

Analyses et examen technique

Autor(en): **Schweizer, François**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Genava : revue d'histoire de l'art et d'archéologie**

Band (Jahr): **25 (1977)**

PDF erstellt am: **27.06.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-728535>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Analyses et examen technique

par François SCHWEIZER

I. INTRODUCTION

Ce rapport est le premier d'une série de communications techniques concernant l'examen de l'argenterie byzantine acquise récemment par le Musée d'art et d'histoire. Il traite de l'analyse des alliages à base d'argent et de cuivre (bronze et laiton) et de celle du nielle des monogrammes.

D'autres communications suivront concernant :

- les pièces dorées et la technique de la dorure.
- la technologie de la fabrication des pièces avec une étude de l'outillage utilisé.
- le durcissement de l'argent archéologique par le temps («age enbrittlement»).

Nous publions ces résultats dans l'espoir de contribuer à combler une lacune que nous avons fortement ressentie lorsque nous avons consulté la littérature concernant l'argenterie byzantine du ^{ve} au ^{ix}e siècle.

A part quelques analyses semi-quantitatives, publiées en 1957 par Gettens et Warring ¹, seules quelques études isolées sur des pièces de monnaies peuvent être utiles ^{2, 3}. Cependant, plusieurs travaux en cours combleront ces lacunes.

Au laboratoire de Recherche du Metropolitan Museum de New York, le Dr Pieter Meyes a entrepris l'analyse d'une trentaine de pièces byzantines ⁴; au laboratoire du British Museum de Londres, des études sur ce sujet seront publiées prochainement ⁵.

La composition de l'argent sassanide par contre, a fait l'objet de plusieurs publications ^{6, 7, 8}.

La littérature concernant le nielle est beaucoup plus riche. En dehors des auteurs classiques, Pline ⁹, Theophile ¹⁰ et Cellini ¹¹, il faut noter l'étude de Rosenberg ¹² datant du début du siècle. Cette étude descriptive a été complétée d'une manière très satisfaisante par

Moss ¹¹ chercheur au laboratoire du British Museum. Plus récemment, Maryon ¹³ a discuté l'aspect technologique. Les recettes des nielles modernes se trouvent dans l'ouvrage de Braun-Feldweg ¹⁴.

II. MÉTHODES D'ANALYSE

A. Analyse des pièces d'argent, de bronze et de laiton par spectrométrie de fluorescence X

Pour l'analyse des pièces d'argent, de bronze et de laiton, nous avons adopté une méthode absolument «non destructive», utilisant un spectromètre de fluorescence X d'une nouvelle conception.

Cette méthode ne nécessite pas le prélèvement d'un échantillon, mais analyse directement l'objet sans toucher à la matière. La spectrométrie de fluorescence X a, par contre, un inconvénient: l'analyse n'affecte que la surface de l'objet étudié et il faut bien s'assurer que celle-ci est représentative de la composition de l'alliage. Les avantages et désavantages de la fluorescence X pour l'analyse des métaux archéologiques ont été discutés par plusieurs auteurs.

Comme nous avons tenté de le démontrer antérieurement, la fluorescence X, correctement appliquée (élimination des produits de corrosion en surface), donne des résultats très valables ¹⁵.

Pour les pièces en argent, la méthode de restauration choisie a facilité l'analyse. Les couches de corrosion avaient été enlevées manuellement, laissant le métal nu en surface. Nos analyses n'ont donc été effectuées que par les modifications qui ont eu lieu à l'intérieur du métal ¹⁶. Ces modifications de la composition de l'alliage sont dues en partie à l'oxydation du cuivre. Il faut noter qu'elles affectent aussi les résultats des méthodes

nécessitant un prélèvement. Les surfaces des objets d'argent, de bronze et de laiton qui étaient peu corrodées, ont été soigneusement nettoyées avec une brosse à poils de verre.

Comme étalons pour l'analyse des pièces d'argent, nous avons préparé des alliages en fondant de l'argent, du cuivre, de l'or et du plomb dans des creusets en graphite, à l'aide d'un chalumeau oxyhydrique. L'analyse chi-

mique de ces alliages, pour déterminer leurs titres en argent et or, a été réalisée par l'Usine genevoise de dégrossissage d'or; le plomb a été dosé par le laboratoire Analix, Genève (absorption atomique).

Les échantillons étalons sont présentés dans le tableau 1. On constate que les valeurs trouvées par analyse chimique correspondent bien aux compositions théoriques.

TABLEAU 1
Étalons pour l'analyse par spectrométrie de fluorescence X

N°	Composition selon analyse				Composition théorique			
	Ag %	Cu %	Au %	Pb %	Ag %	Cu %	Au %	Pb %
1	47.5	50.2	—	—	50.1	49.1	—	—
	49.8	52.2						
2	89.5	10.5			89.8	10.2	—	—
3	94.95	5.05			94.9	5.1	—	—
4	97.5	2.5			97.5	2.5	—	—
5	94.75	2.94 ¹	0.45	1.86	94.9	2.48	0.47	2.15
6	93.5	4.55 ¹	0.95	1.0	94.8	3.15	1.03	1.05
7	94.81	2.78 ¹	1.95	0.47	94.8	2.15	2.10	0.56

¹ Par différence à 100 %.

Il nous était ainsi possible d'analyser les objets en argent sans devoir corriger ce que l'on appelle les effets de matrice qui résultent de la présence d'éléments qui n'existaient pas dans les alliages — étalons de référence¹⁷.

Les étalons pour l'analyse des pièces de bronze et de laiton nous ont été fournis par le Centre de recherches des métaux non ferreux à Wantage (Angleterre).

Dix analyses successives de la même pièce nous ont donné des résultats qui nous permettent de considérer notre méthode comme «reproductible». Le calcul nous a permis d'estimer les erreurs relatives des analyses effectuées sur les échantillons standard à: cuivre: 3%, or: 10%, plomb: 6,4%. Pour le dosage, nous avons rapporté les pourcentages relatifs de cuivre, d'or et de plomb à

l'argent, sur la base de 100%. Nous avons estimé la précision des analyses à environ 2% pour l'argent et à 10% pour l'or, le cuivre et le plomb.

