



ArcheoSciences
Revue d'archéométrie

29 | 2005
Varia

Dorures des céramiques et tesselles anciennes : technologies et accrochage

Philippe Colomban, Thomas Calligaro, Claude Vibert-Guigue, Quang Liem
Nguyen et Howell G. M. Edwards



Édition électronique

URL : <http://journals.openedition.org/archeosciences/424>
DOI : 10.4000/archeosciences.424
ISBN : 978-2-7535-1594-9
ISSN : 2104-3728

Éditeur

Presses universitaires de Rennes

Édition imprimée

Date de publication : 31 décembre 2005
Pagination : 7-20
ISSN : 1960-1360

Référence électronique

Philippe Colomban, Thomas Calligaro, Claude Vibert-Guigue, Quang Liem Nguyen et Howell G. M. Edwards, « Dorures des céramiques et tesselles anciennes : technologies et accrochage », *ArcheoSciences* [En ligne], 29 | 2005, mis en ligne le 31 décembre 2007, consulté le 01 mai 2019. URL : <http://journals.openedition.org/archeosciences/424> ; DOI : 10.4000/archeosciences.424

Dorures des céramiques et tesselles anciennes : technologies et accrochage

Philippe COLOMBAN¹, Thomas CALLIGARO², Claude VIBERT-GUIGUE³, Nguyen Quang LIEM⁴
et Howell G.M. EDWARDS⁵

Résumé : Les technologies de dorures des céramiques et verres et leurs évolutions historiques sont très mal documentées. Des échantillons d'époques et de technologies différentes (tesselles d'époque omeyyade, début VIII^e s., *Qusayr 'Amra*, Jordanie ; porcelaine de type « *Kinran-de* », épave de *Cu Lao Cham*, XV^e s. Vietnam ; porcelaine phosphatique de *Rockingham*, début XIX^e s., Angleterre) ont été analysés par PIXE et RBS sur l'accélérateur AGLAE et par micro-spectrométrie Raman. Dans tous ces cas, l'or est un alliage Au-Ag dont la teneur en argent va de ~5 % en poids pour les deux céramiques à ~15 % pour les tesselles. Les épaisseurs des «dorures» sont de 3-5 µm pour la céramique vietnamienne et de 1 µm pour les autres. Une couche d'argent, bien accrochée, est observée à l'interface alliage Au-Ag/céramique et il est probable qu'elle résulte de la diffusion à la cuisson. De ce travail on peut conclure que la dorure des tesselles du VIII^e s. a été réalisée à partir d'une feuille d'or alliée recouverte de verre fondu, que celle de la céramique du XV^e s. a été cuite avec les émaux et brunie à la pierre dure, alors que la porcelaine du XIX^e s. a été décorée à l'or «liquide».

Abstract: To date, the ancient gilding technologies of glasses and ceramics, and their history, are not well documented. In this paper three examples, Umayyad tesserae (beginning of the 8th century, *Qusayr 'Amra*, Jordan), a "Kinran-de" Vietnamese porcelain (*Cu Lao Cham* shipwreck, middle 15th century) and an English Bone China (*Rockingham*, beginning 19th century) have been analysed by optical microscopy, μ -Raman scattering, PIXE and RBS (AGLAE). In all cases the gold coating consists of an Au-Ag alloy, ~5% wt for both the ceramics and 15% wt for the glass tesserae. A silver film is observed at the interface between the gold film and the silicate substrate, which remains partly when the gilding has been eliminated. Film formation is assigned to a segregation at the interface during the firing. It can be concluded that the 8th c. tesserae gold foil has been covered by molten glass, the 15th c. ceramic gold have been fired with the glaze and then burnished and the 19th c. Bone China has been decorated using liquid gold.

Mots-clés : Or, céramique, verre, mosaïque, porcelaine, PIXE.

Key-words: Gold, ceramics, glass, tesserae, porcelain, PIXE.

Introduction

Les données historiques

Alors que la réalisation d'objets en or remonte aux époques historiques les plus lointaines, l'ornementation de verres et de céramiques par des rehauts d'or n'est largement attestée qu'à partir du XII^e siècle (Carboni, 2001 ; Ward, 1998) avec les productions de verre et céramiques Fatimides, période faste pour les arts du feu. A cette époque se développa le lustre, une technique de réalisation d'objets imitant l'or pour respecter les préceptes religieux de l'Islam (Caiger-Smith, 1983 ; Colomban, 2004 ; Colomban & Truong, 2004 ; Perez-Arategui *et al.*, 2001). Des preuves éparpillées témoignent cependant

que comme pour le lustre les premières productions céramiques rehaussées d'or remontent aux Abbassides. Fernandez-Puertas (Fernandez-Puertas, 1998) rapporte la découverte de fragments des époques califales en différents points d'*al-Andalous*, datés d'avant le XI^e siècle et cite des textes mentionnant leur importation et/ou leur production en *al-Andalous* dès le début du IX^e siècle.

L'âge d'or des verres dorés culmine aux XIII^e et XIV^e siècles avec les productions *Mamelouk* (Egypte et Syrie) et au XIX^e siècle avec le renouveau pour les arts décoratifs. Les plus anciennes dorures sur verre sont les tesselles des mosaïques. La technique des mosaïques à base de petits cubes de pierre remonte au moins au III^e millénaire avant J.-C. avec les productions d'Ur en tesselle de nacre, de lapis lazuli et de schiste. Les Romains

¹ Laboratoire de Dynamique, Interactions et Réactivité (LADIR), UMR 7075 CNRS & Université P. et M. Curie, 2 rue Henry Dunant, 94320 THIAIS, France. philippe.colomban@glvt-cnrs.fr

² Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF), Palais du Louvre, 14 quai François Mitterrand, 75001 PARIS, France.

³ Centre d'étude des peintures murales romaines (CEPMR) UMR 8546, CNRS-ENS, Abbaye Saint-Jean-des-Vignes, 02200 SOISSONS, France.

⁴ Académie des Sciences et de la Technologie, HANOI, Vietnam.

⁵ Chemical and Forensic Sciences, University of Bradford, BRADFORD BD7 1DP, UK.

utilisèrent largement cette technique en sélectionnant différentes couleurs de calcaire où lorsque la palette était insuffisante, en recourant à de la pâte de verre ou à du verre (Colombar *et al.*, 2003b). L'utilisation de fonds dorés semble être antérieure au V^e siècle, certains auteurs (Darque-Ceretti *et al.*, 2002) mentionnant le I^{er} siècle comme *terminus ante quem*, sans référence précise à des objets ou lieux. La coupole du mausolée dit de « Galla Placida » (fille de Théodose, empereur d'Orient et régente de l'empire byzantin) édifié à Ravenne de 425 à 430 est à notre connaissance la plus ancienne mosaïque utilisant de larges quantités de tesselles dorées. Une telle maîtrise avec des dizaines de m² recouverts de tesselles dorées indique une pratique déjà mure. D'autres constructions de Ravenne, un peu plus tardives (VI^e siècle), emploient largement les tesselles dorées (Bustacchini, 1973 ; *ibidem*, 1987). L'utilisation de l'or colloïdal pour obtenir des verres couleur de sang (*Hematinum*) est clairement attestée à l'époque romaine comme en témoignent les descriptions techniques de Pline (Barber & Freestone, 1990 ; Hornyak *et al.*, 1997 ; Bertan, 1913). Le texte de Théophile (milieu du XII^e siècle) rapporte que les « Grecs » (il faut comprendre les romains) ornaient de rehauts d'or des verres bleus en appliquant soit de la feuille d'or, soit un or « liquide » (Withehouse, 1998) et utilisaient de la poudre de verre pour favoriser l'adhésion à la cuisson.

Au Proche-Orient, les tesselles dorées ont rarement été recueillies lors de fouilles et/ou peu étudiées. L'exemple de Qusayr 'Amra a conduit à enquêter sur ce sujet et deux mentions qui concernent des églises, une à Huarte, Syrie (IV-V^e siècles) et l'autre à Pétra, Jordanie ont été trouvées (Canivet, 1982 ; Canivet & Canivet, 1987 ; Fiema *et al.*, 2001). Pour l'époque omeyyade, deux exemples étaient jusque-là connus : le décor intérieur au Dôme du Rocher à Jérusalem, érigé en 692 dans un style byzantin (Grabar, 1997) et la mosquée des Omeyyades à Damas, datant de ~710 (Mouliérac, 1993). D'autres témoignages commencent à apparaître, mais relatifs à de plus petites surfaces (Khamis, 2001). A Saint-Marc de Venise la plus ancienne mosaïque n'est que du XII^e siècle, c'est-à-dire contemporaine de l'essor de l'usage de la dorure sur verre en Islam et à Byzance.

Si les plus anciennes attestations d'or sur céramique semblent être abbassides, les productions largement conservées sont persanes de la fin du XII^e - début de XIII^e siècle : « *minai* » (céramiques aussi appelées « *haf-trang* » portant un décor multicolore à la manière des enluminures) et *Lājvardina*, principalement *il-Khanides* (céramiques émaillées en bleu au cobalt [Soustiel, 1985 ; Watson, 2004 ; Mouliérac, 1999] et/ou au lapis lazuli [Colombar, 2003c ; Colombar, 2005] de la fin XIII^e - début du XIV^e siècle). En Asie les premiers décors à rehauts d'or sur céramiques, sur fond bleu, semblent être les productions Yuan (empereurs mongols régnant de 1279 à 1368) (Wang, 2002), la couleur bleue étant la couleur favorite des Mongols (Colombar, 2005). La relation entre les productions *Lājvardina il-Khanides*, légèrement antérieures et les productions Yuan est évidente, l'Empire de *Kubilai Khan* allant de l'Iraq à la Chine via l'Iran et les steppes d'Asie centrale. Ultérieurement les productions Ming des règnes *Jiajing* (1422-1566) et

Wanli (1573-1620) souvent exportées au Japon sous l'appellation devenue classique de « *Kinran-de* » utilisèrent largement les rehauts d'or. Ce type de céramiques arriva en Europe par le biais des Compagnies portugaise, hollandaise (VOC), anglaise (East India Compagny) et française (Compagnie des Indes Françaises). Elles servirent alors de modèles pour les productions européennes du XVIII^e (porcelaines « dures » de Meissen (Reichel & Schulle, 1984 ; Sonnemann & Wächter, 1984), porcelaines tendres de Saint-Cloud, Menecy, Chantilly, porcelaines anglaises, etc (Colombar *et al.*, 2004b ; Lahaussais, 1997 ; Dallot-Naudin & Jacob, 1983).

Quoique le nombre d'échantillons dans ce travail préliminaire soit très limité, les échantillons choisis, deux tesselles Islamiques du VIII^e siècle, une porcelaine vietnamienne du milieu du XV^e siècle et une porcelaine anglaise du début XIX^e siècle, nous semblent *a priori* de bons exemples pour une première étude des différentes techniques de dorure. Le premier objectif de ce travail est de formuler des critères susceptibles de différencier les procédés propres à chaque production ou d'attester de pratiques communes. A notre connaissance le seul travail similaire concerne des céramiques modernes (Darque-Ceretti *et al.*, 2002). Des analyses sommaires ont concernées pour des productions de Meissen (Hornig-Sutter, 1985).

Les données techniques

Les descriptions des techniques anciennes de dorures de céramiques ou de verres sont rares. Le « *Manuel Roret* » consacré à la « *Peinture sur Verre, sur Porcelaine et sur Email* », de 1913 résume cependant bien les méthodes utilisées à une période charnière où coexistaient encore méthodes traditionnelles et premiers développements de la chimie moderne. Récemment Landgraf a repris partiellement la description de certaines de ces techniques (Landgraf, 1999).

