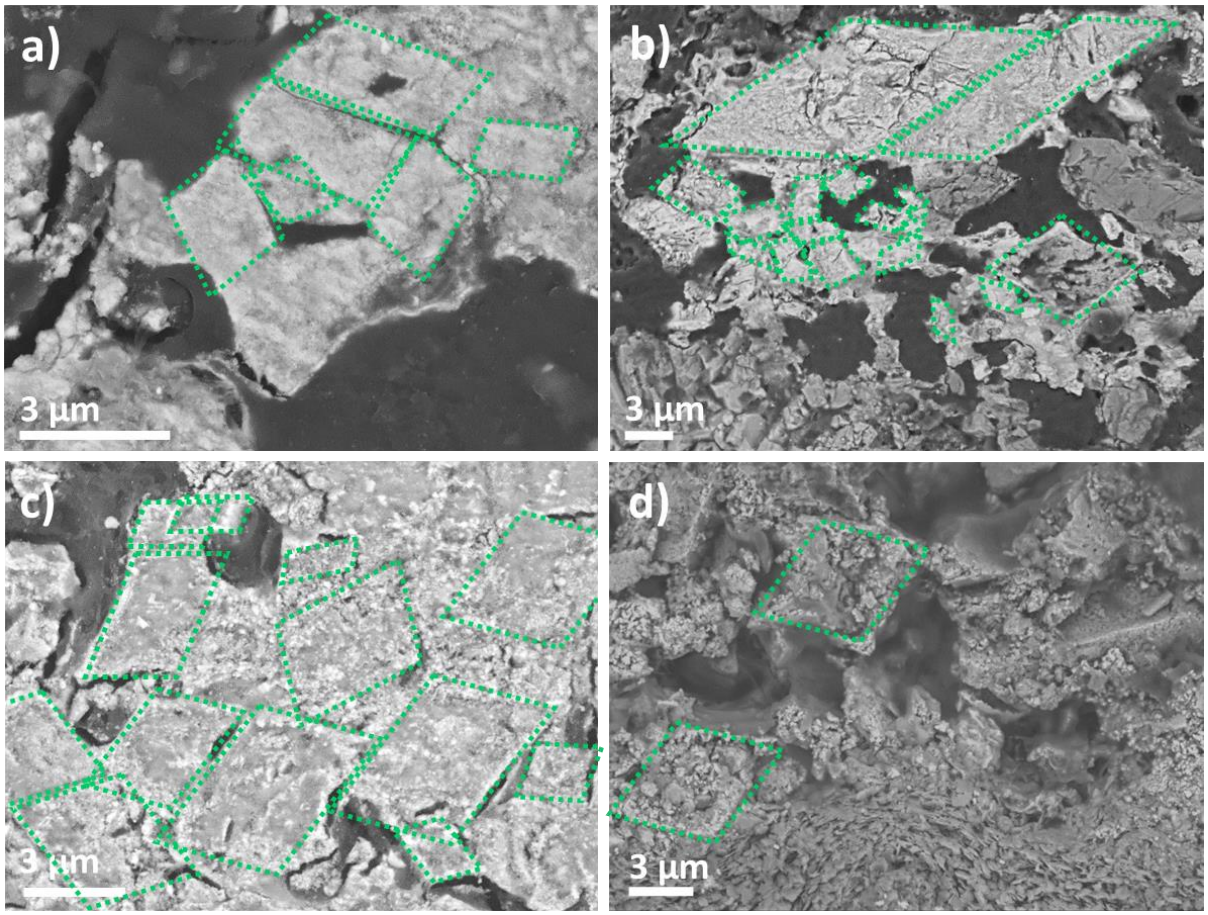


Figure 21 : imageries MEB-FEG mode BSE des échantillons (a) AF 9592 Co4 ; (b) AF 9592 Cu8(2) ; (c) AF 9592 Cu7 et (d) E 18840 Cm4. ©C2RMF/L. Brunel-Duverger.

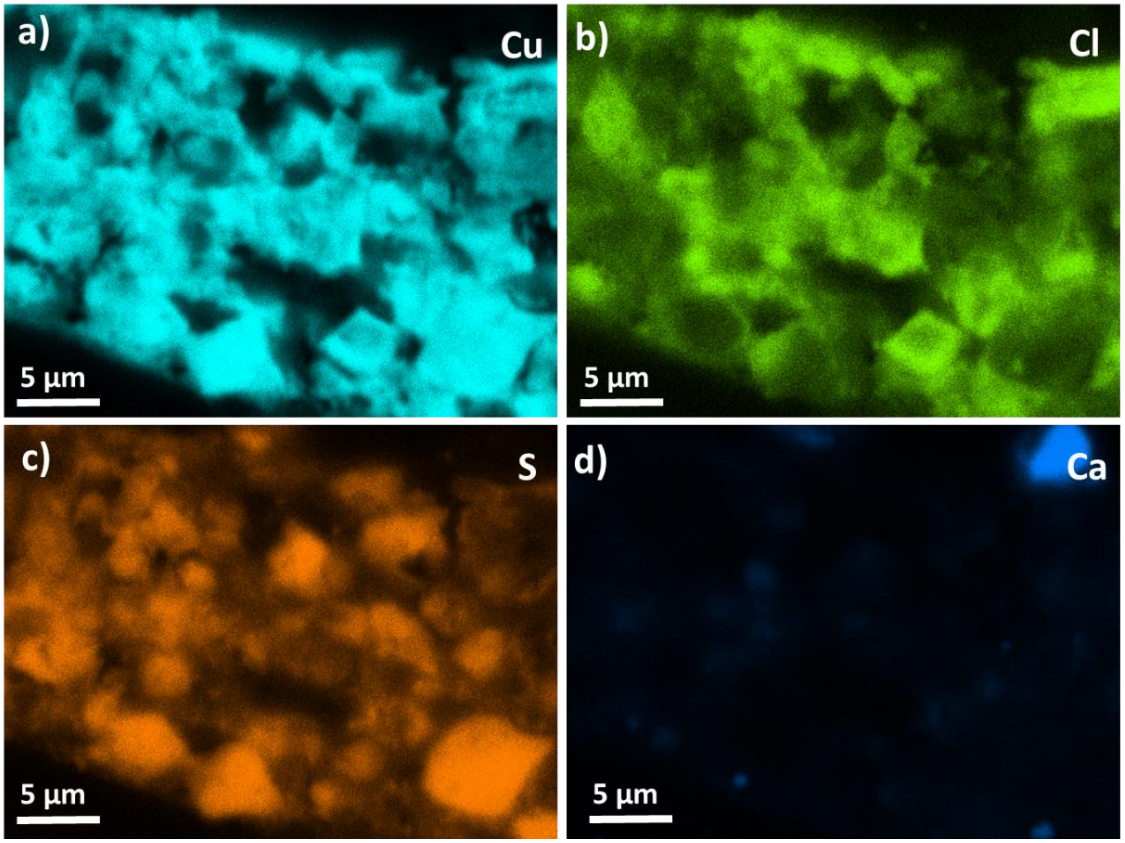


Figure 22 : cartographie EDS de l'échantillon AF 9592 Cu7 – (a) élément cuivre ; (b) élément chlore ; (c) élément soufre ; (d) élément calcium. ©C2RMF/L. Brunel-Duverger.

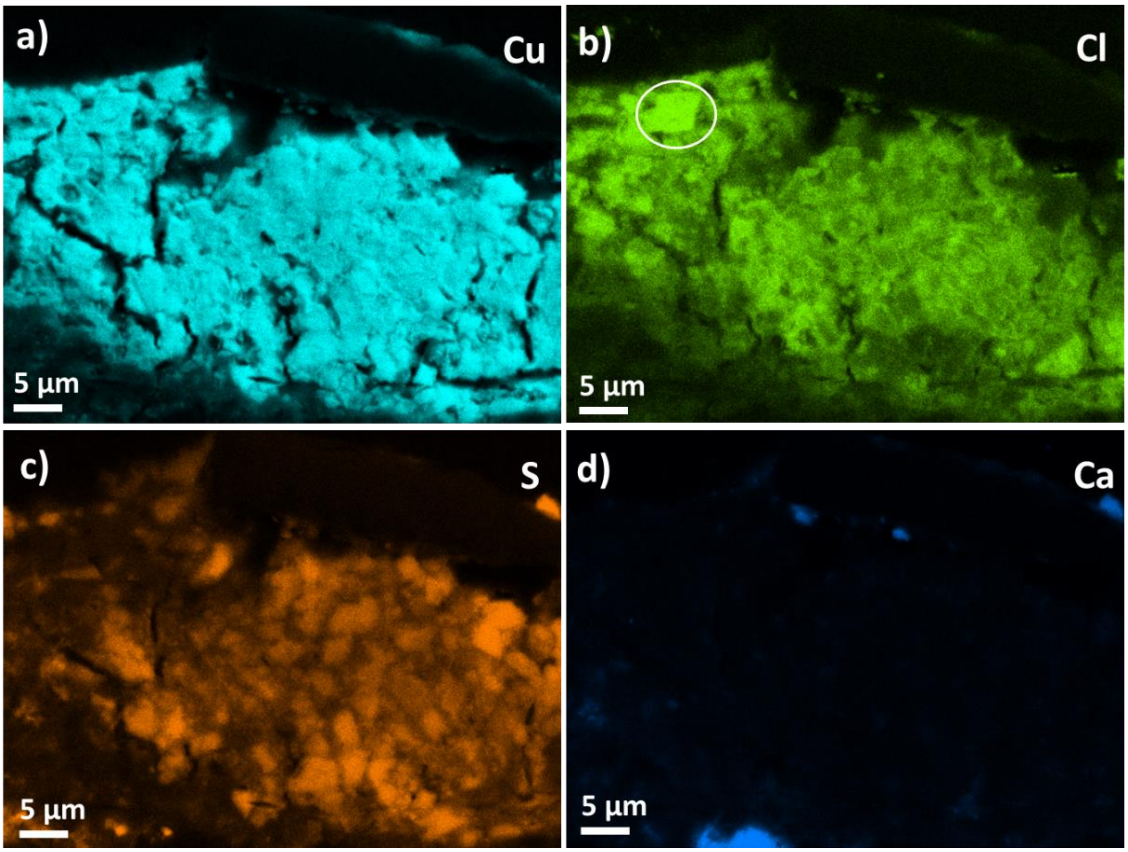


Figure 23 : cartographie EDS de l'échantillon AF 9592 Cu7 – (a) élément cuivre ; (b) élément chlore ; (c) élément soufre ; (d) élément calcium. ©C2RMF/L. Brunel-Duverger.

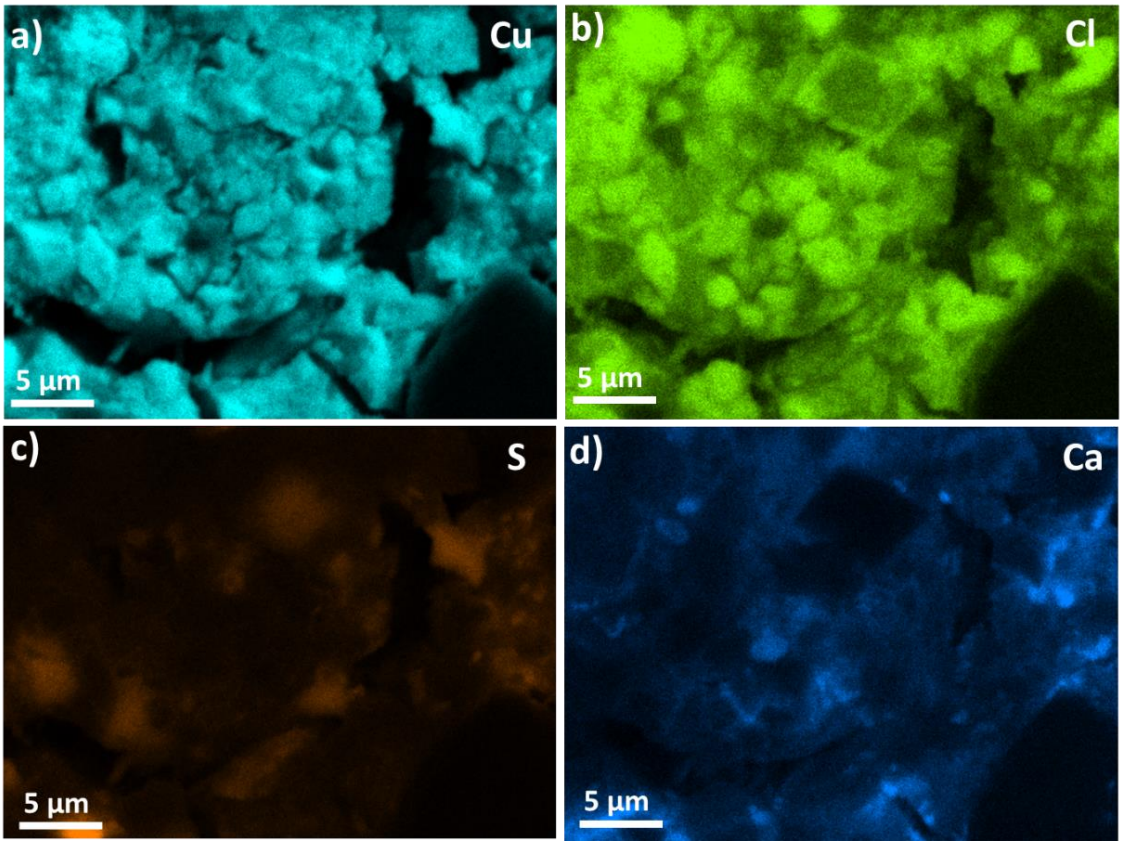


Figure 24 : cartographie EDS de l'échantillon AF 9592 Co1 – (a) élément cuivre ; (b) élément chlore ; (c) élément soufre ; (d) élément calcium. ©C2RMF/L. Brunel-Duverger.

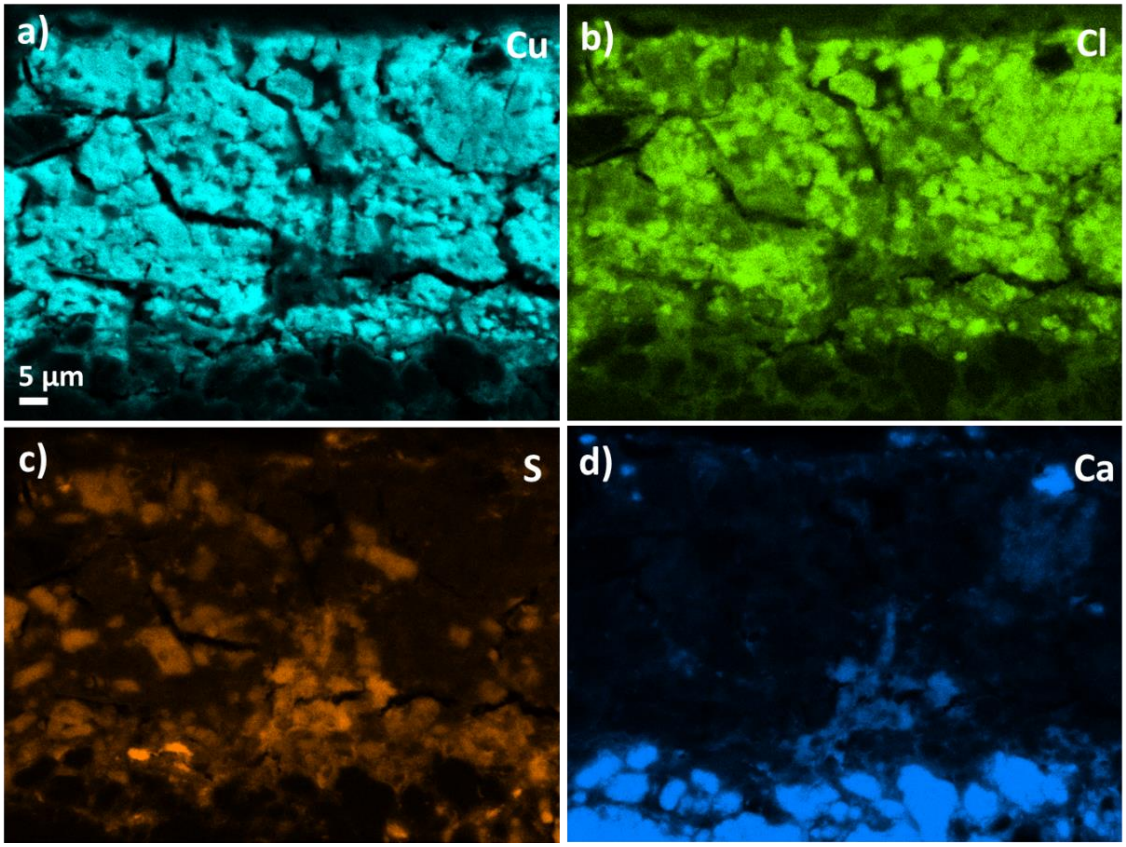


Figure 25 : cartographie EDS de l'échantillon AF 9592 Co1 – (a) élément cuivre ; (b) élément chlore ; (c) élément soufre ; (d) élément calcium. ©C2RMF/L. Brunel-Duverger.

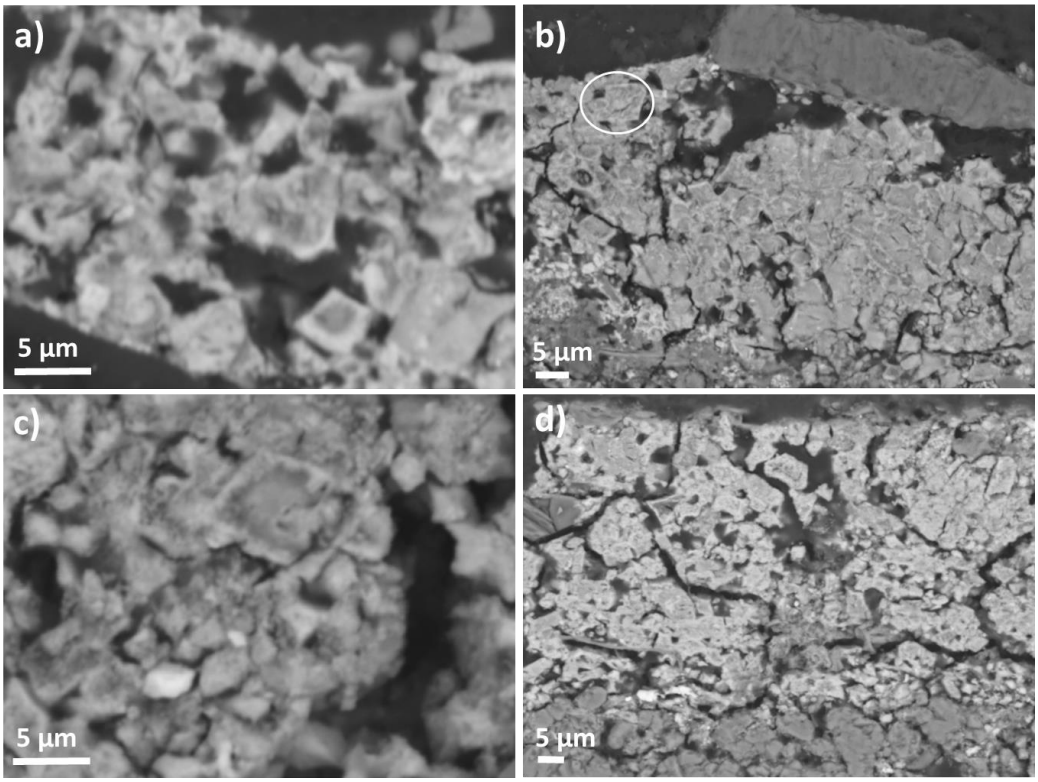


Figure 26 : imageries MEB-FEG mode BSE à différentes échelles des échantillons (a) et (b) AF 9592 Cu7 et (c) et (d) AF 9592 Co1. ©C2RMF/L. Brunel-Duverger.

Les répartitions des éléments cuivre, chlore et soufre permettent de mieux visualiser les agglomérats de grains nanométriques qui semblent définir des vestiges de grains. Les répartitions obtenues sur ce type d'échantillons sont similaires à celles des grains avec couronnes, que ce soit à l'échelle des grains (fig.22 et fig.24) ou de la couche (fig.23 et fig.25). Le Cu est présent sur l'ensemble de la couche verte, il est associé au Cl et au S (fig.22.a, fig.23.a fig.24.a et fig.25.a). Selon les grains, deux distributions spécifiques du chlore sont observées :

- (1) au niveau de la bordure, tout autour des grains fantômes (fig.22.b et 23.b) ;
- (2) de façon homogène sur l'ensemble du grain fantôme (grain entouré fig.23.b, fig.25.b et fig.26.b).

La première distribution permet de mieux distinguer les contours des grains difficilement visibles sur les images BSE (fig.26), où le soufre apparaît au niveau des cœurs. Dans les cas où le chlore est détecté sur la totalité du grain (distribution 2), le soufre n'est pas détecté (fig.22.c, fig.23.c, fig.25.c). Cette différence de répartition des éléments (S et Cl) peut être justifiée par le plan de coupe de l'échantillon. Il est en effet important de garder à l'esprit que les images MEB représentent une section plane d'un volume. Les grains en 3 dimensions ne sont pas tous sectionnés précisément au même endroit lors du polissage.

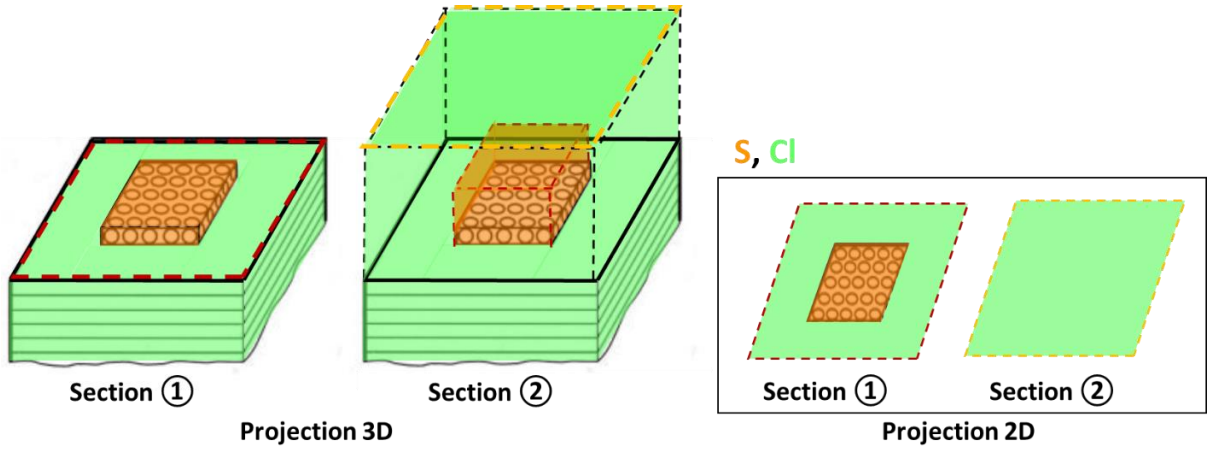


Figure 27 : représentation schématique dans l'espace et projection dans le plan (vue du dessus) des coupes selon les sections ① et ② d'un grain losangique où le cœur est différent de la couronne externe. Modifié d'après Merzeraud, 2017. ©L. Brunel-Duverger.

Les zones avec un cœur riche en soufre et des bordures riches en chlore correspondent à la section ① (fig.27), et les zones uniquement riches en chlore correspondent en réalité à une surface externe de grain, soit la section ② (fig.27, son cœur étant invisible). Ceci est d'autant plus pertinent lorsque l'on superpose les cartographies de ces deux éléments (fig.28).

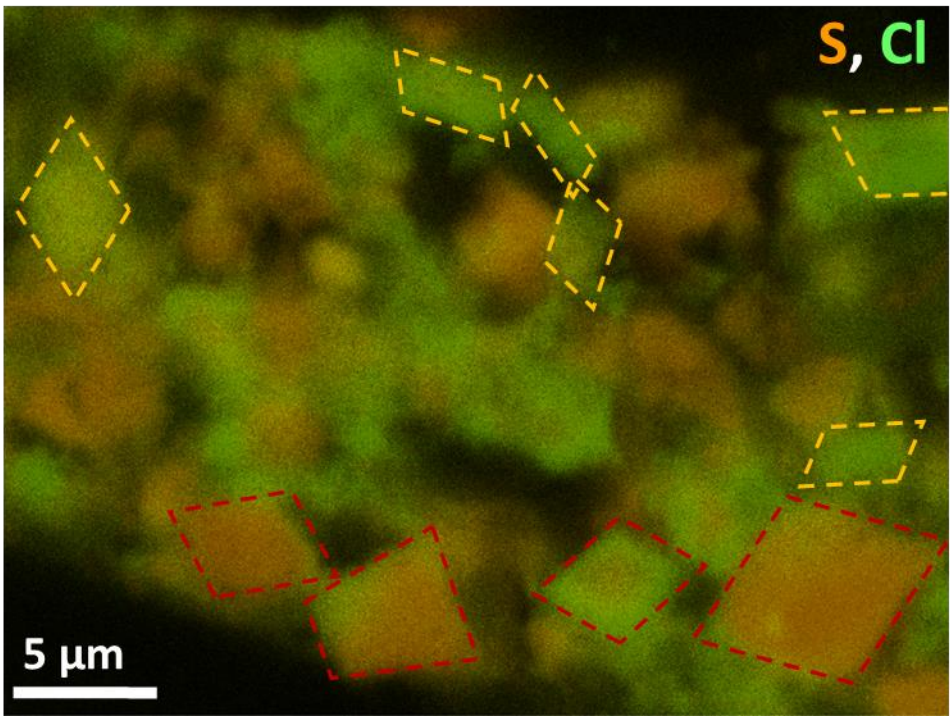


Figure 28 : superposition des cartographies EDS du Cl (vert ; fig.22.b) et du S (orange ; fig.22.c) obtenues pour l'échantillon AF 9592 Cu7 (fig.26.a) ; en rouge les grains en Section ① et en jaune les grains en Section ② de la fig.27. ©C2RMF/L. Brunel-Duverger.

Dans le cas de l'échantillon AF 9592 Co1 une partie du calcium détecté se trouve associée à du soufre (fig.25.d). Il pourrait ici s'agir de gypse ($CaSO_4.2H_2O$) présent dans la couche verte.

iii. Comparaison des compositions élémentaires

Des profils EDS ont été effectués pour observer les variations de composition à l'échelle d'un grain losangique en fonction du faciès qu'il présente :

- grain losangique avec couronne externe (fig.29.a et fig.29.b),
- grain losangique avec une couronne externe et une couronne intermédiaire (fig.29.c et fig.29.d),
- grain losangique fantôme sans couronne (constitué d'un agglomérat de grains nanométriques ; fig.29.e et fig.29.f).

Sur chaque image et chaque profil la flèche orange indique le début du grain et la jaune sa fin (fig.29).

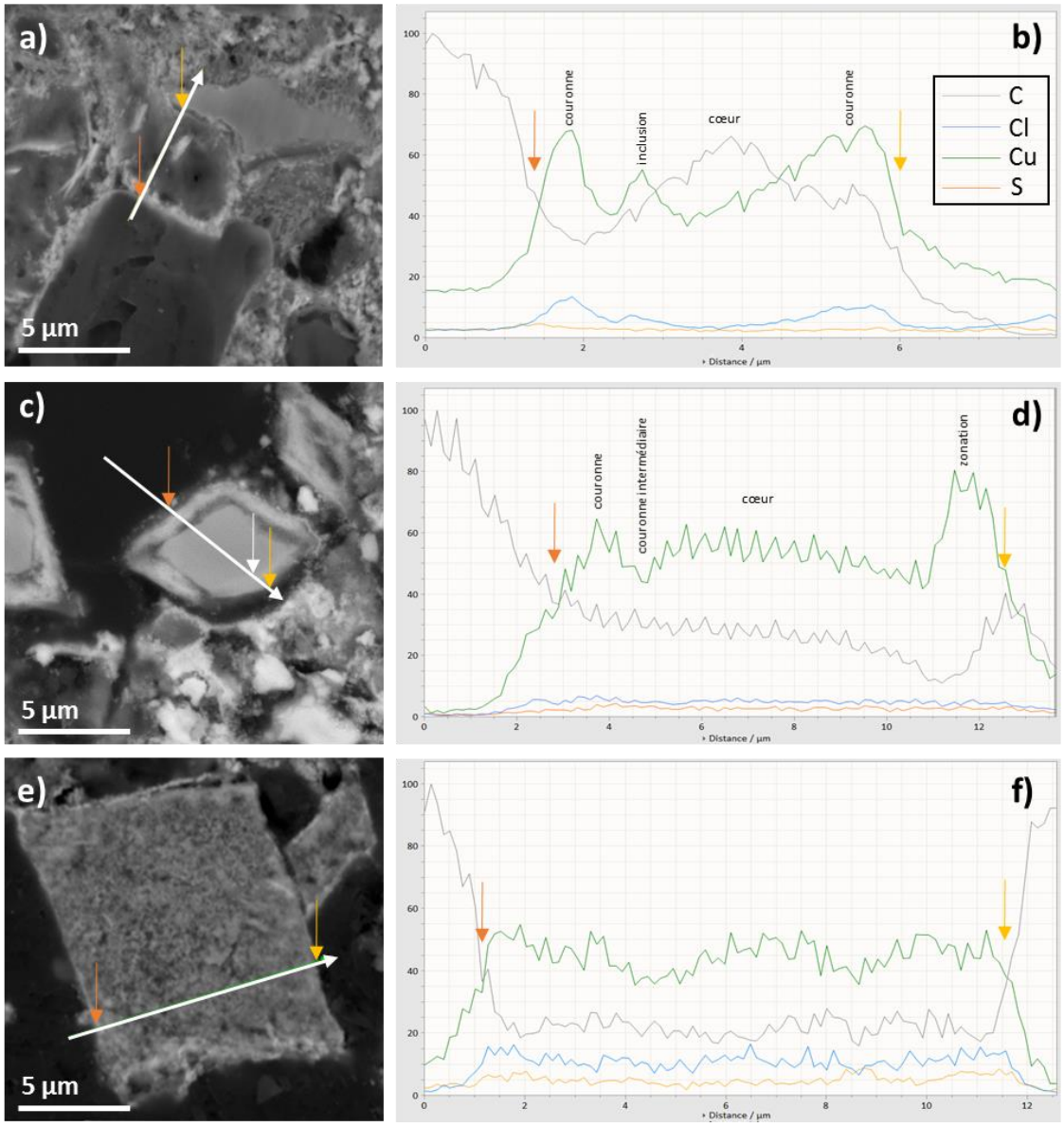


Figure 29 : profils EDS en teneurs massiques du C, Cl, Cu et S selon l'axe signifié par la flèche représentée sur l'imagerie MEB mode BSE correspondant respectivement à un grain de l'échantillon: (a) et (b) N 2562 Cu3(1) ; (c) et (d) AF 9590 Co6 ; (e) et (f) E 13037 Cu11. ©C2RMF/E. Trémoureux.

Dans le cas du grain à couronne externe et cœur compact (fig.29.a, fig.29.b, fig.30), il apparaît une évolution conjointe des teneurs massiques des éléments, C, Cl et Cu. Au niveau de la couronne, il est observé à l'entrée comme à la sortie du grain (1,8 µm et 5,6 µm) une augmentation des teneurs en cuivre et en chlore, associée à une diminution de celle du carbone. La première couronne (entrée du grain), très marquée en contraste chimique sur l'image BSE (fig.30) montre des variations de teneurs massiques plus significatives que la seconde (sortie du grain ; fig.29.a).

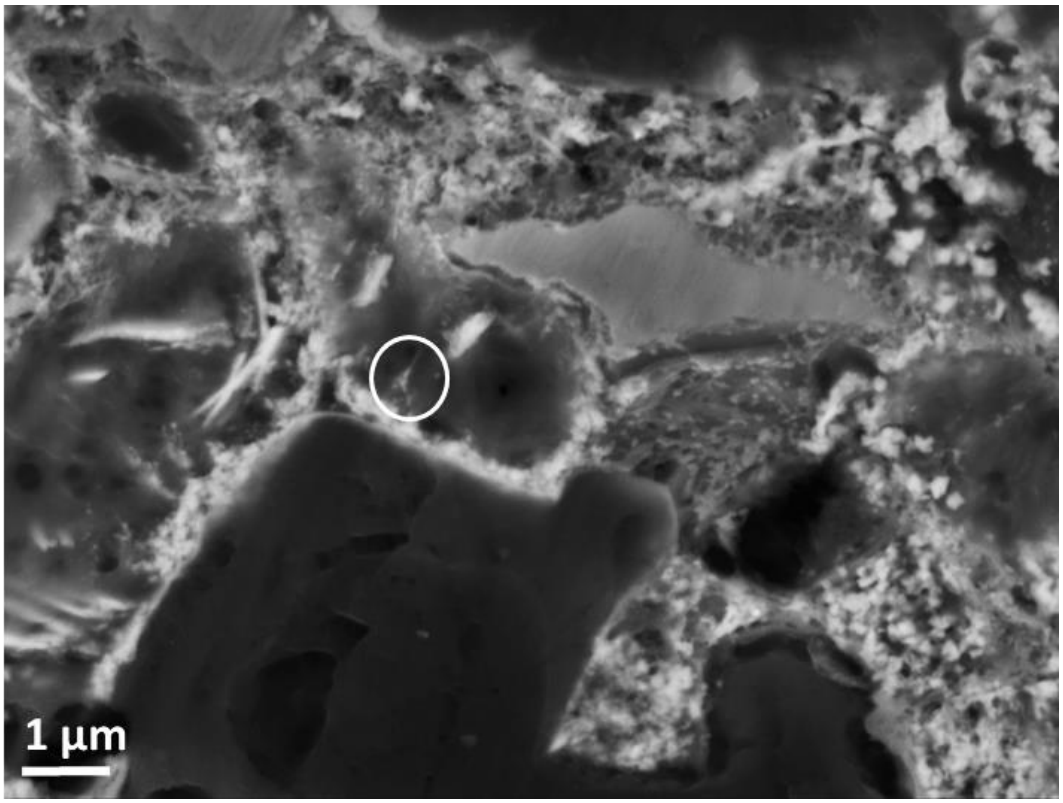


Figure 30 : imagerie au MEB-FEG mode BSE de la zone d'analyse du profil (b) figure 29 de l'échantillon N 2562 Cu3(1). ©C2RMF/E. Trémoureux.

Dans ce premier cas (cœur et couronne externe), il apparaît en effet qu'entre le cœur du grain et la première couronne (entrée du grain), le ratio Cl/Cu passe du simple (10%) au double (21%), quand il n'est que d'environ 1,5 (16%) pour la seconde (sortie du grain). Ces résultats sont à corréler avec les observations des contrastes BSE. Le rapport C/Cu est maximum (144%, 3,9 µm) approximativement au niveau du centre géométrique du grain. Ce point est en effet quasi équidistant des maximas du cuivre symbolisant les passages aux extrémités du grain (5,6 – 1,8 = 3,8 µm). Sur toute la longueur du profil la teneur en S est relativement constante avoisinant une valeur de l'ordre de 5% donnant un rapport S/Cl constant (tableau 4).

Une variation des teneurs des différents éléments aux environs de 2,75 µm est observée, ainsi qu'une augmentation progressive de la teneur massique en Cu du cœur du grain vers la sortie (fig.30.b). La première correspond à une « inclusion » possédant un contraste chimique prononcé.

Elle est entourée sur l'image en mode BSE de la zone d'analyse (fig.30). Ces variations de la composition du grain peuvent être liées au plan de coupe du grain lors du polissage. Il est probable que ce dernier ne soit pas parallèle aux bords du grain (Section A fig.31), mais ressemble davantage à la section B (plan bleue) présentée en figure 31. Ces « *inclusions* » observées pourraient ainsi être des résidus de la surface du grain que le polissage n'a pas entièrement dépassé (voir projection 2D, section B, fig.31).

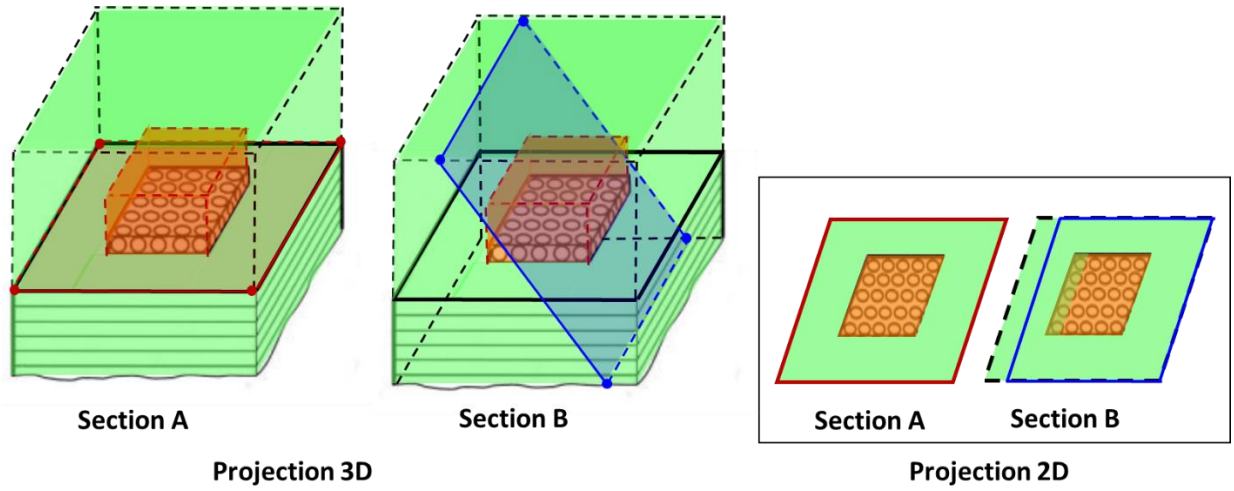


Figure 31 : représentation schématique dans l'espace et projection dans le plan (vue du dessus) des coupes selon les sections A et B d'un grain losangique où le cœur est différent de la couronne externe. Section A : coupe parallèle à la surface (plan rouge) ; Section B délimitation possible de la coupe du grain fig.30 (plan bleu). Modifié d'après Merzeraud, 2017. ©L. Brunel-Duverger.

	Cas	(a ; b)			(c ; d)			(e ; f)
	zone	C_1	Cœur	C_2	C_1	C_1'	Cœur	Cœur
rapports	Cl/Cu	21%	10%	16%	11%	11%	8%	26%
	S/Cu	6%	6%	6%	6%	7%	4%	12%
	C/Cu	47%	144%	65%	55%	66%	48%	43%

Tableau 4 : valeurs des teneurs massiques du Cl, du S et du C par rapport à celle du Cu au niveau des couronnes externes (C), intermédiaire (C') et des cœurs de grain obtenues à partir des analyses EDS au MEB-FEG.