Lors de l'étalonnage, les intensités sollicitées sont celles des lignes $AgK\alpha$, ou $AgL\alpha, \beta$, $CuK\alpha$, $PbL\alpha$ et $AuL\alpha$, lors de l'analyse des pièces à base de cuivre celles des lignes $SnL\alpha, \beta$, $CuK\alpha$, $PbL\alpha$ et $ZnK\alpha$ ou $ZnK\beta$. Le temps d'intégration est de 10-15 minutes pour les analyses utilisant la source d'américium 241 et de 200-300 secondes pour le tube à rayons X.

B. Analyse des nielles

L'examen du nielle s'est fait par quatre méthodes différentes:

1. Spectrométrie de fluorescence X (composition)
2. Spectrographie d'émission (composition, éléments de trace)
3. Diffraction des rayons X (structure cristalline)
4. Platine microscopique chauffante (point de fusion).

1. Spectrométrie de fluorescence X

La largeur des incrustations en nielle des monogrammes dépasse rarement 1 mm. Pour assurer une analyse spécifique du nielle seul, nous avons muni le tube à rayons X d'un collimateur étroit de 0,5 mm de diamètre. Sur le monogramme nous avons placé un masque en molybdène avec un trou de 0,7 mm de diamètre. Ce masque a été centré à l'aide d'un microscope binoculaire à une distance de 1-2 mm du collimateur de telle manière que le faisceau de rayons X n'atteigne le nielle qu'à travers le trou. Le tube fonctionnait à 0,8 mA et 20 kV et les temps d'intégration étaient de 15 à 20 minutes, tenant compte de la petitesse de la surface analysée. Les fragments de nielle détachés ont été montés sur une bande adhésive et analysés sans masque.

Actuellement, nous ne disposons pas d'étalons pour l'analyse de mélanges de sulfures d'argent, de cuivre et de plomb. Nous avons estimé les dosages en utilisant les étalons nos 5-7 à base d'argent et des étalons en bronze pour l'estimation du fer et du plomb. La précision des résultats est d'environ 20-30%.

2. Spectrographie d'émission

Un petit fragment d'environ 1 mm³ a été analysé selon la méthode standard du laboratoire¹⁸ dans un arc continu d'un spectrographe type «Hilger Large Quartz».

3. Diffraction de rayons X

Les diagrammes ont été effectués par A. Vouëte du laboratoire du Musée national suisse à Zurich au moyen d'une caméra particulière, du type Gandolfi 114, 6 mm. Le tube de fer a fonctionné à 30 kV et 18 mA et le

temps d'exposition était de 32 heures sous vide. L'identification des lignes des diagrammes s'est faite à l'aide des tableaux comparatifs trouvés dans l'atlas Peacock¹⁹.

4. Platine chauffante

L'échantillon d'environ 0,5 mm³ a été placé sur la plaque de quartz de la platine chauffante d'un microscope et chauffé à 230° C/minute. Le point de fusion a été déterminé *de visu*. La calibration s'est faite avec du NaCl. Nous remercions le département de chimie technique de l'Université de Genève qui nous a permis d'utiliser ses installations pour cette expérience.

III. RÉSULTATS

A. Objets en argent

Avant d'entreprendre les analyses quantitatives nous avons prélevé un échantillon d'environ 2 mg d'une partie endommagée de la coupe AD 2384 et l'avons analysé par spectrographie d'émission. Les résultats du tableau 2

TABLEAU 2
Analyse par spectrographie d'émission de l'alliage de la coupe AD 2384

Elément	Intensité des lignes
Ag	+++
Pb	++
Cu	++
Au	+
Fe	—
Bi	+
As	(+)
Sn	—
Si	(+)
B	—
Hg	—
Zn	—
Ca	—
Mg	—
Al	—

Symboles: +++ = fort ++ = moyen + = faible
(+) = traces — = recherché mais pas trouvé

