

# Encres et pigments des papyrus de l'Antiquité : analyses physico-chimiques récentes

*Pauline Martinetto est enseignante-chercheuse à l'Université de Grenoble Alpes<sup>1</sup> (IUT1 et Institut Néel, CNRS-UGA).*

Ce chapitre est dédié aux encres et pigments déposés sur des papyrus de l'Antiquité : il donne un regard de physicienne et de physico-chimiste des matériaux sur les analyses physico-chimiques qu'on peut faire sur ces encres et ces pigments. Ne seront abordés ici ni la nature des supports ni le contenu des écrits de ces papyrus.

Ces analyses ont été réalisées à l'Institut Néel et sur la ligne de lumière ID22 de

l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), installation de rayonnement synchrotron<sup>2</sup> (**Figure 1**), dans le cadre du travail de thèse de Pierre-Olivier Autran, co-encadré par Catherine Dejoie. Les recherches sur ce type d'objets impliquent des échanges interdisciplinaires

2. Rayonnement synchrotron : rayonnement électromagnétique émis par une particule chargée qui se déplace dans un champ magnétique et dont la trajectoire est déviée par ce champ magnétique.

1. [www.univ-grenoble-alpes.fr](http://www.univ-grenoble-alpes.fr)



**Figure 1**

Vue panoramique sur l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) et l'Institut Néel, sur le site du CNRS, situé à gauche de l'anneau de stockage de l'ESRF.

et sur ce sujet, nous travaillons en étroite collaboration avec les égyptologues et les conservateurs du futur musée Champollion qui ouvrira en 2020 à Vif, près de Grenoble.

La **Figure 2** montre trois types d'objets archéologiques qui contiennent ou supportent des pigments de l'Antiquité. Nous avons étudié des pigments noirs contenus dans des flacons découverts à Pompéi et des pigments et encres déposés sur des papyrus de l'Égypte ancienne.

### 1.1. Histoire de la composition des encres noires

Deux ouvrages peuvent servir de référence. Le premier, écrit par Monique Zerdoun Bat-Yehouda, a été publié en 1983, mais il reste une bible contenant un nombre considérable d'informations<sup>3</sup>. Ce travail a été repris très récemment par Thomas Christiansen<sup>4</sup>. Ces auteurs signalent plusieurs difficultés pour retracer l'histoire de la composition des encres noires, en particulier parce que

#### 1 Études antérieures des encres noires

Les encres noires sont étudiées à travers les écrits et les textes anciens depuis longtemps.

3. Zerdoun Bat-Yehouda, *Les encres noires au Moyen Âge (jusqu'à 1600)*, Éditions du CNRS, 1983.

4. Christiansen T., *Manufacture of black ink in the Ancient Mediterranean*, Bulletin of the American Society of Papyrologists, 2017.



**Figure 2**

Supports et flacons de pigments de l'Antiquité avec respectivement une palette de scribe exposée au Metropolitan Museum à New York, des flacons découverts à Pompéi exposés au Musée de Naples contenant des pigments noirs et des papyrus écrits et peints qui sont conservés au Musée Champollion à Vif.

Sources : A) Palette scribe, Metropolitan Museum, New York ; B) flacons découverts à Pompéi, Musée de Naples ; C) Musée Champollion, Vif, [Isère].

la littérature technique sur les encres apparaît tardivement par rapport à leur utilisation, comme c'est le cas en Égypte. De plus, les renseignements trouvés sont souvent fragmentaires et issus d'ouvrages sur des thèmes tels que l'architecture, la médecine ou autre, qui sont très éloignés du propos.

Dans tous les cas, ces études antérieures proposent de distinguer deux types d'encre noire :

- les encres au carbone : le pigment noir est du noir de fumée ou le charbon d'un produit calciné auquel est ajouté un liant ; le noir de fumée est tout simplement la suie qu'on peut récolter sur une surface au-dessus d'une flamme ;

- l'autre grande classe est celle des encres métallo-galliques (**Figure 3**). Elles sont constituées d'extraits tannants obtenus par décoction ou macération de végétaux, comme par exemple la noix de galle, d'où le nom de métallo-gallique. Ces extraits végétaux réagissent avec des sels métalliques, le plus souvent des sulfures de fer ou de cuivre, pour produire un pigment noir auquel est ajouté un liant pour pouvoir l'utiliser comme encre.

Le premier écrit noir sur ostraca<sup>5</sup>, trouvé en Égypte et daté du début de la première dynastie, soit vers 3 400 avant J.-C., correspond probablement à une encre au carbone<sup>6</sup>.

5. Ostraca : dans l'Antiquité, un tesson de poterie ou un éclat de calcaire utilisé comme support d'écriture.

6. Petrie, Abydos, Part I, the Egypt exploration fund, London, 1902, cité dans Lucas A. et Harris J.R., Ancient Egyptian materials and Industries, Dover Publications Inc., 1962.

Pour l'encre métallo-gallique, la première recette complète a été trouvée dans le papyrus de Leyde daté du troisième siècle après J.-C.

En revanche, le passage de l'une à l'autre des classes d'encre est beaucoup plus confus. Les auteurs parlent parfois d'encres mixtes, c'est-à-dire souvent d'une encre au carbone dans laquelle est ajouté un sel métallique ou inversement, d'une encre métallo-gallique dans laquelle est ajouté un composé de carbone. Une recette datée du III<sup>e</sup> siècle avant J.-C., attribuée à Philon de Byzance, semble attester que le mécanisme de réaction d'un sel métallique sur des extraits végétaux, pour produire du noir, était déjà connu à cette période et déjà utilisé dans le procédé de teinture du cuir.

## 1.2. Exemples de recettes anciennes

Quelques exemples issus de témoignages littéraires décrivent des recettes de fabrication de ces pigments noirs, mais il faut faire appel à des auteurs grecs et romains : on est donc effectivement loin de l'Égypte. Les trois auteurs auxquels on fait souvent référence sont Vitruve, Dioscoride et Pline. Leurs ouvrages ne portent pas sur la composition des encres noires, mais on peut tout de même trouver dans leurs textes des recettes pour fabriquer des pigments noirs, que ce soit d'ailleurs pour la peinture ou pour les encres, ils ne font pas la distinction.

Par exemple, Vitruve est le premier, qui, dans son ouvrage



**Figure 3**

*Manuscrit sur lequel on voit une écriture à l'encre noire métallo-gallique dont la première recette complète date du III<sup>e</sup> siècle après J.-C.*

*De architectura*, explique que pour produire un pigment noir, on peut faire brûler une résine, en récolter la suie, sur une voute qu'il fallait polir, etc.<sup>7</sup> Il précise que si on manque de temps, on peut aussi brûler des sarments ou des copeaux de pin, ou encore de la lie de vin séchée, et mélanger le charbon obtenu avec de la gomme, typiquement de la gomme arabique<sup>8</sup>, pour fabriquer de l'encre ou de la colle en vue de faire de la peinture.

