# Laboratoire M.S.M.A.P. SARL

Microanalyse Sciences des Matériaux Anciens et du Patrimoine - Etude des objets d'art

# ÉTUDE D'UNE HACHE EN MÉTAL ET EN PIERRE

Provenance et époque supposées : Chine - Dynastie Shang, 1600-1046 av. J.-C.



*Analyses* : **Dr**. **B. DUBOSCQ** Docteur en géologie du quaternaire et Préhistoire Ingénieur en microanalyse des matériaux N. POIRIER Ingénieur en Archéométrie

#### REMARQUE

Cette étude, réalisée en respect de la déontologie scientifique, se propose de rechercher et d'apporter des éléments d'analyse concernant la technique de fabrication du bien culturel, l'altération du matériau qui le constitue, et les dépôts ou éventuels traitements présents à sa surface.

La démarche analytique est fondée sur l'observation de l'objet, l'analyse physico-chimique de prélèvements suivant les techniques et les protocoles succinctement décrits dans le rapport, qui sont employées de longue date par les spécialistes de l'étude scientifique des matériaux anciens.

La comparaison des résultats obtenus avec les éléments bibliographiques actuellement à la disposition de la communauté scientifique permet de conclure en faveur ou non de l'ancienneté de l'œuvre étudiée, au regard de sa provenance et de son âge supposés.

Ces travaux sont effectués indépendamment de toute recherche historique, iconographique et stylistique concernant l'œuvre étudiée. Les indications de provenance, d'époque ou d'attribution de l'œuvre relèvent de la responsabilité du commanditaire et ne sont mentionnées dans le rapport qu'à titre indicatif. Toutefois, ces données fournies sont prises en compte dans le débat conduisant à la conclusion finale du rapport.

#### **OBJECTIFS**

Étude d'une hache en métal et en pierre Provenance et époque supposées : Chine - Dynastie Shang, 1600-1046 av. J.-C.

Caractérisation des matériaux constitutifs de la hache, de leur état d'altération et des dépôts superficiels afin de déterminer si l'objet a subi un vieillissement naturel et de longue durée compatible avec son ancienneté supposée.

#### MOYENS MIS EN ŒUVRE

Stéréomicroscope ; Microscope optique inversé ; Microscope Electronique à Balayage (M.E.B.) avec imagerie en mode électrons secondaires (E.S., contrastes topographiques) et rétrodiffusés (E.R.D., contrastes chimiques), couplé à une analyse élémentaire en dispersion d'énergie de rayons X (E.D.X.) ; Radiographie X.

#### PRÉLÈVEMENTS

L'étude a été menée à partir de sept répliques de la surface de l'objet et quatre micro-prélèvements des matériaux constitutifs de la hache, de produits d'altération et des dépôts superficiels :

R1 : réplique de surface réalisée sur l'encroutement blanchâtre sur l'extrémité de la lame au contact avec le manche - face A ;

R2 : réplique de surface réalisée sur le matériau encroutant brun-beige en bordure de la lame - face A ;

R3 : réplique de surface réalisée sur le dépôt beige sur le manche - face B ;

R4 : réplique de surface réalisée à l'intérieur de la perforation de la lame ;

R5 : réplique de surface réalisée sur le dépôt beige au niveau du tranchant de la lame - face B ;

**R6** : réplique de surface réalisée sur la bordure du manche, sur des produits de corrosion verts et jaunes présentant une structure fibreuse ;

R7 : réplique de surface réalisée sur des tesselles de turquoise sur le manche - face B ;

P1 : micro-prélèvement du matériau encroutant brun-beige en bordure de la lame - face A ;

P2 : micro-prélèvement des produits de corrosion rouges et verts sur le manche - face B ;

P3 : micro-prélèvement du matériau vert microporeux comblant un vide entre la lame et le manche - face A ;

P4 : micro-prélèvement des produits de corrosion noirs, verts et rouges sur la lame - face B.

Les surfaces des répliques et des micro-prélèvements ont été rendues conductrices par un dépôt de carbone afin de permettre l'étude par MEB. Cette opération est en partie à l'origine du pic de carbone (C) observé sur les spectres d'analyse X élémentaire.



Nous avons envisagé successivement dans cette étude la nature des matériaux constitutifs de l'objet, leur état d'altération et les dépôts présents à la surface de la hache. Les observations et les analyses sont illustrées dans les pages suivantes. Elles ont permis de mettre en évidence que :

- En l'absence d'analyse de l'alliage sain, l'étude des produits de corrosion en surface du manche permettent de proposer l'identification d'un **bronze au plomb**.
- La lame a été sculptée dans une **serpentinite**. *Ce matériau est utilisé dans la Chine archaïque à côté du jade néphrite* (Qi Chen *et al*, 2014).
- Les motifs de taotie sont composés de tesselles de turquoise.

