



**HAL**  
open science

# Révéler la chimie des préparations antiques, à usage cosmétique ou médical, impliquant des sels de métaux lourds

Marlène Aubin

► **To cite this version:**

Marlène Aubin. Révéler la chimie des préparations antiques, à usage cosmétique ou médical, impliquant des sels de métaux lourds. Chimie analytique. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2016. Français. NNT : 2016PA066479 . tel-01508834

**HAL Id: tel-01508834**

**<https://theses.hal.science/tel-01508834>**

Submitted on 14 Apr 2017

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité

**CHIMIE ANALYTIQUE**

Ecole doctorale

**CHIMIE PHYSIQUE ET CHIMIE ANALYTIQUE DE PARIS CENTRE - ED 388**

Présentée par

**Marlène AUBIN**

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE**

---

**Révéler la chimie des préparations antiques, à usage cosmétique ou  
médical, impliquant des sels de métaux lourds**

---

Soutenue le 28 Novembre 2016

devant le jury composé de :

M. Ludovic BELLOT-GURLET, Professeur à l'UPMC Paris 6	Directeur de thèse
M. Philippe WALTER, Directeur de recherche au CNRS	Co-directeur de thèse
M. Juan Manuel MADARIAGA, Professeur à l'University of the Basque Country	Rapporteur
Mme Pauline MARTINETTO, Maître de Conférences à l'Université Grenoble-Alpes	Rapporteur
Mme Véronique BOUDON-MILLOT, Directeur de recherche au CNRS	Examineur
Mme Virginie MARRY, Professeur à l'UPMC Paris 6	Examineur



*A Hélène Rousselière,  
A Julien Debure,*



## *Remerciements*

---

Au bout de trois années de thèse, effectuée de plus entre deux laboratoires, il ya de nombreuses personnes que: je souhaiterais remercier car, sans elles, ce travail n'aurait pas pu aboutir. J'espère n'oublier personne... Tout d'abord je remercie chaleureusement mes deux directeurs de thèse, Messieurs Ludovic Bellot-Gurlet et Philippe Walter de m'avoir donné l'opportunité de réaliser cette thèse et de m'avoir encadrée, suivie et conseillée tout au long de ces trois années. Leurs idées, leurs connaissances, leur enthousiasme et nos discussions animées m'ont été, sans aucun doute, d'une aide précieuse.

Je remercie Madame Pauline Martinetto et Monsieur Juan Manuel Madariaga pour avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse ainsi que les autres membres du jury, Madame Virginie Marry et Madame Véronique Boudon-Millot.

Merci à Christophe Petit, Bertrand Meyer, Stéphane Regnier, Hélène Gérard et Jean-Philip Piquemal pour m'avoir accordé deux mois de plus pour finir ma thèse.

Je tiens à exprimer à Muriel Labonnelie toute ma gratitude pour ces trois ans où nous avons partagé nos savoirs respectifs, un bureau, nos pauses café et d'excellents moments. Ce travail est le fruit de notre collaboration et la preuve que les sciences « dures » et les sciences humaines peuvent s'allier. Je la remercie pour toute l'aide qu'elle m'a apportée sur l'étude des textes anciens et pour toutes les corrections faites sur mon manuscrit... Je remercie également son mari, Antoine, et ses enfants, Judith et Raphaël, pour leur soutien et leur bonne humeur et pour les beaux dessins qui ont su donner du charme à notre bureau.

Je souhaite remercier Hélène Rousselière, partie trop tôt, qui fut la première personne à m'apprendre l'utilisation de la XRD portable du LAMS. Je remercie Laurence et Matthias pour leur aide avec la fluorescence X et en particulier avec le logiciel PyMCA. Merci à Céline pour ces conseils en Raman et avec qui j'ai partagé dans la plus grande joie le « bureau des filles ».

Merci à Jean-Claude Boulliard, responsable de la Collection des minéraux de l'UPMC, pour m'avoir fourni les échantillons de minéraux qui m'ont servi de références dans mes analyses.

Je remercie l'ensemble du personnel des musées qui nous ont autorisés à analyser leur collection de collyres et qui nous ont accueillis chaleureusement dans leurs locaux : Georges Cardoso et Hugues Savay-Guerraz, respectivement régisseur des œuvres et conservateur du Musée Gallo-Romain de Lyon, Mathilde Avisseau-Broustet, responsable du Musée du département et des collection d'objets, direction des Collections, département des Monnaies, médailles et antiques, Hélène Chew, conservateur en chef du patrimoine, conservateur chargée des collections de la Gaule romaine du Musée d'Archéologie Nationale, Giovanna Gambacurta, directrice du Musée Atestino d'Este et Stefano Buson, conservateur des collections. Merci à Maria Cristina Gamberini pour avoir partagé ses résultats Raman sur les collyres d'Este et m'avoir aidée pour la communication en italien... Merci à Claire Barbet et

Gilles Prilaux pour m'avoir confié les objets de Marquion et à Sigrid Mirabeau pour avoir partagé ses résultats analytiques sur ces objets.

Je remercie tout le personnel de Monaris pour les bons moments partagés. Je remercie particulièrement Mathilde pour le support technique Raman mais aussi pour sa bonne humeur et son amitié. Merci à Gwen, Vanessa, Guilhem et Bruno, pour leurs conseils pédagogiques qui m'ont beaucoup aidée pour l'enseignement, à Gwen, pour nos trajets jusqu'à Saint Lazare ! Merci à Pascale et Benoît pour leur compagnie autour de nos petits plats le midi.

Merci également à toute l'équipe du LAMS, Silvia, Maguy, Sophie, Laurence, Matthias, Agnès, Katharina, David et Fred, pour leurs discussions scientifiques, leurs conseils et leurs encouragements, toujours accompagnés de mets délicieux ! Merci pour votre gentillesse au quotidien et pour votre soutien ! Je remercie Elsa, pour m'avoir aidée toute au long de ma thèse et qui m'a transmis le virus des petits débrouillards ! Merci au « bureau des trois », Rémi, Catherine et Thiéry : passage obligatoire, à l'arrivée comme au départ ! Merci à Fabienne pour sa redoutable efficacité et nos thé/café de 10h. Merci aux stagiaires, Hélène(s), Layla et à mes deux stagiaires, Marius et Lars qui ont su s'approprier très vite le sujet et qui m'ont aidé à aller plus loin dans ce travail par la quantité d'expériences qu'ils ont pu mener en peu de temps.

Un grand merci aux doctorants et post-doc avec qui j'ai partagé cette expérience, Marine, Feas, Julene, Adrien, Cairedine... équipe soudée dans la joie et la bonne humeur ; même séparés de plusieurs milliers de kilomètres ! Un énorme merci tout particulièrement pour Sasi, tout d'abord collègue doctorant puis très vite ami, qui m'a soutenue avec humour et sagesse et qui m'a suivie jusqu'en Italie, pour que je puisse réaliser des analyses à Este. Ce séjour restera inoubliable tant par l'importance de ces analyses pour ce travail que par les bons moments partagés autour d'un bon plat de pâtes. Merci à l'équipe du film CNRS, Marcel, Nicolas et Cyprien, qui nous ont accompagnés dans ce périple et qui furent d'une efficacité redoutable et d'une compagnie très agréable.

Merci à mes amis, Vincent et Lili, pour les soirées-jeux spéciales anti-stress, à Armelle pour les soupes à 22h parce qu'elle sait que je n'ai pas eu le temps de me faire à manger, à Maud et Flo qui me soutiennent depuis Dijon. Merci à Julien, qui partageait ma passion de l'archéologie et qui m'a soutenu jusqu'à son dernier souffle. Enfin, merci à ma famille et en particulier à mes parents Eric et Corinne et à ma sœur, Lise, pour leur soutien sans faille.

## Table des matières

<b>Remerciements .....</b>	<b>4</b>
<b>Introduction générale.....</b>	<b>10</b>
<b>Chapitre I. Introduction au soin des yeux.....</b>	<b>13</b>
I.1. Histoire de la médecine.....	12
I.1.1. La médecine égyptienne .....	13
I.1.1.1. Développement de la médecine et des savoir-faire chimiques .....	13
I.1.1.2. Attention particulière au soin des yeux .....	15
I.1.2. La médecine gréco-romaine .....	17
I.1.2.1. Culture de l'esthétisme .....	17
I.1.2.2. De la médecine générale aux médecines de spécialité .....	18
I.1.2.3. Symbolisme de l'œil et du regard.....	20
I.1.2.4. Le soin des yeux : religion, médication et chirurgie.....	20
I.2. Les médicaments ophtalmiques à l'époque romaine.....	21
I.2.1. Les collyres.....	22
I.2.1.1. Définition : de l'étymologie à l'usage du terme .....	22
I.2.1.2. Procédés de fabrication et utilisation des collyres antiques.....	23
I.2.1.3. L'estampillage des collyres .....	27
I.2.2. Textes et recettes antiques de collyres.....	28
I.2.2.1. La transmission du savoir antique .....	28
I.2.2.2. Auteurs étudiés .....	29
I.2.2.3. L'étude des recettes antiques : travail interdisciplinaire .....	30
I.2.2.4. Composition théorique des collyres antiques .....	30
I.2.2.5. Focus sur la partie inorganique des collyres.....	31
I.2.3. Inventaire des recettes antiques de collyres.....	35
I.2.4. Métaux lourds : thérapeutique et toxicité .....	36
I.2.4.1. Usage des métaux dans la pharmacie et la cosmétique .....	37
I.2.4.2. Le plomb : médicament ou poison ?.....	38
I.3. Les collyres retrouvés en contexte archéologique.....	39
I.3.1. Les collyres retrouvés en France .....	40
I.3.1.1. Les collyres de Lyon .....	40
I.3.1.2. Les collyres retrouvés à Reims .....	45
I.3.2. Les collyres retrouvés dans le reste du monde romain.....	48
I.3.2.1. Les collyres retrouvés à Viminacium (Serbie).....	48
I.3.2.2. Le collyre conservé au Musée Romain-Germanique de Cologne (Allemagne) .....	51
I.3.2.3. Les collyres conservés au Musée National Atestino d'Este (Italie) .....	51

I.3.2.4.	Pompéi : des collyres retrouvés ? .....	53
I.3.3.	Accessibilité des collections muséales de collyres antiques.....	53
I.3.3.1.	Collections étudiées.....	53
I.3.3.2.	Contraintes des analyses muséales .....	54
	<b>Références bibliographiques du chapitre I .....</b>	<b>56</b>
	<b>Liste des figures du chapitre I.....</b>	<b>60</b>
	<b>Liste des tableaux du chapitre I.....</b>	<b>62</b>
	<b>Chapitre II. Stratégie analytique et dispositifs expérimentaux.....</b>	<b>63</b>
II.1.	Introduction aux problématiques d'analyses d'objets du patrimoine culturel.....	62
II.1.1.	Préciosité et complexité des objets muséaux.....	63
II.1.2.	Développement de techniques non-invasives et non-destructives.....	64
II.1.3.	Développement de techniques portables .....	66
II.2.	Présentation des techniques analytiques mises en œuvre.....	68
II.2.1.	Spectroscopie Raman .....	68
II.2.1.1.	Principe.....	68
II.2.1.2.	Instrumentation utilisée : spectroscopie Raman .....	72
II.2.1.3.	Apports de la spectroscopie Raman à notre étude .....	78
II.2.2.	Diffraction des rayons X couplée à la spectrométrie de fluorescence des rayons X .....	78
II.2.2.1.	Principes .....	78
II.2.2.2.	Instrumentation : XRF et XRD.....	81
II.2.2.3.	Mise en forme et analyse des données XRD et XRF .....	84
II.3.	Développement d'une méthode de quantification des phases minérales par XRD-XRF.....	85
II.3.1.	Quantification des éléments .....	87
II.3.2.	Combinaison des données XRF-XRD.....	88
	<b>Références bibliographiques du chapitre II.....</b>	<b>91</b>
	<b>Liste des figures du chapitre II .....</b>	<b>94</b>
	<b>Liste des tableaux du chapitre II.....</b>	<b>95</b>
	<b>Chapitre III. Les répliques des systèmes chimiques inorganiques .....</b>	<b>96</b>
III.1.	Etude de la transformation thermique des sels de métaux.....	96
III.1.1.	Transformation thermique des composés de zinc et de cuivre .....	97
III.1.1.1.	Composés du cuivre .....	97
III.1.1.2.	Composés du zinc.....	98
III.1.2.	Transformation thermique des carbonates de plomb.....	99
III.1.2.1.	Les carbonates de plomb : cérusite et hydrocérusite .....	99

III.1.2.2.	Méthodologie suivie pour les traitements thermiques .....	108
III.1.2.3.	Résultats .....	109
III.2.	Stabilité des phases minérales.....	124
III.2.1.	Simulation des systèmes chimiques supposés (MEDUSA) .....	126
III.2.2.	Réplication en phase aqueuse des systèmes chimiques des phases minérales .....	126
III.2.2.1.	Le vert-de-gris .....	126
III.2.3.	Réplication des systèmes chimiques des collyres.....	136
	<b>Références bibliographiques du chapitre III .....</b>	<b>144</b>
	<b>Liste des figures du chapitre III.....</b>	<b>148</b>
	<b>Liste des tableaux du chapitre III.....</b>	<b>151</b>
	<b>Chapitre IV. Analyses des collyres archéologiques.....</b>	<b>152</b>
IV.1.	Identification des espèces présentes dans les phases minérales.....	151
IV.1.1.	Dérivés du plomb .....	152
IV.1.2.	Dérivés du cuivre.....	154
IV.1.3.	Dérivés du zinc .....	155
IV.1.4.	Dérivés du fer .....	155
IV.1.5.	Autres composés identifiés.....	156
IV.2.	Cas du collyre <i>stratiticon</i> .....	155
IV.2.1.	Recettes du collyre <i>stratiticon</i> .....	157
IV.2.2.	Composition du collyre <i>stratiticon</i> .....	158
IV.2.3.	Les altérations constatées .....	162
IV.3.	Caractérisation et quantification des phases minérales des autres collyres estampillés.....	164
IV.3.1.	Le collyre <i>krokodes</i> .....	165
IV.3.2.	Le collyre <i>dialibanou</i> .....	169
IV.3.3.	Les collyres <i>Stactu</i> .....	173
IV.3.4.	Le collyre <i>nardinum</i> .....	175
IV.4.	Apports de chaque collection.....	179
IV.4.1.	Compositions des collyres archéologiques analysés .....	181
IV.4.2.	Discussion des termes anciens par rapport aux analyses.....	192
IV.4.3.	Bilan sur l'analyse des collyres archéologiques.....	194
IV.5.	Etude des objets du coffret en bronze de Marquion-Sauchy-Lestrée.....	193
IV.5.1.	La découverte du coffret de Marquion .....	195
IV.5.1.1.	Le projet Canal-Seine-Nord-Europe.....	195
IV.5.1.2.	Le site de Marquion – Sauchy-Lestrée .....	196
IV.5.2.	Etude morphologique du coffret et de son contenu .....	198

IV.5.2.1.	Le contenant .....	198
IV.5.2.2.	Le contenu .....	200
IV.5.3.	Analyses physico-chimiques des objets de Marquion.....	202
IV.5.3.1.	Les analyses réalisées à l'INP .....	202
IV.5.3.2.	Les analyses réalisées dans le cadre de cette thèse.....	203
IV.5.3.3.	Discussion sur la présence d'aurichalcite dans le bâtonnet.....	206
IV.5.4.	Comparaison avec les corpus de collyres étudiés.....	208
IV.5.5.	Bilan sur l'étude des objets de Marquion.....	209
	<b>Références bibliographiques du chapitre IV .....</b>	<b>211</b>
	<b>Liste des figures du chapitre IV .....</b>	<b>213</b>
	<b>Liste des tableaux du chapitre IV .....</b>	<b>216</b>
	<b>Conclusion générale et perspectives .....</b>	<b>218</b>
	<b>Annexes .....</b>	<b>225</b>

## *Introduction générale*

---

Dans l'Antiquité romaine, les oculistes, médecins spécialisés dans le soin des yeux, utilisaient des collyres composés de substances d'origine minérale, végétale et parfois animale. Il s'agissait de médicaments solides, souvent estampillés avec des renseignements sur le médecin et le médicament qui sont parfois retrouvés en contexte archéologique.

Cette thèse a pour objectif de révéler la composition chimique et les structures des phases inorganiques, ainsi que les procédés de fabrication de ces collyres. Cette recherche est développée en chimie mais elle s'inscrit plus largement dans un projet interdisciplinaire à l'interface entre chimie et histoire de la médecine. Elle résulte de la collaboration de deux laboratoires de l'Université Pierre et Marie Curie Paris 6 et du CNRS : le laboratoire « de la Molécule aux Nano-Objets : Réactivité, Interactions et Spectroscopies » (MONARIS, UMR 8233) et le Laboratoire d'Archéologie Moléculaire et Structurale (LAMS, UMR 8220). Ce travail de recherche s'articule autour de trois axes principaux : l'étude des textes antiques décrivant les collyres, la réplique de certains procédés de préparation des constituants mentionnés dans ces textes et l'analyse physico-chimique non-invasive de collections archéologiques de collyres.

L'étude des objets muséaux est un défi analytique. Les collyres archéologiques sont fragiles et rares ce qui rend actuellement tout échantillonnage difficilement envisageable. Nous présenterons la mise en place de notre stratégie analytique non-invasive et non-destructive qui permet le respect de l'intégrité des collyres. Pour cela, nous utiliserons trois techniques analytiques complémentaires : la spectroscopie Raman, la diffraction des rayons X et la spectroscopie de fluorescence des rayons X. Avec ces techniques nous allons nous focaliser sur l'étude des composants inorganiques des collyres. Ce choix résulte de l'impossibilité d'analyser en détail de façon non-invasive les éventuels résidus organiques encore présents. De plus, cette analyse risque d'être largement entravée par les pollutions introduites par de possibles traitements de consolidation effectués sur les objets. D'autre part, nous cherchons à détecter les composés apportant les éléments métalliques car ceux-ci sont largement invoqués comme étant responsables des effets thérapeutiques. La fluorescence X (XRF) permet d'identifier et quantifier les éléments chimiques présents. La spectroscopie Raman et la diffraction des rayons X (XRD) seront utilisées pour révéler les structures chimiques dans lesquelles ces éléments s'imbriquent. Les analyses faisant intervenir les rayons X seront réalisées à l'aide d'un appareil portable conçu au LAMS qui se prête

parfaitement à l'analyse d'objets en milieu muséal. Pour l'exploitation des analyses nous avons développé une procédure afin de quantifier les phases inorganiques en combinant les données recueillies par diffraction des rayons X et fluorescence X afin d'établir des proportions entre ingrédients et ainsi proposer des recettes pour les collyres analysés.

Ce travail va aussi aborder l'étude des textes antiques qui décrivent la préparation et l'usage des collyres. En effet, il existe un grand nombre de recettes antiques de collyres, chacune associée à une pathologie ciblée, comme par exemple « le sang dans l'œil », « l'obscurcissement de la vue », « les granulations des paupières »... Ces informations vont permettre d'apprécier la diversité des composés pouvant être rencontrés sur les objets archéologiques, mais aussi de définir les traitements que peuvent subir certains ingrédients pendant l'élaboration des collyres. Par ailleurs, certains collyres antiques étaient estampillés avec une inscription pouvant donner le nom de la recette ayant servi à l'élaboration de ce médicament. Ces situations vont nous permettre de comparer les informations issues des recettes antiques avec les compositions minérales qualitatives et quantitatives déterminées sur des collyres archéologiques. Ainsi nous pourrons confronter la réalité matérielle des objets anciens et les informations disponibles dans les traités antiques.

Afin de mieux appréhender la chimie des collyres, nous nous intéresserons aux synthèses et aux transformations chimiques des ingrédients inorganiques documentées dans les textes antiques. Les ingrédients qui y sont décrits sont souvent issus de synthèses chimiques et ils peuvent également subir des traitements thermiques. Les procédés antiques seront reproduits afin de déterminer la nature des composés introduits dans les collyres. En particulier, les transformations thermiques des carbonates de plomb cérusite et hydrocérusite, très présents dans les collyres, seront étudiées en détails par des caractérisations structurales au cours ou à l'issue des traitements. Enfin, nous chercherons à déterminer la stabilité des systèmes chimiques des collyres. Il s'agira d'évaluer si des réactions chimiques peuvent se produire lors de la conception et/ou l'utilisation des collyres antiques. Ce seront aussi les possibles évolutions des composés suspectés dans les objets anciens qui seront étudiées afin de préciser les mécanismes de dégradation pouvant affecter les collyres au cours de leur enfouissement.

Les compositions des phases inorganiques seront déterminées pour des collyres antiques conservés dans quatre musées : le Musée Gallo-Romain (Lyon), le Cabinet des Médailles (Paris), le Musée d'Archéologie Nationale (Saint-Germain-en-Laye) et le Musée



National Atestino (Este, Italie). En combinant les informations apportées par les techniques analytiques à celles fournies par la lecture des textes médicaux anciens, nous déterminerons la nature exacte des composés minéraux présents dans ces collyres archéologiques. Nous présenterons, en premier lieu, les phases rencontrées en fonction des métaux qui les composent, puis nous détaillerons les compositions des collyres estampillés qui peuvent être discutées par rapport aux textes antiques. Dans un dernier temps, les spécificités de chacune des collections dans leur ensemble seront considérées pour regrouper des collyres de même composition.

Les études d'objets archéologiques se terminent par les analyses de deux objets retrouvés dans un coffret en bronze récemment excavé à Marquion-Sauchy-Lestrée (Pas-de-Calais). Il s'agit d'un bâtonnet rouge et d'une petite boule noire pour lesquels le contexte archéologique ne permet pas de préciser la nature et la fonction. Sur la base des informations rassemblées sur des corpus de collyres attestées, nous essayerons d'établir si ces deux objets peuvent correspondre à des collyres, ce qui permettrait d'accroître le faible nombre de ces objets actuellement inventoriés.

Les travaux effectués dans le cadre de ce doctorat cherchent donc à compléter les connaissances actuelles sur l'histoire de la médecine au travers de la mise en regard des analyses physico-chimiques de collyres et des études de textes antiques. Ceci passe par le développement de méthodologies analytiques adaptées à l'étude des objets archéologiques pour en caractériser la chimie, mais aussi par la compréhension des comportements des composés mis en œuvre pour le soin des yeux dans l'Antiquité romaine.

# ***Chapitre I. Introduction au soin des yeux***

---

## **I.1. Histoire de la médecine antique**

### **I.1.1. La médecine égyptienne**

#### ***I.1.1.1. Développement de la médecine et des savoir-faire chimiques***

L'histoire égyptienne est riche en témoignages sur la pratique de la médecine. Les campagnes de fouilles archéologiques en Egypte ont mis au jour des papyrus, des épitaphes et de simples inscriptions consacrés à la médecine et à ses praticiens. Dans l'Antiquité égyptienne, la médecine s'associait parfois à la magie. Les praticiens exerçaient en même temps les fonctions de médecins, de sages et de prêtres. L'apaisement de l'esprit accompagnait la guérison du corps selon le principe de la médecine allopathique (Schuster, 2014).

Il ne s'agissait pas d'une médecine de charlatans et de médicastres, bien au contraire. Moins connue que la médecine grecque, la médecine égyptienne englobait des connaissances à la fois théoriques et pratiques. Les médecins égyptiens maîtrisaient déjà différentes spécialités telles que la chirurgie, la gynécologie et l'ophtalmologie.

De toutes les pratiques égyptiennes liées au corps, la momification reste à ce jour la plus connue. Bien sûr, il n'existait pas un seul et unique procédé de momification. Le développement de cette technique de conservation des morts s'est étalé sur trois millénaires d'histoire pharaonique. Cependant, quelle que fut la méthode employée, l'objectif restait le même : lutter contre la putréfaction du corps du défunt et pour le préserver à long terme.

Arriver à maîtriser l'art de la momification requérait des connaissances en anatomie et en chimie. Vernus décrit les différentes étapes dans son *Dictionnaire amoureux de l'Egypte pharaonique* (Vernus, 2009). Les parties les plus putrescibles étaient extraites du corps pour faciliter sa conservation. Venait ensuite le procédé de dessiccation du corps par contact avec du natron sec à plusieurs reprises. Le natron correspond à un mélange de carbonate et de bicarbonate de sodium parfois associé à du sulfate de sodium. Sa composition exacte dépend des gisements d'extraction. Ses vertus étaient d'abord testées sur des cadavres d'animaux avant d'être utilisées sur des corps humains. L'embaumement se poursuivait par l'application d'onguents et d'huiles parfumés, de myrrhe, de poix et de résines. Enfin, les prêtres enroulaient le corps dans de fines bandelettes afin qu'il conserve son intégralité. La

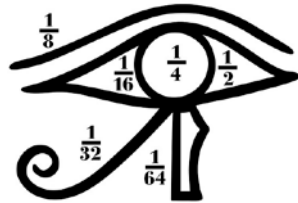
momification ne constituait pas seulement un simple rituel d'aide au passage vers le royaume des morts, elle illustre également les savoirs scientifiques et techniques maîtrisés par les Egyptiens dans l'Antiquité. La momie était disposée dans un tombeau en présence de tous les objets dont elle aurait besoin dans l'au-delà. Ainsi, les archéologues ont découvert dans ces contextes funéraires de nombreux flacons à parfums, des cosmétiques, des onguents ou des médicaments.

Martinetto *et al.* ont analysé le contenu de plusieurs de ces flacons vieux de 3200 à 4000 ans et conservés au Musée du Louvre (Martinetto P., 2000 ; Martinetto P. *et al.*, 2003). Dans ces études du sulfure de plomb noir (appelé galène) et de la cérusite (un carbonate de plomb blanc) ont été identifiés dans la majorité des cas. L'usage de ces composés était commun dans l'Antiquité, en particulier pour les cosmétiques. Mais les analyses effectuées ont révélé la présence de deux autres composés : la laurionite ( $\text{PbOHCl}$ ) et la phosgénite ( $\text{Pb}_2\text{Cl}_2\text{CO}_3$ ). La rareté de ces composés à l'état naturel rend leur usage peu commun. Les flacons étant toujours scellés et intacts lors de leur découverte, l'hypothèse d'une transformation chimique au cours du temps a été exclue. Walter *et al.* ont donc conclu qu'il s'agissait de produits synthétiques (Walter *et al.*, 1999). A l'époque romaine, les textes nous expliquent que ces composés étaient synthétisés à partir des déchets miniers issus de l'extraction de l'argent comprenant principalement d'oxyde de plomb ( $\text{PbO}$ ). En présence de sel marin, source de chlorure, l'oxyde de plomb se transforme en laurionite si le pH de la solution reste neutre. Il était donc nécessaire de contrôler le pH de la réaction, à l'évidence par des changements d'eau réguliers. Lorsque l'eau réactionnelle contenait à la fois du sel marin et des carbonates, une partie de la réaction conduisait à la synthèse de la phosgénite. Cette étude a permis d'établir que les Anciens, en chimistes expérimentés, accomplissaient des synthèses avec un contrôle approximatif du pH.

Ce savoir-faire se retrouve dans les écrits médicaux antiques. Le papyrus Ebers est l'un des plus anciens textes médicaux qui nous soient parvenus et surtout le plus complet. Il daterait du XVI<sup>e</sup> siècle avant notre ère. Il s'intéresse à un très grand nombre de maladies et regroupe les traitements recommandés (Bardinet, 1995). Traduit au XIX<sup>e</sup> siècle par l'allemand Georg Moritz Ebers, il contient des savoirs médicaux égyptiens en gynécologie, gastro-entérologie, chirurgie et ophtalmologie. Le grand nombre de maladies oculaires sévissant en Egypte à cette époque ont conduit à considérer l'ophtalmologie comme une spécialité médicale. Elle occupe une place prépondérante dans le papyrus Ebers. Nous nous focaliserons sur cette branche de la médecine dans l'ensemble de ce travail.

### ***I.1.1.2. Attention particulière au soin des yeux***

D'après la légende, Horus, fils d'Isis et d'Osiris, menait un combat contre son oncle Seth pour venger l'assassinat de son père et régner sur la Terre d'Égypte. Lors de ce combat, Seth lui arracha l'œil gauche, puis le découpa en plusieurs morceaux. Thot, dieu de la sagesse, de l'écriture et de la médecine, rassembla les morceaux et grâce à ses pouvoirs rendit au dieu faucon son intégrité originelle. Le mythe d'Horus, et en particulier la guérison de son œil, était à l'origine de nombreuses croyances et symboles. Cet œil se nommait *oudjat* ce qui signifie « qui est dans l'intégrité de ses capacités » (Vernus, 2009). Il était représenté par un œil humain cerné de *khôl* et entouré des marques oculaires du faucon. Il est l'un des symboles les plus présents dans la civilisation égyptienne antique (figure I-1).



**Figure I-1. L'œil *oudjat*, symbole de l'unité et de la bonne santé. Chacune des parties de l'œil représente une mesure.**

L'*oudjat* avait une fonction magique et protectrice (Reboul, 1994). Il défendait notamment son porteur contre les maladies oculaires. Les Égyptiens l'utilisaient également pour indiquer les fractions du *héqat*, unité de mesure volumique utilisée pour quantifier les céréales (Vernus, 2009). Chaque partie de l'*oudjat* correspondait à une fraction du *héqat* dont la somme équivaut à 4,785 litres.

La découverte de nombreux instruments médicaux destinés au soin des yeux témoigne de la présence et de la nocuité des maladies oculaires de l'Antiquité égyptienne (Jackson, 2011). Le papyrus Ebers comporte une partie intitulée *Traité des maladies des yeux*. Les mesures de l'œil *oudjat* étaient souvent utilisées pour quantifier les différents ingrédients des remèdes décrits dans ce papyrus. Voici en exemple une recette du papyrus Ebers traduite par Thierry Bardinet (Bardinet, 1995) :

« Autre [remède], pour ouvrir la vue : galène (1/8) ; bois pourri (1/4) ; suc du baumier (1/4) ; ocre rouge (1/64) ; minéral-sia du Sud (1/64) ; oliban (1/64). [Ce] sera préparé en une masse homogène. Farder les yeux avec cela. »

Papyrus Ebers, Eb. 377 (60, 163)

D'autres papyrus médicaux ne sont consacrés qu'aux maladies oculaires<sup>1</sup>. Les oculistes égyptiens se nommaient *sounoun irty*. Les patronymes de plusieurs oculistes égyptiens nous sont même parvenus. Pepi-Ankh-Iry, par exemple, remplissait les fonctions de directeur et doyen des médecins royaux, d'ophtalmologiste du palais et de mage. Il exerçait ses talents il y a environ 4600 ans (Reboul, 1994).

Pour la fabrication des médicaments, la pharmacopée égyptienne utilisait des produits de diverses origines, minérale, végétale et animale. Les minéraux et les plantes étaient très largement utilisés. Parmi les ingrédients d'origine minérale, on retrouve très souvent des composés du plomb, principalement du plomb métallique, mais aussi de l'oxyde de plomb (PbO), de la galène (PbS) et de la céruse (PbCO<sub>3</sub>). Sont aussi mentionnés des composés de cuivre comme le sulfate de cuivre (CuSO<sub>4</sub>), le minerai de cuivre appelé *sory*, la malachite (Cu<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>) et les oxydes de cuivre (CuO et Cu<sub>2</sub>O). Les Égyptiens utilisaient également des composés de zinc comme la calamine. Il s'agit d'un minerai de carbonate et silicate de zinc dont la composition varie avec ses lieux d'extraction.

Les papyrus médicaux citent d'autres minerais et d'autres sels métalliques : le sulfure d'arsenic (orpiment ou réalgar), l'alun, les oxydes de fer et le sel marin (Nielsen, 1987 ; Reboul, 1994). Enfin, les substances d'origine animale étaient aussi très présentes dans la pharmacopée égyptienne. Tous ces composés étaient broyés puis mélangés avec des substances grasses afin d'être appliqués plus aisément. Les préparations médicinales et cosmétiques ainsi faites se conservaient dans des flacons prévus à cet effet.



**Figure I-2. Vase en albâtre avec couvercle faisant partie des cinquante-deux objets du Département des Antiquités Égyptiennes (Musée du Louvre) dont le contenu a été étudié par Martinetto (Martinetto Pauline, 2000).**

Il est difficile de différencier un médicament d'un produit cosmétique antique. Dans le papyrus médical Ebers, les termes techniques employés comme « farder » laissent planer le doute quant à la fonction thérapeutique des préparations décrites (Martinetto P. *et al.*, 2003).

---

<sup>1</sup> Parmi ces papyrus, on peut citer le papyrus Edwin Smith (description les maladies), le papyrus Kahun (maladies oculaires et gynécologiques) et le papyrus Carlsberg (remèdes oculaires). D'autres papyrus, comme le papyrus de Londres, abordent également les soins médicaux magiques (Reboul T. (1994). Les oculistes pharaoniques et leurs vases à collyres, Acte du colloque *Autour de l'oeil dans l'Antiquité. Approche pluridisciplinaire*. Royer J., Roulière-Lambert M.-J. et de Cohën A.-S. (Eds.) Conseil Général du Jura 31-40.

La présence d'oxydes de fer colorés ou de noir de galène pouvait servir à la fois à maquiller l'œil et à le guérir. Les fards égyptiens remplissaient donc un rôle esthétique et thérapeutique. Ils embellissaient le regard tout en prévenant des maladies grâce à leurs propriétés prophylactiques. Le khôl et les fards sombres protégeaient aussi de l'intensité de la lumière du soleil. Cette ambiguïté entre médecine et cosmétique est restée très présente dans la culture grecque et romaine.

## **I.1.2. La médecine gréco-romaine**

### ***I.1.2.1. Culture de l'esthétisme***

La culture greco-romaine, reposait sur le principe d'« un esprit sain dans un corps sain » (*mens sana in corpore sano*). L'activité physique faisait partie du quotidien des citoyens. La bonne santé était considérée comme un atout majeur dans l'esthétisme du corps. Cependant tout le monde ne venait pas au monde avec les mêmes atouts physiques. Ce que la médecine ne pouvait arranger, une de ses branches, la cosmétique tentait de le réparer.

Le mot « cosmétique » provient du grec *cosmêticon* (*κοσμητικόν*) lui-même dérivé de *cosmos* (« l'ordre »). Il désignait la technique d'entretien de la beauté naturelle. La signification antique de ce terme diffère légèrement de son sens moderne. L'art de se farder était peu appréciable pour les philosophes et savants antiques. Ces derniers désignaient cet art sous l'appellation *commôticon* (*κομμωτικόν*) traduit par « commôtique » (Boudon-Millot, 2011). Galien de Pergame, médecin grec du II<sup>e</sup> siècle de notre ère et praticien à Rome, nous explique la différence :

*« Le but de la commôtique est de produire une beauté acquise, tandis que celui de la partie de la médecine dite cosmétique est de conserver tout ce qui est naturel dans le corps, d'où s'ensuit également la beauté naturelle. Il est de fait inconvenant de voir une tête souffrant d'alopecie, de même que des yeux dont les cils ou les poils des sourcils sont tombés, car ces poils ne contribuent pas seulement à la beauté, mais bien plus prioritairement à la santé des parties comme cela a été montré dans mon livre sur l'Utilité des parties [...] User de médicaments pour rendre la peau du visage plus blanche ou plus rouge, les cheveux frisés, de couleur rousse ou noire, ou pour augmenter leur longueur comme le font les femmes, ces pratiques et*

*d'autres semblables sont l'œuvre du vice commôtique et non de l'art médical. »*

Galien, *De comp. Med. Sec. loc*, 1, 2, (K 12, 434,4-435,1),  
traduit par V. Boudon-Millot

Dans cet extrait, Galien décrit la commôtique comme un « vice », qui ne sert qu'à masquer et mentir. Comme Platon, il n'approuve pas l'utilisation d'artifices pour s'embellir. Grâce à la commôtique, l'individu triche pour produire une beauté factice. A l'opposé, la cosmétique ne fait que rendre sa beauté originelle à la personne. Galien présente la cosmétique comme un « art médical » qui a tout à fait légitime. En des termes plus modernes, la *cosmèton* s'apparenterait à ce qu'on appelle aujourd'hui la « parapharmacie ». Ce domaine n'est pas considéré comme une spécialité médicale bien qu'il soit souvent associé à la pharmacie. La parapharmacie désigne « tous les produits d'hygiène et de soins autorisés à être vendus sans prescription médicale »<sup>2</sup>.

Dans les recettes de l'époque gréco-romaine consacrées aux yeux, il n'est pas toujours aisé de différencier les préparations destinées à maquiller le visage, à entretenir sa beauté naturelle ou à le soigner. Les collyres et les recettes décrits dans la suite de ce travail peuvent avoir une vocation thérapeutique et/ou cosmétique. Nous ne chercherons pas à interpréter les effets des produits que nous identifierons.

#### ***1.1.2.2. De la médecine générale aux médecines de spécialité***

Deux mille ans d'histoire séparent l'époque pharaonique de l'époque impériale. Pourtant, de nombreux ingrédients utilisés dans la médecine égyptienne se retrouvent dans la médecine romaine. Cette transmission a été assurée par les Grecs. En effet, la médecine hellénique s'inspirait elle-même largement de la médecine du sud du bassin méditerranéen. Sous l'empire romain, la médecine est restée encore une science soumise au prestige de la médecine grecque. Les praticiens grecs ont développé une nouvelle façon d'aborder la médecine, en se reposant sur une doctrine plus scientifique.

Hippocrate (V<sup>e</sup>-IV<sup>e</sup> avant notre ère) reste sans conteste le médecin antique le plus célèbre. Aujourd'hui encore, les nouveaux médecins prêtent serment sur les principes déontologiques qu'il a énoncés. Ses théories et ses écrits, du moins ceux qui lui sont attribués, ont permis de rompre avec la croyance populaire de l'origine mystique des maladies. Hippocrate a participé à la classification des maladies et à leur diagnostic en répertoriant leurs

---

<sup>2</sup> Définition extraite du site internet <https://medicament.ooreka.fr/comprendre/parapharmacie>

symptômes. Père fondateur de la médecine occidentale, il a développé la théorie des humeurs (figure I-3). D'après lui, les maladies trouveraient leurs origines dans un déséquilibre entre les quatre fluides du corps : le sang, la lymphe, la bile jaune et la bile noire. Soigner une maladie signifiait rééquilibrer ces humeurs, en particulier par un régime diététique adapté.

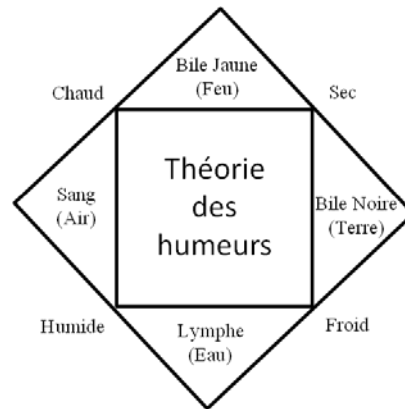


Figure I-3. Schéma de la théorie des humeurs liées aux fluides et aux quatre éléments.

Au I<sup>er</sup> siècle de notre ère, Celse, médecin auteur du *Traité de médecine* a classifié les pathologies en trois catégories : les maladies guérissables par un changement de régime alimentaire, les maladies à soigner par traitements médicamenteux et enfin les maladies nécessitant le recours à la chirurgie.

Un autre médecin antique a largement influencé la pratique médecine. Galien, né au II<sup>e</sup> siècle de notre ère en Asie mineure, a apporté de nouvelles connaissances en anatomie et physiologie grâce aux nombreuses dissections d'animaux qu'il a pratiquées. Il a hérité de la pensée hippocratique basée sur les humeurs et sur l'importance de l'hygiène de vie pour se maintenir en bonne santé. Lorsque la diététique et l'exercice physique ne suffisaient plus à rétablir l'équilibre des humeurs, le médecin prescrivait d'autres types de soins (médicaments, saignées ou opérations chirurgicales).

A cette époque, certains praticiens se spécialisaient dans différentes branches de la médecine. Le matériel retrouvé dans des tombes de praticiens atteste l'existence de ces spécialités. Ainsi, des tombes de médecins pratiquant la gynécologie, la chirurgie et l'ophtalmologie ont été mises au jour dans le monde gallo-romain (Künzli, 1983). Tout comme à l'époque pharaonique, les yeux possédaient déjà leurs propres spécialistes et leur propre pharmacopée.



### ***1.1.2.3. Symbolisme de l'œil et du regard***

La santé des yeux avait une grande importance dans le monde gréco-romain. Miroir de l'âme, les yeux jouent le rôle d'organes sensoriels, mais sont aussi un moyen de communication non verbale et même un atout de séduction. Ainsi Cicéron, orateur du I<sup>e</sup> siècle avant notre ère, disait :

*« Car les yeux également disent très expressément de quelle façon les émotions s'emparent de notre âme ».*

Cicéron, *Des lois*, 1, 27,  
traduit par M. Pardon Labonnelie

Dans le bassin méditerranéen où la majorité des personnes avaient les yeux foncés, les individus aux yeux clairs étaient associés aux populations barbares. Ils étaient alors considérés comme stupides, diminués ou même mauvais (Pardon-Labonnelie, 2008). Les médecins estimaient que les yeux clairs représentaient un manque d'eau ou d'humeur. Ils supposaient que ces organes étaient constitués d'eau et qu'une sécheresse de l'œil engendrait sa couleur claire. Par extension, cette sécheresse oculaire signifiait une sécheresse de l'âme, au contraire des yeux foncés qui regorgeaient d'eau.

Un regard clair, signe d'une maladie sous-jacente, devait être soigné. S'il est vrai que certaines pathologies entraînent un éclaircissement des yeux, comme par exemple la cataracte, avoir les yeux clairs n'était pas souvent remédiable. Pour soulager les yeux, les médecins préconisaient de regarder des objets ou décors de couleur verte. On attribuait au vert des vertus apaisantes pour l'œil. L'empereur Néron, avec ses yeux clairs et sa mauvaise vue, regardait les jeux du cirque à travers une émeraude (Pardon-Labonnelie, 2004). Les instruments et les palettes à broyer liés à la pratique de l'ophtalmologie ou de la cosmétique étaient également de couleur verte. Tous les moyens étaient bons pour rendre aux yeux leur performance et leur beauté, que ce soient les activités mystiques ou les pratiques scientifiques.

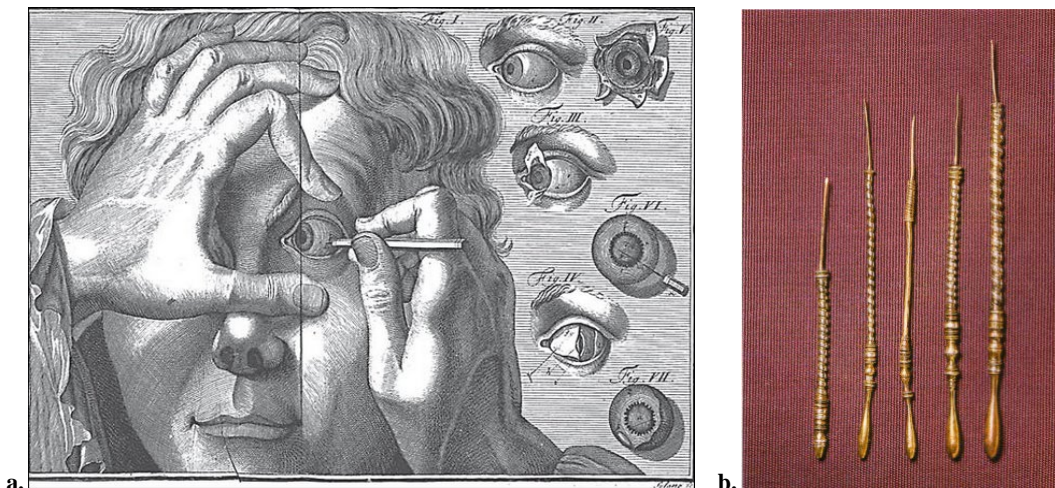
### ***1.1.2.4. Le soin des yeux : religion, médication et chirurgie***

Il existait un bon nombre de maladies pouvant affecter les yeux et les paupières. Le soin des yeux, comme le soin du reste du corps, passait tout d'abord par une bonne hygiène de vie, un régime diététique et une activité sportive. Pour parfaire la beauté du regard, les individus pouvaient avoir recours à la cosmétique.

Cependant, tous les soins quotidiens ne suffisaient pas toujours à garder les yeux en bonne santé. Si le patient était atteint d'une pathologie nécessitant la prescription de médicaments, l'oculiste avait à sa disposition de nombreux recueils de recettes de collyres. Chaque recette était destinée à soigner une pathologie en particulier et il existait plusieurs médicaments différents pour une même maladie. C'est cette partie de la médecine ophtalmique romaine qui nous intéresse dans ce travail et que nous développerons par la suite.

Toutes les pathologies oculaires ne sont cependant pas guérissables par traitement médicamenteux ou par une bonne hygiène de vie et nécessitent parfois des opérations chirurgicales. La cataracte qui correspond à l'opacification du cristallin, était déjà connue dans le monde antique et traitée par chirurgie (Royer, 1994).

Le cristallin remplit la fonction d'une lentille biconvexe dont le rayon de courbure varie en fonction de l'observation. Avec l'âge, le cristallin peut s'opacifier et se rigidifier. Cela entraîne une baisse de l'acuité visuelle, parfois associée à une sensibilité à la lumière. Pour que leurs patients recouvrent la vue, les médecins grecs et romains avaient recours à la chirurgie (figure I-4). L'opération de la cataracte consistait à abaisser le cristallin au moyen d'une aiguille (Künzl et Feugère, 1994). Cette pratique a été décrite pour la première fois par Celse dans le chapitre 7 du livre VII et est restée en vigueur jusqu'au XVIII<sup>e</sup> siècle (Koelbing, 1994).