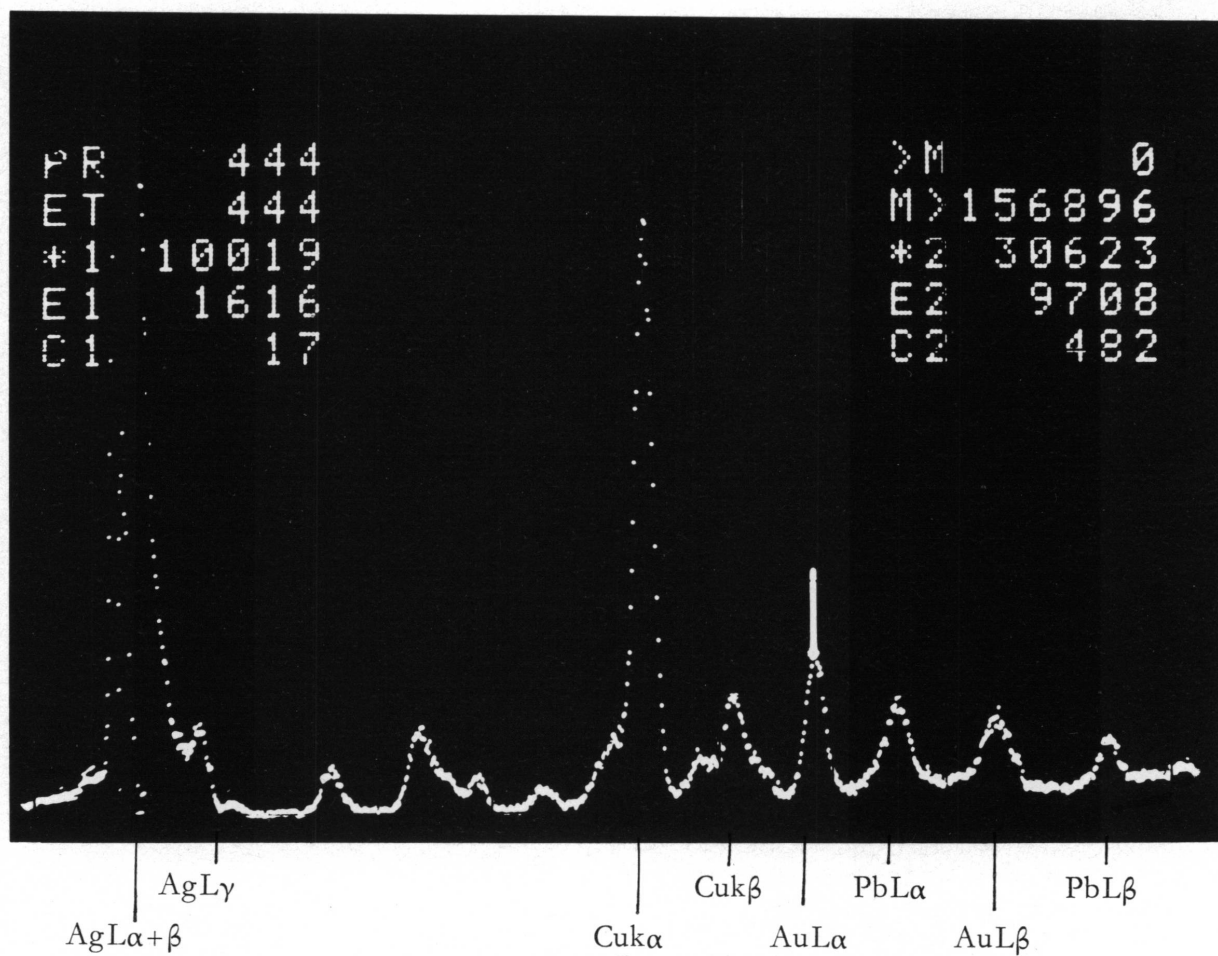


Fig. 32. Spectre de fluorescence X de l'argent de la coupe. Cat. n° 12.

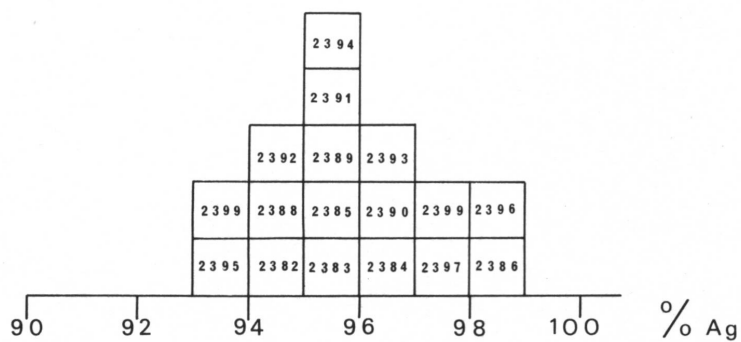


Fig. 33. Pourcentages d'argent.

nous montrent la présence manifeste des lignes spectrales de l'argent et du cuivre. L'or et le plomb sont en quantité mineure, le bismuth, l'arsenic et le silicium à l'état de traces.

Nous avons alors décidé d'effectuer l'analyse quantitative des pièces pour déterminer leurs teneurs en argent, cuivre, or et plomb. Le cliché de la fig. 32 d'un spectre de fluorescence X montre la présence de ces quatre constituants.

Les résultats des analyses quantitatives sont présentés dans le tableau 3. Nous avons aussi indiqué l'endroit où chaque analyse a été effectuée, ainsi que la source d'énergie utilisée pour l'excitation de la radiation fluorescente. A première vue, nous constatons que tous les objets ont un titre très élevé en argent. La teneur se situe entre 93% et 98%. Pour le cuivre, elle varie entre 1,1% et 4,7%, pour l'or, elle est comprise entre 0,1% et 1,7% et

TABLEAU 3
Composition de l'alliage des pièces en argent — Analyse par fluorescence X

Objet	AD N°	analyse	Ag % ¹	Cu %	Au %	Pb %	Point d'analyse	Mode d'excitation
Plat de Bellérophon	2382	a	94,1	4,6	0,7	0,6	a) Entre les deux jambes arrières du cheval	Am 241
Plat d'Abraham	2383	a	95,7	3,0	0,7	0,6	a) Revers, 3 cm du bord en haut	Am 241
		b	95,5	3,1	0,8	0,6	b) Revers, 4 cm du bord en bas	
		c	95,5	3,1	0,7	0,7	c) Devant, coin inférieur de l'autel	
Coupe	2384	a	97,1	1,7	0,6	0,6	a) Revers, centre du fond	Am 241
		b	96,2	2,2	0,7	0,9	b) Revers, bord de la coupe	
		c	96,0	2,4	0,7	0,9	c) Revers, bord de la coupe en face de b	
Calice	2385	a	95,2	3,6	0,6	0,4	a) Extérieur, sur la lèvre de la coupe	Am 241
Bol	2386	a	98,3-98,4	1,1	0,4	0,1-0,2	a) Revers, au centre du fond	Am 241
		b	98,0-98,1	1,6	0,2	0,1-0,2	b) Intérieur, au centre du fond	
Cuiller	2388	a	94,6-95,0	3,4	0,7-1,1	0,9	a) Intérieur du cuilleron, à 2 cm du manche	Am 241
		b	94,5	3,7	0,7	1,1	b) Revers du cuilleron, au centre	
	2389	a	95,8	1,8	1,7	0,7	a) Revers du cuilleron, à 2 cm de la pointe	Am 241
		b	95,2	2,0	1,4	1,4	b) Devant du manche	
	2390	a	96,9	1,8	0,9	0,4	a) Revers du cuilleron, au centre	Am 241
	2391	a	95,6	1,7	1,4	1,3	a) Revers du cuilleron, au centre	Am 241
	2392	a	94,8	3,9	0,7	0,6	a) Revers du cuilleron, à 2 cm du bord gauche	Am 241
	2393	a	96,2	1,4	1,2	1,2	a) Revers du cuilleron, au centre	Am 241
	2394	a	95,3	3,4	0,3	1,0	a) Revers du cuilleron, au centre	Am 241
	2395	a	93,9	4,3	0,6	1,2	a) Revers du cuilleron, au centre	Am 241
Bague	2396	a ²	~98	1,6	< 0,1	< 0,1	a) Extérieur, au centre de la bande formant la bague, ~ 2 cm de l'ouverture	Rayons X
Bague	2397	a ²	~97	1,5	< 0,1	< 0,1	a) Extérieur, au centre de la bande formant la bague, 0,5 cm de l'ouverture	Rayons X
Pendentif en croissant de lune	2398	a ²	~97	1,5	< 0,1	< 0,1	a) Envers, ~ 2 cm de la pointe supérieure (croissant debout)	
Cuiller	2399	a	93,9	4,3	0,6	1,2	a) Revers du cuilleron, au centre	Am 241
		b	92,9	4,7	0,6	1,8	b) Revers du manche	

Notes: 1) Estimé par différence à 100 %. 2) Les alliages contiennent ~ de 0,2-0,8 % de fer.