- Le manche, la lame et les tesselles de turquoise montrent des signes d'une altération naturelle et de longue durée survenue après leur fabrication :
  - Le manche : formation d'une patine verte à blanchâtre encroutante principalement composée de carbonates de cuivre et de carbonates de plomb - formation de cuprite rouge et de sels d'étain - cristallisation de chlorures de cuivre et de silicates de cuivre.
  - La lame : altération préférentielle des phases d'humite et des phases accessoires de calcite de la serpentinite par dissolution, micro-piqûration et micro-fragmentation.
  - Les tesselles : formation d'un dépôt d'altération par dissolution-recristallisation d'éléments provenant de la turquoise et du bronze.
- La dégradation du manche, de la lame et des tesselles est survenue en place, lors d'une même phase d'altération, confirmant leur contemporanéité.
- L'altération de la hache est survenue en milieu enfoui, à l'origine du dépôt beige superficiel.

Ces caractéristiques sont en accord avec l'ancienneté supposée de l'objet.

Biographie

Qi Chen, Yongya Wang, et Fuxi Gan, 2014, The Chemical Compositions and Origin Characters of Serpentine Jade from Different Deposits, Applied Mechanics and Materials Submitted, Vol. 624, pp 119-123.

#### 1. OBSERVATIONS PRÉLIMINAIRES

**Une radiographie de rayons X** de la hache a été réalisée, afin d'observer la zone d'assemblage entre le manche et la lame (Fig. 2). Cette dernière s'insère parfaitement dans l'encoche du manche, en épousant exactement les parois métalliques (Fig. 2, flèches orange).

Ces observations indiquent donc une mise en forme du manche réalisée à partir de la lame, probablement via un procédé de moulage, et permettent d'ores et déjà d'affirmer la contemporanéité du manche et de la lame.



L'extrémité de la lame au contact du métal apparait biseautée.

Cette caractéristique, si elle n'est pas systématique, est toutefois observée sur des lames en jade provenant de haches chinoises archaïques.

Les deux perforations latérales observées sur cette même extrémité de la lame (Fig. 2, flèches jaunes), ne semblent pas jouer un rôle dans le système d'attache au manche métallique.

L'existence de ces deux perforations dont l'utilité n'est ici pas avérée, peut indiquer le réemploi ancien d'une lame ayant à l'origine un système de fixation différent.

Figure 2 : Radiographie de rayons X de la zone d'assemblage de la lame avec la manche.

Il est également intéressant d'observer l'état de conservation du métal qui semble particulièrement dégradé, en témoignent les nombreuses porosités et fissures du matériau (Fig. 3a, flèches).





Figure 3 : Radiographies de rayons X (a-) de la zone du manche entre les deux motifs de taotie et (b-) du motif de taotie à l'extrémité du manche.

L'imagerie par radiographie de rayons X révèle également, sous les produits de corrosion, les motifs de taotie (Fig. 3b) du décor cloisonné incrusté de tesselles d'une pierre bleue à verte, probablement de la turquoise.

Le manche métallique est partiellement recouvert de produits de corrosion particulièrement encroutant qui semblent avoir pour origine l'altération d'un alliage de type bronze (Fig. 4).



Figure 4 : Vues de détail (stéréomicroscope, **a**- x5, motif de taotie proche de la lame - face B, **b**- x5, motif de taotie à l'extrémité du manche - face B, **c**-x44, motif de taotie proche de la lame - face A) de produits de corrosion en surface du manche.

La surface du métal altéré apparait de couleur rouge foncé à noire (Fig. 4a et b, flèches rouges), parfois jaune (Fig. 4b, flèches jaunes).

Par-dessus ces produits d'altération on observe la cristallisation d'une patine verte à blanchâtre (Fig. 4, P).





Cette patine recouvre les tesselles de pierres vertes à bleues figurant les motifs de taotie (Fig. 5).

Ces tesselles montrent également des signes d'une altération, avec localement la formation d'un fin dépôt superficiel blanchâtre à bleu (Fig. 5b, flèches), qui semble avoir pour origine des phénomènes de recristallisations en présence des produits de corrosion du métal.