**Figure I-4.** (a). Dessin de l'opération de la cataracte par abaissement du cristallin extrait de *Dissertation* de Johann Philipp Schnitzlein, 1750 (Zegers, 2005). (b). Aiguilles à cataracte du III<sup>ème</sup> siècle de notre ère retrouvées à Montbellet (Saône-et-Loire) (photographie du Römisch-Germanisches Zentralmuseum de Mayence).

Enfin, bien que la médecine et ses praticiens aient tenté de s'éloigner de la religion, les dépôts votifs pour retrouver l'usage d'un membre ou d'un organe restaient pratique courante.

Les malades déposaient dans des sanctuaires leurs offrandes représentant la partie du corps à guérir. Pour le soin des yeux, il s'agissait de petites plaques métalliques souvent en alliage cuivreux (figure I-5).



Figure I-5. Exemples d'offrandes représentant des yeux. A gauche, le seul exemplaire gravé, probablement du nom de la personne concernée *Mattia*. Ces offrandes ont été trouvées aux Sources de la Sein (Côte d'or) et sont conservés au Musée Archéologique de Dijon (photographie F. Perrodin).

Les offrandes les plus souvent retrouvées en Gaule sont celles dédiées aux yeux (Fauduet, 1994). La fonction précise de ces objets n'est cependant pas encore connue. On ne sait pas si ces dépôts étaient antérieurs ou postérieurs à la guérison. Ils pourraient aussi bien être une demande qu'un remerciement adressé aux dieux.

## I.2. Les médicaments ophtalmiques à l'époque romaine

### I.2.1. Les collyres

#### I.2.1.1. Définition : de l'étymologie à l'usage du terme

Le terme « collyre » vient du grec *collyrion* (κολλύριον) signifiant « petit pain oblong » (Pardon-Labonnelie, 2011). Dans le monde gréco-romain, cette appellation désignait dans un premier temps la forme du médicament, et non sa fonction. Il pouvait s'agir d'un médicament à usage ophtalmique mais également d'un médicament à introduire dans des orifices ou cavités. Dans les deux cas, ces premiers collyres étaient des médicaments solides.



Figure I-6. Collyre romain inscrit découvert à Reims sur le site de La Fosse Pierre-la-Longe (Marne) et datant du III<sup>e</sup> siècle de notre ère (Habert, 1901).

Oribase, médecin du VI<sup>e</sup> siècle, a été chargé par l'Empereur Julien d'écrire une encyclopédie médicale regroupant l'ensemble des savoirs médicaux. Dans ses *Collections médicales*, il cite l'un de ses confrères des I<sup>er</sup>-II<sup>e</sup> siècles de notre ère, Antyllos, qui décrivait les collyres ainsi :

*« Ceux qu'on appelle κολλύρια au sens propre sont administrés sur les yeux après avoir été pulvérisés alors que les κολλύρια que l'on nomme communément « entiers » sont pour les uns appliqués et pour les autres introduits : les uns sont appliqués sur la matrice et les autres introduits dans les fistules et dans les cavités. »*

Oribase, *Collections médicales*, 10, 23, 1,  
traduit par M. Pardon-Labonnelie

Progressivement, le terme *collyrion* fut associé exclusivement aux médicaments pour les yeux. Ce n'était alors plus sa forme qui le définissait, mais sa fonction. Les collyres antiques pouvaient donc avoir des consistances différentes et également être liquides. Au Moyen Age, des recettes de collyres liquides sont développées. L'équipe de Diggle de l'Université de Nottingham, a reconstitué l'une de ces recettes médiévales en se reportant aux textes de cette époque (Harrison *et al.*, 2015). Constitué de poireau, d'oignon, d'ail, de bile vache et de vin, ce collyre moyenâgeux élimine 90% du staphylocoque doré. De nos jours, les collyres, également appelés « gouttes ophtalmiques », sont des préparations pharmaceutiques destinées à soigner les infections des yeux ou des paupières. Les collyres sont des solutions, des émulsions ou des suspensions stériles, aqueuses ou huileuses, contenant un ou plusieurs principes actifs et destinées à l'instillation oculaire<sup>3</sup>.

#### ***1.2.1.2. Procédés de fabrication et utilisation des collyres antiques***

Les collyres étaient des médicaments composites fabriqués à partir d'ingrédients d'origine minérale, végétale et/ou animale. Quelle que soit la nature des substances utilisées, celles-ci devaient être sèches. Elles étaient soigneusement broyées, en particulier pour les composés d'origine minérale qui requéraient une pulvérisation soutenue. Oribase rapporte ainsi les conseils d'Antyllos en ce qui concerne les préparations des collyres :

*« Il faut en outre triturer les remèdes secs à part, de manière à pouvoir les faire passer avec le liquide, sans forcer, à travers les cribles les plus fins. Le*

---

<sup>3</sup> Définition issue du site internet du Centre National des Ressources Textuelles et Lexicales : <http://www.cnrtl.fr/definition/collyre>

*liquide ne devra pas non plus être ajouté d'un seul coup, mais petit à petit, de manière que le remède soit toujours visqueux ou gluant pendant qu'on le triture ; en effet, les ingrédients incorporés se combineront les uns avec les autres ; en revanche, si l'on ajoute tout le liquide à la fois, les substances minérales forment un dépôt alors que les substances aromatiques restent en surface ; elles ne seront pas forcées de se combiner et ne recevront pas les coups du pilon parce qu'elles les devancent et s'échappent grâce au liquide. Quant à l'eau, que ce soit de l'eau de pluie, parce que cette eau est ténue et pénètre partout – à moins que le vin ne serve d'excipient au collyre. Les collyres préparés à base de substances minérales sont pilés pendant longtemps, alors que les collyres à base de sucs ont besoin d'une trituration peu prolongée. Lorsqu'ils ont été suffisamment pilés, on ajoute de la gomme aux collyres pour assurer leur cohésion et pour les rendre infrangibles après desséchage : en effet, la gomme ne possède aucune propriété qui soit particulièrement utile pour les yeux. »*

Oribase, *Collections médicales*, 10, 23, 9-19,  
traduit par M. Pardon-Labonnelie

Cette préparation des ingrédients et du collyre lui-même se faisait à l'aide d'instruments en bronze, dont de nombreux exemplaires ont été retrouvés lors de fouilles archéologiques (figure I-7 ; Jackson, 2011). Antyllos ajoute également qu'il est important de confectionner les collyres au printemps pour ne pas altérer les propriétés des substances entrant dans leur composition. A notre connaissance, Celse est le seul auteur, parmi ceux étudiés, qui décrive entièrement le procédé de fabrication comme le fait Antyllos. Voici ses recommandations :

*« Il est bon de savoir, à ce sujet, que tous les médicaments doivent d'abord être broyés à part, puis mêlés, broyés de nouveau et additionnés peu à peu d'eau ou de tout autre liquide ; et que la gomme, entre autres propriétés, a surtout celle d'assurer la cohésion et de prévenir la friabilité des collyres, qu'on a préparés et fait dessécher. »*

Celse, *Traité de médecine*, livre 6, chapitre 6, 3,  
traduit par M. Pardon-Labonnelie

Cette description du mode de préparation des collyres apparaît lors de la première recette rapportée par Celse et doit s'appliquer à l'ensemble des recettes de collyres. D'autres

auteurs comme Scribonius Largus, médecin de l'empereur Claude au I<sup>er</sup> siècle de notre ère, décrivent ponctuellement le mode de préparation. Comme le décrivent Antyllos et Celse, les collyres étaient ensuite mis à sécher.

Les collyres à base de plantes devaient s'utiliser directement après leur fabrication et ne se conservaient pas. Les collyres contenant des substances minérales au contraire se bonifiaient avec le temps. La conservation des collyres secs importait donc tout autant que l'attention portée à leur fabrication. Bien conservés, ils gardaient toutes leurs vertus thérapeutiques. Ainsi, Antyllos et Paul d'Égine (VII<sup>e</sup> siècle de notre ère) recommandaient de conserver les collyres dans des boîtes en cuivre ou en bronze ou, en dernier recours dans des récipients en verre (Pardon-Labonnelie, 2011).

Le médicament ophtalmique se commercialisait généralement sous la forme de petit pain sec. Loin d'être réservée aux médecins et pharmaciens, la fabrication des collyres correspond à la première industrie pharmaceutique connue. Comme Pline l'Ancien, auteur de l'encyclopédie *Histoire Naturelle*, Galien atteste un véritable commerce des médicaments ophtalmiques. Aussi, cette industrie était sujette à de nombreuses malfaçons et falsifications des ingrédients. Pline l'Ancien s'insurgeait contre le manque de professionnalisme de certains praticiens :

*« Il y a une autre espèce d'écailles, plus déliées, sorte de duvet qu'on détache de la surface du métal ; on la nomme stomoma. Les médecins (je leur en demande pardon) ne connaissent aucune de ces substances ; la plupart en ignore même les noms ; tant s'en faut qu'ils sachent préparer les médicaments, préparation qui était jadis le propre de la médecine. Aujourd'hui, toutes les fois qu'ayant mis la main sur un livre de recettes, ils veulent composer avec cela quelque prescription, c'est-à-dire faire l'épreuve du livre aux dépens des malheureux malades, ils s'en rapportent aux droguistes, qui altèrent tout par leurs sophistications. Depuis longtemps ils achètent même les emplâtres et les collyres tout faits, et c'est par leur entremise que s'écoulent les drogues avariées ou falsifiées. »*

Pline l'Ancien, *Histoire Naturelle*, livre 34, 25, traduit par M. E. Littré

Lorsque le malade devait utiliser un collyre, il en prélevait une petite quantité à l'aide d'une spatule. Il dissolvait ensuite le prélèvement dans un liquide comme l'eau ou certains

vins. Antyllos, Celse et Scribonius Largus recommandaient d'utiliser si possible de l'eau de pluie. Lorsqu'ils préconisaient l'usage du vin comme produit de dissolution, les auteurs précisaient la nature de ce vin. Ainsi, Scribonius Largus recommandait l'usage du vin de Chios, de Falerne ou de Crète tandis que Celse employait du vin « aminé » ou « austère » (voir partie I.2.2. sur les recettes de collyres). Le blanc d'œuf pouvait être utilisé (ainsi que le lait ou le lait de femme) comme excipient doux pour ne pas agresser l'œil malade. *A contrario*, l'usage du vinaigre donnait plus de vigueur au collyre. Le liquide utilisé avait toute son importance et changeait les propriétés thérapeutiques du collyre. Un des cachets servant à estampiller les collyres<sup>4</sup> porte l'inscription *Lene ex o[vo] acr[e] ex aq[ua]*. Cette inscription signifie que le collyre dissout dans l'œuf sera doux tandis que le même collyre dissout dans l'eau sera énergique (Pardon-Labonnelie, 2006). La présence de cette précision sur l'emploi du collyre démontre l'importance du liquide de dissolution pour l'activité thérapeutique du médicament.

Le malade ou son médecin appliquait la préparation devenue liquide ou pâteuse dans l'œil à l'aide d'instruments très certainement en bronze (Jackson, 2011). Ces instruments étaient vraisemblablement aussi bien utilisés pour l'application des cosmétiques et fards que pour l'application de médicaments (figure I-7).



**Figure I-7. Instruments d'oculiste servant à la préparation des collyres et peut-être à leur application. Cet ensemble est composé un tube de rangement (1), d'une *ligula* (2), d'une sonde-spatule (3) et d'une sonde-cuillère (4). Ces instruments ont été retrouvés à Lyon, dans la tombe de La Favorite datant du II<sup>ème</sup> siècle de notre ère, à côté d'un coffret en bronze contenant des collyres antiques (Boyer et Mourey, 1990)**

<sup>4</sup> Cachet n°22 de l'inventaire de Voinot (Voinot, 1990).

### 1.2.1.3. L'estampillage des collyres

Avant de laisser sécher le collyre, l'oculiste pouvait l'estampiller à l'aide d'une pierre sigillaire. Ces « cachets à collyres » étaient gravés sur leurs tranches en caractères rétrogrades. Le texte était de ce fait imprimé de manière lisible sur le collyre (figure I-8). Les cachets à collyres étaient très souvent de couleur verte. Cette couleur soulageait soi-disant la vue. La roche fréquemment utilisée pour les fabriquer était vraisemblablement la grauwacke, une roche riche en feldspath, quartz et micas. La présence d'un liant argileux contenant des chlorites lui donne cette couleur verte. La grauwacke était déjà une pierre appréciée des Egyptiens qui confectionnaient notamment des palettes à fards à partir de ce matériau. La majorité des cachets à collyres retrouvés est de forme parallélépipédique mais d'autres formes existent comme l'attestent des cachets cylindriques ou triangulaires (Voinot, 1990).



Figure I-8. (a). Cachet à collyres trouvé à Naix-aux-Forges (Lorraine/Meuse) et conservé au British Museum. Ces quatre tranches portent des inscriptions en caractères rétrogrades mentionnant quatre remèdes à base de safran inventés ou préparés par Junius Taurus (© Marie-Lan Nguyen). (b). Collyre inscrit retrouvé à Reims et conservé au Musée d'Archéologie Nationale de Saint-Germain-en-Laye (photo M. Aubin, 2015).

Les inscriptions de ces cachets à collyres apportent de nombreux renseignements au médecin et au patient. En comparaison des collyres, les cachets à collyre sont assez facilement retrouvés en fouilles archéologiques. Ce sont des pierres taillées et gravées qui attirent plus facilement le regard et qui se conservent bien.

Ainsi, Jacques Voinot, ophtalmologiste, a publié en 1990 un ouvrage de recensement des cachets à collyres découverts (Voinot, 1990). Cet ouvrage décrit les 314 cachets à collyres connus à l'époque. Muriel Labonnelie, philologue, a repris ce travail d'inventaire et à l'heure actuelle, elle a recensé 347 cachets à collyres dans ce qui était l'empire romain dans sa plus grande extension<sup>5</sup>.

<sup>5</sup> La découverte du 346<sup>e</sup> cachet à collyre a fait l'objet d'un film du CNRS : <http://videotheque.cnrs.fr/doc=4858>



Ces cachets sont une source d'informations à la fois pour les archéologues, les philologues et les physico-chimistes. Grâce à ce recensement, nous connaissons désormais les données inscrites sur les collyres. Le premier renseignement est très souvent le nom du médecin, de l'oculiste ou de l'inventeur du collyre. Viennent ensuite l'appellation du collyre, la pathologie qu'il est censé soigner, ou encore l'excipient dans lequel il doit être dissout (Marganne, 2006). Toutes ces informations ne sont pas toujours renseignées dans la même inscription et chaque cachet à collyre est une pièce unique.

L'estampillage des collyres n'est pourtant pas systématique. Marganne rapporte que Taborelli a émis l'hypothèse que la pratique remonterait à des cultures anciennes où « *il était habituel d'écrire par impression sur l'argile crue* » (Marganne, 1995). Aucun auteur de l'époque grecque ne mentionne cette pratique et elle pourrait également être plus tardive. La première mention de l'estampillage ne date en effet que du II<sup>e</sup> siècle dans un ouvrage de Galien. Plus de la moitié des collyres archéologiques retrouvés, tous datés du II<sup>e</sup> siècle ou plus récents, ont été estampillés.

Quelles que soient les raisons qui ont motivé les oculistes à estampiller leurs collyres, cette pratique se révèle forte intéressante pour notre étude. Grâce à ces estampilles, nous pouvons avoir des renseignements sur leur composition présumée avant même de les analyser. Connaître le nom du collyre permet de mettre en parallèle les pratiques réelles de la médecine avec les recettes du même nom qui nous sont parvenues.

## **I.2.2. Textes et recettes antiques de collyres**

### ***I.2.2.1. La transmission du savoir antique***

Il existe encore aujourd'hui de nombreux textes contenant des recettes de médicaments antiques. Les textes grecs et romains ont été recopiés et retranscrits avec plus ou moins de rigueur. Plus tard, certains textes ont été traduits en français. Nous avons sans doute perdu de nombreuses sources au fil des siècles mais l'importance des auteurs antiques a permis de faire perdurer leur savoir.

Cependant, les termes employés dans les recettes sont souvent peu spécifiques et nous devons les associer aux composés chimiques analytiquement identifiables. Ce travail n'a pas toujours été effectué lors de la traduction. Les traducteurs se sont souvent contentés d'associer les termes latins avec des mots communément employés. Ce manque de précision dans les recettes rend difficile leur interprétation. Bailey a traduit les chapitres de Pline l'Ancien sur

les composés chimiques (Bailey, 1929). Son objectif était de traduire chaque nom de composé latin en formule chimique.

Nous avons tenté de faire le même travail que Bailey sur les recettes de collyres antiques. Pour rester au plus près des termes et des composés réellement utilisés, les textes des auteurs anciens ont été lus en grec et en latin. L'étude physico-chimique des restes de collyres antiques nous aidera à mieux interpréter les termes latins employés dans les recettes.

#### ***1.2.2.2. Auteurs étudiés***

Certains textes antiques de médecins, ou encyclopédistes, présentent des recettes de collyres, avec leurs compositions et leurs utilisations. Les recettes étudiées dans ce travail ont été rédigées par quatre auteurs latins : Celse, Scribonius Largus, Marcellus Empiricus et Cassius Felix.

Aulus Cornelius Celsus, plus connu sous son nom francisé de Celse, était un auteur du I<sup>er</sup> siècle de notre ère. Il a écrit sur des sujets divers et variés, mais, aujourd'hui il ne nous reste que son traité de médecine, *De medicina*. Cet ouvrage de huit livres récapitule tous les savoirs médicaux depuis Hippocrate jusqu'à l'époque augustéenne. Les maladies y sont classées par méthodes curatives, de la diététique aux médicaments et à la chirurgie. Ce texte a très largement influencé la médecine jusqu'au XVIII<sup>e</sup> siècle. Celse décrit les méthodes de soin *capite ad calcem* (« de la tête au talon »). Le chapitre 6 du livre VI de son traité de médecine est entièrement consacré aux yeux et aux remèdes associés. L'édition utilisée est celle de 1915 traduite par F. Marx (Marx, 1915).

Scribonius Largus, était le médecin de l'empereur Claude au milieu du I<sup>er</sup> siècle de notre ère. Son écrit le plus connu est une liste de prescriptions médicales appelée *Compositiones*. Scribonius Largus précise que son objectif est de transmettre les connaissances de son époque. Tout comme Celse, il a inspiré les médecins jusqu'au XVII<sup>e</sup> siècle. L'édition référence utilisée dans ce travail est celle de Sconocchia (Sconocchia, 1983).

L'ouvrage de Marcellus Empiricus, *De Medicamentis*, a été écrit probablement au début du V<sup>e</sup> siècle de notre ère. Ce médecin est né en Gaule au milieu du IV<sup>e</sup> siècle de notre ère. Il était sans doute le médecin particulier des empereurs Théodose I<sup>er</sup> et II<sup>e</sup> du nom. Son œuvre est une combinaison des écrits médicaux des grands auteurs de l'Antiquité à qui il a dédié son ouvrage en préface. Marcellus Empiricus a puisé notamment dans les écrits de

Scribonius Largus pour écrire son traité de médecine Nous utiliserons l'édition de Niedermann, Liechtenhan, Kollesch et Nickel (Niedermann *et al.*, 1968).

Cassius Felix est un auteur latin du V<sup>e</sup> siècle de notre ère, connu pour avoir écrit un traité de médecine appelé *De medicina*. Les quelques indices laissés dans son ouvrage sont les seuls connaissances disponibles sur sa vie. Son traité devait servir de guide pour que les autres médecins puissent s'inspirer de ses expériences personnelles. Nous nous sommes servi de l'édition de Fraisse (Fraisse, 2002).

Les recettes dont les noms sont imprimés sur les collyres archéologiques ont fait l'objet d'une étude plus approfondie. Elles ont été recherchées dans toute la littérature gréco-romaine et en particulier chez Galien, Théodore Priscien, Aetius d'Amida, Alexandre de Tralles et Paul d'Égine. Elles seront détaillées dans le chapitre 4 en relation avec les collyres archéologiques.

#### ***1.2.2.3. L'étude des recettes antiques : travail interdisciplinaire***

Cette recherche est développée en chimie, mais elle s'inscrit cependant dans un projet interdisciplinaire, à l'interface entre chimie et histoire de la médecine. L'étude des recettes anciennes est le fruit d'une collaboration au sein du LAMS. La sélection et la traduction des textes a été réalisée par Muriel Labonnelie, philologue et chercheuse au LAMS. Ensemble, nous avons tenté de comprendre la chimie développée dans la pharmacopée antique.

#### ***1.2.2.4. Composition théorique des collyres antiques***

L'étude des recettes anciennes met en évidence la diversité des médicaments antiques pour les yeux. Les collyres sont pour la plupart composés d'ingrédients d'origine végétale, minérale et parfois animale. L'ensemble est aggloméré à l'aide de gomme arabique, adragante ou encore à l'aide de gomme blanche.

Les ingrédients d'origine végétale sont majoritaires dans la confection d'un collyre antique. Il serait superflu de dresser la liste exhaustive de tous les composés organiques susceptibles d'être retrouvés dans les collyres. Ceux-ci sont extrêmement nombreux et diversifiés. Cependant, certains ingrédients apparaissent à de multiples reprises chez Celse, Scribonius Largus, Marcellus Empiricus et Cassius Felix. On peut notamment citer le crocus, et plus particulièrement son pistil, appelé « safran ». Sorte de panacée, les auteurs antiques lui prêtent de nombreuses vertus thérapeutiques (Bird, 2012).

Les collyres antiques renfermeraient souvent du pavot ou ses dérivés : l'*opium*, extrait des graines de pavot ou des *papaveris lacrimae*, des « larmes de pavot ». Le pavot est connu pour être un analgésique puissant car il contient des alcaloïdes opiacés comme la codéine et la morphine. Cette plante possède donc de grandes propriétés thérapeutiques permettant de diminuer la douleur et apaiser l'œil.

La myrrhe est aussi mentionnée dans les recettes médicales antiques. Le suc de cet arbuste est réputé pour avoir des propriétés anti-inflammatoires des muqueuses. Enfin, on retrouve régulièrement du poivre en grain, de l'aloès, du nard et de l'encens - des plantes toutes utilisées encore aujourd'hui en phytothérapie.

Les composés d'origine animale sont beaucoup moins présents dans les recettes. Ils peuvent provenir de productions animales, comme les œufs et le miel. Les fluides d'animaux servent également d'ingrédients. Les auteurs latins citent, entre autres, le fiel d'hyène, de taureau ou d'animal sauvage et le castoréum extrait de glandes situées dans la région génitale du castor<sup>6</sup>. La corne de cerf et les esquilles d'os de seiche sont aussi des ingrédients utilisés dans la pharmacie antique et ils ont continué à l'être jusqu'à l'arrivée de la pharmacie moderne. Enfin, parmi les éléments les plus étranges, Marcellus Empiricus fait état de l'usage d'excréments de crocodile dans sa recette du collyre *stratioticum*.

Les recettes sont également composées de minéraux, de métaux et de dérivés métalliques. Tout comme dans la pharmacopée égyptienne, les sels de cuivre, de plomb et de zinc sont très employés. D'autres termes latins sont interprétés comme étant des dérivés d'antimoine ou d'aluminium. Les auteurs étudiés citent aussi des pierres et des terres venues de régions particulières. La nature exacte des composés décrits dans les recettes est difficile à déterminer. Les termes employés dans ces recettes sont souvent peu spécifiques et nous devons les associer aux composés chimiques analytiquement identifiables. La partie inorganique des collyres a été étudiée dans ce travail, d'un point de vue « théorique » à partir des recettes, et d'un point de vue pratique à partir des collyres archéologiques.

#### ***1.2.2.5. Focus sur la partie inorganique des collyres***

Il existe plusieurs types de composés inorganiques dans les recettes antiques. Les premiers sont les métaux et les sels métalliques. Les métaux utilisés pour leurs propriétés

---

<sup>6</sup> Le fiel d'hyène, de taureau et d'animal sauvage entre dans la composition d'un seul collyre chacun, les deux premiers dans deux recettes rapportées par Marcellus Empiricus et le dernier dans une recette de Cassius Felix. Le castoréum est utilisé dans trois recettes rapportées par Celse, dans une recette de Scribonius Largus et cinq recettes de Marcellus Empiricus.

thérapeutiques sont le cuivre, le zinc, le plomb, le fer et l'antimoine. Les autres composés inorganiques sont des sels, des terres et des roches.

### **Le cuivre et ses dérivés**

Le cuivre se retrouve dans les recettes sous différentes appellations. En latin, le cuivre - et vraisemblablement le bronze - se dit *aes* (Pardon-Labonnelie, 2006). Le cuivre est utilisé brut, sous forme d'écailles ou de fleur de cuivre. Dans certaines recettes, le mot grec est utilisé dans sa version originale *chalcis*. D'après Pline l'Ancien, le *chalcis* correspond au minerai brut dont sont extraits trois composés, le cuivre, le *sory* et le *misy*<sup>7</sup> (Nissen, 2009). Le cuivre et ses dérivés sont souvent « brûlés ». Les termes employés sont *usti* ou *combusti*, « brûlé ou complètement brûlé » ou encore *combusta donec rubea efficiatur*, « brûlé jusqu'à ce que le minerai roussisse » (Fraisie, 2002). Les deux oxydes de cuivre formés peuvent être la ténorite noire (CuO) et la cuprite rouge (Cu<sub>2</sub>O). Le *sory* est noir et pourrait donc correspondre à la ténorite. Le *misy* est décrit comme un composé jaune. Il pourrait s'agir d'un alliage cuivreux comme, par exemple, le laiton.

Le vert-de-gris est également un composé fréquemment utilisé. En latin, il n'existe qu'un seul mot pour le désigner : *aerugo*. Cependant, ce produit de corrosion, dont la couleur va du vert au bleu, se décline en plusieurs produits. D'après Pline l'Ancien<sup>8</sup>, l'*aerugo* peut désigner aussi bien le vert-de-gris naturel, issu de la corrosion du cuivre (dont les produits varient en fonction de l'atmosphère), que le vert-de-gris synthétique. Le premier est un mélange de plusieurs carbonates hydratés de cuivre, et en particulier de la georgeïte (Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). L'atacamite (Cu<sub>2</sub>Cl(OH)<sub>3</sub>) est elle spécifique d'un environnement pouvant apporter des chlorures, comme une atmosphère marine. Selon la recette de Pline<sup>9</sup>, le deuxième vert-de-gris, l'acétate de cuivre (Cu<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>), est obtenu par immersion de lames de cuivre dans des jarres de vinaigre. L'*aerugo* est également brûlé dans certaines recettes, conduisant à la formation des oxydes de cuivre.

L'*atramentum* est le dernier composé de cuivre décrit comme ingrédient des collyres antiques. Il a souvent été traduit par « vitriol » ou « noir de cordonnier ». Il s'agirait de sulfate

---

<sup>7</sup> Pline l'Ancien, *Histoire Naturelle*, 34, 29.

<sup>8</sup> Pline l'Ancien, *Histoire Naturelle*, 34, 26.

<sup>9</sup> Pline l'Ancien, *Histoire Naturelle*, 34, 26.

de cuivre en solution ( $\text{CuSO}_4$ ). D'après Pline l'Ancien, il provient de lacs chargés de cette matière<sup>10</sup>, l'eau étant évaporée pour obtenir le noir de cordonnier séché.

### **Le zinc et ses dérivés**

La *cadmia*, que nous traduirons par cadmie, est un terme d'origine grecque rattaché aux composés de zinc. La *cadmia* est souvent associée à la calamine, un mélange de silicates et de carbonates de cuivre ( $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$ ,  $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$  et  $\text{ZnCO}_3$ ). Les Romains ne connaissaient pas le zinc en tant que métal. D'après Pline l'Ancien<sup>11</sup>, la *cadmia* contient souvent du cuivre. Il décrit l'obtention de différents composés dans les fourneaux : lors de la combustion du cuivre et de la *cadmia*, une poudre blanche se dépose sur le plafond du four. Dans l'Antiquité, ce dépôt était appelé *pompholyx* ou *spodium*. Ce composé est sans doute l'oxyde de zinc ( $\text{ZnO}$ ) (cf partie IV.4.2).

### **Le plomb et ses dérivés**

Le plomb métallique était connu des civilisations antiques. Il était facilement identifiable par sa masse plus élevée que celle des autres métaux. L'appellation *plumbum* regroupe deux types de « plomb » dans l'Antiquité : le plomb blanc et le plomb noir<sup>12</sup>. Pline l'Ancien décrit le plomb blanc comme un sable recueilli à même le sol. Il pourrait s'agir de plomb métallique, ou d'un mélange de dérivés de plomb. Le plomb noir est celui associé à l'argent. Ce minéral dont on extrait l'argent est la galène, le sulfure de plomb ( $\text{PbS}$ ).

Le dérivé du plomb le plus présent dans les recettes de collyres antiques est sans aucun doute la *cerussa* ou encore *psymithion*. Pline l'Ancien<sup>13</sup> explique que la *cerussa* provenait soit de gisement naturel (probablement sous forme de cérusite ( $\text{PbCO}_3$ ) soit elle était synthétisée. La deuxième voie de production consistait en la suspension de lames très fines de plomb au dessus d'une jarre de vinaigre. Les lames se dissolvaient progressivement dans le vinaigre, puis étaient triturées et lavées pour obtenir la *cerussa*. Un autre procédé décrit par Pline l'Ancien se décomposait en deux phases. La première phase était l'immersion de pains de plomb dans des jarres fermées remplies de vinaigre pendant 10 jours. Puis dans un deuxième temps, les pains de plomb étaient ressortis et le composé blanc formé à leurs surfaces était raclé. Ce procédé était à répéter jusqu'à transformation complète du plomb de départ. Welcomme a réalisé cette expérience en ajoutant une source de carbonates dans le vinaigre et

---

<sup>10</sup> Pline l'Ancien, *Histoire Naturelle*, 34, 32.

<sup>11</sup> Pline l'Ancien, *Histoire Naturelle*, 34, 22.

<sup>12</sup> Pline l'Ancien, *Histoire Naturelle*, 34, 47.

<sup>13</sup> Pline l'Ancien, *Histoire Naturelle*, 34, 54.

en faisant varier le pH de la solution (Welcomme, 2007). Ce procédé conduit principalement à la formation d'hydrocérusite ( $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ ) mais également de plumbonacrite ( $\text{Pb}_5\text{O}(\text{CO}_3)_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ ) et de cérusite ( $\text{PbCO}_3$ ). Il est possible que les Grecs et les Romains aient été capables de produire un seul de ces carbonates de plomb par synthèse. Sous le terme *cerussa*, nous regroupons surtout deux carbonates de plomb, la cérusite et l'hydrocérusite.

### **Les sels minéraux**

Certaines recettes font appel à l'utilisation de sels. Trois sels sont cités parmi les recettes étudiées. Le premier est le *sal fossilis*, c'est-à-dire le sel gemme ou chlorure de sodium ( $\text{NaCl}$ ) extrait des mines de sels disséminées dans l'Empire romain. Le deuxième sel cité est le *nitrum*, on peut supposer qu'il s'agit du sel de pierre nommé « salpêtre » ( $\text{KNO}_3$ ). Le dernier sel nommé est le *sal ammoniaci*, le sel ammoniac. Parfois confondu avec les deux autres sels précédemment évoqués, il s'obtient par combinaison de sel marin ( $\text{NaCl}$ ) et d'alcali volatil ( $\text{NH}_4\text{OH}$ )<sup>14</sup>.

### **Les terres**

La seule terre évoquée dans les recettes étudiées ici est la terre *aster* provenant de l'île de Samos. Elle est réputée pour avoir des propriétés médicinales (Marganne, 1995). D'après Dioscoride, elle guérit des morsures et venins, arrête les vomissements de sang et prévient la transpiration (Société-de-Naturalistes-et-d'Agriculteurs, 1819). Il s'agit vraisemblablement d'une terre argileuse.

### **Les pierres**

La pierre aisément identifiable est la pierre *haematis*. Cette roche de couleur noire ou rouge est l'oxyde de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Très utilisée comme pigment, l'hématite donne une couleur rouge prononcée à toute préparation. Les pierres dites « fissiles » et « scissiles », correspondraient à la pierre d'alun citée dans les recettes de collyres sous le nom *alumen*. Marcellus Empiricus et Scribonius Largus précisent que ce minéral en particulier doit être fissile ce qui laisse penser que les pierres fissiles et scissiles sont en fait de l'alun. Les autres pierres sont beaucoup plus difficilement identifiables. La pierre de Phrygie, la pierre d'Asie, la pierre de Chypre peuvent correspondre à une grande quantité de nombreuses roches différentes qu'il est difficile d'identifier.

---

<sup>14</sup> Site internet de l'Encyclopédie ou dictionnaire raisonné des sciences, des arts et des métiers : [http://portail.atilf.fr/cgi-bin/getobject\\_?a.111:221:1./var/artfla/encyclopedie/textdata/IMAGE/](http://portail.atilf.fr/cgi-bin/getobject_?a.111:221:1./var/artfla/encyclopedie/textdata/IMAGE/)

### **I.2.3. Inventaire des recettes antiques de collyres**

L'ensemble des recettes étudiées a été répertorié dans un tableau Excel où chaque ingrédient latin nommé est présent. Ce tableau est immense car les auteurs employaient parfois des termes différents pour un même composé.

Une version simplifiée ne contenant que les ingrédients d'origine inorganique a été créée pour faciliter la lecture et l'utilisation de ce tableau. En effet, la partie organique est la première à subir les effets du temps et ne se conserve pas souvent lors de l'enfouissement. Il était donc plus utile pour nous de construire un tableau ne traitant que des composés inorganiques qui sont ceux qui sont caractérisés par les approches analytiques mises en œuvre dans notre travail. Ainsi, quand la composition minérale d'un collyre archéologique est établie, il est possible de retrouver plus aisément les recettes menant au même mélange.

Cette version du tableau est néanmoins encore délicate à utiliser car un même composé chimique possède plusieurs appellations latines. La troisième version de ce tableau consiste en un regroupement des composés supposés identiques. Cette version a été remise en question lors de chaque analyse de collyres archéologiques réalisée. Elle repose sur des traductions supposées et a donc été modifiée en fonction de l'évolution de nos connaissances des ingrédients des collyres. La version présentée en annexe est la dernière version établie à partir des conclusions de l'ensemble de ce travail (annexe I).

Les classements personnalisés simples, à construire et manipuler sous Excel, permettent de comparer les critères des recettes rassemblés dans notre étude. Cet inventaire aide à mettre en évidence que Marcellus Empiricus s'est largement inspiré de l'œuvre de Scribonius Largus, bien que ce fait ait déjà été établi. Ainsi, il a été aisé, par exemple, de trouver que la recette du « collyre phylalèthe » de Celse est identique à la recette du « collyre livien » de Cassius Felix (Marx, 1915 ; Fraisse, 2002).

La comparaison entre les recettes s'est portée en premier lieu sur la partie inorganique des collyres. Puis, lorsque deux recettes possèdent la même composition inorganique, les parties organiques ont été comparées. Le même travail a été effectué en partant cette fois-ci de la partie organique des collyres. L'objectif était de comparer la partie minérale de collyres comportant les mêmes végétaux et peut-être recouper certaines appellations antiques d'ingrédients inorganiques. Cependant, lorsque les parties organiques des collyres se sont révélées identiques dans plusieurs recettes, les parties inorganiques correspondantes étaient



également semblables avec le même vocabulaire utilisé pour décrire les composés inorganiques.

Lors de l'étude des recettes dont le nom s'apparente à *stratiticon*, nous avons remarqué une recette appelée « *stratiticum psoricum* ». Le *psoricum* - ou *psoricon* - est cité dans des recettes éponymes comme ingrédient. Sa nature n'est cependant pas clarifiée. En comparant l'ensemble des recettes *stratiticon* (chapitre 4, tableau 1), nous avons pu remarquer que le *stratiticum psoricum* comporte du *chalcis*, le minerai de cuivre. Cet ingrédient n'apparaît dans aucune des autres recettes *stratiticon*. Il est donc vraisemblable que le *psoricon* cité par Marcellus Empiricus et Scribonius Largus soit un minerai de cuivre.

Ce travail de rassemblement des recettes a été tout d'abord un moyen de se familiariser avec les différents ingrédients présents dans les textes anciens. Puis nous avons pu comparer les recettes entre elles pour tenter d'établir des parallèles entre des termes anciens. Enfin, nous avons utilisé ce tableau pour comparer la composition inorganique identifiée par les analyses des collyres archéologiques avec les recettes anciennes.

#### **I.2.4. Métaux lourds : thérapeutique et toxicité**

Comme nous l'avons vu précédemment, les grandes civilisations antiques méditerranéennes utilisaient fréquemment des dérivés métalliques comme cosmétiques ou médicaments. Le plomb était sans doute le plus souvent utilisé. Sous diverses formes, nous avons vu précédemment qu'il entraînait dans la composition du khôl égyptien. D'après des études fondamentales sur l'actions de certains sels de plomb sur des cellules de la peau, le plomb pouvait effectivement remplir un rôle thérapeutique (Tapsoba *et al.*, 2010). Dans les recettes gréco-romaines, on rencontre le plomb sous différentes formes et appellations. L'usage du carbonate de plomb *cerussa*, par exemple, était très répandu.

Dans l'Antiquité, les médecins employaient de nombreux dérivés du cuivre. Il existe plusieurs façons de les préparer ce qui conduit à différentes appellations. Le zinc est utilisé sous forme supposée de dérivé carbonaté. Enfin, les recettes relatent l'utilisation de pierre hématite, l'oxyde de fer rouge. D'autres métaux sont ponctuellement utilisés comme l'arsenic ou le mercure mais restent beaucoup plus rares que les quatre métaux cités précédemment (cf chapitre 4). Par ailleurs, le plomb, le cuivre, le zinc et le fer ont continué à être utilisés en cosmétique et pharmacie pendant des siècles. Dans la *Pharmacopée universelle* de Jourdan, de nombreuses recettes pour la préparation des remèdes ophtalmiques sont présentées

(Jourdan, 1828). L'auteur évoque l'utilisation de sels de plomb, de cuivre ou du zinc dans ses recettes. Le sulfate et l'oxyde de zinc, les sulfates et l'acétate de cuivre et enfin l'acétate de plomb sont les sels qui y sont indiqués les plus utilisés.

#### ***1.2.4.1. Usage des métaux dans la pharmacie et la cosmétique***

L'usage des métaux en cosmétique et en pharmacie a largement perduré jusqu'à aujourd'hui. Le cuivre est un oligo-élément nécessaire à la formation de notre squelette, de nos tendons et de nos cartilages. Indispensable à bien d'autres biomécanismes, il est donc important de ne pas développer de carence en cuivre. Le cuivre est aussi utilisé comme médicament lors d'infections. C'est à la fois un antibactérien et un antiviral. D'après Orsoni-Dupont, le cuivre « favorise la formation d'anticorps, a une activité anti-inflammatoire, est un excellent antioxydant [...], aide à la pénétration du fer dans l'organisme, agit dans le métabolisme du calcium et du phosphore et augmente l'activité de la vitamine C » (Orsoni-Dupont, 2009). Les dérivés de cuivre sont nombreux et largement employés en cosmétique. Le sulfate de cuivre est, par exemple, utilisé pour entretenir la peau<sup>15</sup>.

Le zinc est également un oligo-élément indispensable au bon fonctionnement du corps humain. Nécessaire dans la synthèse des protéines, il accélère la cicatrisation de la peau, active les défenses immunitaires et favorise la vision nocturne (Orsoni-Dupont, 2009). Il est souvent prescrit comme traitement des maladies de la peau. Par voie orale, le zinc régule la concentration de cuivre dans l'organisme. Les cosmétiques modernes sont souvent constitués d'oxyde de zinc (ZnO) car il possède des propriétés antibactériennes, déodorantes et même une action anti-UV, sans oublier un fort pouvoir couvrant<sup>15</sup>.

Le fer joue un rôle essentiel dans le métabolisme de l'hémoglobine et de l'oxygène. C'est un macroélément, c'est-à-dire qu'il est présent dans notre corps dans des quantités facilement mesurables. Une carence en fer provoque une anémie qui entraîne de la fatigue, du stress et une baisse des défenses immunitaires. En cosmétique, ce sont surtout ses oxydes qui sont utilisés comme colorants rouges, jaunes, oranges et verts<sup>15</sup>.

Le mercure est depuis longtemps employé en médecine pour ses propriétés antiseptiques. Paracelse, supposé médecin du XVI<sup>ème</sup> siècle de notre ère, le recommandait pour soigner la syphilis. Sa forme la plus connue en pharmacie est la merbromine, commercialisée sous le nom « Mercurochrome ® ». Cette molécule est interdite en France

---

<sup>15</sup> Informations recueillies sur le site internet de l'observatoire des cosmétiques, service de presse en ligne : <http://www.observatoiredescosmetiques.com/>

depuis 2006 pour éviter toute intoxication au mercure. Cependant, ce métal reste présent comme conservateur dans certains collyres liquides et dans certains vaccins.

L'arsenic est quant à lui plutôt connu comme poison efficace. Cependant, employé en dose thérapeutique, il aide à soigner de nombreuses maladies dont une des formes rares de la leucémie.

#### ***1.2.4.2. Le plomb : médicament ou poison ?***

Très présent dans la pharmacopée jusque dans les années 1970, il est aujourd'hui exclu de tous les médicaments et de tous les produits cosmétiques et son utilisation est extrêmement restreinte. Le plomb, si souvent utilisé auparavant, est-il uniquement un poison pour notre organisme ?

Le plomb pénètre dans l'organisme par voie respiratoire ou digestive. Ce n'est pas un élément naturellement présent dans l'organisme qui ne peut le différencier des autres cations métalliques. Il se fixe d'abord sur les globules rouges, puis dans les organes. Le plomb bloque alors l'activité enzymatique. Son accumulation dans l'organisme est à l'origine de la maladie appelée « saturnisme ». Ses effets toxiques se ressentent sur les organes, sur le système nerveux et sur les os. Il se substitue au calcium dans le squelette et reste présent pendant plusieurs décennies dans le corps. Son élimination par le foie ou les reins est très lente (Huel, 2003;Wexler, 2014).

Pourtant, le plomb et ses dérivés ont été utilisés très tôt dans toutes les civilisations. C'est un élément ductile facile à travailler et abondant sur notre planète. Il était employé lors de la fabrication d'outils ou comme adjuvant dans d'autres alliages métalliques. Il était également utilisé comme pigment, dans la peinture et dans les cosmétiques. Le khôl est connu pour être l'exemple de cosmétique au plomb le plus ancien (cf partie I.2.4). L'oxyde de plomb était aussi utilisé pour colorer les cheveux. Cette recette est commercialisée aux Etats-Unis sous l'appellation « *Grecian formula* ». Il peut réagir avec le soufre contenu dans les cheveux pour former des particules de galène noires (Walter *et al.*, 2006). Les tests de toxicité de la *Food and Drugs Administration* ont démontré son innocuité en tant que colorant capillaire. Enfin, la céruse a été utilisée pendant des siècles comme pigment pour blanchir le teint.

Truong a rédigé une thèse de pharmacie regroupant les médicaments et/ou cosmétiques au plomb utilisés de l'Antiquité à nos jours (Truong, 2001). Elle cite une étude, menée par Dairi qui prouve une activité antistaphylococcique du sulfure de plomb (Dairi,

1991). L'usage des composés de plomb prévient la croissance bactérienne ce qui confère des propriétés antimicrobiennes au métal. L'utilisation de cosmétiques au plomb n'était donc pas dénuée de sens et aidait à lutter contre les infections oculaires. Tapsoba *et al.* sont arrivés aux mêmes conclusions en étudiant les propriétés antiseptiques des composés au plomb présents dans les préparations antiques égyptiennes (Tapsoba *et al.*, 2010).

Cependant, la majorité des écrits médicaux s'accorde sur le fait que l'ingestion de composés au plomb est dangereuse pour la santé. Dès l'Antiquité, Pline l'Ancien met en garde ses lecteurs contre la toxicité du plomb<sup>16</sup>. Cependant d'après Bauer, le taux de pénétration du plomb en usage externe n'est pas suffisant pour entraîner une intoxication (Bauer, 2002).

L'usage du plomb et de ses dérivés comme antibactériens se révèle être justifié bien que de nombreux autres composés puissent remplacer ce métal. Dans le cas des collyres, le prélèvement réalisé sur le médicament était ensuite dissout dans un liquide. Le faible taux de dissolution des dérivés du plomb rendait la quantité effective de plomb infinitésimale lors de l'instillation. Ainsi, ces quantités ne sont sans doute pas suffisantes pour provoquer une intoxication, mais elles pourraient constituer une protection contre le développement microbien.

### **I.3. Les collyres retrouvés en contexte archéologique**

Il existe très peu de collyres antiques retrouvés lors de fouilles archéologiques. Ces bâtonnets médicaux de petite taille et fragiles, ne survivent pas toujours à l'enfouissement ou ne sont pas facilement identifiés lors des fouilles archéologiques. Ceux qui subsistent étaient conservés dans des boîtes en bronze. Cependant par manque de connaissances et de discernement, le contenu des boîtes a souvent été jeté et les flacons ont été nettoyés. Les coffrets ou les autres contenants intéressaient plus les archéologues que les résidus qu'ils renfermaient. Trouver des collyres antiques est donc chose rare. De plus, lorsque ces remèdes sont estampillés, la découverte est exceptionnelle.

A notre connaissance, l'ensemble des collyres retrouvés en contexte archéologiques ne proviennent que de cinq sites répartis dans tout l'empire romain : à Lyon et à Reims en France, à Kostalac (ancienne cité de Viminacium) en Serbie, à Cologne en Allemagne et à Este en Italie (Gourevitch, 1998).