Le second grain étudié présente une couronne extérieure et une couronne intermédiaire (fig.29.c); cependant ce schéma n'est observable que sur 3 des faces du grain. Le profil ne passe que par une seule d'entre-elles. Au niveau de la première couronne la teneur massique en Cu augmente et celle en C diminue. La teneur en Cl évolue très peu en comparaison du cas 1. Au niveau de la couronne intermédiaire la teneur massique en Cu diminue et celle en C reste constante, le rapport C/Cu vaut 55% pour la première couronne et 66% pour la couronne intermédiaire. Les ratios Cl/Cu et S/Cu restent relativement constants (tableau 4).

Au niveau du cœur, la teneur en cuivre augmente à nouveau entraînant une diminution significative de chacun des rapports. Ici aussi une zonation du grain est responsable d'une augmentation de la teneur massique du Cu et une diminution significative de celle en C. Il est signifié par la flèche blanche en figure 29 (c). Les tendances s'inversent à la sortie du grain.

Le profil du grain sans couronne montre quant à lui des teneurs en C, Cl, Cu et S qui semblent relativement constantes et homogènes en comparaison des deux premiers échantillons. Cependant, une faible fluctuation de la teneur massique du cuivre peut être observée le long du profil (fig.32.b). Cette évolution rappelle celle décrite sur les profils précédents où 3 maximas peuvent être définis : deux aux extrémités du grain (correspondant aux couronnes), un plus ou moins au centre du grain (au niveau du cœur).

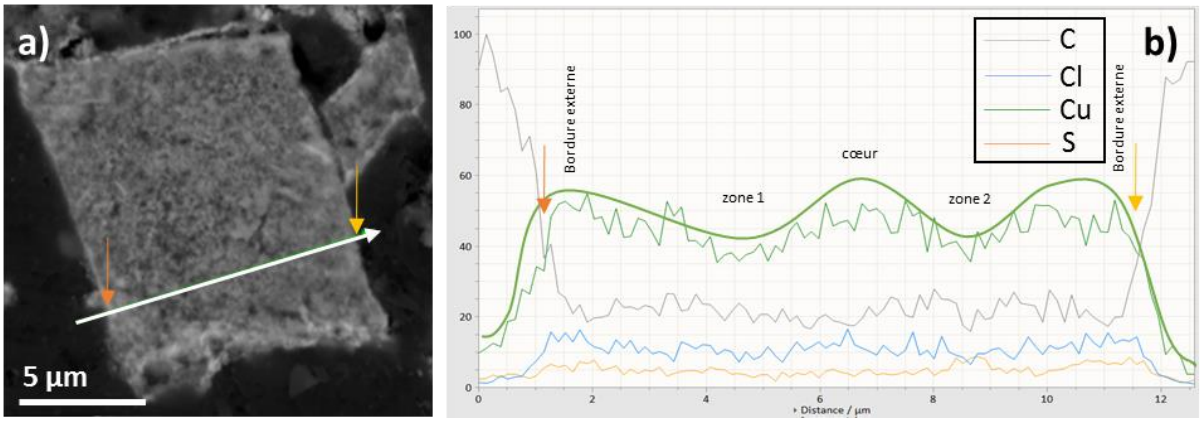


Figure 32 : (b) profil EDS en teneurs massiques du C, Cl, Cu et S selon l'axe signifié par la flèche représentée sur l'imagerie MEB mode BSE (a) correspondant à un grain de l'échantillon E 13037 Cu11. ©C2RMF/E. Trémoureux.

	Cas	3					
	zone	B_1*	Z_1'	Cœur*	Z_2'	B_2*	Moyenne (*)
rapports	Cl/Cu	27%	26%	25%	30%	26%	26%
	S/Cu	15%	11%	10%	22%	12%	12%
	C/Cu	40%	51%	46%	48%	44%	43%

*Tableau 5 : valeurs des teneurs massiques du Cl, du S et du C par rapport à celle du Cu au niveau des bordures externes (B), des zones intermédiaire (Z') et du cœur du grain de l'échantillon E 13037 Cu11 ; moyenne effectuée pour les zones notées * ; données obtenues par analyses EDS au MEB-FEG.*

Une différence de composition entre le cœur et les bords du grain peut donc être également constatée dans le cas du grain sans couronne. Dans le cas des grains présentant une couronne bien définie (cas 1 et 2 fig.30), la différence de composition avec le cœur est bien plus significative que dans le cas du grain sans couronne. On peut toutefois noter que dans ce dernier cas, un enrichissement global en soufre est observé en comparaison aux deux autres grains étudiés. Cet enrichissement semble être intrinsèque à l'échantillon rendant la comparaison avec les valeurs des autres échantillons hasardeuse.

b) Les agglomérats de grains

La deuxième typologie composant les couches vertes correspond à des agglomérats de très petits grains sans morphologie remarquable (15/32) (fig.33). Ce type de texture peut constituer entièrement la couche verte ou bien coexister avec les grains losangiques décrits précédemment.

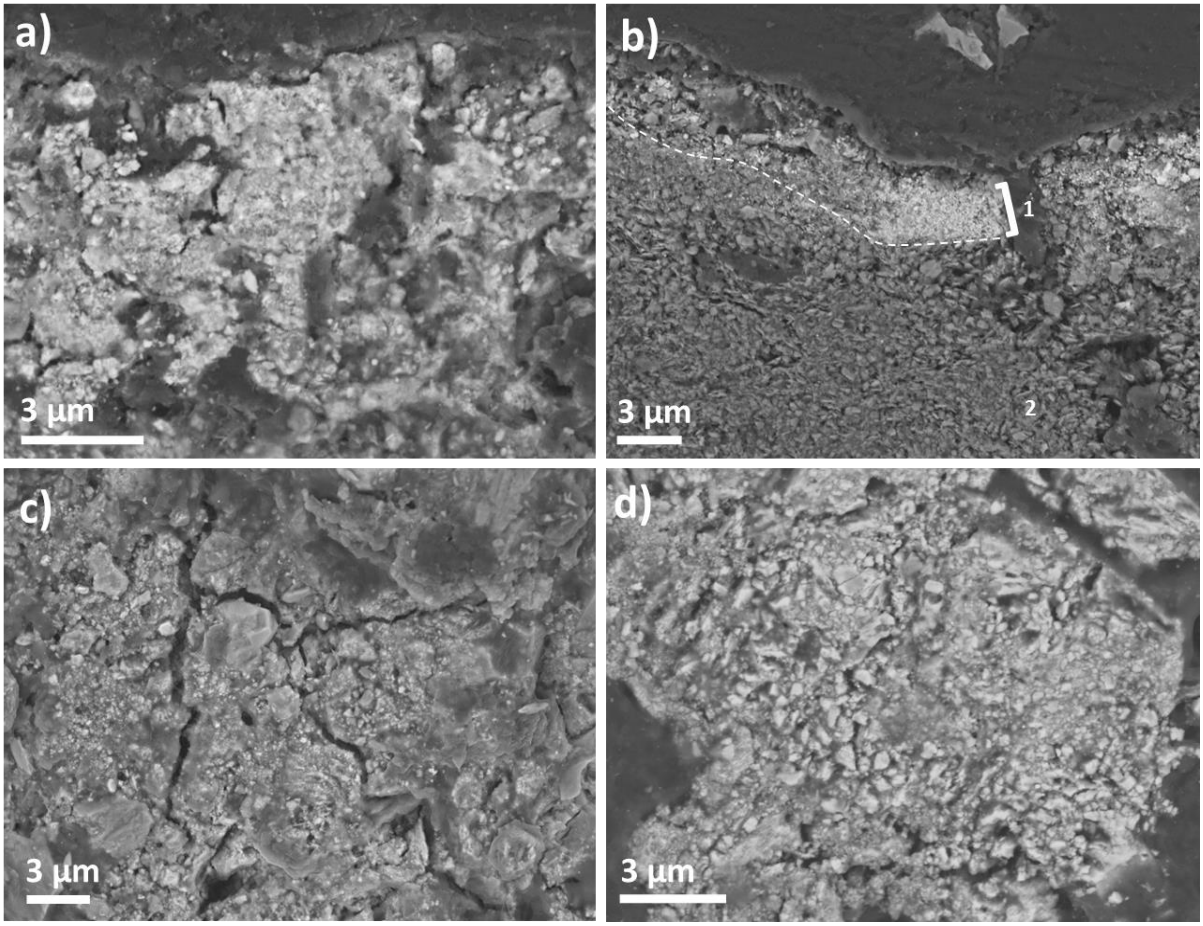


Figure 33 : imageries MEB-FEG mode BSE des échantillons (a) AF 9590 Cu6 ; (b) E 18840 Cm3 où 1 est la couche verte et 2 la couche de préparation blanche ; (c) N 2562 Cu3 et (d) E 18840 Cu12. ©C2RMF/L. Brunel-Duverger.

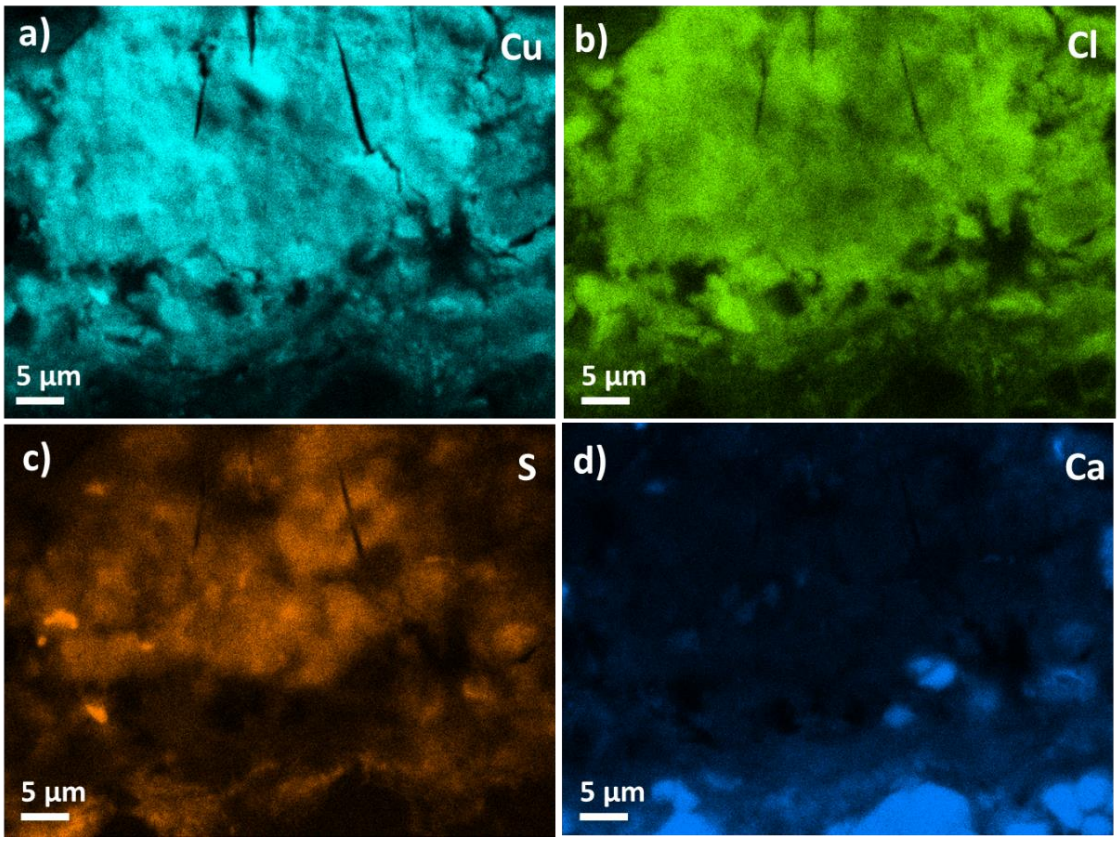


Figure 34 : cartographie EDS de l'échantillon E 13037 Cu5 – (a) élément cuivre ; (b) élément chlore ; (c) élément soufre ; (d) élément calcium. ©C2RMF/L. Brunel-Duverger.

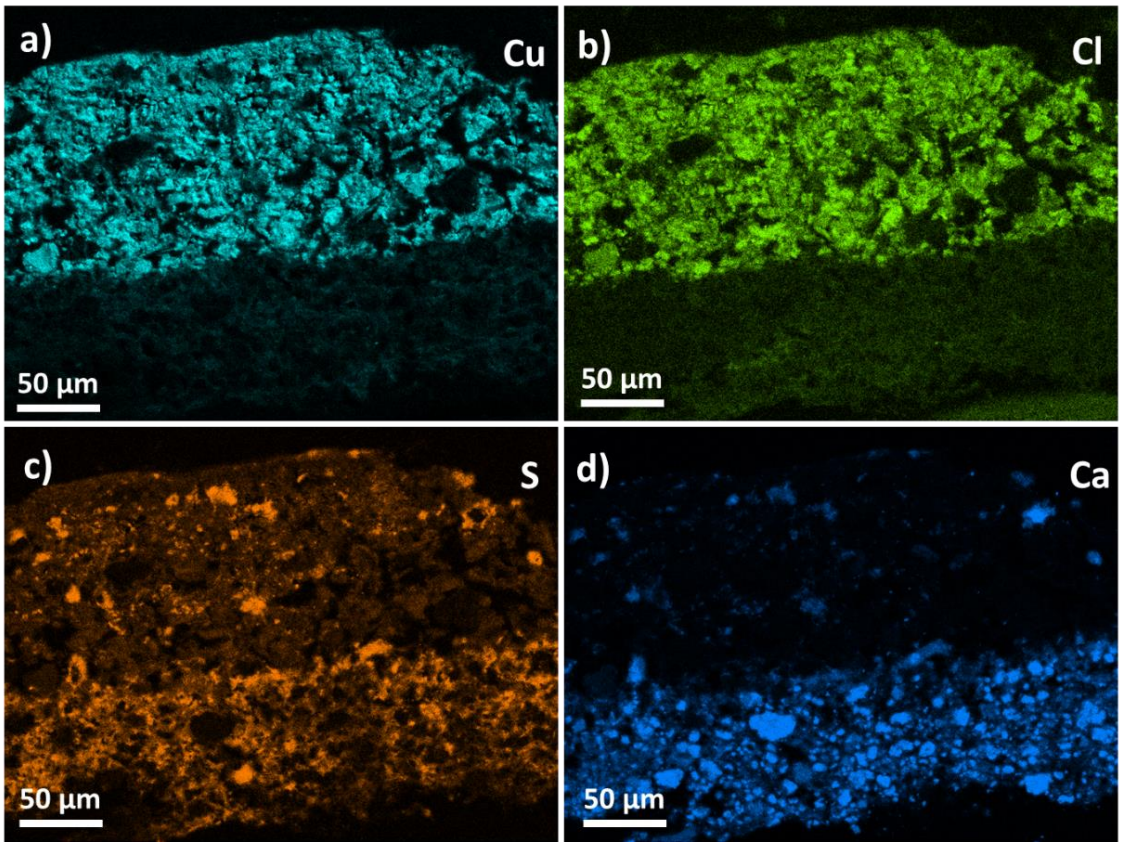


Figure 35 : cartographie EDS de l'échantillon AF 9590 Cu6 – (a) élément cuivre ; (b) élément chlore ; (c) élément soufre ; (d) élément calcium. ©C2RMF/L. Brunel-Duverger.

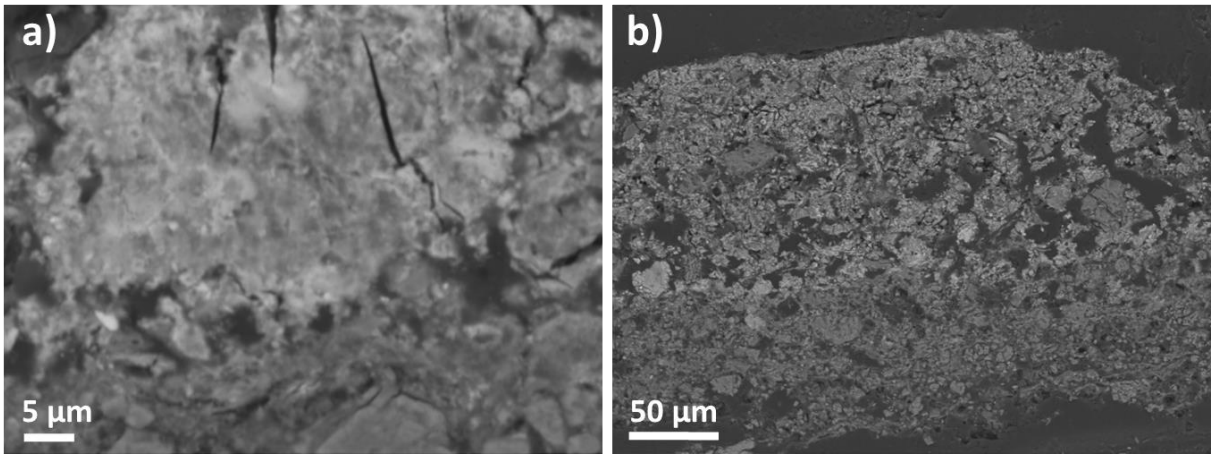


Figure 36 : imageries MEB-FEG mode BSE des échantillons (a) E 13037 Cu5 et (b) AF 9590 Cu6. ©C2RMF/L. Brunel-Duverger.

Sur les cartographies EDS, on observe toujours la présence des éléments Cu et Cl, qui sont parfois associés à du S. Tel est le cas de l'échantillon E 13037 Cu5 (fig.34 et fig.36.a) où du Cu est présent sur l'ensemble de la couche verte (fig.34.a) associé par endroit à du Cl (fig.33.b) et à d'autres à du S (fig.34.c). Du Ca est ici aussi détecté au sein de la couche verte, mais il n'est pas associé à d'autres éléments cartographiés (fig.34.d). Les distributions des différents éléments ne délimitent pas ici de morphologies particulières. Dans le cas de l'échantillon AF 9590 Cu6 (fig.35 et fig.36.b), le Cu et le Cl sont associés (fig.35.a et fig.35.b). Le S est ici uniquement associé à du Ca (fig.35.c et fig.35.d), que ce soit dans la couche verte ou dans celle de préparation sous-jacente. Il n'a pas été jugé pertinent d'effectuer des profils sur ce type de faciès.

c) Autres faciès

Les cas décrits précédemment constituent les cas les plus fréquemment rencontrés au sein des échantillons analysés. Cependant les couches vertes étudiées ne sont que rarement composées d'un seul de ces faciès. Il s'agit généralement de l'association de plusieurs d'entre eux, où d'autres morphologies peuvent également être observées (fig.37 et fig.38). Sur les échantillons de la figure 37, il est possible de distinguer à la fois des grains losangiques avec une voire plusieurs couronnes, des formes losangiques constituées de petits grains compacts ou des masses compactes de petits grains ne définissant pas de faciès particulier. Il est également possible de distinguer des grains de formes diverses avec des zonations en contrastes chimiques ne décrivant pas spécialement une couronne régulière.

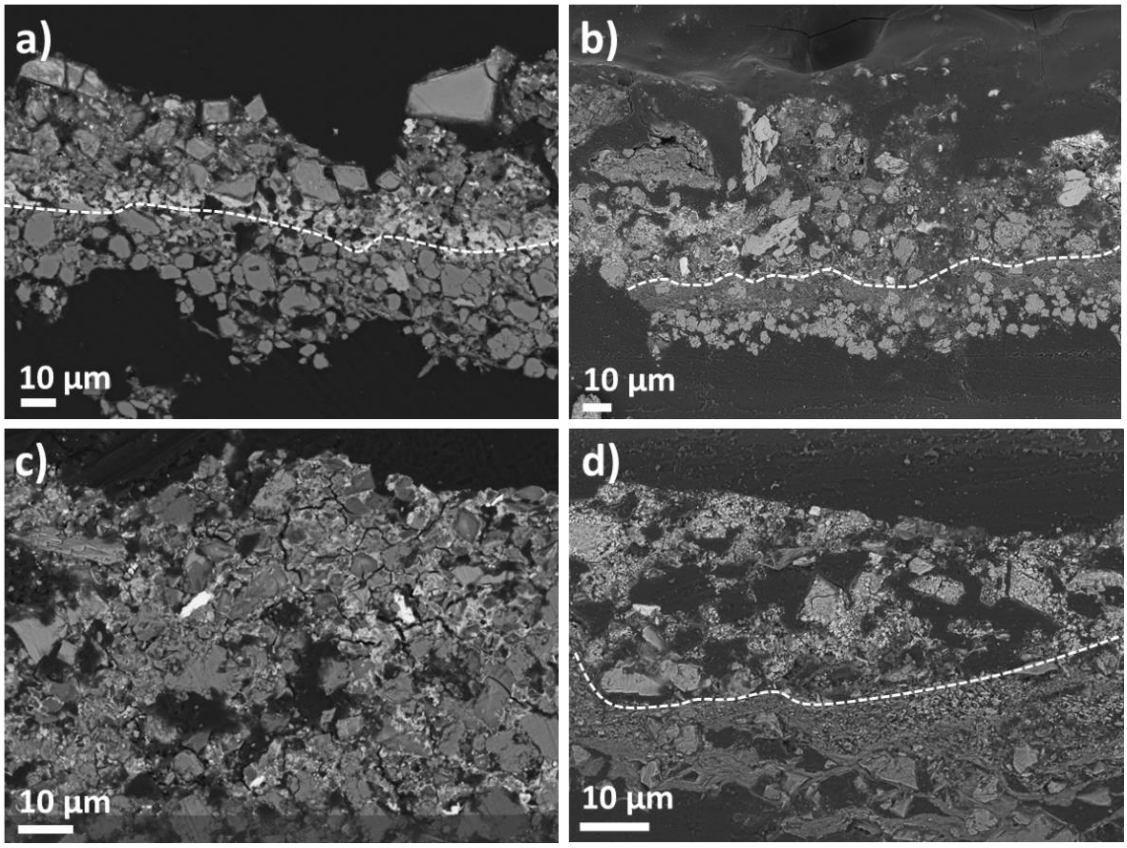


Figure 37 : imageries MEB-FEG mode BSE des échantillons (a) AF 9590 Co6 et (b) AF 9593 Co4 ; (c) N 2562 Cu2 et (d) E 18840 Co16. La ligne en pointillés blancs marque la limite entre la couche de préparation et la couche verte. ©C2RMF/L. Brunel-Duverger, Y. Coquinot, E. Trémoureux.

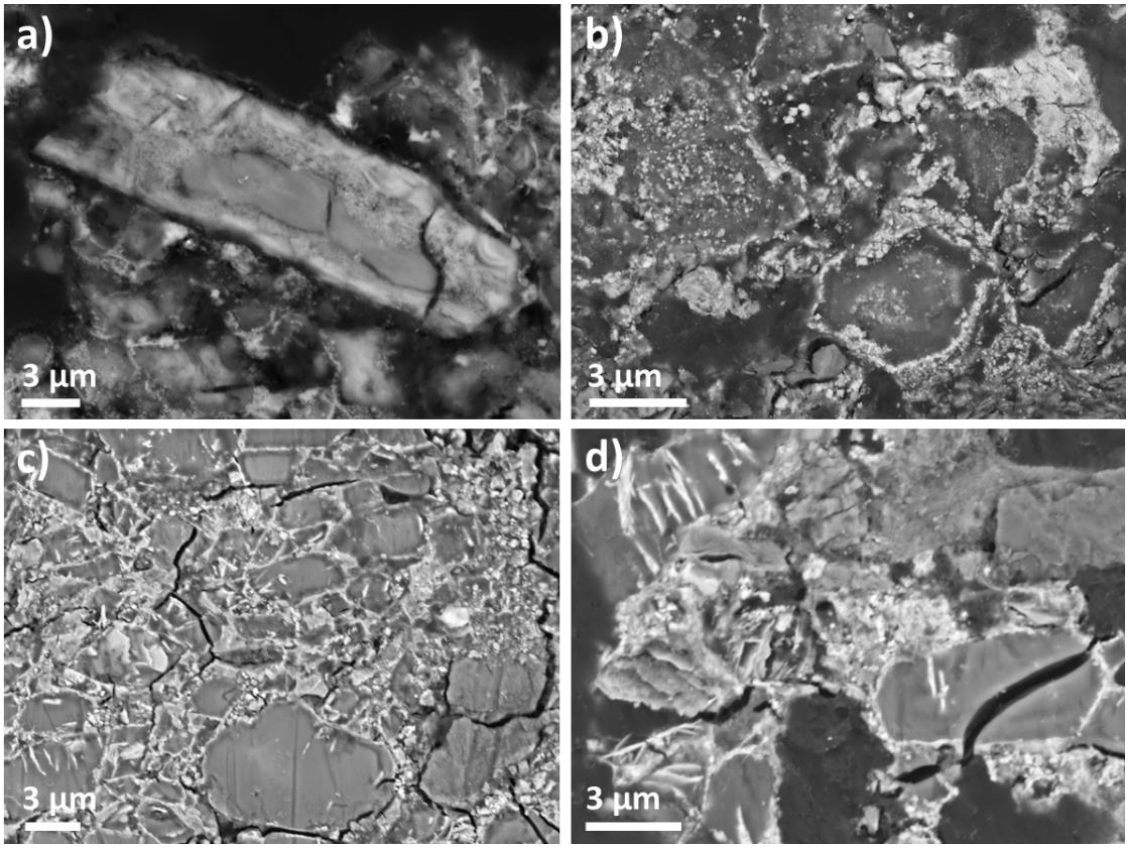


Figure 38 : imageries MEB-FEG mode BSE des échantillons (a) AF 9590 Co6 et (b) AF 9593 Co4 ; (c) et (d) N 2562 Cu2. ©C2RMF/L. Brunel-Duverger et Y. Coquinot.

Ces grains de formes et de textures différentes présentés en figure 37 rappellent toutefois d'une certaine manière les faciès précédemment décrits. En effet, les couronnes ne sont pas régulières (fig.38.b) avec des textures nanogranulaires non-compactes (fig.38.a), quand les cœurs sont compacts, homogènes avec des formes irrégulières (fig.38.a, fig.38.c et fig.38.d). D'un point de vue composition, ils apparaissent en effet similaires. Le profil effectué sur le grain (a) de la figure 38 est présenté en figure 39 (b).

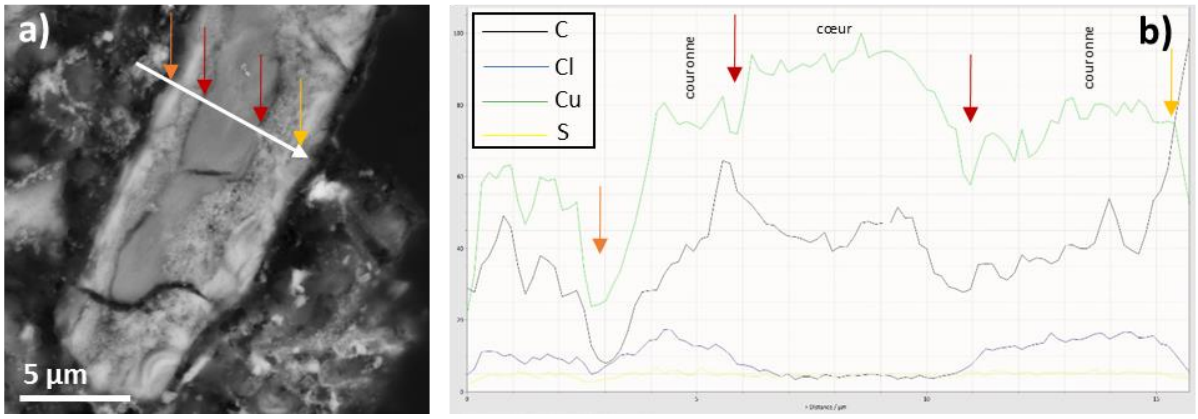


Figure 39 : (b) profil EDS en teneurs massiques du C, Cl, Cu et S selon l'axe signifié par la flèche représentée sur l'imagerie MEB mode BSE (a) correspondant à un grain de l'échantillon AF 9590 Co6. ©C2RMF/Y. Coquinot.

L'allure du profil est à mettre en regard avec ceux en figure 30. Comme dans les cas précédents, les couronnes sont riches en Cu et Cl. Les transitions entre les couronnes et le cœur sont indiquées à la fois sur l'image (fig.39.a) et sur le profil (fig.39.b) par des flèches rouges. À ces endroits, les teneurs massiques en Cu et Cl chutent, alors que celle en C augmente. Le cœur apparaît toujours riche en Cu et C et plus pauvre en Cl. La teneur massique en soufre reste relativement constante tout au long du profil, hormis au passage de la première flèche rouge où elle diminue conjointement avec le Cu et le Cl.

	Cas	AF 9590 Co6				
	zone	C_1	C_1'	Cœur	C_2'	C_2
rapports	Cl/Cu	24%	13%	5%	12%	24%
	S/Cu	8%	7%	5%	9%	8%
	C/Cu	43%	87%	48%	59%	46%

Tableau 6 : valeurs des teneurs massiques du Cl, du S et du C par rapport à celle du Cu au niveau des couronnes externes (C), intermédiaire (C') ici symbolisées par les flèches rouges et du cœur du grain de l'échantillon AF 9590 Co6 ; valeurs obtenues par analyses EDS au MEB-FEG.

Les valeurs des ratios des couronnes C_1 et C_2 (tableau 6) sont comparables à celles calculées dans le cas 1 du grain avec une seule couronne externe (tableau 4). Les ratios du cœur se rapprochent quant à eux de ceux calculés dans pour celui du cas 2 (tableau 4) qui présentait une couronne intermédiaire. Malgré des formes de grains un peu particulières, les compositions élémentaires restent comparables à celles ayant été obtenues au niveau des grains losangiques.

Datation		Cercueils	Éch.	Morphologies	Traces (MEB-EDS)	IRTF	DRX
dynasties	Milieu XXIe	AF 9592	Cu7	Vestiges losanges masse compacte	Sn (Q, P)	Ø	Ø
			Cu8(1)	Grains nanométriques	Q	PVA	Ø
			Cu8(2)	Losanges + couronnes	Sn, Pb,(P, Na, K)	PVA	Ø
			Co1	Vestiges losanges	Sn, Pb (P, Na)	PVA	Para/atacamite, calcite, gypse, Q
			Co4	Masse compacte	Pb	PVA	Ø
		E 18843	Cu2	Ø	Ø	Ø	Ø
			Co2	Grains nanométriques	BE	Ø	Para/atacamite, gypse, Q
		N 2562	Cu2	Couronnes + losanges	Sn, Pb, BE (P)	Ø	Para/atacamite, calcite, gypse, Q
			Cu3(1)	Couronnes + losanges	Ø	Ø	Ø
			Cu3(2)	Couronnes + losanges, grains nanométriques	Sn, Pb, BE	Ø	Ø
			Co1	Grains nanométriques	BE	Ø	Para/atacamite, calcite, gypse, Q
	XXIe tardive	AF 95	Cu1	Vestiges losanges	Sn, As (Q, P-K-Sn)	Oxalate Cu, BE, calcite	Ø
			Cu8	Vestiges losanges	Sn, As (Q) BE ?	Oxalate Cu, BE, calcite	Para/atacamite, BE, calcite, gypse, Q
		AF 9590	Cu4	Masse grains nanométriques	Sn, BE, phases amorphes	PVA, mastic, oxalate Cu, BE	BE, calcite, gypse
			Cu6	Masse grains nanométriques	Sn (P, P-Sn, Na, K)	Oxalate Cu, atacamite, gypse, Q	Ø
			Co5	Vestiges losanges	Sn, As (Na-Cu)	Oxalate Cu, atacamite, calcite, gypse, Q	Ø
			Co6	Vestiges losanges + couronnes	As, Br ? (Q)	Oxalate Cu, atacamite, BE	Calcite, Q
		AF 9593	Cu8	Couronnes	Sn, Pb, Ag (Q, P)	Oxalate Cu, atacamite, BE, calcite	Ø
			Cu11	Ø	Ø	Ø	Ø
			Co4	Couronnes	Sn, Pb (Q, P, Ca-Mg)	PVA, calcite + ?	Ø
	Début XXIIe	AF 9591	Cu9	Ø	Ø	Ø	Ø
			Cu10	Petits grains	BE	Ø	Ø
		E 13037	Cu5	Vestiges losanges	Sn(Mg ?)	Oxalate Cu, atacamite, gypse	Ø
			Cu11	Couronnes + losanges	BE	Ø	Ø
			Co3	Petits grains	Q	Ø	Ø
		E 18840	Cm3	Grains nanométriques	Sn (Q) phases amorphes	Oxalate Cu, BE, oxalate Ca, gypse, huntite, Q	Ø
			Cm4	Grains nanométriques	Sn	PVA, oxalate Cu,, BE	Ø
			Cu9	Vestiges couronnes + grains nanométriques	Sn	PVA, oxalate Cu, calcite, gypse	Ø
			Cu12	Vestiges losanges + couronnes + grains nanométriques	Sn, Pb, BE	PVA	Ø
			Co16	Vestiges losanges + couronnes + grains nanométriques	Sn, BE (P-Pt)	Oxalate Cu, atacamite,, BE, Q	Ø
			Co17	Vestiges losanges + couronnes + grains nanométriques	Sn (P, Na-Cl)	Oxalate Cu, BE, calcite, Q	Ø
	XXIIe	E 20043	1	Grains nanométriques	Sn, Pb, Pt ?	Oxalate Cu, BE, calcite	Ø

Tableau 7 : bilan des analyses élémentaires au MEB-EDS et structurales globales par IRTF et DRX réalisées sur les échantillons verts corrélées aux morphologies identifiées par l'observation au MEB-FEG.Q : quartz ; BE : bleu égyptien ; PVA : Acétate de Polyvinyle Ø : pas d'analyse.

4. Discussion

La corrélation de l'étude des morphologies et microstructures aux analyses élémentaires par MEB-EDS (cartographies et profils) a permis de rendre compte de plusieurs points.

Tout d'abord il a été constaté qu'au sein des échantillons étudiés (29/32), il existe une redondance de morphologies de grains. Dans chaque coupe stratigraphique étudiée, il a été retrouvé soit la présence de grains (losangiques ou non) avec des couronnes externes, soit des agglomérats de petits grains, pouvant soit apparaître comme une matrice de la couche, soit dessinant des losanges. Ces deux types de faciès sont retrouvés isolément ou associés. La présence de couronnes en bordures de grain est caractéristique d'une coronitisation. Il s'agit d'un phénomène d'altération de la matière à l'état solide qui correspond à la formation d'une couronne du fait qu'une réaction chimique se produise à la périphérie des grains. Dans certains cas, plusieurs bandes de croissance peuvent être observées au sein des couronnes. L'étude des morphologies et microstructures tend à montrer que le changement de micro-texture de la matière semble s'effectuer de l'extérieur vers l'intérieur des grains, due à une réaction initiée en périphérie des grains (fig.40). Il est donc envisageable que les différentes morphologies et textures observées témoignent de divers états d'altération de matériaux initialement similaires. Les grains présentant des cœurs compacts et des couronnes simples (fig.40.a) étant les états les moins avancés, quand les grains ou les couronnes présentent plusieurs bandes (fig.40.b et fig.40.c) sont des états intermédiaires. Les couches composées de grains nanométriques généralement non-cohésifs décrivant parfois des vestiges de losanges correspondraient à l'état le plus avancé de la réaction (fig.40.d, fig.40.e, fig.40.f).

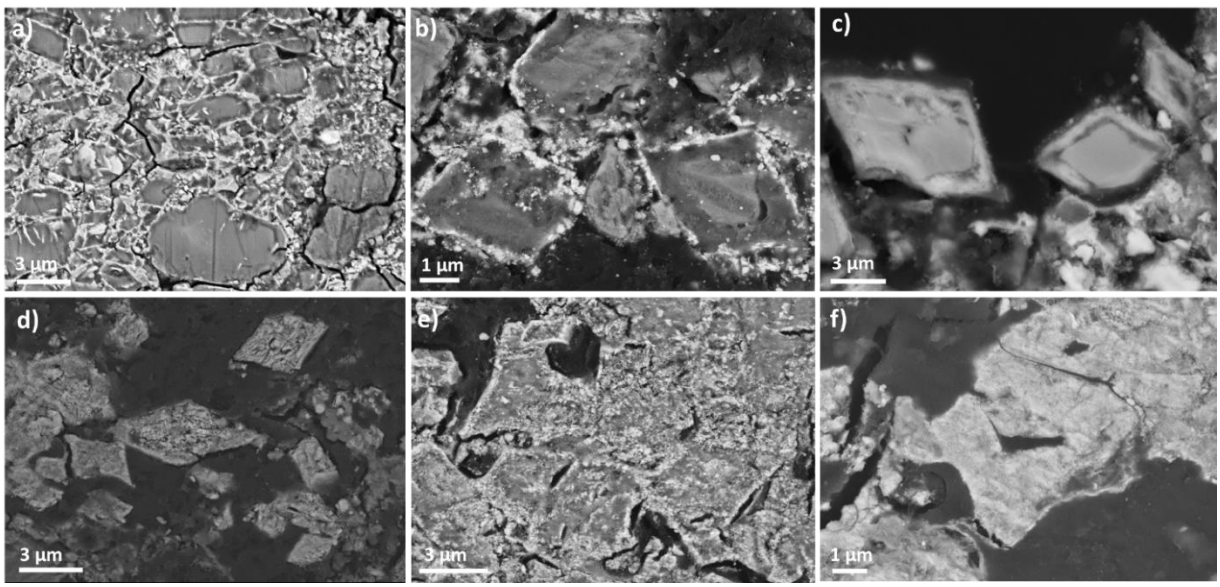


Figure 40 : imageries MEB-FEG mode BSE des échantillons (a) N 2562 Cu2 ; (b) AF 9593 Co4 ; (c) AF 9590 Co6 ; (d) AF 9590 Co5 ; (e) AF 9592 Cu 7 ; (f) AF 9592 Co4. ©C2RMF/ L. Brunel-Duverger et Y. Coquinot.

Les analyses EDS (cartographies et profils) tendent à montrer qu'un lien existe entre microstructures et composition élémentaire. Une différence significative de composition existe entre les couronnes réactionnelles et les cœurs de grain. Les couronnes apparaissent en effet bien plus riches en chlore que les cœurs.