Figure 5 : Vues de détail (**a**- photographie - face B) du manche et (**b**-, stéréomicroscope, x23) d'une tesselle de pierre altérée. Le cadre localise la figure 5b.

La présence de fines stries affectant de façon uniforme des tesselles contiguës (Fig. 6b, flèches) sans solution de continuité, a pour origine un « nettoyage » récent de certaines zones des motifs de taotie, probablement afin d'en révéler le dessin sous l'encroutement d'altération.



Figure 6 : Vues de détail (stéréomicroscope, **a**- x5, **b**- x19 - face A) d'une zone de « nettoyage » du motif de taotie proche de la lame. Le cadre localise la figure 6b.

Les produits d'altération de l'alliage métallique recouvrent partiellement l'extrémité de la lame au contact du manche (Fig. 7a, flèches blanches) confirmant la contemporanéité des deux éléments.



Figure 7 : Vues de détail (**a**-, stéréomicroscope, x5 - face A) des produits de corrosion de l'alliage métallique recouvrant partiellement l'extrémité de la lame, (**b**- photographie - face B) de la hache et (**c**-, stéréomicroscope, x22) de l'extrémité tranchante de la lame. Le cadre localise la figure 7c.

On note la présence d'un film blanc encroutant sur la lame (Fig. 7a, flèches noires) qui sera discuté dans la suite du rapport.

Une attention particulière a été portée à l'extrémité tranchante de la lame (Fig. 7b et c) afin de mettre en évidence des signes éventuels d'une reprise du travail de taille (raccourcissement ?).

L'absence de traces d'outils et l'état de surface similaire de la pierre par rapport au reste de la lame (Fig. 7c) indiquent qu'aucun travail de reprise de l'extrémité de la lame n'a été réalisé.



**Des signes d'une altération du matériau constitutif de la lame sont observés**. On note en particulier la formation d'un matériau encroutant brun à beige (Fig. 8) localisé sur une zone périphérique de la lame. Nous comprendrons dans la suite du rapport qu'il correspond en fait à l'altération d'une phase bien particulière de la roche.



Figure 8 : Vues de détail (stéréomicroscope, **a**- x8, **b**- x15 - face A) du matériau d'altération brun à beige de la lame. Le cadre localise la figure 8b.

Un dépôt beige est observé en surface du manche (Fig. 9a, D) et de la lame (Fig. 9b, D).



Figure 9 : Vues de détail des dépôts beiges sur le manche (**a**-, stéréomicroscope, x8, motif de taotie à l'extrémité du manche - face B) et sur la lame (**b**- x30, tranchant de la lame, - face B).

L'étude des dépôts superficiels détaillée dans la suite du rapport montrera qu'ils sont identiques sur l'ensemble de l'objet et qu'ils proviennent d'un milieu de conservation enfoui de la hache.

## 2. NATURE ET ÉTAT D'ALTÉRATION DES MATÉRIAUX CONSTITUTIFS DE L'OBJET

#### 1. Le manche

Les produits d'altération rouge foncé à noirs (Fig. 10, CuO) correspondent à de la cuprite (oxyde cuivreux, Fig. 11a et 11b).



Figure 10 : Vues d'ensemble (**a**-, stéréomicroscope, x44, **b**-, MEB, ERD, x95) du prélèvement P2. Le cadre rouge localise la figure 11a et le cadre vert la figure 12a.

Les proportions mineures en chlore détectées systématiquement dans la couche de cuprite semblent caractéristiques de cette étape de corrosion et peuvent provenir d'un milieu de conservation de l'objet.



Figure 11 : Vue de détail (**a**-, MEB, ERD, x850) et spectre d'analyse X (**b**-) des produits de corrosion rouges sur le prélèvement P2, spectre d'analyse X (**c**-) des produits de corrosion jaunes en surface de la réplique R6.

L'analyse EDX des produits de corrosion jaunes (Fig. 11c) permet d'identifier un mélange de sels d'étain, de cuivre et de plomb.

En l'absence de prélèvement de métal sain, l'observation de sels de cuivre, d'étain et de plomb en surface du métal permet d'identifier l'emploi d'un alliage de type *bronze au plomb*.



L'altération du bronze a entrainé la formation d'une patine verte à blanchâtre particulièrement encroutante en surface du manche.



Figure 12 : Vue de détail (a-, MEB, ERD, x1500) et spectre d'analyse X (b-) de la patine verte en surface du prélèvement P2.

La patine verte (cf. Fig. 10, CuC) correspond surtout à la cristallisation de carbonates de cuivre (Fig. 12a, CuC et 12b).