Pour le verre, le « *Manuel Roret* » mentionne à la fois la dorure à la feuille, collée à l'huile de lin et au blanc d'œuf, et la dorure chimique, avec ou sans cuisson, la fixation dans le dernier cas étant obtenue par du borax ou du borate de bismuth, des fondants énergiques. Avec les méthodes à froid les dépôts sont bien sûr fragiles, peu permanents. Citons l'utilisation d'un mélange d'une solution d'or (et de NaCl dans l'eau régale), de soude et d'éther-alcool à 80°C. Notons que les techniques d'argenture sont différentes : i) précipitation simple à l'ammoniaque à partir de nitrate d'argent et dépôt sur une plaque de verre recouverte de potée d'étain avec ajouts possibles de cyanures de mercure et de potassium, ii) adjonction d'un ajout de bismuth et de plomb, l'opération devant alors être faite à une température permettant la fusion des 3 métaux (Pb,Sn,Bi). D'après certains auteurs (Darque-Ceretti *et al.*, 2002 ; Bustacchini, 1973) à partir du XV^e siècle la couche de verre devant couvrir la feuille d'or était versée en fusion sur la feuille puis l'ensemble était recuit, technique encore utilisée par les artisans italiens.

Pour la réalisation d'un décor d'or sur porcelaine, la poudre d'or est « *broyée avec du nitrate de bismuth* » (en fait, plutôt du sous-nitrate BiONO₃ H₂O), du borax étant généralement ajouté pour les décors sur porcelaine dure

tandis que le borate de plomb est utilisé pour ceux sur porcelaines tendres. La matière est ensuite appliquée à l'aide d'un médium ou vernis (asphalte, huile de lin, essence de térébenthine, gomme, sirop de sucre, miel, etc). Après cuisson au moufle « *au rouge cerise ou plus* » (~> 700°C), l'or doit être rendu brillant par brunissage à l'agate ou à l'hématite. L'or est préparé par dissolution à l'eau régale (3,5 vol HCl + 1,5 vol HNO₃) et précipitation soit au sulfate de fer, soit à la solution de mercure dans HNO₃.

Bertan mentionne dans le *Manuel Roret* une ancienne méthode utilisée à la Manufacture de Sèvres pour les porcelaines tendres, l'or en coquille au miel. recette achetée en 1748 au frère Hippolyte LeFort (d'Albis, 2003) ; le nom vient du fait que cet or était vendu dans des coquilles de moule. Des feuilles d'or battu sont triturées sur plaque avec du miel pour obtenir une bouillie que l'on dilue à l'eau chaude pour éliminer les grosses particules par décantation ; la poudre la plus fine est ensuite mise à sédimenter dans les coquilles de moules. Un mélange obtenu par action du vinaigre sur un mélange d'ail et d'oignon est utilisé comme médium. La cuisson a lieu vers 750°C pour les pâtes tendres et 840-920°C pour les pâtes dures. Notons que d'Albis mentionne l'utilisation au XVIII^e siècle (p. 267, d'Albis, 2003) du silicate de plomb en remplacement du sel de bismuth. Typiquement les proportions de fondant vont de 5 à 15 % en poids.

Deux remarques au détour du texte de Bertan sont à noter p. 356, « *l'or utilisé à Sèvres devait être pur ou au plus quelques millièmes d'argent pour donner une dorure éclatante* » et p. 366 « *l'argent s'applique fort bien sur les fonds d'émaux colorés, mais alors on n'y met point de fondant. On applique aussi facilement l'or sur l'argent* ».

L'or est aussi utilisé en céramique pour donner le « pourpre de *Cassius* », appelé aussi « rubis de *Kunkel* » pour les verres, technique déjà utilisée par les Romains pour préparer les verres rubis *Hematinum*. Dans le « pourpre de *Cassius* » les anciennes recettes de la Manufacture de Sèvres rapportent l'adjonction d'argent, au fondant, pour magnifier la couleur. Les verres rubis sont eux obtenus à partir du chlorure d'or, composé qui est aussi à la base de l'« *or brillant* » et de l'« *or mat* ». Cette technique fut (re-?) inventée par Kuhn chimiste à Meissen en 1836 : c'est un mélange d'huiles, d'essence de lavande, de térébenthine dans lequel on dissout du soufre à chaud. On peut alors dissoudre 14 % d'or (en poids) à partir du chlorure, les liaisons Au-S, très stables, le permettant, et on obtient un liquide noir se peignant bien. Après ajout du fondant et cuisson l'or obtenu est mince, mais naturellement brillant. Si l'on ajoute jusqu'à 32 % d'or en poudre (d'Albis, 2003), on obtient un or mat qui doit être bruni à la pierre. Un dernier type d'or, « *l'or chinois* », est obtenu à partir du cyanure AuCN.

Il est clair que les méthodes de dorure sont diverses : la présence d'un « fondant » pour solidariser les particules d'or semble générale (silicate de plomb, sel de bismuth, oxyde de Bore?). La présence d'autres éléments (Ag, Cu, etc.) pourrait être une signature de technologie. Nous tenterons d'obtenir ces signatures.

Rappelons aussi la technique décrite par Théophile (cf. plus haut) de la feuille d'or prise en sandwich entre le support de verre et une couche appliquée en fusion tech-

nique qui d'après D.B. Harden cité par D. Whitehouse (Whitehouse, 1998) aurait été utilisée au IV^e siècle par les Romains.

Les échantillons

Nous avons choisi des échantillons donc l'observation visuelle laissait pressentir des technologies différentes (fig. 1).

Tesselles de verre dorées d'époque omeyyade (Qusayr 'Amra, Jordanie)

A 80 km à l'est d'Amman, le bain de *Qusayr 'Amra* est réputé pour ses peintures murales du haut Moyen-Age inspirées de l'Antiquité, classées au patrimoine mondial par l'Unesco. A l'époque omeyyade (660-750), princes et califes élevèrent de nombreuses résidences, notamment dans des zones semi-arides que parcouraient nomades et caravaniers. Elles comprennent en général une résidence (*qasr*), un bain, des structures hydrauliques et une mosquée. Le décor mural occupe une place importante et dès le XIX^e siècle, celui de *Qusayr 'Amra* a retenu l'attention. En effet, bien que d'époque musulmane, il rassemble des tableaux où figurent plus de 250 personnages et autant d'animaux. La représentation du pouvoir, la chasse, les arts, le bain, le zodiaque et bien d'autres thèmes accompagnaient le baigneur ou le visiteur à travers différentes pièces, de la salle d'accueil au *caldarium*. Du placage de marbres, un peu de stuc et de relief sculpté, des mosaïques au sol complétaient le décor peint. La mission franco-jordanienne (Institut français d'archéologie du Proche-Orient et Service des Antiquités de Jordanie) chargé du relevé exhaustif des peintures entre 1989 et 1995 a mis en évidence la présence de mosaïques murales dans le *caldarium*, une pièce célèbre avec sa coupole qui représente l'hémisphère céleste nord (Brunet *et al.*, 1998). Si quelques tesselles de calcaire sont encore en place sur le bandeau qui assure le passage du plan carré au cercle portant la coupole, c'est dans les remblais au sol que furent découvertes des tesselles dorées dans les années 1970 (Almagro *et al.*, 1975). Celles ici sélectionnées proviennent des déblais évacués à l'extérieur du monument, à proximité de l'entrée. Cette richesse picturale associée à une architecture de pierre calcaire toute en harmonie de formes rondes contraste avec l'environnement actuel, steppique semi-aride, traversé par le *wadi al-Butum*, un épisodique cours d'eau.

En Syrie, *Qasr al-Hayr al-Gharbi*, une imposante résidence dans la steppe à l'ouest de Palmyre, présente également des vestiges de mosaïques murales au-dessus de l'entrée principale. La mention archéologique ne décrit pas la nature des tesselles. En revanche, il est signalé du bois sculpté rehaussé de bleu et d'or (Schlumberger, 1986). A l'entrée d'un marché de l'antique Scythopolis, devenue Baysan (Khamis, 2001), un texte en arabe coufique en lettres de tesselles en verre doré sur un fond de cubes bleus est daté du règne du calife Hishâm. Dans les grandes cités l'usage des tesselles dorées est attesté sur de vastes compositions murales. C'est le cas à Jérusalem au Dôme du Rocher (Grabar, 1997) et à la mosquée des Omeyyades à Damas (Mouliérac, 1993).

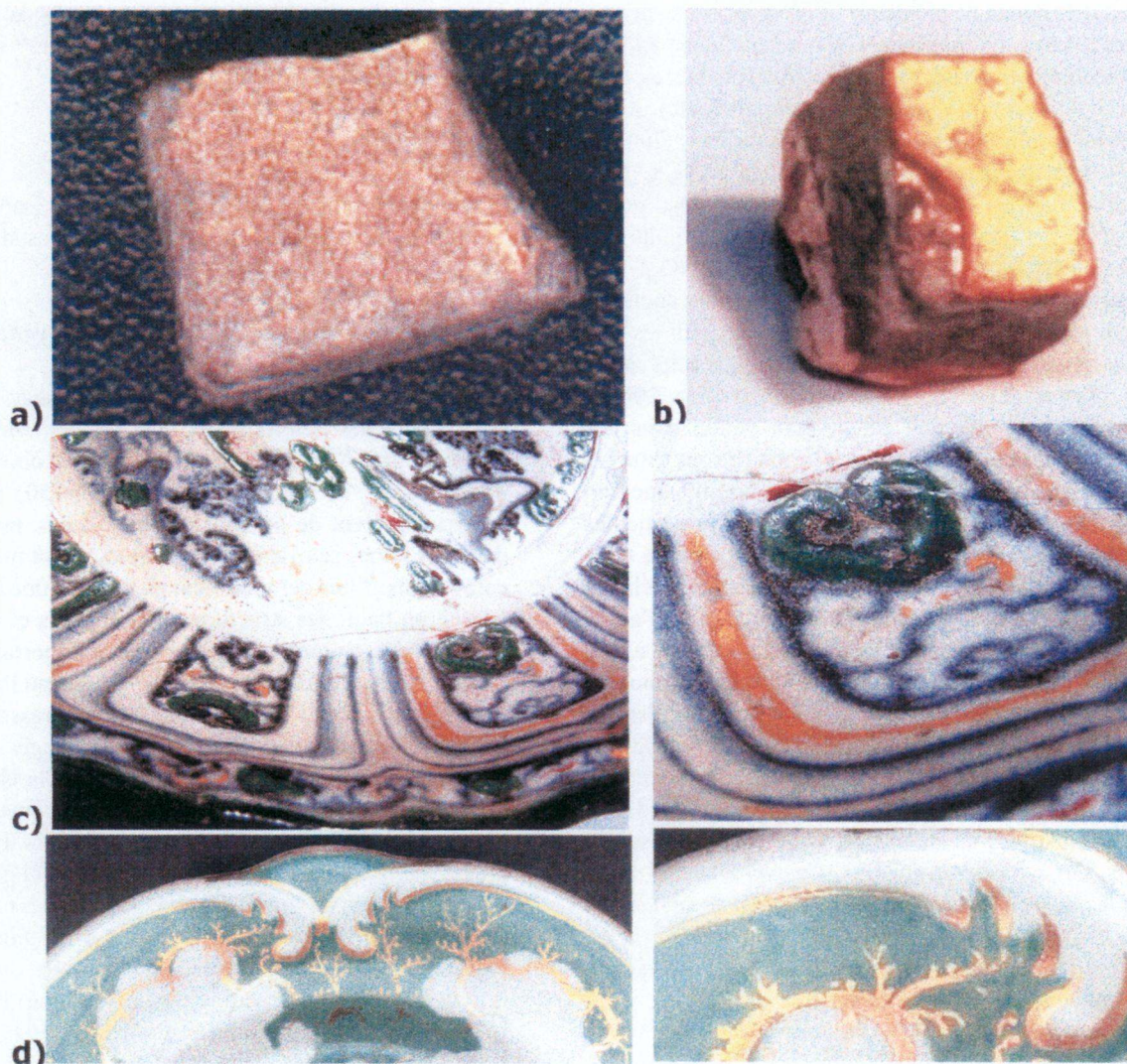


Figure 1 : Vue d'ensemble des échantillons et détails des dorures : tesselles omeyyades (*Qusayr 'Amra*, début VIII^e s., Jordanie, a) (n°1) et b) (n°2) ; noter sur les tesselles les coins où l'écaillage de la couche de verre de surface laisse apparent le dépôt d'or sous-jacent, c) fragment du plat en grès porcelaineux à décor *Kinran-de* (Dynastie Lê, XV^e s., Viêt-Nam, épave de *Cu Lao Cham*), photographie du morceau ayant le mieux conservé la dorure (cf. sur la fig. 2 la photo de l'échantillon découpé avec quelques reliquats d'or) et d) assiette en porcelaine phosphatique (*Rockingham*, XIX^e s., Angleterre) ; Photographies © Ph. Colomban.