La réalisation d'un profil chimique élémentaire sur un vestige de grain losangique (grain losangique totalement transformé ; fig.32) montre que la composition globale tend à s'homogénéiser, bien que la proportion de cuivre dans le grain varie légèrement et montre 3 maximas au niveau des deux bordures et du cœur. Ces légères variations pourraient témoigner de la présence ancienne d'une couronne. L'ensemble des profils a permis par ailleurs de renseigner la présence importante de carbone dans les cœurs des grains ainsi qu'une absence de variation de la teneur en soufre entre le cœur des grains et la couronne contrairement à ce que suggéraient les cartographies. La variation de teneur en soufre, constatée sur les cartographies, est en réalité due à la variation de la composition globale entre les cœurs et les bordures de grains. Les profils et analyses ponctuelles montrent en effet que le soufre reste relativement homogène à l'échelle de la couche verte.

Ces données sont à mettre en regard des résultats des analyses structurales des couches vertes qui ont mis en évidence la présence conjointe de chlorures de cuivre de type atacamite ou paratacamite ($Cu_2Cl(OH)_3$) et d'oxalates de cuivre (CuC_2O_4). Ces phases peuvent être rapprochées de certaines zones révélées par les analyses EDS présentant des variations de compositions. En effet, les chlorures de cuivre (atacamite et paratacamite ; $Cu_2Cl(OH)_3$) correspondent certainement aux grains riches en cuivre et en chlore qui apparaissent en gris clair sur les images BSE, soit dans les couronnes soit en petits amas de grains nanométriques pouvant parfois décrire des formes losangiques. Les oxalates de cuivre (CuC_2O_4) présents quasi-systématiquement sur les spectres IRTF (tableau 7) peuvent être, quant à eux, attribués aux zones riches en cuivre et en carbone.

Ces oxalates de cuivre ont été uniquement mis en évidence par les analyses IRTF, leur présence n'a pu être confirmée par DRX. Il est donc envisageable que cette phase ne possède pas une structure assez organisée pour diffracter. Cette hypothèse est envisageable car les oxalates de cuivre ont une structure moléculaire qui s'organise en ruban (fig.41) et ces derniers s'empilent dans des plans perpendiculaires selon une translation + A ou – A (fig.42) qui peut être plus ou moins aléatoire en fonction du contexte de cristallisation. Du fait de ce caractère aléatoire de l'empilement des rubans, les oxalates de cuivre peuvent avoir une structure cristalline désordonnée (Romann, 2009).

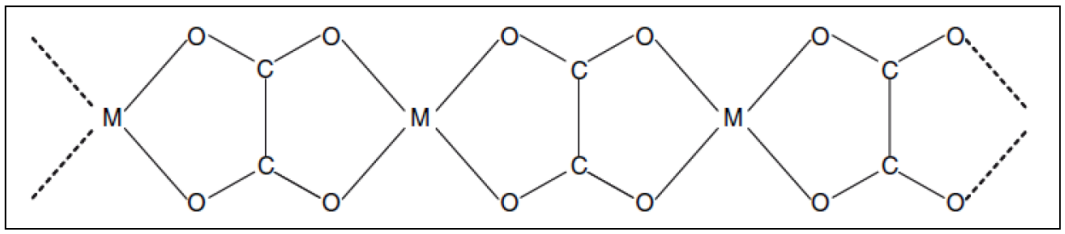


Figure 41 : représentation schématique de la structure moléculaire en ruban de la structure type des oxalates de métaux divalents isomorphes (d'après Baran et al., 2008).

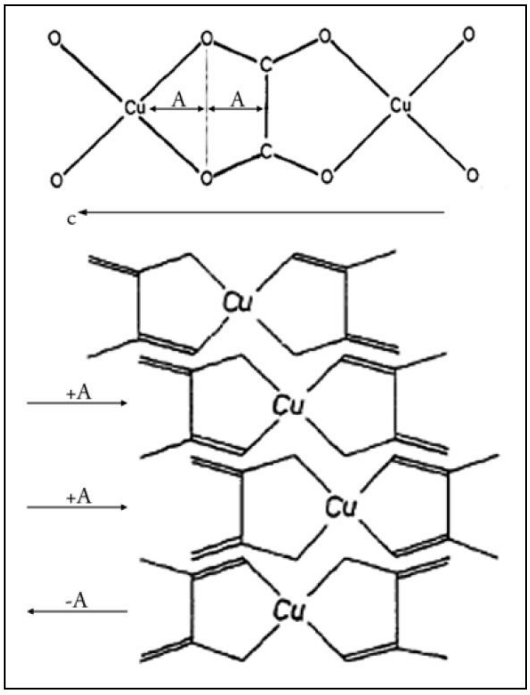


Figure 42 : schéma du phénomène de désordre partiel (selon l'axe c) caractérisant la structure cristalline de CuC_2O_4 (d'après Schmittler, 1968); les rubans successifs sont tous représentés dans le même plan par souci de lisibilité, ils se trouvent en réalité dans des plans perpendiculaires.

Les compositions élémentaires de nombreux grains indiquent que la phase majoritaire est à base de cuivre, de carbone et d'oxygène et qui pourraient correspondre aux oxalates de cuivre mis en évidence par IRTF. Aucune phase contenant du soufre autre que le gypse ($CaSO_4.2H_2O$) n'a été identifiée par les analyses structurales alors que les compositions élémentaires attestent de sa présence de façon homogène sur l'ensemble des couches vertes. La proportion en soufre peut varier d'un échantillon à l'autre, mais elle est principalement comprise entre 2 et 5% en masse. Dans des cas particuliers elle peut être de l'ordre de 10%, voire au-delà pour certains échantillons du cercueil n° inv. AF 9592. Ces valeurs correspondent à des compositions normalisées à 100%, où le carbone et l'hydrogène n'ont pas été pris en compte. L'hypothèse la plus vraisemblable pour expliquer la présence de ce soufre pourrait résider dans les oxalates de cuivre.

En effet, les oxalates de cuivre possèdent la propriété de se complexer avec divers groupements chimiques pouvant avoir des tailles plus ou moins importantes (Andros *et al.,* 2010). Au vu de la distribution commune des oxalates de cuivre et de l'élément soufre, il peut être envisagé que ces atomes de soufre soient dans la structure des oxalates de cuivre. La complexation aléatoire de cet élément ou d'un groupement sulfate à des oxalates de cuivre (CuC_2O_4) pourrait créer un désordre supplémentaire au sein de la structure cristalline justifiant qu'elle puisse toujours être identifiée en spectroscopie IRTF mais beaucoup moins facilement en DRX du fait de son caractère possiblement amorphe.

La présence de bleu égyptien dans les couches vertes a été confirmée par les analyses élémentaires et structurales. Ils sont pour la plupart reconnaissables par leur texture et la composition des différentes phases. Ils sont souvent constitués de grains riches en silicium et cuivre (cuprorivaïte probable), de grains de silicium (quartz, cristobalite ou tridymite) et d'une phase amorphe riche en silicium et sodium (tableau 7). Les analyses élémentaires par MEB-EDS ont confirmé dans une grande majorité d'échantillons la présence de grains riches en Sn, Pb, et/ou Ag (tableau 7) témoignant que le cuivre présent dans le pigment est extrait d'objets en bronze (alliage Cu-Sn-Pb).

Le caractère synthétique du pigment initial limite de façon certaine le choix des potentiels matériaux initiaux. La présence de phases amorphes au sein de différentes couches vertes soutenait l'hypothèse d'une synthèse thermique et de la possible utilisation initiale d'un pigment de type « verre ». Cependant, les résidus de fabrication identifiés sont possiblement à rapprocher du bleu égyptien également présent dans ces mêmes échantillons. De plus, l'absence de silicium dans la couche, hormis sous la forme de grains isolés de quartz, semble réfuter l'hypothèse de la dégradation d'un pigment initial de type « verre ». Les quelques grains de quartz observés ne peuvent justifier à eux seuls la dégradation d'un réseau silicaté.

L'hypothèse d'une synthèse thermique est donc abandonnée en faveur d'une synthèse chimique. Le seul pigment vert connu de la palette des peintres égyptiens obtenu par une synthèse, dont le cuivre peut être extrait de bronze est le vert-de-gris, un acétate de cuivre ($Cu(CH_3COO)_2{\cdot}H_2O$). Sa présence seule ne peut expliquer la composition élémentaire de la couche verte qui contient également du chlore et du soufre associés au cuivre. L'absence d'un gradient de concentration décroissant de ces éléments (Cl et S) au niveau des couches sus et sous-jacentes exclut l'hypothèse d'apports extérieurs à la couche verte. Ces deux éléments sont donc endogènes au mélange pigment/liant constituant la couche peinte. De plus, il n'existe pas à notre connaissance de matériau contenant à la fois du cuivre, du chlore, du soufre et du carbone. De ce fait, si du vert-de-gris était présent initialement, il n'a pas été utilisé seul mais certainement au sein d'un mélange, qui composait le pigment initial.

Si l'on se rapporte désormais aux couleurs des phases identifiées, l'atacamite et la paratacamite ($Cu_2Cl(OH)_3$) sont de couleur verte alors que l'oxalate de cuivre (CuC_2O_4) est bleu. Des proportions différentes de ces matériaux dans les couches pourraient expliquer la variabilité des teintes observées. Les teintes sont donc liées à la proportion des différentes phases présentes dans la couche. Or, la présence de ces phases semble résulter d'une réaction chimique produite dans la couche elle-même dont l'avancement dépend de la composition initiale du système.

Deux points peuvent être déduits de ces affirmations : la réaction ayant entraîné une modification des phases présentes est également responsable d'une modification de la teinte des différentes couches, et la variabilité des compositions actuelles est à l'image des compositions initiales.

Il a également été montré que le pigment était appliqué sur des zones bien distinctes de celles du bleu égyptien. Il y a donc une réelle volonté de différencier ces zones par l'emploi de matériaux différents. Bien que certaines couches apparaissent aujourd'hui plus bleutées de par la possible présence d'oxalate de cuivre, il semble évident que le pigment initial était dans une gamme de verts. Il est important de rappeler que la définition que nous avons aujourd'hui de la couleur verte n'est pas exactement la même que celle des égyptiens de l'antiquité. En effet, le pigment vert le plus connu de cette période est le vert égyptien. Or, ce pigment possède davantage une teinte que nous qualifierons aujourd'hui de bleu turquoise, mais qui fut employé précisément en tant que vert dans le référentiel colorimétrique de l'Égypte ancienne. Pour rappel, le vert et le bleu qui décrivent le paysage nilotique se trouvent regroupés sous le même terme : *ouadj*. Malgré une dénomination commune, l'artisan semble quant à lui, faire une différence entre ces deux teintes.

Les échantillons apparaissent donc comme ayant des teintes variant du vert au bleu et étant composés de plusieurs phases pouvant être dans différents états d'altération. La variation de teintes, comme les différents états d'altération, peuvent être parfois observés au sein d'une même couche, comme l'illustre bien l'échantillon AF 9590 Co6 (fig.43.a) dans lequel la taille relativement importante des grains permet de les localiser facilement au sein de la couche verte. Cet échantillon permet ainsi de croiser les différentes données obtenues, en comparant les observations préliminaires au MO (variabilité des teintes au sein d'une même couche verte), les faciès observés au MEB, les compositions élémentaires et structurales.

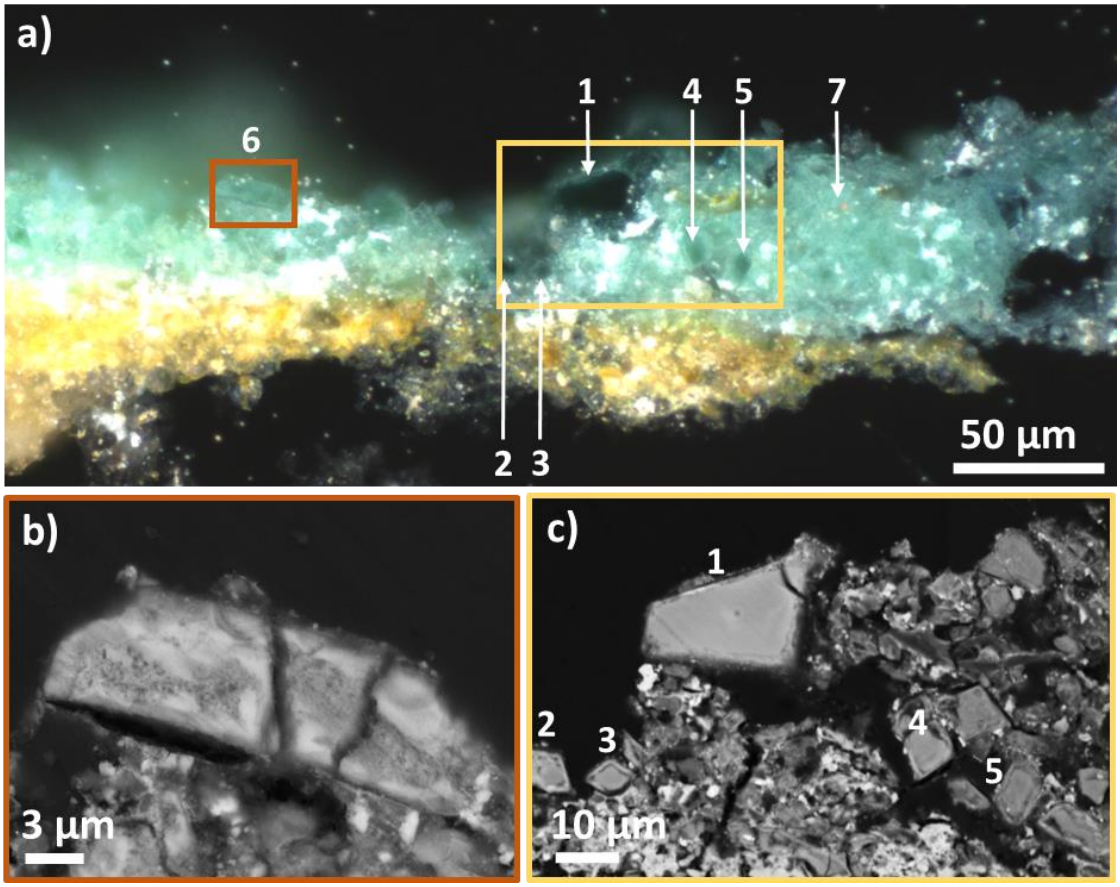


Figure 43 : échantillon AF 9590 Co6 (a) observation au MO ; (b) et (c) images MEB-FEG mode BSE des zones notées en (a). ©C2RMF/E. Trémoureux et Y. Coquinot.

Les grains 1, 2, 3, 4 et 5 apparaissant au MEB (fig.43.c) dans un état non-altéré sont observés au microscope optique comme étant d'une couleur verte assez foncée (fig.43.a). Ceux dont la micro-texture semble témoigner d'une transformation quasi-totale (fig.43.c) sont de couleur vert clair (fig.43.a). Les données colorimétriques ont pu être extraites des pixels constituants les grains (tableau 8) et ont ainsi permis de proposer un nuancier de couleurs (fig.44) des grains apparaissant au MEB comme étant non-altérés (grains 1 et cœurs des grains 2 et 3), en cours d'altération (grains 4 et 5) et totalement altérés (grains 6 et 7).

Grains	*1*	*2*	*3*	*5*	*4*	*6*	*7*
Ref. RVB	(27, 36, 31)	(40, 61, 59)	(63, 94, 88)	(82, 136, 115)	(88, 161, 135)	(126, 197, 177)	(146, 218, 200)
Ref. CIELAB	(13,18 ; -5,16 ; 1,97)	(23,94 ; -9,05 ; -1,58)	(37,34 ; -12,98 ; -0,39)	(52,47 ; -22,61 ; 5,39)	(60,95 ; -28,73 ; 6,13)	(74,40 ; -26,69 ; 2,64)	(81,92 ; -26,38 ; 1,35)

Tableau 8 : données colorimétriques extraites des grains 1 à 7 de la figure 43 exprimées dans les référentiels RVB et CIELAB.



Figure 44 : nuancier des teintes des grains 1 à 7 de l'échantillon AF 9590 Co6 indexés en figure 43 allant du grain le moins altéré au grain le plus altéré. ©C2RMF/ L. Brunel-Duverger.

Les couleurs renseignées dans le nuancier en figure 44 ne sont qu'informatives et témoignent de la variabilité des nuances présentes au sein de la couche verte. Au-delà du fait que le phénomène

d'altération puisse engendrer une modification de la teinte des grains, cette variabilité peut également être liée à la dimension des grains observés, leur épaisseur ou celle de la couche verte sous-jacente, ou bien aux paramètres d'exposition de la coupe lors de la prise de vue (luminosité, saturation, etc.). En prenant en compte tous ces facteurs, il apparaît cependant de façon certaine que les périphéries des grains en cours d'altération (grains 2, 3, 4 et 5) ont une teinte plus claire que le cœur des grains. Les couronnes réactionnelles tendent davantage vers une teinte bleue comparable à celle des grains 6 et 7 (fig.44). La réaction chimique de transformation des phases au sein de la couche verte entraîne donc bien une modification de la teinte.

Des analyses par spectroscopie Raman ont été réalisées sur les grains 1, 2 et 3 de l'échantillon AF 9590 Co6 (fig.43) dans le but d'identifier la phase composant ces grains au faciès « non-altéré » dont la composition élémentaire est principalement à base de cuivre (> 95% Cu ; S + Cl < 1%). Aucun signal n'a été obtenu, excluant ainsi la présence de carbonates de cuivre du type malachite qui peut être facilement mis en évidence par spectroscopie Raman. Malgré les différentes techniques utilisées (Raman, IRTF, DRX) la phase dite « non-altérée » n'a pu être structuralement identifiée. En se basant sur la teinte des grains, les oxalates de cuivre (bleus) sont exclus. L'hypothèse la plus probable est ici la présence d'un composé organométallique au cuivre, qui en se basant sur la nature du liant doit certainement se trouver sous la forme d'un protéinate de cuivre. Les traces systématiques de Sn, Pb, Ag, et/ou As confirment quant à elles que le cuivre d'une des phases du pigment originel est extrait d'objets en bronzes (fig.45).

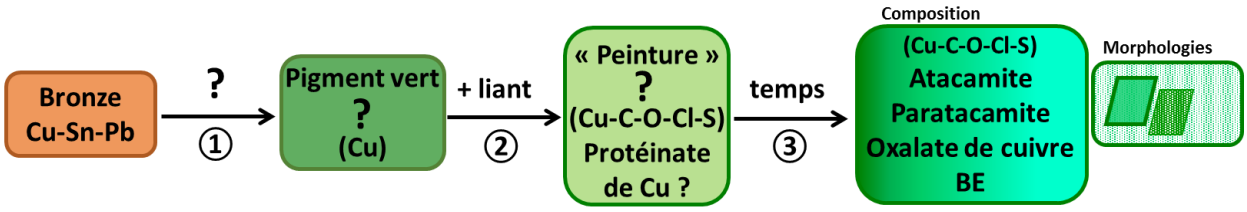


Figure 45 : schéma bilan des connaissances et interrogations sur la nature et l'origine des matériaux verts aujourd'hui présents sur les cercueils : ① réaction d'extraction du cuivre ; ② mélange pigment/liant ; ③ évolution du mélange avec le temps ; morphologies principales : matrice à grains nanométriques, losange avec couronne réactionnelle , vestige de losanges. ©C2RMF/L. Brunel-Duverger.

Chapitre VIII – Compréhension du Système Réactionnel

Introduction

Ce chapitre se propose de discuter de l'origine des phases présentes aujourd'hui dans les couches vertes et donc de la nature du pigment originel et des différentes étapes et processus chimiques qui ont conduit à sa transformation. Dans un premier temps, un bilan bibliographique sur les phénomènes d'altérations des pigments verts à base de cuivre sera dressé, afin d'amener dans un second temps une discussion sur les mécanismes réactionnels ayant pu avoir lieu dans la couche picturale et ainsi tenter de remonter à la nature du pigment originel. À partir de sa nature, il sera plus aisé de déterminer les possibles réactions qui ont eu lieu au sein de la couche peinte.

Pour rappel, le système actuel est composé de plusieurs phases identifiées comme étant des chlorures et des oxalates de cuivre. L'étude des morphologies et des microstructures des grains constituant les couches vertes semble définir plusieurs états d'altération, apparaissant notamment aujourd'hui par la présence de couronnes réactionnelles riches en chlore en périphérie de nombreux grains, et différents faciès de grains ou différentes microstructures. L'ensemble des observations et des analyses réalisées sur les couches vertes semble ainsi montrer que des oxalates de cuivre et des chlorures de cuivre se sont formés *in-situ* dans la couche verte par transformation d'un pigment contenant du cuivre, du chlore et du soufre et constitué de plusieurs phases minérales.

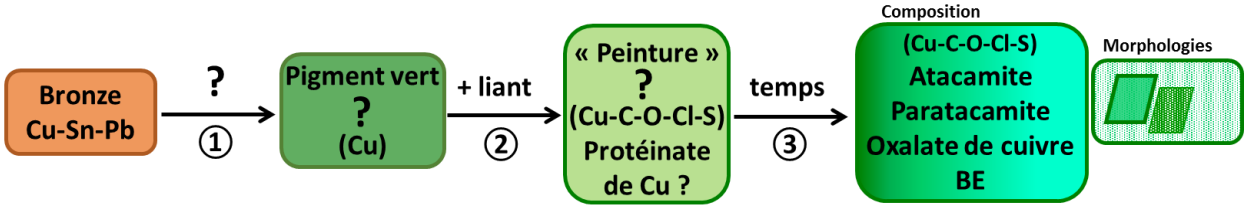


Figure 46 : schéma bilan des connaissances et interrogations sur la nature et l'origine des matériaux verts aujourd'hui présents sur les cercueils : ① réaction d'extraction du cuivre ; ② mélange pigment/liant ; ③ évolution du mélange avec le temps ; morphologies principales : matrice à grains nanométriques, losange avec couronne réactionnelle , vestige de losanges. ©C2RMF/L. Brunel-Duverger.

Il est donc ici question de comprendre plusieurs systèmes réactionnels (fig.46). Tout d'abord la phase de transformation ③, responsable de la production des chlorures, sulfates et oxalates de cuivre, à partir du mélange [pigment ; liant]. Le système ② correspond à l'ajout du liant protéinique au pigment initial obtenu par la réaction ① à partir de bronze, l'étape ② pouvant ainsi être responsable de la formation de protéinate de cuivre. Le chlore et le soufre sont présents initialement dans le système.

I. État de la question

1. Les chlorures et sulfates de cuivre

Les chlorures de cuivre basiques du type atacamite ($Cu_2Cl(OH)_3$) ou ses polymorphes (paratacamite, clionatacamite ou bottalackite), sont souvent considérés dans la littérature comme étant des phases secondaires résultant de la dégradation d'un pigment à base de cuivre qui peut être de diverse nature. Pour les productions Égyptiennes, ces phases secondaires ont été observées dans des cas où les pigments originels étaient de la malachite, du vert ou du bleu égyptien (Banik *et al.,* 1982 ; Banik, 1989 ; Schiegl *et al*., 1992 ; Middleton, 1999). Mais, elles ont été aussi retrouvées sur des peintures ou autres supports de productions européennes bien plus récentes, datant du Moyen-Âge et de la Renaissance (Bordignon *et al*., 2008 ; Castro *et al*., 2008a ; Castro *et al*., 2008b ; Nevin *et al*., 2008). Pour ces périodes, les pigments initiaux identifiés sont l'azurite (Roy, 1993 ; Dei *et al*., 1998 ; Vandenabeele *et al*., 2005, Mugnaini *et al*., 2006 ; Lluveras *et al*., 2010), la malachite ou le vert-de-gris (Flieder, 1968 ; Künh, 1970 ; Scott *et al*., 2002 ; Scott *et al.,* 2003 ; Chiari et Scott, 2004 ; Svarcova *et al.,* 2009 : Scott, 2016). Ces trois matériaux ont également été employés comme pigments pendant les périodes pharaoniques. L'azurite et la malachite peuvent être d'origine naturelle ou bien résulter d'une synthèse (MacTaggart et MacTaggart, 1980 ; Naumova et Pisareva, 1994). Le vert-de-gris est quant à lui toujours obtenu par synthèse (Chap.I, II.6.), tout comme les vert et bleu égyptiens.

Quand des chlorures de cuivre sont identifiés sur des peintures murales, ils se trouvent généralement associés à des sulfates de cuivre en raison de l'implication du support à base de plâtre dans le système réactionnel. Les matériaux les plus communément identifiés dans ce type de système, sont la posnjakite ($Cu_4SO_4(OH)_6.H_2O$) et la brochantite ($Cu_4SO_4(OH)_6$), et plus rarement de l'antlérite ($Cu_3SO_4(OH)_4$) ou la langite ($Cu_4SO_4(OH)_6.2H_2O$) (Scott, 2002 ; Svarcova *et al.,* 2009).

Dans ces cas, la nature du pigment originel a pu être déterminée du fait d'une réaction incomplète. Des zones « saines » du pigment originel ont permis de l'identifier et ainsi de proposer des mécanismes réactionnels. Sont généralement mis en cause des facteurs environnementaux tels que des solutions salines ou bien les eaux des nappes phréatiques qui interagissent avec le pigment originel (Scott, 2016). Il a cependant été montré (Svarcova *et al.*, 2009), que l'azurite, la malachite et le vert-de-gris sont relativement stables lorsque mis en présence de différents ions solubles communément rencontrés dans la nature : NaCl, $MgSO_4$, $CaSO_4$, $(NH_4)CO_3$ (tableau 8) même pour des concentrations relativement importantes (0,1 $mol.L^{-1}$) .

Réactifs	Pigment original	H_2O		NaCl		$MgSO_4$		$CaSO_4$		$(NH_4)_2CO_3$	
Azurite											
Temps de réaction (mois)	_	5	20	5	20	2	12	5	20	5	20
Azurite $Cu_3(CO_3)(OH)_2$	98	99	99	95	90	98	95	96	98	81	79
Malachite $Cu_2CO_3(OH)_2$	2	1	1	2	3	2	2	4	2	19	21
Brochantite $Cu_4SO_4(OH)_6$							3				
Paratacamite $Cu_2Cl(OH)_3$				3	7						
Malachite											
Temps de réaction (mois)	_	5	20	5	20	2	12	5	20	5	20
Malachite $Cu_2CO_3(OH)_2$	100	100	100	98	98	100	100	100	100	100	100
Paratacamite $Cu_2Cl(OH)_3$				2	2						
Vert-de-gris											
Temps de réaction (mois)	_	6	20	6	16	2	12	6	20	6	20
Hoganite $Cu(CH_3COO)_2{\cdot}H_2O$	100	100				41					
Atacamite $Cu_2Cl(OH)_3$				89	86						
Paratacamite $Cu_2Cl(OH)_3$				11	14						
Brochantite $Cu_4SO_4(OH)_6$						59	100	100	100		
Malachite $Cu_2CO_3(OH)_2$			46							89	86
Ténorite CuO			54							11	14

Phases identifiées (wt.%)

Tableau 9 : résumé des analyses par DRX sur les produits des réactions des pigments au cuivre sélectionnés avec les différentes solutions salines. ©Svarcova et al., 2009.

Il apparaît que les carbonates de cuivre sont plus difficiles à déstabiliser que les acétates, connus pour leurs prédispositions à réagir avec leur environnement (Flieder, 1968 ; Künh, 1970 ; Gunn *et al.,* 2002 ; Scott *et al*., 2002 ; Scott *et al.,* 2003 ; Chiari et Scott, 2004 ; Zoppi *et al*., 2010 ; Santoro, 2013 ; Scott, 2016). Ces résultats posent donc question et démontrent que les sels utilisés comme réactants dans les expérimentations, ne suffisent pas pour dégrader les carbonates cuivreux (azurite ou malachite) en chlorures ou sulfates de cuivre, ni même le vert-de-gris.

Toutefois, ceci semble un peu en désaccord avec d'autres études publiées (Dei *et al.,* 1998 ; Pérez-Rodriguez *et al*., 1998 ; Green, 2001 ; Bersani *et al*., 2003 ; Vandenbeele *et al.,* 2005) où l'action de sels solubles sur les pigments originels identifiés, serait responsable de leur transformation en chlorures et/ou sulfates de cuivre. Une expérience supplémentaire (Svarcova *et al.*, 2009) montre cependant que dans le cas de la malachite ($Cu_2CO_3(OH)_2$), la présence en proportions variables dans les différents systèmes d'acide oxalique ($H_2C_2O_4$), déstabilise la malachite selon les équations suivantes :

$$Cu_2CO_3(OH)_2 + 2\ H_2C_2O_4 \rightarrow 2\ CuC_2O_4 + CO_2 + 3\ H_2O \text{ (situation 1)}$$

$$2\ Cu_2CO_3(OH)_2 + 2\ NaCl + H_2C_2O_4 \rightarrow 2\ Cu_2Cl(OH)_3 + Na_2C_2O_4 + 2\ CO_2 \text{ (situation 2)}$$

$$2\ Cu_2CO_3(OH)_2 + CaSO_4 + H_2C_2O_4 \rightarrow Cu_4SO_4(OH)_6 + CaC_2O_4 + 2\ CO_2 \text{ (situation 3)}$$

Le changement de pH dû à l'introduction d'acide oxalique, permet à la malachite de réagir avec les ions en présence (Svarcova *et al.*, 2009) et ainsi la formation de diverses espèces, principalement des chlorures et des sulfates de cuivre. Les résultats sont présentés dans le tableau 10.

	Réactifs	Malachite seule	NaCl (1)	NaCl ; $H_2C_2O_4$ (2)	$CaSO_4$ (3)	$CaSO_4$; $H_2C_2O_4$ (4)		
	Ratio molaire $n_{(malachite)}/n_{(H_2C_2O_4)}$ *	_	_	2 : 1[a]	_	2 : 1[b]	4 : 3[c]	1 : 1[d]
	Temps de réaction (semaines)	_	4	4	5	5	5	5
Phases identifiées (wt.%)	Malachite $Cu_2CO_3(OH)_2$	100	93	79	60	44	33	22
	Paratacamite $Cu_2Cl(OH)_3$		2	10				
	Halite NaCl		5	6				
	Wheatleyite $Na_2Cu(C_2O_4)2{\cdot}2H_2O$			5				
	Gypse $CaSO_4{\cdot}2H_2O$				40	30	50	46
	Posnjakite $Cu_4SO_4(OH)_6{\cdot}H_2O$					9		8
	Brochantite $Cu_4SO_4(OH)_6$					17	13	24
	Langite $Cu_4SO_4(OH)_6{\cdot}2H_2O$						4	

*Tableau 10 : résumés des résultats des analyses XRD réalisées sur les produits de la réaction de la malachite avec NaCl, $CaSO_4$ et $H_2C_2O_4$. * Équivalent à une concentration de $H_2C_2O_4$ en solution (wt.%): [a] 1,4% ; [b] 1,4% ; [c] 2,1 % , [d] 2,8%, d'après Svarcova et al., 2009.*

Bien que de l'acide oxalique soit introduit dans le système, il n'est pas ici mentionné la possible création d'oxalates de cuivre (CuC_2O_4) en plus des sulfates et/ou chlorures de cuivre complétant ainsi la liste des produits de réactions identifiés dans les couches vertes des cercueils étudiés.

2. Les oxalates de cuivre et de calcium

La moolooite (CuC_2O_4-nH_2O avec n<1) a déjà été identifiée dans certaines couches picturales vertes comme matériau d'altération de pigments à base de cuivre (Castro *et al*., 2008a ; Castro *et al.* 2008b). L'apparition de phases d'oxalates est justifiée par la mise en place de complexes pigment-liant du type cuivre-protéine tels que les protéinates de cuivre, qui peuvent se dégrader en oxalates de cuivre (Zoppi *et al*., 2010 ; Castro *et al*., 2008b ; Pérez-Alonso *et al*., 2006). L'acide oxalique nécessaire à la réaction proviendrait de la dégradation par oxydation du liant protéinique (Lluveras *et al.*, 2010), qui agirait aussi comme un fort agent complexant des cations disponibles dans le système (Zoppi *et al.*, 2010).

Sa présence dans le système modifie le pH, ainsi que la réactivité des matériaux (Svarcova *et al*., 2009). Le vert-de-gris et la calcite apparaissent comme les espèces les plus réactives, donnant respectivement des oxalates de cuivre et de calcium dès 5×10^{-4} M d'acide oxalique (tableau 11).

Pigments	A	B	C	D
Calcite	Weddelite, whewellite	Weddelite, whewellite	Whewellite	Whewellite
Gypse	Weddelite	Weddelite		
Gypse de Volterra	Weddelite, whewellite	Weddelite, whewellite		
Malachite	Moolooite	Moolooite		
Azurite	Moolooite	Moolooite		
Vert-de-gris	Moolooite	Moolooite	Moolooite	Moolooite
Hématite	Weddelite	Weddelite		

Tableau 11 : résultats des analyses Raman après traitement des pigments avec des solutions d'acide oxalique : A (1M), B (0,1M), C (0,001 M) et D (0,0005M) ; d'après Zoppi et al., 2010.

La malachite ($Cu_2CO_3(OH)_2$), quant à elle, ne se déstabilise qu'avec une solution dont la concentration en acide oxalique ($H_2C_2O_4$) est supérieure ou égale à 0,1 M. Cette valeur apparaît comme étant relativement élevée pour un système du type couche picturale. Des simulations thermodynamiques (Castro *et al.,* 2008b), proposent des réactions où la malachite ($Cu_2CO_3(OH)_2$) donne de la moolooite (CuC_2O_4-nH_2O avec n<1) dans un système bien moins concentré ($0 < [H_2C_2O_4] < 40$ mM). Dans ce système des ions chlorures et/ou sulfates sont disponibles. Ces derniers permettent ainsi aux cations (Cu^{2+}) libérés de passer par des phases intermédiaires du types chlorures et/ou sulfates de cuivre (tableau 12) pour finalement donner des oxalates de cuivre (CuC_2O_4) (Castro *et al.,* 2008b). Les simulations sont obtenues à l'aide du logiciel MEDUSA (fig.47 et fig.48).

$[H_2C_2O_4]$	*$[SO_4^{2-}] = [Cl^-] =$ 10 mM*	*$[SO_4^{2-}]$ = 10 mM $[Cl^-]$= 50 mM*	*$[SO_4^{2-}]$ = 10 mM $[Cl^-]$= 60 mM*	*$[SO_4^{2-}]$ = 40 mM $[Cl^-]$= 10 mM*	*$[SO_4^{2-}]$ = 40 mM $[Cl^-]$= 60 mM*	*$[SO_4^{2-}]$ = 40 mM $[Cl^-]$= 60 mM*
0 mM	Malachite	Malachite	Malachite	Malachite	Malachite	Malachite
< 5 mM	Malachite + Brochantite	Malachite + Brochantite + Atacamite	Malachite + Atacamite	Malachite + Brochantite	Malachite + Atacamite + Brochantite	Malachite + Atacamite
5 mM	Malachite + Brochantite + Molooite	Malachite + Brochantite + Atacamite + Moolooite	Malachite + Atacamite + Moolooite	Malachite + Brochantite	Malachite + Atacamite + Brochantite	Malachite + Atacamite
≈ 7,5 mM	Malachite + Brochantite + Molooite	Malachite + Brochantite + Atacamite + Moolooite	Malachite + Atacamite + Moolooite	Brochantite + Antlérite + Moolooite	Atacamite + Brochantite + Antlérite + Moolooite	Atacamite + Moolooite
10 mM	Malachite + Brochantite + Molooite	Malachite + Brochantite + Atacamite + Moolooite	Malachite + Atacamite + Moolooite	Antlérite + Moolooite	Atacamite + Antlérite + Moolooite	Atacamite + Moolooite
15 mM	Malachite + Brochantite + Moolooite	Malachite + Atacamite + Moolooite	Atacamite + Moolooite	Antlérite + Moolooite	Atacamite + Moolooite	Atacamite + Moolooite
20 mM	Moolooite	Moolooite	Moolooite	Moolooite	Moolooite	Moolooite

Tableau 12 : évolution de la composition extraits des systèmes présentés en figures 45 et 46 en fonction de la concentration en acide oxalique contenant initialement 10 mM de malachite ; pour chacune des réactions, dès l'ajout d'acide oxalique il est retrouvé en faible fraction des ions Cu^{2+} et du $CuSO_4$ associés aux phases listées ; d'après Castro et al., 2008b.

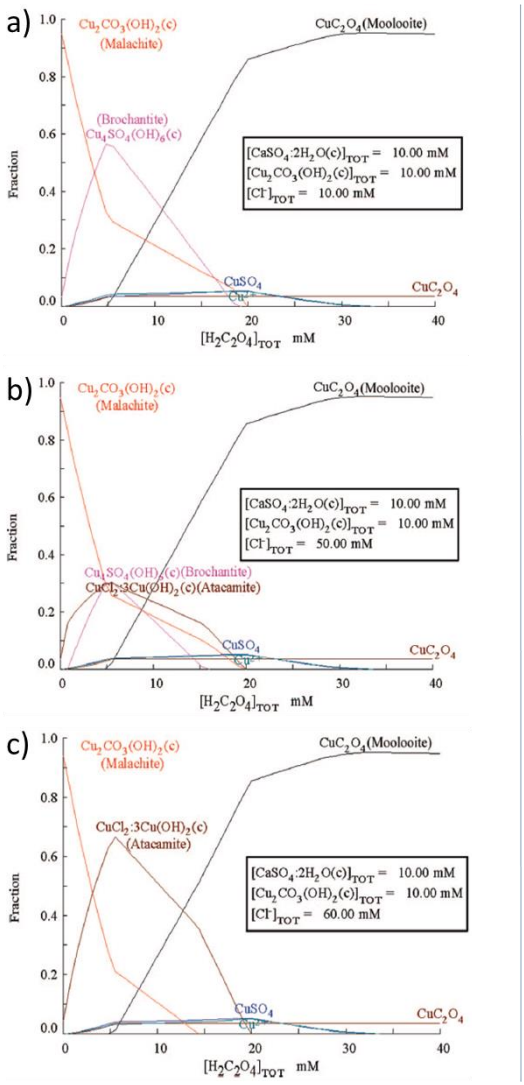


Figure 47 : simulation chimique par le logiciel MEDUSA d'une attaque microbiologique (la concentration en acide oxalique étant continuellement augmentée) sur de la malachite en présence d'un faible apport en ions sulfates pour 3 concentrations différentes en ions chlorures. La malachite ($Cu_2CO_3(OH)_2$), l'atacamite ($CuCl_2{\cdot}3Cu(OH)_2$) et la brochantite ($Cu_4SO_4(OH)_6$) sont les solides apparaissant comme les phases dominantes ; d'après Castro et al., 2008b.

