

Identification de la matière de remplissage des motifs de deux garnitures de ceinture à lanières multiples

Compte-rendu d'analyse – Prépublication

Emmanuel Fritsch¹, Franck Notari²

¹ Institut des matériaux Jean Rouxel (IMN – CNRS UMR 6502) et Université de Nantes, France

² GGTL Laboratories Switzerland, 4bis route des Jeunes, 1227 Les Acacias, Suisse

Le problème qui nous a été soumis était d'identifier la matière noire, initialement déterminée en tant que remplissage fortuit à l'examen microscopique, qui souligne les motifs des éléments de deux garnitures de ceinture à lanières multiples (fig. 1). La question est de savoir s'il s'agit simplement d'une accumulation fortuite de matières diverses au cours du temps, ou bien si ce matériau noir a été déposé là à dessein. Nous avons étudié le remplissage noir tout d'abord avec un microscope binoculaire, afin d'observer dans le détail son aspect à fort grossissement, jusqu'à 180 fois. Nous avons documenté cette apparence grâce à des photos prises avec le microscope Leica MZ6.



Fig. 1

En comparant les remplissages d'un motif à l'autre sur une même pièce, et d'une pièce à l'autre, on remarque une certaine homogénéité (fig. 2). La matière noire présente la même nuance de couleur (gris très foncé), dans tous les sillons de toutes les pièces ; elle n'est pas lisse, mais plutôt pulvérulente. Son grain ne peut être résolu avec le grossissement maximum du microscope employé.



Fig. 2 : Homogénéité apparente des remplissages gris foncé des motifs.

D'ailleurs, sa cohérence mécanique est faible et de nombreux remplissages ont partiellement disparu (fig. 3). En touchant ce matériau noir avec une pointe très fine dans une zone déjà endommagée, on voit bien qu'il se délite en tout petits grains. Le produit noir n'est donc pas bien consolidé.

Ce matériau de remplissage n'a pas vraiment l'aspect vitreux et ne présente jamais les cassures conchoïdales classiques du verre là où il a été dégradé. Plutôt, il présente un aspect en petits grains, plus ou moins bien agrégés entre eux, ce qui explique que, dans certaines dépressions, il soit apparemment intact, alors que dans d'autres, il est fortement abîmé. De nombreux grains étant partis, certaines cavités sont laissées totalement ou partiellement vides.



Fig. 3 : À gauche, on note que beaucoup de remplissages noirs sont très abîmés, voire presque entièrement absents. À droite, certains des mêmes remplissages montrent un aspect noir assez homogène.

En comparant les différents motifs, il apparaît que la matière noire n'est pas entièrement homogène. On peut y distinguer des fragments de diverses tailles et couleurs, généralement petits par rapport à la largeur de la cavité, et souvent de couleur claire. Les plus gros ont clairement l'aspect de grains minéraux (fig. 4).

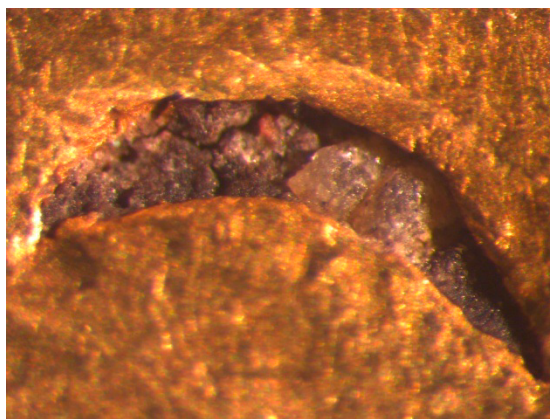
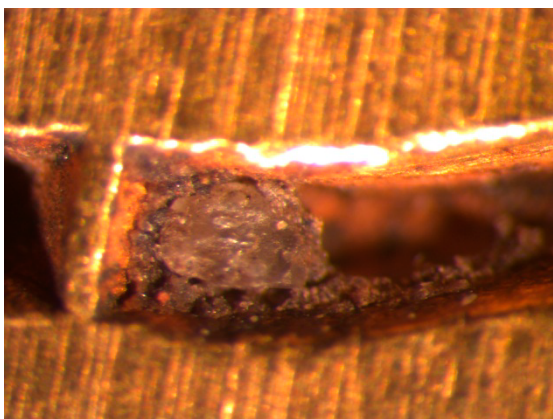


Fig. 4 : Grains minéraux présents dans les remplissages noirs. Ils sont souvent clairs, parfois presque rouges (à droite, au centre).