Les éléments magnésium, aluminium, silicium, potassium et fer détectés à l'analyse chimique élémentaire ont pour origine la présence de particules minérales englobées dans les sels de cuivre (Fig. 12a, flèches) pouvant une nouvelle fois avoir pour origine un milieu de conservation de l'objet.

cps/eV



Figure 13 : Vue de détail (**a**-, MEB, ERD, x400) des sels de cuivre de la patine en surface de la réplique R3, spectres d'analyse X (**b**-) des cristallisations de chlorure de cuivre et (**c**-) des cristallisations de silicate de cuivre.

Associés aux carbonates de cuivre (Fig. 13a, **CuC**), on identifie localement la cristallisation de chlorures de cuivre (Fig. 13a, **CuCl** et 13b), ainsi que des silicates de cuivre (Fig. 13a, **CuSi** et 13c).



Les zones blanchâtres de la patine correspondent quant à elles à la formation de carbonates de plomb (Fig. 14a, PbC et 14b).



Figure 14 : Vue de détail (a-, MEB, ERD, x2500) et spectre d'analyse X (b-) des carbonates de plomb de la patine en surface de la réplique R3.

Les produits d'altération développés en surface du bronze apparaissent suffisamment abondants, variés et complexes pour indiquer une dégradation naturelle et de longue durée de l'alliage.



évidence sur la lame. On observe en particulier la formation de cuprite

(Fig. 15a, flèche rouge et 15b) ainsi que la cristallisation d'une patine verte à base de carbonates de cuivre (Fig. 15a, flèche verte et 15c) englobant une fraction minérale similaire à celle observée dans la patine verte du manche.

Soulignons ici la présence de sulfures de cuivre mélangés à la cuprite.

Ces analyses confirment nos observations préliminaires (cf. Fig. 7a) : Les produits d'altération de l'alliage métallique recouvrent partiellement l'extrémité de la lame au contact du manche, et attestent la contemporanéité des deux éléments.

#### 2. Les tesselles

Les tesselles de pierres vertes à bleues composant les motifs de taotie correspondent à des *turquoises* (phosphate hydraté de cuivre et d'aluminium, Fig. 16a, T et 16b).



La présence dans le dépôt d'altération d'éléments bactériens minéralisés par les carbonates de plomb (Fig. 16a, cadre et 16c) traduit un enfouissement de longue durée de l'objet dans un milieu plutôt humide.



Figure 17 : Vue de détail (**a**-, MEB, ERD, x1500) et spectre d'analyse X globale (**b**-) du dépôt d'altération en surface d'une tesselle de turquoise. Réplique R7.

#### 3. La lame

La lame a été sculptée dans une roche verte à structure fibreuse, essentiellement composée de phases minérales riches en magnésium et en silicium (Fig. 18a, **S** et 18b) probablement de la serpentine. Ces caractéristiques permettent de supposer l'emploi d'une *serpentinite*. *Ce matériau est utilisé dans la Chine archaïque à côté du jade néphrite* (Qi Chen *et al*, 2014).



Figure 18 : Vue de détail (**a**-, MEB, ERD, x300) et spectre d'analyse X (**b**-) des phases de serpentine composant la roche. Réplique R2.

Le matériau encroutant brun à beige en surface de la lame (cf. Fig. 8) correspond à l'altération d'une phase accessoire de la serpentinite, vraisemblablement de la famille des humites (Fig. 19a et b, **H** et 19c).



Figure 19 : Vues de détail (MEB, ERD, **a**- x1000, prélèvement P1, **b**- x650, réplique R2) et spectre d'analyse X (**c**-) des phases d'humite altérées.

**Les humites** sont des silicates naturels de magnésium contenant du fer et du fluor, et pouvant se former par dégradation hydrothermale de la serpentine.

Elles montrent ici des signes d'une altération météorique, par micro-piqûration et dissolution suivant les directions cristallographiques du minéral (Fig. 19a et b, flèches) entrainant une micro-fragmentation superficielle des phases (Fig. 19b,  $\mu$ ).



Des phases de calcite sont également présentes dans la serpentinite (Fig. 20a et b, Ca et 20c).



La serpentine (Fig. 20a et b, S) probablement plus résistante, est moins affectée par l'altération.

L'encroutement blanc observé en surface de la lame au contact avec le manche métallique (cf. Fig. 7a et Fig. 21a, flèches noires) correspond à des recristallisations de carbonate de calcium (Fig. 21b), ayant très vraisemblablement pour origine une altération de la calcite présente dans la serpentinite.