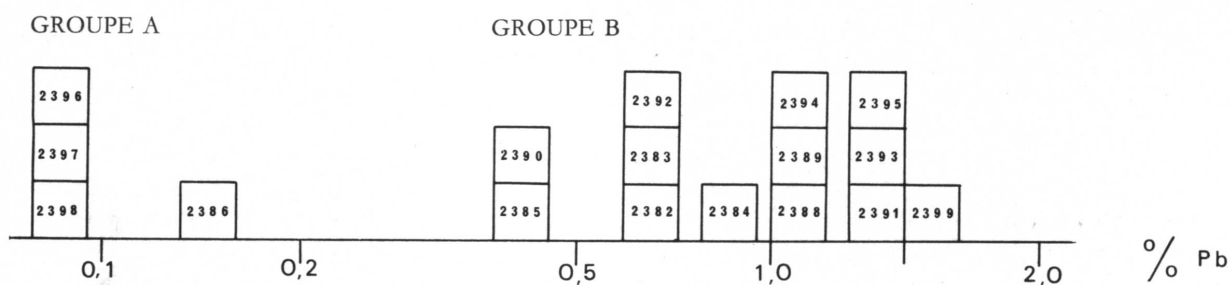


Fig. 34. Pourcentages de plomb.

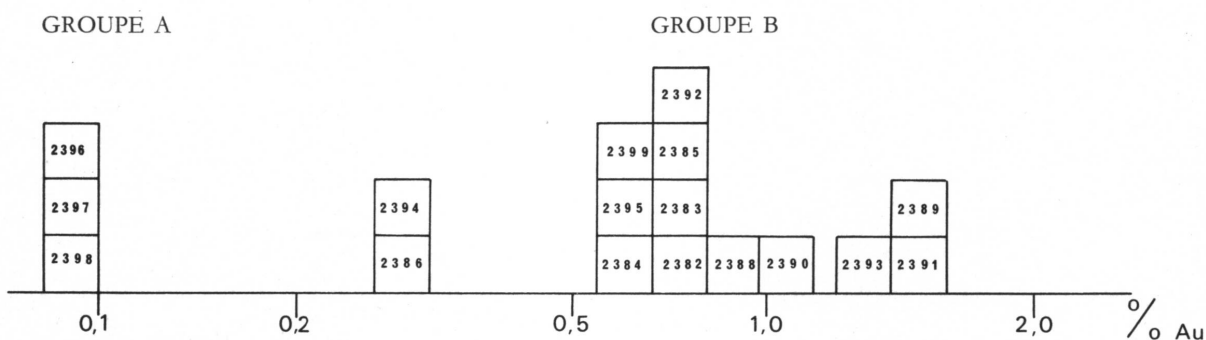


Fig. 35. Pourcentages d'or.

pour le plomb entre 0,1% et 1,8%. Trois objets (nos AD 2396, AD 2397, AD 2398) contiennent de 0,2% à 0,8% de fer.

Pour mieux pouvoir étudier la distribution des différents métaux dans les alliages, nous avons représenté les teneurs en argent, or et plomb sous forme d'histogrammes (fig. 33, 34, 35). Chaque carré correspond à une analyse (avec le numéro de l'objet correspondant). L'axe horizontal indique les pourcentages du métal, l'axe vertical (par carré) indique le nombre d'analyses pour une teneur en métal déterminée. Pour les histogrammes de l'or et du plomb, nous nous sommes servis d'une échelle logarithmique.

L'examen des histogrammes révèle des teneurs semblables pour l'argent mais différentes pour l'or et le plomb. En se basant sur les dosages de ces deux éléments, il est possible de diviser les objets étudiés en deux groupes A et B. Le groupe A contient seulement des traces d'or et, à l'exception d'une pièce, de plomb. Dans le groupe B, les teneurs sont

plus élevées. Nous discuterons ces résultats plus loin.

B. Objets en bronze et en laiton

Les analyses des pièces en bronze et en laiton sont présentées dans le tableau 4. Nous trouvons des pièces en bronze et en laiton, avec ou sans plomb. Il semble que les pièces coulées contiennent plus de plomb; c'est une observation fréquente dans l'étude de la métallurgie ancienne¹⁸. Le laiton était un alliage bien connu à cette époque et a été utilisé couramment dans les ateliers de l'Empire romain. La définition du type d'alliage de l'encensoir n'est pas sans poser problème. Faut-il le considérer comme un bronze riche en zinc, ou comme un laiton riche en étain? Nous préférons la première solution.

C. Nielle

Le cliché de la figure 36 montre un spectre de fluorescence X du nielle de la coupe