---

<sup>16</sup> Pline l'Ancien, *Histoire Naturelle*, livre 34, 54.

### I.3.1. Les collyres retrouvés en France

#### I.3.1.1. Les collyres de Lyon

Cette collection de vingt collyres a été découverte en 1988 dans « la tombe de la Favorite » (figure I-9). Cette tombe datée du II<sup>e</sup> siècle appartient à la nécropole gallo-romaine mise au jour rue des Farges à Lyon. Les collyres ont été préservés des effets du temps dans une boîte en bronze compartimentée.



Figure I-9. Trousse en bronze retrouvée dans la tombe de La Favorite à Lyon au moment de son ouverture (à gauche). Les vingt collyres qu'elle contenait étaient quasiment intacts (Boyer et al., 1989). A droite numérotation des différents collyres.



Figure I-10. L'ensemble du matériel d'oculiste découvert dans la tombe de La Favorite à Lyon (photographie Musée gallo-romain 1990).



**Figure I-11. Les collyres de Lyon à l'ouverture de leur boîte de conditionnement en février 2015 lors de nos analyses (photo M. Aubin).**

Souvent, des objets représentatifs de la vie du défunt l'accompagnaient dans la tombe. Ici, l'ensemble d'apparence médicale se compose d'une trousse en bronze avec une coupole sur sa face du dessous, de trois instruments et de leur étui et d'une pierre à broyer (figure I-10). Les collyres étaient répartis dans les différents compartiments de la boîte. Ils ont été numérotés en fonction de leur position et nous garderons cette numérotation. Cependant, un accident de transport, peu de temps après leur excavation, les a endommagés (figure I-10 et I-11). Leurs fragments ont été rassemblés et les plus complets sont désormais exposés dans les vitrines du Musée Gallo-romain de Lyon.

Sur les vingt collyres exhumés, onze portent un reste d'estampille mais huit seulement sont lisibles ou partiellement déchiffrables. Les six collyres inscrits en grec ont été inventés et/ou fabriqués par un certain *Smaragdos*. Trois collyres portent les appellations *Stratiticon*, interprété comme « du soldat » (figure I-12 et I-13a). D'après Boyer *et al.* (1990), les autres collyres sont inscrits par les termes *dialibanou* « collyre à base d'encens » (figure I-14), *krokodes* « couleur safran » (figure I-15) et enfin *diaelaiou* « à base d'huile d'olive » (figure I-17). Le dernier nom est inscrit en caractères latins : *Ad cali*, sans doute l'abréviation de « ad caliginem », qui signifie « pour le brouillard de la vision » (figure I-16).



Figure I-12. Collyres 1 et 2 de Lyon, estampillés *Stratiticon*. Les photos en noir et blanc ainsi que l'interprétation des estampilles proviennent de la publication de Boyer *et al.* (1990). Les photos couleur ont été réalisées en février 2015.

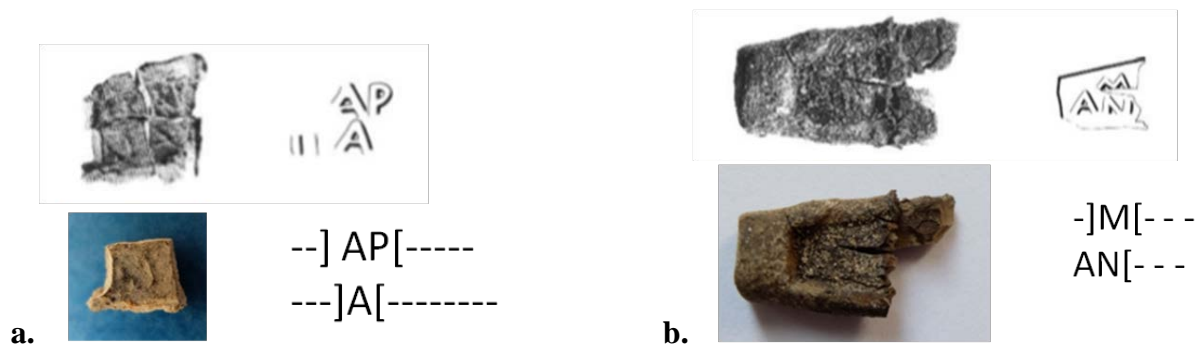


Figure I-13. (a) Collyre 3 de Lyon, estampillé *Stratiticon* et (b) collyre 4, dont l'estampille est incomplète (b). Les photos en noir et blanc ainsi que l'interprétation des estampilles proviennent de la publication de Boyer *et al.* (1990). Les photos couleur ont été réalisées en février 2015.



Figure I-14. Collyre 7 de Lyon, estampillé *dialibanou*. La photo en noir et blanc ainsi que l'interprétation de l'estampille proviennent de la publication de Boyer *et al.* (1990). La photo couleur a été réalisé en février 2015.





Figure I-15. Collyre 9 de Lyon, estampillé *krokodes*. La photo en noir et blanc ainsi que l'interprétation de l'estampille proviennent de la publication de Boyer *et al.* (1990). La photo couleur a été réalisé en février 2015.

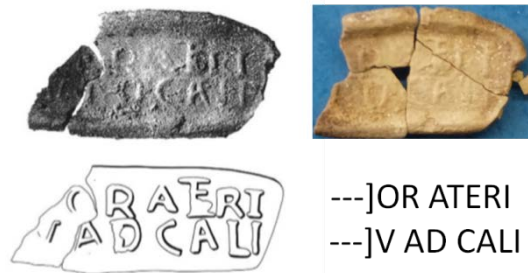


Figure I-16. Collyre 18 de Lyon, estampillé *ad cali*. La photo en noir et blanc ainsi que l'interprétation de l'estampille proviennent de la publication de Boyer *et al.* (1990). La photo couleur a été réalisé en février 2015.



Figure I-17. Collyre 19 de Lyon, estampillé *diaelaiou*. La photo en noir et blanc ainsi que l'interprétation de l'estampille proviennent de la publication de Boyer *et al.* (1990). La photo couleur a été réalisé en février 2015.



Les vingt collyres ont été étudiés une première fois en 1989 (Guineau, 1989 et Boyer *et al.*, 1990). Les analyses ont été réalisées par spectrométrie de fluorescence X, par activation neutronique, par diffraction des rayons X, par spectrométrie d'absorption infrarouge et visible et par spectrométrie Raman. Des analyses polliniques ont complété les analyses de la partie minérale des collyres.

Les compositions qualitatives diffèrent d'un collyre à l'autre hormis dans le cas de ceux qui portent la même estampille. Boyer *et al.* (1990) ont identifié en majorité des oxydes et des sels métalliques de plomb, de cuivre, de zinc et de fer. L'arsenic et l'antimoine sont présents également, en faibles quantités dans certains collyres. Le tableau I-1 est extrait de la publication de Guineau (Guineau, 1989). Il résume les compositions minérales de chaque collyre analysé.

**Tableau I-1. Composition minérale des collyres retrouvés dans la trousse de Lyon « La Favorite » d'après l'étude de Guineau (1989). Les composés identifiés sont classés dans l'ordre du plus abondant au moins abondant.**

Compartiment 1	Collyre 1	Cérusite, hydrozincite, brochantite
	Collyre 2	----- Non analysé -----
	Collyre 3	Cérusite, hydrozincite, brochantite
	Collyre 4	Zincite, cérusite, hydrocérusite
	Collyre 5	Zincite, cérusite, hydrocérusite
Compartiment 2	Collyre 6	Ténorite, cérusite, hydrocérusite, argiles, calcite, quartz, traces d'étain
	Collyre 7	Cérusite, hydrocérusite, hydrozincite, calcite, quartz
	Collyre 8	Ténorite, malachite, argiles, quartz, cérusite
	Collyre 9	Hématite, magnétite, jarosite, quartz
	Collyre 10	Argiles, quartz
	Collyre 11	Hématite, quartz, calcite, aragonite
	Collyre 12	Goethite, quartz, ténorite, cérusite
	Collyre 13	Cérusite, azurite, zincite, argiles, quartz, goethite
	Collyre 14	Goethite, argiles, malachite, cérusite, hydrozincite
	Collyre 15	Cérusite, azurite, calcite, quartz, goethite
Compartiment 3	Collyre 16	Cérusite, hydrocérusite, calcite, noir de carbone
	Collyre 17	Cuprite, zincite, malachite, calcite, quartz, goethite, réalgar
	Collyre 18	Réalgar, hydrocérusite, hydrozincite, cérusite, calcite, quartz
	Collyre 19	Zincite, ténorite, cérusite, noir de carbone, calcite, quartz
	Collyre 20	Argiles, quartz, noir de carbone, calcite, hydrocérusite

La partie organique des collyres est très altérée. Il n'était pas recommandé de faire des analyses pour connaître sa composition car les prélèvements importants, nécessaires à l'époque, sont souvent détruits lors de l'analyse. Seules les analyses polliniques ont donné des résultats. Les collyres 7, 11, 12, 15 et 20 comportent des pollens de rosacée. Le collyre 15 contient aussi du cassis, une plante qui ne poussait pas sous nos climats dans l'Antiquité.

### I.3.1.2. Les collyres retrouvés à Reims

Un premier ensemble de collyres a été découvert dans une tombe à La Fosse Pierre-la-Longe à la fin du XVIII<sup>e</sup> siècle (Habert, 1901). Conservés au Musée de Reims, ces médicaments ont disparu lors de la première guerre mondiale (figure I-19).

L'origine et le parcours des autres collyres retrouvés à Reims ne sont pas clairement établis. Ils ont été découverts au XIX<sup>e</sup> siècle par le pharmacien Duquenelle. Ils ont été retrouvés dans une tombe datant du III<sup>e</sup> siècle de notre ère et attribuée à un certain C. Firminus Severus car ce nom apparaissait sur le cachet à collyres également retrouvé dans la sépulture. Des instruments médicaux en bronze étaient aussi présents dans la riche tombe interprétée comme étant celle d'un médecin (Gourevitch, 1998).

Tous les collyres de Reims portent des traces d'estampille. Certaines inscriptions sont encore lisibles mais d'autres sont trop fragmentaires pour livrer une indication sur la nature du médicament. Espérandieu a répertorié les différents noms retrouvés sur les petits pains (Espérandieu, 1904). Parmi les collyres de Reims, on retrouve une grande quantité de collyres estampillés *nardinum*, « au nard » (figure I-18, I-19c à I-19i et figure I-20). Un collyre est attribué à un certain Marcellinus. L'estampille a été reconstituée ainsi par Espérandieu: *[Mar]cellini / [nardi]num ad cic[atrices]*, « collyre de Marcellinus au nard pour les cicatrices » (Espérandieu, 1904). Un autre collyre de cette collection (figure I-18a) porte une estampille qu'Espérandieu a interprété comme étant *[mati]diani na[rdinum] ad lippi[tudinem]*, « collyre au nard pour le larmoiement » (Espérandieu, 1904).



Figure I-18. Représentation par Espérandieu des collyres fragmentaires de Reims retrouvés au XIX<sup>e</sup> siècle par Duquenelle, dans une tombe datée du III<sup>e</sup> siècle de notre ère et attribuée à un certain C. Firminus Severus (Künzl, 1983).

D'autres fragments inscrits, provenant de cette tombe, ont certes été répertoriés, mais leur altération rend leur identification difficile. De plus, il semble que certains fragments manquent aujourd'hui à l'appel, certainement détruits lors des analyses chimiques effectuées au XIX<sup>e</sup> siècle par Baudrimont et Duquenelle (Baudrimont et Duquenelle, 1863).

Cette découverte de médicaments antiques a éveillé la curiosité de Duquenelle, pharmacien de profession. Avec l'aide de son confrère Ernest Baudrimont, il a entrepris de caractériser les substances composant ces collyres. Il a donc prélevé des échantillons sur deux médicaments pour les soumettre à différents traitements (test de dissolution, incinération, réaction à l'acide chlorhydrique...). Le premier collyre analysé, dit le collyre « brun », serait composé de matière organique azotée, de silice, de peroxyde de fer, d'oxyde noir de cuivre, d'oxyde de plomb et de carbonate de chaux. Le collyre « rouge » contiendrait plus de composés du plomb et du fer, mais peu de cuivre (Baudrimont et Duquenelle, 1863).

Par la suite, les collyres ont été confiés en partie au Musée de Saint-Germain-en-Laye et en partie au Musée de Reims. D'autres analyses ont alors été demandées par Espérandieu à Berthelot. L'analyse qualitative a établi la présence de céruse, de carbonate de chaux, de traces de peroxydes de manganèse, de sulfate de chaux et de matière organique abondante. La recherche de zinc et d'étain s'est révélée infructueuse (Espérandieu, 1904).

Une partie des collyres, dont plusieurs pains amalgamés, a circulé de propriétaire en propriétaire (figure I-20). Ils ont été conservés par Duquenelle après sa découverte puis confiés à Sichel, collectionneur de matériel médical ancien et auteur du *Recueil de pierres sigillaires* (Sichel, 1866). Ils ont ensuite été légués au Commandant Mowat avant de faire partie des collections du Cabinet des Médailles de la Bibliothèque nationale de France (BnF).

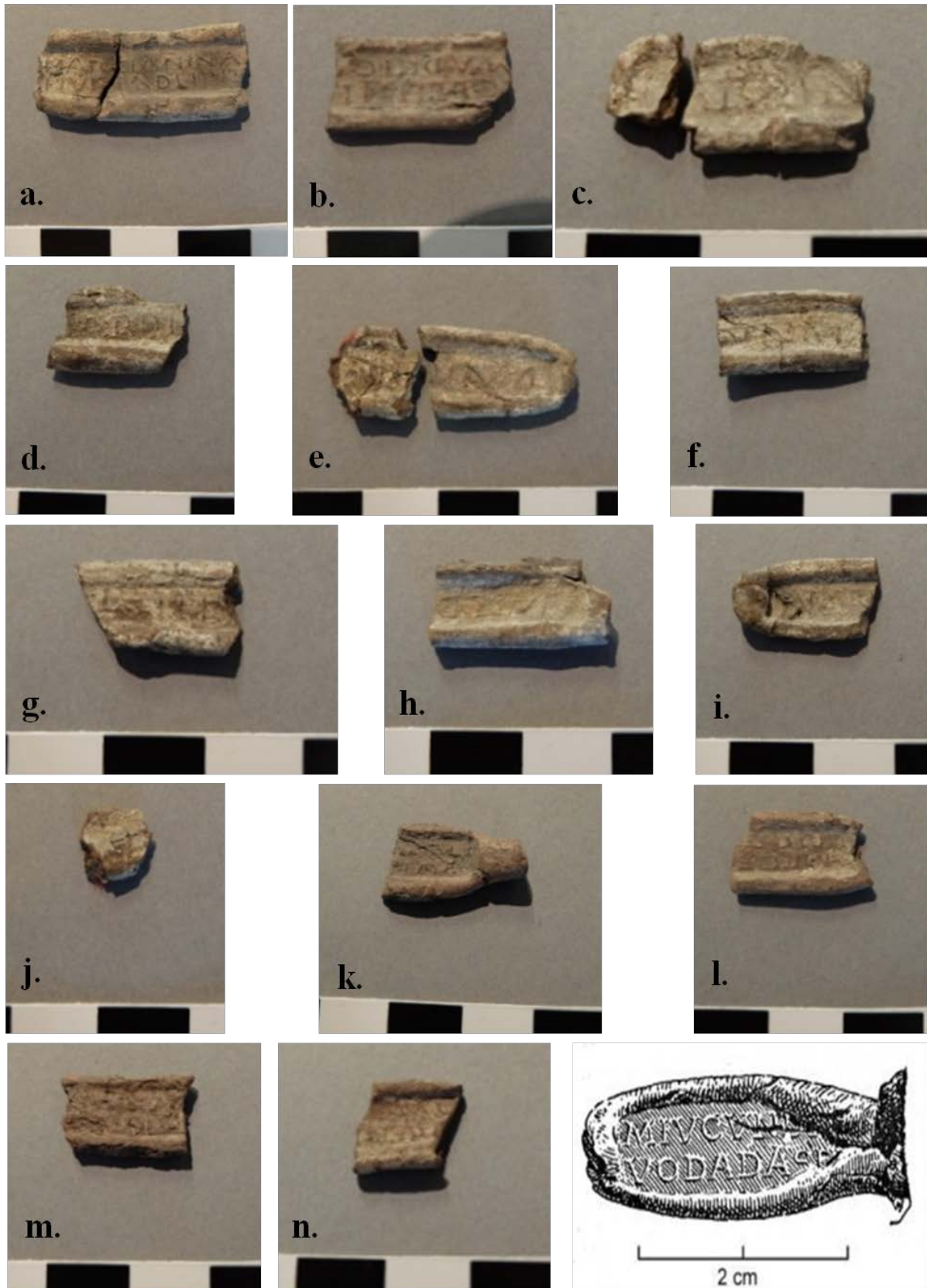


Figure I-19. Photographies des collyres de Reims conservés au Musée d'Archéologie Nationale (à Saint-Germain-en-Laye) prises lors des mesures en mai 2015. En bas à droite, représentation du collyre de la tombe de La Fosse Pierre-la-Longe (Marne) conservé au Musée de Reims et perdu à ce jour (Habert, 1901).



**Figure I-20.** A gauche, photographie de l'ensemble des collyres retrouvés dans une tombe à Reims, conservés au Cabinet des Médailles de la BnF (photo février 2015) et inscrits *nardinum*. A droite photographie du couvercle de la boîte qui les contenait (photo février 2015). Il est écrit à l'intérieur : « Collyres en bâtonnets trouvés à Reims et portant l'inscription *nardinum* plus ou moins complète. Une note de Sichel nous apprend que ces débris ont été laissés chez lui par M. Duquenelle ; ils m'ont été cédés par M. Sichel fils, avec la collection de cachets d'oculistes réunis par le Dr. Sichel. Voir son nouveau recueil de pierres sigillaires, p. 82 ».

### I.3.2. Les collyres retrouvés dans le reste du monde romain

#### I.3.2.1. Les collyres retrouvés à Viminacium (Serbie)

Nous savons peu de choses sur les collyres retrouvés à Viminacium. La publication de Korats est l'unique référence dont nous disposons (Korats, 1986). Viminacium était la capitale de la Mésie sous l'Empire romain. Cette ancienne grande cité antique se situe dans l'actuelle Serbie. Le site archéologique s'étend sur 450 hectares. La découverte qui nous intéresse concerne l'une des tombes de la nécropole.

La tombe exhumée devait être celle d'un médecin, et sans doute plus précisément celle d'un médecin spécialisé dans le soin des yeux. Outre les collyres conservés dans une boîte en bronze, les archéologues ont retrouvé des outils chirurgicaux dont une aiguille supposée être utilisée pour l'opération de la cataracte (figure I-21 et I-22). La boîte contenait aussi des « pastilles » : il s'agit de petites boules de pâtes écrasées dont la composition et l'utilisation restent inconnues. Les deux flacons balsamiques qui accompagnaient l'ensemble pouvaient contenir des onguents ou des liquides thérapeutiques.

La boîte en bronze de Viminacium contenait trois collyres estampillés et six pastilles. Deux des petits pains portent l'inscription « *P genal croco* » (figure I-22, objets 10 et 11). Korats suppose que l'expression intégrale s'apparente à « *P(astillus) (ad) genal(es) croco(des)* », ce qui peut se traduire par « Pastille au safran pour les paupières ». Danielle Gourevitch propose une autre interprétation du « P » initial (Gourevitch, 1998). Il pourrait

correspondre à *penicillum*. Cette hypothèse s'appuie sur les inscriptions des cachets à collyres retrouvés (Pardon-Labonnelie, 2009).

Le troisième collyre porte l'estampille *Stactum* (figure I-22, objet 12). Ce nom évoque peut-être son mode d'utilisation : il signifierait « instillée en gouttes ». Il pourrait également désigner un collyre contenant du cuivre (Pardon Labonnelie, 2014).

A l'époque de la découverte, aucune analyse n'a été réalisée dans le but de déterminer la composition chimique des collyres. Malgré de nombreuses tentatives, nos demandes pour analyser les collyres sont demeurées infructueuses. La composition de ces collyres estampillés restera donc pour le moment inconnue.

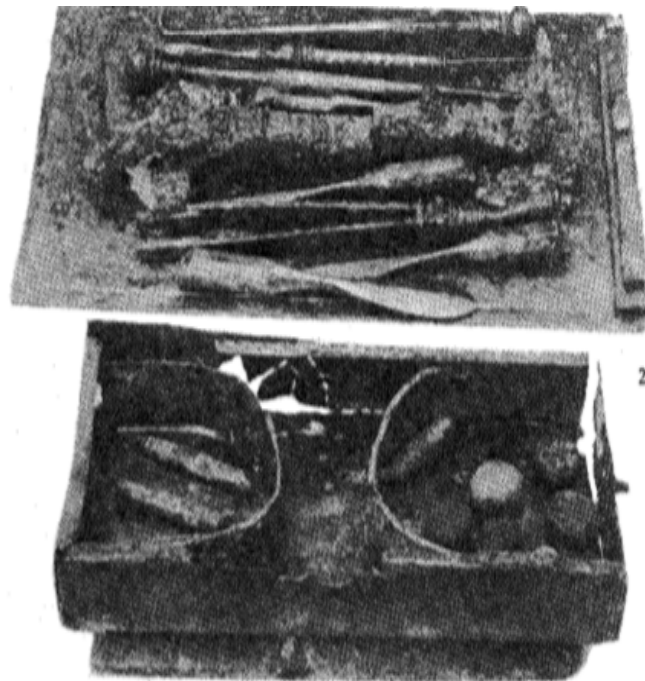


Figure I-21. La boîte en bronze de Viminacium et son contenu au moment de l'ouverture (Korats, 1986).

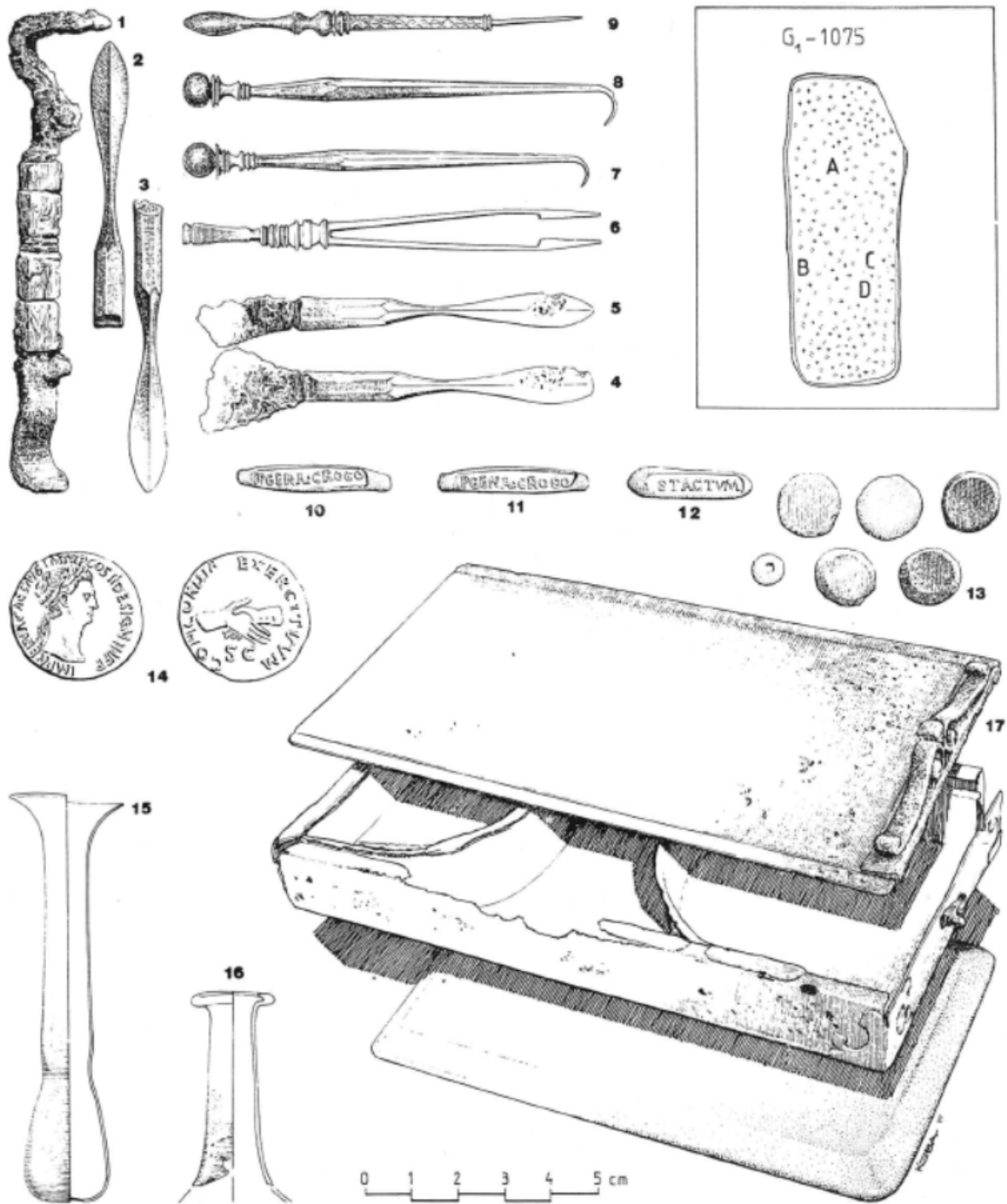


Figure I-22. Dessins extraits de la publication de Korats représentant l'ensemble découvert dans une tombe à Viminacium. On y retrouve les trois collyres estampillés numérotés 10, 11, 12 ainsi que le lot de pastilles numéroté 13.

### ***1.3.2.2. Le collyre conservé au Musée Romain-Germanique de Cologne (Allemagne)***

Le collyre estampillé de Cologne est l'unique exemplaire retrouvé dans l'actuelle Allemagne. Il est conservé au Musée Romain-Germanique de Cologne (figure I-23). Il est fragmenté et il porte une inscription latine interprétée comme étant *C. Cass(ii) Doryp(hori) (diamy)sus ad diat(hesis)* et traduite par « médicament de Cassius Doryphore à base de *misy* contre les maladies des yeux » (von Stokar, 1941).



**Figure I-23. Photographie du collyre incomplet de Cologne (von Stokar, 1941). L'importance des reflets sur la photographie est due au vernis protecteur dont le collyre a été enduit, sans doute pour sa conservation.**

Son nom indique qu'il est « à base de *misy* ». Ce composé mystérieux est souvent assimilé au minerai de cuivre ou au sulfate de cuivre. L'analyse réalisée en 1939 nous donne des indications sur la composition du remède. Il comporte de la céruse, de l'oxyde fer et de l'alun dans sa fraction minérale et des traces d'arnica et de graisse de porc dans sa fraction organique (von Stokar, 1941). L'analyse ne nous permet pas d'en apprendre d'avantage sur la nature de ce collyre.

Tout comme pour le corpus de Viminacium, il nous a été impossible d'analyser le collyre de Cologne avec nos techniques. La législation allemande en matière de rayons X rend quasi-impossible l'utilisation d'une instrumentation conçue en laboratoire. Nous ne pourrons donc donner plus de précisions sur sa composition.

### ***1.3.2.3. Les collyres conservés au Musée National Atestino d'Este (Italie)***

La « tomba del medico » a été découverte vers la fin du XIX<sup>e</sup> siècle à Morlunگو, en Vénétie. Son contenu exceptionnel est conservé au Musée National Atestino de la ville d'Este. Parmi les trente-six objets extraits de cette sépulture, les archéologues ont retrouvé une boîte cylindrique contenant quatorze collyres et douze fragments (Bonomi, 1984).



Les objets de la « tomba del medico » nous renseignent sur les activités et le statut social du défunt. Celui-ci a été enterré avec ses instruments médicaux. Les archéologues ont également exhumé les fragments d'une statuette d'Eros en ambre, ainsi que des perles et des lampes. L'objet le plus original de la tombe est sans aucun doute un cadran solaire portatif. Cet objet rare atteste du statut social et de l'ouverture culturelle et scientifique du défunt (Pardon-Labonnelie, 2014).

Cette collection impressionnante d'objets comporte deux collyres inscrits avec la même empreinte *stactu* / *(a)dclar*. L'appellation *stactu* était déjà présente sur le troisième collyre de Viminacium. Soit les autres remèdes ne portaient pas d'empreinte, soit celle-ci s'est effacée avec le temps. De premières analyses par fluorescence X et spectrométrie Raman portables ont été réalisées par Elsa Van Elslande, (LAMS) et l'équipe de Maria Cristina Gamberini (Université de Modène) en 2012.



Figure I-24. L'ensemble des collyres retrouvés dans la tombe du médecin de Morlungo. Les collyres C1 et C2 sont estampillés *stactu* (photographie E. Van Elslande).

#### ***1.3.2.4. Pompéi : des collyres retrouvés ?***

Une cité telle que Pompéi devait accueillir un grand nombre de médecins comme le démontre les divers instruments médicaux retrouvés lors des fouilles archéologiques. Les excavations ont mis au jour des boîtes en bronze s'apparentant aux trousse de médecins antiques.

Dans un ouvrage dédié aux collections du Musée Archéologique de Naples (Bliquez, 1994), l'auteur nous fait part de l'existence d'une trousse en bronze exposée dans le musée et qui contiendrait toujours des « pilules ».

Des étuis cylindriques ont également été découverts dans « la maison du chirurgien », notamment « un large nombre de boîtes cylindriques contenant des bâtonnets de médicaments » (Bliquez, 1994).

Des observations similaires ont été faites lors de l'inventaire du mobilier de la « casa del medico nuovo » où plusieurs tubes contenaient toujours des médicaments. Les descriptions données dans Bliquez (1994) ne fournissent pas d'informations supplémentaires ni de photographies.

Malgré l'inventaire des collections de Pompéi, la localisation de ces collyres potentiels reste difficile. La richesse des collections de Pompéi en regard de la petite taille des collyres et du manque de connaissances de leur usage ancien pourrait expliquer le manque d'informations disponibles sur la localisation possible de ces objets. Ils sont aujourd'hui égarés, probablement à cause de leur petite taille et du manque de connaissances sur l'usage ancien de ces petits pains.

### **I.3.3. Accessibilité des collections muséales de collyres antiques**

#### ***1.3.3.1. Collections étudiées***

Au cours de cette thèse, il a été possible d'analyser plusieurs collections muséales de collyres antiques. Le premier corpus est celui du Musée Gallo-romain de Lyon. Nous avons eu accès aux objets pendant deux jours au début du mois de février 2015. Les techniques mises en œuvre sur place étaient la diffraction des rayons X couplée à la fluorescence X. Les analyses par spectrométrie Raman ont été réalisées en laboratoire sur d'infimes fragments détachés des collyres au fil des années et prêtés par le musée le temps des analyses.

Peu de temps après, à la fin du mois de février 2015, nous avons eu l'autorisation d'analyser la collection de collyres du Cabinet des Médailles. Ce département de la BnF s'apprêtait à déménager en raison de travaux de rénovation et les collyres n'étaient accessibles que jusqu'à la fin du mois de février. Les analyses par spectrométrie Raman et diffraction X ont dû être réalisées en une journée et demie. Le détecteur de rayons X n'étant pas disponible à ces dates, les mesures XRF n'ont pu être réalisées en parallèle avec la diffraction des rayons X.

En mai 2015, nous avons continué à étudier les collyres trouvés à Reims avec les exemplaires conservés au Musée d'Archéologie Nationale, à Saint-Germain-en-Laye. Pendant deux jours, nous avons effectués des analyses en spectrométrie Raman, en diffraction des rayons X et en fluorescence X dans les réserves du musée.

Enfin, en février 2016, nous nous sommes rendus à Este, en Italie, avec la diffraction des rayons X et le détecteur de fluorescence X. Les collyres ont été mis à notre disposition pendant deux jours. Comme des analyses par spectrométrie Raman avaient déjà été réalisées quelques années plus tôt, nous n'avons pas jugé nécessaire de renouveler ces mesures.

Un dernier corpus nous a été confié. Il s'agit de deux petits objets pouvant s'apparenter à des médicaments antiques. Ils ont été retrouvés dans une boîte en bronze déposée dans une tombe datée du I<sup>er</sup> siècle de notre ère dans le nord de la France, à Marquion-Sauchy-L'Estrée. L'étude de ce corpus particulier fera l'objet de la partie IV-5 de cette thèse.

### ***1.3.3.2. Contraintes des analyses muséales***

Analyser des objets archéologiques présente de nombreuses contraintes. Tout d'abord, il existe une contrainte administrative : il n'est pas toujours aisé d'avoir accès aux collections. L'obtention d'une autorisation peut prendre plusieurs mois voire ne pas aboutir. Ces démarches sont compréhensibles lorsqu'on connaît la fragilité des collyres antiques. Dans le cadre de ce travail, l'utilisation de techniques non-invasives et non-destructives a facilité notre accès aux différents corpus de collyres antiques.

Ces petits bâtonnets médicaux sont rares et fragiles. Il est par conséquent préférable de les étudier dans leur environnement de conservation (musée ou réserves), sous la responsabilité des responsables des collections. Le nombre de jours de travail est donc fixé en accord avec les conservateurs qui prennent de leur temps pour s'assurer que les analyses se déroulent dans les meilleures conditions possibles. La limite de temps demande de la rigueur

et de l'organisation pour réaliser le travail souhaité dans les délais impartis. Ces impératifs laissent peu de place aux aléas expérimentaux ou à d'éventuelles analyses complémentaires.

Enfin, les musées ne sont pas conçus pour être des salles d'analyses. Le manque de place ou la disposition du mobilier rend parfois l'installation des appareils délicate. De plus, nos techniques analytiques fonctionnent avec des faisceaux X ou visibles sur de petites zones des échantillons. L'ensemble « appareillage de mesure – échantillon » se doit d'être mécaniquement stable pour garantir une analyse sur un point défini. Ces configurations de mesure portables sont donc sensibles aux vibrations. Effectuer des mesures dans des étages de bâtiments pas toujours rigides, dans des pièces à forte circulation ou sur les tables à disposition introduisent des aléas qui peuvent compliquer la réalisation des mesures. En dehors d'un environnement approprié, adapter son travail aux lieux relève parfois du challenge. Il est donc nécessaire de transformer ou de créer des dispositifs analytiques pour qu'ils s'adaptent au mieux aux contraintes de l'analyse des objets archéologiques dans leur environnement de conservation.

## ***Références bibliographiques du chapitre I***

---

- Bailey K. C. (1929). The Elder Pliny's Chapters on Chemical Subjects, Arnold, London.
- Bardinet T. (1995). Les papyrus médicaux de l'Égypte pharaonique, Fayard, Paris,
- Baudrimont E. et Duquenelle (1863). Analyse chimique d'ancien collyres, *Journal de pharmacie et de chimie*, **43**, 97-99.
- Bauer X. (2002). Le plomb en application externe: usages, mésusages et dangers, *Université Henri Poincaré Nancy I*, Faculté de Médecine.
- Bird D. (2012). Croydon, crocus and collyrium, *London Archaeologist*, 87-90.
- Bliquez L. J. (1994). Roman surgical instruments and other minor objects in the National Archaeological Museum of Naples.
- Bonomi S. (1984). La tomba del medico, *Medici in Este romana*, Aquileia nostra, **55**, 78-108.
- Boudon-Millot V. (2011). Fards et teintures capillaires: la médecine galénique entre cosmétique et commôtiq, Acte du colloque *La coupe d'Hygie. Médecine et chimie dans l'Antiquité*. Pardon-Labonnelie M. (Eds.), Editions Universitaires de Dijon, 17-32.
- Boyer R., Barrandon J.-N., Binant C., Bui-Thi-Mai M., Girard M., Gratuze B. et Guineau B. (1990). Les collyres, *Gallia*, **47**, 235-243.
- Boyer R. et Mourey W. (1990). Le matériel de l'oculiste, *Gallia*, **47**, 224-235.
- Dairi A. (1991). Le khôl, sulfure de plomb ou sulfure d'antimoine ? Analyses de produits modernes confrontées aux données historiques, thèse de l'*Université de Nancy*, Sciences pharmaceutiques et biologiques.
- Espérandieu E. (1904). *Signacula medicorum ocularium*, Loroué, E, Paris.
- Fauduet I. (1994). Les ex-voto en forme d'yeux en Gaule, Acte du colloque *Autour de l'oeil dans l'antiquité. Approche pluridisciplinaire*. Royer J., Roulière-Lambert M.-J. et De Cohën A.-S. (Eds.), Conseil Général du Jura, 143-152.
- Fraisse A. (2002). Cassius Felix "De la médecine", *Collection des universités de France Série latine*, Les Belles Lettres, Paris, **366**.
- Gourevitch D. (1998). Collyres romains inscrits, *Histoire des sciences médicales*, **32**, 365-372.
- Guineau B. (1989). Collyres secs gallo-romains, *Bulletin de la Société d'Archéologie Française*,
- Habert T. (1901). Catalogue du Musée archéologique, Nouel P. (Eds.), Troyes.
- Harisson F., Roberts A. E. L., Gabriliska R., Rumbaugh K. P., Lee C. et Diggle S. P. (2015). A 1000-year-old antimicrobial remedy with antistaphylococcal activity, *mBio*, **6**.

- Huel G. (2003). Plomb dans l'environnement et ses effets sur la santé, Acte du colloque *Pharmacie et Archéologie*. Puisieux F., Tchoreloff P., Tsoucaris G. et Walter P. (Eds.), CNRS, 19-22.
- Jackson R. (2011). De la cosmétique à la cataracte: les instruments romains pour le soin des yeux, Acte du colloque *La coupe d'Hygie. Médecine et chimie dans l'Antiquité*. Pardon-Labonnelie M. (Eds.), Editions Universitaires de Dijon, 51-62.
- Jourdan A. J. L. (1828). Pharmacopée universelle, Baillière, J-B, Paris.
- Koelbing H. M. F. (1994). L'ophtalmologie dans le De medicina de Celse: l'opération de la cataracte par abaissement, Acte du colloque *Autour de l'oeil dans l'antiquité. Approche pluridisciplinaire*. Royer J., Roulière-Lambert M.-J. et De Cohën A.-S. (Eds.), Conseil Général du Jura, 109-114.
- Korats M. (1986). Medicus et chirurgus ocularius de Viminacium, *Starinar*, **XXXVII**, 53-71.
- Künzl E. (1983). Medizinische Instrumente aus Sepulkralfunden der römischen Kaiserzeit, Dr. Habelt R. (Eds.), Rheinland Verlag, Bonn.
- Künzl E. et Feugère M. (1994). Les instruments ophtalmologiques romains: essai de synthèse, Acte du colloque *Autour de l'oeil dans l'antiquité. Approche pluridisciplinaire*. Royer J., Roulière-Lambert M.-J. et De Cohën A.-S. (Eds.), Conseil Général du Jura, 115-126.
- Marganne M.-H. (1995). Les médicaments estampillés dans le Corpus galénique Acte du colloque *Galen on Pharmacology. Philosophy, History and Medicine*. Debru A. (Eds.), Studies in Ancient Medicine, 153-174.
- Marganne M.-H. (2006). Etiquettes de médicaments, listes des drogues, prescriptions et réceptaires dans l'Egypte gréco-romaine et byzantine, Acte du colloque *Pharmacopoles et apothicaires. Les "pharmaciens" de l'Antiquité au Grand Siècle*. Collard F. et Samama E. (Eds.), L'Harmattan, 59-74.
- Martinetto P. (2000). Etude cristallographique des préparations cosmétiques de l'Egypte Ancienne: apports du rayonnement synchrotron à l'analyse quantitative et microstructurale des matériaux archéologiques Thèse de l'*Université Pierre et Marie Curie*.
- Martinetto P., Anne M., Dooryhée E., Walter P., Tsoucaris G. et Lévêque J.-L. (2003). Les formulations cosmétiques à base de plomb de l'Egypte ancienne, Acte du colloque *Pharmacie et archéologie*. Puisieux F., Tchoreloff P., Tsoucaris G. et Walter P. (Eds.), CNRS, Sciences chimiques. Lettres des départements scientifiques du CNRS, 7-12.
- Marx F. (1915). A. Cornelii Celsi quae supersunt, *Corpus Medicorum Latinorum I*, Teubner, Leipzig et Berlin, **CXIV**.
- Niedermann M., Liechtenhan E., Kollesch J. et Nickel D. (1968). *Marcelli De medicamentis liber*, Berolinensis A. S. G. (Eds.), Akademie Verlag.
- Nielsen H. (1987). Medicaments used in the treatment of eye diseases in Egypt, the countries of the Near East, India and China in antiquity, Odense.

- Nissen C. (2009). Entre Asclépios et Hippocrate. Etude des cultes guérisseurs et des médecins en Carie, Kernos Suppléments, Liège, **22**.
- Orsoni-Dupont C. (2009). Les oligo-éléments pour vos yeux et votre santé, Trédaniel, Guy, Paris.
- Pardon-Labonnelie M. (2004). Les thérapeutiques oculistiques romaines, entre survivances et métamorphoses. L'exemple de la thérapeutique du vert, Acte du colloque *Survivances et métamorphoses*. Duchêne H. (Eds.), Equipe d'accueil 1865, 111-132.
- Pardon-Labonnelie M. (2006). La préparation des collyres oculistiques dans le monde romain, Acte du colloque *Pharmacopoles et apothicaires. Les "pharmaciens" de l'Antiquité au Grand Siècle*. Collard F. et Samama E. (Eds.), L'Harmattan, 41-58.
- Pardon-Labonnelie M. (2008). La dépréciation des yeux clairs dans les traités de physiognomonie gréco-romains, *Langages et métaphores du corps dans le monde antique*, Dasen V. et Wilgaux J. (Eds.), Presses universitaires de Rennes, Rennes, 197-206.
- Pardon-Labonnelie M. (2009). Penicillo ad id ipsum facto (Cels. 6,6,8, b). Les attestations de penicill- sur les cachets à collyres, Acte du colloque *Latin vulgaire, latin tardif IX*. Briville F., Lhommé M.-K. et Vallat D. (Eds.), Maison de l'Orient et de la Méditerranée, 851-862.
- Pardon-Labonnelie M. (2011). Du κολλύριον au "collyre", Acte du colloque *La coupe d'Hygie. Médecine et chimie dans l'Antiquité*. Pardon-Labonnelie M. (Eds.), Editions Universitaires de Dijon, 33-50.
- Pardon-Labonnelie M. (2014). Un nouveau regard sur la "tomba del medico" (Morlungo, Vénétie).
- Reboul T. (1994). Les oculistes pharaoniques et leurs vases à collyres, Acte du colloque *Autour de l'oeil dans l'Antiquité. Approche pluridisciplinaire*. Royer J., Roulière-Lambert M.-J. et de Cohën A.-S. (Eds.), Conseil Général du Jura 31-40.
- Royer J. (1994). Histoire de la cataracte, Acte du colloque *Autour de l'oeil dans l'antiquité. Approche pluridisciplinaire*. Royer J., Roulière-Lambert M.-J. et De Cohën A.-S. (Eds.), Conseil Général du Jura, 127-134.
- Schuster N. (2014). Médecine quantique: une connaissance universelle pour la guérison de l'homme et de la terre, Trédaniel, Guy, Paris.
- Sconocchia S. (1983). Scribonii Largi Compositiones, *Bibliotheca scriptorum graecorum et latinorum*, Teubner, Leipzig.
- Sichel J. (1866). Nouveau recueil de pierres sigillaires d'oculistes romains, Victor Masson et fils, Paris.
- Siidra O. I., Krivovichev S. V. et Depmeier W. (2007). Structure and Mechanism of the Ionic Conductivity of the Nonstoichiometric Compound  $Pb_{2+x}OCl_{2+2x}$ , *Doklady Physical Chemistry*, **414**, 128-131.

- Société-de-Naturalistes-et-d'Agriculteurs (1819). Nouveau dictionnaire d'histoire naturelle appliquée au arts, à l'agriculture, à l'économie rurale et domestique, à la médecine, etc..., Detervill, Paris, **33**.
- Tapsoba I., Walter P., Arbault S. et Amatore C. (2010). Finding Out Egyptian Gods' Secret Using Analytical Chemistry: Biomedical Properties of Egyptian Black Makeup Revealed by Amperometry at Single Cells *Analytical Chemistry*, **82**, 457-460.
- Truong T. T. T. (2001). Le plomb dans les préparations galéniques de l'antiquité à nos jours, Thèse de l'*Université Paris XI*, Faculté de Pharmacie.
- Vernus P. (2009). Dictionnaire amoureux de l'Égypte pharaonique, Plon.
- von Stokar W. (1941). Von römischen Augenärzten, *Germania*, **25**.
- Walter P., Martinetto P., Tsoucaris G., Brniaux R., Lefebvre M. A., Richard G., Talabot J. et Dooryhee E. (1999). Making make-up in Ancient Egypt, *Nature*, **397**, 483-484.
- Walter P., Welcomme E., Hallégot P., Zaluzec N. J., Deeb C., Castaing J., Veysière P., Bréniaux R., Lévêque J.-L. et Tsoucaris G. (2006). Early Use of PbS Nanotechnology for an Ancient Hair Dyeing Formula, *Nano Letters*, **6**, 2215-2219.
- Welcomme E. (2007). Développement de techniques combinées de microanalyse par rayonnement synchrotron pour l'étude des pigments à base de carbonates de plomb, Thèse de l'*Université Pierre et Marie Curie Paris 6*, Chimie.
- Wexler P. (2014). Toxicology in Antiquity, *History of toxicology and environmental health*, Wexler P. (Eds.), Elsevier, Amsterdam, **1**.
- Zegers R. C. (2005). The Eyes of Johann Sebastian Bach, *Archives of Ophthalmology*, **123**, 1427-1430.