Certaines zones creuses, à l'envers de certaines boucles, présentent des accumulations de matière cireuse blanchâtre à grise. Ce type de substance représente bien, dans notre expérience, l'aspect des matières accumulées par le port ou l'usage normal d'un objet. Elles peuvent fortement brunir avec le temps (cycles aromatiques), comme celles que nous avons observées à l'intérieur d'objets médiévaux - par exemple certaines bagues du Musée Dobrée à Nantes -, mais ne sont jamais noires, comme la matière examinée ici.

Donc, à l'observation, il apparaît que le matériau noir est le même partout et qu'une charge minérale lui a été ajoutée, probablement par souci d'économie, comme c'est le cas pour les pigments chers, difficiles à obtenir ou délicats à appliquer.

Nous avons cherché à confirmer nos conclusions préliminaires par des mesures physiques entièrement non destructives et indépendantes de l'observateur. Nous avons choisi deux approches dont les principes physiques sont totalement différents et indépendants. Dans notre expérience, ces deux méthodes complémentaires permettent d'avoir rapidement une idée assez précise du matériau testé.

Tout d'abord, la diffusion Raman détecte les vibrations moléculaires. L'ensemble des bandes obtenues sur un spectre donne ainsi un « code-barre » du matériau. Nous avons utilisé le spectromètre Raman dispersif Jobin Yvon T64000, en utilisant le laser vert classique à argon ionisé à 514 nm, avec une faible puissance (50 MW). Nous avons volontairement défocalisé le faisceau laser excitateur afin de sonder une zone la plus large possible du matériau de remplissage, en évitant les problèmes causés par la présence d'or (très réflecteur) sur les bords. Ceci nous donne donc une vision moyenne mais n'individualise pas les différents grains. La diffusion Raman est cependant utile pour prouver la similitude du matériau de remplissage au sein d'une même cavité, d'une cavité à l'autre sur la même pièce et des motifs noircis de l'une des pièces à ceux de l'autre.

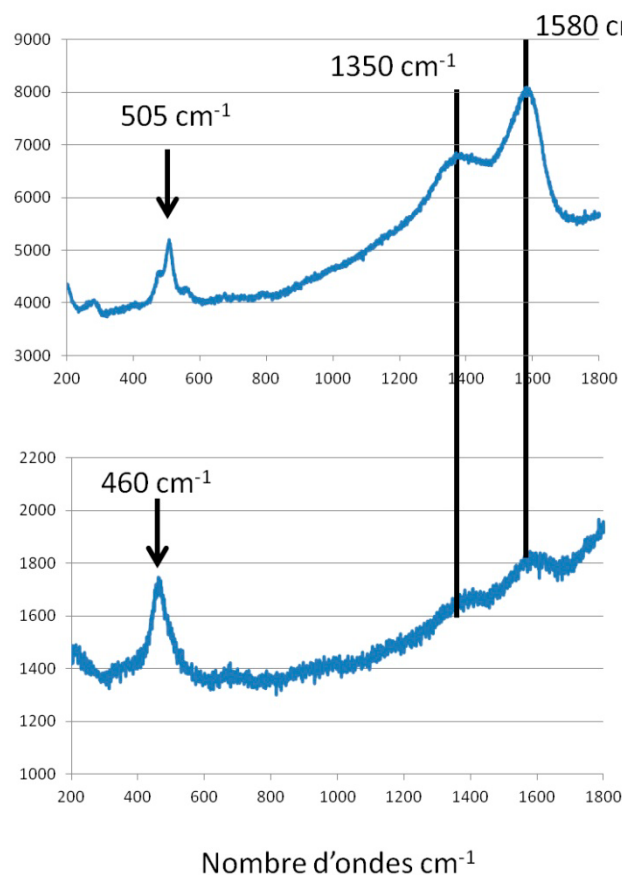


Fig. 5 : Spectres Raman du matériau de remplissage noir, montrant les deux bandes caractéristiques du carbone nanocristallin (type graphite pyrolytique) vers 1350 et 1580 cm^{-1} , et des pics 460 ou 505 cm^{-1} , qui pourraient correspondre à du quartz ou des feldspaths finement divisés, minéraux très courants.