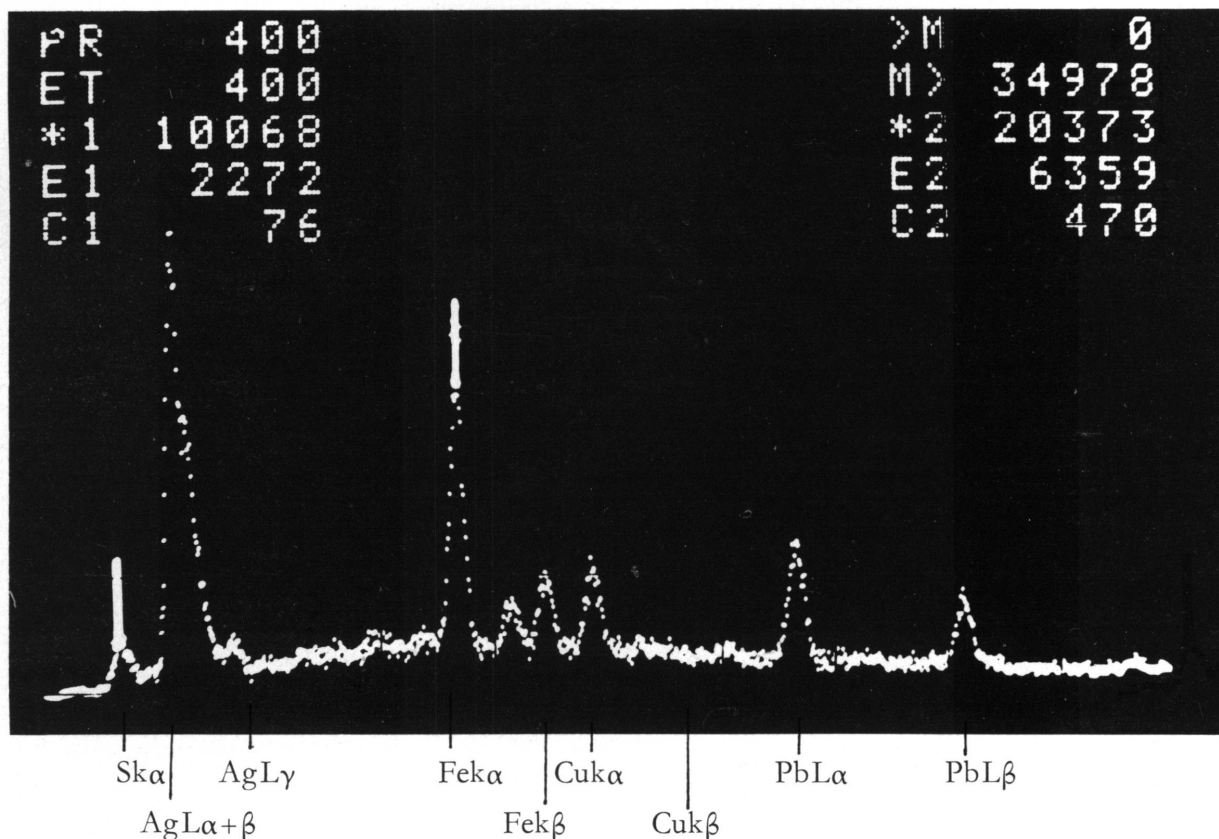


Fig. 36. Spectre de fluorescence X du nielle de la coupe. Cat. n° 12.



Fig. 37. Diagramme de diffraction de rayons X du nielle de la coupe. Cat. n° 12. Radiation Fek α .

TABLEAU 4
Composition de l'alliage des pièces de bronze et de laiton
Analyse par spectrométrie de fluorescence X

Objet	N° AD	Cu % ¹	Sn %	Fe %	Zn %	Pb %	Point d'analyse	
Encensoir	2400	75-76	3.5	0.2-0.3	11	10	bord du pied	
Croix de procession	2404	a)	83.5	0.8	0.1-0.2	15.5	0.1	extérieur de la tôle
		b)	82.5	1.6	0.1-0.2	15.5	0.1	intérieur de la tôle
		c)	83.0	1.4	0.1	15.5	0.1	bord de la tôle
Croix de procession	2405	a)	85	5.5	0.2-0.3	1.8	7-8	cassure vers la pointe
		b)	~80	5.1	0.2-0.3	2.5	~12	bord de la pièce de fixation du manche

Note: 1) estimé par différence à 100 %.

TABLEAU 5
Analyse par spectrographie d'émission du nielle
du monogramme de la coupe AD 2384

Elément	Intensité des lignes
Ag	+++
Pb	++
Cu	++
Au	(+)
Fe	(+)
Bi	(+)
As	—
Sn	(+)
Si	(+)
B	—
Hg	—
Zn	—
Ca	—
Mg	—
Al	—

Symboles: +++ = fort ++ = moyen + = faible
(+) = traces — = recherché mais pas trouvé

(AD 2384). Nous notons la présence de soufre, d'argent et de fer avec des traces d'or et de plomb. L'analyse spectrographique de ce nielle (tableau 5) révèle en plus, des traces de bismuth, d'étain et de silicium. Les analyses quantitatives sont inscrites dans le tableau 6. Il a été quelquefois difficile de trouver un endroit suffisamment large pour l'analyse, car les incrustations de nielle des monogrammes sont endommagées.

Les différents nielles peuvent être classés en trois groupes:

- Type 1: composés de sulfure d'argent.
- Type 2: mélange de sulfures d'argent et de cuivre.
- Type 3: mélange de sulfures d'argent, de cuivre et de plomb.

Nous avons été surpris de trouver du fer dont la teneur variait entre 0,1% et 4,7% et