## Liste des figures du chapitre I

---

Figure I-1. L'œil <i>oudjat</i> , symbole de l'unité et de la bonne santé. Chacune des parties de l'œil représente une mesure.....	15
Figure I-2. Vases en albâtre avec couvercle faisant partie des cinquante-deux objets du Département des Antiquités Egyptiennes (Musée du Louvre) dont le contenu a été étudié par Martinetto (Martinetto, 2000).....	16
Figure I-3. Schéma de la théorie des humeurs liées aux fluides et aux quatre éléments.....	19
Figure I-4. (a). Dessin de l'opération de la cataracte par abaissement du cristallin extrait de <i>Dissertation</i> de Johann Philipp Schnitzlein, 1750 (Zegers, 2005). (b). Aiguilles à cataracte du III <sup>ème</sup> siècle de notre ère retrouvées à Montbellet (Saône-et-Loire) (photographie du Römisch-Germanisches Zentralmuseum de Mayence).....	21
Figure I-5. Exemples d'offrandes représentant des yeux. A gauche, le seul exemplaire gravé, probablement du nom de la personne concernée <i>Matta</i> . Ces offrandes ont été trouvées aux Sources de la Sein (Côte d'or) et sont conservés au Musée Archéologique de Dijon. ....	22
Figure I-6. Collyre romain inscrit découvert à Reims sur le site de La Fosse Pierre-la-Longe (Marne) et datant du III <sup>e</sup> siècle de notre ère (Habert, 1901). ....	22
Figure I-7. Instruments d'oculiste servant à la préparation des collyres et peut-être à leur application. Cet ensemble est composé un tube de rangement (1), d'une <i>ligula</i> (2), d'une sonde-spatule (3) et d'une sonde-cuillier (4). Ces instruments ont été retrouvés à Lyon, dans la tombe de La Favorite datant du II <sup>ème</sup> siècle de notre ère, à côté d'un coffret en bronze contenant des collyres antiques (Boyer et Mourey, 1990).....	26
Figure I-8. (a). Cachet à collyres trouvé à Naix-aux-Forges (Lorraine/Meuse) et conservé au British Museum. Ces quatre tranches portent des inscriptions en caractères rétrogrades mentionnant quatre remèdes à base de safran inventés ou préparés par Junius Taurus (© Marie-Lan Nguyen). (b). Collyre inscrit retrouvé à Reims et conservé au Musée d'Archéologie Nationale de Saint-Germain-en-Laye (photo M. Aubin, 2015).....	27
Figure I-9. Trousse en bronze retrouvée dans la tombe de La Favorite à Lyon au moment de son ouverture (à gauche). Les vingt collyres qu'elle contenait étaient quasiment intacts (Boyer <i>et al.</i> , 1989). A droite numérotation des différents collyres. ....	40
Figure I-10. L'ensemble du matériel d'oculiste découvert dans la tombe de La Favorite à Lyon (1990). .....	40

Figure I-11. Les collyres de Lyon à l'ouverture de leur boîte de conditionnement en février 2015 lors de nos analyses.....	41
Figure I-12. Collyres 1 et 2 de Lyon, estampillés <i>Stratioticon</i> . Les photos en noir et blanc ainsi que l'interprétation des estampilles proviennent de la publication de Boyer <i>et al.</i> (1990). Les photos couleur ont été réalisées en février 2015.....	42
Figure I-13. (a) Collyre 3 de Lyon, estampillé <i>Stratioticon</i> et (b) collyre 4, dont l'estampille est incomplète (b). Les photos en noir et blanc ainsi que l'interprétation des estampilles proviennent de la publication de Boyer <i>et al.</i> (1990). Les photos couleur ont été réalisées en février 2015.....	42
Figure I-14. Collyre 7 de Lyon, estampillé <i>dialibanou</i> . La photo en noir et blanc ainsi que l'interprétation de l'estampille proviennent de la publication de Boyer <i>et al.</i> (1990). La photo couleur a été réalisé en février 2015. ....	42
Figure I-15. Collyre 9 de Lyon, estampillé <i>krokodes</i> . La photo en noir et blanc ainsi que l'interprétation de l'estampille proviennent de la publication de Boyer <i>et al.</i> (1990). La photo couleur a été réalisé en février 2015. ....	43
Figure I-16. Collyre 18 de Lyon, estampillé <i>ad cali</i> . La photo en noir et blanc ainsi que l'interprétation de l'estampille proviennent de la publication de Boyer <i>et al.</i> (1990). La photo couleur a été réalisé en février 2015.....	43
Figure I-17. Collyre 19 de Lyon, estampillé <i>diaelaiou</i> . La photo en noir et blanc ainsi que l'interprétation de l'estampille proviennent de la publication de Boyer <i>et al.</i> (1990). La photo couleur a été réalisé en février 2015. ....	43
Figure I-18. Représentation par Espérandieu des collyres fragmentaires de Reims retrouvés au XIX <sup>e</sup> siècle par Duquenelle, dans une tombe datée du III <sup>e</sup> siècle de notre ère et attribuée à un certain C. Firminus Severus (Künzl, 1983). ....	45
Figure I-19. Photographies des collyres de Reims conservés au Musée d'Archéologie Nationale (à Saint-Germain-en-Laye) prises lors des mesures en mai 2015. En bas à droite, représentation du collyre de la tombe de La Fosse Pierre-la-Longe (Marne) conservé au Musée de Reims et perdu à ce jour (Habert, 1901).....	47
Figure I-20. A gauche, photographie de l'ensemble des collyres retrouvés dans une tombe à Reims conservés au Cabinet des Médailles de la BnF (photo février 2015) et inscrits <i>nardinum</i> . A droite photo du couvercle de la boîte qui les contenait (photo février 2015). Il est écrit à l'intérieur : « <i>Collyres en bâtonnets trouvés à Reims et portant l'inscription nardinum plus ou moins complète. Une note de Sichel nous apprend que ces débris ont été laissés chez lui par M. Duquenelle ; ils m'ont été cédés par M. Sichel fils, avec la collection de</i>	

<i>cachets d'oculistes réunis par le Dr. Sichel. Voir son nouveau recueil de pierres sigillaires, p.82. ».</i> .....	48
Figure I-21. La boîte en bronze de Viminacium et son contenu au moment de l'ouverture (Korats, 1986).....	49
Figure I-22. Dessins extraits de la publication de Korats représentant l'ensemble découvert dans une tombe à Viminacium. On y retrouve les trois collyres estampillés numérotés 10, 11, 12 et le lot de pastilles numéroté 13. ....	50
Figure I-23. Photographie du collyre incomplet de Cologne (von Stokar, 1941). L'importance des reflets sur la photographie est due au vernis protecteur dont le collyre a été enduit, sans doute pour sa conservation.....	51
Figure I-24. L'ensemble des collyres retrouvés dans la tombe du médecin de Morlungo. Les collyres C1 et C2 sont estampillés <i>stactu</i> (photographie E. Van Elslande).....	52

## ***Liste des tableaux du chapitre I***

Tableau I-1. Composition minérale des collyres retrouvés dans la trousse de Lyon « La Favorite » d'après l'étude de Guineau (1989). Les composés identifiés sont classés dans l'ordre du plus abondant au moins abondant. ....	44
--	----

## ***Chapitre II. Stratégie analytique et dispositifs expérimentaux***

---

### **II.1. Introduction aux problématiques d'analyses d'objets du patrimoine culturel**

#### **II.1.1. Préciosité et complexité des objets muséaux**

Etudier les objets muséaux est un challenge pour tout scientifique. Chaque objet présente des contraintes différentes. Ce sont des objets rares et précieux dont le prélèvement d'un échantillon pour une analyse en laboratoire n'est pas toujours acceptable. De plus, certaines techniques ont des sensibilités telles qu'elles nécessiteraient un prélèvement trop important voir destructeur ce qui n'est pas envisageable, dans un souci de conservation du patrimoine. Les objets archéologiques ou artistiques sont parfois intransportables, de par leur fragilité ou tout simplement de par leur taille, ou encore pour des raisons administratives ou d'assurances. Une analyse des pièces en laboratoire devient alors impossible. Ces contraintes en font souvent des matériaux difficilement analysables par les techniques dites « classiques » de laboratoire. C'est pourquoi, des instruments d'analyse portables ont été développés en vue de la réalisation des analyses *in situ*. Utiliser un seul type d'analyse n'est souvent pas suffisant pour avoir une explication complète de l'objet étudié. Il faut alors avoir recours à une combinaison de techniques analytiques. Ces techniques nous apportent des informations différentes et complémentaires et elles doivent être adaptées aux matériaux composites et hétérogènes dont sont constitués la plupart des objets du patrimoine.

Dans notre cas, les collyres archéologiques sont très rares et très fragiles. Par exemple, ceux retrouvés lors de fouilles à Lyon ont subi une lourde chute peu après leur découverte, entraînant la fracture de la plupart d'entre eux ainsi que la disparition de fragments. Ces fragments retrouvés après l'accident sont devenus, par conséquent, plus vulnérables à l'émiettement que les morceaux intacts. De ce fait, les musées sont donc peu enclins à faire sortir de leur enceinte les collyres archéologiques qu'ils possèdent, même pour être étudiés dans nos laboratoires.

Dans le cadre de cette thèse, il était donc important d'avoir à notre disposition des instruments d'analyse à la fois non-invasifs et non-destructifs, mais également portables, pour pouvoir nous déplacer dans les musées. Néanmoins, certains musées, comme ceux de Lyon et

d'Este, ont accepté de nous prêter quelques minuscules fragments détachés des fragments principaux pour que nous puissions réaliser quelques analyses non-invasives complémentaires en laboratoire.

### **II.1.2. Développement de techniques non-invasives et non-destructives**

Plusieurs méthodes ont été développées afin d'analyser les objets archéologiques de façon non-invasive et non-destructive. Les techniques analytiques de pointe employées restent les mêmes que celles utilisées en physique, en chimie ou encore en sciences de la vie et de la terre. Cependant les protocoles analytiques doivent s'adapter à des échantillons ou des objets uniques à préserver, souvent par combinaison de techniques complémentaires pour obtenir les informations souhaitées. Il existe de nombreux articles de revue traitant des techniques analytiques utilisées dans l'étude des matériaux du patrimoine (entre autres, Janssens et van Grieken, 2004 ; Adriaens, 2005 ; Regert *et al.*, 2006 ; Madariaga, 2015 ; Pouyet *et al.*, 2015). Ici ne seront évoquées que les approches analytiques permettant des mesures non-invasives, c'est-à-dire, sans le moindre prélèvement. Nous aborderons les techniques élémentaires de spectroscopie de fluorescence X (XRF) et d'émission de photons X émis par particules (PIXE) puis les techniques moléculaires et structurales, la spectroscopie infrarouge, la spectroscopie Raman, la spectroscopie d'absorption de rayons X (XAS) et la diffraction des rayons X.

#### **Analyses élémentaires**

La spectroscopie de fluorescence des rayons X (XRF) est l'analyse élémentaire quantitative la plus répandue. Elle peut être utilisée sur des objets très différents. Par exemple, Cardeira *et al.* ont utilisé la XRF pour caractériser des peintures indiennes tandis que Manso *et al.* ont employé cette technique pour étudier les encres de papiers du XVIII<sup>e</sup> et XIX<sup>e</sup> siècles (Cardeira *et al.*, 2013 ; Manso *et al.*, 2008). Grâce à la simulation de Monte Carlo, il est également possible d'étudier des échantillons multicouches comme, par exemple, les différentes couches picturales d'un tableau ou les différentes couches de produits de corrosion d'un métal (Brunetti *et al.*, 2015).

L'émission de photons X induite par particules (PIXE) fournit aussi un spectre d'émission X permettant de déterminer et cartographier une composition élémentaire (Moretto et Beck, 2004). Cependant cette technique nécessite un appareillage lourd (accélérateur de

particules) qui n'est disponible que dans quelques laboratoires spécialisés (Pichon *et al.*, 2014) et qui ne peut pas être miniaturisée pour une mise en œuvre sur site.

### **Analyses moléculaires et structurales**

Plusieurs techniques existent pour caractériser la structure des composés des artefacts archéologiques. Par exemple, la spectroscopie infrarouge, la spectroscopie Raman et la spectroscopie d'absorption de rayons X (XAS) apportent des informations chimiques et moléculaires, la diffraction des rayons X (XRD) permettant elle de caractériser les structures moléculaires ou cristallines.

La spectroscopie infrarouge, est basée sur l'absorption des radiations infrarouge par la matière. Elle permet de mettre en évidence les liaisons chimiques des composés d'après leurs vibrations. Par exemple, Barone *et al.* ont pu identifier le lieu de provenance de céramiques grâce, entre autres, à la spectroscopie infrarouge (Barone *et al.*, 2003). Cette technique est souvent complétée par des analyses par spectroscopie Raman. Actuellement, se sont les possibilités de microanalyses et d'imagerie qui sont généralement développées, afin d'étudier l'hétérogénéité des matériaux du patrimoine (Prati *et al.*, 2016).

La spectroscopie Raman est aujourd'hui un outil largement employé dans l'étude des matériaux du patrimoine. Elle permet d'analyser la composition moléculaire d'un échantillon (cf partie II.2.1). Depuis l'engouement pour cette technique, de nombreuses publications référencent les spectres Raman des matériaux du patrimoine (Bouchard et Smith, 2003 ; Smith G. D. et Clark, 2004 ; Smith D. C., 2006 ; Vandenabeele *et al.*, 2007 ; Bersani et Lottici, 2016, etc...). Ces études répertorient les matériaux fréquemment rencontrés en art et en archéologie, parmi lesquels nous pouvons mentionner les pigments, les minéraux, les gemmes, les colorants, etc. Ces catalogues sont d'une aide précieuse car l'identification des matériaux par spectroscopie Raman repose, habituellement, sur la comparaison des spectres obtenus avec des spectres de référence.

La diffraction des rayons X (XRD) est également une technique fréquemment utilisée. Par exemple, Franquelo *et al.* l'ont employée, combinée à d'autres analyses, pour caractériser les couches de peintures de sculptures polychromes (Franquelo *et al.*, 2012). Dooryhee *et al.* se sont servis de la cartographie par XRD pour déterminer la nature et la distribution des pigments d'enduits peints romains (Dooryhee *et al.*, 2005). La XRD est très souvent combinée à d'autres analyses, en particulier la XRF (Lutterotti *et al.*, 2016) qui peut être

enregistrée en parallèle du spectre de diffraction. Nous expliciterons plus précisément ces deux techniques dans la partie II.2.2.

Certaines des techniques citées ci-dessus peuvent utiliser le rayonnement synchrotron (Creagh, 2007). Le rayonnement synchrotron est composé d'un faisceau qui peut être très énergétique et de faible divergence. C'est une source particulièrement efficace pour obtenir des faisceaux intenses et de faible dimension, particulièrement adaptés pour étudier des matériaux hétérogènes comme ceux des objets du patrimoine (Bertrand *et al.*, 2012). La spectroscopie d'absorption de rayons X (XAS, englobant les spécificités du spectre à proximité du seuil d'absorption : XANES<sup>17</sup> ou plus loin de ce seuil : EXAFS<sup>18</sup>) nécessite une source de rayons X d'énergie variable et donc l'utilisation d'une source synchrotron. Cette technique donne des informations structurales « locales », en détaillant la spéciation des éléments sondés et les distances avec leurs proches voisins. Par exemple, Lau *et al.* ont utilisé cette technique pour établir une base de données XANES des minéraux vert à base de cuivre afin d'obtenir des identifications minéralogiques sur des objets archéologiques égyptiens (Lau *et al.*, 2008).

### **II.1.3. Développement de techniques portables**

Le développement technique des méthodes que nous avons présentées a permis de faire voir le jour à une instrumentation portable qui s'adapte parfaitement à l'analyse des objets du patrimoine. C'est le cas, en particulier, de la spectroscopie Raman, de la XRF et de la XRD.

Les premières utilisations d'appareils portables de spectroscopie Raman pour l'étude des matériaux du patrimoine datent du début des années 2000, avec l'arrivée des lasers compacts et des systèmes de filtres interférentiels permettant de s'affranchir de la diffusion Rayleigh. Ces avancées technologiques ont permis de miniaturiser et de rendre robustes les spectromètres (Colomban, 2012). Il existe, aujourd'hui, de nombreux spectromètres Raman portables, commercialisés par une dizaine de fabricants différents. Ils sont utilisés sur tout type de matériaux, amorphes ou cristallins, comme le verre, les minéraux, et la matière organique (Vandenabeele *et al.*, 2004). La spectroscopie Raman portable permet d'analyser, entre autres, les peintures murales, ou des endroits spécifiques d'objets muséaux, en particulier lorsque le spectromètre est équipé d'un objectif de microscopie. Ainsi, Van de Voorde *et al.* se sont servis de la spectroscopie Raman portable pour caractériser les pigments

---

<sup>17</sup> XANES : *X-ray Absorption Near Edge Structure*.

<sup>18</sup> EXAFS : *Extended X-Ray Absorption Fine Structure*.

d'un tableau de Brueghel l'Ancien (Van de Voorde *et al.*, 2014) tandis que Colomban l'a utilisé pour analyser des céramiques et des verres anciens (Colomban, 2005). Cependant, la qualité des données enregistrées avec un spectromètre Raman portable dépend des conditions de travail (bon focus sur la zone à analyser) et du spectromètre lui-même. Le système optique compact des spectromètres Raman portable n'atteint pas les performances d'une instrumentation fixe. Cela se traduit par une baisse de la résolution spectrale, de la sensibilité et, pour des analyses réalisées en extérieur, une augmentation du bruit de fond (Colomban, 2012).

La miniaturisation des détecteurs à dispersion d'énergie et l'amélioration de leurs performances, dont notamment la possibilité de fonctionner sans refroidissement à l'azote liquide, a permis aux spectromètres de XRF portables de voir le jour. Certains modèles sont commercialisés, par exemple sous forme de pistolet, d'autres sont des prototypes conçus par les laboratoires (Vittiglio *et al.*, 2004). La XRF portable est une analyse rapide de qualification et de quantification des éléments (Castro *et al.*, 2008). Nous pouvons citer, en exemple, de Viguerie *et al.* qui se sont servis du spectromètre XRF conçu au Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF) pour quantifier les éléments constitutifs de faïences égyptiennes (de Viguerie *et al.*, 2009). Les résultats obtenus grâce à cet appareil portable ont été tout à fait comparables à ceux qu'ils ont obtenus en laboratoire par analyse PIXE. Les spectromètres XRF sont aisément transportables ce qui en fait un instrument de choix pour les analyses sur site dans le contexte des objets du patrimoine mais aussi de nombreuses autres problématiques, comme la quantification d'éléments potentiellement dangereux pour la santé. Récemment, Turner *et al.* ont utilisé un appareil portable de XRF pour analyser rapidement les concentrations en métaux (Ba, Cu, Pb, Zn) présents dans les peintures de bateaux abandonnés pouvant être nocives (Turner *et al.*, 2015).

La diffraction des rayons X a également bénéficié de la miniaturisation des détecteurs et des sources de rayons X. Des instruments portables, souvent couplée à la XRF, ont été ainsi conçus par des laboratoires et des versions commerciales de ces instruments sont en train d'apparaître. Van de Voorde *et al.* ont testé un de ces nouveaux instruments portables, combinant XRF et XRD, pour l'identification de pigments et d'alliage de plomb (Van de Voorde *et al.*, 2015). Ils ont conclu que cet appareil était adéquat pour caractériser les phases cristallines principales et que sa grande flexibilité permettait de s'adapter à des échantillons de petites tailles ou difficilement accessibles. Cuevas *et al.* ont conçu, en plus d'un appareil portable de XRF-XRD, un logiciel permettant d'identifier les phases cristallines et de corriger



les diffractogrammes en fonction du positionnement sur l'objet (Mendoza Cuevas et Fernandez-de-Cossio Dorta-Duque, 2016). Lutterotti *et al.* ont modifié un diffractomètre INEL Equinox 3500 en ajoutant un détecteur XRD 2D et un détecteur X123 Amptek pour l'analyse XRF (Lutterotti *et al.*, 2016). Ils ont conclu que la combinaison des deux techniques était un moyen approprié pour analyser des objets du patrimoine culturel. La XRD peut identifier des structures dont une partie des éléments ne sont détectables pas par XRF (carbone, oxygène, hydrogène). En contrepartie, la XRF permet de réduire le champ des possibilités d'interprétation des diffractogrammes obtenus grâce à l'identification des éléments présents (Lutterotti *et al.*, 2016).

Quels que soient les objets ou matériaux du patrimoine à analyser, la meilleure stratégie analytique est tout de même de combiner plusieurs techniques apportant des informations différentes et/ou complémentaires. Dans le cadre de cette étude, nous avons choisi de combiner la spectroscopie Raman à l'analyse par XRD et XRF afin d'obtenir une caractérisation élémentaire et structurale des phases inorganiques des collyres.

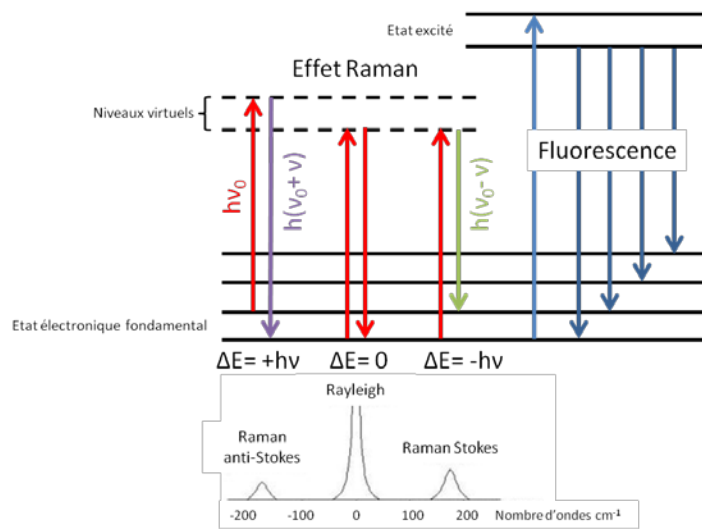
## **II.2. Présentation des techniques analytiques mises en œuvre**

### **II.2.1. Spectroscopie Raman**

#### *II.2.1.1. Principe*

La spectroscopie Raman est une technique analytique non-destructive de caractérisation structurale des matériaux. Elle repose sur le principe de diffusion inélastique de la lumière par la matière. En pratique, cela consiste à envoyer une lumière monochromatique sur l'échantillon, et à analyser la lumière diffusée à une longueur d'onde différente. L'onde monochromatique excitatrice va induire une déformation du nuage électronique en fonction de la polarisabilité de la liaison, ou des liaisons correspondantes. Si la liaison est polarisable, il y a formation de ce qu'on appelle un « dipôle induit ». La molécule passe de l'état fondamental vers un état électronique virtuel pendant une très courte durée, puis elle se désexcite pour revenir à l'état fondamental (figure II-1). Cette désexcitation de la molécule peut se faire de trois façons différentes. La plus commune est la diffusion élastique dite « diffusion Rayleigh ». Dans ce cas, la désexcitation entraîne un retour au même niveau électronique que celui de départ, la fréquence de l'onde émise correspond donc à celle de l'excitatrice. Dans le cas de la diffusion Raman, la désexcitation se fait à une fréquence

inférieure ou supérieure à la fréquence de l'onde excitatrice, c'est-à-dire une diffusion inélastique, appelée respectivement diffusion Stokes ou anti-Stokes.



**Figure II-1. Schéma des différentes transitions énergétiques pouvant se produire lors de l'exposition de la matière par une source excitatrice monochromatique d'énergie  $E_0 = h\nu_0$  ainsi qu'une illustration du spectre résultant présentant les diffusions Raman Stokes et anti-Stokes ainsi que la diffusion Rayleigh.**

Les bandes vibrationnelles observées sur un spectre Raman correspondent à ces déplacements en fréquences par rapport à la diffusion Rayleigh. Celle-ci représente le point zéro du spectre. La fréquence excitatrice peut varier selon le laser utilisé, l'indexation des bandes Raman est donc réalisée par les écarts en fréquences par rapport à la diffusion Rayleigh. L'unité de ces déplacements est le nombre d'onde noté  $\bar{\nu}$  (*wavenumber* sur les spectres présentés dans ce travail).  $\bar{\nu}$  est exprimé en centimètre puissance moins un ( $\text{cm}^{-1}$ ). Il est égal à l'inverse de la longueur d'onde par rapport à l'excitatrice, exprimée en centimètres.

Il est possible d'utiliser aussi bien les bandes Stokes que les anti-Stokes pour caractériser la matière car elles sont symétriques par rapport à la raie Rayleigh. Cependant, les transitions anti-Stokes se font à partir de niveaux énergétiques initiaux moins peuplés que celui concerné par les transitions Stokes (d'après la loi de distribution de Boltzmann). La probabilité d'une transition anti-Stokes est donc plus faible que celle d'une transition Stokes et les raies Stokes sont plus intenses que les raies anti-Stokes (figure II-1). L'effet Raman est particulièrement faible - environ à un photon sur  $10^6$  photons envoyés initialement. La mesure des signaux les plus intenses est privilégiée : seules les raies Stokes sont donc étudiées. Leurs intensités sont liées au nombre de molécules diffusantes, aux « sections efficaces » de chacun des modes de vibration, ainsi qu'à la longueur d'onde excitatrice. En effet, d'une façon générale le signal Raman est proportionnel à  $1/\lambda^4$  où  $\lambda$  est la longueur d'onde excitatrice.

Parallèlement à ces phénomènes de diffusion élastique et inélastique, il peut exister un autre phénomène, cette fois-ci parasite pour un spectroscopiste Raman : il s'agit de la fluorescence. Dans ce cas, la transition ne se fait pas vers des niveaux vibrationnels virtuels, mais vers les niveaux électroniques excités (figure II-1). Ce phénomène de fluorescence présente des rendements beaucoup plus intenses que la diffusion Raman, et conduit alors à des émissions intenses qui masquent le signal Raman. La fluorescence est habituellement intense lors de l'analyse de matières organiques avec des excitations dans le visible (Pasteris, 1989). Sur les matériaux du patrimoine, souvent altérés ou contaminés par des micro-organismes à cause de l'enfouissement ou de l'exposition, ce phénomène de fluorescence peut empêcher de mesurer le signal Raman. La fluorescence peut s'atténuer au fur et à mesure de l'exposition au faisceau incident excitateur et, ainsi, permettre l'enregistrement du signal Raman. Une autre possibilité pour diminuer l'émission de fluorescence est d'utiliser une excitatrice d'énergie trop faible pour induire de la fluorescence. C'est le cas pour les lasers émettant dans le proche infrarouge, par exemple à 1064 nm. La plus faible intensité Raman - car proportionnelle à  $1/\lambda^4$  - pourra être en partie compensée par l'utilisation d'une plus forte puissance laser d'excitation, moins énergétique à ces longueurs d'onde, dans la limite du respect de l'intégrité de l'échantillon.

Les fréquences d'élongation peuvent être estimées par la loi de Hooke. Dans l'application de cette loi, deux atomes et leur liaison sont considérés comme un simple oscillateur harmonique composé de deux masses reliées par un ressort (figure II-2). La fréquence de vibration de la liaison dépend de sa force et des masses des atomes qu'elle relie.

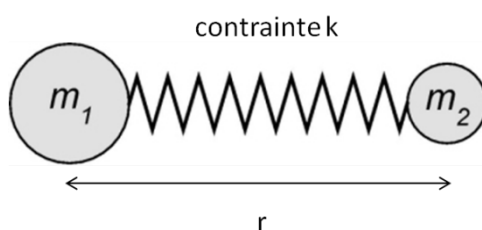


Figure II-2. Une liaison chimique peut être représentée comme un ressort de raideur  $k$  entre deux atomes de masses  $m_1$  et  $m_2$  distants d'une longueur  $r$ .

L'équation suivante, dérivée de la loi de Hooke, donne la relation entre la fréquence d'oscillation, les masses atomiques et la constante de force de la liaison :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

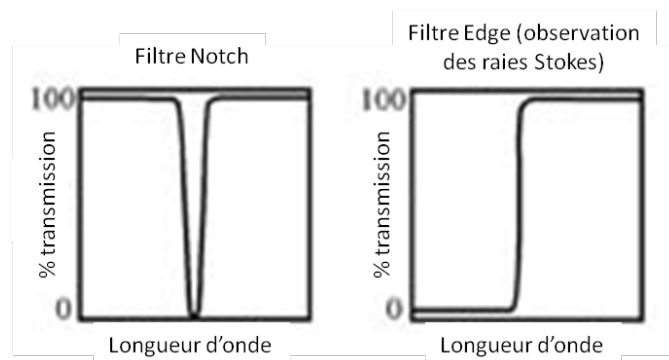
$\bar{\nu}$  = fréquence de vibration ( $\text{cm}^{-1}$ )  
c = vitesse de la lumière ( $\text{cm/s}$ )  
k = constante de force de la liaison ( $\text{dyne/cm}$ )  
 $\mu$  = masse réduite  $\mu = m_x \cdot m_y / (m_x + m_y)$

On peut remarquer qu'elle augmente avec la force de la liaison (k), et diminue quand la masse des atomes augmente. Les liaisons entre deux atomes « lourds » seront plus difficilement déformées et donc les fréquences Raman émises ne seront que peu décalées par rapport à celle de l'excitatrice. Cela signifie que les composés constitués d'éléments lourds possèdent des bandes Raman dans les basses fréquences. Etre capable d'observer les basses fréquences, au plus près de la diffusion Rayleigh, permet donc de mieux caractériser les liaisons chimiques des éléments lourds et en particulier celles impliquant des métaux.

La diffusion Rayleigh est extrêmement intense en comparaison des bandes Raman. Il faut donc un dispositif capable de filtrer la Rayleigh au plus près. Il existe plusieurs systèmes de filtrage, basés sur l'utilisation de filtres holographiques qui sont apparus dans le commerce à la fin des années 1990 pour remplacer les systèmes « monochromateurs » (Barbillat *et al.*, 1999).

Les premiers filtres, dits « *notch* », sont des filtres holographiques qui rejettent de façon sélective une partie du spectre, tout en transmettant toutes les autres longueurs d'ondes (figure 3). Ils sont constitués de multicouches de gélatine (Barbillat *et al.*, 1999). Ces filtres permettent généralement d'observer les raies Stokes et anti-Stokes pour un déplacement Raman supérieur à  $120 \text{ cm}^{-1}$  (ou inférieur à  $-120 \text{ cm}^{-1}$ ). De par leur constitution organique, sensible à l'humidité et à la lumière, les filtres *notch* ont une durée de vie limitée d'environ quatre ans.

La deuxième génération de filtres, datant du début des années 2000, sont des diélectriques multicouches (Futamata, 1996). Ces filtres, appelés « *edge* », ne permettent d'observer que les raies Stokes, à partir d'environ  $80 \text{ cm}^{-1}$  (figure II.3).



**Figure II-3** Différents modes de filtration de la diffusion Rayleigh en fonction de l'utilisation de filtre *notch* (à gauche) et de filtre *edge* (à droite) (image issue de <http://www.omegafilters.com>).

La dernière génération de filtres apparue au début des années 2010 permet d'aller couper la diffusion Rayleigh au plus près. Ces filtres caractérisés par une coupure ultra-étroite sont des miroirs de Bragg holographiques gravés dans un verre photosensible. Ils sont stables dans le temps et les bandes Raman sont observées à partir de 5 à 10  $\text{cm}^{-1}$  (Lin *et al.*, 2016).

Dans le cadre de cette étude, l'observation des basses fréquences est d'un grand intérêt pour la caractérisation des phases minérales contenues dans les collyres qui sont souvent à base de métaux lourds. Il est donc souhaitable d'utiliser une instrumentation permettant l'observation des basses fréquences.

### **II.2.1.2. Instrumentation utilisée : spectroscopie Raman**

Les spectres Raman de notre étude ont été enregistrés à l'aide de deux types de dispositifs. Le premier est un dispositif fixe, le spectromètre LabRaman HR800, le deuxième est un spectromètre portable avec essentiellement l'utilisation du modèle HE785.

#### **LabRam HR800**

Le spectromètre de laboratoire est un LabRam HR800 fabriqué par Horiba-Jobin Yvon. Ce spectromètre a été le plus employé pour l'ensemble de ce travail car il possède un filtre Rayleigh à coupure ultra-étroite. La longueur d'onde excitatrice utilisée est de 514 nm produite par un laser Argon ionisé Coherent 90C. Nous avons privilégié l'utilisation de cette longueur d'onde pour laquelle un filtre permettant l'observation des basses fréquences est disponible. Ce n'est pas le cas pour les autres longueurs d'ondes produites par ce laser (458 et 488 nm) pour lesquelles seuls des filtres *edge* classiques sont disponibles. L'analyse se fait par un réseau 1800 traits permettant une résolution spectrale inférieure à 1  $\text{cm}^{-1}$ .

Pour la longueur d'onde excitatrice de 514 nm, la diffusion Rayleigh est filtrée par un filtre holographique inscrit en volume dans un verre. Ce dispositif permet d'obtenir une coupure

ultra-étroite sur le spectre. Il est communément appelé « ULF » (*Ultra Low Frequency*) et permet l'observation des basses fréquences jusqu'à  $5 \text{ cm}^{-1}$ . Afin d'obtenir une atténuation suffisante de l'émission Rayleigh le module de filtrage est composé de trois filtres ULF. Le premier est utilisé comme séparatrice entre le chemin d'excitation et celui du signal - travail en réflexion et transmission - et les deux filtres suivants travaillent en transmission. Le schéma de cet instrument est présenté dans la figure II-4.

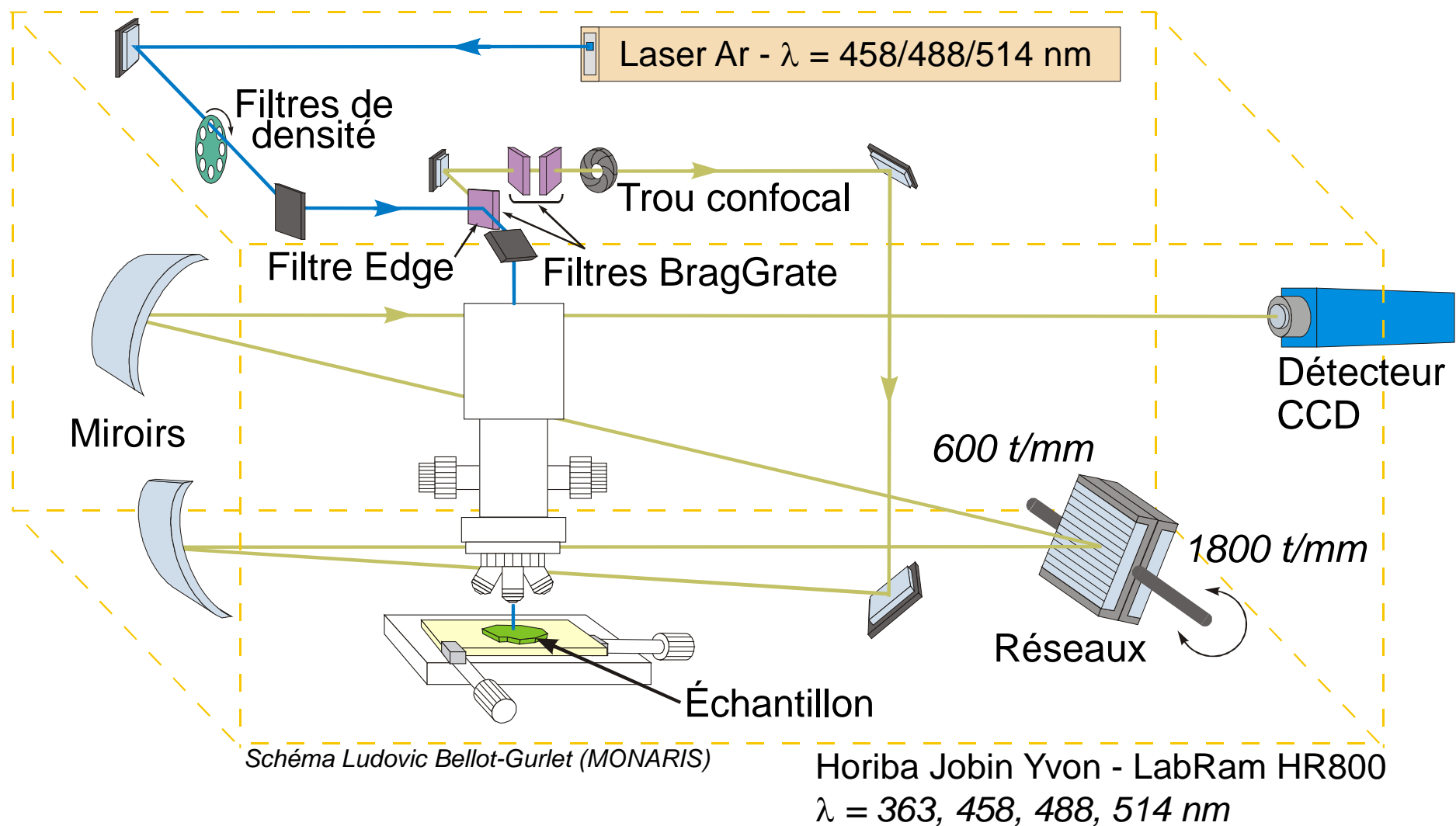


Figure II.4. Schéma du spectromètre HR800 équipé du système ULF filtrant la diffusion Rayleigh pour une meilleure observation des basses fréquences. La longueur d'onde laser utilisée (514 nm) traverse le microscope optique jusqu'à l'échantillon. Le signal Raman émis par celui-ci est récolté par l'objectif du microscope, filtré par le dispositif ULF, dispersé sur le réseau 1800 traits/mm puis conduit par des miroirs jusqu'au détecteur CCD.

Le choix des zones d'analyse est fait grâce à une caméra combinée au microscope. Cinq objectifs sont disponibles : trois en courte focale en grossissement x10, x50, x100 ainsi que deux objectifs en longue focale en grossissement x50 et x100. Quelque soit l'objectif de travail (majoritairement le x100 dans nos analyses), la puissance du laser sur l'échantillon a été réglée de façon à être comprise entre 100 et 500  $\mu\text{W}$ . A ce niveau de puissance, les matériaux archéologiques étudiés ici ne sont pas affectés par l'excitation laser.

Avec le réseau utilisé, la fenêtre spectrale observée en une acquisition est d'environ 550  $\text{cm}^{-1}$  aux basses fréquences. La dimension de la fenêtre spectrale diminue avec le déplacement vers les plus hautes fréquences. Selon les fenêtres spectrales d'intérêt pour nos analyses, une ou plusieurs acquisitions avec une ou plusieurs positions du réseau sont réalisées. Typiquement, les fenêtres enregistrées sont de 5 à 1200  $\text{cm}^{-1}$  ou de 5 à 550  $\text{cm}^{-1}$  lorsque seules les basses fréquences sont recherchées. Le temps d'acquisition des spectres varie en fonction de l'aptitude de l'échantillon à émettre un signal Raman. Dans ce travail, la durée moyenne des acquisitions est de 120 secondes par fenêtre si l'échantillon répond bien à l'excitation, et de 300 secondes dans le cas contraire, l'objectif étant d'obtenir des spectres avec un signal sur bruit optimal.

Il existe peu de données concernant les basses fréquences pour les composés présents dans les objets du patrimoine culturel. Or certains composés étudiés dans ce travail, en particulier ceux contenant du plomb, possèdent des bandes intenses en dessous de 100  $\text{cm}^{-1}$ . Un des premiers travaux réalisés a donc été de dresser une base de données en basses fréquences pour les composés d'intérêt dans notre étude. Ces résultats sont résumés dans le tableau II-1.



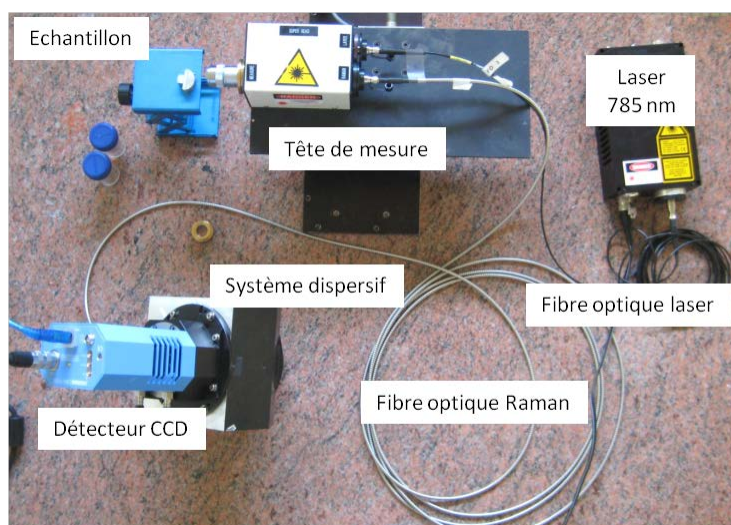
**Tableau II-1. Bandes Raman observées dans ce travail pour les composés d'intérêt comportant du plomb. Dans l'ordre, les composés analysés sont la laurionite  $PbCl(OH)$ , la cotunnite  $PbCl_2$ , la phosgénite  $Pb_2(CO_3)Cl_2$ , qui sont toutes trois des composés utilisés dans le khôl égyptien antique et ont été synthétisées au laboratoire. L'hydrocérusite  $2PbCO_3 \cdot (Pb(OH)_2)$ , la cérusite  $PbCO_3$ , la litharge  $\alpha$ - $PbO$ , le massicot  $\beta$ - $PbO$ , le minium  $Pb_3O_4$  et la plattnérite  $PbO_2$  analysés proviennent de cristaux naturels de la collection de minéralogie de l'Université Pierre et Marie Curie. Les bandes en rouge n'ont jamais été décrites auparavant dans la littérature.**

Composés	$PbCl(OH)$	$PbCl_2$	$Pb_2(CO_3)Cl_2$	$2PbCO_3 \cdot (Pb(OH)_2)$	$PbCO_3$	$\alpha$ - $PbO$	$\beta$ - $PbO$	$Pb_3O_4$	$PbO_2$	
Déplacement $cm^{-1}$	30	26	26							
		37		37				32		
	49		47	49						
		60	60		58			52		
					66			63		
			81	74	73			70		
	86	85	86			81	85	85		
	104		106	106	104					
	110									
	123	134						120		
		158	153		150	146	140	164		
		176			176					
									227	
										258
	272						287	282		
									309	
	327				324		339			
								375	389	380
					417					
									477	
										513
									546	547
										584
						681				
						695				
						838				
				1049						
				1053	1054				1091	
				3545						
				3565						

### Spectromètres Raman portables

Pour pouvoir analyser les collyres dans les musées ou leurs réserves, il est nécessaire d'utiliser des appareils de mesure portables. Nous avons utilisé deux spectromètres Raman portables, du même fabricant : Horiba-Jobin Yvon, les modèles HE532 et HE785 (figure II-5). Comme leurs noms l'indiquent, le premier est équipé d'un laser Nd:YAG doublé en

fréquence, émettant dans le vert à 532 nm, et le deuxième possède un laser arséniure de gallium et d'aluminium (AlGaAs) émettant dans le proche infrarouge, à 785 nm. Les têtes de mesure « SuperHead » peuvent être équipées d'un objectif de microscope pour sélectionner la zone d'analyse. Les deux spectromètres utilisent des filtres *edge* pour filtrer l'émission Rayleigh (coupure vers  $80\text{ cm}^{-1}$ ), un spectromètre compact équipé d'un réseau fixe (920 traits/mm pour le 532 nm, 685 traits/mm pour le 785 nm) et d'un détecteur CCD. Le système est conçu de manière à enregistrer, en une seule fenêtre d'acquisition, le signal Raman entre  $80$  et  $3300\text{ cm}^{-1}$  avec une résolution spectrale d'environ  $4\text{ cm}^{-1}$ .



**Figure II-5. Photographie du spectromètre portable HE785 et de ses différents éléments constitutifs.**

Le spectromètre HE785 a été celui qui a donné les meilleurs résultats sur les objets patrimoniaux étudiés dans ce travail et seuls les résultats obtenus avec ce spectromètre seront présentés. En effet, sa plus grande longueur d'onde excitatrice correspond une énergie plus faible que celle du HE532 et donc une diminution du phénomène parasite de fluorescence qui s'est très souvent avérée importante sur les objets étudiés (cf chapitre IV). L'objectif utilisé est un objectif Leitz IR longue focale en grossissement x40. Les résultats obtenus avec le spectromètre HE532 sont quasiment inexploitable et l'utilisation de cette longueur d'onde à très vite été abandonnée. La puissance du laser HE785 a été ajustée à environ  $600\text{ }\mu\text{W}$  sur l'échantillon. Le temps d'acquisition est court, d'une dizaine à une soixantaine de secondes en fonction des échantillons, mais répété dix fois. Cela permet de faire diminuer la fluorescence tout en améliorant le rapport signal sur bruit.

Quelque soit le spectromètre utilisé, fixe ou portable, les données ont été enregistrées sur le logiciel LabSpec 5 (Horiba-Jobin Yvon) qui pilote les spectromètres, puis traitées grâce

au logiciel Origin 6 (Microcal). En cas de fluorescence, une ligne de base a été, parfois, soustraite pour ne conserver que les bandes Raman.