Figure 1: Sample view and detail of the different gilding on Umayyad *Qusayr 'Amra* (18th century, Jordan) #1 (a) & 2 (b) tesserae; note the out-scaling of the upper glass coating at a corner making the gold layer visible; c) best item, porcelain-like stoneware dish in *Kinran-de* style (Lê Dynasty, 15th century, Viêt Nam, *Cu Lao Cham* shipwreck): see fig. 2 the analyzed part; d) *Rockingham* (Bone China, 19th century, England) porcelain dish; Photograph © Ph. Colomban.

A *Qusayr 'Amra*, les deux tesselles recueillies d'environ 6x6x7 et 5x6x6 mm³ de volume (fig. 1) sont constituées d'un « cube » de verre épais, lui même comportant 2 couches plus ou moins colorées, sur lequel « une couche d'or » est recouverte par une couche de verre transparent d'environ 0,3 mm. Les bords de cette dernière couche sont écaillés, laissant apparaître quelques mm² d'or libre (fig. 2) sur lesquels nous pourrions faire les analyses PIXE et RBS.

Céramique bleu-et-blanc rehaussée d'émaux de petit feu vert et rouge et d'or, Vietnam (XV^e siècle)

Le plat de grès porcelaineux décoré en bleu sous couverte avec rehauts d'émaux vert et rouge et dorure (fig. 1) provient de l'épave ayant coulé au milieu du XV^e siècle près d'une île située à 20 km du port de *Hôi An* (autrefois appelé *Fai Fo*) le principal port du Champa puis des royaumes vietnamiens (d'où l'appellation d'île

Cham, «*Cu Lao Cham*» en vietnamien), escale importante sur la Route des Moussons entre l'Inde et la Chine (Stevenson & Guy, 1997). Les richesses de l'arrière-pays en faisaient aussi un lieu d'exportation d'ivoire, d'or et de bijoux, de bois, etc. Plus de 240 000 pièces céramiques, principalement produites dans le complexe de fours des villages de *Chu Đâu* et *My Xa* (province de *Hai Duong*, 70 km Est de Hanoi) furent remontées (Bound, 2002 ; Tri *et al.*, 2002). Quelques très rares pièces et fragments portaient des traces de dorure. A cette période (Dynastie Lê), du fait de désordres en Chine et des décrets impériaux Ming interdisant les exportations, la place occupée par les productions chinoises dans les exportations vers le monde islamique, notamment les Sultanats d'Indonésie, avait été prise par les productions du Tonkin (Stevenson & Guy, 1997 ; Colomban, 2002a ; *ibidem*, 2002b).

Le tesson analysé présente de petits résidus d'or (figs. 1 & 3). Les plus gros, visibles à l'œil sous forte lumière, ont une surface d'environ $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ (fig. 3).

Porcelaine phosphatique de Rockingham (début XIX^e siècle, Angleterre)

La mise au point de la porcelaine phosphatique, un type de porcelaine tendre obtenue à la fin du XVIII^e siècle en utilisant de la cendre d'os (d'où son appellation de «Bone China») par Josiah Spode dans le Staffordshire donna naissance à un type de porcelaine d'une remarquable blancheur (Kingery, 1986 ; Kingery & Smith, 1985). Un des lieux importants de production fut la Manufacture de porcelaine de Rockingham, qui produisit différents services pour la Couronne d'Angleterre. L'assiette analysée (figs. 1 & 4) porte la marque au griffon indiquant une production entre 1830 et 1842 (Edwards *et al.*, 2004). On peut penser que cette pièce marque soit la fin des techniques traditionnelles, soit le début des méthodes modernes. Le caractère enlevé et le type de dessin des rehauts d'or laissent penser à un dépôt à l'or liquide, au pinceau, voire à un transfert (décalcomanie ou poncif ?).

Le morceau étudié comprenant des filets d'or (largeur 1 à 2 mm) posés à cheval sur un émail vert et la couverte transparente ont été analysés en différents points, l'un ayant perdu sa dorure (figs. 1 & 4).

Méthodes Expérimentales

Observations au microscope

Les échantillons ont été observés avec un microscope Olympus muni d'une caméra CCD (grossissement 100 à 1000) associé au spectromètre Raman et avec un microscope digital Hi-scope KH-3000 (Hirox, Tokyo) permettant une mesure précise de la topologie.

Analyse par méthodes PIXE et RBS simultanées avec AGLAE

Les échantillons ont été caractérisés à l'aide de deux méthodes d'analyse par faisceaux d'ions complémentaires, la méthode PIXE (particle induced X-ray emission / émission X induite par des particules chargées) et la méthode RBS (Rutherford backscattering spectrometry /

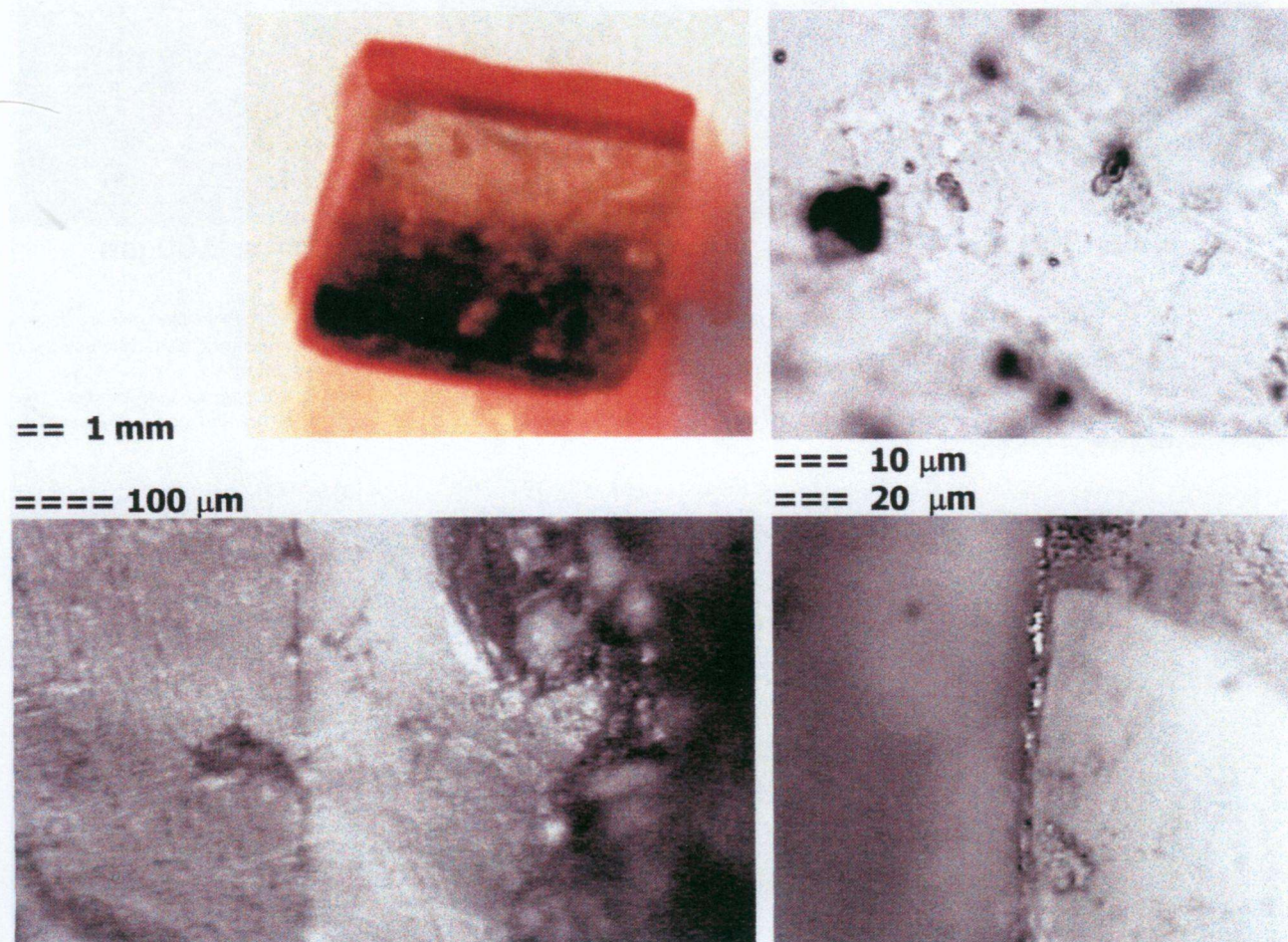


Figure 2 : Vue de la tesselle n°2 montrant le verre-support (transparent) et la couche (apparaissant opaque) par dessus le dépôt d'or ; microphotographies montrant une vue de dessus de la surface du dépôt d'or visible dans la zone écaillée (tesselle n° 1) et l'interface entre le verre support, le dépôt d'or (détail) et à droite, la couche de verre supérieure pour la tesselle n° 2 ; noter les particules brillantes d'or ($\sim 3 \times 10$ à $30 \mu\text{m}^2$) ; Photographies © Ph. Colomban.

Figure 2: #2 tesserae with its optically clear glass substrate and the upper glass coating on the gold layer (which seems opaque but it also optically clear); optical photomicrographs of the gold layer in a place where the upper coating is away (#1 tesserae) and of the #2 interface; note the shining gold layer section ($\sim 3 \times 10$ à $30 \mu\text{m}^2$); Photograph © Ph. Colomban.