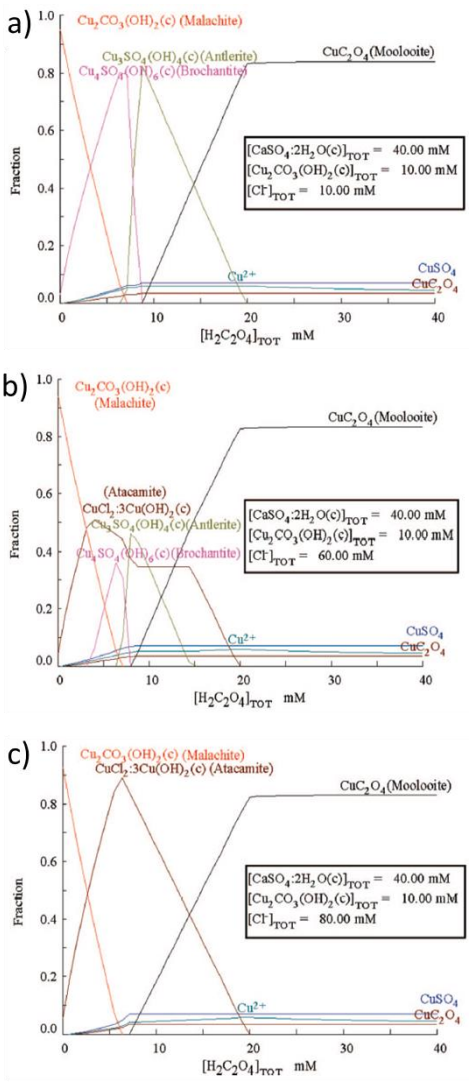


Figure 48 : simulation chimique par le logiciel MEDUSA d'une attaque microbiologique (la concentration en acide oxalique étant continuellement augmentée) sur de la malachite en présence d'un important apport en ions sulfates pour 3 concentrations différentes en ions chlorures.. La malachite ($Cu_2CO_3(OH)_2$), l'atacamite ($CuCl_2{\cdot}3Cu(OH)_2$), la brochantite ($Cu_4SO_4(OH)_6$), et l'antlérite ($Cu_3SO_4(OH)_4$) sont les solides apparaissant comme les phases dominantes ; d'après Castro et al., 2008b.

Dans les cas mentionnés dans la littérature, les apports sont justifiés par des échanges avec le support. Les ions chlorures proviendraient de remontées salines (NaCl), quand les ions sulfates sont apportés par la réaction du gypse ($CaSO_4{\cdot}2H_2O$) du support avec de l'acide oxalique ($H_2C_2O_4$), selon l'équation suivante :

$$H_2C_2O_4 + CaSO_4.H_2O + 3\ H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + CaC_2O_4.2H_2O + 2\ H_3O^+$$

Cette équation justifie à la fois la formation d'ions sulfates ainsi que celle d'oxalate de calcium ($CaC_2O_4.2H_2O$) comme l'avait déjà suggéré l'équation de la solution (4) des expériences de Svarcova *et al.* (2009 ; tableau 9).

Cette équation n'est valable que dans les cas où le support se trouve uniquement à base de sulfate de calcium, car la calcite ($CaCO_3$) apparaît en effet bien plus réactive que le gypse ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) à l'acide oxalique ($H_2C_2O_4$) pour former des oxalates de calcium ($CaC_2O_4.2H_2O$) (tableau 10 ; Zoppi *et al.*, 2010).

3. Discussion

Il semble donc possible, d'un point de vue thermodynamique, que coexistent dans un même système des chlorures et des oxalates de cuivre. Cependant, dans les conditions des simulations (fig.47 et fig.48), ces phases sont généralement associées à de l'antlérite ($Cu_3SO_4(OH)_4$) et ou de la brochantite ($Cu_4SO_4(OH)_6$), ou de la malachite ($Cu_2CO_3(OH)_2$). Elles ne sont jamais seules (tableau 12). De plus, la déstabilisation de la malachite ($Cu_2CO_3(OH)_2$) à partir des ions sulfates et chlorures, n'est possible que si le pH du système diminue suffisamment de par la présence d'acide oxalique. L'acide oxalique ($H_2C_2O_4$), serait donc à l'origine de la transformation de la malachite en oxalates de cuivre (CuC_2O_4), mais aussi en chlorures et sulfates de cuivre, quand des ions chlorures et sulfates sont évidemment disponibles dans le système. Ces différents travaux montrent également que les phases du type chlorures et/ou sulfates de cuivre en présence d'acide oxalique peuvent se transformer en oxalate de cuivre (CuC_2O_4), libérant dans le système des ions Cl^- et SO_4^{2-}.

L'acide oxalique résulte quant à lui de la dégradation par oxydation du liant protéinique retrouvé à la fois dans les couches picturales. Cependant, dans les expériences, l'apport d'acide oxalique est continu, alors que dans un système réel, sa concentration va diminuer au fur et à mesure de la réaction, jusqu'à que cette dernière soit totale ou qu'elle atteigne un état d'équilibre.

Le liant, quand identifié par les tests microchimiques, s'est en effet avéré être une colle animale à la fois pour les couches vertes ainsi que pour les couches de préparation blanche (Chap. VII, II.2.). Cette identification permet donc d'affirmer que la présence d'oxalates de cuivre et de calcium, respectivement dans les couches vertes et de préparation blanche, est liée à la dégradation du liant en acide oxalique qui aura réagi avec les matériaux présents dans chacune des couches. Les oxalates de calcium ($CaC_2O_4.2H_2O$) proviennent très probablement de la dégradation de la calcite ($CaCO_3$), quand le pigment à l'origine des oxalates de cuivre (CuC_2O_4) n'est pour le moment pas véritablement défini. Selon la quantité d'acide oxalique disponible dans le système, tant les carbonates (fig.47 et fig.48), que les acétates (tableau 9) ou même les chlorures et les sulfates de cuivre peuvent être à l'origine des oxalates de cuivre (fig.47 et fig.48).

Un mélange de phases à base cuivre contenant initialement à minima des formes chlorure et sulfate aurait donc pu être utilisé. Il n'est pas non plus exclu qu'une phase du type carbonate de cuivre ou acétate de cuivre soit également présente dans le mélange initial. L'une, voire plusieurs de ces phases auraient complexé avec le liant protéinique pour donner des possibles protéinates de cuivre,

dont la dégradation produit de l'acide oxalique responsable de la formation d'oxalates de cuivre. Une seule étude (Scott *et al*., 2003) a mis en évidence la présence de protéinate de cuivre sur des zones vertes d'un cartonnage égyptien daté entre la fin de la période Ptolémaïque (332 – 30 av. J.C.) et le début de la période Romaine (30 av. J.C – 640 ap. J.C.). Cet unique cas, permet d'émettre l'hypothèse que le mélange pigment liant (étape ②, fig.49) se trouve sous la forme d'un complexe organométallique du type protéinate de cuivre. Aucune analyse ne permet de confirmer cette hypothèse qui ne sera donc pas plus développée du fait du manque de résultats.

D'autre part, la possibilité d'un transfert d'ions sulfates de la préparation vers la couche de polychromie verte paraît dans le cas des cercueils peu probable, car le gypse ($CaSO_4{\cdot}2H_2O$) n'est pas la phase majoritaire des couches de préparation (tableau 7) qui sont essentiellement à base de calcaires dolomitiques (association de calcite et de dolomite ; Chap. IV, III.1.). Il n'est donc pas pertinent que la réaction d'altération des couches de préparation ait libéré des ions sulfates. Pour les ions chlorures, aucun résultat ne semble non plus prouver qu'ils aient pu venir de l'extérieur de la couche verte. En effet, l'absence de gradient de soufre, et/ou de chlore dans les couches inférieures et supérieures aux couches vertes, permet de réfuter l'hypothèse d'un apport extérieur de ces ions.

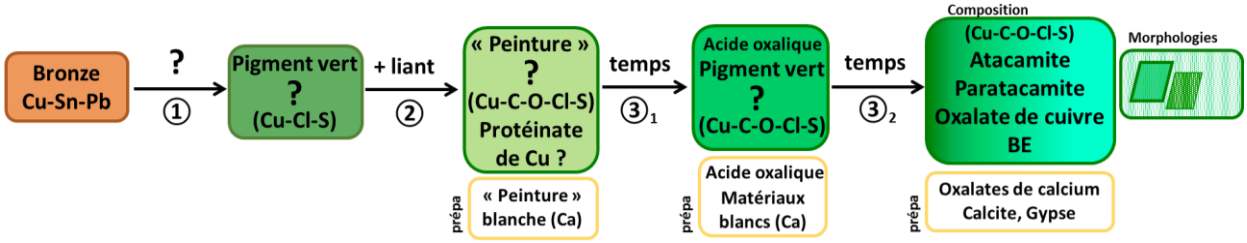


Figure 49 : schéma bilan des connaissances et interrogations sur la nature et l'origine des matériaux verts aujourd'hui présents sur les cercueils : ① réaction d'extraction du cuivre ; ② mélange pigment/liant ; ③ évolution du mélange avec le temps : ③$_1$ transformation du liant en acide oxalique, ③$_2$ formation d'oxalates ; morphologies principales : matrice à grains nanométriques, losange avec couronne réactionnelle , vestige de losanges ; « peinture » : pigment + liant. ©C2RMF/L. Brunel-Duverger.

L'altération des couches de préparation sous-jacentes à la polychromie verte pose des questions sur sa possible implication dans le système réactionnel. Il paraît en effet légitime de se demander si des échanges, autres que des ions sulfates, aient pu se produire entre la couche de préparation et la couche verte, et qui ne peuvent être observés au MEB (acide oxalique, $H_2C_2O_4$).

En effet, des oxalates de calcium ont été identifiés sur tous les versos des échantillons analysés par IRTF, sauf pour les échantillons du cercueil n° inv. AF 9592. Ce dernier attesté de la province d'Akhmîm, avait déjà montré des différences dans sa mise en œuvre. Sa préparation blanche est la seule du corpus à être uniquement à base de calcite ($CaCO_3$). Cependant, cette dernière est très réactive avec l'acide oxalique et se transforme facilement en oxalates de calcium (Zoppi *et al.,* 2010). L'absence d'oxalate de calcium dans la couche de préparation est donc surprenante. L'explication peut

se trouver dans la nature du liant. En effet, les TMC semblent suggérer la présence de colle animale (positif NAIII), mais associée à des sucres (positif lugol) étant possiblement de la gomme arabique. Ce mélange, modifiant le système réactionnel au sein de la couche de préparation blanche est peut-être responsable de sa non-altération.

Les données bibliographiques permettent donc de justifier la présence d'oxalate de cuivre (CuC_2O_4) dans les couches vertes des cercueils par la réaction du pigment vert avec de l'acide oxalique, témoignant de la transformation du pigment originel. Mais plusieurs questions persistent : les chlorures de cuivre aujourd'hui identifiés correspondent-ils à des phases néoformées apparues suite à la transformation du pigment originel ou bien sont-elles des phases résiduelles de ce dernier ? Les analyses structurales n'ont permis d'identifier aucune phase à base de soufre et de cuivre ; sous quelle forme se trouve actuellement le soufre dans les couches vertes ? De même, la dégradation des couches de préparation blanche est-elle liée ou indépendante de celle des couches vertes ? Les réponses à ces questions pourront certainement permettre la compréhension de la transformation chimique symbolisée par la flèche ③$_2$ (fig.49) et donc la possible identification de la nature du pigment initial. Sa connaissance permettra de proposer une réaction de sa fabrication.

II. Étude des systèmes réactionnels

1. Altération du mélange pigment/liant

Dans un premier temps, on essaiera de définir les réactions ayant pu se produire au sein de la couche verte. Le système chimique peut être défini par plusieurs points. En se basant sur les résultats précédents, le système sera considéré comme clos. Les éléments chimiques Cu, Cl et S sont initialement présents dans la couche et aucun échange d'ions n'est envisagé avec l'extérieur de la couche verte, que ce soit avec les couches sous et sus-jacentes ou l'environnement extérieur au cercueil. En partant de ces considérations, la composition chimique élémentaire des couches vertes ne doit pas avoir changé au cours du temps, même si des transformations de phases ont eu lieu au sein de la couche. Les proportions en pourcentage massique des éléments Cu, Cl et S mesurées au sein des échantillons ne peuvent être justifiées, quelle que soit la nature précise de ces phases, par un simple mélange de chlorure de cuivre et de sulfate de cuivre ; ni même par un mélange ternaire contenant en plus une phase uniquement à base de cuivre (fig.50). Pour expliquer ces proportions, le pigment initial doit contenir plusieurs phases à base de cuivre, mais aussi d'autres formes ioniques, contenant notamment du soufre, du chlore et du calcium.

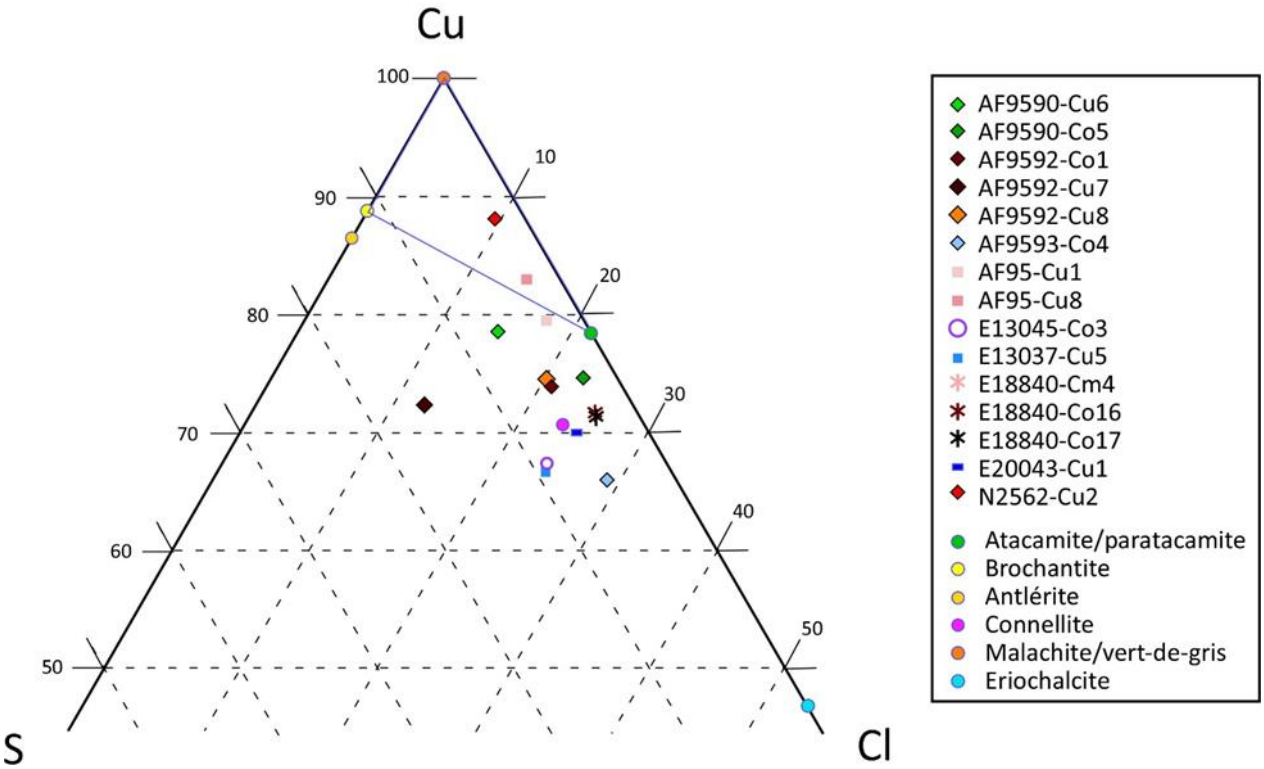


Figure 50 : diagramme ternaire des proportions en pourcentages massiques des éléments Cu, Cl et S obtenues sur différents échantillons. Les valeurs reportées correspondent à des compositions obtenues par l'analyses MEB-EDS de larges zones (2000 µm² à un peu plus de 10000 µm²) ou des moyennes de plusieurs analyses ponctuelles. ©C2RMF/Y. Coquinot.

La notion de mélange pouvant faire référence à un acte délibéré, ce terme ne sera pas employé pour décrire la matière colorante verte utilisée par les artisans égyptiens. Malgré la possible présence

de plusieurs phases initiales, il sera préféré l'expression « pigment vert originel » pour décrire la matière utilisée pour réaliser les motifs verts.

Les compositions globales des couches vertes de plusieurs échantillons ont été reportées dans un diagramme triangulaire Cu-S-Cl (fig.50). Ce dernier montre que le pigment originel ne peut être constitué d'un mélange d'atacamite, de brochantite/antlérite et de malachite. En effet, les couches vertes de la plupart des échantillons ont des proportions en chlore, rapportées à la teneur en cuivre, trop importantes pour être expliquées par la simple présence de chlorures de cuivre de type atacamite ou paratacamite (fig.50). De même, la quantité de soufre dans la couche verte de l'échantillon AF9592-Cu7 (valeur la plus importante) ne peut non plus être expliquée par la simple présence de brochantite dans le pigment originel. Si les compositions de chacune des couches vertes sont bien représentatives de la composition globale réelle du pigment vert originel, il faut donc envisager que ce dernier contienne du chlore sous une autre forme que des chlorures de cuivre, et pareillement pour le soufre. Ce dernier aurait pu être présent initialement sous forme de gypse. En effet, au sein des couches vertes une faible corrélation apparaît entre les teneurs massiques en soufre et en calcium (fig.51). Le chlore quant à lui aurait pu se trouver sous forme soluble. La seule affirmation certaine est que le cuivre d'au moins l'une des phases du pigment originel provient d'un bronze.

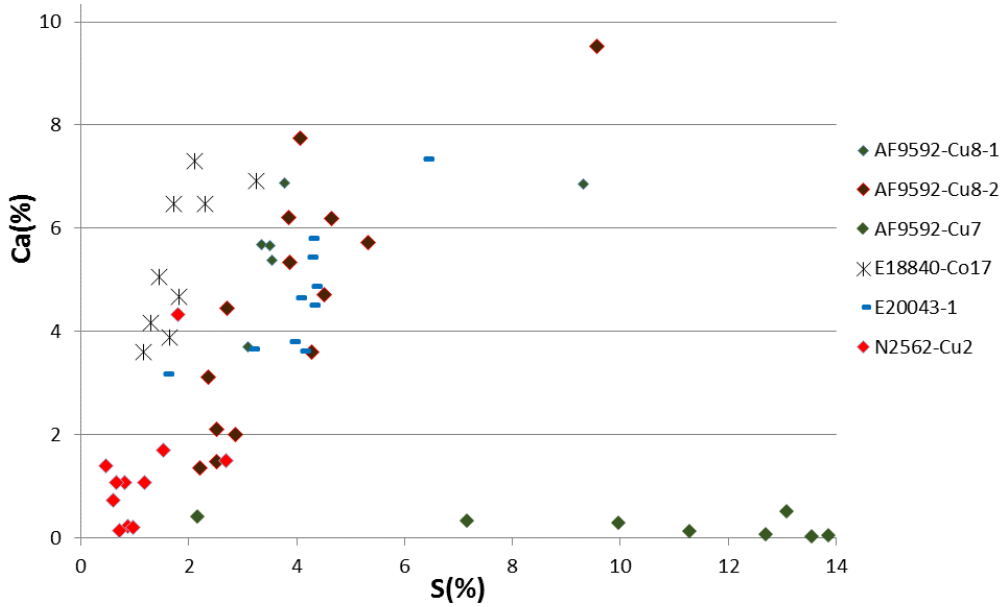


Figure 51 : diagramme binaire des proportions en pourcentages massiques des éléments Ca et S obtenues sur différents échantillons. Les valeurs reportées correspondent à des compositions obtenues par l'analyses MEB-EDS de larges zones ou des moyennes de plusieurs analyses ponctuelles. ©C2RMF/Y. Coquinot.

Le pigment vert originel est donc constitué d'une association de phases à bases de cuivre (chlorures, sulfates, carbonates/acétates) et de phases d'autres natures (quartz, bleu égyptien, gypse ?, calcite ?, ions chlorures ?) dont les proportions varient d'un échantillon à l'autre (fig.50). Cet ensemble de phases a été mélangé à un liant à base de colle animale. Ce liant s'oxyde pour donner de l'acide oxalique ($H_2C_2O_4$) qui va réagir avec les phases à base de cuivre. Cette réaction entraîne la

production d'oxalates de cuivre (CuC_2O_4) identifiés par IRTF sur 14 des 16 échantillons analysés. Elle constituerait la première étape d'altération du pigment initial. D'autre part, les analyses par DRX n'ont mis en évidence la présence d'une seule phase verte, les chlorures cuivres (atacamite ou paratacamite). Ni sulfate de cuivre, ni carbonate de cuivre, ni acétate de cuivre n'ont été identifiés par les analyses structurales correspondant pourtant aux matériaux envisagés comme des possibles phases du pigment vert initial.

Deux hypothèses sont envisageables pour expliquer qu'aucune autre phase n'ait été identifiée :

- {1} : Soit les matériaux cuivreux sont les réactifs limitants : l'acide oxalique ($H_2C_2O_4$) produit par l'oxydation du liant transforme entièrement les phases au cuivre du pigment initial en oxalates de cuivre (CuC_2O_4) libérant alors dans le système des ions chlorures et sulfates provenant des phases initiales. La consommation de l'acide oxalique entraîne une diminution du pH du système. Les ions chlorures libérés vont réagir avec les oxalates pour donner des phases chlorées néoformées identifiées structuralement dans les couches vertes. Ces phases chlorées vont se former dès que l'augmentation du pH le permettra (pH > 6 ; fig.52). Selon la quantité d'acide disponible, il peut exister un état d'équilibre au-dessus de cette valeur de pH.
- {2} : Soit l'acide oxalique ($H_2C_2O_4$) est le réactif limitant : dans ce cas le pigment originel n'est pas entièrement consommé et l'acide oxalique ($H_2C_2O_4$) va réagir avec les phases par ordre décroissant de réactivité. Pour que cette hypothèse soit valide, il faut donc envisager que la(les) phase(s) non identifiée(s) ai(en)t été entièrement consommée(s) par l'acide oxalique ($H_2C_2O_4$). Les phases chlorées identifiées correspondraient donc à des résidus de phases initiales n'ayant pas réagi. Les chlorures de cuivre seraient donc la phase du système ayant la réactivité la plus faible avec l'acide oxalique. Or, on sait que l'acétate de cuivre est bien plus réactif à l'acide oxalique que ne l'est la malachite (tableau 9 ; Zoppi *et al.*, 2010). Aussi, l'étude des diagrammes de Pourbaix du cuivre dans les phases malachite ($Cu_2CO_3(OH)_2$; fig.47.a), atacamite ($CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$; fig.47.b) et brochantite ($Cu_4SO_4(OH)_6$; fig.47.c), montre que les deux dernières phases se transforment en oxalates de cuivre à partir d'un pH = 6, quand il faut un pH = 5 pour la malachite. Pour que cette hypothèse soit valide la troisième phase au cuivre, associée aux chlorures et sulfates de cuivre dans le pigment originel, doit donc être un acétate de cuivre.

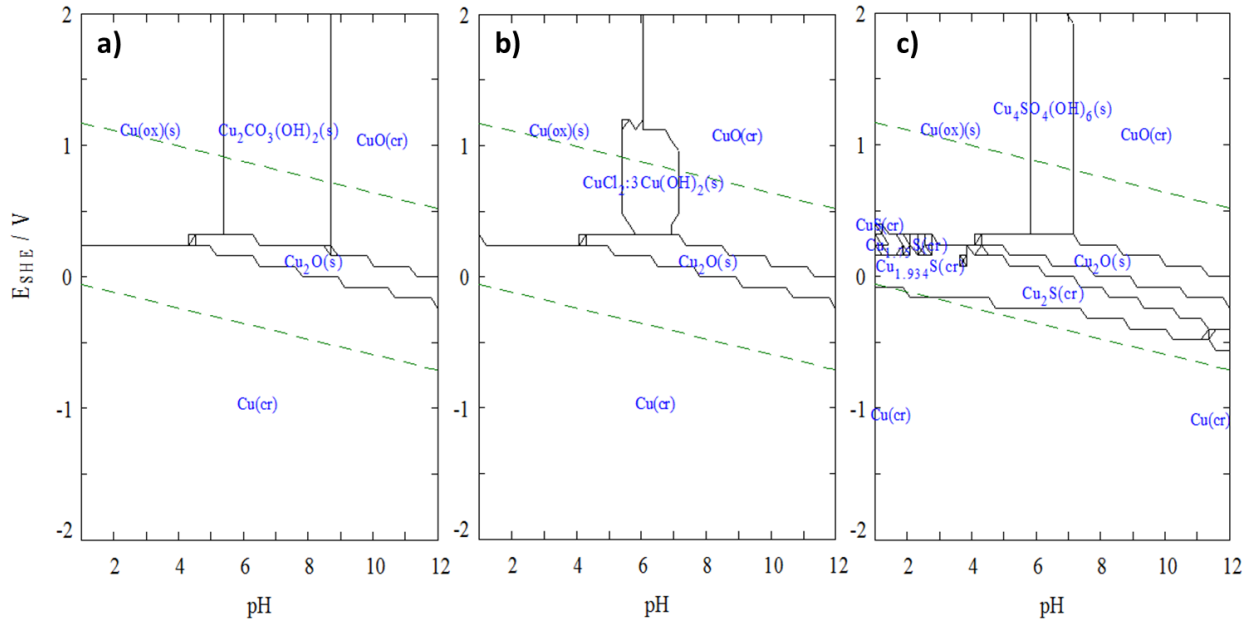


Figure 52 : diagrammes de Pourbaix à ϑ = 25°C, du cuivre dans (a) la malachite ($Cu_2CO_3(OH)_2$) à 100,00 mM $[CO_3^{2-}]_{TOT}$ = 1,00×10^{-25} M ; (b) l'atacamite ($CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$) à 100,00 mM $[Cl^-]_{TOT}$ = 1,00×10^{-25} M ; (c) la brochantite ($Cu_4SO_4(OH)_6$) à 100,00 mM, $[SO_4^{2-}]_{TOT}$ = 1,00 ×10^{-25} M ; en milieu oxalique où $[H_2C_2O_4]_{TOT}$ = 10,0 mM . ©C2RMF/E. Trémoureux.

Or, si l'on prend désormais en compte l'étude des microstructures. Les observations au MEB ont montré la présence de couronnes réactionnelles en périphérie de grains, témoignant qu'une autre réaction s'était produite. Ces couronnes, d'une composition élémentaire différente des cœurs de grains, apparaissent riches en cuivre et en chlore. Elles témoignent de la néoformation d'une phase chlorée. Ce point semble davantage en accord avec l'hypothèse {1} formulée précédemment. Les ions chlorures, libérés lors de la formation des oxalates de cuivre (CuC_2O_4), vont réagir avec ces derniers lorsque le pH évolue avec la consommation de l'acide oxalique. Pour les sulfates, l'absence d'identification de phases avait été justifiée par une possible complexation soit des ions sulfates, soit de l'élément soufre avec l'oxalate de cuivre. Cette complexation serait en partie responsable d'un désordre dans la structure cristalline de l'oxalate de cuivre (CuC_2O_4). Cette hypothèse se trouve décrite en figure 53.

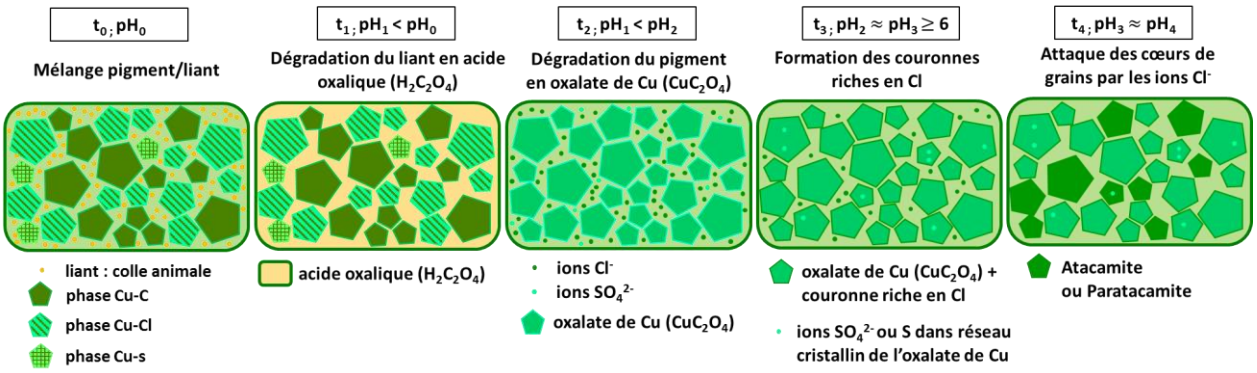


Figure 53 : schéma explicatif décrivant les différentes étapes de l'altération du pigment initial proposé par l'hypothèse {1}. ©C2RMF/ L. Brunel-Duverger.

Dans le cas de l'hypothèse {1}, la phase Cu-C peut être de la malachite ou du vert-de-gris. Pour le déterminer, une étude stœchiométrique est nécessaire. Cependant, la précision et la fiabilité des données des compositions élémentaires posent problème. En effet, pour pouvoir déterminer la possible nature de la phase initiale, il serait nécessaire d'avoir la quantification exacte du carbone, ce qui est impossible avec les analyses réalisées. Lorsque l'on observe la distribution des compositions en pourcentages massiques du Cu, Cl et S obtenues sur différents grains des couches vertes des échantillons étudiés (fig.54), il se dessine une large variabilité de compositions élémentaires au sein d'un même cercueil, parfois même d'un même échantillon (voir AF 9592, E18840 et AF 95). Cette variabilité rend difficile l'établissement d'une composition élémentaire d'une couche verte qui puisse être représentative, d'un échantillon ou même d'un cercueil, dans l'objectif de proposer la possible nature des phases initiales.

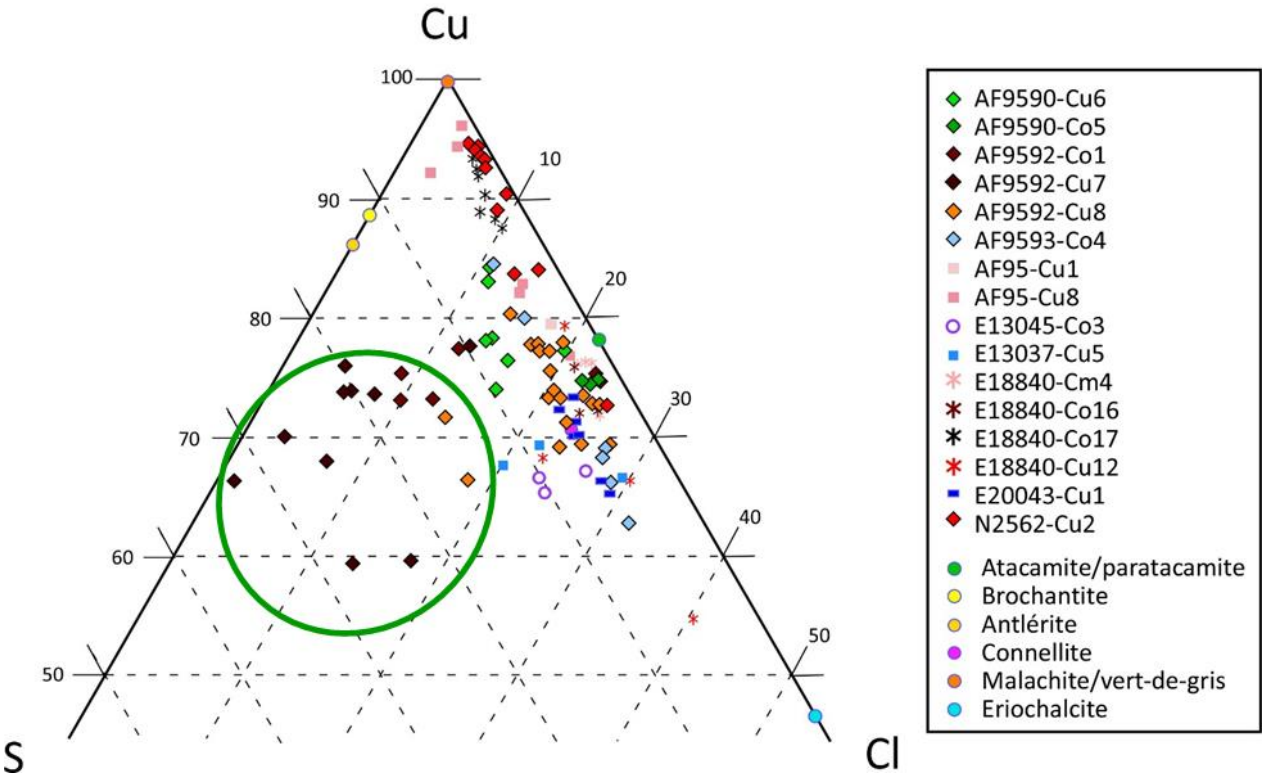


Figure 54 : diagramme ternaire des proportions en pourcentages massiques des éléments Cu, Cl et S obtenues sur différents échantillons. Les valeurs reportées correspondent à des compositions obtenues par des analyses MEB-EDS ponctuelles sur différents grains ou différentes zones d'un même grain montrant des hétérogénéités de composition. ©C2RMF/Y. Coquinot.

Hormis les échantillons du cercueil n° inv. AF 9592 qui apparaît comme un cas particulier (entourés en vert), les compositions de tous les autres échantillons décrivent une tendance. Les différentes compositions reportées dans le diagramme triangulaire (fig.54) ou dans le digramme Cu/Cl vs Cu/S (fig.55), correspondent à des résultats d'analyses ponctuelles. Ils montrent que les données élémentaires obtenues sur l'ensemble des échantillons décrivent globalement une distribution linéaire.

Ces résultats montrent l'existence d'un lien entre les teneurs massiques en soufre et en chlore. Mais ces derniers éléments ne semblent pas intrinsèquement liés au cuivre. Il peut en effet être envisagé que des proportions variables de phases contenant du soufre et du chlore soient présentes à l'état initial du système dans le pigment originel. La corrélation entre le Ca et le S, suggérerait qu'une part, si ce n'est l'intégralité du S présent dans le pigment, provienne de gypse ($CaSO_4.2H_2O$). Pour ce qui est du Cl, l'explication la plus probable reste celle de sa présence sous forme soluble (Cl^-).

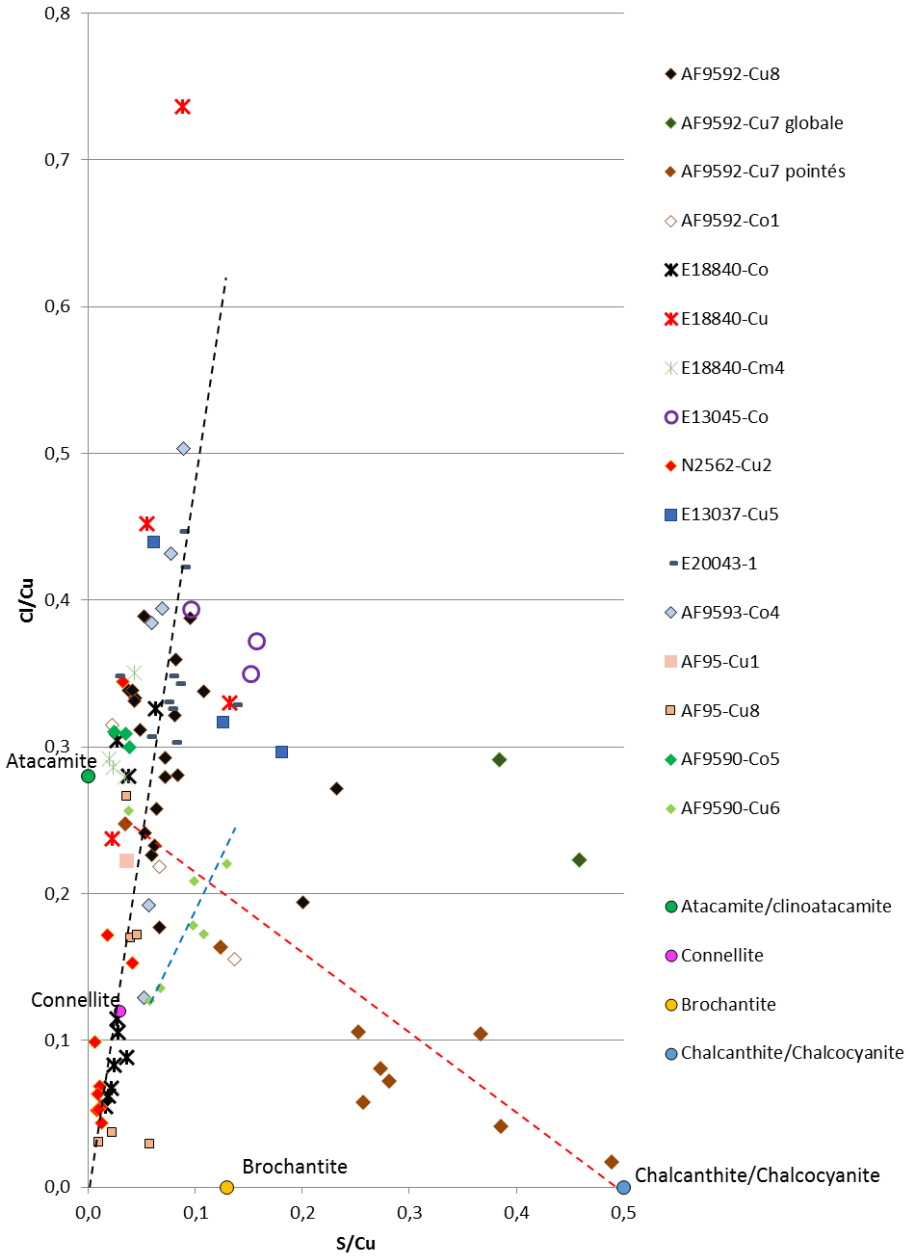


Figure 55 : diagramme binaire des proportions en pourcentages massiques des rapports Cl/Cu et S/Cu obtenues sur différents échantillons. Les valeurs reportées correspondent à des compositions obtenues par l'analyses MEB-EDS de larges zones ou des moyennes de plusieurs analyses ponctuelles. ©C2RMF/Y. Coquinot.

D'un point de vue général, il est aussi intéressant de se demander si les différents états d'altération constatés par l'observation des différentes microstructures sont directement liés à la composition globale du pigment (ou du mélange pigment-liant). Dans le cas de l'hypothèse {1} où

l'acide oxalique est suffisamment en excès pour transformer entièrement les phases au cuivre en oxalates de cuivre, la deuxième réaction, correspondant à l'attaque des oxalates par les ions chlorures, dépend en toute logique de la quantité d'ions chlorures disponibles dans le système. En effet, la présence de couronnes et de grains losangiques fantômes semblent liée à une attaque des ions chlorures. Plus ces derniers sont présents en grande proportion dans le système, plus l'altération sera avancée (et inversement).