### ***II.2.1.3. Apports de la spectroscopie Raman à notre étude***

Les deux spectromètres essentiellement utilisés présentent chacun des avantages et des inconvénients mais sont complémentaires. Par rapport aux spécificités de notre travail, le LabRam HR800 permet de mesurer les basses fréquences et fourni une bonne résolution spectrale mais ne peut être transporté hors du laboratoire. En revanche, le HE785 peut être facilement déplacé dans les musées, installé sans contraintes techniques particulières et utilise une longueur d'onde dans le rouge moins énergétique permettant ainsi de limiter les émissions de fluorescence, mais les spectres ne sont enregistrés qu'en dessus de  $80 \text{ cm}^{-1}$  (pas d'accès aux basses fréquences) et sa résolution spectrale est moins bonne. Il n'a été utilisé qu'en contexte muséal lorsque les échantillons ne pouvaient quitter le musée ou ses réserves, ou subir de prélèvements. Cette technique a été combinée à d'autres techniques analytiques, la spectrométrie de fluorescence des rayons X et la diffraction des rayons X. La première apporte des informations sur la composition élémentaire tandis que la deuxième complète l'analyse structurale.

## **II.2.2. Diffraction des rayons X couplée à la spectrométrie de fluorescence des rayons X**

### ***II.2.2.1. Principes***

La théorie de la diffraction des rayons X (XRD) est bien établie. Cette technique ne s'applique qu'aux systèmes cristallins. Les solides cristallins sont composés de répétitions périodiques d'atomes ou de molécules. Lorsque le faisceau de rayons X entre dans le cristal, il est diffusé dans des directions spécifiques sans perte d'énergie (figure II-6). La quantité de rayonnement diffusé n'est importante que dans les directions pour lesquelles les rayons diffusés sont en phase. La figure de diffraction observée résulte de l'existence d'interférences constructives lors de la diffusion. L'image obtenue est constituée de taches de diffraction bien définies. Les interférences constructives se produisent dans des conditions particulières régies par la loi de Bragg :

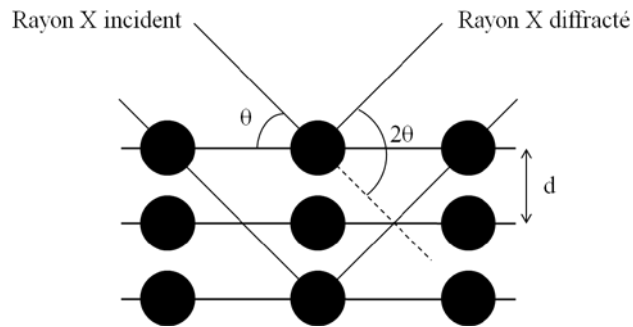
$$2 d_{hkl} \cdot \sin \theta_{hkl} = n \cdot \lambda$$

$d_{hkl}$  : distance inter-réticulaire associée au plan hkl

$\theta_{hkl}$  : angle entre le rayon X incident et le plan réticulaire

$n$  : ordre de diffraction (nombre entier naturel supérieur à 0)

$\lambda$  : longueur d'onde des rayons X incidents



**Figure II-6. Schéma du principe de la diffraction des rayons X par un cristal. Où  $d$  est la distance inter-réticulaire et  $\theta$  l'angle d'incidence des rayons X.**

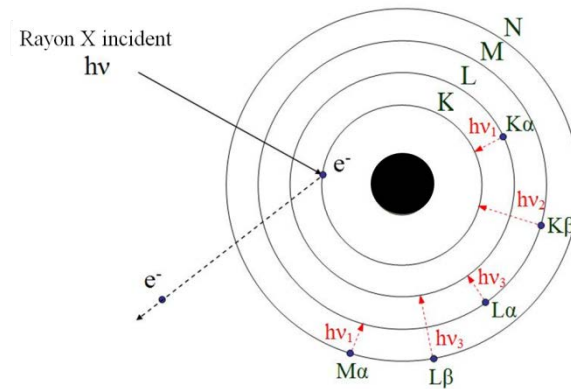
Cela signifie que pour que la loi de Bragg se réalise à l'ordre 1, la longueur d'onde des rayons X incidents doit être de l'ordre de la distance inter-réticulaire. Lorsque la longueur d'onde des rayons X est connue, la mesure de l'angle  $\theta_{hkl}$  permet de remonter jusqu'à la distance inter-réticulaire caractéristique du cristal analysé.

La diffraction de rayons X peut s'appliquer aux monocristaux ou aux mélanges hétérogènes. Grâce à cette technique, il est possible d'identifier et, parfois, de quantifier les différentes phases minérales présentes dans l'échantillon à analyser. Quand l'analyse est réalisée sur un matériau subdivisé en particules, chacune représente un mini-cristal orienté aléatoirement pouvant diffracter les rayons incidents. Les différentes orientations des mini-cristaux produisent un très grand nombre de taches de diffraction qui se groupent en cercles concentriques dont le centre correspond aux rayons non diffractés ( $\theta = 0$ ). L'ensemble de ces anneaux de diffraction sont représentatifs des structures des cristaux présents dans l'échantillon.

La spectrométrie de fluorescence des rayons X (XRF) est quant à elle une technique de caractérisation des éléments constitutifs de l'échantillon. Tout comme la XRD, elle repose sur l'interaction des rayons X avec la matière. Lorsqu'un flux de photons X atteint la matière, il peut y avoir des interactions qui se traduisent par une perte d'énergie du rayonnement diffusé et une ionisation de la matière.

Le processus de désexcitation peut induire une émission de fluorescence dans le domaine des rayons X. Ceci est possible si le faisceau incident possède une énergie suffisante pour arracher un des électrons de cœur de l'atome. Pour qu'il y ait cette absorption, il faut que l'énergie du rayon X incident soit légèrement supérieure à l'énergie du niveau à ioniser. La

lacune créée est ensuite comblée par un électron des couches supérieures. Cette réorganisation conduit à l'émission d'un rayon X dont l'énergie correspond à la transition énergétique entre la couche électronique de la lacune et la couche électronique de l'électron venant la combler (figure II-7).



**Figure II-7. Schéma du principe de la fluorescence X (XRF). La réorganisation des couches électroniques peut conduire à l'émission de rayons X nommés en fonction des couches électroniques concernées.**

Lorsque l'électron arraché appartient à la première couche électronique, la couche K, les rayons X émis sont appelés raies K. De la même façon, les raies X émises portent le nom de la couche de la lacune (raies L, M...). Si l'électron comblant la lacune provient de la couche  $n+1$ , il s'agit d'une transition  $\alpha$ , s'il provient de la couche  $n+2$  il s'agit d'une transition  $\beta$ . Les raies  $\alpha$  sont plus probables que les raies  $\beta$ .

Les énergies des rayons X émis (fluorescence X) sont caractéristiques des niveaux électroniques de chaque atome. En mesurant l'énergie de ces raies, on peut déterminer la nature de l'élément chimique les ayant émis et en mesurant l'intensité des émissions remonter à la quantité de cet élément présent dans l'échantillon.

Pour ioniser un maximum d'éléments constitutifs de l'échantillon, le choix de l'énergie du faisceau incident est important. Tout d'abord, l'élément chimique utilisé dans la source de rayon X sera systématiquement détecté. Ensuite, l'énergie des photons X incidents détermine les éléments pouvant être excités, et donc détectés. Une énergie élevée permettra d'analyser un plus grand nombre d'éléments. Ces spécificités dépendent de l'appareillage utilisé qui est décrit dans la partie suivante.

### **II.2.2.2. Instrumentation : XRF et XRD**

Le dispositif utilisé est un appareil portable construit au LAMS (figure II-8). Il combine la fluorescence et la diffraction des rayons X (XRF et XRD). Cet appareil a été conçu pour pouvoir analyser *in situ* différents objets muséaux, en particulier des peintures. Dans notre cas, cet appareil nous permet de réaliser des analyses en contexte muséal pour avoir accès aux collyres archéologiques.

La source de rayons X principale est un tube de la société Xenocs composé d'une anode en cuivre. Les électrons produits par la cathode possèdent une énergie de 50 kV pour arracher les électrons de la couche K du cuivre (Cu). Le tube à rayon X sous vide est fermé par une fenêtre en béryllium. Le faisceau de rayons X est monochromatique et possède une énergie de 8,04 keV. Le faisceau de rayons X émis est quasi parallèle et son diamètre est d'environ 200 $\mu$ m au niveau de l'échantillon grâce à un miroir multicouches. Cette source monochromatique est utilisée pour l'analyse XRD et XRF pour les éléments allant du silicium au fer.

L'appareil possède une deuxième source de rayons X qui est utilisée pour l'analyse XRF des éléments lourds tel que le plomb. Celle-ci est constituée d'une anode en palladium (Pd). Cette source n'est pas monochromatique et toutes les raies du palladium sont émises. L'énergie de la raie principale, la  $K\alpha$ , est à 21,17 keV ce qui permet d'analyser aussi les éléments plus lourds que le fer et donc d'avoir un spectre de fluorescence complémentaire de celui obtenu avec la source à anode de cuivre. Bien que les mesures aient été réalisées à partir des deux sources d'excitation, seules les données obtenues par excitation palladium ont été utilisées dans ce travail, car elles seules révèlent la présence des métaux lourds d'intérêt dans cette étude (Pb, Zn, Cu, Fe).

Un faisceau laser visible est ajusté de façon à matérialiser la zone irradiée par les rayons X. Ce laser permet aussi de mesurer la distance à l'échantillon et donc le positionner dans l'espace. Une calibration est effectuée à chaque remontage de l'appareil de façon à agencer le faisceau laser et le faisceau de rayons X du tube Cu afin qu'ils se rejoignent sur la zone d'analyse. Cette position détermine également la distance de travail pour la mesure XRF avec la deuxième source de rayons X. Ce dispositif permet de positionner l'échantillon et de choisir exactement la zone à analyser sur l'objet (figure II-9).

Cet instrument de mesure possède deux détecteurs différents pour les deux techniques d'analyse. Le détecteur XRD est une *imaging plate* sur laquelle s'impriment les anneaux de diffraction lors de l'analyse. Cette plaque est numérisée à l'aide d'un scanner Dürr Dental, puis l'image obtenue est traitée pour en extraire le diffractogramme (voir partie II.2.2.3). Le détecteur XRF est un détecteur Ampteck à dérive au silicium (SDD) d'aire active 25 mm<sup>2</sup> et d'une résolution de 150 eV.

Les mesures XRF et XRD se font avec le même appareil et les deux faisceaux de rayons X sont réglés de façon à être convergents. Avec ces deux techniques, nous analysons donc exactement le même point et un volume similaire. Pour les analyses Raman, l'objet est déplacé. L'analyse se fait à l'aide d'un objectif de microscope x40. Cela implique que c'est une analyse plus ponctuelle qu'en XRD (faisceau laser d'environ 6 µm de diamètre), et l'objectif de microscopie permet de se focaliser plus spécifiquement sur les zones d'intérêt (cristaux, zones de différentes couleurs). Il n'a pas été recherché un positionnement identique pour les analyses Raman et XRD/XRF car nous ne sommes pas à la même échelle. De plus, les analyses par spectroscopie Raman sont plus difficiles sur des objets du patrimoine en raison de leur forte fluorescence, à cause de contaminations biologiques ou d'éventuels traitements de consolidation. Trouver une zone permettant d'obtenir un spectre exploitable reste notre priorité. L'analyse de plusieurs zones différentes de celles choisies pour l'analyse XRD permet également d'explorer l'échantillon.

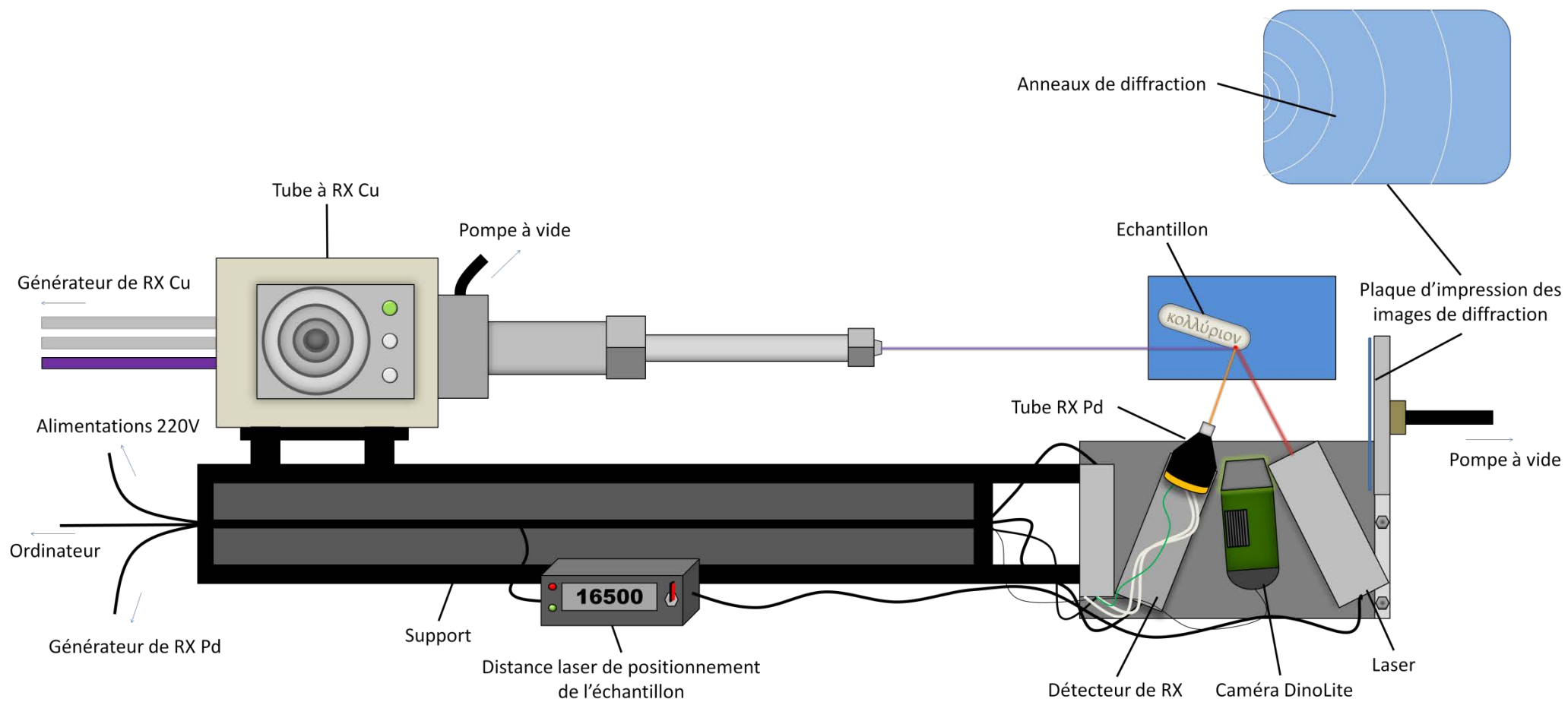
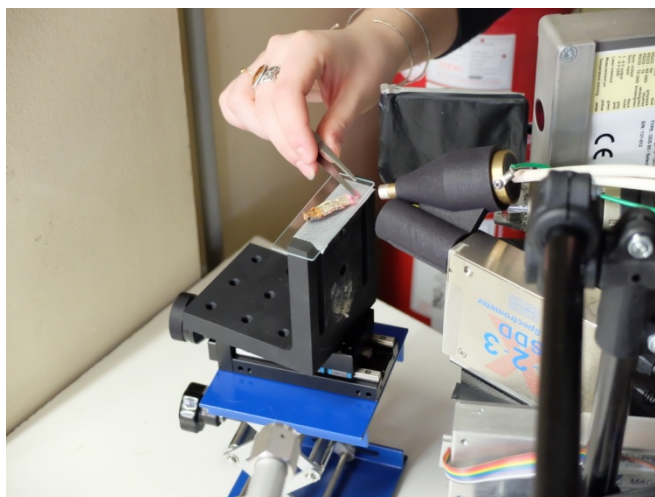


Figure II-8. Schéma du dispositif portable d'analyse XRD et XRF conçu au LAMS.





**Figure II-9.** Positionnement du collyre 2 de Lyon pour une analyse XRD et XRF. Le collyre est placé sur une plaque en verre puis, à l'aide d'une pince et des translations de l'appareil, il est positionné dans l'alignement du laser et des faisceaux de rayons X.

### **II.2.2.3. Mise en forme et analyse des données XRD et XRF**

Pour la diffraction des rayons X, le diffractogramme est obtenu à partir de l'*imaging plate* numérisée, en utilisant le logiciel Fit2D, développé à l'*European Synchrotron Radiation Facility* (ESRF). Ce logiciel permet de redresser les anneaux de diffraction puis de les intégrer azimuthalement. Le diagramme, ainsi obtenu, décrit l'intensité de chaque anneau en fonction de l'angle  $2\theta$ . Le choix de paramètres d'intégration se fait de façon à corriger d'éventuelles distorsions du diffractogramme. Le premier paramètre à déterminer est la position du centre des anneaux confocaux. Les coordonnées du centre sont calculées à partir de points sélectionnés le long d'un anneau. La position de l'anneau choisi pour établir les coordonnées du centre peut entraîner un décalage de la coordonnée en abscisse. Une correction non linéaire est alors à appliquer pour rétablir la position du centre. Plus l'anneau de calibration possède un grand rayon de courbure, plus la correction à apporter est importante. La correction en abscisse du centre est un procédé itératif réalisé par l'expérimentateur. Elle peut varier, même lorsque l'anneau choisi reste le même car elle dépend du positionnement des points sur cet anneau et donc du manipulateur.

Le deuxième paramètre à déterminer est la distance séparant le point d'impact du faisceau de rayons X et l'*imaging plate*. Cette distance est nécessaire pour la correction de la distorsion du diffractogramme. Ce paramètre, lié à la géométrie de l'appareil, reste invariant tant que l'appareil portable demeure monté à la même place. Mais chaque démontage et déplacement du dispositif entraîne des variations de ce paramètre. Il est important de le déterminer précisément au cours de la phase de calibration de l'instrument. Cette calibration est effectuée avec l'analyse d'un cristal d'alumine dont la position des pics est parfaitement connue.

Le traitement de l'image de diffraction pour obtenir un diagramme linéaire est une opération délicate. Le choix des paramètres à régler et les corrections à apporter pour obtenir le diffractogramme réel de l'échantillon ont fait l'objet de nombreux tests et améliorations au cours de ce travail. Certaines données ont été traitées plusieurs fois en fonction de l'évolution du protocole. La majorité des collyres analysés (cf chapitre IV) contiennent des composés aisément identifiables sur les images de diffraction. Ces composés ont donc aidé à la détermination des paramètres d'intégration et au contrôle de leur justesse.

A partir des diffractogrammes, les composés ont été identifiés grâce au logiciel Diffrac.suite-Eva de Brüker et à la base de données PDF2006. La position des anneaux obtenus expérimentalement a été comparée avec la position des anneaux des composés de référence présents dans la base de données. Les fiches utilisées pour l'identification des phases sont données en annexe II. La connaissance des éléments présents dans l'échantillon obtenue par XRF permet d'orienter les recherches et les composés de référence testés.

L'utilisation d'*imaging plate* pour imprimer les anneaux de diffraction présente l'avantage de montrer la granulométrie des espèces cristallines. La présence au sein de l'échantillon de grains de plus grandes dimensions introduit des taches de diffractions plus intenses sur certaines sections des anneaux de diffraction. Ces « artefacts » soulignent que l'analyse n'est pas celle d'une fine poudre polycristalline. Ils nous renseignent sur la texturation de l'échantillon, mais ils introduisent une augmentation de l'intensité de certains anneaux et une distorsion du diffractogramme obtenu dont le profil n'est alors plus comparable aux données de référence, obtenues sur poudres fines. Pour s'affranchir de cela, lorsqu'une texturation est visible sur les anneaux de diffraction, ces « artefacts » sont masqués avant l'étape d'intégration de l'*imaging plate*. L'analyse de matériaux du patrimoine conduit souvent à des diffractogrammes qui ne correspondent pas à des diffractions de poudres fines et qui peuvent être difficiles à interpréter sans prise en compte de ces conditions particulières. Les images de diffraction en elles-mêmes sont donc aussi un outil pour caractériser l'échantillon analysé et identifier les phases cristallines qu'il contient.

En exemple, sur la figure de diffraction du fragment LY09 présentée à droite sur la figure II-10, les anneaux de diffraction sont plus larges et presque dédoublés. Pourtant, il s'agit des mêmes anneaux de diffraction que ceux du fragment LY06 présentés à gauche sur la figure II-10. Ces images donnent, une fois intégrées, des diffractogrammes de qualités différentes car la présence des grains déforme certains pics. Il est possible que les conditions d'analyse de LY09 n'aient pas été optimisées pour obtenir la même qualité de figure de

diffraction que pour LY06. Par ailleurs, les anneaux de diffraction de ces deux fragments sont très texturés ce qui signifie que le collyre est constitué de gros grains qui ont eux aussi un impact sur la mesure. La présence des mêmes phases (anneaux de diffraction), avec une texturation similaire observée sur ces images de diffraction, a permis de rapprocher ces deux fragments. Ils ont été interprétés comme appartenant en fait au même collyre, très vraisemblablement le collyre 8.

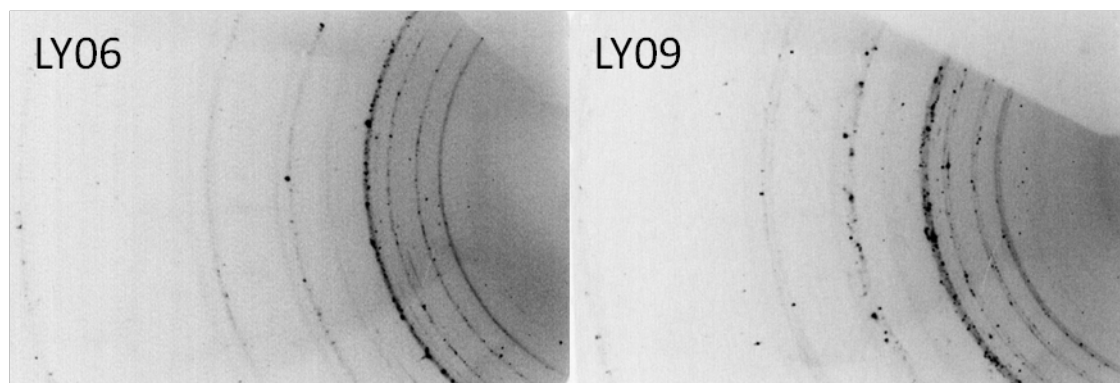


Figure II-10. Anneaux de diffraction obtenus pour les fragments LY06 et LY09 des collyres de Lyon avec l'appareil de XRD portable du LAMS. La comparaison des images a permis d'établir qu'ils proviennent tout deux du collyre 8.

Les données XRF ont été traitées à l'aide du logiciel PyMCA développé à l'ESRF (Solé *et al.*, 2007). Ce logiciel permet de visualiser et d'analyser les données recueillies en XRF. L'ajustement des spectres expérimentaux par les spectres calculés pour les différents éléments chimiques permet d'obtenir une quantification des éléments présents. Le détail de la procédure de quantification est donné dans la partie II-3.

Dans un second temps d'analyse des données, la combinaison de la quantification des éléments identifiés en XRF et de la détermination de la structure des composés présents dans les échantillons par XRD a permis de proposer des proportions entre phases inorganiques des collyres pour ensuite les comparer avec les recettes antiques.

### **II.3. Développement d'une méthode de quantification des phases minérales par XRD-XRF**

Le premier objectif de ce travail a été de déterminer la nature des phases qui composent les collyres archéologiques. Puis, dans un second temps, nous avons cherché à quantifier la présence de ces phases, en particulier dans les collyres estampillés. Ainsi, nous pouvons comparer, qualitativement et quantitativement, la composition des collyres antiques constatée sur les échantillons archéologiques avec les recettes étudiées.

### II.3.1. Quantification des éléments

Comme mentionné précédemment, la quantification des éléments par XRF a été réalisée à l'aide du logiciel PyMCA. L'intensité des raies mesurées par XRF n'est pas directement proportionnelle à la concentration des éléments. La présence de l'ensemble des éléments interfère dans le procédé de fluorescence. Cette modification du spectre de fluorescence est appelée « effet de matrice » et vient de l'influence de l'ensemble des éléments présents dans l'échantillon sur la mesure de l'un d'entre eux. Trois effets influencent le signal de fluorescence d'un élément : l'absorption du rayonnement incident par les éléments présents sur son parcours (atténuation de l'excitation), l'absorption au sein de l'échantillon de la fluorescence émise (atténuation de l'émission de fluorescence primaire) et la fluorescence secondaire (émission d'une fluorescence suite à l'absorption de la fluorescence primaire). Lorsque l'absorption des rayons X incidents par certains éléments a lieu avant que le faisceau atteigne les autres éléments ce phénomène est nommé « absorption primaire ». L'« absorption secondaire » correspond elle à l'absorption du rayonnement de fluorescence d'un élément par les éléments qui l'entoure, ce qui peut ensuite provoquer une fluorescence secondaire.

Les effets de matrices sont pris en compte par le logiciel PyMCA pour calculer les concentrations des éléments détectés si la composition d'une « matrice » est correctement évaluée. Dans notre cas une très forte contribution aux effets de matrice est due à la présence du plomb souvent rencontré dans les échantillons analysés, qui absorbe fortement les rayons X. D'une façon générale, la contribution aux effets de matrice est due aux éléments présents en quantité significative dans l'échantillon, c'est-à-dire la composition en éléments majeurs. En nous basant sur les éléments principalement détectés dans l'échantillon analysé, nous évaluons tout d'abord une première composition en éléments majeurs. Puis nous décrivons la matrice correspondante afin d'effectuer un premier calcul d'ajustement du spectre expérimental. La composition de la matrice est ensuite ajustée manuellement de façon à obtenir une adéquation entre le spectre expérimental et le spectre simulé (figure II-11). Pour obtenir cet ajustement un autre paramètre est adapté, il s'agit du flux de photons d'excitation. Selon la géométrie de l'échantillon le volume d'interaction entre le faisceau incident et l'objet peut varier, ce qui impose d'accorder le flux effectivement mis en jeu dans l'expérience avec le spectre enregistré.

La formule de la matrice établie est composée des éléments lourds identifiés sous la forme d'oxydes simples. En exemple nous pouvons citer la matrice obtenue pour le premier

collyre *stratuticon* analysé dont la stœchiométrie entre les éléments est :  $\text{Pb}_9\text{Zn}_{20}\text{O}_{29}$  (figure II-11).

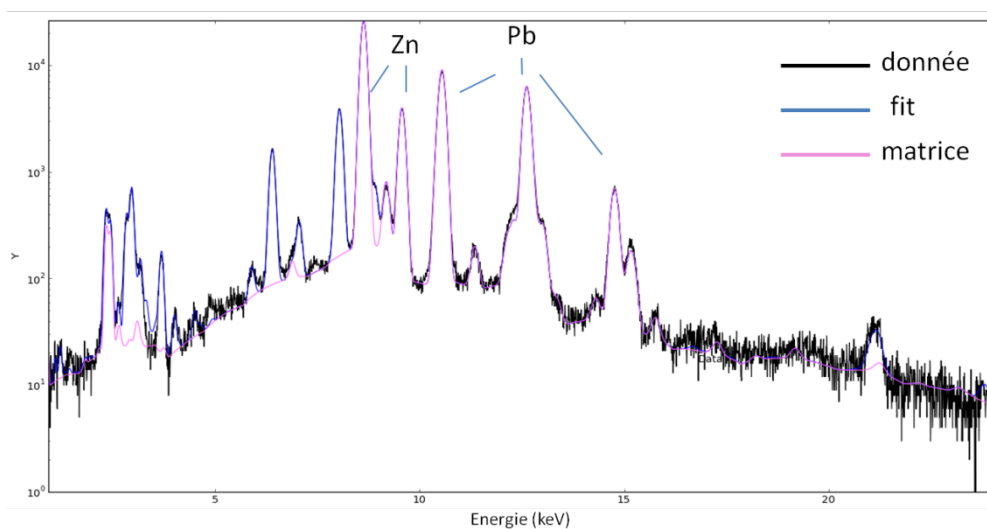


Figure II-11. Spectre XRF du collyre 1 de Lyon estampillé *stratuticon* (intensité en fonction de l'énergie) obtenu avec le tube RX Pd. Le spectre de la matrice a été ajusté pour se superposer avec le spectre des données. La matrice créée est  $\text{Pb}_9\text{Zn}_{20}\text{O}_{29}$  et le flux de photons a été estimé à  $1,3 \cdot 10^7$  photons/s.

L'identification et la quantification des éléments chimiques est la première étape de caractérisation des espèces constitutives des collyres. Ces données sont combinées ensuite avec les résultats obtenus en XRD.

### II.3.2. Combinaison des données XRF-XRD

La caractérisation des éléments chimiques aide, dans une première étape, à identifier les composés cristallins présents dans les diffractogrammes des collyres. Dans une seconde étape, à partir des phases minérales détectées par XRD et des éléments chimiques dosés, nous avons cherché à quantifier les proportions entre les composants de la fraction inorganique des collyres. Chaque élément chimique peut être associé à un ou plusieurs composés (minéraux à base de métaux). La méthode de quantification que nous proposons ici suppose que chaque élément métallique n'est associé qu'à un unique composé minéral. Pour commencer, le pourcentage massique de chaque élément est calculé au sein de chacune des phases minérales identifiées en XRD (tableau II-2).

**Tableau II-2. Pourcentages massiques de chaque élément constituant les composés minéraux habituellement identifiés dans les collyres archéologiques par XRD.**

Eléments	PbCO <sub>3</sub>	2PbCO <sub>3</sub> .Pb(OH) <sub>2</sub>	ZnO	ZnCO <sub>3</sub>	Zn <sub>5</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>	Cu <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub>	Cu <sub>2</sub> O	KFe <sub>3</sub> (OH) <sub>6</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	As <sub>4</sub> S <sub>4</sub>
%Pb	77,54	80,14								
%Zn			80,34	45,6	59,55					
%Cu						57,48	88,82			
%Fe								33,45	69,94	
%Si										
%S								12,81		
%Ca										
%K								7,81		
%C	4,49	3,1		8,37	4,38	5,43				
%O	17,96	16,5	19,66	44,63	34,97	36,18	11,18	44,73	30,06	29,97
%H		0,26		1,4	1,1	0,91		1,21		
%As										70,03
Masse totale (g/mol)	267,21	775,63	81,38	143,4	549,01	221,12	143,09	500,81	159,69	106,99

Le pourcentage de l'élément métallique d'intérêt est ensuite comparé à celui obtenu lors de la quantification par XRF pour calculer la quantité de l'espèce cristalline dans laquelle il est intégré selon la formule suivante :

$$\% \text{ of the compound} = \frac{\% \text{ of element in the sample} * 100}{\% \text{ element in the compound structure}}$$

Nous calculons une quantification relative afin de la comparer aux recettes antiques. Nous estimons que la totalité de la partie inorganique est égale à 100% et nous calculons la proportion de chacun des minéraux en répartissant les éléments quantifiés par XRF dans les structures identifiées en XRD.

Dans de rares cas, si deux composés identifiés incluent le même métal et qu'ils présentent un autre élément mesuré qui permet de les discriminer, alors la quantification de chacun de ces composés est possible. C'est le cas de l'hématite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et de la jarosite (KFe<sub>3</sub>(OH)<sub>6</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) toutes deux présentes dans le collyre 9 de Lyon (cf chapitre IV). La quantité de fer mesurée est issue de ces deux composés identifiés par XRD. Cependant, l'analyse XRF permet de quantifier la teneur en potassium dans l'échantillon. La quantification de la jarosite est alors effectuée à partir de cet élément. Une fois la jarosite quantifiée, il est possible de remonter à la quantité de fer impliqué dans sa structure, de la déduire de la quantité de fer totale mesurée pour obtenir la quantité de fer présente sous forme d'hématite. Ainsi il est possible de quantifier séparément les deux phases contenant du fer grâce à un élément propre à l'une d'elles.

L'utilisation de ce protocole de quantification des phases nécessite une quantification XRF fiable et des résultats XRD de qualité suffisante pour identifier les phases présentes. Dans le cas de nos échantillons archéologiques, il est possible d'avoir une bonne quantification des éléments par XRF, grâce à l'ajustement de la matrice. Les résultats obtenus par XRD sont plus difficiles à exploiter à cause du travail en réflexion, de l'impression d'une partie des cercles uniquement, de la granulométrie hétérogène et de la déformation des intensités et des morphologies des pics qu'elle implique.

Il ne faut pas perdre de vue que, dans cette approche, les résultats obtenus sont uniquement des proportions entre phases cristallines. Les autres composés ne sont donc pas pris en compte. Par ailleurs, une autre limite de cette approche réside dans le fait que nous considérons l'ensemble des éléments quantifiés par XRF comme appartenant aux structures cristallines identifiées en XRD. Si les éléments considérés, métaux de transition et métaux lourds, sont présents dans des phases non cristallines, les résultats de la quantification seront donc biaisés. Lors de la mise en œuvre de cette méthodologie dans la suite de ce travail, nous discuterons, au cas par cas, de la possible présence de ces composés amorphes.

La méthodologie classique de quantification des phases par XRD est effectuée par affinement de Rietveld. Cependant, ce procédé de quantification nécessite des données XRD de très bonne qualité (par exemple, une source de rayons X synchrotron) impossibles à obtenir avec nos conditions expérimentales et le respect de l'intégrité des échantillons. Notre protocole, simple de mise en œuvre, permet d'avoir des quantifications structurales pertinentes à partir de techniques portables employées pour l'étude d'échantillons archéologiques complexes.

## *Références bibliographiques du chapitre II*

---

- Adriaens A. (2005). Non-destructive analysis and testing of museum objects: An overview of 5 years of research, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **60**, 1503-1516.
- Barbillat J., Roussel B. et Da Silva E. (1999). Use of multi-notch filter for simultaneous recording of stokes and anti-stokes Raman signals close to the exciting line, *Journal of Raman Spectroscopy*, **30**, 745-755.
- Barone G., Crupi V., Galli S., Majolino D., Migliardo P. et Venuti V. (2003). Spectroscopic investigation of Greek ceramic artefacts, *Journal of Molecular Structure*, **651**, 449-458.
- Bersani D. et Lottici P. (2016). Raman spectroscopy of minerals and mineral pigments in archaeometry, *Journal of Raman Spectroscopy*, **47**, 499-530.
- Bertrand L., Cotte M., Stampanoni M., Thoury M., Marone F. et Schoder S. (2012). Development and trends in synchrotron studies of ancient and historical materials, *Physics Reports-Review Section of Physics Letters*, **519**, 51-96.
- Bouchard M. et Smith D. C. (2003). Catalogue of 45 reference Raman spectra of minerals concerning research in art history or archaeology, especially on corroded metals and coloured glass, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **59**, 2247-2266.
- Brunetti A., Golosio B., Schoonjans T. et Oliva P. (2015). Use of Monte Carlo simulations for cultural heritage X-ray fluorescence analysis, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **108**, 15-20.
- Cardeira A. M., Longelin S., Le Gac A., Nogueira I., Carvalho M. L. et Manso M. (2013). Spectroscopic Characterization of a Contemporary Indian Miniature Painting, *Applied Spectroscopy*, **67**, 1376-1381.
- Castro K., Proietti N., Princi E., Pessanha S., Carvalho M. L., Vicini S., Capitani D. et Madariaga J. M. (2008). Analysis of a coloured Dutch map from the eighteenth century: The need for a multi-analytical spectroscopic approach using portable instrumentation, *Analytica Chimica Acta*, **623**, 187-194.
- Colomban P. (2005). Raman  $\mu$ -spectrometry, a unique tool for on-site analysis and identification of ancient ceramics and glasses, *Materials Issues in Art and Archaeology VII*, Materials Research Society, Warrendale, **852**, 265-279.
- Colomban P. (2012). The on-site/remote Raman analysis with mobile instruments: a review of drawbacks and success in cultural heritage studies and other associated fields, *Journal of Raman Spectroscopy*, **43**, 1529-1535.
- Creagh D. (2007). Synchrotron radiation and its use in art, archeometry and cultural heritage studies, *Physical Techniques in the Study of Art, Archaeology and Cultural Heritage*, Creagh D. et Bradley D. (Eds.), Elsevier, **2**, 1-96.
- de Viguerie L., Duran A., Bouquillon A., Sole V. A., Castaing J. et Walter P. (2009). Quantitative X-ray fluorescence analysis of an Egyptian faience pendant and comparison with PIXE, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **395**, 2219-2225.
- Dooryhee E., Anne M., Bardies I., Hodeau J. L., Martinetto P., Rondot S., Salomon J., Vaughan G. B. M. et Walter P. (2005). Non-destructive synchrotron X-ray diffraction



- mapping of a Roman painting, *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, **81**, 663-667.
- Franquelo M. L., Duran A., Castaing J., Arquillo D. et Perez-Rodriguez J. L. (2012). XRF,  $\mu$ -XRD and  $\mu$ -spectroscopic techniques for revealing the composition and structure of paint layers on polychrome sculptures after multiple restorations, *Talanta*, **89**, 462-469.
- Futamata M. (1996). Dielectric filter for highly sensitive Raman spectroscopy, *Applied Spectroscopy*, **50**, 199-204.
- Janssens K. et van Grieken R. (2004). Non-destructive microanalysis of cultural heritage materials, Janssens K. et van Grieken R. (Eds.), *Wilson & Wilson's, Antwerp*, **XLII**.
- Lau D., Kappen P., Strohschnieder M., Brack N. et Pigram P. J. (2008). Characterization of green copper phase pigments in Egyptian artifacts with X-ray absorption spectroscopy and principal components analysis, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, **63**, 1283-1289.
- Lin M. L., Ran F. R., Qiao X. F., Wu J. B., Shi W., Zhang Z. H., Xu X. Z., Liu K. H., Li H. et Tan P. H. (2016). 0 Ultralow-frequency Raman system down to  $10\text{ cm}^{-1}$  with longpass edge filters and its application to the interface coupling in t(2+2)LGs, *Review of Scientific Instruments*, **87**.
- Lutterotti L., Dell'Amore F., Angelucci D. E., Carrer F. et Gialanella S. (2016). Combined X-ray diffraction and fluorescence analysis in the cultural heritage field, *Microchemical Journal*, **126**, 423-430.
- Madariaga J. M. (2015). Analytical chemistry in the field of cultural heritage, *Analytical Methods*, **7**, 4848-4876.
- Manso M., Costa M. et Carvalho M. L. (2008). X-ray fluorescence spectrometry on paper characterization: A case study on XVIII and XIX century documents, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **63**, 1320-1323.
- Mendoza Cuevas A. et Fernandez-de-Cossio Dorta-Duque J. (2016). Hybrid-angle-energy dispersive low-power X-ray diffraction and fluorescence portable system for non-invasive study: Peak identification and object positioning corrections, *Microchemical Journal*, **124**, 235-240.
- Moretto P. et Beck L. (2004). Emission X induite par particules chargées (PIXE) : applications, *Techniques de l'ingénieur. Méthodes nucléaires d'analyse*, 2558.
- Pasteris J. D. (1989). In Situ Analysis in Geological Thin-Sections by Laser Raman Microprobe Spectroscopy: A Cautionary Note, *Applied Spectroscopy*, **43**, 567-570.
- Pichon L., Moignard B., Lemasson Q., Pacheco C. et Walter P. (2014). Development of a multi-detector and a systematic imaging system on the AGLAE external beam, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, **318**, 27-31.
- Pouyet E., Fayard B., Salome M., Taniguchi Y., Sette F. et Cotte M. (2015). Thin-sections of painting fragments: opportunities for combined synchrotron-based micro-spectroscopic techniques, *Heritage Science*, **3**;
- Prati S., Sciutto G., Bonacini I. et Mazzeo R. (2016). New frontiers in application of FTIR microscopy for characterization of Cultural Heritage materials, *Topics in Current Chemistry*, **374**, 1-32.

- Regert M., Guerra M.-F. et Reiche I. (2006). Physico-chimie des matériaux du patrimoine culturel, *Techniques de l'ingénieur Analyses de surface et de matériaux*, 3780.
- Smith D. C. (2006). A review of the non-destructive identification of diverse geomaterials in the cultural heritage using different configurations of Raman spectroscopy, *Geomaterials in Cultural Heritage*, Geological Soc Publishing House, Bath, **257**, 9-32.
- Smith G. D. et Clark R. J. H. (2004). Raman microscopy in archaeological science, *Journal of Archaeological Science*, **31**, 1137-1160.
- Solé V. A., Papillon E., Cotte M., Walter P. et Susini J. (2007). A multiplatform code for the analysis of energy-dispersive X-ray fluorescence spectra, *Spectrochimica Acta Part B*, **62**, 63-68.
- Turner A., Comber S., Rees A. B., Gkiokas D. et Solman K. (2015). Metals in boat paint fragments from slipways, repair facilities and abandoned vessels: An evaluation using field portable XRF, *Talanta*, **131**, 372-378.
- Van de Voorde L., Van Pevenage J., De Langhe K., De Wolf R., Vekemans B., Vincze L., Vandenaabeele P. et Martens M. P. J. (2014). Non-destructive in situ study of "Mad Meg" by Pieter Bruegel the Elder using mobile X-ray fluorescence, X-ray diffraction and Raman spectrometers, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **97**, 1-6.
- Van de Voorde L., Vekemans B., Verhaeven E., Tack P., De Wolf R., Garrevoet J., Vandenaabeele P. et Vincze L. (2015). Analytical characterization of a new mobile X-ray fluorescence and X-ray diffraction instrument combined with a pigment identification case study, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **110**, 14-19.
- Vandenaabeele P., Weis T. L., Grant E. R. et Moens L. J. (2004). A new instrument adapted to in situ Raman analysis of objects of art, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **379**, 137-142.
- Vandenaabeele P., Edwards H. G. M. et Moens L. (2007). A Decade of Raman Spectroscopy in Art and Archaeology, *Chemical Reviews*, **107**, 675-686.
- Vittiglio G., Bichhneier S., Klinger P., Heckel J., Fuzhong W., Vincze L., Janssens K., Engstrom P., Rindby A., Dietrich K., Jembrih-Simburger D., Schreiner M., Denis D., Lakdar A. et Lamotte A. (2004). A compact  $\mu$ -XRF spectrometer for (in situ) analyses of cultural heritage and forensic materials, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, **213**, 693-698.

## Liste des figures du chapitre II

---

- Figure II-1. Schéma des différentes transitions énergétiques pouvant se produire lors de l'exposition de la matière par une source excitatrice monochromatique d'énergie  $E_0 = h\nu_0$  ainsi qu'une illustration du spectre résultant présentant les diffusions Raman Stokes et anti-Stokes ainsi que la diffusion Rayleigh. .... 69
- Figure II-2. Une liaison chimique peut être représentée comme un ressort de raideur  $k$  entre deux atomes de masses  $m_1$  et  $m_2$  distants d'une longueur  $r$ . .... 70
- Figure II-3. Différents modes de filtration de la diffusion Rayleigh en fonction de l'utilisation de filtre *notch* (à gauche) et de filtre *edge* (à droite) (image issue de <http://www.omegafilters.com>) ..... 72
- Figure II-4. Schéma du spectromètre HR800 équipé du système ULF filtrant la diffusion Rayleigh pour une meilleure observation des basses fréquences. La longueur d'onde laser utilisée (514 nm) traverse le microscope optique jusqu'à l'échantillon. Le signal Raman émis par celui-ci est récolté par l'objectif du microscope, filtré par le dispositif ULF, dispersé sur le réseau 1800 traits/mm puis conduit par des miroirs jusqu'au détecteur CCD. .... 74
- Figure II-5. Photographie du spectromètre portable HE785 et de ses différents éléments constitutifs. 77
- Figure II-6. Schéma du principe de la diffraction des rayons X par un cristal. Où  $d$  est la distance inter-réticulaire et  $\theta$  l'angle d'incidence des rayons X. .... 79
- Figure II-7. Schéma du principe de la fluorescence X (XRF). La réorganisation des couches électroniques peut conduire à l'émission de rayons X nommés en fonction des couches électroniques concernées. .... 80
- Figure II-8. Schéma du dispositif portable d'analyse XRD et XRF conçu au LAMS. .... 83
- Figure II-9. Positionnement du collyre 2 de Lyon pour une analyse XRD et XRF. Le collyre est placé sur une plaque en verre puis, à l'aide d'une pince et des translations de l'appareil, il est positionné dans l'alignement du laser et des faisceaux de rayons X. .... 84
- Figure II-10. Anneaux de diffraction obtenus pour les fragments LY06 et LY09 des collyres de Lyon avec l'appareil de XRD portable du LAMS. La comparaison des images a permis d'établir qu'ils proviennent tout deux du collyre 8. .... 86
- Figure II-11. Spectre XRF du collyre 1 de Lyon estampillé *stratuticon* (intensité en fonction de l'énergie) obtenu avec le tube RX Pd. Le spectre de la matrice a été ajusté pour se superposer avec le spectre des données. La matrice créée est  $Pb_9Zn_{20}O_{29}$  et le flux de photons a été estimé à  $1,3 \cdot 10^7$  photons/s. .... 88

## *Liste des tableaux du chapitre II*

---

Tableau II-1. Bandes Raman observées dans ce travail pour les composés d'intérêt comportant du plomb. Dans l'ordre, les composés analysés sont la laurionite  $\text{PbCl(OH)}$ , la cotunnite  $\text{PbCl}_2$ , la phosgénite  $\text{Pb}_2(\text{CO}_3)\text{Cl}_2$ , qui sont toutes trois des composés utilisés dans le khôl égyptien antique et ont été synthétisées au laboratoire. L'hydrocérusite  $2\text{PbCO}_3 \cdot (\text{Pb(OH)}_2)$ , la cérusite  $\text{PbCO}_3$ , la litharge  $\alpha\text{-PbO}$ , le massicot  $\beta\text{-PbO}$ , le minium  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  et la plattnérite  $\text{PbO}_2$  analysés proviennent de cristaux naturels de la collection de minéralogie de l'Université Pierre et Marie Curie. Les bandes en rouge n'ont jamais été décrites auparavant dans la littérature..... 76

Tableau II-2. Pourcentages massiques de chaque élément constituant les composés minéraux habituellement identifiés dans les collyres archéologiques par XRD..... 89

## ***Chapitre III. Les répliques des systèmes chimiques inorganiques***

---

L'étude des objets muséaux requiert un protocole d'analyses éprouvé et efficace. En effet, les musées sont plus enclins à donner accès aux collections lorsque la démarche analytique a fait ses preuves. De plus, les techniques utilisées dans cette thèse sont des techniques d'identification par comparaison des résultats avec des références répertoriées. Avant d'analyser les collyres conservés dans les musées, il était important d'anticiper au mieux la nature des ingrédients dans les collyres et leurs réponses analytiques.