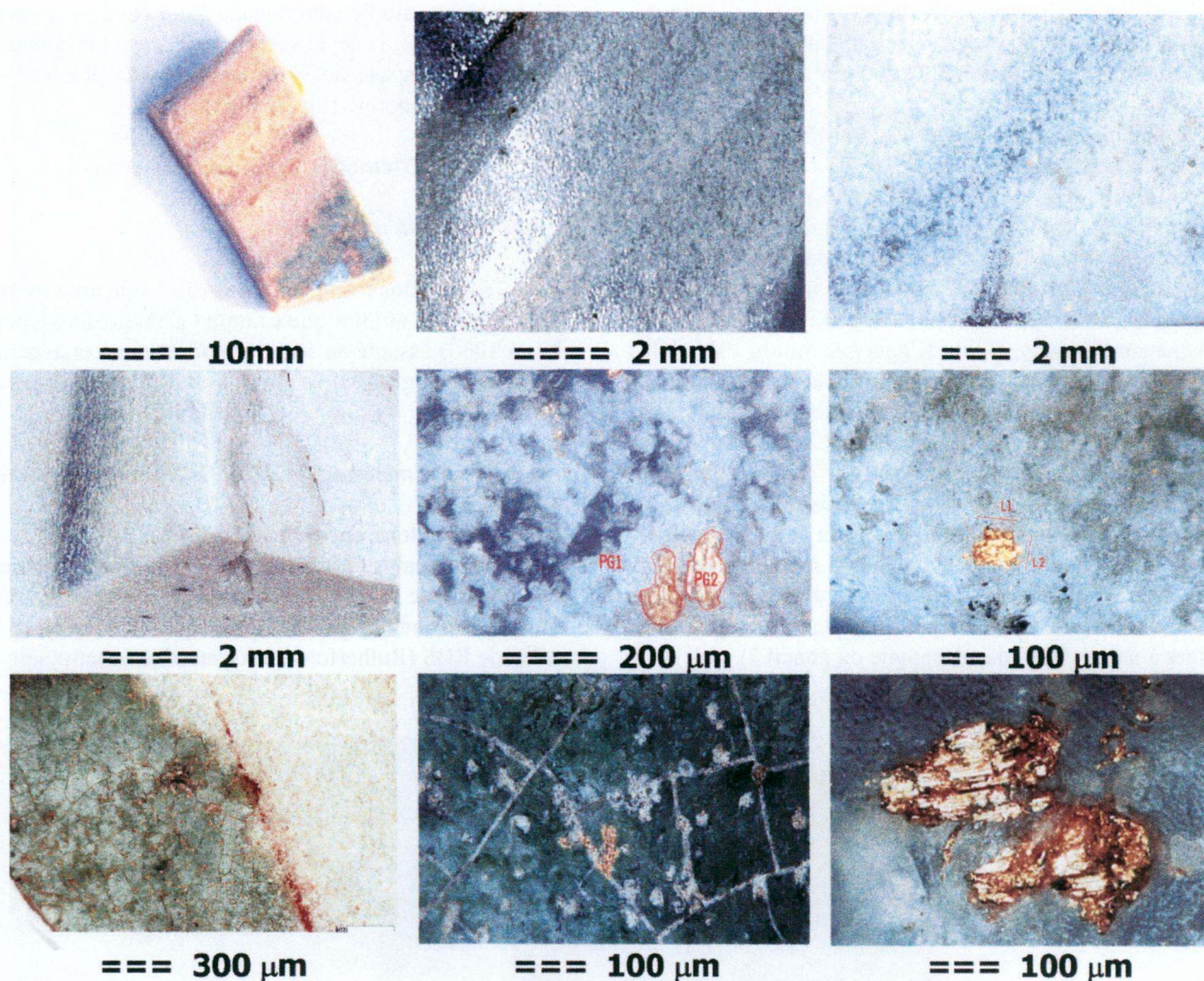


Figure 3 : Détails du plat en grès porcelaineux à décor *Kinran-de* (Dynastie *Lê*, XV^e s., Viêt-Nam) montrant la couche «d'engobe» blanc sur la pâte grise et les bandes mates qui contiennent sur des trainées plus sombres les particules d'or avec leurs stries bien parallèles ; quelques très rares reliques d'or sont notées sur l'émail vert. Noter aussi les bandes mates là où l'émail rouge a été éliminé ; Photographies © Ph. Colomban.

Figure 3: Details of the porcelain-like dish decorated in *Kinran-de* style (*Lê* Dynasty, 15th century, Viêt Nam); see the white glaze on the grey body (section) and the glossy and corrugated stripes at the glaze surface with some darker zones; gold particles and hematite are only observed on unglazed stripes ; Photograph © Ph. Colomban.

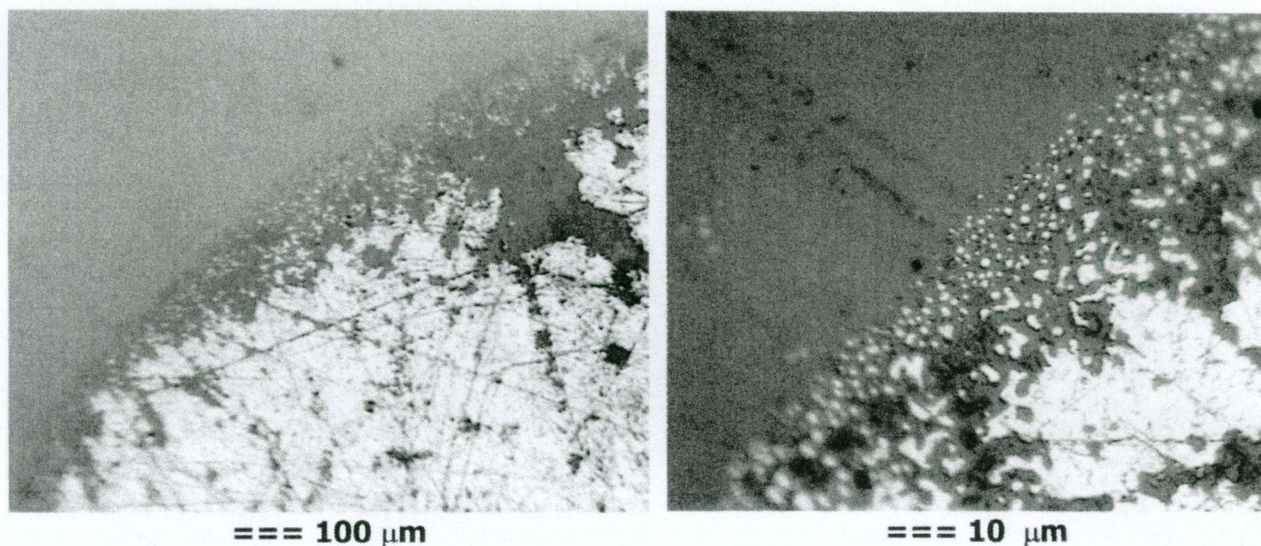


Figure 4 : Détails de la dorure de l'assiette en porcelaine phosphatique (*Rockingham*, XVIII^e s., Angleterre). Noter le front de gouttes ; Photographies © Ph. Colomban.

Figure 4: Optical photomicrographs of the gold décor on Bone China dish (*Rockingham*, 18th century, England). Note, the front made of many round particles; Photograph © Ph. Colomban.

rétrodiffusion coulombienne). La technique PIXE livre la concentration pour tous les éléments à partir du sodium avec une sensibilité de quelques dizaines de ppm ; elle est bien adaptée à la détermination des compositions d'émaux, verre et corps de céramiques. Elle a aussi été employée pour mesurer les éléments traces dans la «dorure». La technique RBS, qui permet d'estimer les profils de répartition des éléments en profondeur est idéale pour caractériser les dorures (Calligaro *et al.*, 2004). Ces deux techniques sont implantées sur la ligne micro-faisceau/faisceau extrait de AGLAE (Accélérateur Grand Louvre d'Analyse Élémentaire) du Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF) qui permet d'analyser les échantillons sans dommages ni préparation, directement «à l'air».

Les échantillons ont été bombardés par un faisceau de protons de 3 MeV avec un courant de ~1 nA. Le diamètre du faisceau au niveau de l'échantillon est de ~30 µm, une taille bien adaptée à l'analyse des reliquats de dorure conservés sur les deux tessons du Vietnam. Les échantillons sont positionnés vis-à-vis du faisceau à l'aide d'un pointeur laser et d'une micro-caméra. La profondeur analysée est d'une dizaine de microns. La mesure PIXE est effectuée avec deux détecteurs Si(Li), le premier sous flux d'hélium pour la détection des éléments majeurs, le second derrière un filtre d'aluminium d'une épaisseur de 100 µm supprimant les signaux des éléments majeurs pour la détection des traces. La dose intégrée est de 0,5 µC sauf pour les essais destinés à rechercher les traces dans l'or où une dose plus forte de 2,5 µC a été utilisée. Les temps d'acquisition sont de 3 à 4 minutes, le taux de comptage étant maintenu classiquement sous la limite de 5000 coups/sec. Simultanément les particules rétrodiffusées sont collectées avec un détecteur à barrière de surface placé à 150° par rapport au faisceau.

Les spectres PIXE ont été traités avec le logiciel GUPIX[®] (Dran *et al.*, 2004) et les spectres RBS avec le logiciel SIMNRA[®] 5.0. (Mayer, 2002).

Divers échantillons de référence ont été utilisés pour calibrer les mesures : en RBS, une couche de 1,5 µm d'Or

déposée sur du quartz (SiO₂) et en PIXE, un étalon géochimique diorite « DR-N », un verre au plomb « BGIRA #3 » et un verre sodique « Brill B ».

Analyse Raman

Les pièces ont été examinées avec deux spectromètres, un XY (Dilor, Lille, France) dont le premier étage filtrant est un système classique de double monochromateur à réseau, permettant à la fois une très bonne résolution (<1 cm⁻¹) et une mesure des basses fréquences (>30 cm⁻¹) et un INFINITY (Jobin-Yvon-Horiba, Longjumeau, France) beaucoup plus lumineux car il utilise un filtre « Notch », mais qui ne permet pas l'analyse en dessous de 120 cm⁻¹ et dont la précision est plus faible (~2 cm⁻¹). Différents lasers, rouge à 632,82 et 647,1 nm (avec l'INFINITY et le XY, respectivement) et bleu (487,986 et 457,94 nm) sont utilisés. Les échantillons sont analysés au travers d'un microscope avec des grossissements allant de 100 à 1000 (pour plus de détails voir Colomban *et al.*, 2001 ; Colomban *et al.*, 2003b et Colomban *et al.*, 2004b).

Résultats

Analyses des supports

Tesselles de Qusayr 'Amra

Les signatures Raman du verre support et de la couche recouvrant l'or sont données fig. 5. On observe la signature habituelle d'un verre mixte sodo-calcique (massifs de déformation et d'élongation Si-O culminant respectivement vers 585 cm⁻¹ et 1100 cm⁻¹, tab. 1) avec la présence de pics secondaires bien marqués vers 935 et 1000 cm⁻¹, typiques d'une composition riche en sodium et en calcium (Colomban, 2003c ; Colomban *et al.*, 2003b ; Colomban *et al.*, 2006). Les spectres sont assez semblables mais de petites différences entre les signatures des deux tesselles (et pour une même tesselle entre le verre «support» et la couche supérieure) sont observées. Ces différences de signatures pourraient être utilisées pour chercher dans un corpus plus large des similitudes de technologie ou

Echantillon	Composantes massif de déformation Si-O cm ⁻¹	Composantes massif d'élongation Si-O cm ⁻¹	Autres Signatures cm ⁻¹
Tesselle QA #1	490, 580, 635	790, 950, 990, 1025, 1090	
Tesselle QA #2	460, 550, 585	790, 940, 1000, 1045, 1090, 1140	
Porcelaine CLC Couverte	350, 470, 490, 570	780, 925, 985, 1050, 1140	1330, 1600 (a) 460, 510 (b)
Porcelaine CLC Email vert	475, 515, 560	760, 890, 960, 1020, 1090	635, 970 (c) 995, 1035 (d) 180, 195, 510, 958 (e)
Porcelaine Rockingham couverte	405, 465, 490, 585	795, 1000, 1030, 1110, 1160	950, 1400 (g)

a) carbone, b) feldspath (albite), c) silicate de calcium, β wollastonite et d) α wollastonite, e) carbonate de plomb, g) phosphate

Tableau 1 : Signatures Raman.
Table 1: Characteristic Raman wavenumbers.

d'origine. Après soustraction des lignes de base suivant notre procédure (Colomban & Treppoz, 2001 ; Liem *et al.*, 2002 ; Colomban *et al.*, 2006) les spectres ont été décomposés en leurs différentes composantes selon le modèle des Q_n ($n=0$ à 4) chaque composante correspondant à un type de tétraèdre SiO_4 , isolé (Q_0) ou ponté par 1, 2, 3 ou 4 liaisons Si-O-Si (Colomban & Treppoz, 2001 ; Colomban, 2003 a & b). Les résultats sont résumés dans le tableau 1 et des spectres décomposés sont montrés fig. 5. Les principales variations concernent l'intensité et la largeur du doublet vers 980 cm^{-1} , doublet associé à la saturation en calcium (nanoprécipités de $CaSiO_3$, wollastonite).