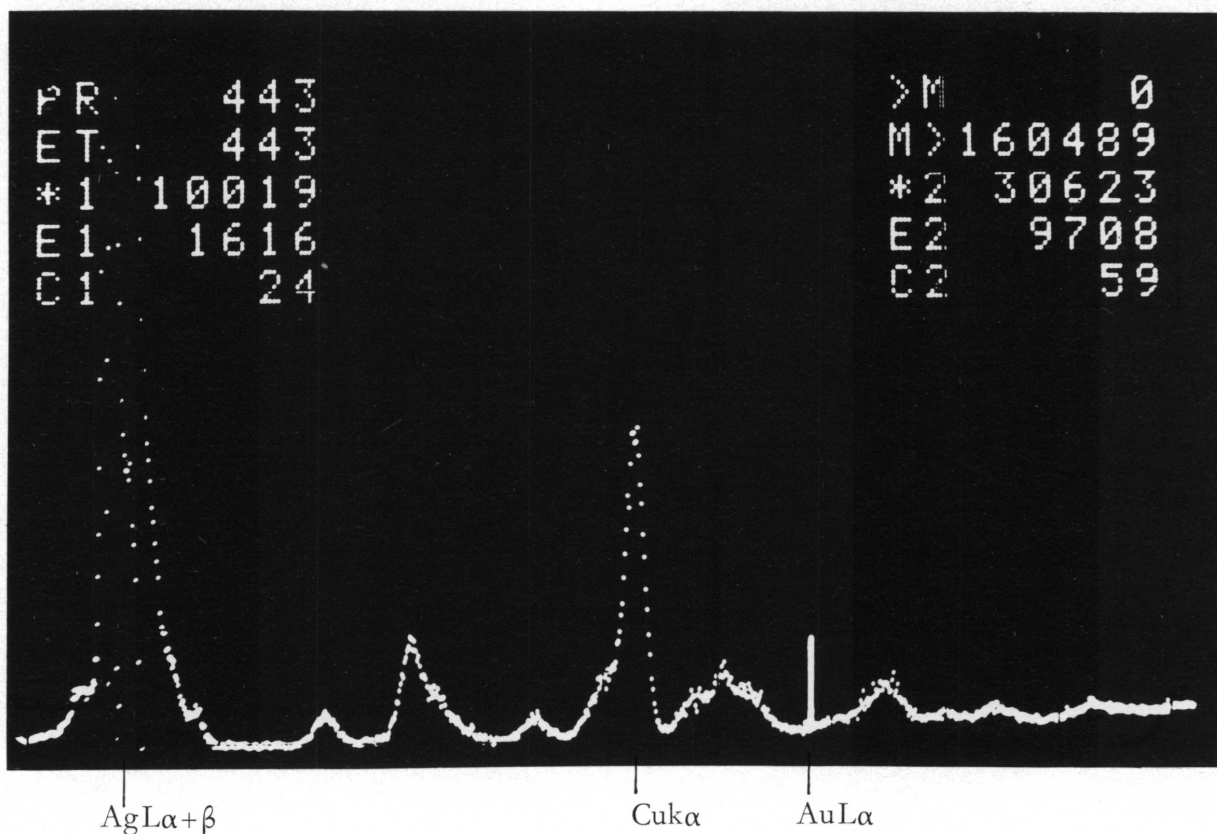


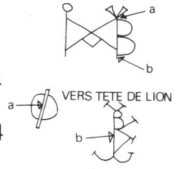
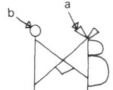



Fig. 38. Spectre de fluorescence X de l'argent de la bague.

TABLEAU 6
Teneur en cuivre, or, plomb et fer, des nielles — Analyses par fluorescence X

Groupe	Objet	Analyse	Cu %	Au %	Pb %	Fe %	Point d'analyse	Observations	
1) Type sulfure d'argent	Coupe AD 2384	1 a	0,6	0,3	1,8	2,2	1 a Surface du fragment 1	Fragments ~ 1 mm ³ détachés de la décoration niellée montés sur bande adhésive	
		1 b	0,8	0,5	0,7	4,7	1 b dessous		1
		2 a	0,7	< 0,1	1,4	2,2	2 a Surface		2
		2 b	0,8	0,5	0,7	4,0	2 b Dessous		2
	Cuiller AD 2390	2 c	0,8	0,5	1,2	2,5	2 c Cassure	2	Nielle en bon état de conservation, analyse in situ.
		a	3,8	0,6	0,2	0,5			
	Cuiller AD 2392	a	0,1-0,5	1,0	0,3	0,1-0,5		Nielle en bon état de conservation, analyse in situ.	
		b	0,1-0,5	0,8	0,4	0,1-0,5			
	Cuiller AD 2393	a	1,1	0,9	0,7	< 0,1		Le nielle est très usé et poudreux a) Analyse in situ b) Quelques grains montés sur bande adhésive.	
		b	0,7	< 0,1	0,1	< 0,1			
Cuiller AD 2394	a	< 0,1	< 0,1	0,2	0,1-0,4		Nielle en bon état de conservation, analyse in situ.		
	b	0,1-0,3	0,3	0,3	0,1-0,4				
2) Type sulfures d'argent et cuivre	Cuiller AD 2391	a	~30	1,2	2-4	~2		Presque tout le nielle s'est détaché; les restes dans les creux forment des couches minces.	
		b	~20	1,1	2-4	~0,1			
3) Type sulfures d'argent cuivre et plomb	Croix de procession dorée et niellée AD 2560	a	> 30	< 0,1	> 15	< 0,1		Etat de conservation excellent.	
		b	> 30	< 0,1	> 15	< 0,1			

nous avons plusieurs fois vérifié cette constatation. Les nielles du groupe 1 sont les plus nombreux. Pour étudier leurs structures cristallographiques, nous avons effectué une analyse par diffraction de rayons X. Le diagramme (fig. 37) présente des lignes assez faibles. L'identification du spectre ne laisse aucun doute: il s'agit d'acanthite ($\alpha - Ag_2S$). En effet, le sulfure d'argent existe sous deux formes qui se distinguent par leurs structures cristallographiques²⁰. La forme stable à température ambiante est nommée *acanthite* ($\alpha - Ag_2S$). En chauffant le $\alpha - Ag_2S$, elle se transforme en $\beta - Ag_2S$, nommée *argentite* (à 180° C). La nomenclature du minerai est complexe, car il existe des formes semblables

au $\beta - Ag_2S$ dans la nature que l'on désigne aussi sous le terme *argentite*¹⁹. Nous allons utiliser le terme *acanthite* pour le minerai qui se trouve sous forme d' $\alpha - Ag_2S$ dans la nature. Pour caractériser les propriétés physiques du nielle (point de fusion, etc.), nous allons utiliser les termes $\alpha - Ag_2S$ et $\beta - Ag_2S$.

Le point de fusion du nielle type 1 (coupe AD 2384), se situe autour de 800° C. Une faible décomposition a été observée à partir de 700° C. Au-dessus de 830° C, le nielle se décompose très rapidement avec dégagement de soufre. Le point de fusion observé (800°) est légèrement plus bas que celui du sulfure d'argent pur (825)²¹. Cette différence est due aux impuretés (Fe, Cu, Au, Pb).

TABLEAU 7
*Diffraction des rayons X du nielle du monogramme
de la coupe AD 2384*

Nielle AD 2384		Référence Minerais Acanthite (Argentite)	
Intensité	d(Å)	Intensité	d(Å)
2	3.41	1	3.45
—	—	1/2	3.38
4	3.07	3	3.09
6	2.83	4	2.85
2	2.66	2	2.67
10	2.60	10	2.60
10	2.44	8	2.45
10	2.38	5	2.38
6	2.22	3	2.22
6	2.08	4	2.09
—	—	1/2	2.04
2	2.01	1/2	2.00
4	1.95	1	1.961
—	(2 lignes faibles)	1	1.910
—		1	1.870
4	1.718	3	1.719

TABLEAU 8
*Composition et point de fusion des nielles selon Pline,
Théophile et Cellini*

Auteur	Ag %	Cu %	Pb %	S %	Point de fusion °C (fourchette)
Pline	46.9	36.5	—	16.6	env. 700
Théophile	47.7	52.0	12.1	15.6	env. 430-560
Cellini	15.7	28.2	40.2	16.0	envi 440-640

Selon: A. A. Moss ¹¹.