Dans les recettes anciennes, certains composés sont dits « brûlés »<sup>19</sup>, et en particulier les composés inorganiques. Parmi tous les ingrédients d'origine minérale, neuf d'entre eux apparaissent parfois brûlés ou cuits : *aes*, *chalcis*, *misy*, *cadmia*, *cerussa*, *plumbus*, *stibius*, *spuma argenti* et la terre de Samos. L'*aes* et le *chalciteos* correspondent au cuivre brut. Le *misy* est également un composé de cuivre mais dont la nature chimique exacte reste encore incertaine. Le terme *cadmia*, ou cadmie, est souvent associé aux carbonates de zinc. La *cerussa* correspondrait aux blancs de plomb, c'est-à-dire aux carbonates de plomb appelés « cérusite » et « hydrocérusite ». La terre de Samos pourrait correspondre à une argile colorée mais comme son occurrence dans les recettes est très faible, elle ne sera pas étudiée dans ce travail. Les métaux ou sels métalliques préparés thermiquement sont donc le cuivre, le zinc, le plomb et leurs dérivés. Nous nous consacrerons donc, dans la première partie de ce chapitre, à l'étude des transformations thermiques de ces espèces chimiques pour tenter de mieux appréhender les compositions des collyres archéologiques.

La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à l'étude de la stabilité des composés ayant servi à la fabrication des collyres. En effet, même si l'ensemble des ingrédients sont préparés séparément, ils peuvent réagir entre eux lors du façonnage ou de l'utilisation du collyre. Des réactions chimiques ont pu également se produire lors de l'enfouissement des objets, en présence d'eau infiltrée et/ou de sels minéraux. En se basant la réplique de systèmes correspondant à des mélanges mentionnés dans des recettes antiques, nous tenterons de comprendre la chimie présente derrière l'élaboration, l'utilisation et l'altération d'un collyre antique. D'un côté la stabilité des systèmes a été étudiée théoriquement à partir d'un logiciel de simulation des équilibres chimiques en solution pour évaluer le comportement des

---

<sup>19</sup> Les termes les plus employés dans les recettes antiques sont les adjectifs *ustus* (*a,um*) ou *combustus* (*a,um*) lorsque les ingrédients sont brûlés. D'autres termes existent comme *coctus* (*a,um*), *assatus* (*a,um*), *semiassatus* (*a,um*) selon si l'ingrédient est cuit ou à moitié cuit.

composés minéraux en milieux aqueux. D'un autre côté, certains systèmes ont été sélectionnés pour être reproduits en laboratoire, soumis à diverses transformations (thermiques ou chimiques) puis analysés par les techniques analytiques mises en œuvre dans ce travail.

### **III.1. Etude de la transformation thermique des sels de métaux**

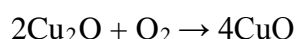
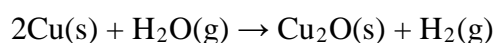
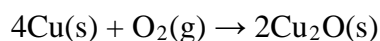
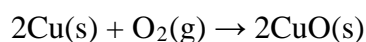
L'objectif de cette étude est d'être capable de prédire, le plus précisément possible, quels étaient les composés réellement introduits dans les collyres lorsque ceux-ci étaient préalablement brûlés ou cuits. Les études de la transformation thermique des composés de cuivre et de zinc sont plus connues que celles des carbonates de plomb. Une attention tout particulière a donc été apportée à la transformation thermique de ces derniers.

#### **III.1.1. Transformation thermique des composés de zinc et de cuivre**

##### ***III.1.1.1. Composés du cuivre***

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, le cuivre est un des métaux les plus utilisés dans les recettes de collyres antiques. Utilisé brut ou sous la forme de sels métalliques, il est souvent brûlé avant emploi. La cuprite ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) est le principal produit d'oxydation du cuivre et de ses alliages lorsqu'il est chauffé à l'air. Elle forme rapidement une couche rouge à la surface du cuivre métallique exposé à l'air (Zhu *et al.*, 2002). Il existe un deuxième oxyde de cuivre stable dans un système cuivre-oxygène : la ténorite ( $\text{CuO}$ ) (Park et Natesan, 1993).

La transformation thermique du cuivre conduit à la formation de ces deux oxydes de cuivre. Sabbe *et al.* ont chauffé du cuivre métallique entre 800 et 900°C en atmosphère oxydante et proposent le mécanisme réactionnel suivant (Sabbe *et al.*, 2015).



Zhu *et al.* observent la formation d'une couche de cuprite et d'une couche de ténorite bien que la cuprite prédomine de 600 à 900°C sous une pression d'oxygène de 0,1 MPa (Zhu *et al.*, 2002). Dans leur étude, Zhu *et al.* ont conclu que la croissance de la couche de ténorite est plus faible que celle de la cuprite et, qu'à 800°C, elle n'est composée que d'une seule couche de cristaux de  $\text{CuO}$ . Le taux d'oxydation dépendrait également de la pression en

oxygène pour les températures comprises entre 350 et 500°C. Au-delà de 600°C, la pression en oxygène n'impacte plus le taux d'oxydation du cuivre.

Après cuisson de coupon de cuivre dans une flamme réductrice (800-900°C) suivie d'une exposition à l'air, Sabbe *et al.* ont observé, par plusieurs techniques analytiques dont la XRD, la formation d'une patine composée à 91,4% de cuprite et à 8,6% de ténorite (Sabbe *et al.*, 2015).

Parmi les composés de cuivre d'intérêt dans ce travail, la malachite est le carbonate de cuivre supposé composer le vert-de-gris naturel décrit par Pline l'Ancien (chapitre I). Brown *et al.* ont notamment étudié la décomposition thermique de la malachite (Brown *et al.*, 1984). D'après Brown *et al.*, elle se décompose en une seule étape à 380°C pour donner la ténorite. Les pertes des hydroxydes et des carbonates seraient donc simultanées.

Frost *et al.* ont également étudié la stabilité thermique de la malachite (Frost *et al.*, 2002). D'après eux, la malachite se décompose thermiquement en six étapes. Les deux premières correspondent à la déshydratation de la malachite à 250 et 321°C. Les troisièmes et quatrièmes étapes à 332 et 345°C, concernent la perte d'eau associée à la perte de carbonates. L'étape cinq à 362°C marque la transformation en ténorite puis la sixième étape à 842°C sa réduction en cuprite. La décomposition thermique de la malachite en ténorite est considérée comme complète dès 375°C (Frost *et al.*, 2002). Cette température de transformation de la malachite en oxyde de cuivre est très proche de celle observée par Brown *et al.* (Brown *et al.*, 1984).

Dans le cas de l'étude des recettes de collyres antiques, le vert-de-gris et le cuivre sont souvent brûlés. Nous pouvons supposer que ce traitement thermique conduit à la formation d'un mélange de cuprite et de ténorite ou de cuprite seule, uniquement si la température de cuisson est assez élevée (> ~850°C).

### **III.1.1.2. Composés du zinc**

Les composés du zinc étudiés ici sont les carbonates qui composent la cadmie. C'est pourquoi, nous ne nous intéresserons qu'à la transformation thermique des carbonates de zinc, l'hydrozincite ( $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ ) et la smithsonite ( $ZnCO_3$ ). Celle-ci a été étudiée par plusieurs auteurs dont les résultats restent sensiblement les mêmes. Tous s'accordent sur le fait que la transformation thermique des carbonates de zinc s'effectue en une seule étape pour former l'oxyde de zinc ( $ZnO$ ).

Par analyse thermogravimétrique, Kanari *et al.* ont noté, le début de la transformation de l'hydrozincite en oxyde de zinc (ZnO), à partir de 150°C, bien que la majorité de l'hydrozincite se soit transformée à 200°C (Kanari *et al.*, 2002). Hales et Forst ont observé cette transformation à 220°C tandis que Moezzi *et al.* l'ont observée à 240°C (Hales et Frost, 2008 ; Moezzi *et al.*, 2014). Nistor *et al.* ont étudié la transformation d'une hydrozincite enrichie en manganèse. Ils ont déterminé deux températures de transition, une dans l'air, autour de 225°C et la deuxième dans le vide, à 175°C (Nistor *et al.*, 2011).

La smithsonite (ZnCO<sub>3</sub>) est un peu plus stable thermiquement. Vagvolgyi *et al.* ont observé la perte des carbonates de la smithsonite à 226°C (Vagvolgyi *et al.*, 2008) tandis que Hales et Frost ont observé la transformation thermique de la smithsonite à 293°C (Hales et Frost, 2008). Nous pouvons conclure de ces études que l'ajout de cadmie dite « brûlée » dans les recettes antiques correspond en réalité à l'ajout d'oxyde de zinc (ZnO).

### **III.1.2. Transformation thermique des carbonates de plomb**

#### ***III.1.2.1. Les carbonates de plomb : cérusite et hydrocérusite***

Il existe plusieurs appellations latines pouvant correspondre aux composés à base de plomb. La signification chimique des termes antiques est incertaine et cette incertitude s'accroît lorsque ces composés sont dits « brûlés ». L'usage des carbonates de plomb dans l'Antiquité est déjà attesté, pour les cosmétiques ainsi que pour la peinture (Cotte, 2004, Welcomme, 2007). Face à la grande demande durant dans l'Antiquité, les carbonates de plomb étaient synthétisés. Pline l'Ancien décrit un protocole de synthèse complet de la céruse :

« [...] le psimythion, c'est-à-dire la céruse, est fourni aussi par les forges de plomb ; la meilleure céruse vient de Rhodes. On la fait de râpures de plomb très menues, qu'on met au-dessus d'un vase rempli de très fort vinaigre ; ces râpures se dissolvent ainsi. Ce qui tombe dans le vinaigre est séché, moulu, tamisé, mêlé de nouveau à du vinaigre, divisé en trochisques, et séché au soleil en été. [...] »

Pline l'Ancien, Histoire Naturelle, livre XIV, 54,  
traduit par M. E. Littré.

Je me suis donc intéressée aux deux carbonates de plomb les plus répandus et étudiés, la cérusite (PbCO<sub>3</sub>, notée Cs) et l'hydrocérusite (2PbCO<sub>3</sub>.Pb(OH)<sub>2</sub>, notée HCs).

#### **Hydrocérusite (2PbCO<sub>3</sub>.Pb(OH)<sub>2</sub>)**



L'hydrocérusite est un hydroxy-carbonate de plomb de couleur blanche et de formule  $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ . Il est rare de la trouver à l'état naturel cependant, elle se retrouve dans différentes régions du monde : Langban (Suède), Varmland (Angleterre), dans les mines de Higher Pitts et Mendip Hills (Etats-Unis), dans les mines de Tsumeb en Namibie et dans les mines du Laurion (Grèce) (Ettler *et al.*, 2009). L'hydrocérusite peut se former naturellement à partir de l'oxyde de plomb PbO dans un sol calcaire, donc riche en carbonates, et dont le pH est basique (Birkefeld *et al.*, 2007). Elle est souvent associée à d'autres composés de plomb comme par exemple la litharge (PbO) et la cérusite en fonction de la mine d'extraction.

Des nombreux questionnements ont existé quant à la structure de l'hydrocérusite. Olby a découvert en 1966 qu'il existait en réalité deux carbonates de plomb basiques, l'hydrocérusite  $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$  et la plumbonacrite  $\text{Pb}_5(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_2$  (Olby, 1966). La structure cristalline de l'hydrocérusite a finalement été déterminée par Martinetto *et al.* (Martinetto *et al.*, 2002). La structure qu'ils ont proposée est composée de deux couches de  $\text{PbCO}_3$  (couche A) et d'une couche de  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  (couche B) selon la séquence d'empilement ...BAABAA... correspondant à un système trigonal du groupe  $R\bar{3}m$  (figure III-1). Ses paramètres de mailles sont  $a = b = 5,2465 \text{ \AA}$ ,  $c = 23,702 \text{ \AA}$ . La position des hydrogènes dans la structure de l'hydrocérusite a été précisée par calcul par Bissengaliyeva (Bissengaliyeva, 2009).

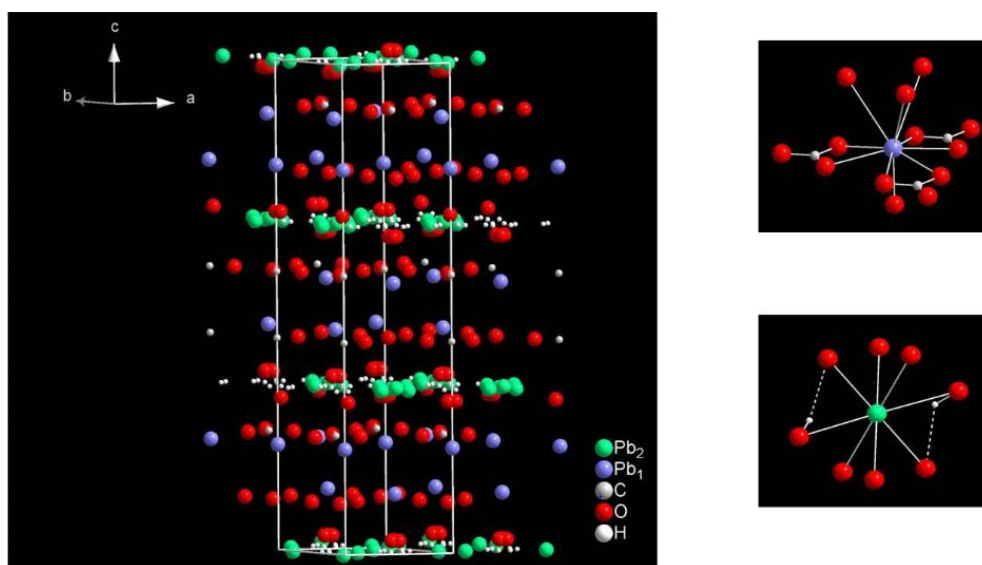


Figure III-1. Structure de l'hydrocérusite déterminée par Martinetto *et al.* (Martinetto P. *et al.*, 2002).

Dans le cas de l'hydrocérusite, les carbonates des couches A ne sont pas équivalents ce qui peut s'expliquer par la présence des hydrogènes dans la structure qui se lie par liaison hydrogène avec les oxygènes des carbonates. Ceci conduit en spectroscopie Raman à l'observation d'une elongation symétrique différente ( $\nu_1$ ) des carbonates pour chacun des

carbonates avec deux bandes à environ 1049 et 1056  $\text{cm}^{-1}$  (figure III-2). *A contrario*, dans la structure de la cérusite il n'y a pas de différence entre les carbonates dont la vibration d'élongation est uniquement présente à 1054  $\text{cm}^{-1}$  sur son spectre Raman (figure III-3).

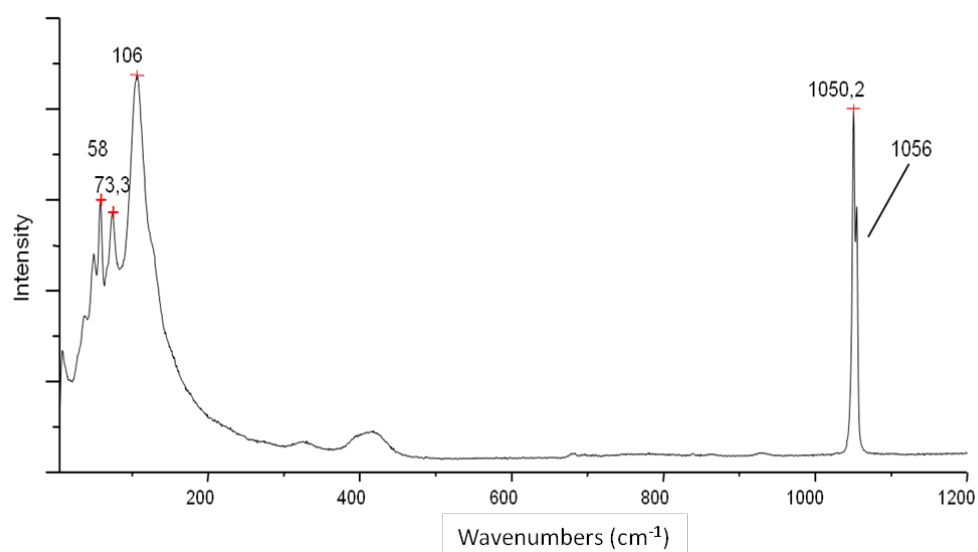


Figure III-2 Spectre Raman de l'hydrocérusite de synthèse (voir annexe III) obtenu par analyse avec le spectromètre HR 800.

### Cérusite ( $\text{PbCO}_3$ )

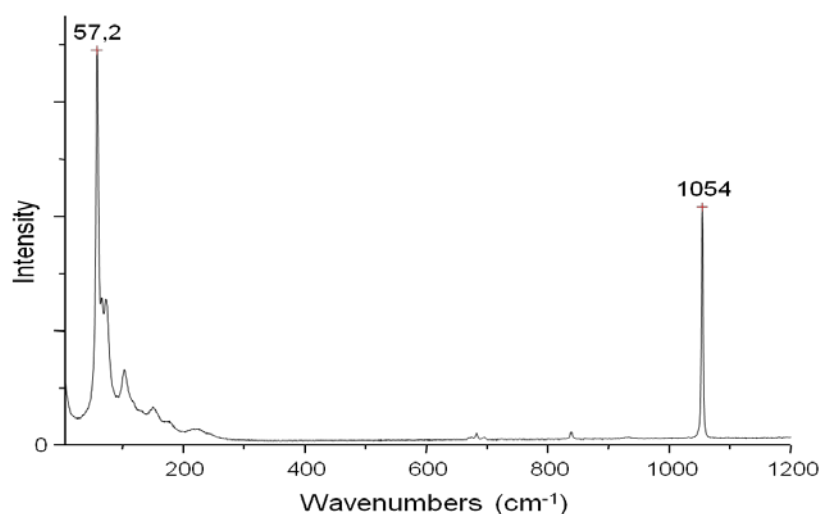


Figure III-3. Spectre Raman de la cérusite obtenu à partir d'un cristal de cérusite analysé avec le spectromètre HR 800.

La cérusite est un carbonate de plomb de formule  $\text{PbCO}_3$ . On retrouve principalement ce minéral de couleur blanche dans les gisements de galène ( $\text{PbS}$ ). Elle est souvent associée à l'anglésite ( $\text{PbSO}_4$ ) issue elle-même de la transformation de la galène ainsi qu'à la smithsonite ( $\text{ZnCO}_3$ ). La cérusite peut être native mais peut également se former à partir de l'anglésite dans des conditions environnementales alcalines ( $\text{pH} > 7$ ).

La cérosite est le plus commun des minéraux du plomb. Il existe de nombreuses sources de cérosite à travers le monde. En France, des gisements de cérosite existent à Melle (Deux Sèvres), Huelgoat (Finistère), Plélauff (Morbihan), Beaujeu (Saône-et-Loire), Sentein (Ariège), Roure les Rosiers (Puy-de-Dôme) et enfin Genolhac (Gard). Les gisements de cérosite sont plus facilement exploitables dans les roches calcaires. De beaux cristaux sont observés dans les gîtes de Mibladen (Maroc), de M'Fouati (Congo), d'Arizona (USA) et surtout du Tsumeb (Namibie)<sup>20</sup>.

La structure de la cérosite a été déterminée en 1933 par Colby et Lacoste et quelques précisions ont été apportées par Sahl puis par Chevrier *et al.* (Colby et Lacoste, 1933 ; Sahl, 1974 ; Chevrier *et al.*, 1992). Sa structure est de type aragonite, orthorhombique, et appartient au groupe d'espace *Pmcn*. Les paramètres de maille ont été déterminés par Chevrier *et al.* en utilisant la diffraction de neutrons :  $a = 5,179 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,492 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,141 \text{ \AA}$  (cité par Chang *et al.*, 1998).

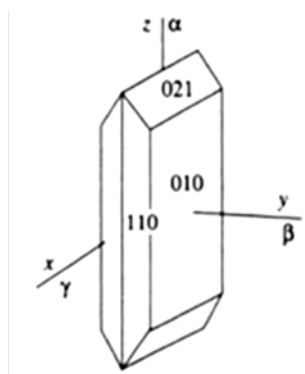


Figure III-4. Modèle général de morphologie des cristaux de l'hydrocérosite (Welcomme, 2007).

Les cristaux de cérosite se présentent le plus souvent sous forme d'aiguilles (Sanchez-Navas *et al.*, 2013). Néanmoins, Franke et Lenk ont démontré que sous différentes conditions hydrothermales, les cristaux pouvaient prendre des formes variées (Franke et Lenk, 1981).

Ces deux carbonates (hydrocérosite et cérosite) peuvent se différencier aisément par leurs spectres Raman (figure III-2 et III-3), en particulier par la partie basse fréquences (inférieure à  $100 \text{ cm}^{-1}$ ) qui permet une identification univoque, même si les conditions expérimentales ne permettent pas la distinction des différentes vibrations des carbonates.

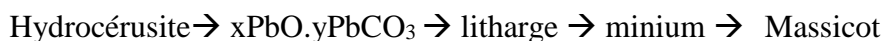
La décomposition thermodynamique des carbonates de plomb est un phénomène complexe. De nombreuses études ont été effectuées en ATG (analyse thermogravimétrique) et

<sup>20</sup> Informations issues de la base de données en ligne Mindat : <http://www.mindat.org/min-934.html>

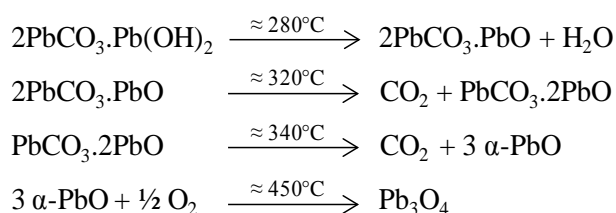
DSC<sup>21</sup> (calorimétrie différentielle à balayage) complétées par de la caractérisation structurale par XRD. Par ATG, il s'agit de mesurer en fonction de la température les variations de masse de façon très précise. Par exemple, une perte de masse peut correspondre à un fragment détaché du composé initial, comme la perte d'une molécule d'eau. La DSC permet de mesurer au cours d'une montée en température la différence de flux de chaleur échangé par un échantillon par rapport à une référence. Ces mesures permettent de définir les différentes transitions de phase subies par l'échantillon. A partir des mesures de perte de masse et des transitions de phases qui se produisent à une température précise ou sur une plage de température, il est possible de construire un schéma d'évolution du composé en fonction de la température. Les caractérisations complémentaires par XRD permettent une identification structurale des composés formés au cours des expériences en température.

### Hydrocérusite

Il existe de nombreuses études de la transformation thermique de l'hydrocérusite mais peu arrivent aux mêmes conclusions. Le schéma de transformation suivrait ces étapes successives (Aze, 2005) :



Ce schéma simplifié ne correspond pas toujours à ce qui a été observé et les températures de transition sont discutées. Dans la thèse de Welcomme les différentes étapes des changements de phase sont résumées de la façon suivante (Welcomme, 2007) :



Les températures de transformation et de décomposition ne sont pas les mêmes selon les études et les auteurs. Il faut aussi souligner que les conditions expérimentales ont une grande influence sur les produits des réactions. La voie de décomposition présentée par Welcomme (2007) fait état de la formation de minium (Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). Il semble cependant que la durée de cuisson joue un rôle essentiel dans la formation de ce dernier. Ciormartan *et al.*

<sup>21</sup> Differential Scanning Colorimetry.

soulignent qu'à moins d'une heure de cuisson seuls les oxydes de plomb sont observés (Ciomartan *et al.*, 1996). En augmentant le temps de cuisson et sous des conditions expérimentales particulières, Ciomartan *et al.*, observent la transformation du minium en massicot de 607°C à 625°C sous flux de dioxygène ou de 512°C à 552°C sous flux d'air (Ciomartan *et al.*, 1996).

Dans d'autres études nous pouvons voir que Mallika et Sreedharan proposent la transition  $\alpha/\beta$  du monoxyde de plomb à 489°C (Mallika et Sreedharan, 1995) et que seul le massicot ( $\beta$ -PbO) serait stable pour des températures supérieures. Boutarfaia rapporte de son côté que la transformation du minium en massicot s'observe à une température de 560°C tandis que Risold *et al.* affirment que l'équilibre entre les deux est compris entre 533,8°C et 536,4°C (Boutarfaia, 2000 ; Risold *et al.*, 2007). Au-delà des seuils de température, beaucoup d'opinions divergent également sur la nature des intermédiaires  $x\text{PbCO}_3.y\text{PbO}$ . Les plus observés sont le 2:1, le 1:1 et le 1:2.

Pour résumer l'ensemble des données de la littérature, le tableau III-1 présente une synthèse des différentes étapes de décomposition thermique de l'hydrocérusite ainsi que les conditions expérimentales sous lesquelles elles ont été observées.

Une fois de plus, la nature de l'atmosphère de cuisson, les pressions partielles des gaz actifs dans les réactions étudiées, ainsi que les températures et durées de chauffe, influent considérablement les résultats obtenus. D'un autre côté, les techniques analytiques pour caractériser les composés formés possèdent des sensibilités qui leur sont propres et apportent des informations différentes et complémentaires qui peuvent impacter les interprétations avancées. Pour mieux prévoir les composés attendus dans les collyres archéologiques, nous avons à notre tour étudié la transformation thermodynamique de l'hydrocérusite.

**Tableau III-1. Résumé des transformations thermiques de l'hydrocérusite observées sous différentes conditions expérimentales dans la littérature. Chaque intermédiaire identifié y est répertorié ainsi que la température à laquelle il est formé.**

Auteurs	T (°C)	2PbCO <sub>3</sub> .PbO	4PbCO <sub>3</sub> .3PbO	PbCO <sub>3</sub> .PbO	2PbCO <sub>3</sub> .3PbO	PbCO <sub>3</sub> .2PbO	PbCO <sub>3</sub>	PbO	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Analyses et conditions
Beck, 1950	235-290	X								HCs de synthèse
	430					X				
	490							X		
	345	X								HCs de Mammoth, Arizona, USA
	385					X				
500							X			
Beck, 1950	295	X								HCs de Mendip Hills, Angleterre
	380					X				
	485							X		
Pannetier et al., 1966	170	X								ATG et XRD atmosphère de CO <sub>2</sub>
	300					X				
	420							X		
Komoda et al., 1970	220	X								
	270					X				
	?							X		
Andreeva et Limar, 1970	240	X								ATG-ATD, IR et XRD probablement atmosphère de CO <sub>2</sub>
	348-350			X						
	390-400					X				
	450-470							X		
Sarig et Kahana, 1976	140	X								ATG et XRD atmosphère d'argon
	240				X					
	320							X		
Ball et Casson, 1977	225	X								ATG, XRD, IR atmosphère P <sub>CO2</sub> = 0 atm
	314			X						
	360							X		
	225	X								ATG, XRD, IR atmosphère P <sub>CO2</sub> = 0.025 atm
	364			X						
	392					X				
	417							X		ATG, XRD, IR atmosphère P <sub>CO2</sub> = 0.10 atm
	225	X								
	387			X						
	412					X				
447							X		ATG, XRD, IR atmosphère P <sub>CO2</sub> = 1 atm	
267	X									
410			X							
472					X					
490							X			
Yamaguchi et al., 1980	200			X						ATG, XRD, in air
	300							X		
	200						X			ATG, XRD, P <sub>CO2</sub> = 3 atm
	330			X						
	400					X				
410							X			
Auteurs	T	2PbCO <sub>3</sub> .PbO	4PbCO <sub>3</sub> .3PbO	PbCO <sub>3</sub> .PbO	2PbCO <sub>3</sub> .3PbO	PbCO <sub>3</sub> .2PbO	PbCO <sub>3</sub>	PbO	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Analyses et conditions

	(°C)											conditions
Yamaguchi et al., 1980	190									X		ATG, XRD, P <sub>CO2</sub> = 9 atm
	340	X										
	360				X							
	410							X				
	550										X	
	190	X			X			X		X		ATG, XRD, P <sub>CO2</sub> = 25 atm
	250									X		
370	X											
420				X								
460								X				
620											X	
Flemming et al., 1984	330	Majoritaire										ATG et XRD atmosphère de CO <sub>2</sub>
	416	Majoritaire		Traces				Minoritaire				
	425	Minoritaire						Majoritaire				
	452	Traces						Majoritaire				
Ciomartan et al., 1996	260	X	X	X						X		ATG, XRD et Raman air statique
	280	X	X	X				X				
	295		X	X				X				
	310			X				X				
	320			X				X		X		
	340							X		X		
	370									X		
	>370 1-2h										X	

## Cérusite

Tout comme pour l'hydrocérusite, la décomposition thermique de la cérusite a été très largement étudiée, sous des conditions variées, sans pour autant converger vers les mêmes conclusions. Les principales études, leurs conditions de réalisation et leurs résultats sont présentés de façon synthétique dans le tableau III-2. De nombreux intermédiaires du type  $x\text{PbCO}_3.y\text{PbO}$  ont été proposés dans les différentes études et ici aussi ces identifications peuvent être tributaires des techniques de caractérisation utilisées.

**Tableau III-2. Résumé des transformations thermiques de la cérusite observées sous différentes conditions expérimentales dans la littérature. Chaque intermédiaire identifié y est répertorié ainsi que la température à laquelle il est formé.**

Auteurs	T (°C)	$x\text{PbCO}_3.y\text{PbO}$ (valeurs x:y ci-dessous)									PbO	Pb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Analyses et conditions
		5 : 1	2 : 1	5 : 3	3 : 2	7 : 5	6 : 5	1 : 1	2 : 3	1 : 2			
Centnerswer et al., 1925	274			X									P <sub>CO2</sub>
	285							X					
	360								X				
	412									X			
Cuthbert et Rowland, 1947	250-380			X									DTA air
	535-560							X					
	855								X				
	880									X			
Auteurs	T (°C)	$x\text{PbCO}_3.y\text{PbO}$ (valeurs x:y ci-dessous)									PbO	Pb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Analyses et conditions
		5 : 1	2 : 1	5 : 3	3 : 2	7 : 5	6 : 5	1 : 1	2 : 3	1 : 2			

Nicol, 1948	220							X							TG
	260												X	air	
Beck, 1950	320-395							X						XRD	
	490-510											X	air		
Lamure, 1953	230							X						TG	
	380									X				atmosphère de CO <sub>2</sub>	
	430											X			
Peretti, 1957	263							X						TG, XRD	
	389									X				P <sub>CO2</sub> = 1 atm	
	438											X			
Glassner et Hodara, 1958	270					X								TG	
	310							X						atmosphère de CO <sub>2</sub>	
	380									X					
	430											X			
Warne et Bayliss, 1962	340							X						DTA	
	390									X				air	
	440											X			
Grisafe et White, 1964	204		X											TG, XRD, IR	
	283							X						P <sub>CO2</sub> = 1 atm	
	373									X					
	435											X			
Maciejewski et al., 1970	?	X												Atmosphère de CO <sub>2</sub>	
	?		X												
	?					X									
	?							X							
	?										X				
Doi et Kato, 1971	316		X											IR, DTA, TG	
	339							X							
	373									X					
	435											X			
Ball et Casson, 1975	247									X				TG, XRD	
	?										X			P <sub>CO2</sub> = 0 atm	
	277									X				TG, XRD	
	?										X			P <sub>CO2</sub> = 0,025 atm	
	332							X						TG, XRD	
	382									X				P <sub>CO2</sub> = 0,10 atm	
	?											X			
	332							X						TG, XRD	
382									X				P <sub>CO2</sub> = 0,80 atm		
?											X				
Sarig et Kahana, 1976	220-380									X				TG, DTA	
	?										X			flux d'argon	
Zivkovic, 1979	255									X				TG	
	370										X			air	
	190									X				DTA	
	330											X	air		

Parmi les différents intermédiaires  $x\text{PbCO}_3.y\text{PbO}$  observés, on retrouve régulièrement les intermédiaires 1:1 et 1:2 avant transformation en monoxyde de plomb. La nature de ce monoxyde (litharge ou massicot) n'est d'ailleurs pas précisée la plupart du temps. Ici aussi, peu d'études ont les mêmes conditions expérimentales, ce qui rend difficile la comparaison entre elles et la proposition d'un scénario type. Des expériences de transformation thermique



de la cérusite ont donc également été effectuées dans ce travail, pour évaluer, avec nos techniques de caractérisation, les composés formés dans des conditions choisies.

### ***III.1.2.2. Méthodologie suivie pour les traitements thermiques***

Les controverses scientifiques quant aux différents produits de décomposition de la cérusite et de l'hydrocérusite sont nombreuses. Mais bien souvent, une seule technique analytique a été utilisée pour caractériser les produits formés. Soit les différents produits sont identifiés à chaud, par thermogravimétrie par exemple, soit ils sont identifiés après cuisson, après refroidissement par XRD ou spectroscopie Raman. Notre démarche a été de combiner les deux types d'approches (suivi *in situ* et après refroidissement) et en utilisant principalement la spectroscopie Raman qui a permis de caractériser la structure des produits obtenus au cours des deux approches.

L'hydrocérusite synthétisée (voir annexe II) a été soumise à deux modes cuisson. Le premier mode de cuisson est le procédé dit « dynamique ». 25 mg de carbonates de plomb sous forme de pastille peu comprimée ( $< 1$  tonne/cm<sup>2</sup>) de 5 mm de diamètre sont placés dans un four Linkam TS 1500 positionnable sur la platine d'un microscope. Ce four permet de cuire un échantillon et d'analyser, par spectroscopie Raman, les produits de transformation *in situ* pendant la cuisson. Bien que la coupe dans laquelle est déposé l'échantillon ne soit pas totalement fermée, son volume peut être estimé à 115 mm<sup>3</sup>. Le four Linkam n'est pas mis sous atmosphère contrôlée pour mimer les cuissons décrites chez les auteurs antiques. Les valves pouvant permettre d'imposer une atmosphère spécifique sont laissées ouvertes pour laisser une possible circulation d'air. Les différentes rampes de montée en température et les durées de cuisson seront décrites par la suite.

Le deuxième mode de cuisson est le mode dit « statique ». Cela consiste à placer les pastilles de 25 mg de carbonates de plomb dans un creuset et de les cuire dans un four à moufle Pyrox MDB15 à différentes température et à atmosphère ambiante (air). Les produits de cuisson ont été soit refroidis lentement, en laissant le four redescendre à température ambiante pendant 4 heures, soit plus rapidement en les remettant directement à température ambiante en sortie de four. Les expériences ont été reproduites avec des carbonates de plomb sous forme de poudre, pour s'assurer que la fabrication de pastille n'influe pas les résultats de cuisson, bien qu'une très faible pression ait été utilisée pour leur fabrication. En effet, Komoda *et al.* ont démontré que la décomposition thermique de pastilles de blanc de plomb pouvait changer en fonction de la pression appliquée lors de la fabrication des pastilles (Komoda *et al.*, 1970).

Le choix des températures de cuisson est basé sur les résultats décrits dans la bibliographie ainsi que sur ceux obtenus en cuisson dynamique. Les premières températures retenues ont été : 220°C, 280°C, 340°C, 450°C et 550°C. A partir de ces premiers résultats, les températures de transition ont pu être ciblées et des expériences plus précises ont été menées afin de déterminer les transformations de phases ayant lieu.

### III.1.2.3. Résultats

#### Hydrocérusite

La première étape de décomposition de l'hydrocérusite est la déshydratation. L'hydrocérusite ( $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ ) perd une molécule d'eau pour former PbO à la place de  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ . Le composé formé semble donc être  $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{PbO}$ . L'étude de la déshydratation en cuisson « dynamique » (tableau III-3) a été suivie par spectroscopie Raman en se focalisant sur la région d'élongation des liaisons O-H des spectres Raman de l'hydrocérusite (figure III-5).

Tableau III-3. Conditions de traitement thermique en cuisson « dynamique » pour l'étude de la déshydratation de l'hydrocérusite (four Linkam).

Gamme de températures	Pas	Temps de pause avant acquisition Raman	Vitesse de chauffe
25°C – 100°C	75°C	120s	20°C/min
100°C – 150°C	10°C	120s	5°C/min
150°C – 250°C	5°C	120s	1°C/min

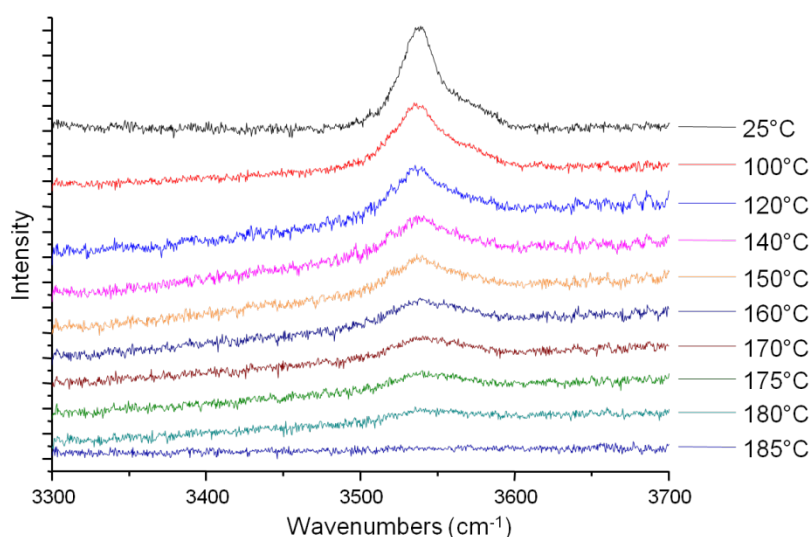


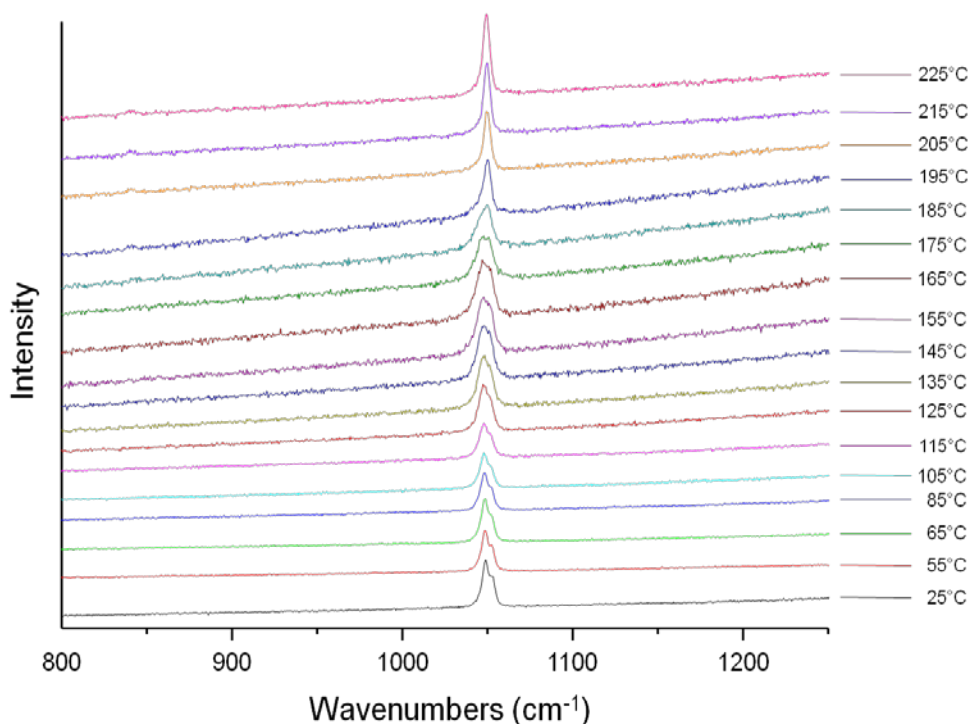
Figure III-5. Sélection de spectres Raman obtenus à différentes températures lors de l'étude de la diminution en intensité de la bande OH de l'hydrocérusite située à  $3545 \text{ cm}^{-1}$ . Mesures *in situ* avec les conditions détaillées dans le tableau III-3.

La diminution de la bande OH à  $3545\text{ cm}^{-1}$  s'observe dès  $120^\circ\text{C}$  et continue jusqu'à  $185^\circ\text{C}$  (figure III-5). A cette température, le signal OH est suffisamment faible pour que nous considérions qu'il s'agit de la fin de la déshydratation de l'hydrocérusite. La perte d'une molécule d'eau se fait donc progressivement de  $120^\circ\text{C}$  à  $185^\circ\text{C}$ .

En parallèle de l'étude de la déshydratation, nous avons suivi l'aspect des bandes d'élongation des carbonates situées à  $1049$  et  $1054\text{ cm}^{-1}$  (figure III-6). L'hydrocérusite de départ perd ses carbonates sous l'effet de l'augmentation de la température pour se transformer en oxydes de plomb. Les études précédentes font état de plusieurs composés intermédiaires du type  $x\text{PbCO}_3.y\text{PbO}$ . Le plus observé est le composé  $\text{PbCO}_3.\text{PbO}$ , appelée shannonite sous sa forme minérale, et le composé  $\text{PbCO}_3.2\text{PbO}$ . Dans ces structures, tous les carbonates sont équivalents et une seule bande d'élongation des carbonates devrait être alors observée. Les conditions expérimentales utilisées en « cuisson dynamique » pour suivre la décomposition thermique de l'hydrocérusite et la perte progressive de ses carbonates sont données dans le tableau III-4.

**Tableau III-4. Conditions de traitement thermique en cuisson « dynamique » avec le four Linkam pour l'étude de la perte de carbonates de l'hydrocérusite.**

Températures	Pas	Temps de pause avant acquisition Raman	Vitesse de chauffe
$25^\circ\text{C} - 265^\circ\text{C}$	$10^\circ\text{C}$	60s	$2^\circ\text{C}/\text{min}$



**Figure III-6. Sélection de spectres Raman obtenus à différentes températures lors de l'étude de la diminution en intensité d'une des bandes d'élongation des carbonates de l'hydrocérusite située autour de  $1050\text{ cm}^{-1}$ . Mesures *in situ* avec les conditions détaillées dans le tableau III-4.**

Sur la figure III-6, nous observons une première diminution de l'intensité de la bande à  $1049\text{ cm}^{-1}$ , dès  $125^\circ\text{C}$ , en comparaison avec la deuxième bande des carbonates située à  $1054\text{ cm}^{-1}$ . Cette baisse d'intensité se prolonge jusqu'à  $205^\circ\text{C}$ , température à laquelle il ne semble plus y avoir qu'un seul type de carbonates dans la structure. La perte du premier carbonate se fait donc en parallèle de la déshydratation jusqu'à l'obtention d'un composé structuré du type shannonite ( $\text{PbCO}_3\cdot\text{PbO}$ ). Dans cette expérience, nous n'observons pas d'autres composés de type  $x\text{PbCO}_3\cdot y\text{PbO}$ .

Aux basses fréquences, la transformation de l'hydrocérusite entraîne une baisse d'intensité et une déformation du spectre (figure III-7). La structure se réorganise progressivement sous l'effet de la température jusqu'à la formation d'une structure cristalline dont les bandes obtenues sont fines et bien définies. L'augmentation de la température entraîne la déshydratation de l'hydrocérusite et simultanément sa première décarbonatation à la température de  $185^\circ\text{C}$ .