Nous avons sondé au moins deux cavités sur chacune des pièces. L'allure générale du spectre Raman est similaire pour tous les remplissages noirs (fig. 5) : la figure spectrale dominante est celle du carbone graphite ou plus correctement « carbone nanocristallin » (nano = 10^{-9} m). Il se manifeste par deux bandes très larges bien connues vers 1580 cm^{-1} (bande G pour Graphite, car proche de la bande fine du graphite de haute qualité) et 1350 cm^{-1} (bande D pour Défauts ou Désordre, associée avec les bords d'un cristal de graphite et donc prédominante lorsque la substance est très divisée). Ceci est clairement le pigment noir du matériau de remplissage. C'est l'équivalent du noir de carbone, pigment très fortement absorbant, qui oblitère la couleur propre du matériau qui lui sert de matrice. On mesure aussi des bandes plus larges que sur des cristaux parfaits, principalement vers 460 cm^{-1} (ce qui pourrait correspondre au quartz) et 505 cm^{-1} (ce qui pourrait correspondre à des feldspaths). Enfin, il y a de nombreuses petites bandes faibles aussi très larges, ressemblant à de petites bosses sur le spectre, trop vagues pour qu'elles puissent apporter une information véritablement utile mais qui seraient cohérentes avec une proportion de matière vitreuse. L'élargissement des bandes du quartz et des feldspaths suggère deux possibilités : soit ces minéraux naturels sont présents en très petits cristaux (ou sont très finement broyés pour certains d'entre eux) que nous ne verrions pas au microscope optique, soit ils ont subi une transformation ; le plus vraisemblablement un chauffage.

La diffusion Raman nous permet donc de conclure à un matériau globalement homogène, dans lequel on distingue des charges minérales de quartz et de feldspaths, le tout mélangé à un pigment noir de carbone nanocristallin.

Pour pousser plus avant nos tests d'homogénéité, nous avons analysé la chimie du matériau noir de remplissage en utilisant un microscope électronique à balayage JEOL 7600, équipé d'un détecteur Bruker à dispersion d'énergie qui permet d'obtenir une analyse chimique ponctuelle. La combinaison des deux instruments permet de construire des cartes de distribution par éléments chimiques sur une zone donnée. Cette dernière procédure, riche d'informations, est cependant longue et fastidieuse. En conséquence, nous n'avons sondé que trois zones par cartographie.

Tout d'abord, lorsque nous avons sondé ponctuellement la matière noire, le spectre de rayons X secondaires est toujours similaire (fig. 6), confirmant l'homogénéité hors grains minéraux.