Dioscoride donne des explications similaires, il donne juste une autre recette où cette fois il faut quand même ajouter deux liants de natures différentes : de la gomme, mais aussi de la colle de taureau, ainsi qu'un sel métallique<sup>9</sup>. Il décrit ainsi déjà une encre au carbone mixte. Comme Dioscoride s'intéressait essentiellement à la médecine, il précise que ce mélange convient aussi pour fabriquer des emplâtres et soigner à la fois des blessures et des brûlures.

Enfin, dans son *Histoire Naturelle*<sup>10</sup>, Pline, qui s'est largement inspiré de Vitruve dont il copie quasiment la même recette, ajoute juste une mention selon laquelle il faut ajouter du vinaigre à priori pour rendre l'encre plus tenace, sinon elle s'efface facilement ; il ajoute qu'on peut aussi mettre de

l'absinthe pour éloigner les rongeurs.

En dehors des additifs plus exotiques, on peut finalement dire que ces recettes anciennes décrivent des encres au carbone basiques, où l'on retrouve les deux ingrédients de base : le pigment et le liant. Il y a éventuellement ajout d'additifs, en particulier de sels métalliques. Il n'existe pas plus de détails sur la forme finale de l'encre obtenue et sur son mode d'utilisation.

## 2 Les études récentes des encres et pigments de l'Égypte ancienne

### 2.1. Analyses physico-chimiques de micro-prélèvements d'encres et pigments de l'Égypte ancienne

Les micro-prélèvements ont été réalisés soit directement sur des palettes de scribe ou sur des supports de mur ou de pierre, soit beaucoup plus rarement sur des encres sur des supports. Les supports étaient soit des ostraca, soit des papyrus ou plus tardivement des parchemins. Donc souvent dans ces analyses encre et pigment sont confondus, c'est en fait la nature du pigment qui est recherchée.

Les deux ouvrages, le *Lucas & Harris*<sup>11</sup> et le *Nicholson & Shaw*<sup>12</sup>, sont des ouvrages de

7. Vitruve, *De architectura*, Livre VII, chapitre X.

8. Gomme arabique : exsudat de sève descendante solidifié, produit naturellement ou à la suite d'une incision sur le tronc et au pied d'arbres du genre *Acacia*.

9. Dioscoride, *De materia Medica*, Livre V, 6.

10. Pline, *Histoire Naturelle*, Livre XXXV, 41.

11. Lucas A. et Harris J.R., *Ancient Egyptian materials and Industries*, Dover Publications Inc., 1962.

12. Nicholson P.T. et Shaw I., *Ancient Egyptian materials and Technology*, Cambridge University Press, 2009.

référence qui décrivent quasiment tous les matériaux utilisés dans l'ancienne Égypte. Le *Lucas & Harris* consacre un chapitre aux matériaux de l'écriture. La **Figure 4** montre une palette de scribe où se trouvent normalement deux types d'encre avec deux couleurs dont une encre noire, sous forme de deux pastilles ou dans deux godets. D'ailleurs dans l'idéogramme qui veut dire scribe ou *celui qui écrit*, on voit justement cette palette avec les godets qui sont représentés.

Les micro-prélèvements sur les encres noires ont montré qu'il s'agissait d'encres au carbone avec une recette très proche de celle de Vitruve. Puis on va passer à une encre à base de fer quand on change de support, quand on passe du papyrus ou de l'ostraca au parchemin. Pour les encres rouges, c'est toujours l'ocre rouge qui est désigné comme étant le pigment responsable de la couleur.

De nombreuses études ont été effectuées sur les pigments de l'Égypte Ancienne (voir le **Chapitre de V. Pichot et J.-M. Vallet**). La **Figure 5** est la photographie de l'intérieur d'une tombe thébaine<sup>13</sup> prise lors d'une mission de la Mission Archéologique Française de Thèbes-Ouest (MAFTO), et qui est bien représentative de la palette égyptienne qu'on peut trouver au Nouvel Empire. C'est une palette relativement bien connue et les pigments normalement utilisés sont des

minéraux broyés, qui ont été soit extraits localement, soit importés. Ils sont relativement peu nombreux mais on observe néanmoins une légère évolution au cours du temps. Sans les citer tous, on trouve :

- les ocres jaunes et rouges, dont la couleur est donnée par les oxydes de fer : hématite<sup>14</sup>, goethite<sup>15</sup> ;

14. Hématite : espèce minérale composée d'oxyde de fer(III) de formule  $Fe_2O_3$ .

15. Goethite : espèce minérale, variété d'oxyhydroxyde de fer(III), de formule  $FeO(OH)$ .



**Figure 4**

*Palette de scribe où l'on trouve deux types d'encres avec deux couleurs, dont une encre noire au carbone qui a été fabriquée avec une recette proche de celle de Vitruve.*



**Figure 5**

*Intérieur d'une tombe thébaine dont les couleurs sont bien représentatives de la palette égyptienne qu'on peut trouver au Nouvel Empire.*

13. Tombe thébaine : principale tombe des fonctionnaires de Ramsès II.

- le blanc correspond normalement à des composés à base de calcium : calcite<sup>16</sup>, gypse<sup>17</sup>;
- le noir est toujours décrit comme étant du noir de carbone ;
- le bleu et le vert égyptien sont des composés synthétiques obtenus par mélange de cuivre, de sable, de calcaire et de cendres, chauffés au moins à 850 °C pour produire des cristaux bleus appelés cuprorivaite<sup>18</sup>. Si on chauffe à plus haute température, on obtient le pigment vert.

On peut ajouter l'apparition au Nouvel Empire d'autres pigments jaunes et rouges moins communs à base d'arsenic (orpiment<sup>19</sup>, réalgar<sup>20</sup>). À l'époque romaine, on voit arriver le cinabre<sup>21</sup> (sulfure de mercure), et du rouge à base de minium<sup>22</sup>, donc à base de plomb.

## 2.2. Les analyses des encres sur papyrus de l'Antiquité

Récemment, les nouvelles techniques ont permis des analyses des encres directement

sur les papyrus. Plusieurs travaux ont été réalisés, dont voici quelques exemples marquants.

Un travail a été réalisé sur des papyrus de la collection du musée du Louvre par Élisabeth Delange, conservatrice au département des Antiquités égyptiennes du musée du Louvre<sup>23</sup>. Elle a montré l'existence d'une relation entre la nature de l'encre et la langue qui avait été utilisée. Elle a travaillé sur des papyrus datés du III<sup>e</sup> siècle avant J.-C., écrits à la fois en démotique<sup>24</sup> et en grec, et a montré que l'écriture démotique correspondait toujours à une encre au carbone, et que de nombreux éléments métalliques (cuivre, plomb, parfois zinc et fer) étaient présents dans l'encre de l'écriture grecque. Les analyses ont été réalisées avec l'accélérateur AGLAE en PIXE<sup>25</sup>. La présence d'éléments métalliques semble indiquer qu'il s'agit d'une encre métallo-gallique mais comme la présence de carbone n'a pas été spécifiquement recherchée, la discussion reste ouverte.