Les différentes mesures PIXE sont données dans le tableau 2. Il s'agit bien d'un verre sodo-calcique. On note la présence systématique de soufre (0,2 à 0,6 % en poids) et de chlore (0,7 à 1 %) comme observé classiquement pour les verres antiques romains obtenus à partir de natron (Henderson, 1985 ; Tite *et al.*, 1998 ; Colomban *et al.*, 2003b) ainsi que des traces importantes de strontium (600-800 ppm) qui pourrait être un marqueur intéressant de la matière première. On note aussi la présence systématique de manganèse dans la tesselle 2 (1,5 à 3,5 % MnO) que ce soit dans le verre «support» ou la couche «de surface», alors que cet élément est quasiment absent de la première tesselle, ce qui indique une production ou une technique différente. Le verre de la tesselle n°2 étant plus transparent et moins coloré, on vérifie le pouvoir «blanchissant» d'un ajout de Mn dans un verre contenant du fer.

En accord avec les petites différences observées en Raman, le verre de la couche de surface est plus riche en

Na_2O (10-11 % contre 6-7 % pour le verre support), ce qui doit abaisser son point de fusion et faciliter le nappage.

Grès porcelaineux de l'épave de l'île Cu Lao Cham

Comme le montrent bien les photos de la coupe de l'échantillon (fig. 3), sur la pâte grise, dense mais avec des pores allongés dénotant un mauvais désaéragé de la pâte du fait de la faible plasticité des pâtes riches en kaolin, apparaît une couche blanche épaisse d'environ 0,3 mm sur laquelle a été posée le décor, de façon comparable à ce qui est observé sur beaucoup des productions du complexe de fours de *Chu Đậu - My Xà* (Colomban, 2002b), en accord avec l'origine attribuée à cette cargaison (Tri *et al.*, 2002). La composition de la pâte (tab. 2) est en bon accord avec les précédentes analyses chimiques (Colomban *et al.*, 2003a) : 72 à 76 % (en poids) SiO_2 , ~16 à 22 % Al_2O_3 et 2,5 % K_2O , 0,1 à 1% CaO et ~0,3 % Na_2O ; elle correspond bien à un grès porcelaineux donnant une signature de mullite en diffraction RX et en diffusion Raman. La pâte grise indique une cuisson en réducteur, condition imposée par les teneurs en fer de la pâte et du pigment bleu (tab. 2). La signature Raman de cette pâte est bien celle d'un grès porcelaineux avec la présence de

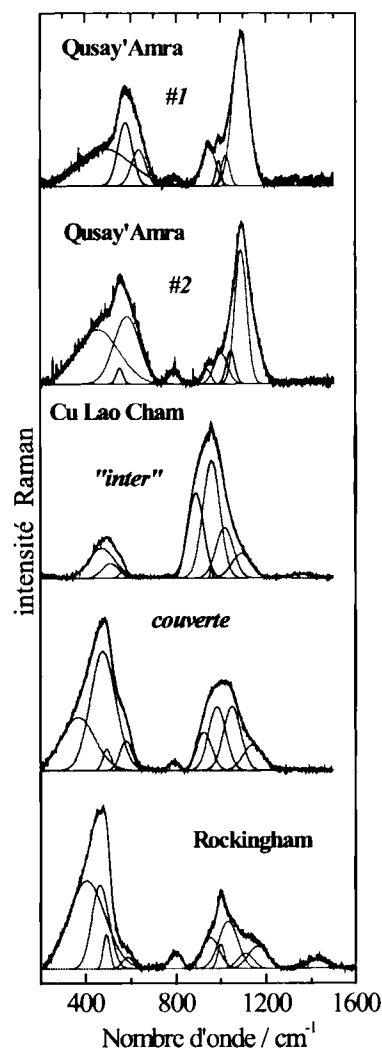
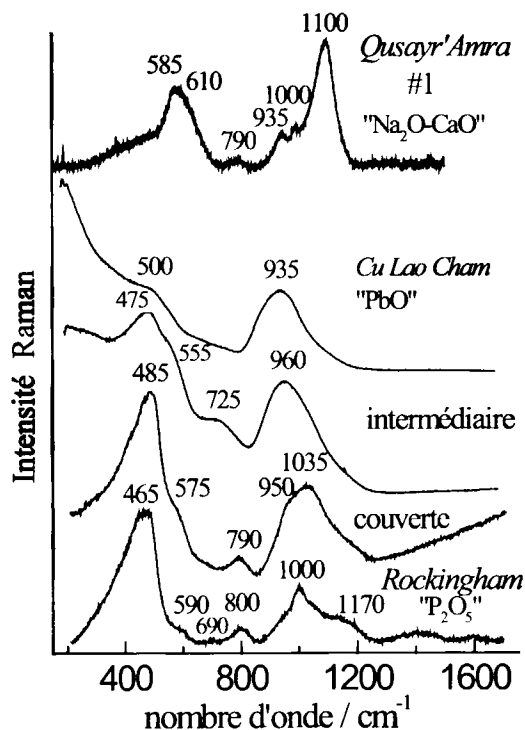


Figure 5 : Spectres Raman représentatifs des différentes phases vitreuses observées dans les différents échantillons. Les décompositions en composantes Q_n faites après soustraction de la ligne de base sont indiquées.

Figure 5: Representative Raman spectra for the different glazes/glasses ; Q_n decompositions are made after base line subtraction.

Echantillon	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	ZrO ₂	MgO	CuO	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	SO ₃	Cl	MnO	P ₂ O ₅	BaO	PbO	CoO	Cr ₂ O ₃
Qusayr 'Amra surface 2	73	3,5	1,1	0,2		0,95	0,02	11	1,4	9,2	0,4	0,8	3,6	0	0	0,03	0,003	0
Qusayr 'Amra surface 1	73	3,65	0,65	0,1	0,07	0,75	0,004	10,2	1-1,7	9	0,15	1,1	0,02	0	0	0,005	0,003	0
Qusayr 'Amra support 2	72,5	5-6	1,3	0,2	0,01	0,8	0,02	3,5-6	2,3	7,3	0,6	1,8	3,1	0	<0,04	0,05	0,003	0
Qusayr 'Amra support 1	75	4,7	0,7	0,1	0,01	0,9	0,01	7,6	1,2	8,5	0,2	1,7	0,02	0	0	0,01	0,003	0
Porcelaine Rockingham pâte	38	16	0,7	0,02	0,002	0,5	0,004	1,5	1,6	21,5	0	0,05	0,001	20	0	0,02	0,004	0
Porcelaine Rockingham couverte	68	10	0,2	0,03	0,01	1,3	0,04	1,7	3,4	8,2	1,5	0,1	0,0006	0	0	9	0,004	0
Porcelaine Rockingham Email vert*	57	5,5	0,3	0,05	0,02	0,3	0,09	4,3	2,8	9	0	0,3	0	0	0,09	16	0,5	4
Porcelaine Cu Lao Cham pâte « engobe » couverte	72	22	1,05	0,8	0,3	0,6	0,002	0,5	2,75	0,1	0,03	0,1	0	0	0,2	~0	0	0,01
Porcelaine Cu Lao Cham « engobe » couverte	80	14	0,2	0,08	0,01	0,3	0,01	0,5	2,8	2,2	0,2	0,07	0,004	0	0,04	0,03	0	0,004
Porcelaine Cu Lao Cham incolore Email vert	68	13	0,6	0,2	0,06	1,4	0,06	1,4	3,2	10,6	0,4	0,5	0,1	0,2	0,2	0,005	0	0,01
Porcelaine Cu Lao Cham vert Email rouge	28	5,4	0,9	0,1	0,05	0,65	3,7	0,01	0,5	4,2	0,7	0,6	0,03	0	0	53,5	0,01	0
Porcelaine Cu Lao Cham rouge Email bleu	65	13	4,2	0,15	0,01	1,9	0,02	0,8	2,6	10,3	0	0,15	0,07	0,6	0	1,3	0,06	0,008
Porcelaine Cu Lao Cham bleu	76	9,9	2	0,1	0,01	1,2	0,02	0,4	2,1	6	0,2	0,08	0,05	0	0,04	1	0,5	0

* 1,2 % ZnO, 0;4% SnO₂, 0,4% Sb₂O₃,

Tableau 2 : Résumé des compositions en % poids d'oxyde obtenues par analyse PIXE.
Table 2: PIXE compositions (wt% oxide).

mullite. La signature Raman de « l'engobe » blanc recouvrant le corps (fig. 5), sur lequel est posée le décor en bleu, indique la présence de grains de quartz et de mullite avec des traces de feldspath, sans doute de l'albite (doublet vers 460 et 510 cm⁻¹, Karr, 1975 ; Mernagh, 1991) ainsi que de la wollastonite α (CaSiO₃, pics fins vers 995 et 1035 cm⁻¹) et β (635 et 975 cm⁻¹) (Colomban *et al.*, 2004b). Les spectres Raman des zones brillantes, montrent une contamination plus ou moins importante par le plomb de l'émail vert. Les spectres de la fig. 5 montrent deux spectres « limites » l'un saturé en PbO (avec le faible massif δ Si-O vers 500 cm⁻¹ et un massif ν Si-O culminant à 940-960 cm⁻¹, la corrosion de cet émail donnant un carbonate de plomb, pic fin à 958 cm⁻¹) et l'autre de la couverte pure (δ Si-O vers 485 cm⁻¹ et ν Si-O culminant à 1035 cm⁻¹).

L'analyse PIXE montre de fortes concentrations en baryum (0,2 %) dans la pâte et la couverte, sans doute un marqueur d'une des matières premières, probablement le feldspath.

Le dessin bleu est constitué d'un pigment contenant de l'oxyde de cobalt mais aussi du fer (2 % Fe₂O₃) et peut-être du manganèse, comme on l'observe généralement dans les productions vietnamiennes (Colomban *et al.*, 2004c). Aux endroits brillants se trouve une couverte potasso-calcique transparente (tab. 2), recouverte d'un

émail au plomb (54 % PbO) coloré en vert (3,7 % CuO). Une telle teneur en plomb impose une pose sur couverte déjà cuite et une re-cuisson de petit feu. Cette re-cuisson induit une faible contamination de la couverte (1 % PbO). L'examen de la surface de l'échantillon (fig. 3) montre des zones mates, rugueuses, exemptes d'émail avec des restes, soit d'or, soit d'hématite. Des travaux antérieurs sur les pièces remontées de l'épave ont montré la forte corrosion (y compris par des colonies d'animaux marins) des décors rouges à l'hématite (Colomban, 2002b). Les zones décorées en rouge et à l'or semblent ne pas être protégées par une couche d'émail (absence ou élimination par brunissage ou bien corrosion plus rapide ?). L'émail rouge est riche en silice et en calcium. C'est une espèce de bol d'Arménie, un mélange sable, chaux (?) et hématite. Les « fortes » teneurs en chlore sont attribuées au séjour sous-marin de plusieurs siècles.