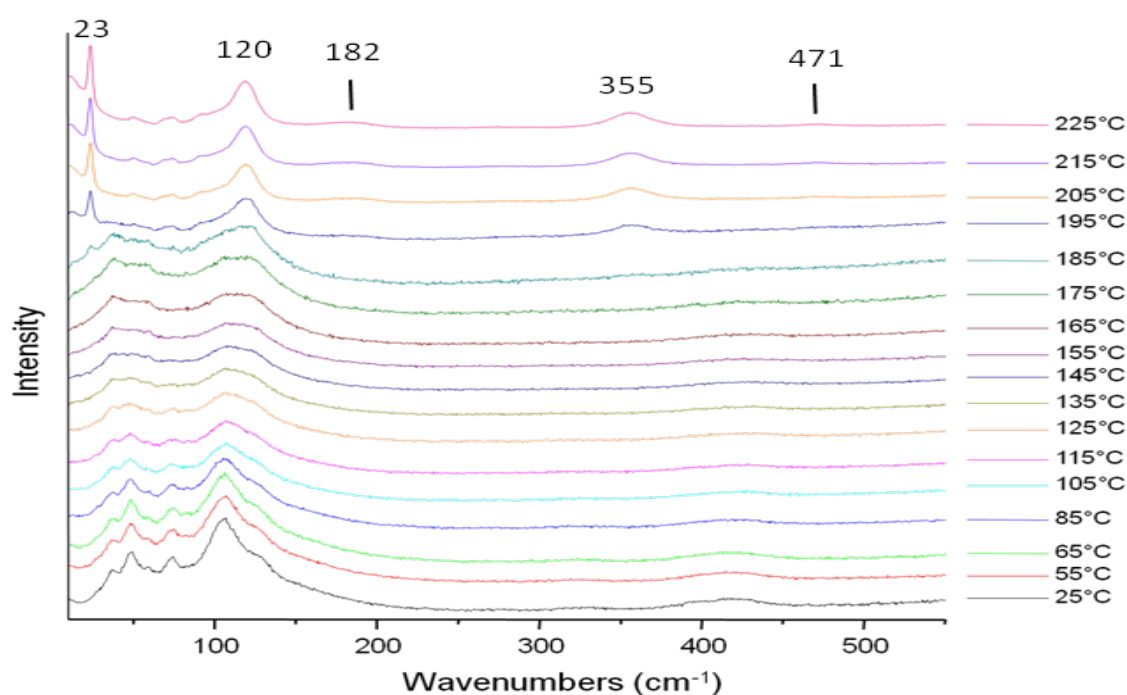


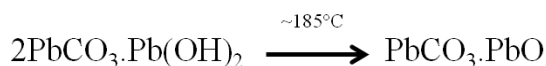
Figure III-7. Sélection de spectres Raman obtenus à différentes températures lors de l'étude de la transformation thermique de l'hydrocérusite en intermédiaire de type  $x\text{PbCO}_3\cdot y\text{PbO}$  dans la zone des basses fréquences (de 5 à  $550\text{ cm}^{-1}$ ). Mesures *in situ* avec les conditions détaillées dans le tableau III-4.

Le composé formé est identifié comme étant la shannonite. En effet, les bandes situées à 120 (très intense), 182 (large), 355 (intense) et 471 (large)  $\text{cm}^{-1}$ , apparaissant sur la figure III-7, à partir de  $195^\circ\text{C}$ , ont aussi été observées dans l'étude de Ciomartan *et al.* à  $260^\circ\text{C}$  (Ciomartan *et al.*, 1996). Parmi les composés qu'ils ont identifiés en XRD, la shannonite est

le seul oxy-carbonate de plomb mono-carbonaté détecté. Par ailleurs, il existe un spectre de shannonite référencé sur la base de données Rruff<sup>22</sup>. C'est une shannonite d'Arizona dont le spectre a été mesuré à 532 nm. La bande des PbO est située à 145 cm<sup>-1</sup>, à plus haute fréquence que pour notre composé. Cependant on retrouve bien les bandes à 182, 355 et 471 cm<sup>-1</sup> ce qui nous conforte dans l'idée qu'il s'agisse bien de shannonite.

Grâce aux spécificités du spectromètre Raman HR 800 utilisé permettant l'enregistrement des basses fréquences, une nouvelle bande caractéristique de ce composé peut être ajoutée : aux basses fréquences la shannonite possède une bande très intense et fine située à 23 cm<sup>-1</sup>. Aux basses fréquences, on observe l'apparition de cette bande caractéristique à partir de la température de 185°C. Le spectre prend forme à 195°C, la structure est donc en place à cette température, puis les spectres augmentent ensuite en intensité avec la température (figure III-7).

La première étape de transformation thermique de l'hydrocérusite sous atmosphère d'air serait donc :



Dans ces conditions d'analyses, on n'observe pas l'intermédiaire 2PbCO<sub>3</sub>.PbO proposé par la plupart des publications précédentes (tableau III-2). Sans atmosphère de CO<sub>2</sub>, cet intermédiaire est sans doute moins stable (Yamaguchi *et al.*, 1980). Les résultats obtenus lors de notre étude sont plus proches de ceux obtenus par Yamaguchi *et al.* que ceux des autres études similaires (Yamaguchi *et al.*, 1980).

Pour suivre la transformation de la shannonite en oxyde de plomb, l'étude a été poursuivie à plus haute température. Les fenêtres spectrales étudiées pour les spectres Raman sont les basses fréquences et la zone d'élongation des carbonates.

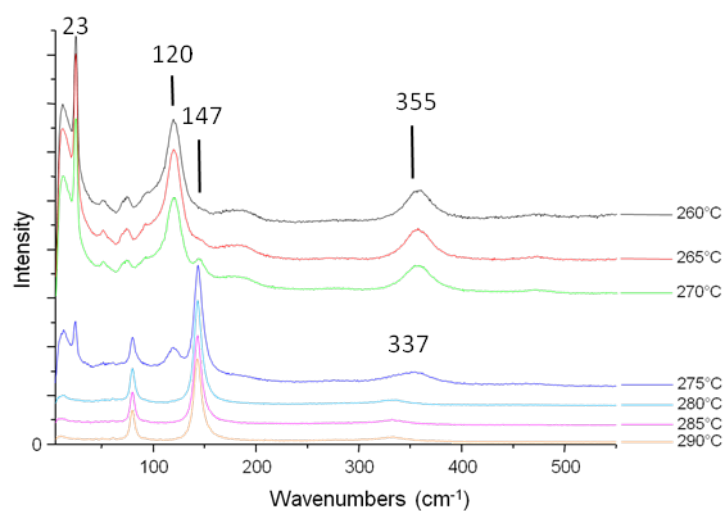
Sur la figure III-8, on observe qu'à partir de 260°C la bande principale caractéristique de la liaison Pb-O commence à apparaître aux alentours de 147 cm<sup>-1</sup> et continue de croître jusqu'à 280°C. Parallèlement les bandes de la shannonite diminuent en intensité. A partir de 285°C la transformation de la shannonite en oxyde de plomb est totale. Le composé obtenu ne présente plus le moindre carbonate dans sa structure. Les bandes Raman du nouveau produit formé sont situées à 81 (intense), 146 (très intense) et 339 (large) cm<sup>-1</sup> et sont caractéristiques de la litharge (α-PbO). L'expérience a été poussée jusqu'à 500°C puis 600°C.

<sup>22</sup> Base de données Raman Rruff : <http://rruff.info>

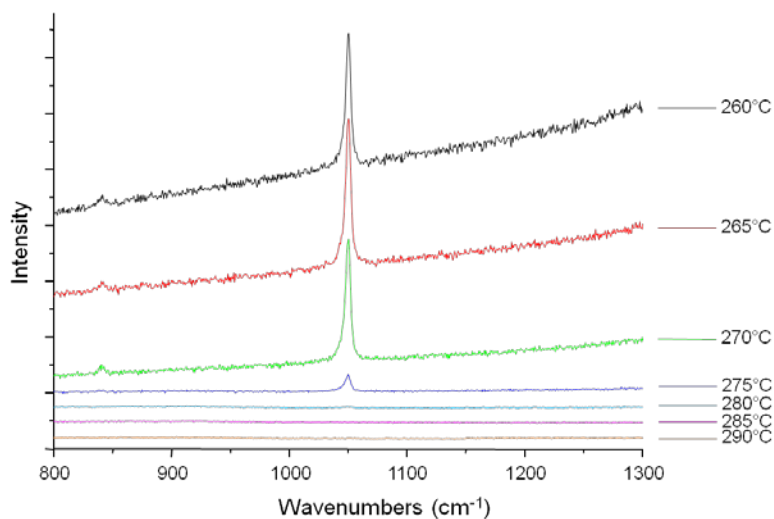


**Tableau III-5. Conditions de traitement thermique en cuisson « dynamique » avec le four Linkam pour l'étude de la transformation en oxyde de plomb de l'hydrocérusite entre 260 et 360°C.**

Températures	Pas	Temps de pause avant acquisition Raman	Vitesse de chauffe
260°C – 360°C	5°C	120s	5°C/min



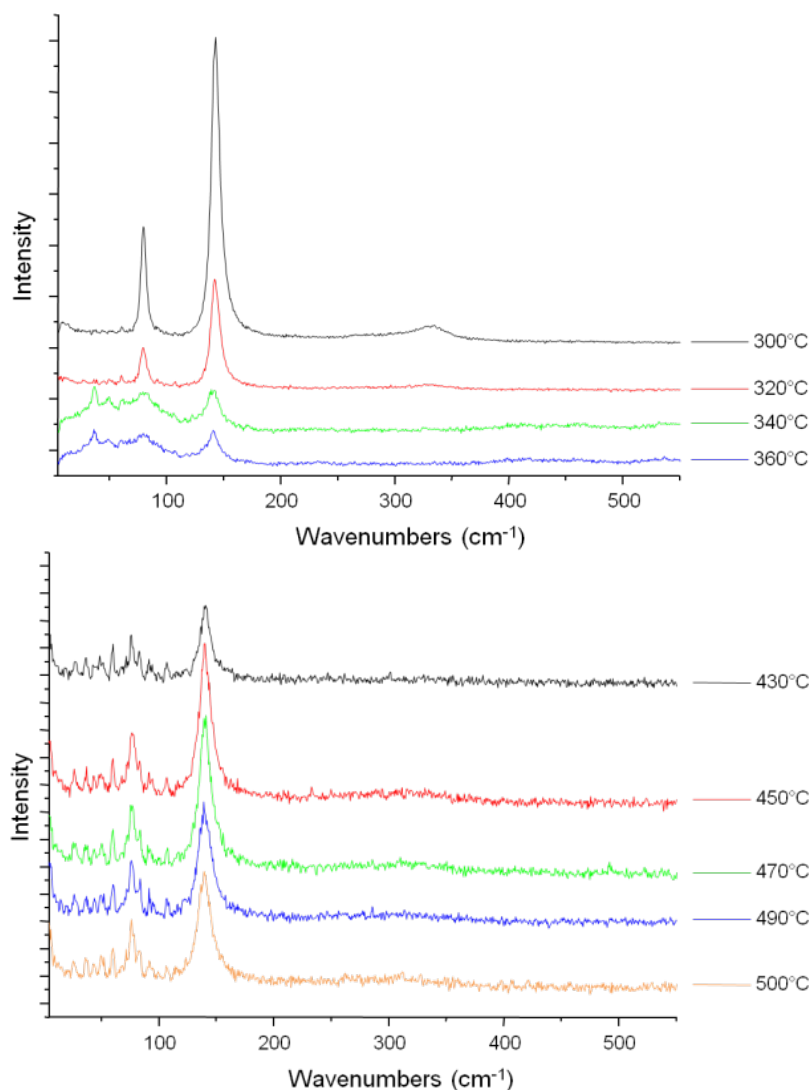
**Figure III-8. Sélection de spectres Raman obtenus à différentes températures lors de l'étude de la transformation thermique de l'hydrocérusite en oxyde de plomb dans la zone des basses fréquences (de 5 à 550 cm⁻¹). Mesures *in situ* avec les conditions détaillées dans le tableau III- 5.**



**Figure III-9. Sélection de spectres Raman obtenus à différentes températures lors de l'étude de la perte des carbonates lors de la transformation thermique de l'hydrocérusite en oxyde de plomb. Mesures *in situ* avec les conditions détaillées dans le tableau III-5.**

**Tableau III-6. Conditions de traitement thermique en cuisson « dynamique » avec le four Linkam pour l'étude de la transformation de l'hydrocérusite à hautes températures jusqu'à 500 et 600°C.**

Températures	Pas	Temps de pause avant acquisition Raman	Vitesse de chauffe
360°C – 500°C	10°C	120s	5°C/min
360°C – 600°C	10°C	120s	5°C/min



**Figure III-10. Sélection de spectres Raman obtenus à hautes températures lors de la transformation thermique de l'hydrocérusite. Mesures *in situ* avec les conditions détaillées dans le tableau III-6. A partir de 430°C, on observe aux basses fréquences (inférieures à 100  $\text{cm}^{-1}$ ) les bandes caractéristiques du spectre de l'air.**

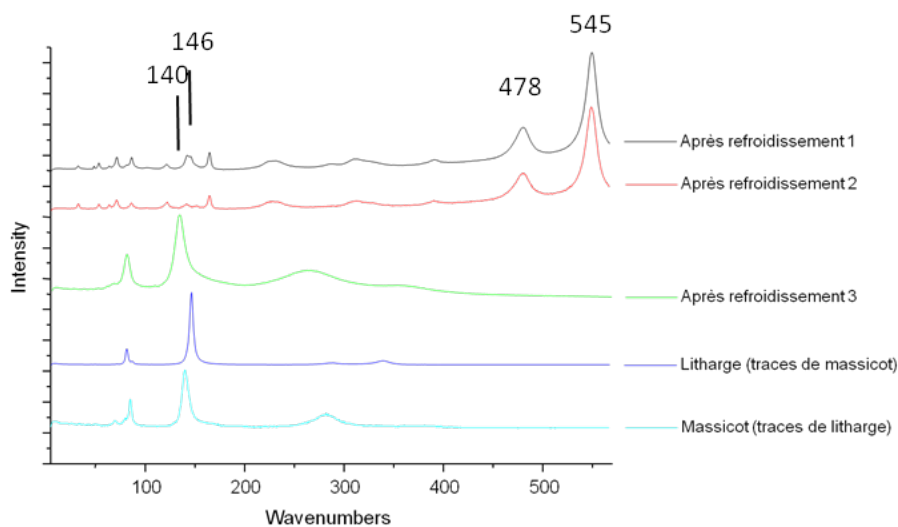
Avec l'augmentation de la température le spectre de la litharge perd de son intensité (figure III-10). Les bandes s'élargissent et à partir de 340°C, une bande apparaît vers 35  $\text{cm}^{-1}$ . A 500°C, les bandes Raman observées sont de très faible intensité et le spectre Raman de l'air



devient suffisamment intense pour être visualisé en même temps que celui faible de l'oxyde de plomb. Avec l'agitation thermique, les structures se déforment pour donner un composé (PbO) considéré comme amorphe.

Les mêmes résultats sont obtenus en continuant l'expérience jusqu'à 600°C. Les conditions de nos expériences ne conduisent pas à la formation d'autres types d'oxydes de plomb tels que le minium (Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), du moins lorsque la température est maintenue entre 400 à 600°C.

Après refroidissement, la pastille a été analysée de nouveau. La structure des espèces chimiques présentes à 500°C n'est pas figée puisque les spectres Raman obtenus font état d'un mélange d'oxydes de plomb  $\alpha$ -PbO,  $\beta$ -PbO et Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (figure III-11). Les transformations se poursuivent au cours de la descente en température, qui se fait en environ une heure une fois le chauffage coupé dans le four Linkam. Nous pouvons donc constater que des réactions d'oxydation se sont produites au cours du refroidissement ainsi que des restructurations des composés du plomb.



**Figure III-11. Spectres Raman obtenus après chauffe à 500°C et refroidissement mesurés à différents endroits de la pastille (refroidissement 1, 2 et 3). Les spectres 1 et 2 font état de la présence de minium avec les bandes intenses à 478 et 545 cm<sup>-1</sup>. Les spectres obtenus sont comparés aux spectres de référence de la litharge et du massicot mesurés à partir de cristaux de la collection de minéralogie de l'UPMC.**

Le minium est le composé majoritaire obtenu après refroidissement (spectre 1 et 2 de la figure III-11). Cependant il existe également des grains de massicot à la surface de la pastille comme l'atteste le spectre 3 obtenu après refroidissement sur un autre point de mesure (figure III-11). Des traces de litharge et de massicot sont observées sur les spectres 1 et 2 de la figure III-11 avec des bandes peu intenses à 140 cm<sup>-1</sup> (massicot) et 146 cm<sup>-1</sup> (litharge). Le minium est un composé à valence mixte (Pb<sup>II+</sup>O)<sub>2</sub>(Pb<sup>IV+</sup>O<sub>2</sub>) (Aze, 2005). Sa présence implique une

oxydation partielle préalable des ions  $\text{Pb}^{\text{II}+}$  en  $\text{Pb}^{\text{IV}+}$  pour former  $\text{PbO}_2$  lors du refroidissement. Ensuite, les deux oxydes de plomb se sont combinés pour donner la structure du minium.

Les produits obtenus après cuisson et à température ambiante sont donc différents de ceux observés *in situ* à hautes températures. Pour étudier la cinétique des transformations thermiques de l'hydrocérusite, une seconde série d'expériences a été réalisée avec une température fixe atteinte rapidement ( $25^\circ\text{C}/\text{min}$ ), et des mesures Raman effectuées pendant cinq heures (tableau III-7). Pour cela, les pastilles d'hydrocérusite ont été placées à différentes températures dans le four Linkam et toutes demi-heures, un spectre Raman est enregistré pour suivre l'évolution des produits de décomposition de l'hydrocérusite. Les durées de cuisson, d'une demi-heure à cinq heures n'influe pas sur la nature du composé formé. A chaud, le même produit est observé quelque soit la durée de cuisson et seuls ces résultats sont présentés. Après cinq heures, la chauffe est stoppée et lorsque le four est revenu à température ambiante un spectre Raman est de nouveau enregistré. Le tableau III-7 résume les observations en fonction des conditions expérimentales.

**Tableau III-7. Résultats de la transformation thermique de l'hydrocérusite avec différentes températures fixes et des mesures Raman sur 5h. Mesures *in situ* avec le four Linkam. Comparaison des composés identifiés sur les spectres Raman pendant le maintien en température et après refroidissement. Les phases déterminées par XRD après traitement sont aussi indiquées. La vitesse en da montée en température est de  $25^\circ\text{C}/\text{min}$ .**

Température	Temps de cuisson	Phases observées sur les spectres Raman obtenus à chaud	Phases observées sur les spectres Raman et XRD obtenus après retour à température ambiante
150°C	5h	HCS mal cristallisée	HCS
200°C	5h	Shannonite	$\text{PbCO}_3 \cdot \text{PbO}$
250°C	5h	Shannonite	$\text{PbCO}_3 \cdot \text{PbO}$
300°C	5h	Shannonite	$\text{PbCO}_3 \cdot \text{PbO}$ et litharge
350°C	5h	Mélange litharge et massicot	Litharge + massicot
400°C	5h	PbO amorphe	Mélange d'oxydes de plomb ( $\text{Pb}_x\text{O}_y$ ) + traces de $\text{PbCO}_3 \cdot \text{PbO}$
450°C	5h	PbO amorphe (massicot?)	Mélange d'oxydes de plomb ( $\text{Pb}_x\text{O}_y$ ) + traces de $\text{PbCO}_3 \cdot \text{PbO}$
500°C	5h	PbO amorphe (massicot?)	Minium + traces PbO

Les produits de décomposition de l'hydrocérusite sont différents à hautes températures et à température ambiante après traitement. Des analyses complémentaires aux analyses

Raman ont été réalisées par XRD sur les pastilles après retour à température ambiante. Sur les diffractogrammes (figure III-12, III-13 et III-14), on retrouve les résultats obtenus par spectroscopie Raman. Le diffractogramme obtenu à partir de la pastille chauffée à 250°C révèle la présence de  $\text{PbCO}_3\cdot\text{PbO}$  comme unique composé (figure III-12). A 350°C, le diffractogramme présence à la fois les pics caractéristiques de  $\text{PbCO}_3\cdot\text{PbO}$  et de la litharge ( $\text{PbO}$ ) (figure III-13). Le diffractogramme de la pastille cuite à 450°C est composé d'un mélange de litharge, de massicot, de  $\text{PbCO}_3\cdot\text{PbO}$  et de composés du type  $\text{Pb}_x\text{O}_y$  dont le ratio  $y/x$  est proche de celui du minium ( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ). En effet, la spectroscopie Raman est une analyse de surface, d'environ 4  $\mu\text{m}$  d'épaisseur avec le système confocal utilisé, tandis que la XRD est une analyse plus volumique. L'hydrocérusite à l'intérieur de la pastille n'est pas en contact avec l'atmosphère et les pertes/intégrations de matière y sont vraisemblablement plus difficiles. Les transformations ne s'effectuent donc pas toujours de façon homogène à l'intérieur de l'échantillon sous forme de pastille.

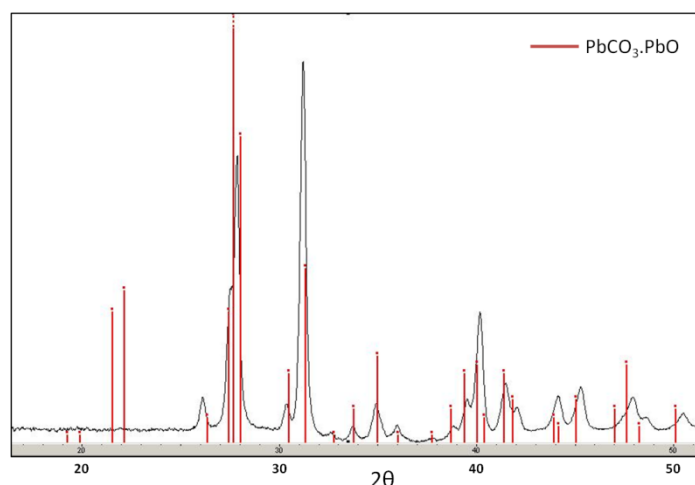


Figure III-12. Diffractogramme de la pastille cuite à 250°C. L'unique composé détecté est  $\text{PbCO}_3\cdot\text{PbO}$ .

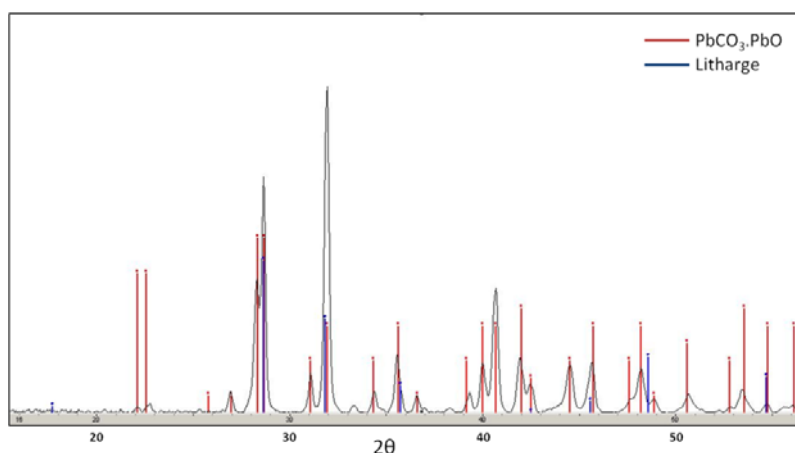
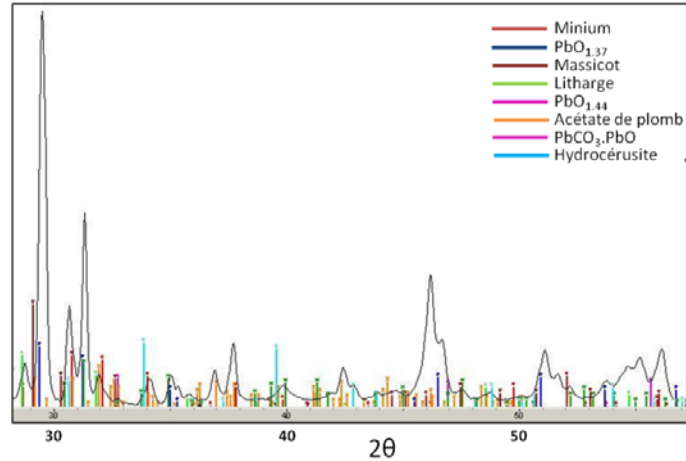
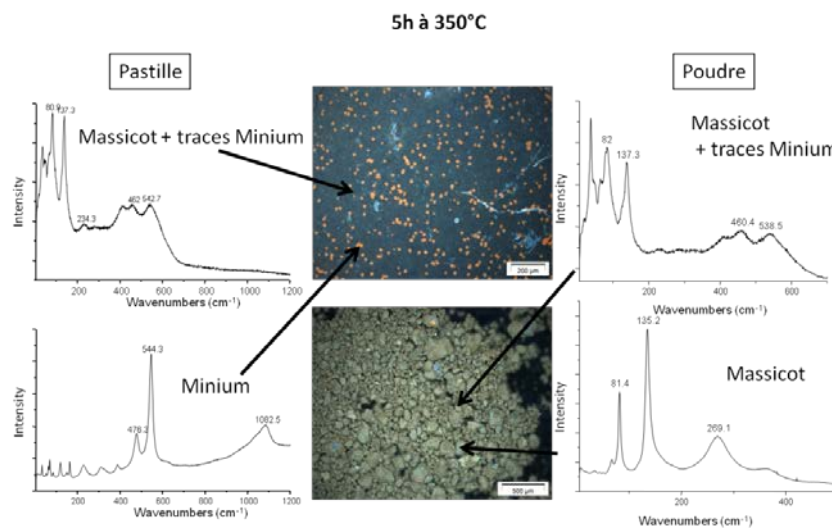


Figure III-13. Diffractogramme de la pastille cuite à 350°C. L'oxycarbonate de plomb  $\text{PbCO}_3\cdot\text{PbO}$  a commencé à se transformer en litharge  $\text{PbO}$  et les deux composés sont observés simultanément sur le diffractogramme.

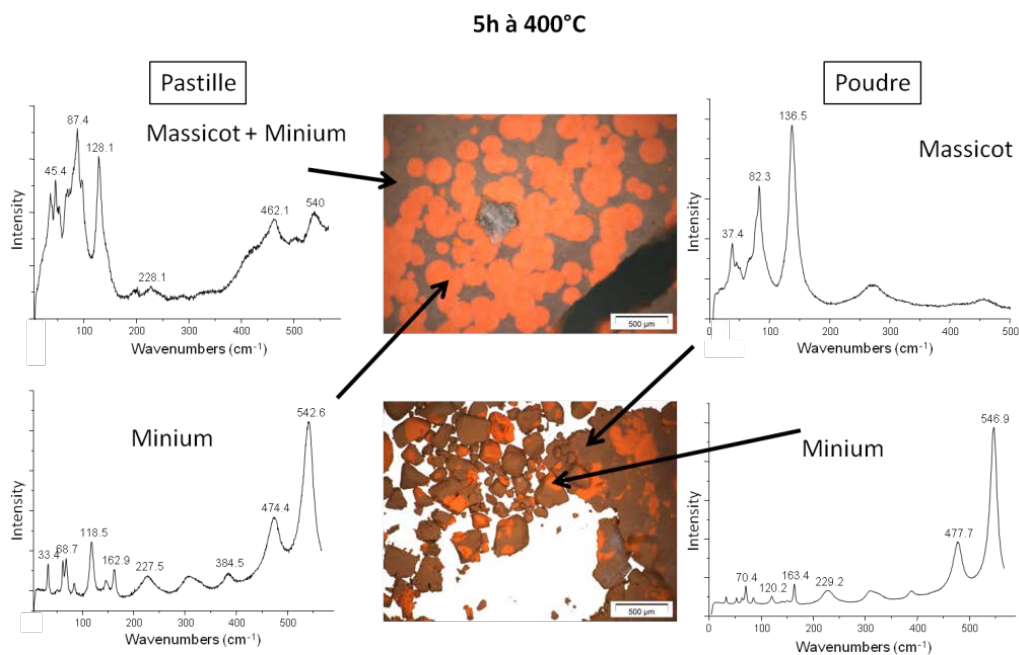


**Figure III-14. Diffractogramme de la pastille cuite à 450°C. Il est composé de plusieurs oxydes : la litharge, le massicot et des composés de types minium,  $PbO_{1.37}$  et  $PbO_{1.44}$ . Il présente également des traces de  $PbCO_3.PbO$  et d'hydrocérusite et d'acétate de plomb de la synthèse d'hydrocérusite.**

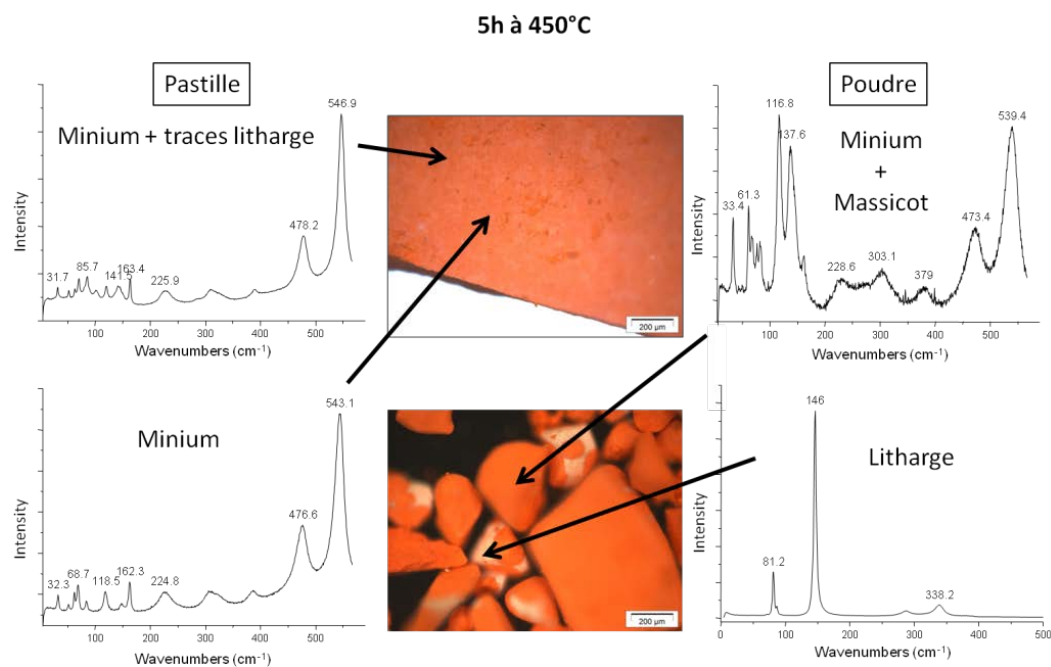
Le même phénomène de différenciation des composés formés à chaud et à l'ambiante après traitement a été observé sur les poudres et pastilles traitées au four à moufle (cuisson « statique »). Macroscopiquement brunes à la fin de la cuisson en sortie de four, les poudres et pastilles placées à plus de 350°C ont changé de couleur en refroidissant pour prendre par endroit (observation à faible grossissement sous microscope) la couleur orange caractéristique du minium (figure III-15). A 350°C, on observe la formation de taches de minium (figure III-15). Avec l'augmentation de la température de cuisson, la « nucléation » du minium se fait plus fréquente et les zones rouges circulaires continuent de croître jusqu'à se recouper (figure III-16). A partir de 450°C, le minium se forme quasi uniformément sur l'ensemble de la pastille. Certains grains de surface restent cependant sous forme de PbO (figure III-17).



**Figure III-15. Photographies au microscope optique après refroidissement de la pastille et de la poudre d'hydrocérusite cuite 5h à 350°C et spectres Raman obtenus sur les zones de couleurs différentes.**



**Figure III-16. Photographies au microscope optique après refroidissement de la pastille et de la poudre d'hydrocérusite cuite 5h à 400°C et spectres Raman obtenus sur les zones de couleurs différentes.**

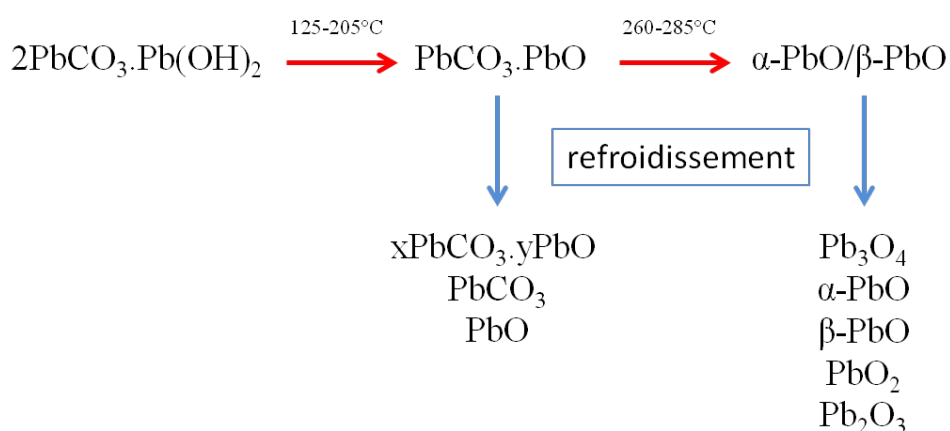


**Figure III-17. Photographies au microscope optique après refroidissement de la pastille et de la poudre d'hydrocérusite cuite 5h à 450°C et spectres Raman obtenus sur les zones de couleurs différentes.**

Le refroidissement sous atmosphère ambiante des pastilles joue un rôle important dans la nature des produits obtenus car c'est pendant cette étape qu'ils se restructurent. Nous avons pu déterminer avec précision les produits de la transformation thermique de l'hydrocérusite dans nos conditions expérimentales cependant, toute généralisation doit être réalisée avec prudence. En fonction de l'atmosphère de travail, de la compression de la pastille ou encore

du temps de refroidissement, les carbonates et les oxydes de plomb se recombinaient de façons différentes. Ainsi le minium ne sera jamais observé directement à chaud mais comme produit issu du refroidissement du mélange de litharge et de massicot observés à hautes températures. Comme nous l'avons aussi souligné les transformations s'effectuent progressivement dans le volume de l'échantillon sans affecter brusquement la totalité de l'échantillon traité. Ces transformations s'effectuant de façon hétérogène les analyses réalisées peuvent conduire à des résultats et des interprétations différentes selon les régions de l'échantillon considérées..

Le processus de transformation thermique de l'hydrocérusite mis en évidence dans ce travail est résumé sur la figure III-18.



**Figure III-18. Schéma synthétique des transformations thermiques de l'hydrocérusite observées dans ce travail.**

Notre schéma de décomposition thermique de l'hydrocérusite ne reproduit pas la majorité de ceux décrits dans les études précédentes (tableau III-1). En effet, nous n'observons qu'un seul composé intermédiaire de type  $x\text{PbCO}_3 \cdot y\text{PbO}$ . En cela, nous nous rapprochons des résultats obtenus par Yamaguchi *et al.* (Yamaguchi *et al.*, 1980) qui observent les mêmes produits de décomposition. Les températures de transition constatées bien que légèrement différentes restent dans les mêmes ordres de grandeur. Hormis cette étude de Yamaguchi *et al.* (1980), nous avons identifié des produits intermédiaires de la transformation thermique de l'hydrocérusite différents des autres études (tableau III-1). Cela peut s'expliquer par la cinétique de décomposition. En effet, la décomposition thermique de l'hydrocérusite que nous avons effectuée est lente en comparaison à des analyses par thermogravimétrie qui ne durent que quelques minutes sans retour à température ambiante. Les produits intermédiaires ont le temps de se former et de se structurer avant d'être analysés. Cela abaisse probablement la température de transition entre deux phases ce qui expliquerait que nous observions des températures bien inférieures à celles des autres études (tableau III-1). De la même façon, les produits intermédiaires ayant le temps de se former, ils apparaissent

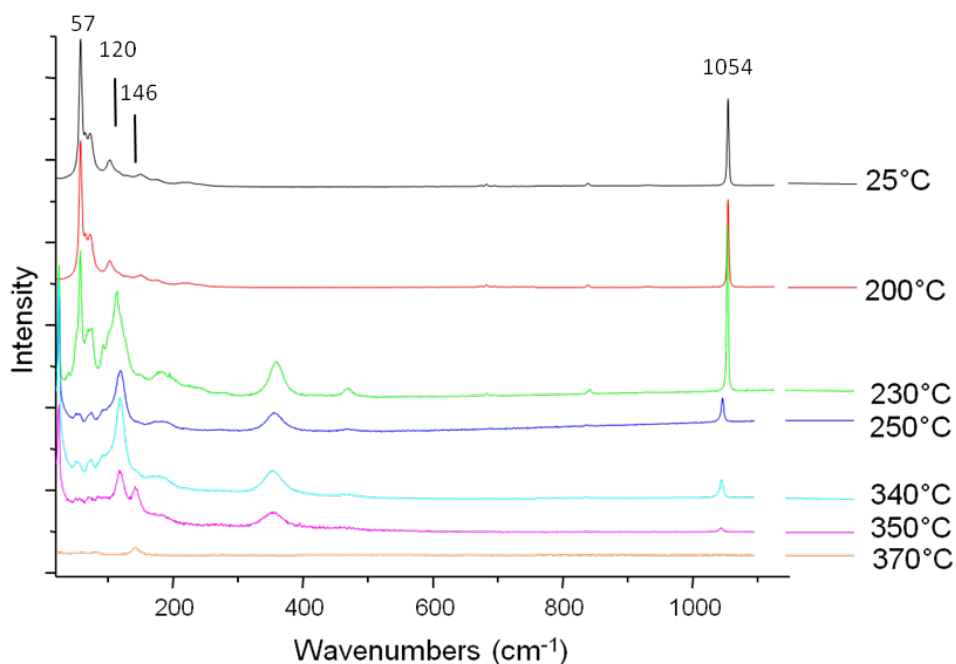
plus distinctement. Les intermédiaires observés lors des précédentes études pourraient être en réalité des états transitoires créés localement lors de la restructuration due à l'augmentation de la température, mais peu stables dans le temps. Les conditions expérimentales peuvent significativement influencer les températures de transition ainsi que la nature des produits formés. Par exemple on peut supposer qu'une atmosphère riche en CO<sub>2</sub> peut favoriser l'apparition ou la stabilité de plusieurs intermédiaires du type xPbCO<sub>3</sub>.yPbO. Enfin, le choix des techniques d'analyse est également important lors de la caractérisation des phases obtenues, par exemple, une analyse de surface et une analyse volumique peuvent conduire à des constats différents. Une étude locale peut omettre des phases présentes tout comme une analyse globale peut masquer des produits formés en surface. Les résultats obtenus semblent donc dépendre des techniques analytiques choisies et des conditions expérimentales mises en œuvre pour étudier la transformation thermique. Notre étude apporte des résultats complémentaires aux études précédentes sur la décomposition thermique de l'hydrocérusite en soulignant notamment l'importance de la cinétique des mécanismes et le rôle des techniques analytiques mises en œuvre.

### **Cérusite**

La décomposition thermique de la cérusite a été étudiée par cuisson dynamique à l'aide du four Linkam. Les paramètres de cuisson sont résumés dans le tableau III-8.

**Tableau III-8. Conditions de traitement thermique en cuisson « dynamique » avec le four Linkam pour l'étude de la transformation de cérusite à hautes températures.**

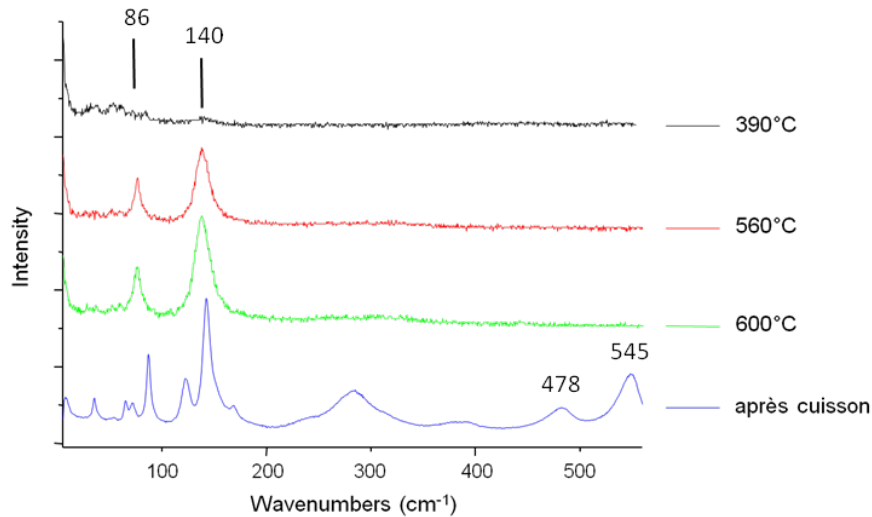
Températures	Pas	Temps de pause avant acquisition Raman	Vitesse de chauffe
25°C – 600°C	10°C	120s	5°C/min



**Figure III-19.** Sélection de spectres Raman entre température ambiante et 370°C de la transformation thermique de la cérusite. Mesures *in situ* avec les conditions détaillées dans le tableau III-8. Le spectre à 25°C correspond à la pastille de cérusite avant la montée en température.

Cette expérience a été répétée à plusieurs reprises et les mêmes résultats ont été obtenus. La cérusite est stable à plus haute température que l'hydrocérusite : jusqu'à 200°C, la structure de la cérusite ne semble pas affectée et son spectre Raman reste le même qu'à température ambiante (figure III-19). A partir de 210°C, on observe la montée de la bande à 120 cm<sup>-1</sup> caractéristique des Pb-O de la shannonite (PbCO<sub>3</sub>.PbO). A 230°C, le spectre Raman présente à la fois les bandes de la cérusite et de la shannonite, puis les dernières traces de cérusite disparaissent autour de 250°C. La shannonite reste l'unique composé présent jusqu'à 340°C. A partir de 350°C, la bande des Pb-O à 146 cm<sup>-1</sup> de la litharge commence à apparaître et croît jusqu'à 370°C à mesure que disparaissent les bandes de la shannonite. A 370°C, il n'existe plus qu'un oxyde de plomb de type litharge ( $\alpha$ -PbO, bande à 146 cm<sup>-1</sup> sur la figure III-19).

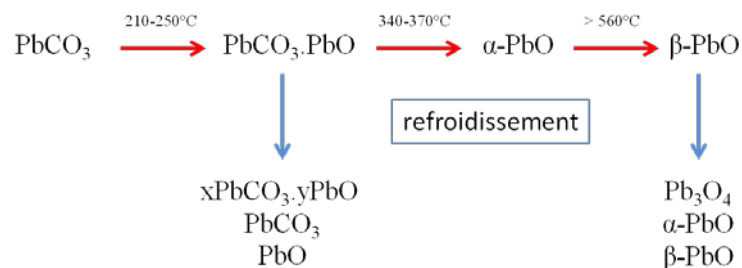




**Figure III-20. Sélection de spectres Raman entre 390 et 600°C de la transformation thermique de la cérusite. Mesures *in situ* avec les conditions détaillées dans le tableau III-8. Le spectre après cuisson a été réalisé après refroidissement à température ambiante.**

Avec l'augmentation de la température, l'intensité des bandes de la litharge diminue (figure III-20). De 390°C à 560°C, la structure de la litharge n'existe plus vraiment : l'absence de bandes Raman sur le spectre laisse penser que le composé présent est très désordonné. Le spectre ne présente alors que quelques artefacts avec à basses fréquences les bandes du spectre de l'air. Enfin à partir de 560°C, les bandes caractéristiques du massicot, situées à 86 et 140  $\text{cm}^{-1}$ , s'intensifient. La nouvelle structure orthorhombique des PbO se met en place, donnant ainsi le massicot ( $\beta\text{-PbO}$ ). Tout comme pour l'hydrocérusite, le spectre obtenu après retour à l'ambiante est différent de celui obtenu à haute température. En refroidissant, la structure se réorganise localement en minium ( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ). Le spectre après cuisson présente une bande intense à 142  $\text{cm}^{-1}$ , caractéristique du massicot, avec un épaulement vers les plus hautes fréquences laissant penser à la présence en plus faible quantité de litharge. Les autres bandes du spectre, dont les bandes les plus intenses à 478 et 545  $\text{cm}^{-1}$  sont caractéristiques du minium (spectre après cuisson de la figure III-20).

La figure III-21 résume la transformation thermodynamique de la cérusite observée pour les conditions que nous avons mises en œuvre.



**Figure III-21. Schéma synthétique des transformations thermiques de la cérusite observées dans ce travail.**

Ce schéma diffère de ce qui a été décrit dans la littérature jusqu'à présent (tableau III-2). Contrairement aux autres études de la décomposition thermique de la cérusite, nous n'observons qu'un seul intermédiaire interprété comme étant la shannonite ( $\text{PbCO}_3 \cdot \text{PbO}$ ). Ce composé apparaît à une température plus basse que dans la majorité des études précédentes. Cela peut-être dû à l'effet cinétique discuté lors des analyses de la décomposition de l'hydrocérusite. Les produits intermédiaires ont le temps de se former et de se structurer, les laissant apparaître à des températures plus basses. Il en va de même pour l'apparition de la litharge et du massicot. Nos résultats s'accordent avec ceux obtenus par Beck en atmosphère d'air, avec la formation de l'intermédiaire 1:1 puis de  $\text{PbO}$ , dont il ne précise pas la structure (Beck, 1950). Cependant ces transformations sont décrites à des températures supérieures d'environ  $100^\circ\text{C}$ . On retrouve également des similitudes avec les résultats de Nicol, les températures de transition étant proches de celles observées lors de son étude dans l'air (Nicol, 1948). Nos résultats diffèrent sur l'oxyde de plomb formé : nous observons l'un après l'autre les deux  $\text{PbO}$  tandis que Nicol a identifié du  $\text{Pb}_2\text{O}_3$  (Nicol, 1948). Encore une fois, les conditions expérimentales semblent jouer un rôle majeur dans la formation des différents composés intermédiaires possibles.

En conclusion, notre étude nous a permis d'entrevoir toutes les possibilités des composés observables lors de la cuisson de l'hydrocérusite et de la cérusite. La décomposition thermodynamique de la *cerussa* n'est pas aussi simple que pour les autres carbonates de métaux. Il est extrêmement difficile d'observer un composé unique après traitement thermique quelle que soit la température de cuisson. Si les blancs de plomb sont « cuits » alors nous observerons un ensemble de composés à base de plomb dans les collyres. Ces informations seront alors importantes car en fonction de la nature de ces composés nous pourrions estimer la température de cuisson du blanc de plomb.

## III.2. Stabilité des phases minérales

Avant d'analyser les collyres archéologiques mis à notre disposition, nous avons reproduit les mélanges supposés de composés inorganiques. Ce travail a, en partie, été réalisé par Marius Villiers et Lars Plambeck dans le cadre de leurs stages niveau licence que j'ai encadrés. Cette démarche a pour objectif de tester la réactivité des composés présents dans les collyres afin de mieux comprendre quels principes actifs sont introduits dans le collyre puis dans l'œil au moment du soin.