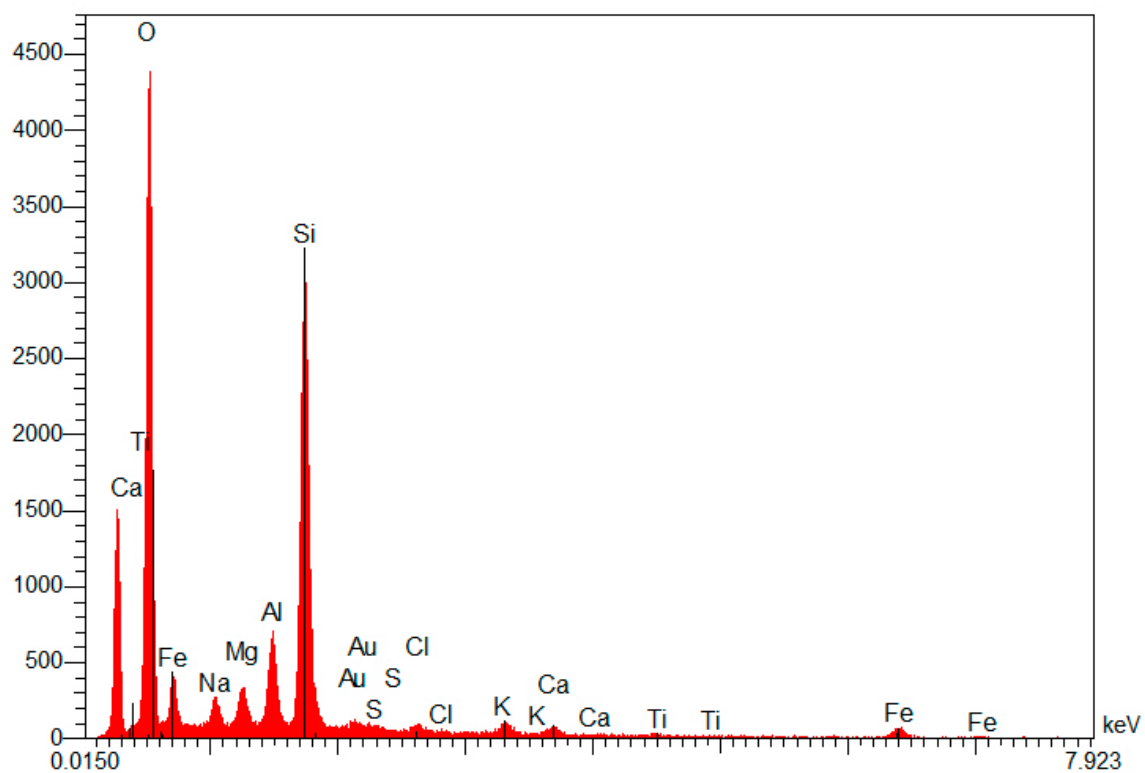


Fig. 6 : Spectre d'émission de rayons X secondaires de la matière noire de remplissage (hors grains minéraux) montrant la dominance de l'oxygène et du silicium, accompagnés d'aluminium, magnésium, sodium, potassium, calcium et fer. Le carbone ne peut être détecté dans les conditions de ce spectre particulier, car c'est un élément de masse trop faible.

Cette composition correspond essentiellement à de la silice avec des impuretés très communes dans les minéraux naturels. Il est toutefois possible que des éléments légers, notamment le bore (qui permettrait une fusion à relativement basse température), soient présents. D'un remplissage à l'autre, seules les proportions relatives de ces différents éléments varient légèrement.