Les zones mates où sont observées les paillettes d'or présentent une signature Raman variable et complexe (fig. 6) souvent un mélange de cristobalite (415 cm⁻¹), de quartz (465 cm⁻¹), voire de feldspath (510 cm⁻¹) et peut être de mullite (Colomban & Treppoz, 2001), avec en de rares endroits la signature d'un verre sodique avec un maximum vers 500 cm⁻¹ et un pic secondaire à 635 cm⁻¹ (fig. 6) comme observé dans les verres fusibles sodiques mis en forme par soufflage (composition de type 75 %

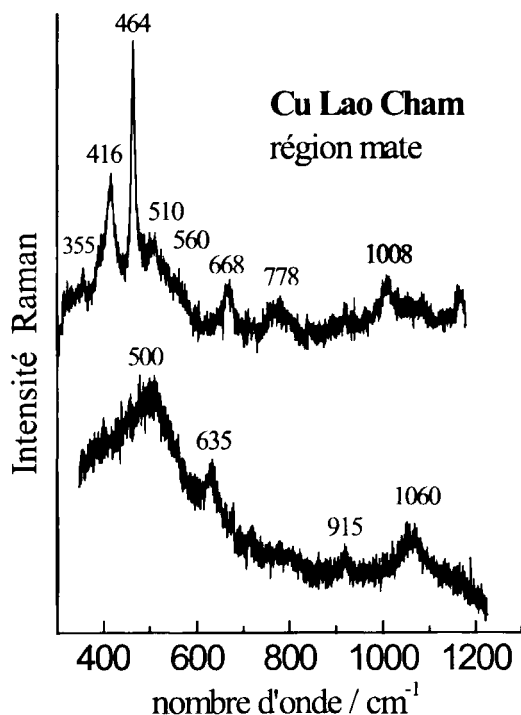


Figure 6: Exemples de spectres Raman mesurés dans les zones mates contenant des paillettes d'or avec signatures caractéristiques de quartz, de cristobalite et de phases non-identifiées avec par endroits des traces de verre.

Figure 6: Raman spectra recorded on the regions with many gold particles with characteristic Raman signature of quartz, cristobalite and unassigned phases and in some places glass traces.

SiO₂ 15 % Na₂O 7 % CaO 1,5 % K₂O). La très faible teneur en oxyde de fer (0,2 %) et la forte teneur en silice (80 %) justifie le qualificatif d'engobe « blanc ». La présence de ce silicate sodique est l'indice que du verre fusible a été utilisé pour « coller » les feuilles d'or.

Porcelaine de Rockingham

En accord avec les analyses chimiques précédentes (Edwards *et al.*, 2004), la pâte de *Rockingham* est bien une pâte tendre phosphatique (« Bone China »), très riche en phosphate, plus de 20 %, comme dans une apatite avec un pic vers 1000 cm⁻¹ et une bande peu intense vers 1400 cm⁻¹ (fig. 5). L'émail vert est plus riche en PbO que l'émail incolore (respectivement 16 et 9 %). L'émail vert présente une composition complexe : oxydes d'antimoine, d'étain, de zinc (1,2 %), de cobalt et de chrome (présence de bleu dans la même zone) ainsi que d'arsenic, ce dernier sans doute associé à la source de cobalt ou de chrome (tab. 2). Son seul fondant est le potassium avec seulement des traces de sodium et de calcium.

Aspect des dorures

L'examen au microscope des dorures montre des différences importantes. Vue de dessus dans les zones écaillées, l'or des tesselles semble fait de feuilles voire d'un pavement de plaques bien appareillées (fig. 2) ; est-ce un or à la coquille ou une feuille lissée à la pierre dure ? Sa couleur est plus foncée surtout pour la tesselle n°1 en accord avec la plus forte teneur en argent. L'interface est très nette et l'épaisseur de la « feuille » d'or est, aux endroits les plus épais, de ~1 à 3 µm.

L'or de la porcelaine de *Rockingham* est lisse et brillant (figs. 1 & 4). Les nombreuses striures sont les traces laissées par les lames de couteaux, cette assiette ayant été utilisée. Par contre à fort grossissement, sur les bords on observe comme des résidus de gouttelettes ce qui laisse penser à un dépôt à « l'or liquide ».

Les résidus d'or de la céramique du Viêt-Nam sont principalement présents sur les bandes mates, quelques résidus étant cependant observés sur les zones émaillées en vert comme cela est visible sur les figs. 1 & 2. De nombreuses stries parallèles sont visibles sur les reliquats d'or de la porcelaine vietnamienne, en accord avec un brunissage à la pierre (fig. 3). Sur la surface mate et blanche et sous fort éclairage des traînées noires-bleues sont visibles. Noter la rugosité de la matière, avec des grains de quartz liés par une matière à l'aspect vitreux.

Composition et nature des dorures

Les résultats sont résumés dans le tableau 2. L'analyse PIXE des dorures *Rockingham* (porcelaine tendre, début XIX^e siècle) et *Cu Lao Cham* (grès porcelaineux kaolinique, milieu XV^e siècle) donne une composition similaire : 95 % Au-5 % Ag en poids). Par contre les épaisseurs déterminées en traitant les spectres RBS avec le logiciel SIMNRA (Mayer, 2002) (fig. 7) sont différentes : moins de 1 µm pour le décor de dorure *Rockingham* et environ 3 à 6 µm pour les différents résidus mesurés sur le tesson *Cu Lao Cham*. La dorure des tesselles de *Qusayr 'Amra* a une épaisseur inférieure au micron (fig. 2) mais elle est constituée d'un alliage riche en argent : 85 % Au – 15 % Ag en poids. La mesure en certains points d'une quantité importante de silicium pour la dorure *Cu Lao Cham* indique des résidus de verre par dessus la dorure ou que la couche de dorure est poreuse. Une oxydation de l'argent n'est pas à exclure car la dissolution importante d'oxygène dans l'argent fondu est un phénomène bien connu (le « rochage »). Une oxydation partielle de l'argent peut jouer un rôle favorable pour l'accrochage substrat siliceux-alliage d'or. La forme des spectres de RBS obtenus sur cet échantillon montre en outre une « large queue » sur le flanc gauche ce qui indique un gradient de concentration. Ceci introduit une incertitude sur la mesure de l'épaisseur des dorures.

Des mesures ont été faites au-delà de la zone d'observation visuelle de l'or. Pour l'échantillon *Rockingham*, on mesure à côté de la dorure des traces d'or et l'on peut penser qu'il s'agit de résidus de dorure trop petits pour être visibles avec le système de visualisation d'AGLAE. Pour l'échantillon *Cu Lao Cham* on mesure par contre un fin dépôt d'argent dont l'épaisseur peut être estimée à 30 nm (fig. 7). Sous le microscope digital bien adapté pour ce type d'observation (fig. 3) on distingue effectivement des zones noires qui peuvent correspondre aux traces d'un film d'argent oxydé et/ou sulfuré. La difficulté de positionnement du faisceau ne nous a pas permis d'analyser le support de la dorure des tesselles.

Afin de pouvoir analyser finement l'or des échantillons *Cu Lao Cham* et de déterminer d'éventuels éléments traceurs caractéristiques d'une source d'or, des mesures PIXE avec une dose plus importante (2,5 µC) ont été

effectuées sur les « paillettes » et juste à côté. Les éléments traceurs généralement recherchés dans l'or sont outre le cuivre et l'étain, les métaux du groupe du platine (Platine, Ruthénium, Rhodium, Palladium, Iridium, Osmium...). La comparaison des spectres (fig. 8) ne montre aucun autre élément que l'or et l'argent dans cette dorure. Notons que Hornig-Sutter (Hornig-Sutter, 1985) rapporte la présence d'un peu d'argent, de bismuth et des

traces de cuivre et de plomb dans l'or de Meissen. Tout au plus on note un peu plus de cuivre à côté que dans la dorure, mais le tesson étant décoré avec un émail vert au cuivre, on peut penser que cette différence provient de la contamination par diffusion lors de la cuisson. L'observation de cuivre associé à l'argent peut aussi être un effet thermique, ces deux éléments diffusant bien dans les verres. Malgré la non-détection d'éléments traceurs, la méthode permet de fixer une limite supérieure à leur concentration : < 300 ppm pour l'étain, < 200 ppm pour l'antimoine. Ces valeurs permettront d'écarter des sources d'or dont la teneur serait supérieure.

Discussion

Origine et rôle de la sous couche d'argent – Accrochage Or-Substrat

Les travaux antérieurs sur de nombreux objets en or ainsi que les données géologiques (Guerra & Roux, 2004) montrent que l'or est souvent mis en forme à partir d'or natif, un alliage Au-Ag appelé « *electrum* », avec des teneurs d'argent variant, typiquement entre 3-4 et 20 %, rarement plus. L'argent fondant à plus basse température (960°C) que l'or (1062°C), il facilite la fusion. Il est donc normal d'utiliser un or plus riche en argent pour un composé moins réfractaire - le verre - et porté à une température *a priori* inférieure à celle du *petit feu* des porcelaines. Darque-Ceretti (Darque-Ceretti, 2002) explique l'adhésion de l'or par une diffusion de l'or au travers du substrat. Une comparaison des coefficients de diffusion de l'or ($\sim 10^{-17} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ vers 800-1000°C d'après Frischat (Frischat, 1975) et de l'argent ($\sim 10^{-5} - 10^{-8} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) dans les verres (Colomban & Novak, 1992), indique une diffusion plus facile de l'argent, en accord avec la mesure d'un enrichissement en argent dans la zone sous l'or.

Une estimation de l'épaisseur enrichie en argent et en or assimilée à la valeur moyenne $(Dt)^{1/2}$ peut être faite pour les différentes conditions de cuisson :

Verre coulé chaud, t ~ 3mn : Ag $\sim (10^{-6} \times 200)^{1/2} \sim 1 \mu\text{m}$; Au $\sim (10^{-17} \times 200)^{1/2} \sim 0$.

Verre recuit, ~4h : Ag $\sim (10^{-6} \times 12000)^{1/2} \sim 10 \mu\text{m}$; Au $\sim (10^{-17} \times 12000)^{1/2} \sim 1 \text{nm}$.

Cuisson céramique, ~5h : Ag $\sim (10^{-6} \times 20000)^{1/2} \sim 15 \mu\text{m}$; Au $\sim (10^{-17} \times 20000)^{1/2} = \text{quelques nm}$.