IV. DISCUSSION

A. Composition des pièces en argent

La composition des objets du groupe A et du groupe B sera discutée séparément.

Nos pièces appartiennent en majorité au groupe B. Bien que les éléments de comparaison soient très rares, nos résultats concordent de manière satisfaisante avec ceux publiés par Gettens et Warring ¹. Grâce à l'amicale collaboration du Dr Pieter Meyes (du laboratoire de recherche du Metropolitan Museum of Art

à New York), nous avons pu comparer nos résultats avec ceux qu'il a obtenus en analysant une trentaine de pièces byzantines. La concordance des résultats est tout à fait satisfaisante.

Le groupe A est composé d'objets dont les teneurs en plomb – et pour trois objets sur quatre, en or – sont extrêmement faibles. La fig. 37 nous montre un spectre de fluorescence X de la bague AD 2396. L'indicateur a été positionné à l'endroit où se trouve la ligne de l'or. La différence entre ce spectre et celui de la fig. 1 est nette. L'étude stylistique du bol (cat. n° 2), a démontré qu'il provient probablement d'un atelier achéménide et ne fait pas partie des objets byzantins. Il nous reste à interpréter la composition de trois objets (2 bagues et 1 pendentif – AD 2396-AD 2397 et AD 2398). Nous savons que l'or existe comme élément mineur dans le minerai d'argent et que les procédés antiques de raffinage (coupellation) ne permettaient pas de le séparer ^{22, 23}. La séparation totale des deux métaux ne se pratique que depuis la Révolution industrielle. Il en résulte deux possibilités, soit:

- le minerai utilisé pour produire l'argent des trois objets ne contenait que des traces d'or,
- le raffinage s'est fait à une époque postérieure à l'époque byzantine.

Vu l'état de conservation des trois objets qui se distinguent nettement du reste, nous avons tendance à préférer la deuxième version.

B. Composition des nielles

Les résultats des analyses par fluorescence X sont intéressants: à l'exception de deux objets, le nielle n'est composé que de sulfure d'argent et comporte des impuretés: cuivre, or, plomb et fer. Une cuiller est décorée avec un nielle consistant en un mélange de sulfure d'argent et de sulfure de cuivre et la croix (cat. n° 16), datant du XI^e siècle est niellée avec un mélange de sulfure d'argent, de cuivre et de plomb.

Les analyses confirment les observations de Moss ¹¹: les nielles datant d'avant les

ix^e-x^e siècles sont composés en général de sulfure d'argent. L'adjonction de plomb a dû se pratiquer vers la fin du ix^e siècle. Elle est mentionnée dans le traité de Théophile¹⁰ (env. 1100 apr. J.-C.). L'auteur romain Pline ne nous en parle pas encore. D'après lui, le nielle est un mélange de sulfure d'argent et de cuivre. Le changement dans la composition du nielle est probablement dû à une évolution technologique. En utilisant uniquement du sulfure d'argent, l'artisan n'avait pas la possibilité de faire fondre le nielle complètement avant de l'appliquer sur l'argent. Comme nous l'avons montré, le β -Ag₂S se décompose déjà à partir d'environ 700-750° C; aussi fallait-il tenir compte du point de fusion de l'alliage sur lequel il fut appliqué. Pour la coupe niellée, AD 2384, nous l'avons déterminé à 960° C. Il est bien possible que le nielage se soit fait, comme Moss nous l'indique, par un procédé de frittage plutôt que par une fonte. Des petits grains de nielle auraient été chauffés dans la rainure. Ce corps fritté aurait ensuite été poli avec des brunissoires. L'adjonction de plomb abaisse fortement (plusieurs centaines de degrés) le point de fusion, comme nous le montre le tableau de Moss.

Le nielle de la coupe (cat. n° 12) contient entre 2% et 4% de fer. Nous avons essayé de trouver une explication à cette forte teneur. Selon les auteurs classiques, le nielle se préparait en fondant les métaux avec du soufre. Nous pouvons supposer que l'argent utilisé pour la fabrication des pièces a aussi servi à la préparation du nielle. Pourtant, sauf pour les trois objets du groupe A qui n'appartiennent pas à l'ensemble du trésor, nous n'avons

pu démontrer la présence de fer autrement que sous forme de traces. Nous avons aussi envisagé la possibilité que le fer ait été introduit par contact lors d'un polissage avec des outils en fer. Pour éclaircir ce point, nous avons analysé plusieurs côtés d'un petit fragment de nielle. Nous n'avons pas pu trouver une différence significative entre la teneur en fer du côté qui aurait subi le polissage et celle du dessous ou d'une face provenant d'une cassure. En plus, nous avons cherché à savoir si le fer avait pu être introduit par le soufre. Pour obtenir une teneur de 4% en fer dans le nielle Ag₂S le soufre doit contenir environ 30% de fer. Nous pensons que ceci est improbable.

Actuellement, nous ne disposons pas encore d'assez de résultats pour éclaircir cette question. Nous pensons cependant qu'il faut envisager sérieusement l'idée que le minerai d'acanthite était utilisé directement. Les ressources d'acanthite ne sont pas très rares et il est connu que ce minerai contient des impuretés²⁴, par exemple du fer. En plus, nous avons constaté que le diagramme des rayons X de l'échantillon provenant de la coupe (cat. n° 12) est identique à celui du diagramme du minerai¹⁹. Le diagramme de notre échantillon par contre contient moins de lignes que celui de l' α -Ag₂S (type acanthite) qui a été préparé artificiellement (carte n°s 14-72 de l'index ASTM).

Ces résultats ne peuvent que suggérer une direction de recherche. Nous espérons pouvoir bientôt connaître les résultats des recherches de nos collègues de New York et de Londres, ce qui complètera utilement cette étude.