Pour le moment, aucune donnée ni connaissance, ne permet de justifier la présence de grains de formes losangiques dans les différentes couches vertes. Il est probable que cette forme corresponde à une phase cristallisant dans le système rhomboédrique. Cependant, nous sommes dans l'incapacité d'attester s'il s'agit d'une phase initiale, ou si cette formation est *in-situ,* correspondant à un produit de l'une des réactions d'altération. La paratacamite ($Cu_2Cl(OH)_3$) qui cristallise dans ce système pourrait expliquer cette forme, cependant rien ne permet de l'affirmer avec certitude.

Quant à l'acide oxalique en excédent, il peut être envisageable que cet acide réagisse avec la calcite qui peut être présente à la fois dans la couche verte et/ou dans celle de préparation blanche. Ce nouveau système soulève de nouvelles questions : à savoir si la préparation se dégrade indépendamment de la couche verte ? Ou bien, si la dégradation de la couche de préparation entraîne un apport d'acide oxalique dans la couche verte contribuant donc à la dégradation de cette dernière ? Ou inversement, la dégradation de la couche verte entraîne-t-elle un apport d'acide oxalique vers la couche de préparation responsable de sa dégradation ? ou bien les deux ? Ces questions soulevées devront certainement être des pistes pour une meilleure compréhension du système réactionnel responsable de la dégradation du pigment vert.

À ce stade, nous ne pouvons pas identifier plus finement la nature précise du pigment initial, nous resterons donc sur l'hypothèse qu'il est constitué à minima d'une association de trois phases à base de cuivre : une riche en soufre sous la forme de sulfate, une riche en chlore et une riche en carbone. Cette dernière pouvant être soit un carbonate, soit un acétate. Au moins l'une de ces phases doit être obtenue par une réaction d'extraction du cuivre d'objets en bronze. Du soufre et du chlore doivent être également présents sous une autre forme, non-liés au cuivre pour pouvoir justifier les ratios massiques mesurés dans les échantillons verts, en plus de toutes les autres phases également présentes (quartz, BE, calcite, etc. ; tableau 7).

2. Synthèse du pigment

En se basant sur cette hypothèse, deux recettes de fabrication de ce pigment multi-phasé sont proposées.

1) La corrosion du bronze

La première hypothèse envisage l'emploi de produits de corrosion de bronze pour justifier la présence conjointe de chlorures, sulfates et carbonates de cuivre dans le pigment originel. Ces phases sont en effet toutes retrouvées dans les produits de corrosion naturelle d'objets en bronze ayant été enfouis (Robbiola, 1990 ; Scott, 2002 ; Scott et Dodd, 2002). De plus, le sol égyptien riche en sels pourrait expliquer le caractère multi-phasé des couches vertes aujourd'hui observées, qui contiennent des traces de quartz, de calcite et d'autres éléments tels que du phosphore, du sodium et/ou du potassium (tableau 7). Tous ces matériaux/éléments sont retrouvés dans des contextes d'enfouissement. Les grains de bleu égyptien présents dans les couches vertes seraient quant à eux ajoutés lors de l'étape de création, certainement dans une volonté de modifier la teinte.

La nature des phases étant déjà connue, il était ici question de décrire les morphologies que peuvent avoir les grains de ces différentes phases afin de les comparer aux morphologies observées au sein des couches vertes des cercueils. Des prélèvements de produits de corrosion ont été réalisés sur 6 bronzes des collections du Département des Antiquités Égyptiennes du Musée du Louvre : n^{os} inv. E 33249, E 33343, E 33268, ED 0417, ED 0688 et FGM 0448 (fig.56). Il s'agit d'objets provenant des fouilles du Serapeum (Saqqarah) datés entre la fin de la Troisième Période Intermédiaire et du début de la Basse époque.

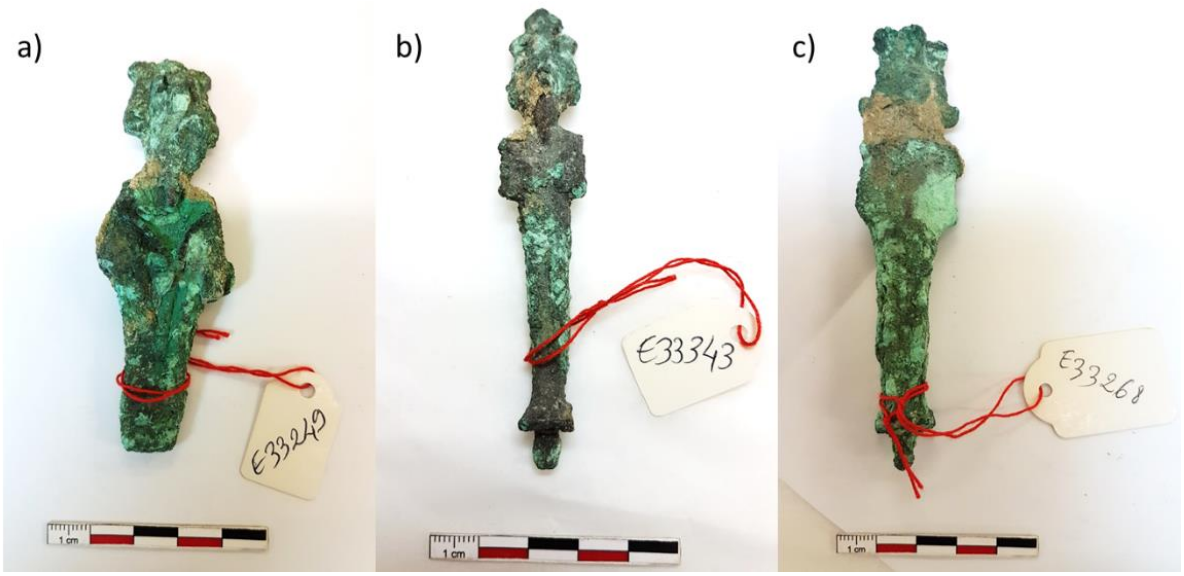


Figure 56 : photos des objets n^{os} inv. (a) E 33249 ; (b) E 33343 et (c) E 33268. ©C2RMF/ Y. Coquinot.

Le choix des objets s'est porté sur ceux étant dans un état d'altération très avancé, si possible avec des corrosions toujours actives dans le but d'obtenir le panel le plus large de matériaux en fonction des états d'altération. Les prélèvements ont été inclus et polis, puis observés au MO et au MEB-FEG. Quand il était possible de trier des grains en raison de leur couleur, chacun d'entre eux a été analysé par spectroscopie IRTF globale (Perkin Elmer, Frontier, Inp Aubervilliers).

Au sein des différents prélèvements réalisés, il a pu être observé 3 types de grains :

- des amas de grains nanométriques (< 1µm) ayant une couleur verte peu prononcée, pouvant être qualifiée de pâle (fig.57.a et fig.57.b),
- des grains de taille importante (quelques dizaine de µm au mm), pouvant apparaître translucides et d'une couleur bleutée (fig.57.c grain 1 et fig.57.d),
- des grains de taille importante (quelques dizaine de µm au mm), pouvant être translucides quand peu épais et ayant une couleur verte foncée (fig.57.c grains 2).

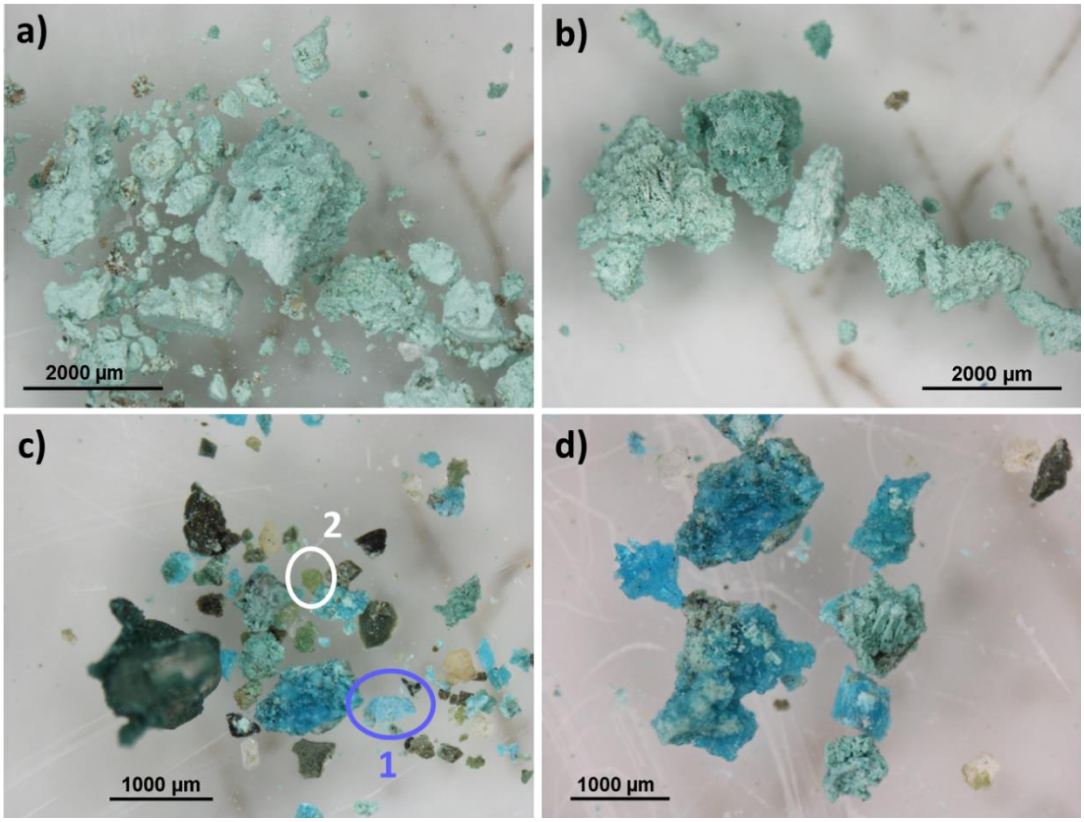


Figure 57 : observations à la loupe binoculaire des prélèvements effectués sur les statuettes n^{os} inv. (a) E 33268 ; (b) ED 0688 ; (c) ED 0417 ; (d) FGM 0448. ©C2RMF/Y. Coquinot.

Pour la réalisation des analyses IRTF les grains ont été isolés dans le but d'obtenir une réponse correspondant à un matériau pur plutôt qu'un mélange qui aurait rendu l'interprétation des spectres complexe. Les résultats (fig.58) montrent que la première catégorie de grains correspond à de l'atacamite ($Cu_2Cl(OH)_3$) ; la seconde à de la chalconatronite ($Na_2Cu(CO_3)_2{\cdot}3H_2O$) et la dernière à de la malachite ($Cu_2CO_3(OH)_2$). Sur les différents grains analysés seuls ces phases ont été identifiées.

Aucune phase du type sulfate de cuivre n'a pu être mise en évidence. Cette absence doit être due à un manque d'exhaustivité des prélèvements, car il est en effet attesté que des sulfates de cuivre sont retrouvés dans les produits de corrosions de bronzes en contexte d'enfouissement (Robbiola, 1990 ; Scott, 2002 ; Scott et Dodd, 2002).

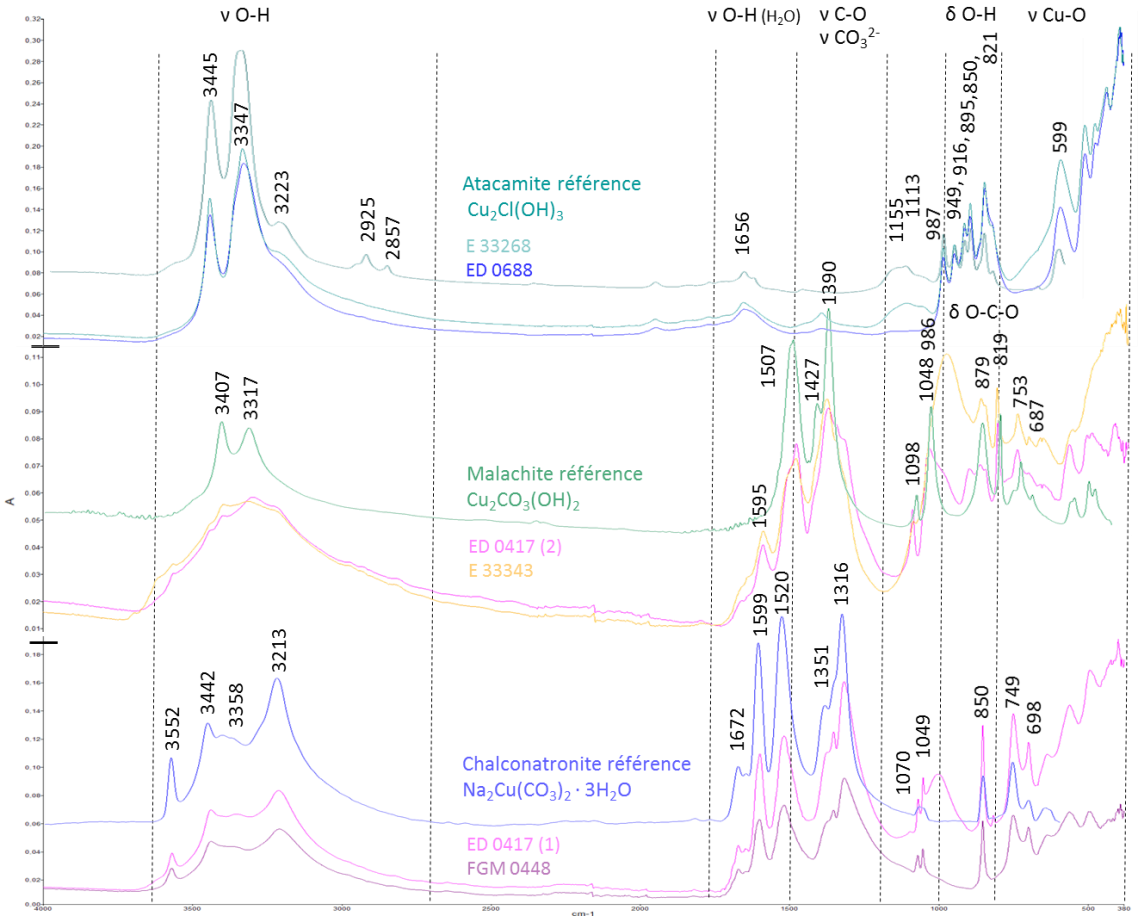


Figure 58 : spectres IRTF des grains des prélèvements effectués sur les statuettes n^{os} inv. E 33268, ED 0688, ED 0417 (grains 1 et 2) et FGM 0448 présentés en figures 39.©Inp/ L. Brunel-Duverger et M. Duranton.

L'observation des diverses morphologies des grains des produits de corrosion montre des structures très fines pouvant se présenter sous la forme de tablettes (fig.59.a, fig.59.b, fig.59.c) ou de lamelles (fig.59.b, fig.59.d) arrangées de façon plus ou moins organisée (fig.59.d). Il n'a pas été observé de grains sous forme de rhomboèdres ou avec des faciès s'apparentant à ceux mis en évidence par l'étude des couches vertes des cercueils.

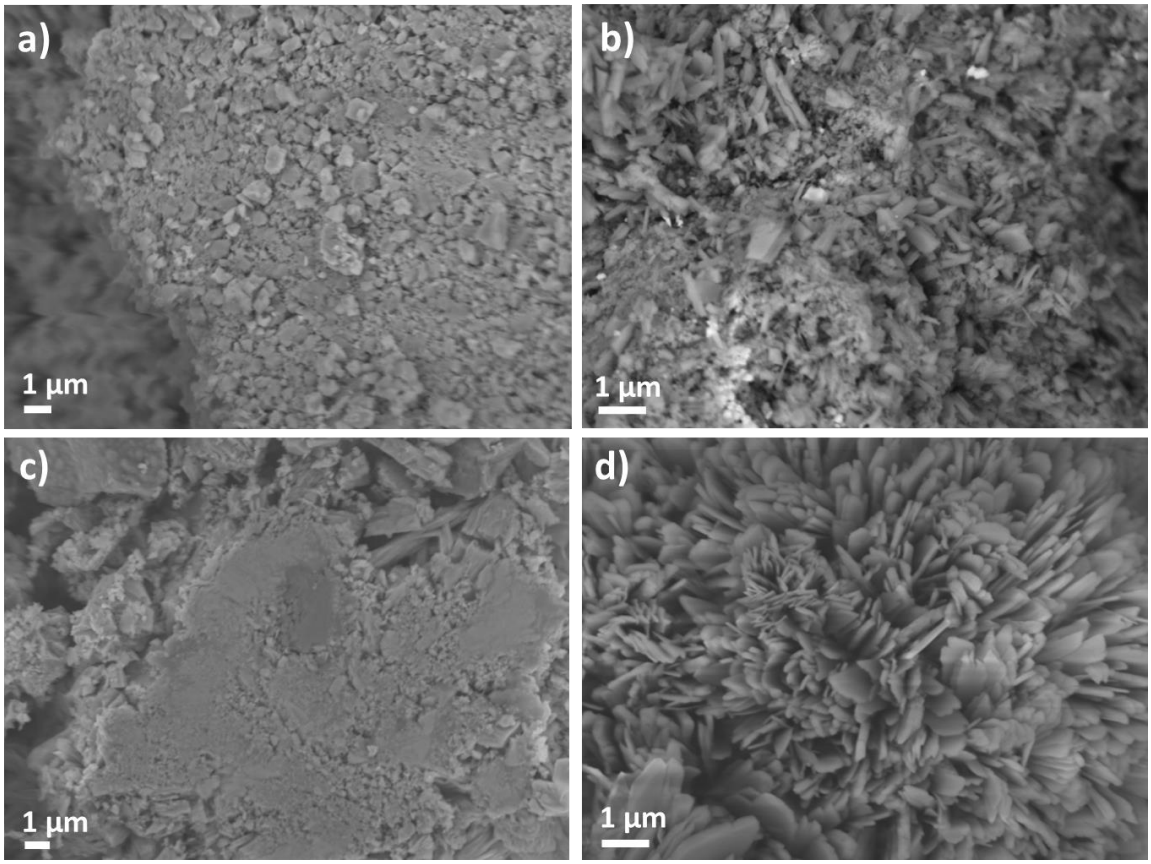


Figure 59 : imageries MEB-FEG mode BSE des échantillons (a) E 33183 ; (b) E 33269 ; (c) E 33249 et (d) E 33283. ©C2RMF/ Y. Coquinot et E. Trémoureux.

Si les phases initiales utilisées comme pigment correspondent à des produits d'altération de bronzes alors ces phases ne se sont pas formées de la même façon que celles provenant de contexte d'enfouissement. En effet, sur les objets étudiés, la phase majoritaire produite par cette réaction est l'atacamite dont la taille nanométrique des grains (fig.59.a et fig.59.c) pourrait rappeler certaines couches riches en chlore contenant des agglomérats de grains nanométriques, mais aussi certaines couronnes réactionnelles pulvérulentes. Il paraît en effet compliqué d'envisager une croissance de grains de tailles bien supérieures (losanges de plusieurs dizaines de microns) au sein de la couche verte, lors du phénomène d'altération.

Ceci pourrait être envisageable dans le cas d'un remplacement de phases dont les grains ont initialement une taille plus importante (≈ 5-10 µm). Cependant cette phase doit être déjà présente à l'état initial. De plus, les résultats des compositions élémentaires suggèrent que la phase majoritaire

du pigment vert originel soit essentiellement composée de cuivre (carbonate ou acétate de cuivre). La malachite apparaît ici comme une phase minoritaire dans le cas d'une corrosion naturelle. La chalconatronite ($Na_2Cu(CO_3)_2{\cdot}3H_2O$) apparaît également comme étant largement présente au sein des produits de dégradations naturelles des bronzes égyptiens (Gettens et Frondel, 1955 ; Frondel et Gettens, 1955). Cependant, elle ne peut être envisagée dans le système des couches picturales du fait de la trop grande proportion de Na entrant dans sa composition.

Malgré le fait que les identifications de phases puissent correspondre au système des couches vertes, les proportions des phases produites ne correspondent pas aux compositions élémentaires globales obtenues sur les échantillons verts, dont la phase majoritaire n'est pas à base de chlore. De plus les morphologies et tailles de grains observées ne sont pas en accord avec celles des microstructures des couches vertes des cercueils.

Il pourrait être envisagé la mise en place d'une réaction de corrosion contrôlée permettant d'obtenir des phases chlorures, sulfates (minoritaires) et carbonates de cuivre (majoritaire) à partir de bronze (fig.60). Cette corrosion contrôlée pourrait être réalisée à l'aide d'ions chlorures, sulfates (minoritaires) et carbonates (majoritaires) en solution (Wiggins *et al.,* 2018). Les proportions en Cl, S et Cu mesurées dans les couches vertes qui ne peuvent être justifiées par le seul mélange de phases à base de cuivre, pourrait être expliquées par la présence résiduelle dans le système des ions ayant permis la réaction de corrosion contrôlée.

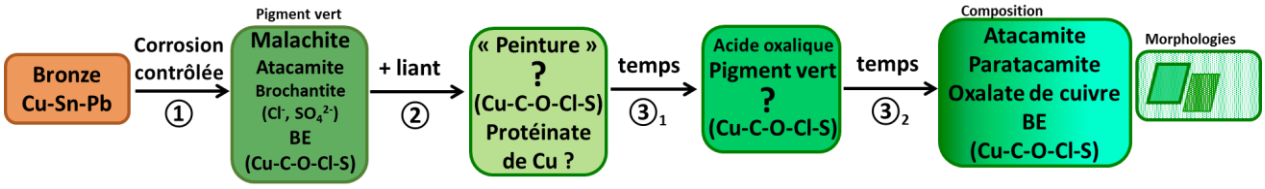


Figure 60 : schéma bilan des connaissances et interrogations sur la nature et l'origine des matériaux verts aujourd'hui présents sur les cercueils : ① réaction d'extraction du cuivre ; ② mélange pigment/liant ; ③ évolution du mélange avec le temps : ③₁ transformation du liant en acide oxalique, ③₂ formation d'oxalates ; morphologies principales : matrice à grains nanométriques, losange avec couronne réactionnelle , vestige de losanges. ©C2RMF/L. Brunel-Duverger.

2) Le bleu égyptien

Une seconde hypothèse de fabrication du pigment originel a été envisagée, celle de la possible implication du bleu égyptien dans le système, ce dernier étant est largement présent dans nombre de couches vertes. C'est une image MEB en mode BSE extraite des travaux de Schiegl *et al.* (1989 ; fig.61) qui a permis d'envisager cette seconde hypothèse. Cette image montre des grains dont certains peuvent avoir des formes losangiques et dont la composition indique qu'ils sont riches en cuivre et en chlore (fig.61).

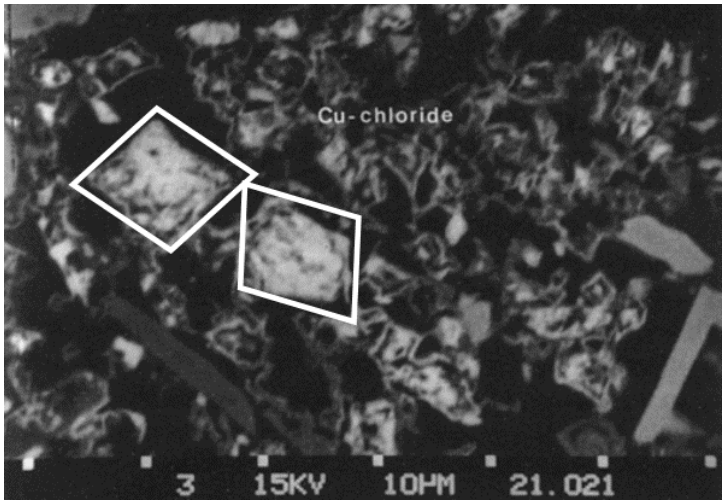


Figure 61 : imagerie BSE d'un échantillon de stuc sous une couche de bleu égyptien ; Tombe de Meremptah, Thèbes, Vallée des Rois XIX^{e} dynastie. © D'après Schiegl et al., 1989.

Deux prélèvements (AF 9593 Cu8 et E 13037 Cu11) réalisés sur des cercueils du corpus présentent des grains dans leur couche verte (fig.62) comparables à ceux présentés par Schiegl *et al.* (1989 ; fig.61). En effet, ces deux échantillons ont des faciès de grains différents des autres échantillons du corpus : les couronnes et phases riches en chlore se développent au sein des grains d'une façon non-concentrique et décrivent des « motifs » irréguliers.

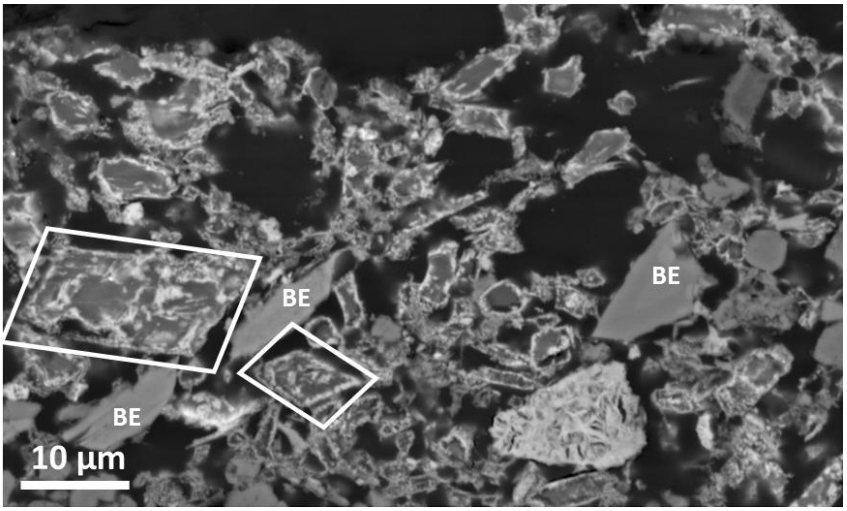


Figure 62 : imagerie MEB-FEG mode BSE de l'échantillons AF 9593 Cu8 ; BE : bleu égyptien. ©C2RMF/Y. Coquinot.

La similarité de composition élémentaire et de morphologie entre les deux images MEB (fig.61 et fig.62) est frappante. La première image (fig.61), correspond en réalité à un échantillon de stuc de la tombe de Meremptah (Thèbes, Vallée des Rois, XIX^{e} dynastie, 1295-1186 av. J.C.) prélevé en dessous d'une couche de bleu égyptien dégradé. D'après Schiegl *et al.* (1989), les grains observés correspondent à des chlorures de cuivre néoformés résultant de la dégradation du bleu égyptien présent à la surface de la couche de stuc. Les auteurs justifient la forme losangique des grains par l'hypothèse que le chlorure de cuivre nouvellement formé au sein de la couche de stuc aurait précipité en remplaçant de la calcite qui se trouvait sous forme de rhomboèdres dans cette même couche (fig.63). Cette hypothèse a été corrigée par les auteurs (Schiegl *et al.,* 1992) qui indiquent désormais la présence conjointe de dolomite ($CaMg(CO_3)_2$) à la calcite ($CaCO_3$) de la couche blanche. En effet, selon Vitruve le stuc correspond à une couche d'enduit mural qui est généralement à base de chaux (CaO, système cubique) et de poudre de marbre (mélange de calcite, $CaCO_3$, système trigonal ; et de dolomite, $CaMg(CO_3)_2$, système rhomboédrique) dans des proportions non définies.

L'hypothèse initialement formulée, du remplacement de la calcite par les chlorures de cuivre paraissait peu probable du fait que la calcite ne cristallise que très rarement sous cette forme. Dans les matériaux utilisés par les égyptiens ou même disponibles en Égypte, la calcite n'est jamais sous la forme de petits rhomboèdres isolés contrairement à la dolomite qui est retrouvée dans les calcaires dolomitiques, matériau blanc largement employé comme couche de préparation dans les productions Thébaines (Chap.I, II.2.). En se basant sur la définition de Vitruve et les hypothèses formulées par les auteurs la présence de chlorures de cuivre sous la forme de rhomboèdres serait de ce fait, certainement due à la seule présence de grains de dolomite dans la poudre marbre. Or, au vu de la large présence de grains ayant une forme losangique sur la petite zone que représente l'image MEB (fig.61), si la couche blanche est véritablement une couche de stuc comme le suggèrent les auteurs, la justification de ces formes par la simple hypothèse d'un remplacement de phase paraît ici peu probable.

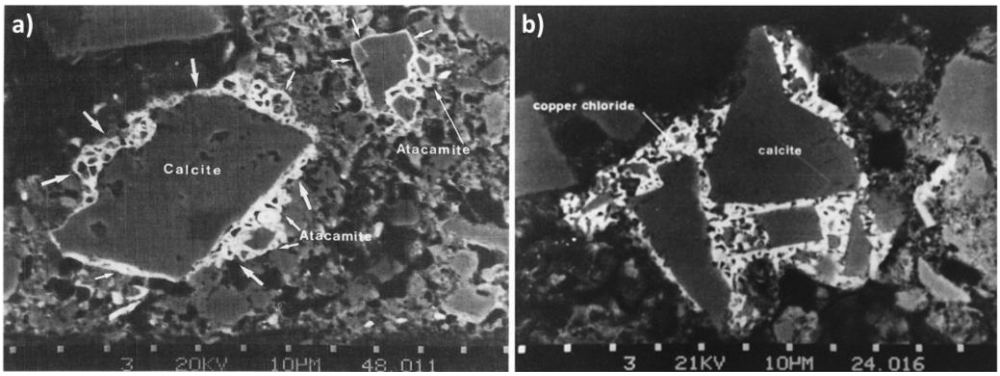


Figure 63 : images MEB mode BSE de chlorures de cuivre incrustant la calcite (dolomite ?) de la couche de stuc sous-jacente du bleu égyptien dégradé : (a) échantillon de la tombe de Tjeti et Kai hep, VI^{e} dynastie, nécropole d'Akhmim (©Schiegl et al., 1992) ; (b) échantillon de la tombe de Sefrekhu, VI^{e} dynastie, nécropole d'Akhmim (©Schiegl et al., 1989).

La précipitation des chlorures de cuivre dans la couche sous-jacente au bleu égyptien, s'explique par le fait que la calcite et la dolomite constituent un milieu favorable pour la réaction d'emballement entraînant la formation de chlorures de cuivre. Pour justifier cela, les auteurs se basent sur les travaux de Sharkey et Levin (1971) qui affirment que la précipitation des tri-hydroxychlorures de cuivre (atacamite et paratacamite) est favorisée dans des solutions de $CuCl_2$ qui contiennent des carbonates de calcium en suspension. Ils proposent ainsi le phénomène d'altération schématisé en figure 65. Dans les cas étudiés, la précipitation des chlorures de cuivre par l'altération des couches bleues se produit soit au sein de la couche, à sa surface, mais aussi dans la couche de substrat sous-jacent (Schiegl *et al.*, 1992 ; fig.65).

Deux phénomènes se produisent : soit la formation des hydroxychlorures de cuivre, soit la lixiviation du verre au cuivre. Le premier, qui se trouve schématisé par les étapes 1 à 6 en figure 65, est celui qui nous intéresse. Des stries se forment au sein de la phase vitreuse (étape 2), qui est ensuite remplacée par de la malachite ($Cu_2CO_3(OH)_2$; fig.64) et des chlorures de cuivre (étape 3). La malachite est entièrement transformée en chlorures de cuivre, qui vont précipiter à la fois dans la couche picturale, à sa surface et dans la couche de stuc (étape 4). La cuprorivaïte ($CaCuSi_4O_{10}$) du bleu égyptien est ensuite attaquée (étape 5) et également transformée en chlorures de cuivre. Les chlorures de cuivre néoformés migrent dans la couche de stuc (étape 6).

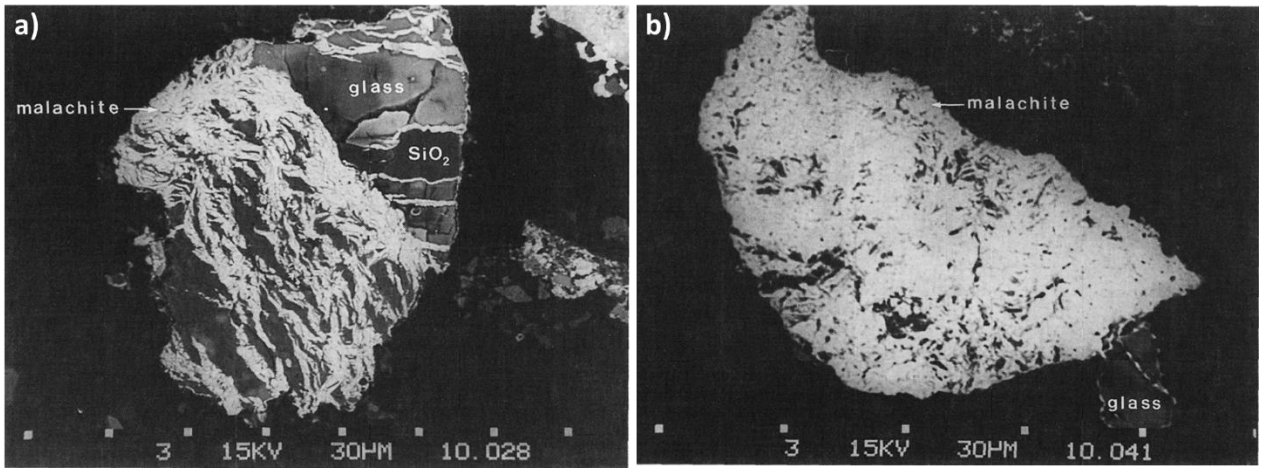


Figure 64 : images MEB mode BSE de deux grains d'un même échantillon de pigment bleu provenant de la tombe de Néfer, V^e dynastie, Saqqara : (a) grains composite verre-quartz présentant un état avancé de remplacement par des « filons » de malachite ; (b) fragment de verre entièrement décomposé quasi-intégralement remplacé par de la malachite. ©Schiegl et al., 1989.

Aucune équation de réaction n'est donnée par les auteurs. Pour justifier ce phénomène, il est seulement proposé dans la littérature la formation de chlorures de cuivre en tant que produits d'altération du bleu égyptien de par la présence d'ions chlorures qui proviendraient de remontés salines (Chap.I, II.5.).

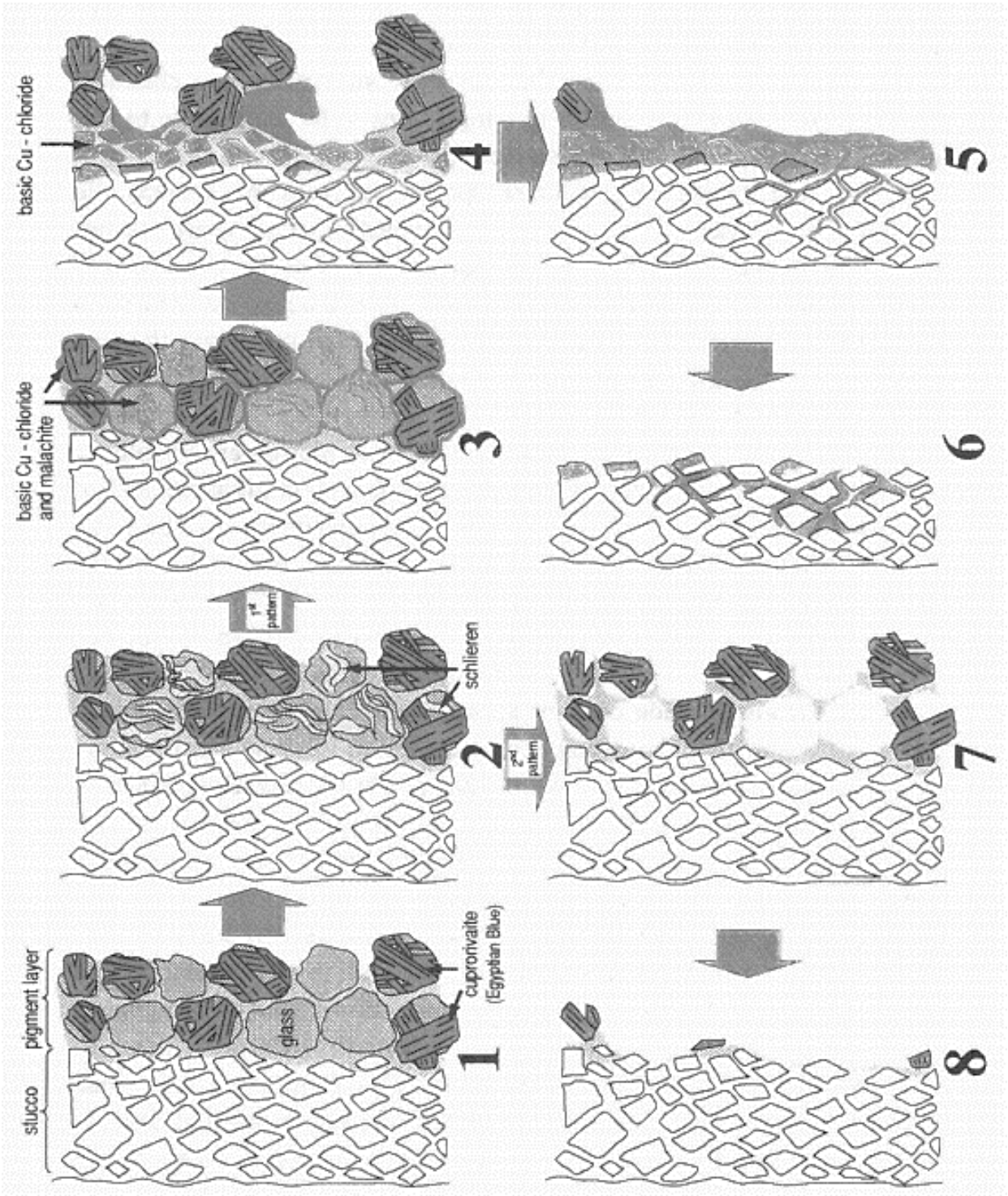


Figure 65 : diagramme schématique décrivant les états successifs de la formation secondaire des hydroxychlorures de cuivre (1er phénomène : étapes 1 à 6) et de la lixiviation du verre au cuivre (2ème phénomène : étapes 1, 2, 7, 8) ; schlieren (allemand): stries. ©Schiegl et al., 1992.