16. Calcite : minéral chimique ou biochimique composé de carbonate naturel de calcium de formule  $\text{CaCO}_3$ .

17. Gypse : espèce minérale composée de sulfate dihydraté de calcium de formule  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

18. Cuprorivaite : cristaux bleus de formule  $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ .

19. Orpiment : espèce minérale composée de trisulfure d'arsenic de formule  $\text{As}_2\text{S}_3$ .

20. Réalgar : espèce minérale composée de sulfure d'arsenic de formule  $\text{As}_4\text{S}_4$ .

21. Cinabre : espèce minérale composée de sulfure de mercure(II), de formule  $\text{HgS}$ .

22. Minium : pigment de formule  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ .

23. E. Delange *et coll.*, *Revue d'Égyptologie* 41, 1990.

24. Démotique : dans le contexte de l'égyptologie, désigne tout à la fois un type d'écriture et l'état de la langue égyptienne qu'elle note, par opposition à l'écriture hiéroglyphique et celle des hiéroglyphes.

25. Accélérateur AGLAE en PIXE : Accélérateur Grand Louvre d'Analyses Élémentaires, inauguré en 1989 en mode d'utilisation PIXE, qui est l'émission X induite par des particules chargées. Voir aussi l'ouvrage *La chimie et l'art*, coordonné par M.-T. Dinh-Audouin, R.A. Jacquesy, D. Olivier et P. Rigny, EDP Sciences, 2010.

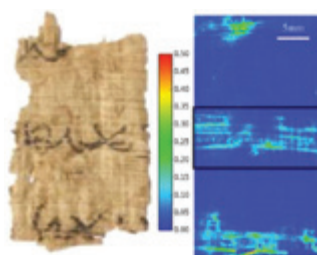
Très récemment, l'égyptologue Thomas Christiansen a travaillé à l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) sur plusieurs papyrus de la collection Carlsberg<sup>26</sup>. Il a suivi par cartographie de fluorescence X l'intensité du signal du cuivre, et l'on voit que ce signal suit le tracé de l'encre noire (**Figure 6**). Il a donc conclu à la présence d'encres au carbone contenant du cuivre et il propose que ce cuivre soit un résidu de l'atelier de métallurgie qui aurait permis de fabriquer le pigment noir.

D'autres analyses très récentes ont en partie été réalisées à l'ESRF sur des papyrus plus récents, retrouvés dans la villa des papyrus d'Herculanum<sup>27</sup>. L'analyse de l'encre a montré cette fois la présence de plomb. Plusieurs hypothèses ont été envisagées mais la présence de plomb reste pour l'instant inexplicée (**Figure 7**).

Une autre étude très importante a été faite sur l'encre noire de fragments de papyrus et de parchemins de la Mer Morte<sup>28</sup>. Cette fois encore,

26. T. Christiansen *et coll.*, Scientific Reports et J. Archaeol. Sci., 2017.  
27. P. Tack *et coll.*, Scientific Reports, 2016.

28. Y. Nir-El et M. Broshi, *Archaeometry et Dead Sea Discoveries*, 1996.



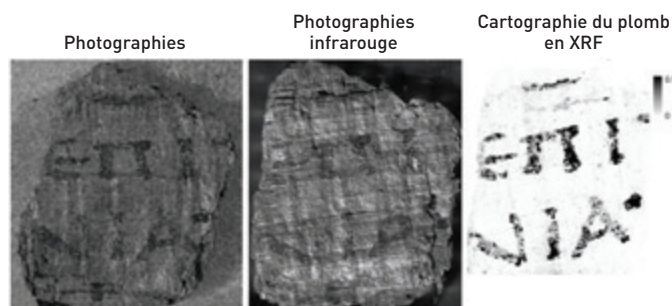
**Figure 6**

*Papyrus et son étude par fluorescence des rayons X qui permet de cartographier la présence du cuivre et de montrer sa corrélation avec le tracé de l'encre noire.*

Source : adapté de T. Christiansen *et coll.*, Scientific Reports et J. Archaeol. Sci., 2017).

du cuivre et du plomb ont été trouvés dans l'encre au carbone mais leur présence a plutôt été associée à l'utilisation d'encriers en bronze qui ont été retrouvés pendant les fouilles archéologiques. Uniquement quatre ou cinq fragments avec des écrits rouges ont été trouvés : l'analyse de l'encre a montré que le pigment rouge est du cinabre, mais avec une présence de plomb encore une fois inexplicée.

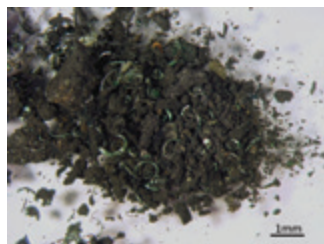
Le point commun de tous ces travaux est que dans tous les cas, dès le III<sup>e</sup> siècle avant J.-C.,



**Figure 7**

*Papyrus retrouvés dans la villa des papyrus d'Herculanum, étudiés en infrarouge et par fluorescence des rayons X, qui prouvent la présence de plomb.*

Source : adapté de <http://www.esrf.eu/home/UsersAndScience/Publications/Highlights/highlights-2016/XNP/XNP04.html>.



**Figure 8**

Micro-prélèvement, riche en phase carbonée, du contenu d'un des flacons découverts à Pompéi.



**Figure 9**

Flacons exposés au Musée de Naples découverts à Pompéi contenant des pigments noirs. Celui de devant est désigné comme étant un encrier à l'époque romaine (*Atramentarium*).

l'encre noire semble correspondre à une encre mixte, c'est-à-dire un noir de carbone dans lequel on a ajouté des éléments métalliques, essentiellement du cuivre et du plomb, plus rarement du fer et du zinc. Les auteurs ne savent cependant pas si cet ajout d'éléments métalliques est volontaire ou s'il vient d'une contamination *via* un outil ou un encrier. En revanche, ces études semblent confirmer les écrits de Philon de Byzance qui, dès le III<sup>e</sup> siècle avant J.-C., disent déjà qu'il faut ajouter des sels métalliques pour améliorer les propriétés de l'encre.

### 3 Travaux actuels réalisés à l'Institut Néel

#### 3.1. Échantillons archéologiques étudiés

Deux types d'échantillons ont été étudiés : dans un premier temps des pigments noirs dont on voit un exemple sur la **Figure 8**. Ces pigments noirs ont été conservés dans des flacons découverts à Pompéi. C'est un travail réalisé en collaboration avec le Laboratoire

d'Archéologie Moléculaire et Structurale (LAMS, CNRS-Sorbonne Université) et l'Université de Modène. Cette dernière a étudié et analysé un corpus très important de micro-prélèvements issus de ces flacons<sup>29</sup>. Nous avons sélectionné des micro-prélèvements particulièrement riches en carbone et prélevés dans des flacons de formes différentes (**Figure 9**) pour essayer d'approfondir certains résultats.