¹ R. J. GETTENS, C. J. WARRING, *The composition of some ancient Persian and other Near Eastern Silver objects*, dans: *Ars Orientalis* II, 1957, pp. 83-90.

² D. M. METCALF, *Metal Contents of Medieval Coins*, dans: E. T. Hall and D. M. Metcalf (éditeurs), *Methods of chemical and metallurgical investigation of ancient coinage*. Royal Numismatic Society, special publication, London, 1972, pp. 384-391.

³ T. BERTELE, *Lineamenti principali della numismatica bizantina*, dans: *Rivista italiana di numismatica*, 5, XII, LXVI, 1964, pp. 33-118.

⁴ P. MEYERS, Communication privée, 1975.

⁵ H. BARKER, Communication privée, 1975.

⁶ P. MEYERS, *Interim report on the technical study of Sassanian silver objects from the Stage Hermitage Museum and the Metro-*

politan Museum of Art, dans: *Bulletin American Group of the International Institute of Conservation*, 12, (2), 1972, p. 96 et suiv.

⁷ W. T. CHASE, *Technical Examination of two Sassanian Silver Plates*, dans: *Ars Orientalis* VII, 1968, pp. 75-93 (avec une bibliographie exhaustive).

⁸ A. A. et J. P. GORDUS, *Neutron Activation analysis of Gold and Impurity Levels in Silver Coins and Art Objects*; *Archaeological Chemistry* (Ed. C. W. Beck) American Chem. Soc., Washington, 1974, pp. 124-147.

⁹ PLINE L'ANCIEN, *Histoire naturelle*, Livre 34, Paris, Ed. Belles-Lettres, 1950.

¹⁰ THEOPHILIUS, *The various arts*, Book III, trad. par C. R. Dodwell, London, Thomas Nelson and Sons Ltd, 1961.

¹¹ A. A. MOSS, *Niello*, dans: *Studies in Conservation*, 1 (2), 1953, pp. 49-62.

¹² M. ROSENBERG, *Geschichte des Goldschmiede Kunst auf technischer Grundlage, Abteilung: Niello*, Frankfurt a. Main, 1924.

¹³ MARYON, HERBERT, *Metalwork and Enamelling*, 4th Edition, London, Chapman and Hall, 1959, pp. 161-165.

¹⁴ W. BRAUN-FELDWEG, *Metall- Werkformen und Arbeitsweisen*, Ravensburg, Otto Maier, 1968, pp. 186-188.

¹⁵ Le spectromètre de fluorescence X est constitué d'un détecteur solide Si(Li) Seforad (résolution 190 eV à 5,9 KeV) relié à un analyseur multicanaux Nuclear Data ND 100. La radiation fluorescente est excitée soit par une source radioactive (Am^{241} , 30 m Ci) qui se trouve dans un support blindé autour de la fenêtre d'entrée du spectromètre, soit par un mini-tube à rayon X (anode en tungstène) fonctionnant à 20 kV et 0,8 mA. La surface analysée est d'environ 1 cm² avec la source radioactive et de 1 mm² avec le tube à rayons X. La distance entre le point d'analyse de l'objet et la fenêtre du détecteur est de 25 mm.

W. A. ODDY, F. SCHWEIZER, *Comparative analysis of gold coins*, dans: E. T. HALL and D. M. METCALF (éditeurs), *Methods of Chemical and metallurgical investigation of ancient coinage*. Royal Numismatic Society, special publication, London, 1972, pp. 171-182.

¹⁶ J. CONDAMIN, M. PICON, *Changes suffered by Coins in the course of time and the influence of these on the results of different methods of analysis*, dans: E. T. HALL and D. M. METCALF (éditeurs), *Methods of Chemical and metallurgical investigation of ancient coinage*. Royal Numismatic Society, special publication, London, 1972, pp. 49-66.

¹⁷ Pour une discussion des effets interéléments voir: E. P. BERTIN, *Principles and Practice of X-ray Spectrometric analysis*, London, Heyden and Son, 1970.

¹⁸ C. DUNANT, H. DURAND, F. SCHWEIZER, *Une patère grecque à manche léontomorphe*, dans: *Genava*, n. s. XXIV, 1976, pp. 307-322.

¹⁹ L. G. BERRY, R. M. THOMPSON, *X-ray powder data for ore Minerals, the Pelcock Atlas*, New York, The Geological Society of America, 1962, p. 33.

²⁰ *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, 8. Aufl. Silber Teil B3, Verlag Chemie Weinheim-Bergstrasse, 1973, p. 18.

²¹ *Handbook of Chemistry and Physics*, 37th Ed., Cleveland, Chemical Rubber Publ., 1955, p. 590.

²² R. J. FORBES, *Studies in Ancient Technology*, vol. VIII, Leiden, Brill, 1971, pp. 196-253.

²³ H. MC KERRELL, R. B. K. STEVENSON, *Some analyses of Anglo-Saxon and Associated Oriental Silver Coinage*, dans: E. T. HALL and D. M. METCALF (éditeurs), *Methods of Chemical and metallurgical investigation of ancient coinage*. Royal Numismatic Society, special publication, London, 1972, pp. 195-210.

²⁴ DANAS, *The System of Mineralogy*, 7th Ed., vol. I, London, John Wiley and Sons, 1946, pp. 176-178.

CRÉDIT PHOTOGRAPHIQUE

Gad Borel-Boissonnas, Genève: fig. 4-7.

Cahiers archéologiques, Paris, XVI, 1966: fig. 5.

Catalogue Dumberton Oaks, n° 90, pl. XLIX: fig. 8b.

Collection Khanenko, Kiev, 1907, pl. XI, livr. V: fig. 8a.

Collection privée, Londres: fig. 8c.

Erica Cruikshank Dodd: fig. 2.

Louise Decoppet, Genève: fig. 20, 26.

D. B. HARDEN, K. S. PAINTER ... *Masterpieces of Glass*, London, 1968: fig. 3.

Musée d'art et d'histoire, laboratoire, Genève: fig. 21, 23, 24, 25, 30, 32.

Musée d'art et d'histoire, Yves Siza, Genève: fig. 5, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 22, 28, 29.

Musée national historique de Tbilissi: fig. 1.