Cartographie d'éléments chimiques

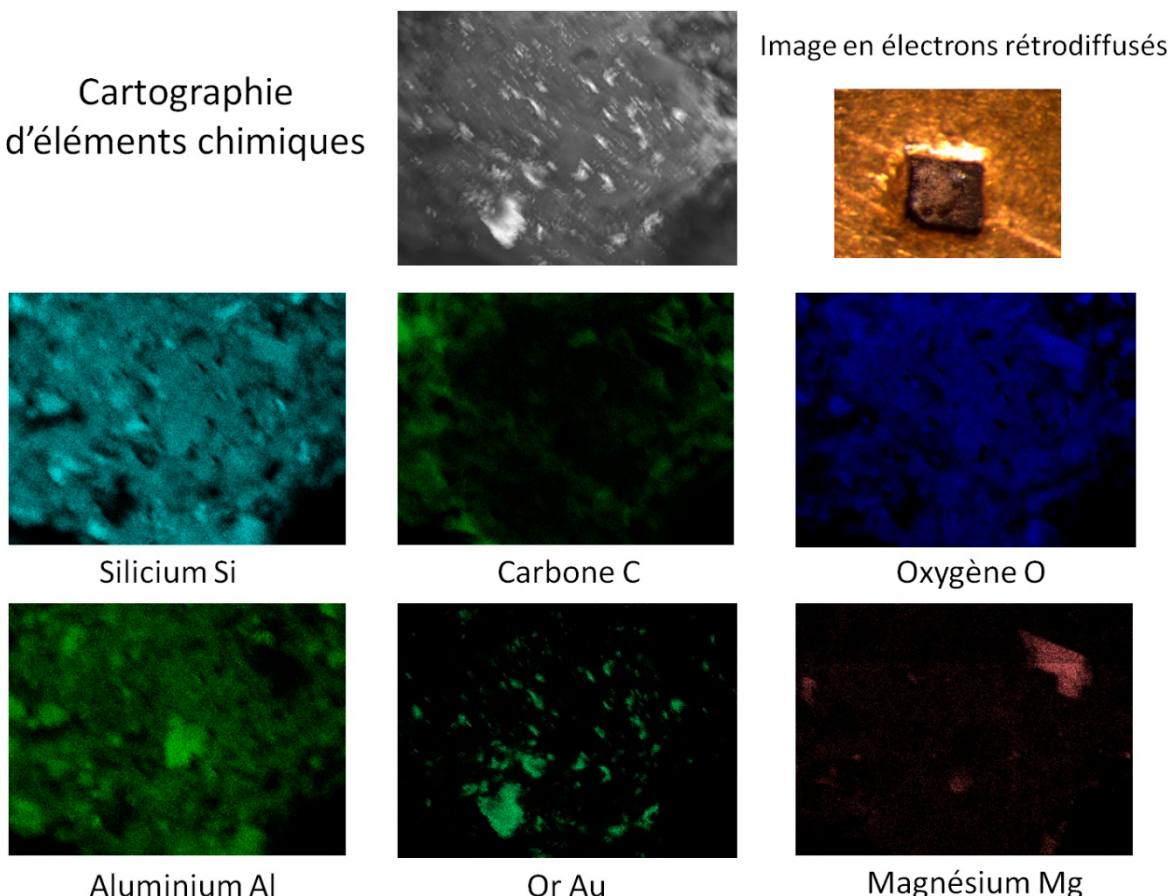


Fig. 7 : Cartographie d'éléments chimiques sur une zone typique. On note un fond assez homogène, des grains minéraux de tailles diverses et de la poussière d'or.

La cartographie d'éléments chimiques (fig. 7) montre également peu de variation globale mais permet de voir les variations à l'échelle microscopique. Elle a été faite avec un grandissement faible (x 500) pour avoir une vue adéquate des détails, tout en évitant les plus gros grains minéraux. Les cartes élémentaires sont en fausses couleurs : plus l'élément est présent dans un pixel, plus la couleur est intense. Quand il est absent, le pixel est noir. On note sur toutes les images produites en contraste chimique (électrons rétrodiffusés, au sommet de la fig. 7, en noir et blanc) de nombreuses particules blanches correspondant à une très abondante poussière d'or, omniprésente, ce qui semble normal dans le contexte d'un atelier d'orfèvrerie. On voit que la distribution des éléments est relativement homogène en général.

Toutefois, dans l'image du silicium, on note des points beaucoup plus intenses qui correspondent probablement à de la poudre de quartz, minéral détecté en spectroscopie Raman. On note aussi des disparités pour l'aluminium et le magnésium sous forme de grains. Pourtant, il semble bien exister un fond tout à fait homogène, avec un grain extrêmement fin, par exemple nanométrique. La présence de très nombreux grains minéraux à différentes échelles explique sans doute l'aspect grenu ou poudreux du remplissage noir. La cohérence mécanique de ce remplissage, loin d'être idéale, peut provenir d'un chauffage d'une matière déjà fortement divisée, sans pour autant induire une transformation en matière vitreuse *stricto sensu*. Cependant, le chauffage n'a pas pu avoir lieu à une température trop élevée afin d'éviter d'endommager l'or (point de fusion : 1 064 °C).

En conclusion, notre opinion est que le remplissage du décor des éléments des deux garnitures de ceinture consiste toujours en un même matériau, même s'il y a une certaine variabilité locale et certains recouvrements de matière déposée fortuitement. La même homogénéité relative a été notée à l'observation, en spectroscopie Raman et par analyse chimique en microscopie électronique. Ceci suggère fortement donc un matériau introduit à dessein pour souligner en noir les motifs. Il paraît fort peu probable que cette accumulation de matière assez spécifique se soit faite par hasard.

Conclusion

À notre avis, il s'agit donc d'un matériau noir fabriqué artificiellement, utilisant comme pigment le noir de carbone, et dont la matrice consiste en une matière minérale plus ou moins fine, probablement broyée.