Plus récemment, nous nous sommes intéressés à des fragments de papyrus, encore en cours d'étude, conservés au musée de Champollion dont l'ouverture à Vif (en Isère près de Grenoble) est prévue en 2020 (**Figure 10**). Ce musée, installé dans la maison familiale des Champollion, possède une collection de 280 fragments de papyrus de tailles différentes, à la fois écrits et peints (**Figure 11**). Bien qu'on ait peu d'informations sur ces fragments, ils appartiennent à priori à plusieurs livres funéraires

29. M.C. Gamberini *et coll.* (2008). *Vibrational Spectroscopy* 47, 82-90 ; C. Canevali *et coll.* (2011). *Anal. Bioanal. Chem.*, 401 : 1801-1818.



**Figure 10**

Musée Champollion qui ouvrira en 2020 où sont conservés de nombreux fragments de papyrus.





**Figure 11**

Fragments de papyrus appartenant à plusieurs livres funéraires conservés au Musée Champollion qui nous permettent d'observer une polychromie originale.

qui pourraient dater du Nouvel Empire. Ils ont été conservés par la famille Champollion et semblent avoir été ramenés d'Égypte par Champollion lui-même comme matériel d'étude. On est donc quasiment sûr qu'ils n'ont pas été restaurés et il est donc intéressant de pouvoir analyser leur polychromie, qu'on considère donc comme originale.

En plus de ces échantillons archéologiques, nous avons analysé comme échantillons de référence des pigments modernes : des noirs de carbone achetés chez différents fournisseurs de pigments (**Figure 12**), ainsi que différents charbons végétaux que nous avons préparés de manière contrôlée.

### 3.2. Les techniques d'analyse physico-chimique

L'analyse d'objets et matériaux du patrimoine culturel privilégie bien sûr des techniques non destructives voire non invasives : des analyses directes sur fragments où l'on ne va plus faire de prélèvement. Quand on le peut, on

utilise des techniques mobiles directement sur le site de fouilles ou dans le musée. Toutes ces techniques sont basées sur des interactions rayonnement-matière, et l'utilisation d'un faisceau de lumière visible, d'électrons ou de rayons X. Ce sont surtout les deux dernières interactions qui sont utilisées dans ce travail.

### 3.3. L'interaction électrons-matière

En microscopie électronique, on utilise les électrons émis par les atomes de l'échantillon sous le bombardement électronique pour réaliser des images topographiques, donc du relief, de l'échantillon à très fort grossissement. Nous avons travaillé sur le microscope électronique à balayage à effet de champ de l'Institut Néel. Les fragments sont placés sans préparation particulière sur le porte échantillon (**Figure 13**), mais coincés autant que possible dans des feuilles métalliques (aluminium) pour pouvoir évacuer les charges et ne pas avoir de problème d'effet de charge.



**Figure 12**

Charbons préparés à partir de différents végétaux de manière contrôlée à l'Institut Néel qui servent de référence pour les analyses.



**Figure 13**

Porte échantillon pour les observations par microscopie électronique sur lequel sont placés les fragments de papyrus coincés dans des feuilles métalliques pour permettre d'éviter les effets de charge.

Figure 14

Les fragments sont placés dans des portes échantillons imprimés grâce à l'impression 3D.

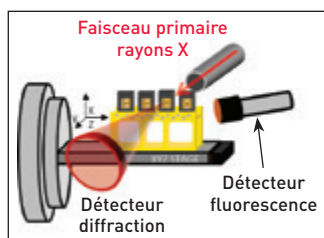


Figure 15

La détection de l'interaction des rayons X avec la matière se fait grâce à ce dispositif : un détecteur de fluorescence (placé sur le côté) et un détecteur pour la diffraction (placé après l'échantillon, pour des mesures en transmission). Le faisceau de rayons X primaire est ici le faisceau synchrotron délivré pour la ligne de lumière ID22 de l'ESRF.

### 3.4. L'interaction rayons X-matière

Les autres techniques utilisées sont basées sur l'interaction entre les rayons X et la matière. Nous avons utilisé la fluorescence X : les rayons X émis par les atomes de l'échantillon permettent de faire de l'analyse chimique élémentaire. Nous avons aussi utilisé la diffraction ou la diffusion des rayons X par les atomes de la matière, qui permettent de faire de l'analyse structurale.

Nous avons eu accès à la ligne ID22 de l'ESRF<sup>30</sup>, qui est la ligne de diffraction haute résolution. Les différents fragments de papyrus sont placés directement dans des portes échantillons, réalisés par impression 3D pour s'adapter exactement à la forme du fragment (Figure 14).

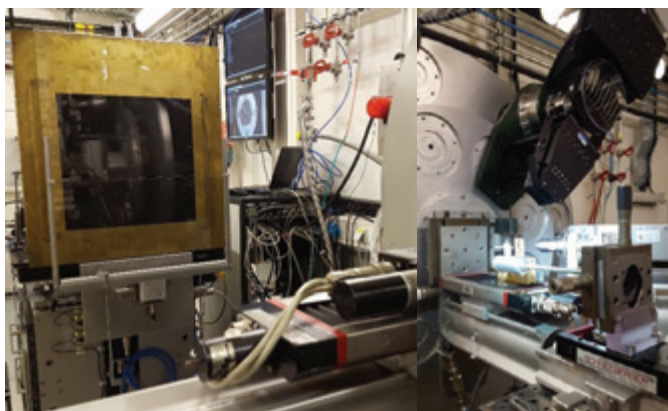
Le schéma du dispositif d'analyse est représenté sur la Figure 15. Le faisceau primaire de rayons X arrive sur l'échantillon. La diffraction des rayons X est analysée en transmission grâce à un détecteur de rayons X que l'on voit sur la Figure 16. Un détecteur placé sur le côté analyse le rayonnement de fluorescence X.

L'étude de chaque échantillon est conduite soit en réalisant des analyses ponctuelles sur plusieurs points de chaque échantillon, soit par cartographie : dans ce cas, le faisceau balaye une petite surface de l'échantillon, ce qui permet de tracer une carte de présence des éléments chimiques ou des phases cristallines. Nous avons utilisé un rayonnement X primaire avec une taille de faisceau relativement petite (quelques dixièmes de millimètre) et deux énergies relativement élevées (31 keV

30. <https://www.esrf.eu/id22>

Figure 16

Dispositif présent sur la ligne ID22 de l'ESRF permettant de faire des analyses non destructives et non invasives sur les fragments. À gauche se situe le détecteur pour la diffraction, et à droite l'arrivée du faisceau de rayons X-synchrotron, le fragment en place et le détecteur de fluorescence.