Il est donc clair que seul l'argent va pouvoir diffuser significativement dans le substrat (verre ou phase vitreuse des porcelaines) et faciliter un accrochage avec le film d'alliage Au-Ag. Les estimations ci-dessus donnent des épaisseurs de diffusion de l'ordre du micron pour un or chauffé quelques minutes lors du coulage de verre fondu ou d'une dizaine de microns pour les re-cuissons de céramiques. En effet la température de cuisson doit rester inférieure à la température de fusion de l'argent pour éviter les perturbations induites par les problèmes de mouillage. La plus forte teneur en argent de l'or utilisé pour les tesselles peut résulter, soit de l'or utilisé, soit d'une raison technique, la plus faible température de fusion du support. Cela expliquerait aussi la faible largeur du pic RBS, indiquant une répartition en profondeur limitée ; mais outre la plus faible température, le caractère intrinsèquement plus lisse d'un

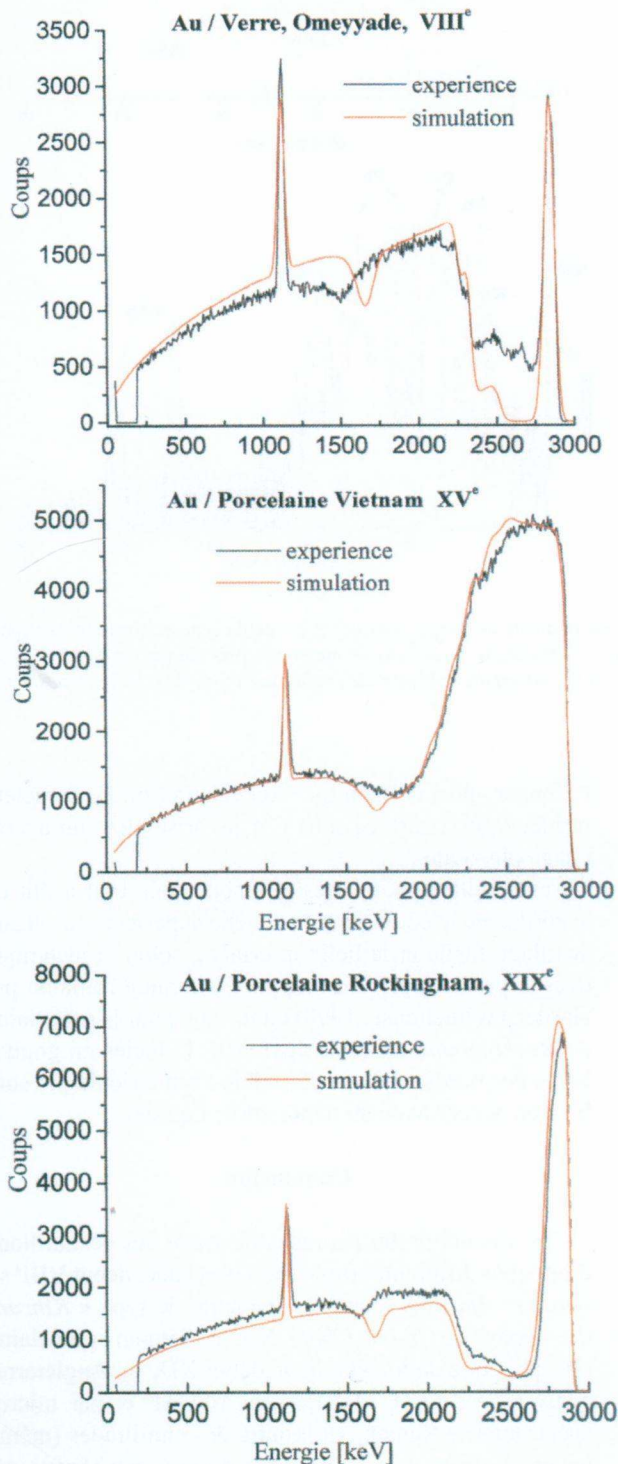


Figure 7 : Comparaison des profils expérimentaux et simulés RBS pour les trois types de dorures ; le pic vers 1100 keV résulte du jet d'hélium sur l'échantillon.

Figure 7: RBS experimental profiles and calculations for the different samples (top 8th century, centre 15th century, bottom, 19th century); note the helium ~ 1100 keV peak.

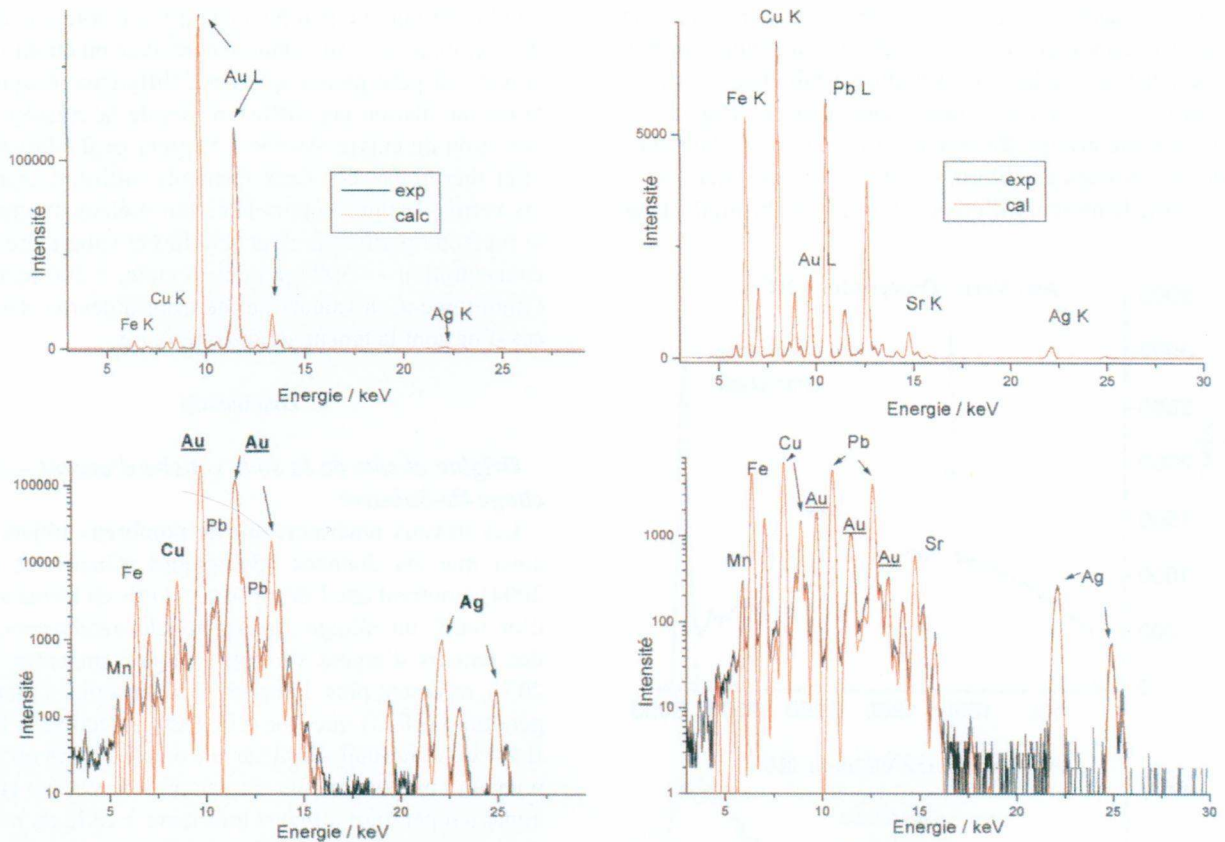


Figure 8 : Spectres PIXE des composants majeurs et des éléments traces d'une particule de dorure (gauche) et à côté de cette particule (droite) pour l'échantillon *Kinran-de* (épave *Cu Lao Cham*, Dynastie *Lê*, XV^e s., Viêt-Nam) ; noter dans le second cas les importants pics d'argent et de cuivre.
 Figure 8: PIXE spectra of main constituents and trace elements measured on (left) and out the gold particle (right) on *Kinran-de* style *Lê* Dynasty dish (Viêt Nam, 15th century); note the relative intensity of Ag and Cu peaks.

verre et une très probable technique de dorure par recouvrement à l'aide de verre fondu, refroidi rapidement, limitent les possibilités de développer une «large» zone intermédiaire support-alliage. Au contraire la porosité et la rugosité de «l'engobe» du tesson vietnamien explique la queue à gauche de la bande attribuée à la dorure dans le spectre RBS. Il est alors clair qu'une partie de l'accrochage peut alors être physique, favorisé par le brunissage à la pierre.

L'aspect mat, la signature Raman de cristobalite et de quartz (typique d'une céramique, cuite à assez haute température, fig. 6) des zones où sont observées les paillettes d'or et l'absence de réelle contamination en plomb indiquent que l'or, réalisé à partir de feuilles étant donné la forte épaisseur du dépôt, a été déposé de façon concertée avec la pose des émaux. Dans ce cas, soit l'or a été mis en place sur des zones laissées sans couverte et cuit avec cette dernière, soit il a été posé et cuit avec les émaux de *petit feu* (vert de cuivre et rouge d'hématite). Les résidus observés sur l'émail vert résultent alors d'un transfert lors de l'opération de lissage. Un ajout d'un verre sodique comme agent de collage expliquerait la formation de cristobalite (favorisée par le sodium), l'observation de la signature Raman de verre sodique et les analyses PIXE (présence d'un excès de sodium, absence de bismuth). Les stries clairement visibles sur les paillettes indiquent un brunissage à la pierre dure, opération «classique» pour

redonner après cuisson tout son éclat à l'or. Le caractère rugueux de la surface sous l'or favorise alors un accrochage physique.

Les résultats pour la tesselle sont donc tout à fait en accord avec le coulage de la couche supérieure (d'où son écaillage facile et la belle interface), selon la technique décrite par Théophyle et rapportée comme romaine par Harden (Whitehouse, 1998) tandis que pour la porcelaine de *Rockingham*, la faible épaisseur, le faciès en gouttelettes des bords de filet et la faible asymétrie du pic sont bien en accord avec un dépôt «d'or liquide».

Conclusion

Ces travaux préliminaires concernant des échantillons d'époques différentes (tesselles omeyyade, début VIII^e s., *Qusayr 'Amra*, Jordanie ; porcelaine de type «*Kinran-de*», épave de *Cu Lao Cham*, XV^e s. Vietnam ; porcelaine phosphatique de *Rockingham*, début XIX^e s., Angleterre) analysés par PIXE et RBS sur AGLAE et par microspectrométrie Raman ont montré des similitudes (même teneur d'argent de 5 % pour les dorures sur céramique, teneur de 15 % pour celle sur verre, matériaux chauffés à plus basse température) et nous avons pu argumenter une technologie différente pour les trois types d'échantillons, corroborant les textes anciens. Ceci a permis de formuler des questions sur le rôle de l'argent dans l'or utilisé

comme facteur d'accrochage et de préciser les possibles corrélations entre nature et réfractarité du support et techniques de dorure. L'étude d'un corpus plus significatif est nécessaire pour mieux répondre à ces questions.

Remerciements

Les auteurs remercient vivement les Drs M. Aucouturier et J. Salomon (C2RMF) pour la fourniture de références et leurs conseils dans l'exploitation des données ainsi que M. X. Faurel, Chef du Laboratoire de la Manufacture de Sèvres pour ses remarques. Monsieur Ho Xuan Tinh, Directeur du Musée de la Région de Quang Nam (Tam Ky) est vivement remercié pour le prêt des échantillons de l'épave Cu Lao Cham.