Si les chlorures de cuivre mis en évidence par les auteurs se sont formés par dégradation du bleu égyptien, cela signifie que la cuprorivaïte ($CaCuSi_4O_{10}$) a été transformée au sein de la couche picturale, cette transformation se ferait, d'après Gimenez (2015), selon la réaction suivante :

$$2\ CaCuSi_4O_{10\,(s)} + 5\ H_3O^+_{\,(aq)} + Cl^-_{\,(aq)} \rightarrow Cu_2Cl(OH)_{3\,(s)} + 2\ Ca^{2+}_{\,(aq)} + 8\ SiO_{2\,(s)} + 6\ H_2O_{\,(l)} \qquad (1)$$

Pour se produire, la réaction (1) nécessite donc à la fois la présence d'ions chlorures (Cl^-), mais aussi celle d'ions oxonium (H_3O^+), soit la nécessité d'un milieu relativement acide. D'autre part, en plus de donner des tri-hydroxychlorures de cuivre ($Cu_2(OH)_3Cl$), on retrouve dans les produits de la réaction de la silice (SiO_2), de l'eau (H_2O) et des ions calcium (Ca^{2+}). Aucune équation de réaction n'est proposée dans la littérature pour expliquer la formation de la malachite formée à partir de l'altération des phases vitreuses, pourtant détectée dans les échantillons de bleu égyptien en cours de dégradation (fig.64 ; Schiegl *et al.,* 1989, Schiegl *et al.,* 1992).

De cette étude, plusieurs questions se posent. Pourquoi observe-t-on, dans le cas de cet échantillon de peinture murale, des grains de morphologies et de compositions élémentaires similaires à ceux des couches vertes des cercueils alors qu'il s'agit de contextes de formation différents (polychromie murale dans une tombe *vs* polychromie sur support bois entreposé dans une tombe) ? Concernant les morphologies observées par Schiegl *et al.* (1989 ; 1992), se pourrait-il que les chlorures de cuivre aient remplacé une phase initialement losangique qui se trouvait dans la couche blanche sous-jacente (calcite et/ou dolomite) ? ou s'agit-il d'une néo-cristallisation sous forme de losanges (paratacamite) ? ou bien les deux ?

Ceci nous amène à finalement nous demander quel est le possible lien entre les réactions responsables de la formation des grains mis en évidence par Schiegl *et al.* (1989, 1992 ; fig.61) et ceux observés au niveau des couches vertes des cercueils (fig.62) ? S'agit-il du bleu égyptien, de la formation de chlorures de cuivre au sein d'une couche stratigraphique à l'état solide, ou bien les deux ? Pour répondre à ces questions, nous partons du principe que la provenance, la localisation du prélèvement et la composition élémentaire donnés par Schiegl *et al.* (1989 ; fig.61) sont fiables.

Si le point commun entre ces échantillons est la dégradation de bleu égyptien, cette dernière ne se produit pas *in-situ* dans la couche verte des cercueils. En effet, comme il a déjà été démontré (Chap. VII, II.4.) l'absence de gradient de chlore et la faible proportion de silicium dans les couches vertes permettent de réfuter cette hypothèse. Cependant, il peut être envisagé, tout comme dans le cas des bronzes, que le pigment vert originel soit composé d'un mélange de phases issues de l'altération du bleu égyptien, étant ici la source de cuivre et donc un intermédiaire entre le bronze et le pigment originel (fig.66).

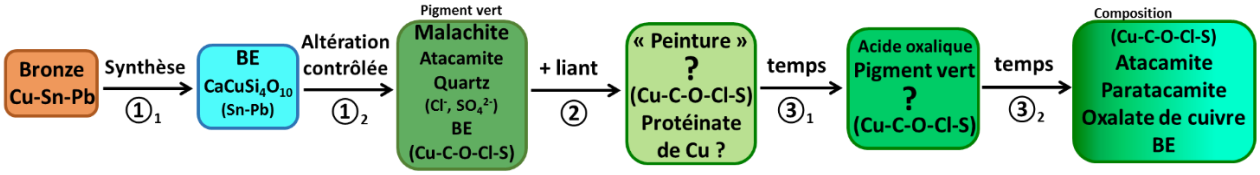


Figure 66 : schéma bilan des connaissances et interrogations sur la nature et l'origine des matériaux verts aujourd'hui présents sur les cercueils : ①1 réaction de synthèse du bleu égyptien à partir de bronzes ; ①2 réaction d'extraction du cuivre du bleu égyptien (BE) ; ② mélange pigment/liant ; ③ évolution du mélange avec le temps : ③1 transformation du liant en acide oxalique, ③2 formation d'oxalates. ©L. Brunel-Duverger.

L'étape ①$_1$ de synthèse du bleu égyptien à partir de bronzes est une réaction connue et décrite en chapitre I (II.5). Ce qui nous intéresse ici est l'étape ①$_2$ qui peut être en partie décrite par l'équation chimique donnée par Gimenez (2015). Cependant, comme indiqué précédemment, la dévitrification du bleu égyptien due à la présence d'ions chlorures transforme le pigment bleu en un mélange de phases de couleur verte composé essentiellement de chlorures basiques de cuivre et de malachite (Schiegl *et al.*, 1992). Les chlorures basiques de cuivre sont généralement identifiés comme étant des isomères de tri-hydroxychlorures de cuivre ($CuCl(OH)_3$; Scott, 2002). Ces matériaux ont été rencontrés principalement au niveau de peintures murales de tombes de l'Ancien Empire (III^e-VI^e dyn. ; 2700-2200 av. J.C.) et du Nouvel Empire (XVIII^e-XX^e dyn. ; 1570-1069 av. J.C. ; Schiegl *et al.*, 1989 ; Schiegl *et al.*, 1992). Ils ont aussi été mis en évidence sur d'autres supports comme des papyrus ou des cercueils (Green, 1995). Les travaux de Schiegl *et al.* (1989, 1992) préfèrent l'hypothèse de la dégradation du bleu égyptien pour justifier la présence de chlorures de cuivre (atacamite ; $Cu_2Cl(OH)_3$) et carbonates de cuivre (malachite ; $Cu_2CO_3(OH)_2$), quand El Goresy *et al.* (1986) proposent que ces matériaux résultent d'une synthèse. Scott (2016) est en faveur l'hypothèse formulée par Schiegl *et al.* (1989 ; 1992) suggérant que le pigment originel peut être à la fois sous la forme de bleu égyptien, d'azurite ou même de malachite.

Si le bleu égyptien est la source de cuivre du pigment originel, les résultats obtenus sur les cercueils, comme déjà précisé, sont davantage en faveur d'une transformation en dehors de la couche picturale. La réaction de transformation du bleu égyptien pourrait donc être assimilée à une synthèse de pigments verts. On peut ainsi proposer l'équation suivante :

$$4\ CaCuSi_4O_{10\,(s)} + 9\ H_3O^+_{(aq)} + CO_{2\,(aq)} + Cl^-_{(aq)} \rightarrow Cu_2Cl(OH)_{3\,(s)} + Cu_2CO_3(OH)_{2\,(s)} + 4\ Ca^{2+}_{(aq)} + 16\ SiO_{2\,(s)} + 11\ H_2O_{(l)} \quad (2)$$

En partant de cette équation (2) il apparaît évident qu'un tri des produits ait été réalisé ou bien la mise en solution de certains d'entre eux (Ca^{2+}, SiO_2) justifiant ainsi la faible proportion de silice ou de phases à base de calcium dans les couches vertes des cercueils. La réaction la plus simple semblerait être de faire réagir la cuprorivaïte ($CaCuSi_4O_{10}$) du bleu égyptien avec de l'acide chlorhydrique (HCl).

La première évocation de sa fabrication ne remonte qu'au IX^e siècle par un alchimiste arabe (Bensaude-Vincent et Stengers, 2001) via la réaction d'acide sulfurique et de chlorure de sodium selon la réaction suivante :

$$2\ NaCl_{(s)} + H_2SO_{4\,(aq)} \rightarrow NaSO_{4\,(s)} + HCl_{(aq)} \quad (3)$$

En effet, aucun texte n'atteste la production ou même l'emploi d'acide chlorhydrique durant l'Antiquité, mais il semble que l'acide sulfurique était connu des Grecs. Ce dernier est mentionné sous le nom de vitriol ou d'huile de vitriol, il est cité par Pline pour la mise en œuvre de la coupellation (opération métallurgique d'isolement des métaux précieux). Cet acide pouvait être obtenu par calcination de la pyrite (FeS_2 ; Jaubert, 1912). Cette réaction (3) permet de justifier à la fois la présence d'ions sulfates et d'ions chlorures dans la couche, ainsi que la dévitrification de la cuprorivaïte du bleu égyptien. La possible formation de $CaSO_4$, semble aussi en adéquation avec les résultats obtenus sur les échantillons, préférant ainsi l'association du groupement sulfate au calcium plutôt qu'au cuivre. En effet, aucune analyse structurale n'a pu mettre en évidence la présence de sulfates de cuivre dans les échantillons.

Dans les divers échantillons verts du corpus, du bleu égyptien est présent dans des proportions plus ou moins importantes, comme il est le cas des deux prélèvements AF 9593 Cu8 (fig.62) et E 13037 Cu11. Ces grains de bleu égyptien dans la couche verte pourraient témoigner de ce processus de synthèse et correspondre à des résidus de la réaction (réactif non consommé ; étape 3 ou 4 fig.65). Se pourrait-il que les échantillons provenant des cercueils correspondent au pigment non-altéré ? Cette hypothèse, si elle est confirmée, justifierait la similarité de morphologie de ces échantillons avec les chlorures de cuivre issus de la dégradation de bleu égyptien en contexte de tombes (Schiegl *et al*., 1989 ; fig.61) et de la même façon leur différence avec les autres échantillons du corpus.

Des analyses complémentaires sur ces deux échantillons seraient nécessaires et des expériences nécessiteraient d'être réalisées pour confirmer cette hypothèse. En effet, la réaction proposée peut expliquer à la fois la formation des espèces identifiées dans les couches vertes ainsi que la composition élémentaire du mélange initial correspondant au pigment vert original. La variabilité des compositions des échantillons pourrait se justifier par la variation des proportions de réactifs conduisant à la formation des matériaux verts à partir du bleu égyptien. Un tri des produits basé sur leur couleur pourrait également être envisagé et serait certainement distinct en fonction de la réalisation de la réaction sur des pains ou des grains de bleu égyptien. Pour ce qui est des morphologies, le raisonnement n'est basé que sur l'unique image MEB en figure 61. Des résultats complémentaires semblent primordiaux pour étayer ce raisonnement.

Conclusion

L'étude des matériaux verts avait pour objectif de comprendre et d'expliquer les processus chimiques ayant régi à la fois leur altération mais aussi leur création, de manière à apporter des éléments pour l'identification d'ateliers de production de cercueils à fond jaune de la XXI^{e} dynastie. Cette étude a été réalisée sur 32 prélèvements dont le caractère multicouche et multi-phasé a rendu nombre d'analyses difficiles à entreprendre. Cependant, l'interprétation des résultats obtenus a permis de mettre en évidence de nouveaux éléments de connaissance.

Le point primordial de cette étude est le postulat de départ selon lequel aucun échange d'ions chlorures ou sulfates n'a pu se produire, au cours du temps, entre la couche verte et les autres couches de la stratigraphie, ni même avec l'environnement. En conséquence, la composition en éléments Cu, Cl et S des couches vertes serait restée inchangée malgré les possibles transformations de phases ayant pu avoir lieu au cours de l'altération du pigment originel.

La seule certitude quant à la nature du pigment originel est qu'il a été obtenu à partir de bronze. En effet, le cuivre présent dans les couches vertes des cercueils est systématiquement associé à des traces d'étain et/ou de plomb témoignant de son origine synthétique. En se basant sur les divers résultats obtenus, deux hypothèses de recettes de fabrication du pigment vert originel ont été proposées (fig.67).

La première hypothèse propose l'obtention, par la corrosion contrôlée de bronze, d'un mélange de phases au cuivre composé de carbonate de cuivre majoritaire (malachite, $Cu_2CO_3(OH)_2$), de chlorures de cuivre (atacamite/paratacamite, $Cu_2Cl(OH)_2$) et de sulfate de cuivre (brochantite, $Cu_4SO_4(OH)_6$). Une recette précise n'a pas pu être établie, mais pour que la réaction se produise le système a besoin de la présence d'ions carbonates, chlorures et sulfates, très certainement sous forme aqueuse afin de permettre la précipitation des différentes phases du pigment vert.

La deuxième hypothèse suppose l'utilisation de bleu égyptien comme intermédiaire entre le bronze et le pigment vert. Ainsi, le cuivre de ce dernier ne serait pas directement obtenu à partir de bronze, mais à partir de celui du bleu égyptien, lui-même extrait à partir de bronze. Le pigment vert serait donc réalisé par la dégradation contrôlée de ce pigment bleu. Ce dernier, s'altère en un mélange de carbonate de cuivre (malachite, $Cu_2CO_3(OH)_2$) et de chlorures de cuivre (atacamite/paratacamite, $Cu_2Cl(OH)_2$; Schiegl *et al.,* 1989 ; Schiegl *et al.,* 1992) quand il se trouve en un milieu acide (Gimenez, 2015), riche en ions chlorures, et, certainement, en ions carbonates. Dans le cas de cette seconde hypothèse, les sulfates sont associés au calcium sous la forme de gypse ($CaSO_4.2H_2O$) et non plus au cuivre (brochantite, $Cu_4SO_4(OH)_6$).

Les grains de bleu égyptien identifiés dans les couches vertes des cercueils seraient ici des résidus de la fabrication, alors qu'ils auraient été ajoutés dans le cas de la première hypothèse dans le but de modifier la teinte du mélange initial. Les proportions des différentes phases constitutives du pigment originel varient en fonction de la recette mise en place, et cela quel que soit la synthèse (① ou ①'$_1$ + ①'$_2$; fig.67). Autrement dit, elles dépendent des quantités d'ions carbonates, chlorures et sulfates introduits lors de la fabrication. Le mélange formé, composé en majorité de phases au cuivre, contient également des traces d'autres éléments (Ca, Na, P, etc.), possibles résidus de fabrication.

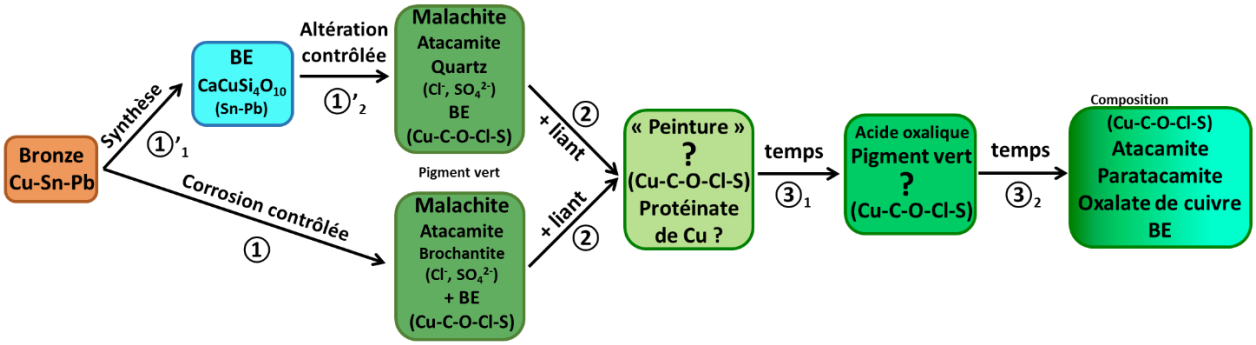


Figure 67 : schéma bilan des connaissances sur la nature et l'origine des matériaux verts aujourd'hui présents sur les cercueils ; deux hypothèses de fabrication. Hypothèse 1 : ① corrosion contrôlée de bronzes ; Hypothèse 2 : ①'$_1$ réaction de synthèse du bleu égyptien (BE) à partir de bronzes + ①'$_2$ réaction d'extraction du cuivre du bleu égyptien ; ② mélange pigment/liant ; ③ évolution du mélange avec le temps : ③$_1$ transformation du liant en acide oxalique, ③$_2$ formation d'oxalates. ©L. Brunel-Duverger.

Il est donc envisageable que ces recettes puissent être rattachées à un atelier de production. Le pigment vert obtenu est ensuite mélangé à un liant protéinique, avec lequel les phases au cuivre vont complexer pour donner probablement un protéinate de cuivre (étape ② ; fig.67). La dégradation par oxydation du protéinate, ou du liant protéinique, entraîne la production d'acide oxalique ($H_2C_2O_4$) dans le système (étape ③$_1$; fig.67 ; Lluveras *et al.*, 2010 ; Zoppi *et al.*, 2010). Cette molécule est responsable de la formation d'oxalates de cuivre (CuC_2O_4), espèce largement identifiée par spectroscopie IRTF au sein des différentes couches vertes (étape ③$_2$; fig.67).

Les ions chlorures libérés lors de la formation du protéinate et des oxalates de cuivre vont entraîner une nouvelle phase de transformation de la matière. Les couronnes réactionnelles riches en chlore et en cuivre suggèrent en effet la néoformation de chlorures de cuivre en périphérie des grains. Cette formation n'est possible que si l'acide oxalique est suffisamment consommé, permettant au système d'atteindre le pH nécessaire à la précipitation de chlorures de cuivre du type atacamite ou paratacamite ($Cu_2Cl(OH)_3$). L'avancement de cette dernière étape d'altération dépend de la quantité de chlore disponible initialement dans le système. Elle est donc directement liée à la recette de fabrication du pigment.

À la lumière des résultats obtenus, quelques questions restent ouvertes. En premier lieu, la disponibilité des matières premières (bronze et bleu égyptien) ne nous permet pas de discriminer une hypothèse par rapport à l'autre. Tous deux sont en effet largement présents dans la production

artisanale de la XXI^{e} dynastie égyptienne. En deuxième lieu, nous n'avons, pour l'heure, pas d'explication en ce qui concerne les formes losangiques des nombreux grains constitutifs des couches vertes des cercueils du corpus. Il peut s'agir soit d'une phase minérale (dolomite) qui aurait été remplacée de manière homéomorphique, soit d'une néoformation, ou même des deux. En l'état d'avancement de ce travail, nous n'avons pas de réponse précise à ce sujet. Il serait intéressant de pouvoir identifier son origine qui semble tout de même liée, de par sa large représentation, aux matériaux constitutifs des couches vertes. En troisième lieu, il apparaît important que les hypothèses de recettes proposées fassent l'objet d'une étude à part entière et d'expériences complémentaires, afin de pouvoir tester leur validité.

Il serait, en particulier, intéressant de comprendre précisément les phénomènes d'altération du bleu égyptien, ainsi que la chimie qui régit sa transformation en malachite et en chlorures de cuivre au sein de la couche en contexte de peintures murales de tombes (Schiegl *et al.,* 1989 ; Schiegl *et al*., 1992). De fait, l'équation de la réaction fournie par Gimenez (2015) justifie uniquement la transformation de la cuprorivaïte en chlorures de cuivre. Cependant, d'autres études (Schiegl *et al.,* 1989 ; Schiegl *et al*., 1992) montrent que cette réaction est en réalité bien plus complexe, faisant intervenir la dévitrification de la phase vitreuse ainsi que la formation de carbonate de cuivre. De plus, il serait intéressant de déterminer l'acidité nécessaire à la réalisation de cette réaction. Finalement, un intérêt tout particulier devrait être porté aux grains de bleu égyptiens présents dans les couches vertes des cercueils, qui avaient été jusqu'alors quasi-systématiquement ignorés. Des campagnes d'observation et d'analyses sont d'ores et déjà envisagées avec pour objectif de déterminer si ces grains portent des traces d'une éventuelle altération et ainsi soutenir une des deux hypothèses (① ou ①'$_1$ + ①'$_2$; fig.67).

Le corpus étudié couvre Thèbes et sa province, mais aussi une période chronologique allant du milieu de la XXI^{e} dynastie au milieu de la XXII^{e}, soit environ un siècle. En dépit de ces paramètres et de la variation de la composition élémentaire des couches vertes, les analyses tendent tout de même à suggérer que le pigment vert utilisé par les artisans égyptiens a été obtenu via un seul et même processus. Dans la réflexion future autour de sa fabrication, il semble primordial de prendre également en considération l'aspect pratique, ainsi que la notion de rendement de la production et cela à grande échelle. Cet aspect pourrait en effet apparaître comme discriminant dans la validation des hypothèses de synthèse proposées ici (fig.67).

Annexes Partie 3



Figure 68 : superposition de la cartographie XRF-2D du Cu raie K (vert) et de l'image LIR (blanc grisé) attestant de la présence de bleu égyptien ; paroi extérieure du cercueil n° inv. AF 9592. ©C2RMF/A. Maigret et L. Brunel-Duverger.



Figure 69 : superposition de la cartographie XRF-2D du Cu raie K (vert) et de l'image LIR (blanc grisé) attestant de la présence de bleu égyptien ; paroi extérieure du cercueil n° inv. E 13037. ©C2RMF/A. Maigret et L. Brunel-Duverger.

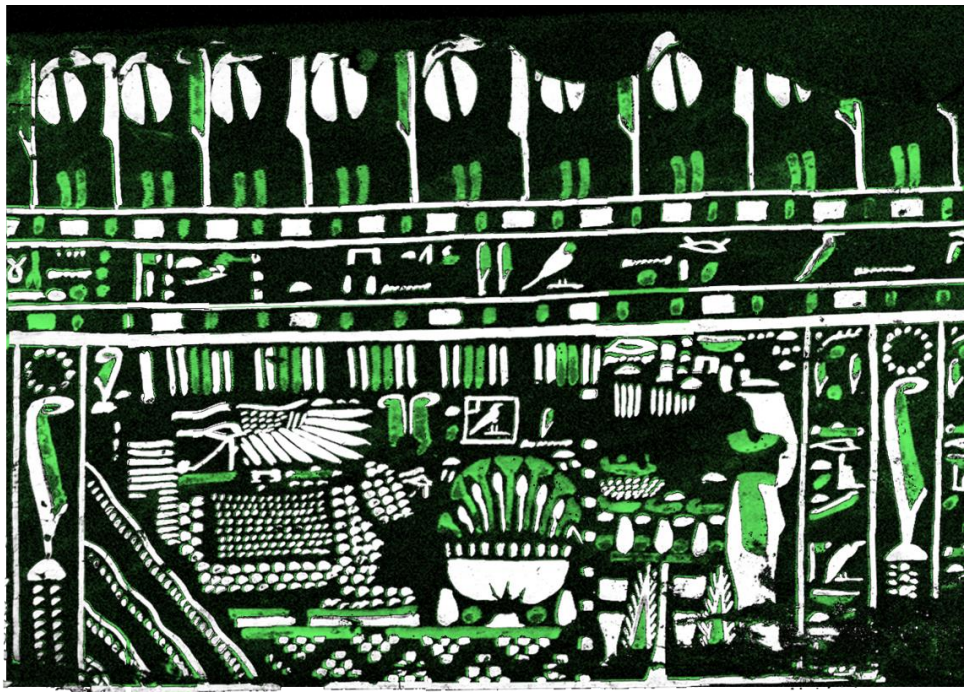


Figure 70 : superposition de la cartographie XRF-2D du Cu raie K (vert) et de l'image LIR (blanc grisé) attestant de la présence de bleu égyptien ; paroi extérieure du cercueil n° inv. E 18840. ©C2RMF/A. Maigret et L. Brunel-Duverger.



Figure 71 : superposition de la cartographie XRF-2D du Cu raie K (vert) et de l'image LIR (blanc grisé) attestant de la présence de bleu égyptien ; paroi extérieure du cercueil n° inv. E 18843. ©C2RMF/A. Maigret et L. Brunel-Duverger.



Figure 72 : superposition de la cartographie XRF-2D du Cu raie K (vert) et de l'image LIR (blanc grisé) attestant de la présence de bleu égyptien ; paroi extérieure du cercueil n° inv. E 20043. ©C2RMF/A. Maigret et L. Brunel-Duverger.

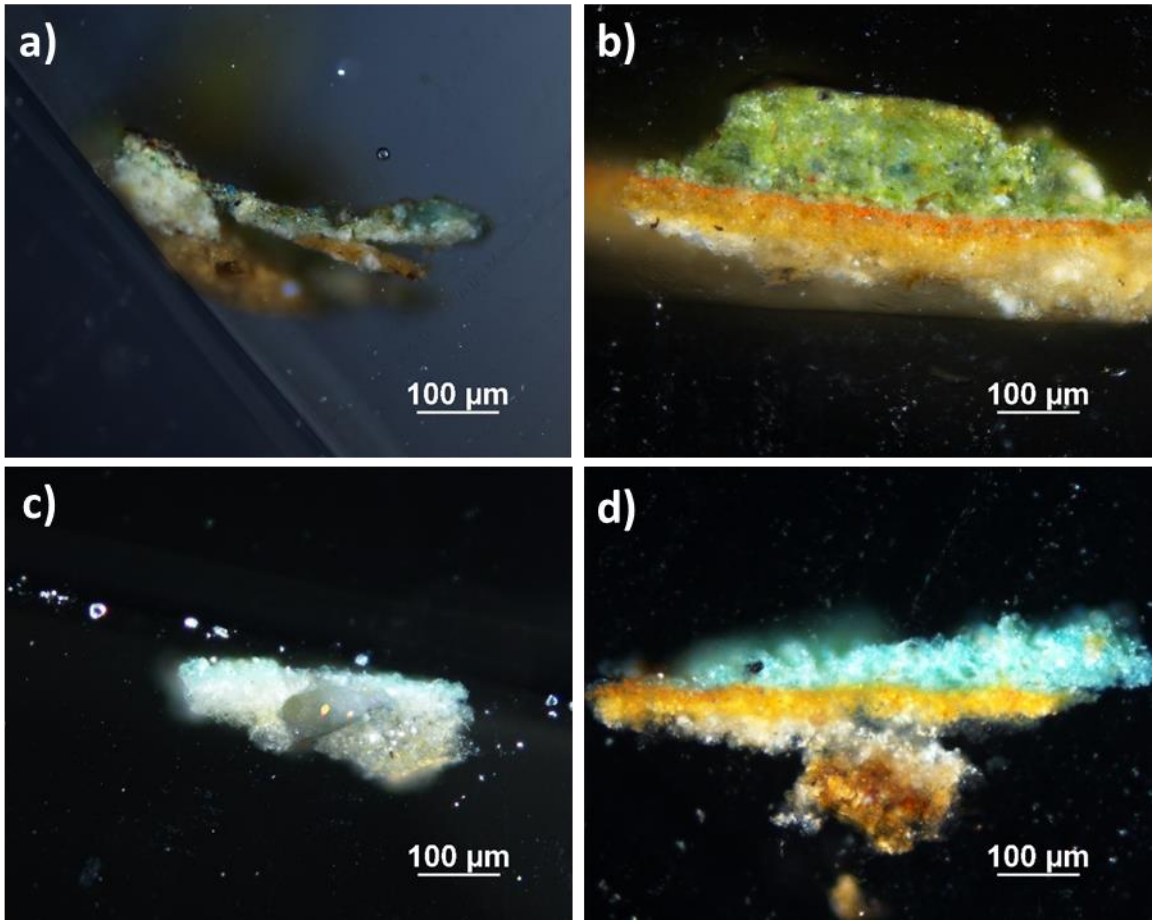


Figure 73 : images au MO des coupes stratigraphiques des échantillons verts du cercueil n° inv. AF 9590 : (a) Cu4 ; (b) Cu6 ; (c) Co5 ; (d) Co6. ©C2RMF/L. Brunel-Duverger.

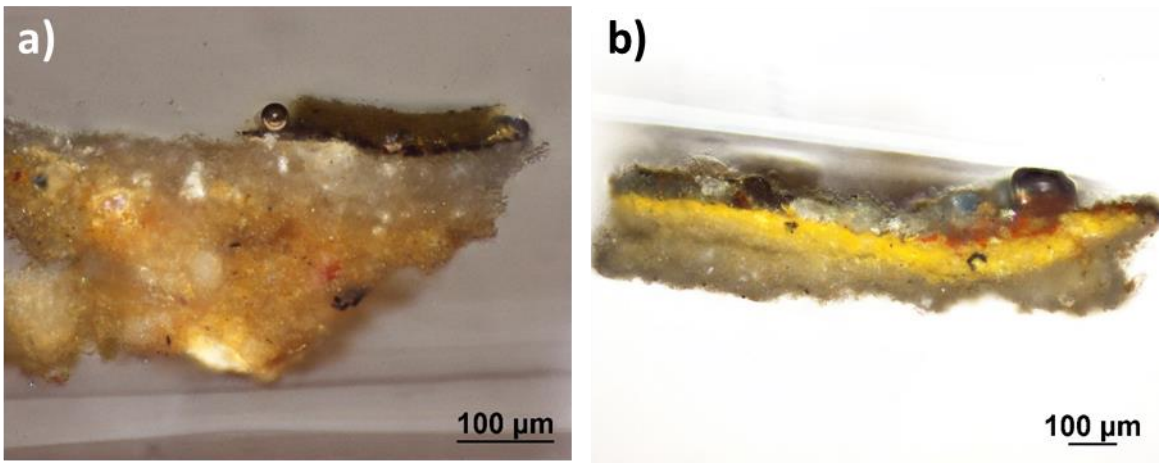


Figure 74 : images au MO des coupes stratigraphiques des échantillons verts du cercueil n° inv. AF 9591 : (a) Cu9 ; (b) Cu10. ©C2RMF/L. Brunel-Duverger.

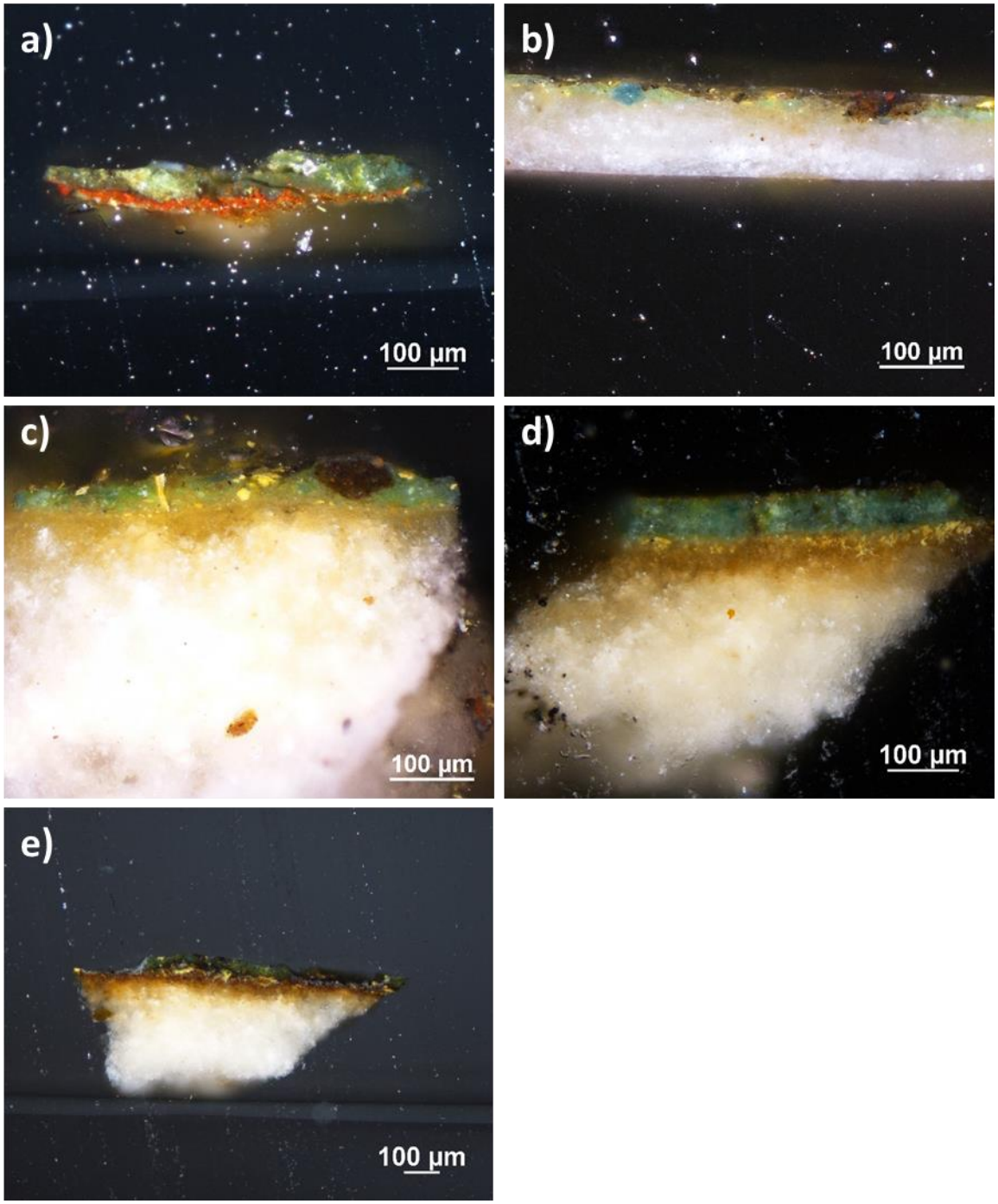


Figure 75 : images au MO des coupes stratigraphiques des échantillons verts du cercueil n° inv. AF 9592 : (a) Cu7 ; (b) Cu8(1) ; (c) Cu8(2) ; (d) Co1 ; (e) Co4. ©C2RMF/L. Brunel-Duverger.

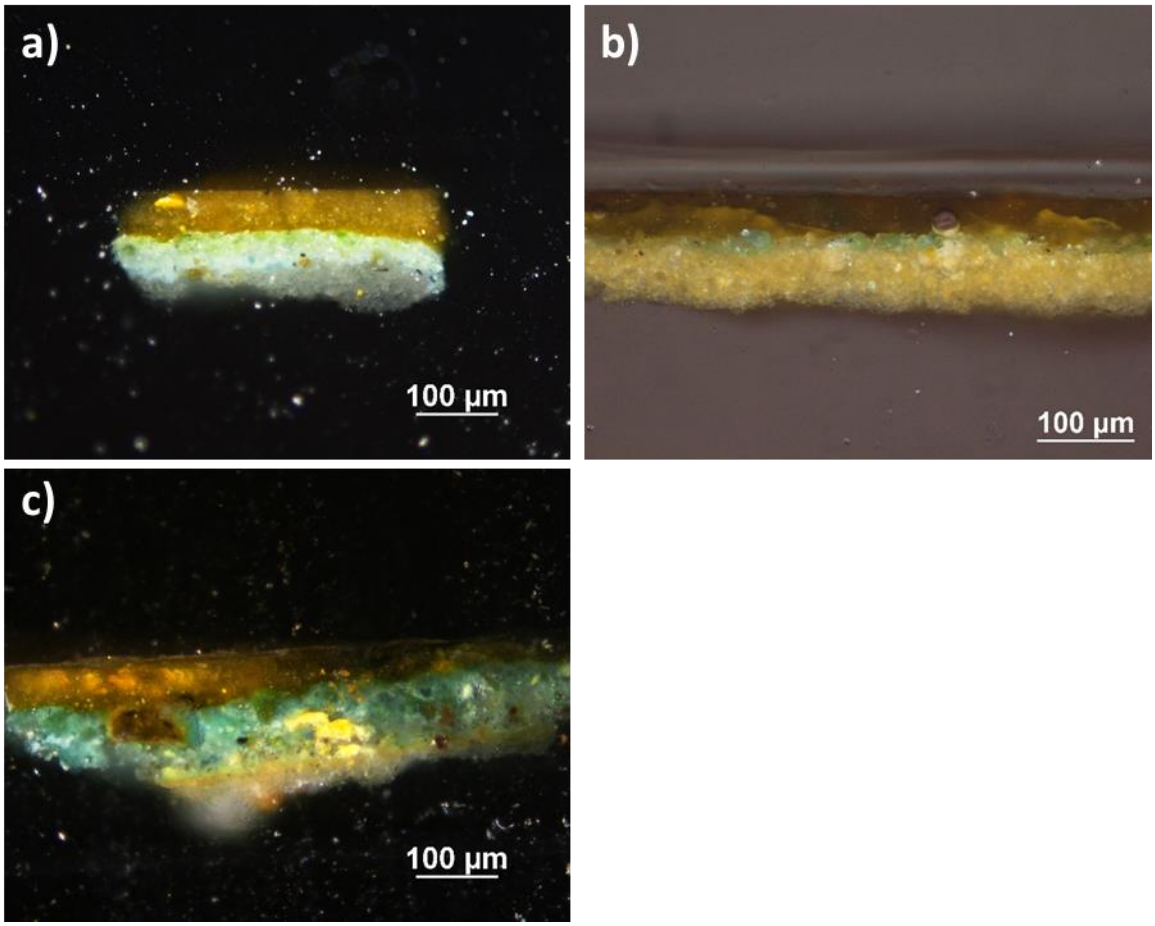


Figure 76 : images au MO des coupes stratigraphiques des échantillons verts du cercueil n° inv. AF 9593 : (a) Cu8 ; (b) Cu11 ; (c) Co4. ©C2RMF/L. Brunel-Duverger.

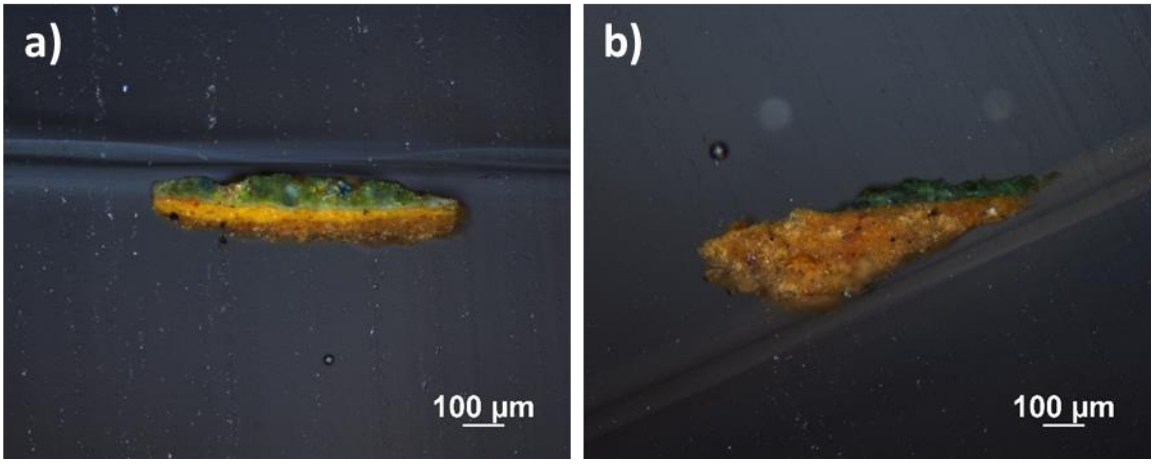


Figure 77 : images au MO des coupes stratigraphiques des échantillons verts du cercueil n° inv. AF 95 : (a) Cu1 ; (b) Cu8. ©C2RMF/L. Brunel-Duverger.