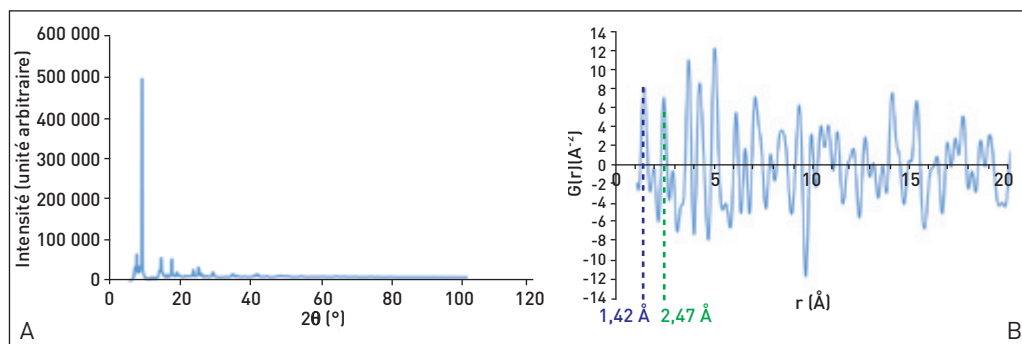


Figure 17

A) Diagramme de diffraction des rayons X d'une mine de graphite (Faber Castell, référence 9B) avec des pics de Bragg très étroits et fins ; B) fonction de distribution de paires correspondante donnant l'histogramme des distances interatomiques carbone-carbone.

et 60 keV), et deux positions différentes du détecteur de diffraction, ce qui permet d'avoir deux jeux de données complémentaires.

La **Figure 17A** à gauche présente le diagramme de diffraction des rayons X obtenu avec une mine de graphite (crayon du commerce Faber Castell, mine 9B, données ligne de lumière D2AM, CRG-ESRF<sup>31</sup>). On y observe ce qu'on appelle des pics de Bragg<sup>32</sup>, très étroits, très fins, à des positions très précises qui traduisent le fait que dans le graphite, les atomes de carbone sont rangés suivant une structure cristalline très ordonnée à longue distance (**Figure 18**). La **Figure 17B** représente la

fonction de distribution de paires correspondante<sup>33</sup>, c'est-à-dire un outil mathématique qui, à partir des mêmes données expérimentales, permet de tracer un histogramme des distances interatomiques existant dans le matériau. Cet outil permet d'analyser l'organisation locale des matériaux même lorsqu'ils ne sont pas cristallisés et que la matière n'est pas ordonnée. On y retrouve les premières distances carbone-carbone à 1,42 Å (**Figure 18**) et 2,47 Å.

Le diagramme d'un noir de fumée enregistré dans les

33. Fonction de distribution de paires : outil mathématique pour analyser la structure locale.

31. [www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/CRG/BM02-1](http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/CRG/BM02-1)

32. Pic de Bragg (ou pic de diffraction) : dans un diagramme de diffraction sur poudre, pic fin traduisant la nature cristalline du matériau étudié (le matériau est alors considéré comme un arrangement périodique parfait d'atomes (ions ou molécules) se répétant à l'infini dans les trois directions de l'espace.

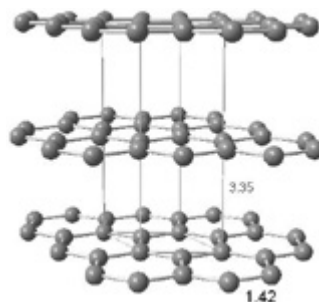
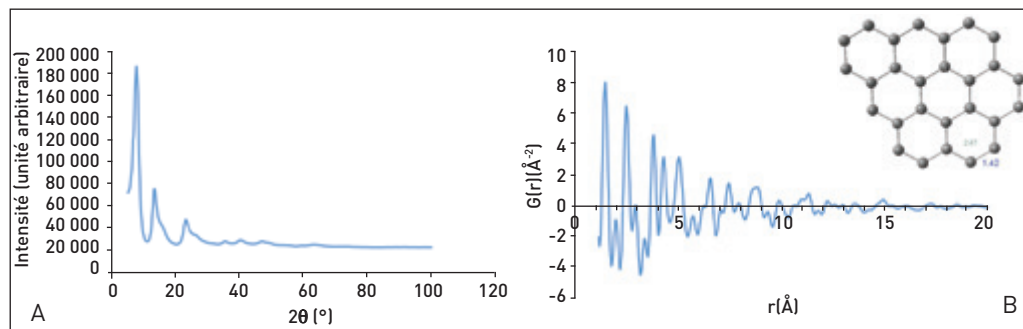


Figure 18

Structure cristalline du graphite. Les liaisons carbone-carbone les plus courtes sont égales à 1,42 Å et 2,47 Å.

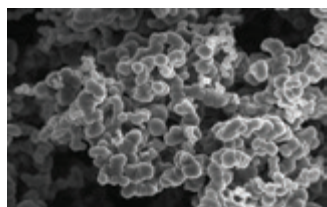


**Figure 19**

Étude du noir de fumée (référence Dousselin) par diffraction des rayons X : dans ce cas, la fonction de distribution de paires s'éteint très vite, ce qui montre un ordre à courte distance.

mêmes conditions est très différent (**Figure 19**). Les pics de Bragg sont beaucoup plus larges, ce qui traduit que l'on n'a pas un ordre à longue distance, mais juste un ordre à courte distance. On sait que dans le cas des noirs de fumée, les atomes de carbone sont rangés dans un plan identique à celui du graphite, mais que l'ordre entre les plans est perdu. On voit en effet que dans ce cas la fonction de distribution de paires s'éteint très vite, ce qui traduit l'absence d'ordre à longue distance. On retrouve par contre les deux distances carbone-carbone caractéristiques d'un arrangement en cycle.

De plus, l'examen de ce noir de fumée sous microscope électronique montre une morphologie très caractéristique d'une suie, c'est-à-dire des petits grains ovoïdes d'une centaine de nanomètres (**Figure 20**).



**Figure 20**

Observation du noir de fumée sous microscope électronique : ses petits grains d'une centaine de nanomètres sont caractéristiques d'une suie.

## 4 Les résultats d'analyses des échantillons archéologiques

### 4.1. Les pigments noirs de Pompéi

Ces résultats ont été obtenus dans le cadre d'un travail

publié en 2016<sup>34</sup>. Aujourd'hui, c'est surtout l'identification du pigment noir des échantillons prélevés dans les flacons de la **Figure 21** qui nous intéresse.

Nous avons mis en évidence le fait que des recettes différentes avaient sans doute été utilisées selon les flacons. Dans un cas (l'échantillon 12688a), l'analyse a montré qu'il y avait essentiellement des lipides et des phases métalliques qu'on a interprétées comme issues de la dégradation du récipient en bronze.

Dans tous les autres cas, la partie amorphe est du charbon végétal fabriqué à partir de végétaux brûlés. Si on regarde l'échantillon 2445 sous microscope électronique, on observe effectivement bien une microstructure qui ressemble beaucoup à celle que l'on trouve dans le noir de pêche utilisé en référence chez Kremer (**Figure 22**). On peut cependant distinguer deux groupes : dans deux échantillons (12458a et 12724), des phases minérales relativement communes (gypse, calcite, etc.) ont été ajoutées au charbon. Dans le cas des

34. S. Cersoy *et coll.* (2016). *J. Appl. Cryst.*, 49 : 585-593.



Figure 21

Trois flacons contenant des poudres noires correspondant à trois mélanges différents. Dans les deux flacons représentés à gauche et à droite, le pigment noir correspond à du charbon obtenu par combustion de végétaux.