Références

- ALBIS, (d') A., 2003 - *Traité de la porcelaine de Sèvres*. Editions Faton, Dijon.
- ALMAGRO, M., CABALLERO, L., ZOZAYA, J., ALMAGRO, A., 1975 - Qusayr 'Amra. Residencia y Banos Omeyas en el desierto de Jordania. Madrid.
- BARBER, D.J., FREESTONE, I.C., 1990 - An investigation of the origin of the colour of the Lycurgus Cup by analytical transmission electron microscopy. *Archaeometry*, 32: 33-45.
- BERTAN, H., 1913 - *Nouveau Manuel Complet de la Peinture sur Verre, sur Porcelaine et sur Email*. Encyclopédie-Roret, Mulo L Edition, Paris.
- BRUNET, J.-P., NADAL, R., VIBERT-GUIGUE, Cl., 1998 - The fresco of the cupola of Qusayr 'Amra. *Centaurus*, 40: 97-123.
- BOUND, M., 2002 - Aspects of the Hô An wreck: dishes, bottles, statuettes and chronology. *Taoci* 2: 95-104
- BUSTACCHINI, G., 1973 - Ravenna tesserae. *Gold Bulletin*, 6: 52-60.
- BUSTACCHINI, G., 1987 - *Ravenne, les mosaïques, les monuments et le milieu*. Cartolibreria Salbaroli, Ravenne.
- CAIGER-SMITH, A., 1983 - Luster Pottery - Technique, Tradition and Innovation in the Islam and the Western Worlds. London, Faber & Faber.
- CALLIGARO, T., DRAN, J.-C., SALOMON, J., 2004 - Ion beam microanalysis in *Non-Destructive Microanalysis of Cultural Heritage Materials*, ch. 5, K. Janssens & R.V. Grieken, Eds, Elsevier, XLII, 227-276.
- CANIVET, P., 1982 - Peintures murales et mosaïques d'abside en verre à Huarte (IV-V^e s.). In *Rayonnement grec. Hommages à Charles Delvoye*, Bruxelles, 313-324.
- CANIVET, P., CANIVET, M.-Th., 1987 - Huarte. Sanctuaire chrétien d'Apamène (IV-V^e s.), Bibliothèque archéologique et historique, 122: Annexe III, M.-Th. Canivet & Chr. Lahanier, *Verres*, 331-346.
- CARBONI, S., 2001 - *Glass from Islamic Lands - The Al-Sabah Collection*. Kuwait National Museum, Thames & Hudson, London.
- COLOMBAN, Ph., 2002a - Essor et apogée de la céramique vietnamienne. *La Revue de la Céramique et du Verre*, Juillet-Aout, 125: 18-22.
- COLOMBAN, Ph., 2002b - Catalogue de l'exposition « La Fleur du Pêcher et l'Oiseau d'Azur », 20 avril - 18 août 2002. Musée Royal de Mariemont, Belgique, ISBN 2 8046 0638 4, 73-82.
- COLOMBAN, Ph., 2003a - Analyse sans contact des céramiques anciennes par diffusion Raman. *L'Actualité Chimique*, Février, 12-16.
- COLOMBAN, Ph., 2003b - Polymerisation Degree and Raman Identification of Ancient Glasses used for Jewellery, Ceramics Enamels and Mosaics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 323: 180-187.
- COLOMBAN, Ph., 2003c - Lapis Lazuli as unexpected blue pigment in Lajvardina ceramics. *Journal of Raman Spectroscopy*, 34: 420-423.
- COLOMBAN, Ph., 2004 - Histoire et science du lustre. *La Revue de la Céramique et du Verre*, 139: 13-21.
- COLOMBAN, Ph., 2005 - Route du Lapis Lazuli, lājvardina, échanges entre arts de la céramique, du verre et du livre, *Taoci*, 4: 145-152.
- COLOMBAN, Ph., NOVAK, A., 1992 - Defects, non-stoichiometry and phase transitions, ch.4. In *Proton Conductors*, Cambridge University Press, Cambridge, 64.
- COLOMBAN, Ph., TREPPOZ, F., 2001 - Identification and Differentiation of ancient and modern European porcelains by Raman macro- and micro-spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*, 32: 93-102.
- COLOMBAN, Ph., TRUONG, C., 2004 - Non-destructive Raman study of the glazing technique in luster potteries and faience (9-14th centuries): silver ions, nanoclusters, microstructure and processing. *Journal of Raman Spectroscopy*, 35: 195-207.
- COLOMBAN, Ph., SAGON, G., FAUREL, X., 2001 - Differentiation of antique ceramics from the Raman spectra of their colored glazes and paintings. *Journal of Raman Spectroscopy*, 32: 351-360.
- COLOMBAN, Ph., LIEM, N.Q., SAGON, G., HO, X.T., TANG, B.H., 2003a - Microstructure, composition and processing of 15th century Vietnamese porcelains and celadons. *Journal of Cultural Heritage*, 4: 187-197.
- COLOMBAN, Ph., MARCH, G., MAZEROLLES, L., KARMOUS, T., AYED, N., ENNABLI, A., SLIM, H., 2003b - Raman identification of materials used for jewellery and mosaics in Ifriqiya. *Journal of Raman Spectroscopy*, 34: 205-215.
- COLOMBAN, Ph., ROBERT, I., ROCHE, C., SAGON, G., MILANDE, V., 2004b - Identification des porcelaines "tenders" du 18^{ème} siècle par spectroscopie Raman : Saint-Cloud, Chantilly, Menecy et Vincennes/Sèvres. *Revue d'Archéométrie*, 28: 153-167.
- COLOMBAN, Ph., SAGON, G., HUY, L.Q., LIEM, N.Q., MAZEROLLES, L., 2004c - Vietnamese (15th century) blue-and-white, Tam Thai and Luster porcelains/stonewares: Glaze composition and decoration techniques. *Archaeometry*, 46: 125-136.
- COLOMBAN, Ph., TOURNIÈ, A., BELLOT-GURLET, L., 2006 - Raman identification of glasses and glazes: a tentative differentiation guide, *Journal of Raman Spectroscopy*, 37: sous presse.
- DALLOT-NAUDIN, V., JACOB, A., 1983 - *Les porcelaines tendres françaises - Rouen, Saint-Cloud, Menecy, Chantilly, Bourg-la-Reine, Vincennes*. Malgras G.J. Ed., abc/Collection, Paris.
- DARQUE-CERETTI, E., HELARY, D., AUCOUTURIER, M., 2002 - An Investigation of Gold/ceramic and gold/glass Interfaces. *Gold Bulletin*, 35: 118-129.
- DRAN, J.-C., SALOMON, J., CALLIGARO, T., WALTER, P., 2004 - Ion beam analysis of art works: 14 years of use in the Louvre. *Nuclear Instruments & Methods*, B 219-220: 7-15.
- EDWARDS, H.G.M., COLOMBAN, Ph., BOWDEN, B., 2004 - Raman spectroscopic analysis of an English soft-paste porcelain plaque-mounted table. *Journal of Raman Spectroscopy*, 35: 656-661.
- FERNANDEZ-PUERTAS, A., 1998 - Gilded and enamelled glass in al-Andalous, in Ward R., *Gilded and Enamelled Glass from the Middle-East*, British Museum Press, 74-77.
- FIEMA, Z.T., KANELLOPOULOS, CH., WALISZEWSKI, TH., SCHICK, R., 2001 - The Petra church. *American Center of Oriental Research Publication* 3: Appendix E: The composition of the glass wall mosaic tesserae, Cesare Fiori, 303-305.
- FRISCHAT, G.H., 1975 - Ionic diffusion in ionic glasses. *Trans. Tech. Publications*, Aedermannsdorf.
- GRABAR, O., 1997 - Le Dôme du Rocher, joyau de Jérusalem, photographies de S. Nuseibeh. Paris.

- GUERRA, M.P., ROUX, C., 2004** - L'or de la péninsule ibérique des invasions à la reconquête Circulation monétaire des Wisigoths aux rois chrétiens. *Revue d'Archéométrie*, 26: 219-232.
- HENDERSON, J., 1985** - The raw materials in early glass production. *Oxford Journal of Archaeology*, 4: 267-291.
- (von) **HORNIG-SUTTER, M., 1985** - Meissener Porzellane des 18 Jahrhunderts in Visier von Kunstgeschichte und Naturwissenschaft. *Weltkunst*, Heft 2: 110-115.
- HORNYAK, G.L., PATRISSI, C.J., OBERHAUSER, E.B., MARTIN, C.R., VALMETTE, J.C., LEMAIRE, L., DUTTA, J., HOFMAN, H., 1997** - Effective medium theory characterization of Au/Ag nanoalloy-porous alumina composites. *Nanostructured Materials*, 9: 571-574.
- KARR, C. Jr., 1975** - Infrared and Raman Spectroscopy of Lunar and Terrestrial Minerals. Academic Press, New-York.
- KHAMIS, E., 2001** - Two wall mosaic inscriptions from the Umayyad market place in Bet-Shean / Baysan. *Bulletin of the School of Oriental and African Studies*, 64, 159-176.
- KINGERY, W.D., 1986** - The development of European porcelains. In "High Technology Ceramics – Past, Present, and Future; The Nature of Innovation and Change in Ceramic Technology" vol. III, *Ceramics and Civilization*, Kingery W.D. & E. Lense Eds, The Amer. Ceramic Soc., Westerville, 153-180.
- KINGERY, W.D., SMITH, D., 1985** - The development of European soft-paste (Frit) porcelains. In "Ancient Technology to Modern Science vol. I, *Ceramics and Civilization*, Kingery D.W. Ed, The Amer. Ceramic Soc., Columbus, OH, 273-292.
- LAHAUSOIS, Chr., 1997** - Porcelaines de Saint-Cloud, RMN-La collection du musée des Arts Décoratifs, Paris.
- LANDGRAF, G., 1999** - in Gold Progress in Chemistry, Biochemistry and Technology, Schmidbauer H. Editeur, J. Wiley and Sons, New-York, 145-1771.
- LIEM, N.Q., THANH, N.T., COLOMBAN, Ph., 2002** - Reliability of Raman micro-spectroscopy in analysing ancient ceramics: the case of ancient Vietnamese porcelain and celadon glazes. *Journal of Raman Spectroscopy*, 33: 287-294.
- MAYER, M., 2002** - Ion beam analysis of rough thin films. *Nuclear Instruments & Methods*, B 177: 186-195.
- MERNAGH, T.P., 1991** - Use of the Laser Raman microprobe for discrimination amongst feldspar minerals. *Journal of Raman Spectroscopy*, 22: 453-457.
- MOULIERAC, J., 1993** - Fragment de mosaïque de la grande mosquée de Damas. Notice du catalogue Syrie, *Mémoire et Civilisation*, Institut du Monde Arabe, Paris, 406-407.
- MOULIERAC, J., 1999** - Céramiques du Monde musulman. Institut du Monde Arabe – Snoech, Ducajut & Zoon, Gand.
- PÉREZ-ARANTEGUI, J., MOLERA, J., LARREA, A., PRADELL, T., VENDRELL-SAZ, M., BORGIA, I., BRUNETTI, B.G., CARIATI, F., FERMO, P., MELLINI, M., SGAMELLOTTI, A., VITI, C., 2001** - Luster Pottery from the Thirteenth Century to the Sixteenth Century : a nanostructured Thin metallic Film. *Journal of The American Ceramic Society*, 84: 442-446.
- REICHEL, F. & SCHULLE, W., 1984** - La porcelaine d'Extrême-Orient et les efforts déployés en Europe pour en retrouver le secret. In Meissen - La découverte de la Porcelaine Européenne en Saxe, J.F. Böttger, Sonnemann R. & Wächtler E. (sous la direction de) Pygmalion-Gérard Watelet, Paris, 53-75.
- SCHLUMBERGER, D., 1986** - Qasr el-Heir el-Gharbi. *Bibliothèque archéologique et historique*, 71: 14-23.
- SONNEMANN, R. & WÄCHTLER, E. (sous la direction de) 1984** - Meissen - La découverte de la Porcelaine Européenne en Saxe, J.F. Böttger. Pygmalion-Gérard Watelet, Paris.
- SOUSTIEL, J., 1985** - La céramique Islamique. Office du Livre - Editions Vilo, Paris, Fribourg.
- STEVENSON, J., GUY, J., 1997** - Vietnamese Ceramics: A Separate Tradition. Art Media Resources, Chicago.
- TITE, M.S., FREESTONE, I., MASON, R.B., 1998** - Lead glazes in antiquity - Methods of production and reasons for use. *Archaeometry*, 45: 241-260.
- TRI, B.M., TIN, T.T., LIEM, N.Q., COLOMBAN, Ph., 2002** - How to Date and Identify the Ancient Vietnamese Porcelains and Celadons excavated from the Cu Lao Cham (Hôi An) Shipwreck. *Taoci*, 2: 105-110.
- WANG, Q., 2002** - A Dictionary of Chinese Ceramics. Oriental Art – Sun Tree Publishing Ltd, Singapore.
- WARD, R., 1998** - Gilded and Enamelled Glass from the Middle-East. British Museum Press, London.
- WATSON, O., 2004** - Ceramics from Islamic Lands - The Al-Sabah Collection, Kuwait National Museum, Thames & Hudson, London.
- WITHEHOUSE, D., 1998** - Byzantine gilded glass. In Ward R., Gilded and Enamelled Glass from the Middle-East, British Museum Press, 4-7.