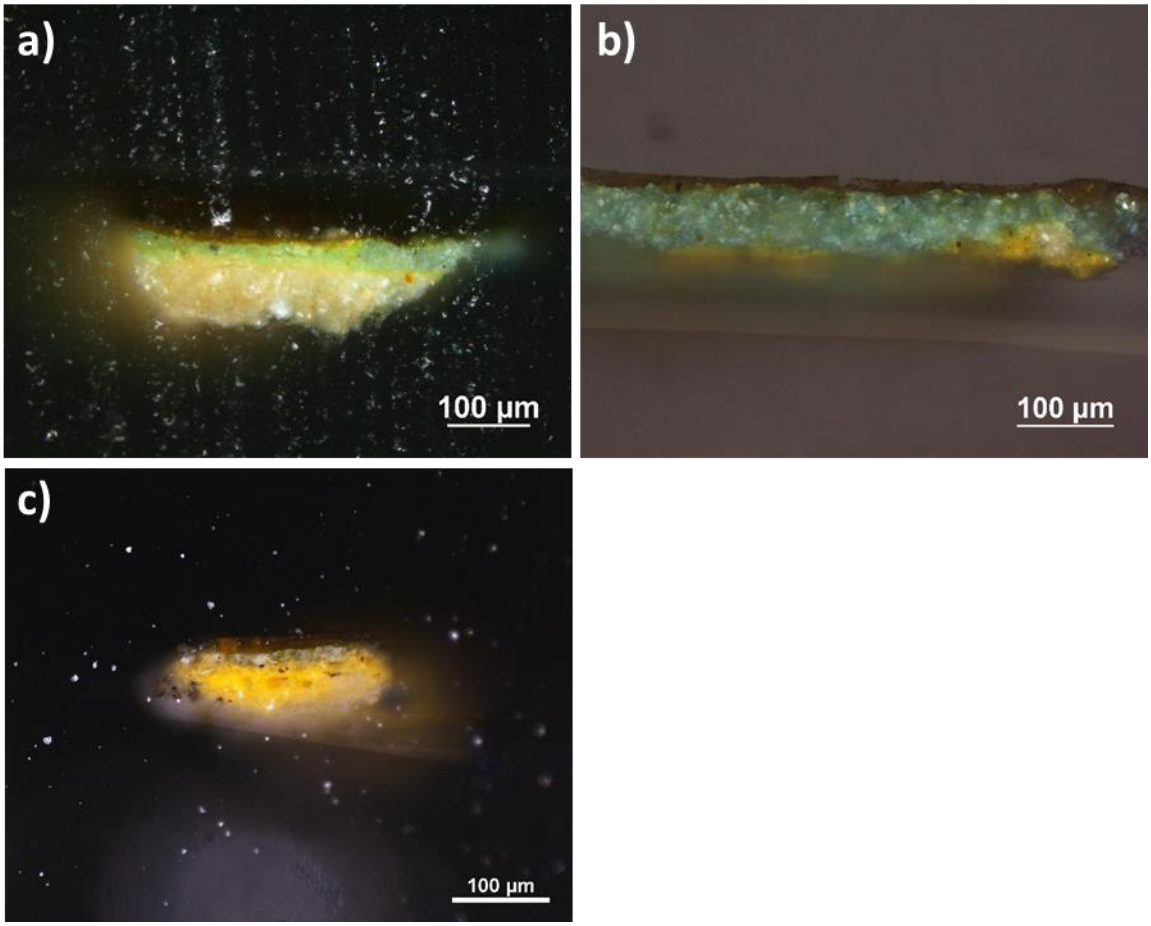


Figure 78 : images au MO des coupes stratigraphiques des échantillons verts du cercueil n° inv. E 13037 : (a) Cu5 ; (b) Cu11 ; (c) E 13045 Co3. ©C2RMF/L. Brunel-Duverger.

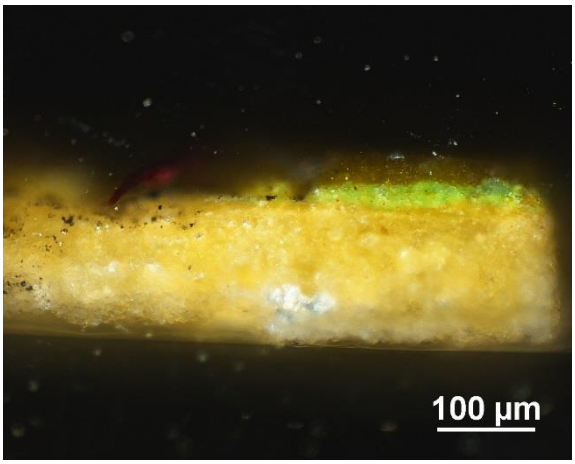


Figure 79 : image au MO de la coupe stratigraphique de l'échantillon vert 1 du fragment de cercueil n° inv. E 20043. ©C2RMF/L. Brunel-Duverger.

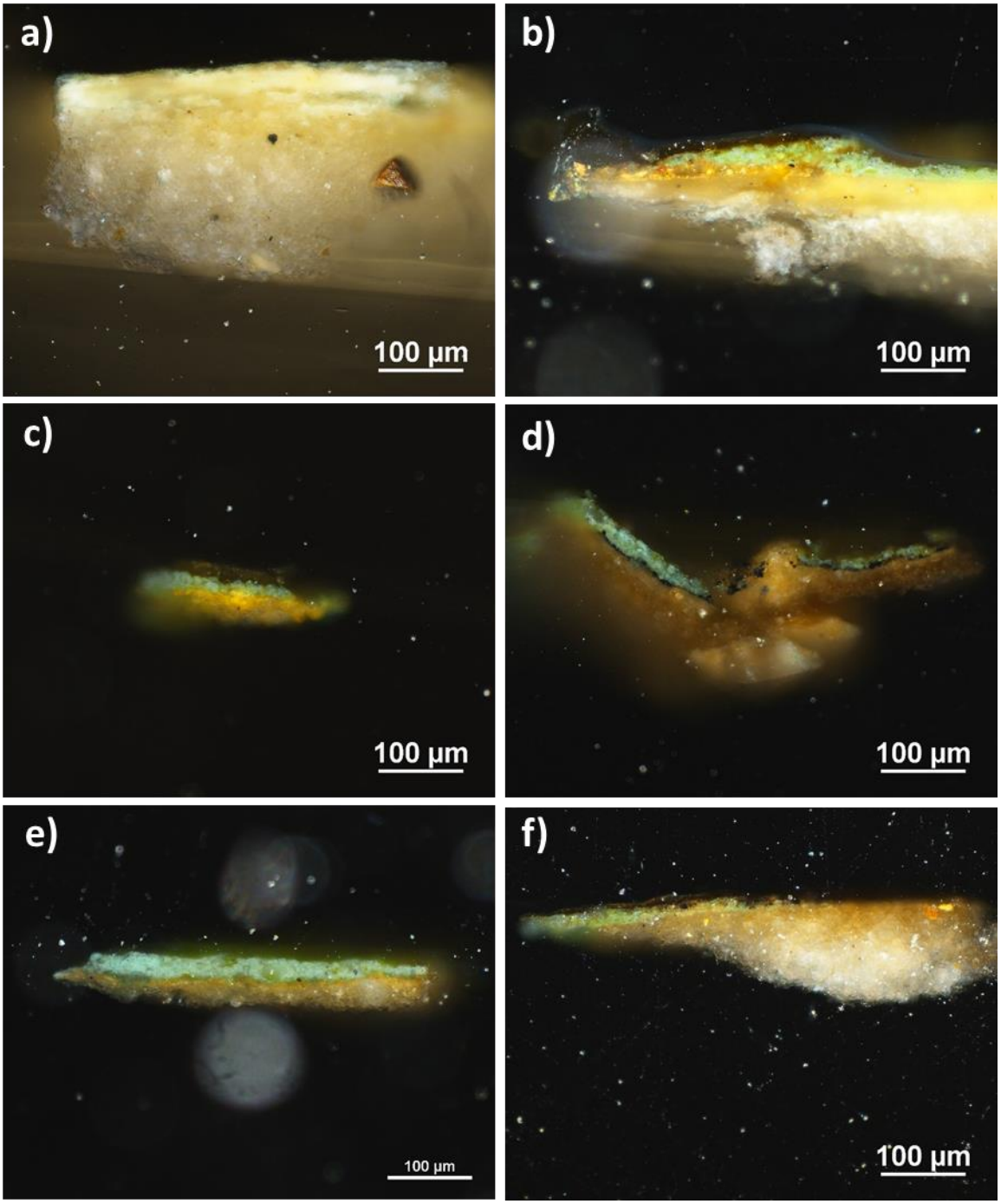


Figure 80 : images au MO des coupes stratigraphiques des échantillons verts du cercueil n° inv. E 18840 : (a) Cm3 ; (b) Cm4 ; (c) Cu9 ; (d) Cu12 ; (e) Co16 ; (f) Co17. ©C2RMF/L. Brunel-Duverger.

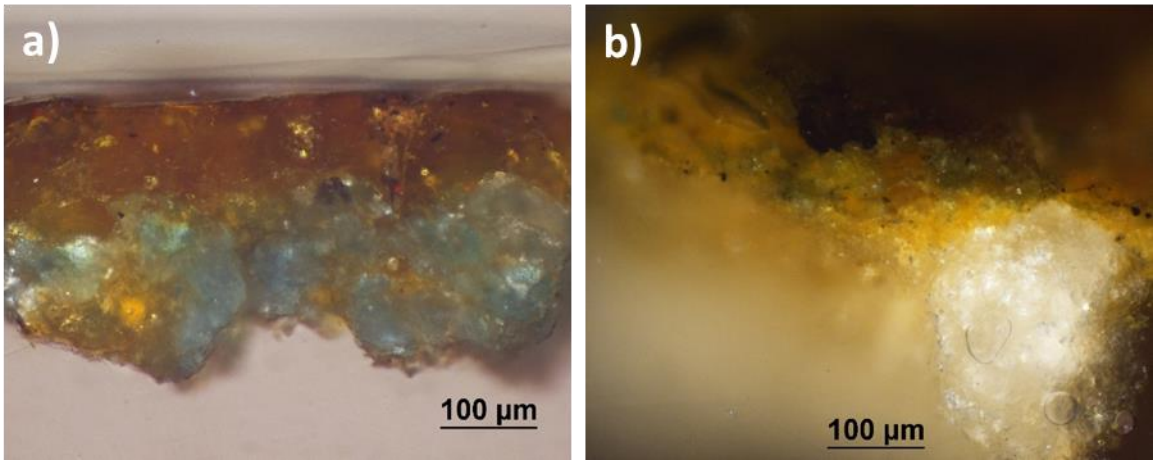


Figure 81 : images au MO des coupes stratigraphiques des échantillons verts du cercueil n° inv. E 18843 : (a) Co2 ; (b) Cu2. ©C2RMF/L. Brunel-Duverger.

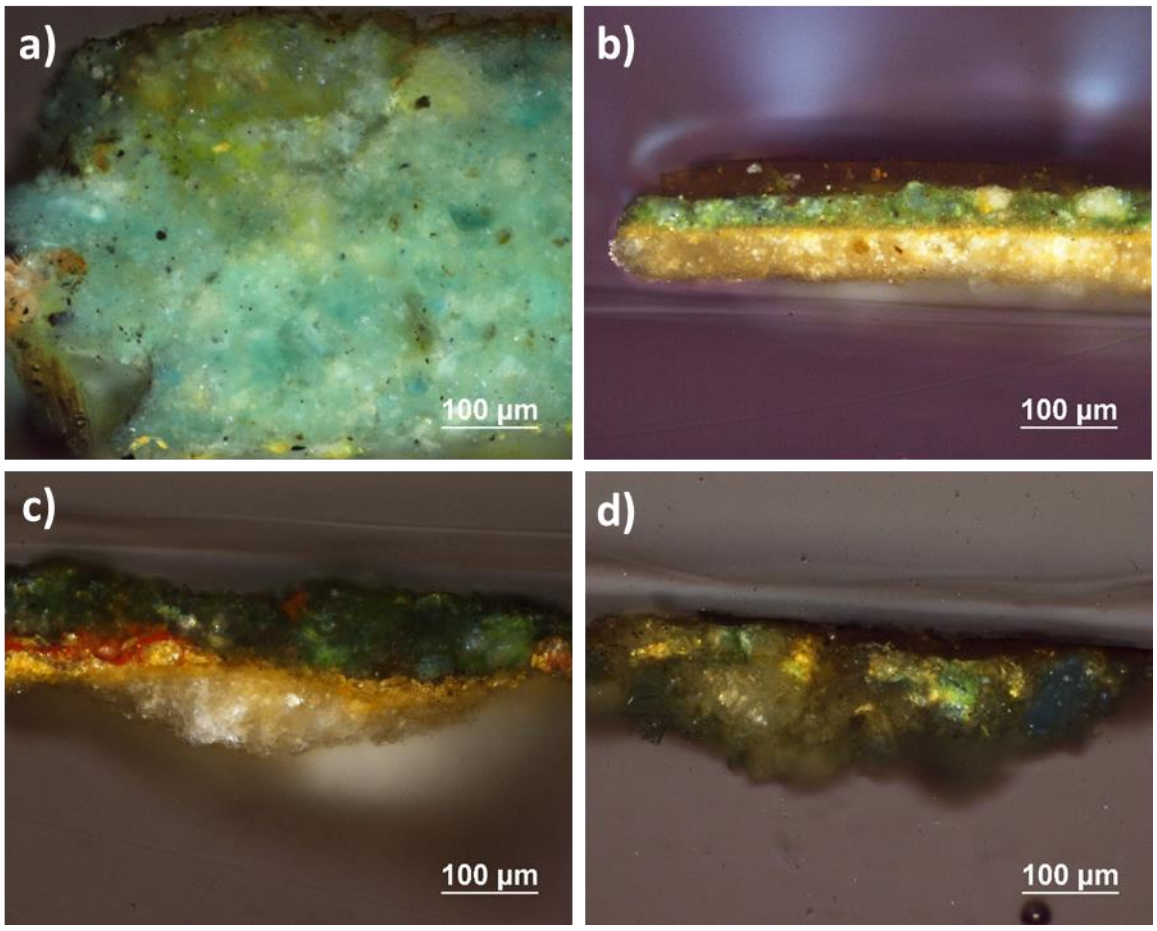


Figure 82 : images au MO des coupes stratigraphiques des échantillons verts du cercueil n° inv. N 2562 : (a) Co1 ; (b) Cu2 ; (c) Cu3(1) ; (d) Cu3(2). ©C2RMF/L. Brunel-Duverger.

Conclusion Générale

Le travail mené au cours de cette thèse a permis, d'une part, d'apporter de nouvelles connaissances en ce qui concerne la mise en œuvre de la production des cercueils connus sous la terminologie cercueils à fond jaune, et, d'autre part, d'aborder la problématique d'identification d'ateliers soulevée par le *Vatican Coffin Project* (VCP). Les résultats collectés ont permis également d'obtenir de nouveaux éléments quant aux pratiques artisanales égyptiennes d'il y a 3000 ans, en liant le geste de l'artisan à la symbolique du contexte funéraire.

L'étude matérielle poussée des 10 objets qui constituent le corpus a mis en évidence un schéma général de fabrication (fig.68) au sein duquel des variations ont été observées. Il s'agit principalement de la nature et de l'agencement des pièces de bois de la structure, de la nature et du nombre de couches de préparation blanche, de la nature des matériaux jaunes à l'échelle de l'objet comprenant celle de la couche de fond et de leur présence en suspension dans le vernis et, finalement, de la nature des matériaux verts.

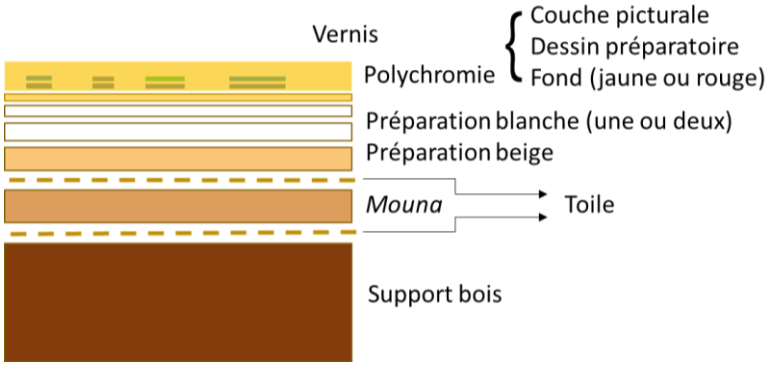


Figure 1 : schéma général de la mise en œuvre et de la mise en couleur des cercueils à fond jaune de la XXI^e dynastie égyptienne. ©C2RMF/L. Brunel-Duverger.

Ce travail, qui n'en est qu'à ses prémices, amène de nombreuses pistes de réflexion quant aux possibles signatures d'ateliers au sein du schéma général préalablement identifié (fig.68). En se basant sur l'ensemble des résultats, le croisement de ces données constitue une première base solide pour identifier des groupes d'objets qui définiront ce que l'on appellera des « groupes techniques ». Ces groupes, basés sur des critères purement matériels, ne pourront être dissociés de leur datation, leur provenance, ainsi que des données collectées par les études égyptologique, iconographique et paléographique. C'est le développement d'une base de données avec les différents partenaires du projet VCP qui nous permettra de les confirmer ou non, en comparant les approches historique et matérielle. En perspective, seule une étude systématique et à large échelle permettra de fournir des données suffisamment représentatives de la production pour discuter de toutes ces hypothèses.

Deux de ces pistes ont été suivies et développées au cours de ce doctorat à travers deux grands axes d'études : la détermination de la position de l'orpiment dans la stratigraphie (fond jaune et/ou vernis) et la compréhension des processus chimiques régissant la fabrication et la dégradation des pigments verts au cuivre.

Concernant le premier axe d'étude, nous avons mis en place un protocole analytique non-invasif et non-destructif permettant de déterminer la répartition des matériaux jaunes à une échelle représentative de l'objet. En effet, l'étude préliminaire sur micro-prélèvements avait révélé la mise en œuvre de quatre types de fonds jaunes (fig.69). Sur chacun de ces fonds pouvait être rencontré soit une couche de vernis pure, soit une couche de vernis contenant des grains d'orpiment en suspension.

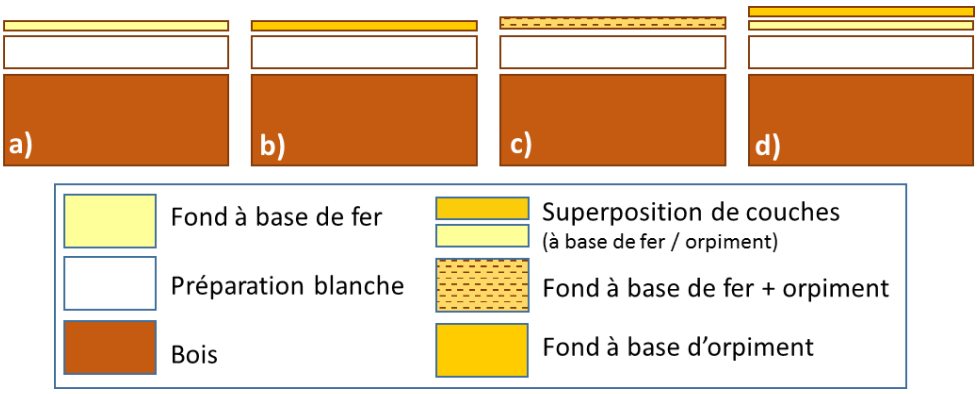


Figure 2 : schéma des différentes stratigraphies de fonds jaunes rencontrées ; (a) monocouche de pigment à base de fer ; (b) monocouche de pigment à base d'orpiment ; (c) monocouche d'un mélange de pigments : à base de fer + orpiment ; (d) bicouche : (1) pigment à base de fer ; (2) orpiment. ©L. Brunel-Duverger.

Par la mise en place de ce protocole, nous voulions répondre à deux points bien précis. Tout d'abord il s'agissait de caractériser la nature des matériaux jaunes à l'échelle de l'objet pour ainsi minimiser le nombre de prélèvements. Du fait de leur présence à la fois dans le fond mais aussi parfois dans le vernis, il était nécessaire de pouvoir les localiser dans les trois dimensions d l'objet, selon une surface (x,y) mais aussi une profondeur (z). Dans un second temps, nous cherchions à savoir si la présence de grains d'orpiment dans le vernis était le résultat de l'arrachage mécanique de grains du fond lors de l'application du vernis ou bien d'un ajout délibéré par l'artisan.

La méthodologie, développée sur des éprouvettes puis directement sur les cercueils, se décompose en trois temps (fig.70). La première étape fait intervenir des techniques d'imagerie permettant ainsi d'obtenir la répartition selon une surface (x,y) du vernis (avec l'imagerie UV), ainsi que celle des éléments constitutifs des matériaux jaunes (avec la cartographie XRF). La deuxième étape consiste à déterminer par une technique optique (OCT), la présence de particules en suspension dans le vernis.

La dernière, se propose d'identifier structuralement les matériaux présents et plus spécifiquement de distinguer les différents matériaux à base d'arsenic pouvant être employés dans la mise en couleur des objets. Il s'agit de distinguer l'orpiment (As_2S_3) du pararéalgar (As_4S_4), mais aussi la possible utilisation de talmessite ($Ca_2Mg(AsO_4)_2.2H_2O$).

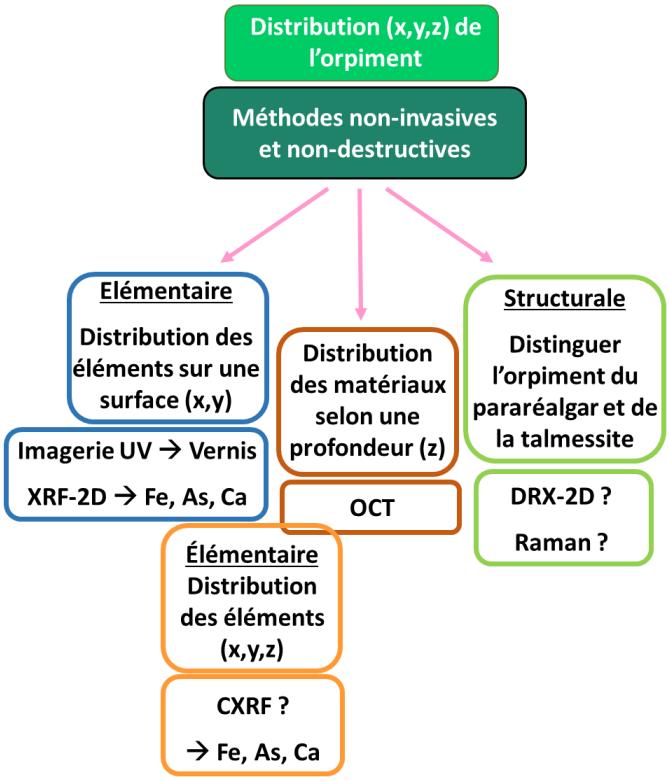


Figure 3 : schéma récapitulatif de la méthodologie complète pour déterminer la position en (x,y,z) de l'orpiment.

Pour ce dernier cas, la technique (DRX) employée *in-situ* n'a pas donné de résultats appréciables. Il nous semble prometteur d'envisager à l'avenir d'autres techniques d'identification structurale : la DRX-2D et la spectroscopie Raman. Enfin, au vu de la difficulté d'attribuer une composition précise au fond et aux grains en suspension dans le vernis quand ils sont présents, il peut être envisagé d'ajouter la technique de micro-fluorescence de rayons X confocale (CXRF) afin d'obtenir des profils élémentaires en (z), complémentaires des cartographies XRF.

À partir des résultats obtenus grâce à cette méthodologie, nous avons constaté sur certains cercueils, la présence de plusieurs couches de vernis superposées, mais surtout, nous avons montré que les artisans ajoutaient délibérément des grains d'orpiment dans le vernis. Cette pratique semble être davantage à rapprocher de la symbolique du geste, que d'une finalité purement esthétique. Le contexte funéraire de cette production ne nous permet pas de la dissocier du caractère symbolique auquel elle renvoie. Chaque matériau, chaque couleur, chaque geste est empreint d'une connotation divine et renvoie aux croyances des égyptiens d'une vie dans l'Au-delà.

En effet, il est important de garder à l'esprit que dans la gamme chromatique égyptienne, le caractère brillant de tout matériau, désigné par le terme *hedj,* renvoie à la nature de la chair des dieux, qui dans leur conception était faite d'argent métal (Tiradritti, 2007). De ce fait, il est possible que cet ajout d'orpiment dans le vernis cherche davantage à diviniser, par cette dernière étape, le corps du défunt qu'à simplement donner une tonalité jaune, voire dorée, à l'objet.

En ce qui concerne le deuxième axe d'étude, la nature chimique précise du pigment vert et son mode de formation n'ont pas pu être déterminées avec certitude. Cette étude a cependant montré que le pigment originel, composé probablement d'un mélange de plusieurs phases, s'est transformé au cours du temps. Majoritairement à base de cuivre, il contient également du chlore, du soufre, du carbone et de l'oxygène en proportions variables selon les échantillons. La présence systématique de traces d'étain et de plomb suggère que le cuivre est extrait de bronze par un processus de synthèse.

D'autre part, l'absence de gradients de chlore et de soufre dans les couches sous et sus-jacentes des différentes couches vertes semble suggérer que ces éléments étaient présents initialement dans le pigment vert. Ainsi, la proportion actuelle de ces éléments est représentative de la proportion initiale. De ce fait, tout transfert de ces ions depuis les autres couches de la stratigraphie ou bien l'environnement n'est pas envisagé. En partant de ce postulat, seulement un mélange de plusieurs phases permet de justifier les proportions en Cu, Cl et S mesurées dans les couches vertes actuelles et qui sont donc à l'image de la composition du pigment vert originel. À partir des analyses structurales ayant pu identifier des oxalates de cuivre (CuC_2O_4) et des tri-hydroxychlorures de cuivre (atacamite/paratacamite ; $Cu_2Cl(OH)_3$) et de la littérature, nous avons proposé un mélange possible d'au moins deux phases au cuivre, des carbonates majoritaires et des chlorures minoritaires. Ces dernières sont associées à des phases sulfates (minoritaires), pouvant être soit de cuivre, soit de calcium, ainsi qu'à des grains de bleu égyptien et d'autres phases contenant du chlore, du soufre, du calcium et d'autres éléments (Sn, Pb, Na, P, etc.). Ce mélange constituerait le pigment vert originel obtenu par une synthèse.

Deux hypothèses ont pu être établies quant à la méthode pour obtenir les phases au cuivre qui correspondent au système tel que nous le caractérisons aujourd'hui : une corrosion contrôlée de bronze ou une dégradation contrôlée de bleu égyptien.

Le processus d'altération semble, quant à lui, lié à l'action du liant. Ce dernier a été identifié grâce à des tests micro-chimiques comme étant de nature protéinique, probablement une colle de peau.

L'oxydation de ces matériaux a produit de l'acide oxalique (Lluveras *et al.*, 2010 ; Zoppi *et al.*, 2010) responsable de la formation des oxalates de cuivre (Svarcova *et al.*, 2009) aujourd'hui présents dans les couches vertes des cercueils. La formation de chlorures de cuivre semble se produire dans un second temps et se trouve mise en évidence par la présence de couronnes réactionnelles riches en chlore.

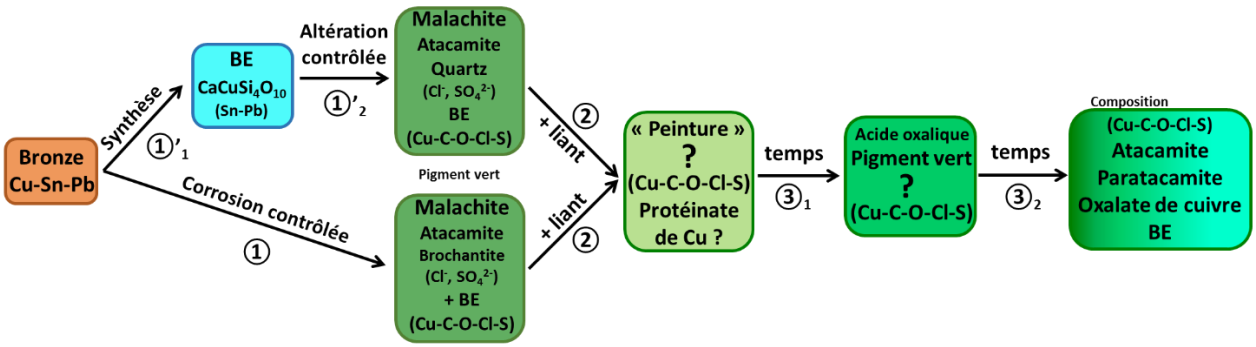


Figure 4 : schéma bilan des connaissances sur la nature et l'origine des matériaux verts aujourd'hui présents sur les cercueils ; deux hypothèses de fabrication. Hypothèse 1 : ① corrosion contrôlée de bronzes ; Hypothèse 2 : ①'$_1$ réaction de synthèse du bleu égyptien (BE) à partir de bronzes + ①'$_2$ réaction d'extraction du cuivre du bleu égyptien ; ② mélange pigment liant ; ③ évolution du mélange avec le temps : ③$_1$ transformation du liant en acide oxalique, ③$_2$ formation d'oxalates. ©L. Brunel-Duverger.

Dans les deux cas, les hypothèses formulées envisagent le recyclage de matière première : bronze ou bleu égyptien (fig.71). Ce recyclage est d'ailleurs l'une des seules certitudes que nous avons sur l'origine du pigment vert. Dans la palette du peintre, seuls le bleu et le vert peuvent être obtenus par recyclage de matière première. Ce point est intéressant, aussi d'un point de vue symbolique. En effet, le bleu et le vert sont décrits par la même terminologie chromatique, *ouadj*, qui définit le paysage nilotique, les mondes végétal et aquatique, la vie. Il est également symbole de la carnation de résurrection d'Osiris et renvoie aux notions de renaissance et de régénération (Mathieu, 2009). Des notions que l'on retrouve, dans un certain sens, dans la matière recyclée. Quand un précédent travail de thèse cherchait à prouver que le vert égyptien n'était pas du bleu (Pagès-Camagna, 1999), serait-il possible d'envisager que le vert employé sur les cercueils à fond jaune de la XXI^{e} dynastie proviennent de ce fameux bleu égyptien ? La question mérite d'être soulevée. Un travail complémentaire apparaît ici nécessaire afin d'identifier avec précision les processus chimiques à l'origine du pigment originel et ainsi valider l'une ou l'autre des deux hypothèses formulées.

Bibliographie

ABD EL AAL S., 2011, Identification of Painting Layers of Sennefer Tomb by Ion Beam Analysis, Proceedings of the VIII International Conference ION, Kazimierz Dolny, Poland, June 14-17 2010, In: Acta Physica Polonica A, 120 (1), pp. 144-148.

ANDERSON D.M.W., 1978, Water-Soluble Plant Gum Exudates – Part 2: the 'Combertum' Gums, In: Process Biochem, 18 (13), pp. 4-5.

ANDROS L., JURIC M., PLANINIC P., ZILIC D., RAKVIN B., MOLCANOV K., 2010, New Mononuclear Oxalate Complexes of Copper (II) with 2D and 3D Architectures: Synthesis, Crystal Structure and Spectroscopic Characterization, In: Polyhedron, 29 (4), pp. 1291-1298.

D'AMICONE E., VIGNA L., 1998, Analysis of Pigments and Painting Technique in the Rock-Cut Tombs at Qau El-Kebir, In: La Couleur dans la Peinture et l'Émaillage de l'Égypte Ancienne, (ed.) Colinart S. et Menu M., CUEBC, Ravello, 20–22 Mars 1997.

AUCOUTURIER M., DELANGE E., MEYOHAS M.-E., 2004, Karoma, Divine Adoratrice d'Amon : Son Histoire, sa Restauration, l'Étude en Laboratoire, In: Techné n°19, pp. 7-16.

AUFRERE S. H., 1991, L'univers Minéral, In: La Pensée Égyptienne, Bibliothèque d'Étude, 105, (ed.) Institut Français d'Archéologie Orientale du Caire.

BAINES J., 1985, Fecundity Figures: Egyptian Personification and the Iconography of a Genre, (ed.) Warminster: Aris & Philips.

BANDY M.C., 1938, Mineralogy of Three Sulphate Deposits of Northern Chile, In: American Mineralogist, 23, pp. 669-760.

BANIK G., STACHELBERGER H., WACHTER O., 1982, Investigation of the Destructive Actions of Copper Pigments on Paper and Consequences for Conservation, In: Science and Technology in the Service of Conservation, pp. 75-78.

BANIK G., 1989, Discoloration of Green Copper Pigments in Manuscripts and Works of Graphic Arts, In: Restaurator, 10, pp. 61-73.

BARAN E.J., MONJE P.V., 2008, Oxalate Biominerals, In: Met. Ions Life Sci. 4, pp. 219–254.

BARIAND P., HERPIN P., 1960, Bulletin de la Société Française de Minéralogie et Cristallographie, 83, pp. 118-121.

BARRANDAS N.P., JEYNES C., 2008, Advanced Physics and Algorithms in the IBA DataFurnace, In: Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 266 (8), pp. 1875-1879.

BARTHELMY D., 2005, Talmessite Mineral Data, Handbook of Mineralogy, Mineral Data Publishing, version 1.

BARTOS F., 2011, TT65-The Survival of a New Kingdom Tomb in the Third Intermediate Period and Late Period, In: Collegium Hungaricum Societatis Europaeae Studiosorum Philologiae Classicae.

BAYER G., WIEDEMANN H.G., 1976, Le Bleu Égyptien Pigment Synthétique de l'Antiquité Examiné sous l'Angle Scientifique, In: Bulletin Sandoz, 40, pp. 20-40.

BEARAT H., 1996, Quelle est la Gamme Exacte des Pigments Romains ? Confrontation des Résultats d'Analyse avec les Textes de Vitruve et Pline, In: Roman Wall Painting, Materials, Techniques, Analysis and Conservation, (ed.) Bearat H., Fuchs M., Magetti M., Paunier D., Proceedings of the Internationnal Workshop, Fribourg 7-9 March.

BENSAUDE-VINCENT B., STENGERS I., 2001, Histoire de la Chimie, (ed.) La Découverte Poche/ Sciences Humaines et Sociale, 113, 364 p.

BERNS R.S., DE LA RIE E.R., 2002, The Relative Importance of Surface Roughness and Refractive Index in the Effects of Varnishes on the Appearance of Paitings, In: the 13th Triennal ICOM-CC Meeting, Rio de Janeairo Preprints, Vol.1, pp. 211-216.

BERNS R.S., DE LA RIE E.R., 2013, The Effect of the Refractive Index of a Varnish on the Appearance of Oil Paintings, In: Studies in Conservation, 48 (4), pp. 251-262.

BERSANI D., ANTONIOLI G., LOTTICI P.P., CASOLI A., 2003, Raman Microspectrometric Investigation of Wall Paintings in S. Giovanni Evangelista Abbey in Parma: a Comparison Between Two Artists of the 16th Century, In: Spectrochim Acta Part A, 59, pp. 2409-2417.

BLOM-BOER I., 1994, Compositions des Pigments d'Égypte Ancienne, Leurs Origines dans le Temps et Géologique *(Zusammensetzung Altägyptischer Farbpigmente Und Ihre Herkunft Lagerstätten In Zeit Und Raum*), In: OMRO, 74, pp. 55-107.

BONIZZONI L., BRUNI S., GARGANO M., GUGLIELMI V., ZAFFINO C., PEZZOTTA A., PILATO A., AURICCHIO T., DELVAUX L., LUDWIG N., 2018, Use of Integrated Non-Invasive Analyses for Pigment Characterization and Indirect Dating Of Old Restorations on One Egyptian Coffin of the XXIst Dynasty, In: Microchemical Journal, 138, pp. 122-131.

BORDIGNON F., POSTORINO P., DORE P., TABASSO M.L., 2008, The Formation of Metal Oxalates in the Painted Layers of Medieval Polychrome on Stone, as Revealed by Micro-Raman Spectroscopy, In: Studies in Conservation, 53 (3), pp. 158-169.

BRASSET T., 1995, Étude par Spectroscopie en Réflectance Diffuse (Visible et Proche Infrarouge) de la Transformation de l'Héritage Ferralitique en Basse-Casamance (Sénégal), Thèse de Doctorat, Université Denis Diderot, Paris VII, 220 p.

BROWNLEE S., HACKER B., HARLOWC G., SEWARD G., 2013, Seismic Signatures of a Hydrated Mantle Wedge from Antigorite Crystal-Preferred Orientation (CPO), In: Earth Planet. Sci. Lett., 375, pp. 395-407.

BURNS R. G., 1993, Mineralogical Applications of Crystal Field Theory, 2nd ed., Cambridge Topics, In: Mineral Physics and Chemistry, (ed.) Cambridge University Press, 551 p.

CASTEL G., SOUKIASSIAN G., 1989, Gebel El Zeit I. Les Mines de Galène, In: Fouilles de L'IFAO, 35.

CASTRO K., SARMIENTO A., MAGUREGUI M., MARTINEZ-ARKARAZO I., ETXEBARRIA N., ANGULO M., BARRUTIA M.U., GONZALEZ-CEMBELLIN J.M., MADARIAGA J.M., 2008a, Multianalytical Approach to the Analysis of English Polychromed Alabaster Sculptures : µRaman, µEDXRF, and FTIR Spectroscopies, In: Anal Bioanal Chem, 392, pp. 755-763.

CASTRO K., SARMIENTO A., MARTINEZ-ARKARAZO I., MADARIAGA J. M., FERNANDEZ L. A., 2008b, Green Copper Pigments Biodegradation in Cultural Heritage: from Malachite to Moolooite, Thermodynamic Modeling, X-Ray Fluorescence, and Raman Evidence, In: Anal. Chem., 80, pp. 4103-4110.

CHIARI G., SCOTT D., 2004, Pigment Analysis: Potentialities and Problems, In: Per. Mineral, 73, pp. 227-237.

COLINART S., 2001, Analysis of Inorganic Yellow Color in Ancient Egyptian Painting, In: Colour and Painting In Ancient Egypt, (ed.) Davies W. V., British Museum Press.

COLINART S., PAGÈS-CAMAGNA S., 2001, Egyptian Polychromy: Pigments of the Pharaonic Palette, In: the Polychromy of Antique Sculptures and the Terracotta Army of the First Chinese Emperor, (ed.) Wu Yongqi *et al.,* München.