échantillons 2445 et 11432d, les phases minérales sont des phosphates de calcium et parfois de plomb, assez inattendues, très peu décrites dans la littérature et pour l'instant pas vraiment expliquées.

En conclusion, dans tous les cas, quelle que soit la forme du contenant, on retrouve chaque fois un pigment qui correspond à du charbon mais avec des additifs différents qui donne envie de faire un lien entre le contenant et le contenu. On ne peut cependant pas conclure à ce stade du fait d'un corpus qui reste trop limité : on cherche actuellement à l'enrichir.

#### 4.2. Pigments sur papyrus de l'Égypte ancienne

##### *L'étude par fluorescence des rayons X*

Le papyrus numéro 13 est celui sur lequel nous avons le plus travaillé (Figure 23). En déplaçant le faisceau de rayons X de manière à ce qu'il balaie une petite surface du papyrus,

nous avons établi une analyse cartographique élémentaire de l'échantillon : on peut voir la présence du fer, du cuivre et de l'arsenic, ce qui traduit l'utilisation de différents pigments caractéristiques de la palette du Nouvel Empire. On a même l'impression de pouvoir suivre les différentes étapes du procédé de décoration d'un papyrus. En effet dans un article sur *L'art du contour*<sup>35</sup> datant de 2013, Marc Étienne et Sandrine Pagès décrivent que l'illustration d'un papyrus commençait par un dessin d'ébauche fait au trait rouge, et c'est effectivement ce qui semble apparaître ici avec la présence du fer, et donc d'hématite, dans le dessin d'ébauche. Ensuite se faisait la mise en place des couleurs avec la pose à la fin d'un contour noir.

Nous sommes beaucoup plus intrigués par les pigments

35. Étienne M. et Pagès-Camagna S., Illustrer un papyrus, *L'art du contour – Le dessin dans l'Égypte ancienne*, Louvre éditions, 2013.

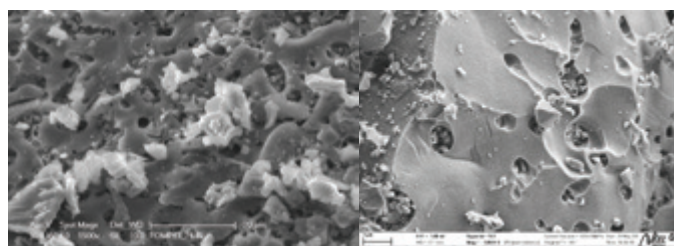
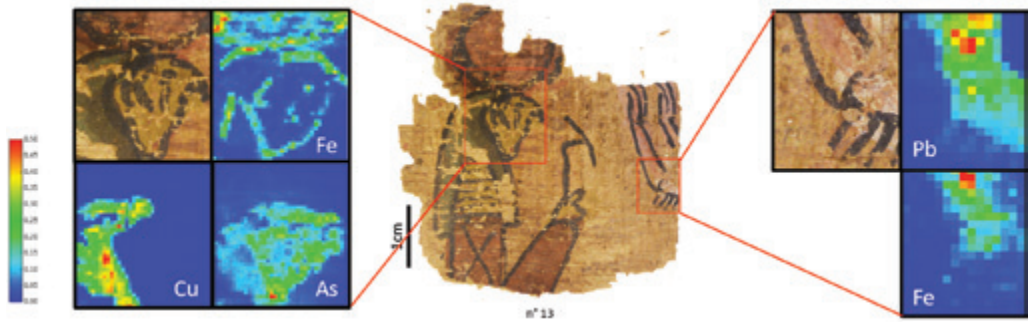


Figure 22

Comparaison sous microscope électronique de l'échantillon 2445 avec la référence, noir de pêche : leurs morphologies sont très semblables.



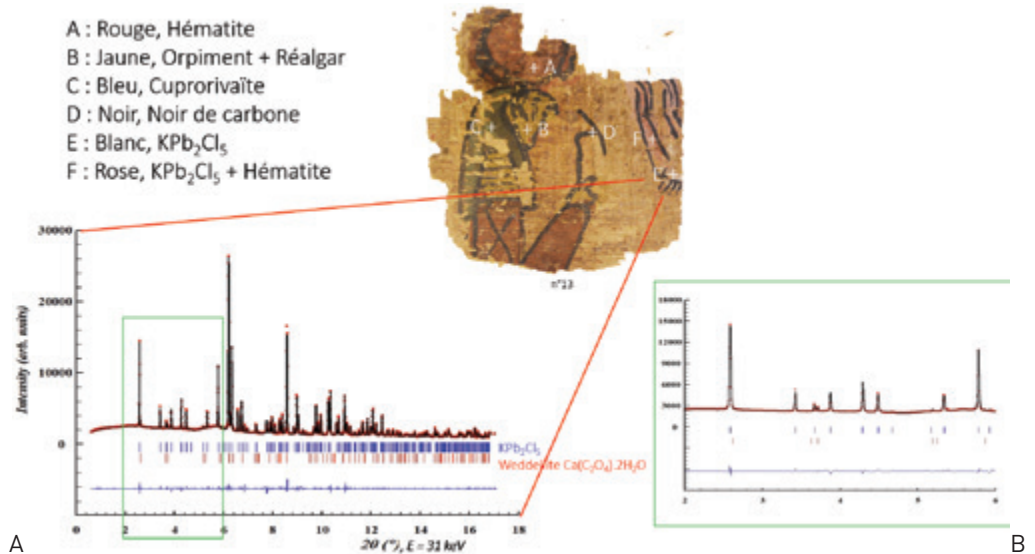
**Figure 23**

Étude par fluorescence des rayons X de la partie gauche du papyrus numéro 13 qui montre la présence de fer (Fe), cuivre (Cu) et arsenic (As), caractéristiques de la palette du Nouvel Empire. Étude par fluorescence des rayons X de la partie droite du papyrus numéro 13 qui intrigue les chercheurs car le pigment blanc est à base de plomb et non de calcium, comme attendu.

blanc et rose que l'on voit sur la partie droite de la **Figure 23**. Dans la partie rose, du fer est détecté, ce qui est compatible avec l'utilisation d'hématite, mais le pigment blanc est à base de plomb et non de calcium, comme attendu. Pour pouvoir aller plus loin dans l'identification de ce pigment, des mesures en diffraction ont été réalisées en certains points de la zone cartographiée.

*L'étude par diffraction des rayons X*

L'étude du même échantillon en diffraction des rayons X (**Figure 24**) montre que le point A, où la présence de fer a été identifiée, correspond effectivement à de l'hématite. Au point B on trouve les pigments à base d'arsenic (orpiment et réalgar), au point C on identifie la cuprorivaite, composé majoritaire du bleu égyptien, en D on



**Figure 24**

Étude du papyrus numéro 13 par diffraction des rayons X en différents points, indiqués A à F. A) Modélisation du diagramme de diffraction enregistré au point E : en rouge les points mesurés, en noir le diagramme calculé en considérant la présence de  $KPb_2Cl_5$  et de weddellite, en bleu la différence (faible) entre points mesurés et diagramme calculé : B) zoom sur une partie du diagramme précédent montrant que tous les pics de Bragg sont expliqués dans la modélisation et qu'aucune trace de blanc de plomb ne peut donc être révélée.

ne détecte pas de phase cristalline, et c'est donc probablement pas du noir de carbone, et en E et F on a pu montrer que le pigment au plomb correspond au composé  $\text{KPb}_2\text{Cl}_5$ , qui est associé avec de l'hématite pour produire la couleur rose.