Figure 21 : Vues de détail (**a**-, stéréomicroscope, x5 - face A, **b**-, MEB, ERD, x2000, réplique R1) des recristallisations de carbonate de calcium en surface de la lame.

L'analyse chimique globale du matériau recristallisé (Fig. 22a) montre le cuivre en proportions mineures. La détection de cet élément a pour origine la présence de sels de cuivre (Fig. 22b, **CuC**) en surface de l'encroutement calcaire (Fig. 22b, **CaC**).



Figure 22 : Spectre d'analyse X globale (**a**-) et vue de détail (**b**-, MEB, ERD, x95) des recristallisations de carbonate de calcium en surface de la lame, vue de détail (**c**- x4500) des cristallisations de carbonate de cuivre dans le dépôt calcaire. Réplique R1.

Ces sels de cuivre (Fig. 22c, **CuC**) précipitent également à l'intérieur du dépôt de carbonate de calcium (Fig. 22c, **CaC**).

Ces observations permettent d'identifier une même phase d'altération pour la lame et le manche et confirment donc une nouvelle fois la contemporanéité des deux éléments.



L'étude des processus d'altération en surface de la lame permet d'identifier une dégradation naturelle et de longue durée de la serpentinite, survenue après la phase de sculpture.

### 3. ÉTUDE DES DÉPÔTS SUPERFICIELS

Les dépôts beiges observés en surface de la lame (Fig. 23) et du manche (Fig. 24) sont de même nature. Ils correspondent à un matériau aluminosilicaté micro- à cryptocristallin, de nature argileuse.



Figure 23 : Vue de détail (**a**-, MEB, ERD, x900) et spectre d'analyse X globale (**b**-) du dépôt beige en surface de la lame. Réplique R5.

Les plus fortes teneurs en calcium détectées dans le dépôt sur la lame (Fig. 23b) sont dues à l'existence de fragments altérés de la calcite présente dans la roche (Fig. 23a, flèches).



Figure 24 : Vue de détail (**a**-, MEB, ERD, x900) et spectre d'analyse X globale (**b**-) du dépôt beige en surface du manche, vue de détail (**c**- x550) des produits de corrosion du bronze mélangés au dépôt. Réplique R3.

La détection du cuivre dans le dépôt sur le manche (Fig. 24b) a pour origine la présence de produits de corrosion du bronze (Fig. 24a, flèches).

Le dépôt est en effet ici mélangé avec les sels de cuivre issus de l'altération du manche métallique (Fig. 24c, **CuC**).

*Ces observations permettent d'identifier un matériau provenant d'un milieu d'enfouissement de l'objet.* 



Les éléments micro-organiques minéralisés par les carbonates de plomb précédemment mis en évidence au contact des tesselles de turquoise altérées (cf. Fig. 16c) ont pour origine probable ce même milieu de conservation.



Figure 25 : Vues de détail (**a**-, stéréomicroscope, x8, **b**-, MEB, ERD, x900, réplique R6) et spectre d'analyse X (**c**-) des éléments végétaux minéralisés sur la bordure du manche.

On note la présence d'un matériau fibreux minéralisé par des sels de cuivre sur la bordure du manche (Fig. 25a, flèches).

L'étude au MEB-EDX permet d'identifier des structures végétales (Fig. 25b) composées en majorité de chlorures de cuivre (Fig. 25c). A noter la conservation des ponctuations (Fig. 25b, flèches) caractéristiques des bois.

L'altération de la hache s'est donc produite en présence de ces fragments de bois.

XSMP
20 W
95t
Vide puissé
1500
50 m

10
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0</

Leur localisation particulière sur la bordure du manche, en contact étroit avec celui-ci, peut avoir pour origine un étui de conservation de l'objet ?

Pour finir, notons la présence d'un matériau microporeux semblant combler un vide entre la lame et le manche (Fig. 26, flèches).



Figure 26 : Vues de détail (**a**- photographie - face A) de la hache et (**b**-, stéréomicroscope, x19) du matériau microporeux entre la lame et le manche.

Ce matériau révèle au MEB-ERD une structure alvéolaire microporeuse (Fig. 27a et b, flèches). L'analyse chimique élémentaire montre le cuivre comme élément constitutif principal, associé au plomb, au phosphore et au calcium (Fig. 27c). Du silicium est également détecté ainsi que des traces de fer.



Il peut s'agir d'un élément technique de fixation de la hache dans le manche (cheville en os ou en ivoire ?).