COLINART S., AUBERT M.-F., CORTOPASSI R., 1998, Peinture à l'Encaustique : un Portait du Fayoum. Portait Funéraire de Femme, In: Art et Chimie au Louvre, Techné, 7, pp. 45-48.

COLINART S., DELANGE E., PAGÈS S., 1996, Couleurs et Pigments de la Peinture de l'Égypte Ancienne, In: Techné, 4, pp. 29–45.

COLOMBO L., 1995, I Colori Degli Antichi, (ed.) Nardini, Fiesole.

COONEY K., 2007, The Functional Materialism of Death: a Case Study of Funerary Material in the Ramesside Period, In: Das Heilige und Die Ware, IBAES VII, (ed.) Golden House Publications, London, pp. 273-300.

CORBEIL M.C., HELWIG K., 1995, An Occurrence of Pararealgar as an Original or Altered Artist Pigment, In: Studies In Conservation, 40, pp. 133-138.

COTTMAN S., 2004, The Burke's Resurrection Machine, In: The Ostracon, 15 (1), pp. 8-9.

DANDRAU A., 1999, La Peinture Murale Minoenne, I. La Palette du Peintre Égéen et Égyptien à l'Âge du Bronze. Nouvelles Données Analytiques, In: Bulletin de Correspondance Hellénique, 123(1), 42 p.

DAOUB R.M.A., ELMUBARAL A.H., MISRAN M., HASSAN E.A, OSMAN M.E., 2018, Characterization and Functional Properties of Some Natural Acacia Gums, In: Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences, 17, pp. 241-249.

DAYTON J., 1983, Minerals, Metals Glazing and Man or Who Was Sesostris I ?, In: Harrap, London, 479 p.

DEER W.A., HOWIE R.A., ZUSSMAN J., 1992, An Introduction to the Rock-Forming Minerals, (ed.) Longman Group Limited, 696 p.

DEI L., AHLE A., BAGLIONI P., DINI D., FERRONI E., 1998, Green Degradation Products of Azurite in Wallpaintings : Identification and Conservation Treatment, In: Studies in Conservation, 43(2), pp. 80–88.

DELAMARE F., 1987, Les Pigments à Base d'Oxydes de Fer et leur Utilisation en Peinture Pariétale et Murale, In: PACT, 17, pp. 333-344.

DELAMARE F., 1998, De la Composition du Bleu Égyptien Utilisé en Peinture Murale Gallo-Romaine, la Couleur, In: La Couleur dans la Peinture et l'Émaillage de l'Égypte Ancienne, (ed.) Colinart S. et Menu M., CUEBC, Ravello, 20–22 Mars 1997, pp. 173-190.

DELAMARE F., 2009, Aux Origines des Bleus de Cobalt: les Débuts de la Fabrication du Saffre et du Smalt en Europe Occidentale, In: Comptes Rendus des Séances de l'Académie des Inscriptions et Belles-Lettres, 153 (1), pp. 297-315.

DELVAUX L., 2015, Sarcophages. Sous les Étoiles de Nout, (ed.) Racine, Bruxelles, Publié à l'Occasion de l'Exposition Éponyme – Musée Royaux d'Art et d'Histoire, Bruxelles, 2008 p.

DIOSCORIDE, De Materia Medica, V, 120.

DODSON A.M., IKRAM S., 1998, The Mummy in Ancient Egypt: Equipping the Dead For Eternity, (ed.) Thames and Hudson, 352 p.

DRIOTON E., 1930, Les Grands Prêtres d'Amon de Karnak, In: Journal des Savants, pp. 316-352.

DUNAND F., Lichtenberg R., 1992, Les Momies. Un Voyage dans l'Antiquité, In: Dialogues d'Histoire Ancienne, 18 (1), pp. 296-297.

DUNAND F., 2004, Les Enfants et la Mort en Égypte, In: Naissance et Petite Enfance dans l'Antiquité, (ed.) V. Dasen, Actes du Colloque de Fribourg, 2001, (OBO 203), Fribourg, Göttingen, pp. 13-32.

DUNAND F., HEIM J.-L., HENEIN N., LICHTENBERG R., 2005, Douch V: La Nécropole de Douch, Exploration Archéologique. II. Monographie des Tombes 73 A 92, Documents de Fouilles de l'Institut Français d'Archéologie Orientale XLV, (ed.) Institut Français d'Archéologie Orientale, Le Caire.

EL GORESY A., JAKSCH H., RAZEK M., WEINER K., 1986, Ancient Pigments in Wall Paintings of Egyptian Tombs and Temples: an Archaeometric Project, (ed.) Heidelberg: Max Planck Institut Für Kernphysik.

EVENO M., RAVAUD E., CALIGARO T., PICHON L., LAVAL E., 2014, The Louvre Crucifix by Giotto – Unveiling the Original Decoration by 2D-XRF, X-ray Radiography, Emissiography and SEM-EDX Analysis, In: Heritage Science, 2 (14).

FERRANDIN-SCHOFFEL N., 2017, Développements Méthodologiques pour l'Identification de Matériaux Protéiques dans des Micro-Échantillons Complexes à Matrice Inorganique, Mémoire de Master, Paris Centre, 32 p.

FLIEDER F., 1968, Mise au Point des Techniques d'Identification des Pigments et des Liants Inclus dans la Couche Picturale des Enluminures de Manuscrits, In: Studies in Conservation, 13, pp. 49-86.

FRIEDMAN G.M., 1959, Identification of Carbonate Minerals by Staining Methods, In: J. Sedim.Petrol, 29, pp. 87-97.

FRONDEL C., GETTENS R.J., 1955, Chalconatronite, a New Mineral from Egypt, Science, 122 (2) In: Amer. Mineral., 40, 943, pp. 75–76.

GETTENS R.J., FRONDEL C., 1955, Chalconatronite: An Alteration Product on Some Ancient Egyptian Bronzes, In: Studies in Conservation, 2 (2), pp. 64–75.

GETTENS R.J., FITZHUGH E.W., 1993b, Malachite and Green Verditer, In: Artists Pigments. A Handbook Of their History and Characteristics, 2, (ed.) Roy A., National Gallery of Art, Washington and Oxford University Press, pp. 183-202.

GERMER R., 1991, Mumien, Zeugen des Pharaonenreiches, Zurich – Munich.

GARENNE-MAROT L., 1984, Le Cuivre en Égypte Pharaonique : Sources et Métallurgie, In: Paléorient, 10, pp. 97-126.

GASSE A., 1996, Sarcophages de la Troisième Période Intermédiaire du *Museo Gregoriano Egizio*, (ed.) Libreria Editrice Vaticana, 252 p.

GIMENEZ J., 2015, Egyptian Blue and/or Atacamite in an Ancient Egyptian Coffin, In: International Journal of Conservation Science, 6 (4), pp. 747-749.

GOODMAN B.A., 1988, an Introduction to Physical and Chemical Principles, In: Iron in Soils and Clay Minerals, (ed.) Stucky J.W., Goodman B.A. and Schwertmann U., NATO ASI Series, Series C, 217, pp. 19-36.

GORA M., TARGOWSKI P., KOWALCZYK A., MARCZAK J., RYCYK A., 2007, Fast Spectral Optical Coherence Tomography for Monitoring of Varnish Ablation Process, (ed.) M. Castillejo, P. Moreno, M. Oujja, R. Radvan, J. Ruiz, CRC Press, Taylor & Francis Group, London, Proceedings of the International Conference LACONA VII : Lasers in the Conservation of Artworks, Madrid, Spain, September 17–21, pp. 23–27.

GREEN L.R., 1995, Recent Analysis of Pigments from Ancient Egyptian Artefacts. In: Conservation in Ancient Egyptian Collections, (ed.) Brown C., Macalister F. and Wright M., Proceedings of the Conference Organised By The UKIC, Archaeology Section, and International Academic Project, London, 20-21 July 1995, pp. 85-91.

GUNDLACH R., 1980, Lapislazuli, In: LÄ III, pp. 937-938.

GUNN M., CHOTTARD G., RIVIÈRE E., GIRERD J.-J., CHOTTARD J.-C., 2002, Chemical Reactions Between Copper Pigments and Oleoresinous Media, In: Studies in Conservation, 47(1), 99, pp. 12-23.

HABASHI F., 1991, Chemistry and Metallurgy in the Egyptian Empire, In: CIM Bull, 84 (950), pp. 114-117.

HALLEUX R., 1990, Pigments et Colorants dans la Mappae Clavicula, In: Actes du Colloque Pigments et Colorants de l'Antiquité et du Moyen-Âge, Paris, (ed.) CNRS Éditions, 179, pp. 173-180.

HARRIS J.R., 1961, Lexicographical Studies in Ancient Egyptian Minerals, In: Akademie-Verlag Gmbh, Berlin.

HASSANEIN F., LECUYOT G., LOYRETTE A.-M., NELSON M., 1984-5, Une Sépulture d'Enfant de la Basse Époque, In: ASAE, 70, pp. 1984-5.

HATTON G.D., SHORTLAND A.J., TITE M.S., 2008, The Production Technology of Egyptian Blue and Green Frits from Second Millenium BC Egypt and Mesopotamia, In: Journal of Archeological Science, 35, pp. 1591-1604.

HEATON N., 1912, On the Nature and Method of Execution of Specimens of Painted Plaster from the Palace of Tiyns, In: G. Rodenwalt, Tiryns II. Die Fresken des Paslastes.

HEYWOOD A., 2001, The Use of Huntite as a White Pigment in Ancient Egypt, In: Colour and Painting in Ancient Egypt, (ed.) Davies W.V., British Museum Press, pp. 5-9.

HOWES F.N., 1949, Vegetable Gums and Resins, Waltham, MA, In: Chronica Botanica Co., 188 p.

HUBIN A., 2008, Les Productions Palatiales dans les Sociétés Complexes: Le Cas de la Céramique Bleue Amarnienne, Mémoire de M.A, Université de Montréal.

IVERSEN E., 1955, Some Ancient Egyptian Paints and Pigments, a Lexicographical Study, In: Dan. Hist. Filol. Medd. 34 (4), 47 p.

JAKSCH H., SEIPEL W., WEINER K.L., EL GORESY A., 1983, Egyptian Blue – Cuprorivaite – a Window to Ancient Egyptian Technology, In: Naturwissenschaften, 70, pp. 525-535.

JAKSCH H., ABD EL RAZEQ H., M. ELGORESY A., 1985, Ancient Egyptian Pigments from Wall Paintings of Tombs and Temples: Technologies of Production and their Possible Provenance, In: ICE, Jauze Munich, pp. 101-102.

JAKSCH H., 1985, Farbpigmente aus Wandmalereien Altägyptischer Graben und Tempel, Unpublished Thesis, Heidelberg.

JAUBERT G.F., 1912, Les Acides Minéraux de la Grande Industrie Chimique, Série Encyclopédie Industrielle, (ed.) Gauthier Villars, 568 p.

JAUZEIN A., 1974, Les Données sur le Système $CaSO_4.H_2O$ et leurs Implications Géologiques, In: Rev. Geogr. Phys. Geol. Dynam., 16 (2), pp. 151-159.

KEES H., 1943, Farbensymbolik in Agyptischen Religiosen Texten, Nachrichten von der Akademie der Wissenschaften In: Gottingen, Phil.Hist.K., Gottingen, pp. 418-422.

KLEMM D.D., KLEMM R., 1993, Stein und Steinbrüche Im Alten-Ägypten, (ed.) BerlIn: Springer Verlag, 281 p.

KOEFOED-PETERSEN O., 1951, Catalogue des Sarcophages Égyptiens, Fondation Ny Carlsberg, Copenhagen, 45 p.

KÜNH H., 1970, Verdigris and Copper Resinate, In: Studies in Conservation, 15, pp. 12-36.

KÜHN H., 1993, Verdigris and Copper Resinate, Artists' Pigments. A Handbook of their History and Characteristics 2, (ed.) Roy A., Washington.

LACLAVETINE K., AGER F.J., ARQUILLO J., RESPALDIZA M.A., SCRIVANO S., 2016, Characterization of the New Mobile Confocal Micro X-Ray Fluorescence (CXRF) System for In-Situ Non-Destructive Cultural Heritage Analysis at the CNA: µXRF-CONCHA, In: Microchemical Journal, 125, pp. 62-68.

LACLAVETINE K., WROBEL P., AGER F.J., ARQUILLO J., CALLIGARO T., EVENO M., LANKOSZ M., MENU M., MÜLLER K., MUÑOZ M.V., REICHE I., RESPALDIZA M.A., VEGA M., 2019, Vers la Micro-Fluorescence De Rayons X Transportable en Mode Confocal (CXRF) pour l'Étude Non-Invasive In-Situ des Couches Picturales, In: Instrumentation Portable. Quels Enjeux pour l'Archéométrie ?, (ed.) Editions des Archives Contemporaines, Colloque « Sciences archéologiques », France, p. 123-155.

LAFUENTE B., DOWNS R. T., YANG H., STONE N., 2015, The Power of Databases: The RRUFF Project,. In: Highlights in Mineralogical Crystallography, T. Armbruster and R M. Danisi,, (ed.) Berlin, Germany, W. De Gruyter, ²²²² pp 1-30.

LE FUR D., 1990, Les Pigments dans la Peinture Égyptienne, In: Actes du Colloque Pigments et Colorants de l'Antiquité et du Moyen-Âge, Paris, (ed.) CNRS Éditions, 179, pp. 181-188.

LE FUR D., 1994, La Conservation des Peintures Murales des Temples de Karnak, (ed.) Recherche sur les Civilisations, 214 p.

LEPOT L., DENOËL S., GILBERT B., 2006, The Technique of the Mural Paintings of the Tournai Cathedral, In: Journal of Raman Spectroscopy, 37, pp. 1098-1103.

LIANG H., CUCU R., DOBRE G., JACKSON D.A, PEDRO J., PANNELL C., SAUNDERS D., PODOLEANU A.G., 2004, Application of OCT to Examination of Easel Paintings, In: Second European Workshop on Optical Fibre Sensors, (ed.) López-Higuera J.M, Culshaw B., Proceedings of SPIE, 5502, pp. 378-381.

LIANG H., CID M., CUCU R., DOBRE G., PODOLEANU A., PEDRO J., SAUNDERS D., 2005, En-Face Optical Coherence Tomography – a Novel Application of Non-Invasive Imaging to Art Conservation, In: Opt. Express, 13 (16), pp. 6133-6144.

LLUVERAS A., BOULARAND S., ANDREOTTI A., VENDRELL-SAZ M., 2010, Degradation of Azurite in Mural Paintings: Distribution of Copper Carbonate, Chlorides and Oxalates by SRFTIR, In: Applied Physics A, 99, pp. 363-375.

LORET V., 1952, Kemi, In: Revue de Philologie et d'Archéologie Égyptiennes et Coptes, Geuthner, Paris, Tome 12.

LUCAS A., 1962, Ancient Egyptian Materials and Industries. Fourth edition, revised by J.R. Harris. London, (ed.) Edward Arnold.

MACTAGGART P., MACTAGGART A., 1980, Refiner's Verditer, In: Studies in Conservation, 25 (1), pp. 37-45.

MAREY MAHMOUD H.H., 2011, A Preliminary Investigation of Ancient Pigments from the Mortuary Temple of Setii, El-Qurna (Luxor, Egypt), In: Mediter Archaeol. and Archaeom., 11, pp. 99–106

MARTEAU P., 1993, Mémento Roches et Minéraux Industriels, Gypse et Anhydrite, In: Rapport BRGM R 37722, Orléans, 34 p.

MARTELLIERE M.D., 1998-9, Sarcophages de Bois de l'Égypte Pharaonique, Évolution des Styles, des Décors et des Matériaux Constitutifs.

MARTINET G., DELOYE F.-X., GOLVIN J.-C., 1992, Caractérisation des Mortiers Pharaoniques du Temple d'Amon à Karnak, In: Bull, Liaison Labo. P. et Ch.

MATHIEU B., 2009, Les Couleurs dans les Textes des Pyramides: Approche des Systèmes Chromatiques, In: ENIM, 2, pp. 25-52.

MATHIS F., DELANGE E., ROBCIS D., AUCOUTURIER M., 2009, *HMTY-KM* (Black Copper) and the Egyptian Bronzes' Collection of the Musée du Louvre, In: Journal of Cultural Heritage, 10 (1), pp. 63-72.

MCKENZIE J., VASCONCELOS C., 1987, Microbial Mediation of Modern Dolomite Precipitation and Diagenesis Under Anoxic Coditions, In: Journal of Sedimentary Research, 67 (3), pp. 378-390.

MERZERAUD G., 2017, Sédimentoogie: Faciès et Environnements Sédimentaires, (ed.) De Boeck Supérieur, 248 p.

MIDDLETON A., 1999, Polychromy of Some Fragments of Painted Relief from El-Bersheh, In: Studies in Egyptian Antiquities, A Tribute to T.G.H. James, (ed.) W.V. Davies, British Museum Occasional Paper 123, London: British Museum Press, pp. 37–44.

MINIACI G., 2010, The Incomplete Hieroglyphs System at the End of The Middle Kingdom, In: Rde, 61, pp. 113-1334.

MOHAMED W., DARWEESH S., 2012, Ancient Egyptian Black-Patinated Copper Alloys, In: Archaeometry, 54 (1), pp. 175-192.

MOUSSA A., ALI M.F., 2013, Color Alteration of Ancient Egyptian Blue Faience, In: International Journal of Architectural Heritage: Conservation, Analysis, and Restoration, 7 (3), pp. 261-274.

MUGNAINI S.A., BAGNOLI P., BENSI F., DOGHINI A., SCALA G., GUASPARRI J., 2006, Thirteenth Century Wall Paintings Under the Siena Cathedral (Italy). Mineralogical and Petrographic Study of Materials, Painting Techniques and State of Conservation**,** In: J. Cult. Heritage, 7 (3), pp. 171-185.

NAUMOVA M.M., PISAREVA S.A., 1994, A Note on the Use of Blue and Green Copper Compounds in Paintings, In: Studies in Conservation, 39 (4), pp. 277-283.

NEVIN A., LORING MELIA J., OSTICIOLI I., GAUTIER G., COLOMBINI M.P., 2008, The Identification of Copper Oxalates in a 16th Century Cypriot Exterior Wall Painting Using Micro FTIR, Micro Raman Spectroscopy, and Gas Chromatography-Mass Spectrometry, In: J. Cultural Heritage, 9, pp. 154–161.

NIWINSKI A., 1988, 21st Dynasty Coffins From Thebes - Chronological and Typological Studies, 208 p.

NOAH ALEC J., 2013, A Preliminary Study of the Inner Coffin and Mummy Cover of Nesyta Nebettawy from Bab El-Gasus (A.9) in the National Museum of Natural History, Smithsonian Institution, Washington DC - the Coffin and Ancient Egyptian Funerary Concepts Until The XXIst Dynasty, PhD Thesis, University of Memphis, 167 p.

NOLL W., 1981, Zue Kenntnis Altägyptischer Pigmente und Bindemittel, In: Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatschefte, 19, pp. 416-432.

OLSSON A.-M.B., CALLIGARO T., COLLINART S., 2001, Micro-PIXE, Analysis of an Ancient Egyptian Papyrus: Identification of Pigments Used for the 'Book of the Dead', In: Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 181, pp. 707-714.

OSWALD H.R., FEITKNECHT W., 1964, Über die Hydroxidhalogenide Me(OH)Cl, -Br, -J, Zweiwertiger Metalle (Me = Mg, Ni, Co, Cu, Fe, Mn,), In: Helv. Chim. Acta, 47, p. 272.

PAGÈS-CAMAGNA S., 1998, Bleu et Vert Égyptiens en Question: Vocabulaire et Analyses, In: La Couleur dans la Peinture et l'Émaillage de l'Égypte Ancienne, (ed.) Colinart S. et Menu M., CUEBC, Ravello, 20–22 Mars 1997.

PAGÈS-CAMAGNA S., 1999, Propriétés Physico-chimiques d'un Pigment Vert Synthétique Égyptien. Couleur, Structure. Recherche des Techniques d'Élaboration, Université de Marne-La Vallée, Thèse de Doctorat, non publiée, 235 p.

PAGÈS-CAMAGNA S., COLINART S., 2003, The Egyptian Green Pigment: its Manufacturingg Process and Links to Egyptian Blue, In: Archaeometry, 45 (4), pp. 637-658.

PAGÈS-CAMAGNA S., GUICHARD H., 2010, Egyptian Colours and Pigments in the French Collections Through 25 Years: Physico-Chemical Analyses on 300 Objects in the Laboratory, In: Proceedings of Decorated Surfaces on Ancient Egyptian Objects. Fitzwilliam Museum, Cambridge, 6-9 September 2007.

PAGÈS-CAMAGNA S., 2013, Études Spécifiques - Caractérisation de la Polychromie, les Fouilles du Louvre à Saqqara.

PALACHE C., BERMAN H., FRONDEL C., 1951, Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., Vol. 1 Et 2, (ed.) John Wiley and Sons, New York.

PARROT A., 1958, Mission Archéologique de Mari, Partie II. Le Palais: Les Peintures Murales, (ed.) Geuthner P., Paris, 118 p.

PASTOUREAU M., 1990, La Couleur et l'Historien, In: Actes du Colloque Pigments et Colorants de l'Antiquité et du Moyen-Âge, Paris, (ed.) CNRS Éditions, 179.

PASTOUREAU M., 2008, Le Noir, (ed.) Seuil, 216 p.

PÉREZ-ALONSO M., CASTRO K., MADARIAGA J.M., 2006, Investigation of Degradation Mechanisms by Portable Raman Spectroscopy and Thermodynamic Speciation : The Wall Painting of Santa Maria de Lemoniz (Basque Country, North of Spain), In: Analytica Chima Acta, 571 (1), pp. 121-128.

PÉREZ-RRODRÍGUEZ J.L., MAQUEDA C., JIMÉNEZ DE HARO M.C., RODRÍGUEZ-RUBIO P., 1998, Effect of Pollution on Polychromed Ceramic Statues, In: Atmosheric Environ, 6, pp. 993–998.

PICON M., VICHY M., BALLET P., 1962, L'Alun des Oasis Occidentales d'Égypte, In: L'Alun de Méditerranée, (ed.) Publication du Centre Jean Bérard, pp. 43-57.

PIGOTT V.C., 1999, The Archaeometallurgy of the Asian Old World, (ed.) Museum University of Pennsylvania, Social Science, 206 p.

PLINE L'ANCIEN, Histoire Naturelle (traduit, présenté et annoté par Stéphane Schmitt), Bibliothèque de la Pléiade, nrf, Gallimard, 2013, 2131 p.

POMIES M.-P., MENU M., 1999, Étude par Microscopie Électronique en Transmission Haute Résolution de l'Interface Goethite-Hematite-H_2O, In: Proceedings Journées Annuelles Joints Inter Granulaires et Interphases dans les Matériaux, St Pierre d'Oleron. 26-28 Mai.

RAVAUD E., PICHON L., LAVAL E., GONZALEZ V., EVENO M., CALLIGARO T., 2016, Development of a Versatile XRF Scanner for the Elemental Imaging of Paintworks, In: Applied Physics A, 122 (17), 7 p.

REICH I., EVENO M., MÜLLER K., CALLIGARO T., PICHON L., LAVAL E., MYSAK E., MOTTIN B., 2016, New Insights into the Painting Stratigraphy of l'Homme Blessé by Gustave Courbet Combining Scanning Macro-XRF and Confocal Micro-XRF, In: Applied Physics A, 122, 947, 13 p.

RIEDERER J., 1974, Recently Identified Egyptian Pigments, In: Archeometry, 16, pp. 102-10.

RIGAULT P., 2019, Cercueils à Fonds Jaune de la XXI^{e} Dynastie et du Début de la XXII^{e} Dynastie (1069-891 av. J.-C.): Autour du Catalogue Raisonné de la Collection du Louvre, In: Grande Galerie, Hors Série, 3 , pp. 60-71.

ROBERTS A.C., ANSELL H.G., BONARDI M., 1980, Pararealgar, a New Polymorph of AsS, In: British Columbia Canadian Mineralogist, 18, pp. 525-527.

ROBBIOLA L., 1990, Caractérisation de l'Altération de Bronzes Archéologiques Enfouis à Partir d'un Corpus d'Objets de L'Âge du Bronze. Mécanismes de Corrosion, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, Thèse de Doctorat, non publiée, 225 p.

ROMANN J., 2009, Auto-Assemblage de Nanocristaux d'Oxalate de Cuivre, Université du Sud Toulon Var, Thèse de Doctorat, non publiée, 196 p.

ROUCHON O., FABRE J., ETCHEVERRY M.-P., SCHVOERER M., 1990, Pigments d'Égypte: Étude Physique de Matières Colorantes Bleu, Rouge, Blanche, Vert et Jaune Provenant de Karnak, In: Revue d'Archéométrie, 14, pp. 87-97.

ROY A., 1993, Artists' Pigments : a Handbook of their History and Characteristics, Vol.2, (ed.) Washington DC, National Gallery of Art, New York, Oxford, Dist. by Oxford University Press, 231 p.

SAID R., 1990, The Geology of Egypt, (ed.) Taylor & Francis, 734 p.

SANTORO C., 2013, Caractérisation de Composés Hybrides Organiques-Inorganiques à Base de Cuivre Rencontrés en Peinture : Étude de leur Formation et Transformation, Thèse de Doctorat, non publiée, 251 p.

SAUNERON S., 1960, Un Traité Égyptien d'Ophiologie, Papyrus du Brooklyn Museum n^{os} 47.218.48 et 85, Bigen 11, Le Caire.

SCHIEGL S., WEINER K.L., EL GORESY A, 1989, Discovery of a Copper Chloride Cancer in Ancient Egyptian Polychromic Wall Paintings and Faience: a Developping Archaeological Disaster, Die Naturwissenschaften, 16, pp. 393-400.

SCHIEGL S., WEINER K.L., EL GORESY A., 1992, The Diversity of Newly Discovered Deterioration Patterns in Ancient Egyptian Pigments: Consequences to Entirely New Restoration Strategies and to the Egyptological Colour Symbolism, Proceedings of Material Research Society Symposium, 267, pp. 831-858.

SCHENKEL W., 1963, Die Farben in Agyptischer Kunst und Sprache, Zeistschrift fur Agyptische Sprache Und Altertumskunde, 88.

SCHMITTLER H., 1968, (ed.) Monats. Deutsch. Wissenschaften Berlin, 10 (8), pp. 581–604.

SCOTT D., 2002, Copper and Bronze in Art-Corrosion, Colorants, Conservation, (ed.) Getty, Los Angeles.

SCOTT D., DODD L.S., 2002, Examination, Conservation and Analysis of a Gilded Egyptian Bronze Osiris, In: Journal of Cultural Heritage, 3, pp. 333-345.

SCOTT D., DENNIS M., KHANDEKAR N., KEENEY J., CARSON D., DOOD L.S., 2003, An Egyptian Cartonnage of the Graeco-Roman Period : Examination and Discoveries, In: Studies in Conservation, 48, pp. 41-56.

SCOTT D., 2016, A Review of Ancient Egyptian Pigments and Cosmetics, In: Studies in Conservation, 61 (4), pp. 185-201.

SERPICO M., WHITE R., 2001, The Use and Identification of Varnish on New Kingdom Funerary Equipment, In: Colour And Painting In Ancient Egypt (ed.) Davies W.V., British Museum Press, London, pp. 33-42.

SERPICO M., WHITE R., 2000 Resins, Amber and Bitumen, In: Ancient Egyptian Materials and Technology (ed.) Nicholson P. and Shaw I., Cambridge University Press, Cambridge, 459.

SHARKEY J.B., LEWIN S.Z., 1971, Condition Governing the Formation of Atacamite and Paratacamite, In: the American Mineralogist, 53, pp. 179-191.

SHAW I., 2003, The Oxford History of Ancient Egypt, (ed.) Oxford, Oxford University Press, 552 p.

SIDDALL R., 2018, Mineral Pigments in Archaeology: their Analysis and the Range of Available Materials, In: Minerals 8 (5).

SPIESER C., 2008, Cercueils d'Enfants dans l'Égypte Ancienne et Tardive, In: Infans, Puerulus Vobis Mater Terra, (ed.) Gusi F., Muriel S., Olária C. (Coords) Nasciturus, pp. 501-538.

SOLÉ V.A., PAPILLON E., COTTE M., WALTER P., SUSINI J., 2007, A Multiplatform Code for the Analysis of Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence Spectra, In: Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 62 (1), pp. 63-68.

SOUSA (DE) R., 2018, The Tomb of the Priests of Amun, Burial Assemblages in the Egyptian Museum of Florence, Gate of the Priests, Series Volume 1, (ed.) De Sousa R., 556 p.

STEIN R., LACOVARA P., 2010, Observations on the Preparation Layers Found on Ancient Egyptian Decorated Coffins in the Michael C. Carlos Museum, In: Decorated Surfaces on Ancient Egyptian Objects. Technology, Deterioration and Conservation, (ed.) Dawson, Rozeika and Wright, London, Archetype Publications, pp. 3-8.

STRABON, XII, 3, 40.

SVARCOVA S., HRADIL D., HRADILOVA J., KOCI E., BEZDICKA P., 2009, Micro-Analytical Evidence of Origin and Degradation of Copper Pigments Found in Bohemian Gothic Murals, In: Analytical and Bioanalytical Chemistry, 395 (7), pp. 2037-2050.

TAYLOR J., 2000, The Third Intermediate Period, In: The Oxford History of Ancient Egypt, (ed.) Oxford: Oxford University Press, 346.

TARGOWSKI P., BOGUMILA R., WOJKOWSKI M., KOWALCZYK A., 2004, The Application of Optical Coherence Tomography to Non-Destructive Examination of Museum Object, In: Studies in Conservation, 49 (2), pp. 107-114.

TARGOWSKI P., ROUBA. B., GORA M., TYMINSKA-WIDMER L., MARCZAK J., KOWALCZYK A., 2008, Optical Coherence Tomography in Art Diagnostics and Restoration, In: Applied Physics A, 92, pp. 1-9.

TARGOWSKI P., IWANICKA M., 2012, Optical Coherence Tomography: its Role in the Non-Invasive Structural Examination and Conservation of Cultural Heritage Objects: a Review, In: Applied Phys. A, 106, pp. 265–277.

THEOPHILE, Diversarium Artium Schedula, (ed.) C.R. Dodwell, Theophilius, The various arts, Thomas Nelson and Sons Ltd., London, publication de 1961, 178 p.

TIRADRITTI F., 2007, Les Peintures Murales Égyptiennes, (ed.) Citadelles & Mazenod, 352 p.

TITE M.S., 1987, Characterization of Early Vitreous Materials, In: Archaeometry, 29 (1), pp. 21-34.

TWILLEY J.W., 1984, The Analysis of Exudate Plant Gums in their Artistic Applications: An Interim Report, In: Archaeological Chemistry, 3, pp. 357-394.

ULRICH D., 1987, Egyptian Blue and Green Frit: Characterisation, History and Occurences Synthesis, In: Datation-Caracterisation des Peintures Pariétales et Murales, Ravello, Pact, 17.

VITRUVE, VII, 7,5, De Architectura VII, 11. , publication de 1960 (ed.) Ferri, Rome.

VANDENABEELE P., LAMBERT K., MATTHYS S., SCHDEL W., BERGMANS A., MOENS L., 2005, In-Situ Analysis of Mediaeval Wall Paintings: A Challenge for Mobile Raman Spectroscopy, In: Analytical and Bioanalytical Chemistry, 383, pp. 707-712.

VANMEER F., DE NOLF W., DE MEYER S., DIK J., JANSSENS K., 2018a, Macroscopic X-Ray Powder Diffraction Scanning – A New Method for Highly Selective Chemical Imaging of Works of Art: Instrument Optimization, In: Anal. Chem, 90 (11), pp. 6445-6452.

VANMEER F., DE NOLF W., DIK J., JANSSENS K., 2018b, Macroscopic X-Ray Powder Diffraction Scanning: Possibilities for Quantitative and Depth-Selective Parchment Analysis, Anal. Chem, 90 (11), pp. 6445-6452.

VANMEERT F., HENDRIKS E., VAN DER SNICKT G., MONICO L., DIK J., JANSSENS K., 2018c, (MA-XRPD) of Van Gogh's Sunflowers: Identification Of Areas With Higher Degradation Risk, (ed.) Angew. Chem. Int., 57, pp. 7418-7422.

WALLERT A., 1995, Unusual Pigments on a Greek Marble Basin, In: Studies in Conservations, 40 (3), pp. 177-188.

Walter P., 2010, AGLAE, ou la Beauté Vue par la Science: Un Accélérateur de Particules au Louvre Depuis 20 ans, In: Chimie et l'Art, EDP Sciences.

WEATHERHEAD F., BUCKLEY A., 1988, Artit's Pigments from Amarna, Amarna Reports V, (ed.) Egypt Exploration Society, London.

WHELAN P., 2007, In: Gajetzki W., Box Coffins in the Late Middle Kingdom and Second Intermediate Period, (ed.) Egitto e Vincino Oriente, 30, pp. 41-54.

WOUDHUYSEN-KELLER R.,1995, Aspects of Painting Technique in the Use of Verdigris and Copper Resinate, Historical Painting Techniques, Materials and Studio Practice, In: Preprints of Symposium, 26–29 June 1995, University of Leiden, The Netherlands, (ed.) Wallert A., Hermens E. Peek, The Getty Conservation Institute, pp. 65-69.

YADAV M.P., IGARTUBURU J.M., YAN Y., NOTHNAGEL E.A., 2007, Chemical Investigation of the Structural Basis of the Emulsifying Activity of Gum Arabic, In: Food Hydrocolloids, 21, pp. 297-308.

ZIEGLER D.A., 1990, Tectonic and Paleogeographic Development of the North Sea Rift System, In: Tectonic Evolution of the North Sea Rifts, (ed.) D.J. Blundell and A.D. Gibbs.

ZOPPI A., LOFRUMENTO C., MENDES N.F.C., CATELLUCCI E.M., 2010, Metal Oxalates in Paints: a Raman Investigation on the Relative Reactivities of Different Pigments to Oxalic Acid Solutions, In: Analytical and Bioanalytical Chemistry, 397 (2), pp. 841-849.

First Vatican Coffin Conference Proceedings, 2017, Vol. 1 et 2, (ed.) Armenta A. and Guichard H., Edizioni Musei Vaticani, Città del Vaticano, 400 p. and 352 p.

Résumé

Couleur et Technique des Cercueils à Fond Jaune de la XXI^{e} Dynastie Égyptienne : de l'Origine des Pigments à leur Altération (LuxOr).

Les cercueils égyptiens dits « à fonds jaunes » de la XXI^{e} Dynastie (1100 av. J.C.) représentent un large fond muséal à travers le monde. Grâce aux approches iconographique, stylistique et archéométrique des collections de musées européens, le *Vatican Coffin Project* cherche à identifier des ateliers de production. Un protocole commun multi-échelle et multi-spectrale a été développé au C2RMF et appliqué à un corpus d'objets appartenant aux collections du Département des Antiquités Égyptiennes du musée du Louvre. Il a révélé un schéma général de mise en couleur, dont certaines variations peuvent être considérées comme d'éventuelles signatures d'ateliers de production. La position de l'orpiment (As_2S_3) dans la stratigraphie ainsi que la recette de la couche de polychromie verte sont celles ici développées.

L'orpiment, sulfure d'arsenic jaune, se retrouve à diverses étapes de la mise en couleur : le fond jaune et/ou le vernissage final. L'observation des objets permet d'obtenir une première information superficielle, quand celle des coupes stratigraphiques n'en donne qu'une ponctuelle. Par le couplage de plusieurs techniques *in-situ*, non-invasive, non-destructive, il a été possible d'obtenir des informations sur la répartition en 3D de ce matériau sur une zone plus représentative de l'objet étudié.
Les couches vertes, quant à elles, couvrent une large gamme de couleurs malgré des compositions élémentaires relativement homogènes, témoignant d'un mélange de matériaux similaires dans des proportions différentes. Au-delà de la variabilité de teintes, plusieurs marqueurs supposent que les phases à base de cuivre aujourd'hui présentes sont les produits de plusieurs réactions pouvant être dues à la technique de mise en œuvre par l'artisan, mais aussi à une dégradation dans le temps. Par la compréhension des mécanismes réactionnels ayant eu lieu au sein des couches vertes, il est recherché la nature originelle des matériaux ayant été employés pour ainsi déterminer les recettes de fabrication.

Le faisceau d'informations rassemblées par les études égyptologiques et matérielles permet d'affiner la connaissance de ce corpus et, peu à peu, d'établir des critères matériels représentatifs de groupes techniques. La fine connaissance de cette production artisanale, permet ainsi d'éclairer le contexte social, religieux et politique qui l'a vu naître.

Mots clés : pigments, Égypte, caractérisation, méthodes non-invasives, méthodes non-destructives, altération.

Abstract

Color and Technic of Egyptian Yellow Coffins from the 21st Dynasty: from Pigments to their Alteration (LuxOr).

The so-called « yellow coffins » of the 21st Egyptian dynasty (1100 BC) represent a large worldwide collection of museum pieces. Though the iconographic, stylistic and archaeometric approaches of several European museums, collaborating in the Vatican Coffin Project, the search for the identification of yellow coffin production workshops was realized. To undertake this task, a protocol of multi-scale and multi-spectral examination and analysis methods has been developed at the C2RMF and applied to a group of objects belonging to the Egyptian Antiquities Department of the Louvre Museum. This protocol has revealed a general scheme of colouring the coffins, where certain variations in the scheme can be considered as markers for particular production workshops. The position of the orpiment (As_2S_3) in the stratigraphy as well as the synthetic recipe corresponding to the green layers are developed in the thesis.

Orpiment, yellow arsenic sulfide, is found in various steps of the colouring process : the yellow background and/or the final varnish layer. The observation of the objects under study allowed us to obtain, first, superficial and global information while stratigraphic samples gave specific information. With the coupling of several non-invasive, non-destructive in-situ techniques, it was possible to obtain information on the distribution in 3D of the material used on a area more representative of the object under study.
The green layers cover a large variation of colors despite the relative homogeneity of the elemental composition, demonstrating a mixture of similar materials in different proportions. Beyond the variations of the green color, several markers indicate that the copper phases today correspond to products of various chemical reactions coming from both the Egyptian craftsmen technique and aging over time. By understanding the reaction mechanisms that had taken place in the green layers, it was possible to search for the nature of the original materials used and to determine the original synthetic recipes.

The large amount of information assembled by the Egyptological studies and scientific studies allowed us to refine our knowledge of the objects studied, and little by little, to establish criteria for representative technical groups. The knowledge that we now have on the yellow coffins production has opened up a new vision on the social, religious and political era of that time.

Keywords : pigments, Egypt, characterization, non-invasive methods, non-destructive methods, alteration process.