Pour confirmer la présence du composé  $\text{KPb}_2\text{Cl}_5$ , nous avons modélisé les données de diffraction enregistrées au point E (**Figure 24**, en bas) en considérant la présence des deux phases cristallines :  $\text{KPb}_2\text{Cl}_5$  et la weddellite<sup>36</sup>. On obtient alors un très bon accord entre diagramme observé (points rouge) et diagramme calculé (trait noir). La weddellite est un oxalate de calcium qu'on trouve aussi parfois associé à la whewellite  $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ , deux composés qui résultent de l'activité microbienne à la surface du papyrus.

Ce pigment  $\text{KPb}_2\text{Cl}_5$  a été identifié une seule autre fois sur un papyrus, un livre des morts datant de l'époque ptolémaïque, donc plus tardif<sup>37</sup>. Les auteurs étaient eux aussi embarrassés pour expliquer l'origine de ce composé, qui existe à l'état naturel mais

qui est un minéral rare appelé challacolloïte<sup>38</sup>, seulement trouvé dans la mine de Challacollo au Chili et plus récemment en 2004 en Italie<sup>39</sup>. Ce minéral étant rare, sa présence a été interprétée comme étant une phase d'altération du blanc de plomb (mélange de carbonates de plomb) en présence de KCl.

Nous avons donc recherché très finement la présence de blanc de plomb, c'est-à-dire la présence de la cérusite<sup>40</sup> et/ou d'hydrocérusite<sup>41</sup> : la **Figure 24B** montre qu'on ne retrouve pas les pics de Bragg de l'une ou l'autre de ces phases, ni la présence de KCl. Cela signifie soit que tout le blanc de plomb s'est transformé, soit qu'il faut chercher une autre explication.

#### 4.3. Les encres sur papyrus de l'Égypte ancienne

Comme précédemment, nous avons réalisé la cartographie de fluorescence X de différents papyrus portant des écrits (**Figure 25**, papyrus

38. Challacolloïte : minéral très rare,  $\text{KPb}_2\text{Cl}_5$ .

39. J. Schlüter *et coll.*, N. Jb. Miner. Abh. (2005).

40. Cérusite : carbonate de plomb de formule  $\text{PbCO}_3$ .

41. Hydrocérusite : minéral de formule  $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ .

**Figure 25**

*Étude du papyrus numéro 149 : une cartographie de fluorescence X a permis la détection du fer au niveau de l'encre rouge qui provient donc de l'hématite ; pour l'encre noire, du manganèse a été détecté, avec un faible contraste entre encre sur papyrus et papyrus seul.*



36. Weddellite : minéral composé d'oxalate de calcium dihydraté  $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

37. L. M. Di Stefano and R. Fuchs, *Archaeol. Anthropol. Sci.* (2011)

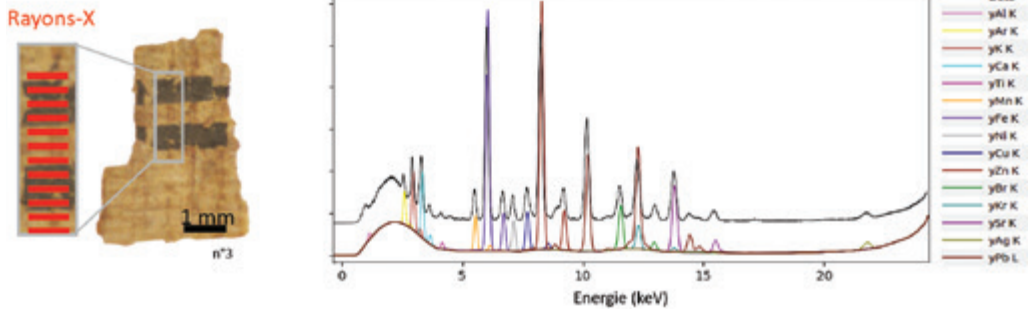
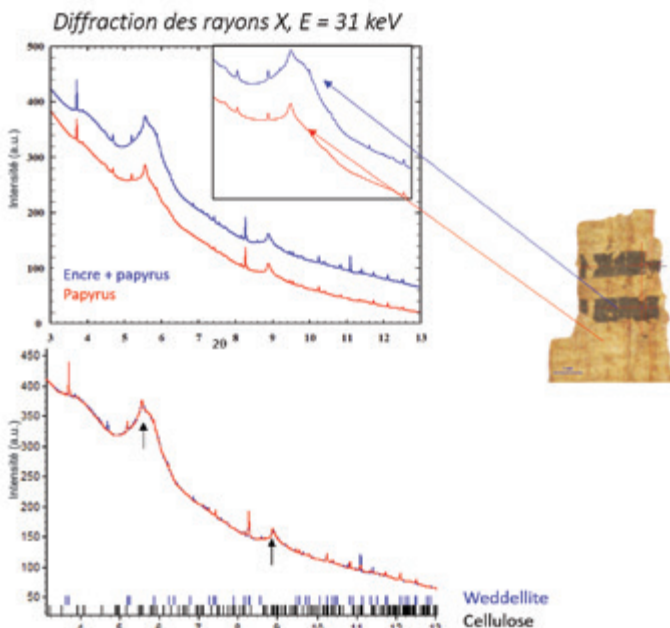


Figure 26

Étude du papyrus numéro 3 : spectre d'émission des rayons X de fluorescence de l'encre noire qui montre la présence de nombreux éléments métalliques en faible quantité (spectre calculé à l'aide du logiciel PyMca, ESRF<sup>42</sup>), compatible avec une encre au carbone. La réponse de l'encre est peu différente de celle obtenue pour le papyrus seul.

Figure 27

Comparaison des diagrammes de diffraction enregistrés en deux points du papyrus (n° 3) : encre + papyrus et papyrus seul. La weddellite et la cellulose sont identifiées mais pas la nature du pigment noir présent dans l'encre.



numéro 149). Nous avons effectivement trouvé du fer dans l'encre rouge et nous avons pu montrer par diffraction qu'il était sous la forme d'hématite.

Pour l'encre noire en revanche, on voit peu de choses : on détecte un peu de manganèse, mais le contraste entre encre sur papyrus et papyrus seul est faible.

L'analyse par fluorescence X d'un autre fragment (le papyrus numéro 3), en différents points matérialisés par les traits rouges sur la **Figure 26**, confirme ces résultats : présence dans l'encre noire d'éléments métalliques mais en faible quantité (il y a un peu de plomb, de cuivre, de zinc, de manganèse) et peu de contraste entre encre sur papyrus et papyrus seul. Ces résultats semblent prouver que l'encre noire est plutôt une encre au carbone.<sup>42</sup>

Pour mieux caractériser la nature du pigment de cette encre noire, nous avons comparé les diagrammes de diffraction de l'encre sur papyrus et du papyrus seul (**Figure 27**). La weddellite (position des pics de Bragg indiquée en bleu) et la cellulose, constituant majeur du papyrus (en noir, pics de Bragg larges, montrant un faible degré de cristallinité) peuvent être identifiées. Par contre, la présence de l'encre ne se traduit que par un signal de diffusion très large (voir la

42. <http://pymca.sourceforge.net/>



bosse entre  $5,5^\circ$  et  $6^\circ$  en  $2\theta$  par exemple), qui rend son identification difficile. Ce signal n'est pas en accord avec celui attendu pour du noir de fumée et d'autres pistes sont donc actuellement explorées pour tenter de l'expliquer (signal provenant du liant de l'encre ? Interaction de l'encre avec le papyrus ?...)

L'analyse des fonctions de distribution de paires (Figure 28) permet de retrouver les premières distances carbone-carbone mais ces liaisons sont présentes à la fois dans le support (cellulose du papyrus), dans le pigment à base de carbone et éventuellement dans le liant, et il est donc très difficile de séparer la réponse des différents constituants.

### L'étude par microscopie électronique

Pour aller plus loin, nous avons observé les fragments les plus petits et les moins fragiles par microscopie électronique à balayage (MEB) (Figure 29). Les images obtenues sont montrées sur la Figure 30. Sur l'image de gauche, à faible grandissement (598 fois), le papyrus vierge est visible à gauche et le trait d'encre apparaît sous la forme d'une sorte de V à droite. À plus forts grossissements (10 000 puis 57 160 fois), on peut voir que l'encre correspond à des petits grains ovoïdes caractéristiques de la morphologie des suies ; donc sur ces fragments, nous pouvons dire que le pigment noir utilisé est bien du noir de fumée.

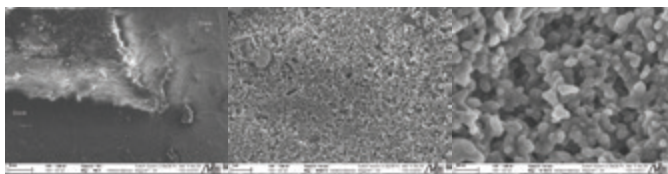
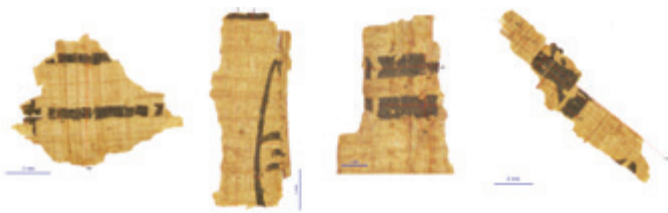


Figure 30

Étude au microscope électronique à balayage de l'encre noire déposée sur le papyrus n° 14. Cette technique permet d'observer la morphologie du papyrus seul (image de gauche) et de l'encre, à trois grossissements différents. Cette étude a permis de déterminer que le noir était du noir de fumée.

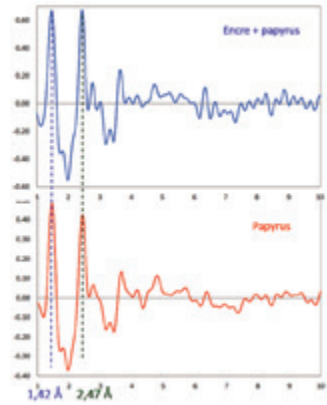
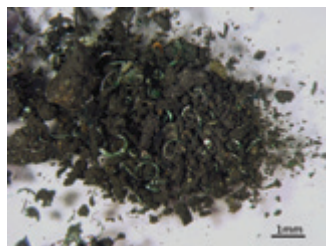


Figure 28

Les fonctions de distribution de paires du papyrus seul et de l'encre + papyrus montrent des profils très proches, ce qui ne facilite pas la recherche de la composition de l'encre.

Figure 29

Fragments de papyrus qui ont été analysés au MEB.



**Figure 31**

*Poudre noire extraite d'un flacon de Pompéi dont le pigment noir correspond à un charbon végétal.*



**Figure 32**

*Papyrus n° 149 dont les pigments noirs et rouges ont été analysés : le noir provient de la suie appelée également noir de fumée, et le rouge provient de l'hématite.*



**Figure 33**

*Papyrus n° 13 datant du Nouvel Empire de l'Égypte ancienne qui contient un pigment blanc dont l'origine n'a pas encore été identifiée.*

## Analyses physico-chimiques des encres et pigments de l'antiquité

L'analyse des poudres noires trouvées dans les flacons découverts à Pompéi montre que quel que soit le flacon, les pigments noirs sont un charbon d'origine végétale (**Figure 31**). L'origine de la présence de composés à base de plomb dans ces pigments n'a pas pu à ce jour être expliquée.

Pour les encres noires des papyrus de l'Égypte ancienne, dans le cas des fragments étudiés à ce jour, le pigment noir est du noir de fumée. Dans les encres rouges, le pigment rouge est à base de fer et correspond à de l'hématite (**Figure 32**).

On retrouve sur les papyrus peints de l'Égypte ancienne tous les pigments classiques du Nouvel Empire avec néanmoins un pigment blanc exotique (**Figure 33**) dont l'origine pose toujours beaucoup de questions : a-t-il été importé, est-ce un produit de dégradation, ou a-t-il été fabriqué ?

L'identification des liants dans les encres et les peintures est encore en cours. Il faudra faire appel à d'autres techniques d'analyses en particulier les spectroscopies vibrationnelles infrarouge et Raman. Le passage des encres au carbone aux encres mixtes avec des éléments métalliques est encore difficile à dater. Il faudrait pouvoir accéder à des fragments de papyrus mieux datés, sur une chronologie plus vaste, et idéalement pouvoir travailler directement sur des palettes de scribe, en particulier pour avoir plus de matière.

Il faudrait pouvoir confirmer la présence de ce pigment blanc dont l'origine pose question sur d'autres papyrus conservés dans d'autres collections. Une étude chimique pour étudier plus précisément les conditions de formation

et de stabilité de cette phase serait également nécessaire. Un bel exemple de pigment blanc est donné sur ce magnifique papyrus funéraire qui date de la troisième période et qui a été présenté au musée de peinture de Grenoble dans l'exposition *Servir les Dieux d'Égypte* (*Figure 34*).



*Figure 34*

Papyrus funéraire datant de la 3<sup>e</sup> période intermédiaire qui montre un pigment blanc éclatant, similaire à celui observé sur le papyrus n° 13.

Source : Papyrus funéraire, 3<sup>e</sup> période intermédiaire, Musée du Louvre N3280. Exposition *Servir les dieux d'Égypte*, Musée de peinture, Grenoble, 2019.