### **III.2.1. Simulation des systèmes chimiques supposés (MEDUSA)**

Les systèmes chimiques des collyres antiques ont été simulés à l'aide du logiciel MEDUSA<sup>23</sup>. Ce logiciel de calcul des équilibres chimiques en solution aqueuse permet de faire apparaître les espèces présentes ainsi que les précipités formés, à différents pH, lors de la réaction des composés introduits dans le mélange.

Nous nous sommes servis de ce logiciel pour rechercher quels avaient pu être les composés introduits initialement dans les collyres antiques, au moment de leur préparation et de leur utilisation. MEDUSA propose de générer les diagrammes d'équilibre en solution à partir des produits de solubilité des espèces et du pH. Notre utilisation de ce logiciel a pour objectif d'estimer les réactions chimiques pouvant s'être produites lors de la fabrication et de l'utilisation des collyres ainsi que pendant leur enfouissement. Nos collyres archéologiques n'ont pas été conservés « en solution » mais dans des sols environnants apportant une humidité proche de 100%. Les résultats obtenus à partir des diagrammes simulés ont ensuite été répliqués puis les produits formés analysés par spectroscopie Raman. L'ensemble des données obtenues ne seront pas explicitement montrées dans ce travail car elles n'ont servi que de premières indications sur les tendances d'évolution des systèmes. Seuls les diagrammes permettant d'appuyer les *scenarii* de réactions envisagées seront présentés.

### **III.2.2. Réplication en phase aqueuse des systèmes chimiques des phases minérales**

Pour mieux comprendre la chimie des collyres nous avons reproduit les systèmes chimiques supposés décrits dans les recettes antiques. L'interprétation de ses recettes est impossible sans connaître la nature des ingrédients, leurs procédés de fabrication et leurs réactivités. Pline l'Ancien décrit plusieurs synthèses d'ingrédients<sup>24</sup>. Elles donnent des informations sur les molécules ou sels possibles cachés derrière les noms antiques.

#### ***III.2.2.1. Le vert-de-gris***

Beaucoup de composés peuvent se retrancher derrière l'appellation vert-de-gris. Le vert-de-gris était un ingrédient souvent utilisés dans les collyres. Etudier la fabrication du vert-de-gris antique doit permettre de mieux appréhender la composition des collyres à base *d'aerugo*. Ensuite, nous nous sommes intéressés à ses réactions possibles avec d'autres

---

<sup>23</sup>Site de téléchargement du logiciel MEDUSA : <https://www.kth.se/en/che/medusa/downloads-1.386254>

<sup>24</sup> Pline l'Ancien, *Histoire Naturelle*, livre 34

ingrédients comme les composés de plomb et de zinc dans différents milieu aqueux. Les systèmes chimiques ont été préalablement simulés à l'aide du logiciel MEDUSA, puis répliqués et analysés.

Lors de la fabrication des collyres pendant l'Antiquité, l'utilisation du vin et du vinaigre est aussi décrite, parfois seulement pour l'application des collyres. Cette pratique peut conduire la formation des sels organiques, comme les acétates et tartrates. Mais comme le vin ou le vinaigre de l'antiquité étaient plutôt un mélange d'acides organiques avec du sucre, la formation de sels organiques n'est pas à exclure. En général, la formation des sels organiques est souvent l'objectif de la pharmacie moderne parce qu'ils ont un meilleur taux de pénétration dans l'organisme. L'orotate de zinc a, par exemple, une très bonne biodisponibilité. Le citrate de zinc est commercialisé comme complément alimentaire source de zinc aidant, entre autre, à lutter contre la dégénérescence maculaire<sup>25</sup>.

### **La synthèse du vert-de-gris**

Combiné avec les sels de plomb et de zinc, les produits de corrosion de cuivre sont mentionnés dans des recettes antiques pour la préparation des collyres. Ces produits de la corrosion du cuivre sont rassemblés sous l'appellation « vert-de-gris ». Le mot vert-de-gris peut donc regrouper l'ensemble des sels du cuivre de couleur bleu-vert. Aujourd'hui, il existe deux différentes significations du mot : l'acétate du cuivre, sel acide ( $\text{Cu}_2(\text{OAc})_4$ ), et la patine verte recouvrant les objets en bronze et composée de carbonates de cuivre. Ces carbonates de cuivre peuvent être la malachite ( $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ ), ou sa forme amorphe la georgeïte, l'azurite ( $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ), et la chalconatronite ( $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{CO}_3)_2 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$ ).

La malachite est un minéral vert qui peut être synthétisé par différentes voies et qui est le carbonate de cuivre le plus stable dans l'eau ou une atmosphère humide (Kokes *et al.*, 2014). Elle est considérée comme dangereuse et provoque des graves irritations des yeux, mais aussi des irritations cutanées<sup>26</sup>. La georgeïte est la forme amorphe de la malachite. De couleur bleu pâle, sa formule est  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Sa stabilité dans l'eau est plus faible que la malachite (Kondrat *et al.*, 2016). Selon Pollard *et al.*, les conditions dans lesquelles la réaction est effectuée sont déterminantes pour que ce carbonate basique soit formé (Pollard *et*

---

<sup>25</sup> <http://www.webbernaturals.com/product/zinc-citrate/>

<sup>26</sup> Commission des normes, de l'équité, de la santé et de la sécurité du travail : [http://www.csst.qc.ca/prevention/reptox/Pages/fiche-complete.aspx?no\\_produit=285924](http://www.csst.qc.ca/prevention/reptox/Pages/fiche-complete.aspx?no_produit=285924)

al., 1991). Ils décrivent seulement la production de la georgeïte par mélange de solution de cuivre avec des solutions de carbonates.

Toujours d'après Pollard *et al.* (1991), il est indispensable d'agiter le mélange pendant trois heures minimum, avec une protection contre l'évaporation, pour produire de la malachite. Sans agitation, mais avec une protection contre l'évaporation, et avec la présence de sodium, la réaction conduit à la formation de chalconatronite. La chalconatronite, décrite par la formule  $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{CO}_3)_2 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$ , est un minéral vert pâle<sup>27</sup>. Elle compose la patine verte sur le bronze ancien.

Le sel acide du cuivre, l'acétate de cuivre, est un sel vert pétrole, décrit par la formule  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ . C'est un sel connu comme pigment vert, mais aussi pour son effet fongicide. Des solutions concentrées d'acétate de cuivre sont dangereuses pour la santé et provoquent des graves lésions oculaires. Une des méthodes pour la fabrication de l'acétate de cuivre est la réaction des carbonates de cuivre avec l'acide acétique.

Dans les textes de Pline l'Ancien, on trouve aussi des informations sur l'utilisation et la fabrication du vert-de-gris :

*« On fait aussi un grand emploi du vert-de-gris. Il se prépare de plusieurs manières : tantôt on le détache tout formé du minéral d'où on tire le cuivre par le feu ; tantôt, on perce le cuivre blanc, on le suspend dans des tonneaux, sur du vinaigre ; ces tonneaux sont fermés avec un couvercle de cuivre ; le vert-de-gris ainsi obtenu est bien meilleur que celui que donnent les écailles. Quelques-uns plongent des vases de cuivre blanc dans des pots de terre remplis de vinaigre, et ils les raclent au bout de dix jours. D'autres les couvrent de marc de raisin, et les raclent après un nombre pareil de jours. D'autres arrosent de vinaigre la limaille de cuivre, et les remuent plusieurs fois par jour avec des spatules, jusqu'à dissolution complète. D'autres aiment mieux triturer cette même limaille avec du vinaigre, dans des mortiers en cuivre. Mais la méthode la plus prompte, c'est de jeter dans du vinaigre des rognures de cuivre coronnaire. On falsifie le vert-de-gris, surtout celui de Rhodes, avec du marbre pilé. »*

---

<sup>27</sup>Site d'information sur les minéraux: <http://webmineral.com/data/Chalconatronite.shtml#.VXBaEEYYJ0Q>

Pline l'Ancien, *Histoire Naturelle*, livre 34, 26,  
traduit par M. E. Littré.

Par la lecture de l'œuvre de Pline, nous comprenons que le vert-de-gris de l'antiquité était plutôt caractérisé par sa couleur verte. C'est la raison pour laquelle Pline l'Ancien ne précise pas de différences entre les carbonates et les acétates, si ce n'est la qualité de *l'aerugo* de synthèse. Pour les recettes de l'Antiquité, cela signifie qu'il est difficile de savoir si *l'aerugo* correspond à un carbonate ou un acétate de cuivre. De la Roja *et al.* ont décrit des méthodes de synthèse du vert-de-gris à partir de recettes anciennes conduisant à la fabrication d'acétate de cuivre (de la Roja *et al.*, 2007). Dans les procédés qu'ils ont testés, le cuivre est mis en présence de vapeurs de vinaigre, de marc de vin, ou encore de chlorure d'ammonium et d'urine.

Pline l'Ancien décrit plusieurs méthodes pour la fabrication du vert-de-gris avec le cuivre et le vinaigre. D'après lui, la fabrication du vert-de-gris serait possible en mélangeant le cuivre broyé avec du vinaigre. On peut affirmer, sans nul doute, que cette méthode va conduire à la formation de l'acétate de cuivre. Pline l'Ancien parle également du vert-de-gris naturel que l'on peut racler sur des statues en bronze ou des plaques de cuivre. Etant donné que l'acétate de cuivre est un minéral très rare dans la nature il est probable que les produits raclés en surface de métaux soient plutôt un carbonate de cuivre. De même, la dernière phrase de l'extrait de Pline l'Ancien cité plus haut parle de mélange de cuivre avec du marbre pilé. En effet comme le marbre est un carbonate de calcium, la réaction entre du cuivre et une source de carbonate peut conduire à la formation de carbonates de cuivre de type malachite.

Pour comprendre les systèmes chimiques des collyres il est donc nécessaire de comprendre la signification du mot vert-de-gris et les composés chimiques qui peuvent se cacher derrière cette appellation. Les connaissances de l'Antiquité sur le vert-de-gris vont être le point de départ de la définition des conditions de réplique des collyres.

## **Expériences et résultats**

Les méthodes chimiques ainsi que les matériaux utilisés ont été choisis de façon à rester proche des protocoles antiques. Les mélanges pour la réplique des systèmes chimiques des collyres ont été faits dans un mortier. Certaines réactions ont été protégées de l'évaporation par un film alimentaire. Enfin, après synthèse tous les produits ont été séchés dans une étuve à la température de 45°C.

L'ensemble des expériences menées est résumé dans le tableau III-9. Pour la fabrication de carbonates de cuivre, nous avons choisi d'utiliser différentes sources de carbonates : du carbonate de sodium, de la craie broyée, de la coquille d'œuf entière et broyée et des coquillages qui sont mis en contact avec du sulfate de cuivre.

L'acétate de cuivre a lui aussi été synthétisé par différentes méthodes inspirées de procédés anciens et modernes et en utilisant différentes sources de cuivre. Les sources de cuivre employés sont le cuivre métallique, la malachite (carbonate basique de cuivre) et l'hydroxyde de cuivre. La source d'ions acétates est l'acide acétique, présent dans le vinaigre antique.

Les analyses des poudres obtenues ont été réalisées par spectroscopie Raman. Le manque de cristallinité et le mélange des phases obtenues ont rendu les analyses XRD testées très difficile à interpréter, celles-ci ne seront donc pas exploitées ici.

Tableau III-9. Description des expériences de synthèses de vert-de-gris menées à partir de différentes sources de carbonates et de cuivre.

No°	Source des carbonates ou du cuivre	Quantité	Conditions	Observations	Produits identifiées par spectroscopie Raman
V1 V1.2	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1 g CuSO <sub>4</sub> , 1,1 g Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 60 ml H <sub>2</sub> O,	Solutions des deux sels (solution carbonate pH= 11 ; solution sulfate ph=4) mélangées (pH=8) dans un bécher, agitation magnétique à température ambiante	Précipitation immédiate d'une poudre bleue en mélangeant les solutions	Georgeïte ?
V2	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,3 g CuSO <sub>4</sub> , 0,3 g Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 20 ml H <sub>2</sub> O	Solutions des deux sels mélangées dans un bécher complètement fermé avec un film alimentaire, agitation magnétique à température ambiante	Précipitation immédiate d'une poudre bleue en mélangeant les solutions. Après un jour la suspension a complètement changé sa couleur en vert	Malachite Cu <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> )(OH) <sub>2</sub>
V2.1	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,5 g CuSO <sub>4</sub> , 0,5 g Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 20 ml H <sub>2</sub> O	Solutions des deux sels mélangées dans un bécher complètement fermé avec un film alimentaire à température ambiante	Précipitation immédiate d'une poudre bleue en mélangeant les solutions. Après un jour la suspension est entièrement verte	Malachite Cu <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> )(OH) <sub>2</sub>
V3	Coquille d'œuf broyée	3 g coquille d'œuf broyée, 3,1 g CuSO <sub>4</sub> 40 ml H <sub>2</sub> O	Coquille d'œuf broyée dans un bécher avec sulfate de cuivre et 40 ml H <sub>2</sub> O, agitation magnétique à température ambiante pendant 24h	La coquille d'œuf broyée se colore en bleu pale. Formation d'un précipité en deux phases. Une phase supérieure, une poudre et une phase inférieure des grains de dimensions différentes	Gypse, Antlerite Cu <sub>3</sub> SO <sub>4</sub> (OH) <sub>4</sub> Brochantite Cu <sub>4</sub> SO <sub>4</sub> (OH) <sub>6</sub> Langite Cu <sub>4</sub> SO <sub>4</sub> (OH) <sub>6</sub>
V3.2	Coquille d'œuf	demi-coquille d'œuf, 40 ml solution saturé en sulfate de cuivre	Coquillage dans un bécher avec solution saturé en sulfate de cuivre à température ambiante	La coquille d'œuf se colore en vert. Après 5 jours elle est complètement vert émeraude	Gypse, Antlerite Cu <sub>3</sub> SO <sub>4</sub> (OH) <sub>4</sub> Brochantite Cu <sub>4</sub> SO <sub>4</sub> (OH) <sub>6</sub> Langite



					$\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$
V4	Coquillages broyés ( <i>Cardiidae</i> )	3 g coquillages broyés, 3,1 g $\text{CuSO}_4$ , 40 ml $\text{H}_2\text{O}$	Coquillages broyés dans un bécher avec sulfate de cuivre et 40 ml $\text{H}_2\text{O}$ , agitation magnétique à température ambiante pendant 24h	Les grains se colorent en bleu pale. Formation d'un précipité en deux phases. Une phase supérieure, une poudre ; et une phase inférieure, des grains	Gypse Sulfate de cuivre basique
V 5	Coquillage ( <i>chapeau chinois</i> )	1 coquillage, 40 ml solution saturée $\text{CuSO}_4$	Coquillage dans un bécher avec solution saturé du sulfate de cuivre, chauffé à $70^\circ\text{C}$	Le coquillage se colore en vert. Après 4 heures il est complètement vert	Brochantite $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ Gypse
V5.1	Coquillage ( <i>coquille Pétale blanc</i> )	1 coquillage, 40 ml solution saturée $\text{CuSO}_4$	Coquillage dans une boîte de Pétri avec solution saturée du sulfate de cuivre à température ambiante	Le coquillage se colore en vert pétrole. Après 5 jours il est complètement vert pétrole et brillant à l'extérieur et à l'intérieur vert émeraude	Sulfate de cuivre $\text{CuSO}_4$ Brochantite $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$
V6	Craie	2 g craie 2,1 g $\text{CuSO}_4$ 40 ml $\text{H}_2\text{O}$	Craie broyée dans un bécher avec du sulfate de cuivre et 40 ml $\text{H}_2\text{O}$ , agitation magnétique à température ambiante pendant 24h	Précipitation immédiate d'une poudre vert-bleu pâle en mélangeant les solutions et la solution se décolore. Le précipité se colore en vert pale en 24h	Gypse, calcite
V7	Cuivre métallique en poudre	0.5 g Cu 20 ml $\text{CH}_3\text{COOH}$ 100 %	Cuivre en poudre dans un bécher avec de l'acide acétique pendant 2 semaines avec une agitation par jour	Après 2 jours la solution se colore en vert pétrole. Après une semaine le cuivre se colore en vert pétrole	Acétate de cuivre

V8	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	0,5 g $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 20 ml $\text{CH}_3\text{COOH}$ 100 %	Hydroxyde de cuivre en poudre mélangé dans un bécher avec $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Agitation magnétique à température ambiante pendant 15 minutes	Réaction forte et immédiate en mélangeant les deux produits, fort dégagement gazeux. Formation d'une poudre verte pétrole partiellement en solution	Acétate de cuivre
V9	Malachite	1 g malachite 20 ml $\text{CH}_3\text{COOH}$ 100 %	Carbonates basiques de cuivre en poudre mélangés dans un bécher avec $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Agitation magnétique à température ambiante pendant 15 minutes	Réaction forte et immédiate en mélangeant les deux produits, fort dégagement gazeux. Formation d'une poudre verte pétrole partiellement en solution	Acétate de cuivre

La solution de sulfate de cuivre mélangée au carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) a conduit à la formation de carbonates de cuivre. Lorsque la solution n'est pas recouverte, des échanges avec l'atmosphère sont possibles ce qui influe sur le système des carbonates obtenus ( $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$ ). Le produit formé, de couleur bleue, est peu cristallin (figure III-22). Le spectre Raman, de très faible intensité, pourrait être celui de la georgeïte, la forme amorphe des carbonates de cuivre. Lorsque le cuivre est exposé à une source de carbonates sans échange avec l'atmosphère, nous avons observé la formation de malachite (figure III-22b). Lorsque le mélange est soumis à l'agitation magnétique, les grains de malachite formés sont hétérogènes en taille et en forme (figure III-23a). Sans agitation, les grains de malachite formés sont de taille homogène d'environ  $20\ \mu\text{m}$  (figure III-23b). La malachite a été identifiée par spectroscopie Raman et par comparaison du spectre mesuré à un spectre de cristal de malachite issu de la base de données Raman Ruff (figure III-24). L'exposition de cuivre à de la poudre de marbre pourrait donc être un procédé antique de synthèse de malachite, ou du moins de carbonates de cuivre. Cependant il est nécessaire que la poudre de marbre soit suffisamment fine pour que les carbonates se solubilisent.

L'exposition de cuivre à une source d'acétate conduit systématiquement à la formation d'acétate de cuivre comme nous l'avons supposé. *L'aerugo* de synthèse devait donc être l'acétate de cuivre.

*A contrario*, l'utilisation d'une source de carbonates comme la coquille d'œuf ou les coquillages n'a pas conduit à la formation de carbonates de cuivre. Les carbonates ne se solubilisent pas et une réaction entre le cuivre et les anions est alors impossible. Cependant, le sulfate de cuivre s'est déposé à la surface de la coquille, en particulier sous la forme de brochantite, le sulfate de cuivre basique ( $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ ) (figure III-25).

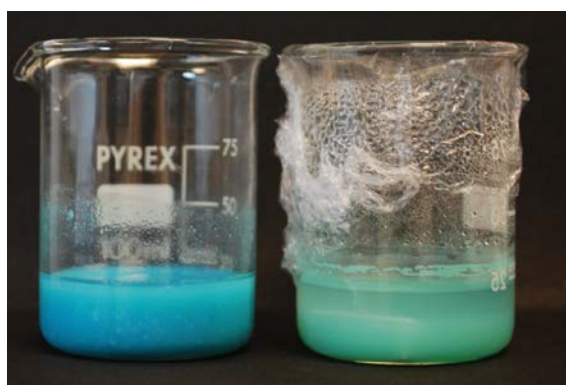


Figure III-22. Résultats de la réaction entre  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et  $\text{CuSO}_4$  (voir tableau III-9). A gauche l'expérience V1 avec agitation à l'air libre. A droite l'expérience V2 sans agitation et couvert pendant l'expérience.

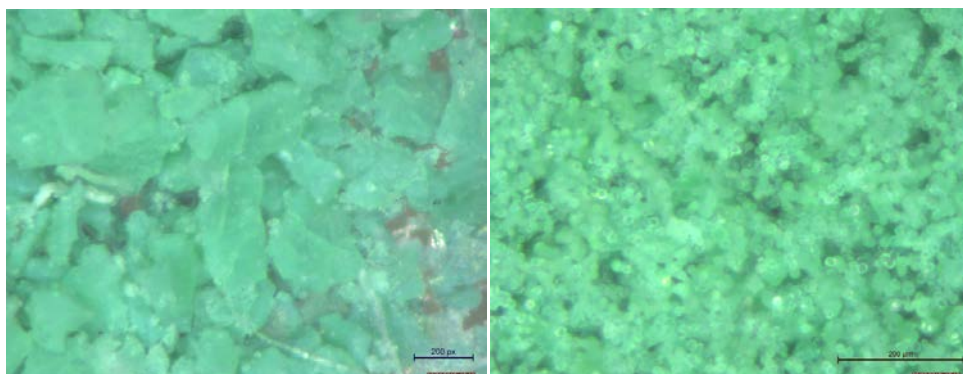


Figure III-23. Image au microscope optique de la différence de cristallinité de la malachite en fonction de l'agitation (voir tableau III-9). A gauche, l'expérience V2, avec agitation. Les grains de malachite sont plus gros et hétérogène en taille et en forme. A droite, l'expérience V2-1 sans agitation. Les grains de malachite sont plus petits (environ 20 µm) et plus réguliers.

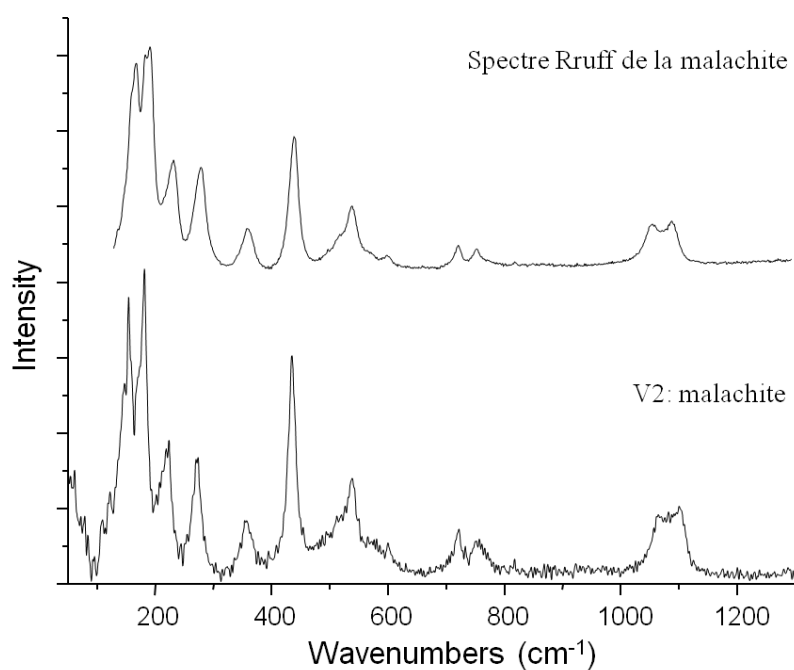


Figure III-24. Spectre Raman de la malachite synthétisée par la réaction V2 (voir tableau III-9) et le spectre de référence de la malachite issu de la base de données Ruff<sup>28</sup>.

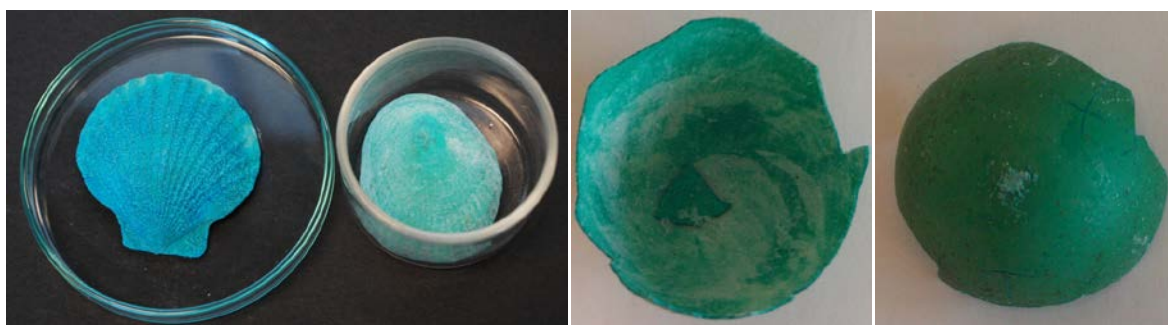


Figure III-25. Résultats de la réaction entre différentes source de carbonates (coquillages à gauche V4 et V5, coquille d'œuf à droite V3.2, voir tableau III-9) et le sulfate de cuivre.

<sup>28</sup> Base de données sur les spectres Raman des minéraux Ruff : <http://ruff.info/Malachite/R050531>

### III.2.3. Réplication des systèmes chimiques des collyres

Pour reproduire les systèmes chimiques correspondant aux collyres de l'antiquité, nous avons sélectionné des mélanges des sels de métaux régulièrement rencontrés dans les recettes antiques. Notre intention était d'analyser les produits de réaction de ces mélanges pour savoir si la synthèse des collyres et leur utilisation conduisaient à la formation de nouveaux composés par des réactions chimiques.

Nous avons choisi d'étudier le mélange plomb-zinc-cuivre en combinant les dérivés de ces métaux les plus employés. Les dérivés du plomb les plus rencontrés dans les recettes et dans les analyses des collyres archéologiques (cf chapitre IV.1) sont la cérusite ( $\text{PbCO}_3$ ) et l'hydrocérusite ( $\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$ ). D'après nos conclusions précédentes sur la nature de *l'aerugo*, les dérivés du cuivre employés dans nos répliques de collyres sont la georgeïte ( $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ ) et l'acétate de cuivre ( $\text{Cu}(\text{COOH})_2$ ). Enfin, les dérivés de zinc choisis sont l'hydrozincite ( $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ ) et l'oxyde de zinc ( $\text{ZnO}$ ), que nous supposons correspondre à la cadmie et à la cadmie brûlée.

Les mélanges antiques étaient amalgamés par ajout de gomme et d'eau. Nous sommes restés proches des procédés antiques en limitant l'apport d'eau et la dissolution des composés. L'eau est le liquide de dissolution le plus utilisé dans les recettes étudiées. Cependant, les auteurs antiques font parfois état de l'emploi du vin et du vinaigre. Nous nous sommes donc intéressés à la réaction des mélanges avec l'eau, l'éthanol et l'acide acétique qui peuvent correspondre aux produits réellement introduits au moment du soin de l'œil. L'ensemble des expériences réalisées sont décrites dans le tableau III-10 et la figure III-26, ainsi que les observations effectuées au cours et en fin de préparation.

Tableau III-10. Réplication des systèmes chimiques correspondant aux collyres antiques. Description des mélanges réalisées et observations des évolutions après mélange.

N°	Produits solides		Produits liquides		Apparence du produit	Composés obtenus après mélange
	Nom/ formule	Quantité (g)	Nom/ formule	Quantité (gouttes)		
1	Cérusite Oxyde de zinc Malachite	3*0,05	H <sub>2</sub> O	5	Poudre bleue pâle	Cérusite Oxyde de zinc Malachite
2	Cérusite Hydrozincite Malachite	3*0,05	H <sub>2</sub> O	5	Poudre bleue pâle	Cérusite Hydrozincite Malachite
3	Hydrocérusite Oxyde de zinc Malachite	3*0,05	H <sub>2</sub> O	5	Poudre bleue pâle	Hydrocérusite Oxyde de zinc Malachite
4	Hydrocérusite Hydrozincite Malachite	3*0,05	H <sub>2</sub> O	5	Poudre bleue pâle	Hydrocérusite Hydrozincite Malachite
5	Cérusite Oxyde de zinc Malachite	3*0,05	CH <sub>3</sub> COOH 10 %	5	Poudre bleue pâle	Cérusite Oxyde de zinc Acétate de cuivre
6	Cérusite Hydrozincite Malachite	3*0,05	CH <sub>3</sub> COOH 10 %	5	Poudre bleue pétrole pâle	Cérusite Hydrozincite Acétate de cuivre
7	Cérusite Oxyde de zinc Acétate de cuivre	3*0,05	H <sub>2</sub> O	5	Poudre bleue pâle	Cérusite Oxyde de zinc Acétate de cuivre
8	Cérusite Oxyde de zinc Acétate de cuivre	3*0,05	CH <sub>3</sub> COOH 10 %	5	Poudre bleue pâle avec des cristaux bleus pétrole	Cérusite Acétate de zinc Acétate de cuivre
9	Cérusite Hydrozincite Acétate de cuivre	3*0,05	H <sub>2</sub> O	5	Poudre turquoise	Cérusite Hydrozincite Acétate de cuivre

10	Cérusite Hydrozincite Acétate de cuivre	3*0,05	CH <sub>3</sub> COOH 10 %	5	Poudre bleue avec cristaux bleus pétrole	Acétate de zinc Acétate de cuivre
11	Hydrocérusite Oxyde de zinc Malachite	3*0,07	CH <sub>3</sub> COOH 10 %	5	Poudre bleue pâle	Cérusite Acétate de zinc Acétate de cuivre
12	Hydrocérusite Oxyde de zinc Acétate de cuivre	3*0,07	H <sub>2</sub> O	5	Poudre bleue pâle	Hydrocérusite Oxyde de zinc Acétate de cuivre
13	Hydrocérusite Oxyde de zinc Acétate de cuivre	3*0,07	CH <sub>3</sub> COOH 10 %	5	Poudre bleue et blanche	Cérusite Acétate de zinc Acétate de cuivre
14	Hydrocérusite Oxyde de zinc	3*0,07	H <sub>2</sub> O	5	Poudre blanche	Hydrocérusite Oxyde de zinc
15	Hydrocérusite Oxyde de zinc	3*0,07	CH <sub>3</sub> COOH 10 %	5	Poudre blanche	Cérusite Acétate de zinc
16	Hydrocérusite Hydrozincite Malachite	3*0,07	CH <sub>3</sub> COOH 10 %	5	Poudre bleue pétrole	Cérusite Acétate de zinc Acétate de cuivre
17	Hydrocérusite Hydrozincite Acétate de cuivre	3*0,07	H <sub>2</sub> O	5	Poudre bleue et blanche	Hydrocérusite Hydrozincite Acétate de cuivre
18	Hydrocérusite Hydrozincite Acétate de cuivre	3*0,07	CH <sub>3</sub> COOH 10 %	5	Poudre bleue avec cristaux bleus	Cérusite Acétate de zinc Acétate de cuivre
19	Cérusite Oxyde de zinc	2*0,1	H <sub>2</sub> O	5	Poudre blanche	Cérusite Oxyde de zinc
20	Cérusite Oxyde de zinc	2*0,1	EtOH	5	Poudre blanche	Cérusite Oxyde de zinc
21	Cérusite Oxyde de zinc Malachite	3*0,07	H <sub>2</sub> O	5	Poudre blanche	Cérusite Oxyde de zinc

22	Cérusite Hydrozincite Malachite	3*0,07	H <sub>2</sub> O	5	Poudre blanche	Cérusite Hydrozincite Malachite
23	Hydrocérusite Oxyde de zinc Malachite	3*0,07	H <sub>2</sub> O	5	Poudre blanche	Hydrocérusite Oxyde de zinc Malachite
24	Hydrocérusite Hydrozincite Malachite	3*0,07	H <sub>2</sub> O	5	Poudre blanche	Hydrocérusite Hydrozincite Malachite
25	Cérusite Oxyde de zinc Malachite	3*0,07	CH <sub>3</sub> COOH 10 %	5	Poudre bleue	Cérusite Oxyde de zinc Acétate de cuivre
26	Cérusite Hydrozincite Malachite	3*0,07	CH <sub>3</sub> COOH 10 %	5	Poudre bleue	Cérusite Hydrozincite Acétate de cuivre
27	Hydrocérusite Oxyde de zinc Malachite	3*0,07	CH <sub>3</sub> COOH 10 %	5	Poudre bleue	Cérusite Acétate de zinc Acétate de cuivre
28	Hydrocérusite Hydrozincite Malachite	3*0,07	CH <sub>3</sub> COOH 10 %	5	Poudre bleue	Cérusite Acétate de zinc Acétate de cuivre



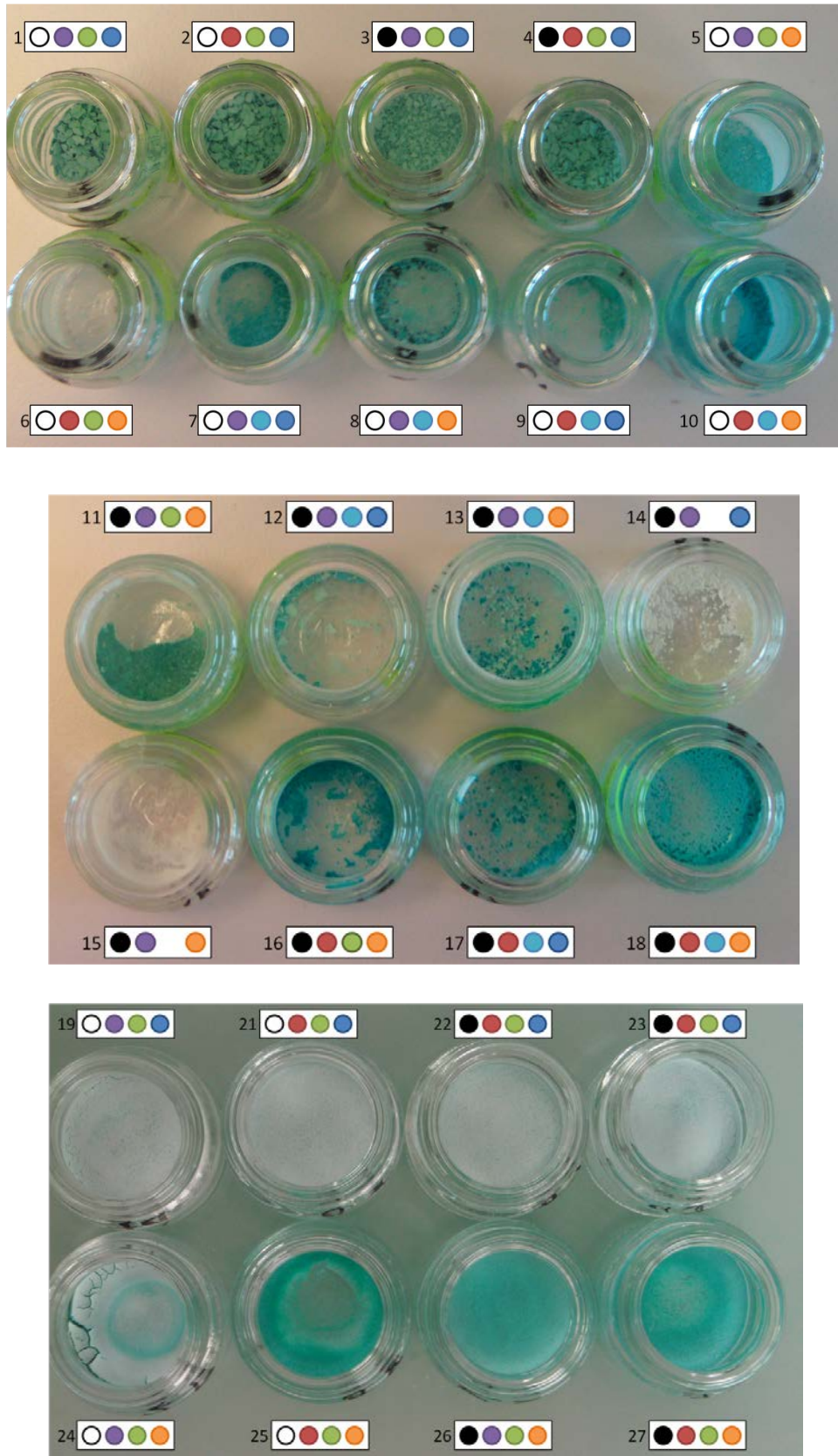


Figure III-26. Illustration des résultats du mélange des sels métalliques de plomb, de cuivre et de zinc reproduisant les systèmes chimiques des collyres antiques. Cérusite ○, hydrocérusite ●, oxyde de zinc ●, hydrozincite ●, malachite ●, acétate de cuivre ●, eau ●, acide acétique 10% ●

D'après les expériences menées, les composés de plomb, de cuivre et de zinc choisis ne sont pas réactifs entre eux dans un milieu aqueux (tableau III-10). Les phases obtenues sont celles introduite initialement dans le mélange. Ces composés stables seront donc probablement rencontrés dans les collyres au moment de l'application sous la forme dans laquelle ils ont été introduits dans le médicament.

En présence d'acide acétique, les composés de zinc et de cuivre réagissent pour former respectivement de l'acétate de zinc et de l'acétate de cuivre. L'hydrocérusite, en milieu acide, se transforme en cérusite. La cérusite reste elle stable en présence d'acide acétique. La stabilité des carbonates de plomb, de cuivre et de zinc dépend donc de l'acidité du milieu d'enfouissement.

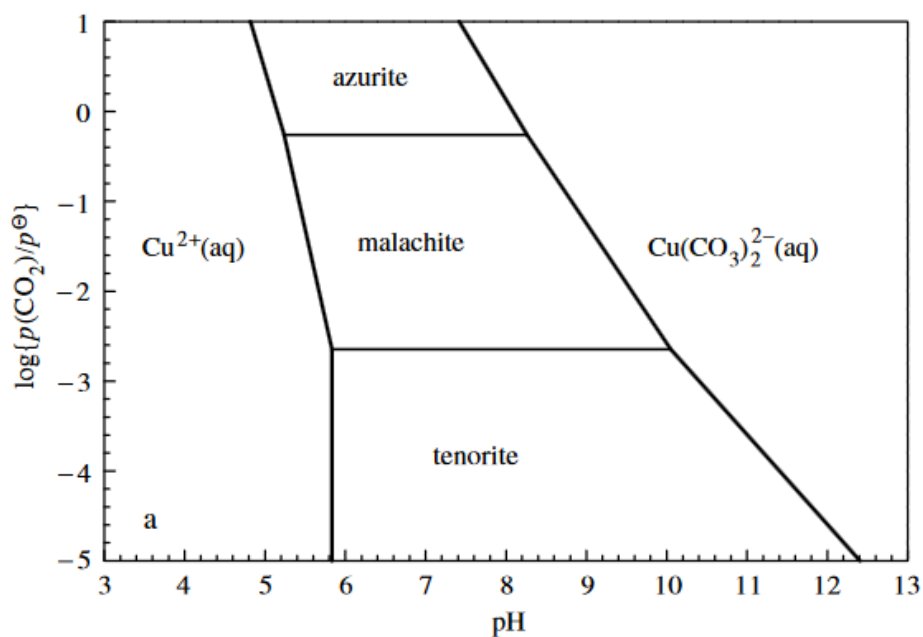
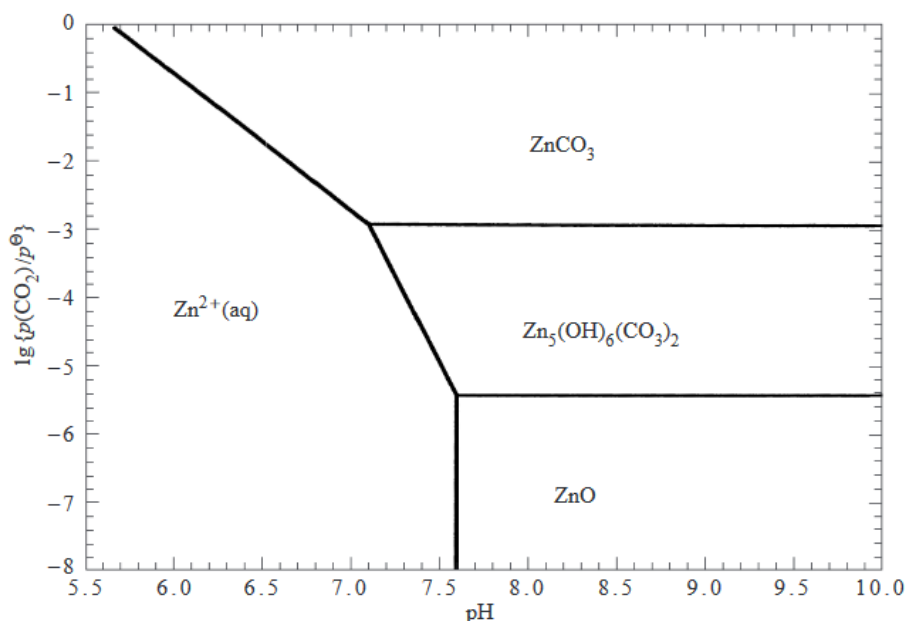


Figure III-27. Diagramme de prédominance bidimensionnelle du système ( $\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ ) à la température de 298,15 K et une activité de  $\text{Cu}^{2+} = 10^{-4}$  (Preis et Gamsjäger, 2002).



**Figure III-28. Diagramme de prédominance bidimensionnelle du système ( $Zn^{2+} + H_2O + CO_2$ ) à la température de 298,15 K et une activité de  $Zn^{2+} = 10^{-4}$  (Preis et Gamsjäger, 2001).**

Preis et Gamsjäger (2001) ont établi les diagrammes de prédominance des systèmes du zinc et du cuivre en fonction de la pression partielle en  $CO_2$  et du pH (figure III-27 et III-28). La stabilité des carbonates de cuivre et de zinc est attestée pour des pH neutres et basiques. Dans un milieu carbonaté, comme le milieu d'enfouissement des collyres, les carbonates basiques de zinc et de cuivre devraient donc être conservés.

L'utilisation de vinaigre ou de vin acide lors de l'application des collyres peut donc conduire à une transformation chimique des composés présents dans les collyres. Les composés initialement introduits dans les médicaments ne sont donc pas nécessairement ceux qui seront actifs lors de l'instillation.

L'exploration de la stabilité des composés en fonction du pH permet aussi d'envisager les transformations chimiques possibles au cours du temps entre les objets archéologiques et leurs milieux d'enfouissement. Ceci permettra lors des analyses des objets archéologiques de discuter l'origine des composés détectés, c'est-à-dire relatifs au collyre initial ou issus de processus d'altérations au cours du temps.

### III.3. Conclusion

La fabrication et l'utilisation des collyres résultent donc de différents procédés chimiques. La synthèse du vert-de-gris peut conduire à deux produits différents. Dans les

procédés décrits par Pline l’Ancien faisant intervenir du vinaigre, le vert-de-gris synthétisé est l’acétate de cuivre. Si le procédé inclut la présence de carbonates, dans un milieu confiné, les médecins antiques ont pu synthétiser de la malachite. Les composés du cuivre, comme le minerai de cuivre ou le vert-de-gris, conduisent, par traitement thermique, à la formation des oxydes de cuivre, la ténorite (CuO) et la cuprite (Cu<sub>2</sub>O), en fonction de l’atmosphère et de la température de cuisson. La présence d’acide acétique, suite à l’ajout de vinaigre, conduit à la formation des acétates de cuivre.

La cadmie, considérée comme un mélange de composés de zinc dont des carbonates de zinc, a été simulée dans les répliques de collyres par l’hydrozincite (Zn<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>). Par traitement thermique, les carbonates de zinc se transforment en oxyde de zinc (ZnO). Ces composés sont stables en milieu aqueux mais réagissent avec l’acide acétique.

Dans le cas des carbonates de plomb, la transformation thermique conduit à des composés intermédiaires entre oxyde et carbonate avant de se transformer entièrement en oxydes de plomb de type litharge ou massicot. Si la température de cuisson est supérieure à 350°C, le minium se forme lors du refroidissement de la préparation. Dans les collyres archéologiques, si des composés de plomb brûlés ont été introduits, nous devrions observer un mélange d’oxydes de plomb dont les *ratios* dépendent de la température de cuisson.

Les carbonates de plomb sont stables en milieu aqueux. En milieu acide (pH < 6), l’hydrocérusite se transforme en cérusite. La cérusite est, quant à elle, stable en milieu acide et ne réagit pas avec les ions acétates. La présence d’hydrocérusite dans les collyres archéologiques témoigne d’un milieu avec un pH neutre ou basique, dans lequel les carbonates de zinc et de cuivre sont stables. Ainsi, il est possible de savoir si les composés identifiés par analyses physico-chimiques sont ceux introduits initialement dans les collyres antiques ou si ils sont issus des transformations chimiques qui se sont produites au cours de l’enfouissement des objets archéologiques.

## *Références bibliographiques du chapitre III*

---

- Andreeva V. N. et Limar T. F. (1970). *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, **15**, 1077.
- Aze S. (2005). Altérations chromatiques des pigments au plomb dans les oeuvres du patrimoine: étude expérimentale des altérations observées sur les peintures murales, Thèse de l'*Université Aix-Marseille 3*, Géosciences.
- Ball M. C. et Casson M. J. (1975). Thermal studies on lead(II) salts - I, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **37**, 2253-2255.
- Ball M. C. et Casson M. J. (1977). Thermal studies on lead(II) salts - II, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **39**, 1949-1951.
- Beck C. W. (1950). Differential thermal analysis curves of carbonate minerals, *American Mineralogist*, **35**, 985-1013.
- Birkefeld A., Schulin R. et Nowack B. (2007). In situ transformations of fine lead oxide particles in different soils, *Environmental Pollution*, **145**, 554-561.
- Bissengaliyeva M. R. (2009). Determination of hydrogen atom positions in basic lead carbonate hydrocerussite by quantum chemical methods and simulation of the vibrational spectra, *Journal of Structural Chemistry*, **50**, 343-347.
- Boutarfaia A. (2000). Study of the solid state reaction and the morphotropic phase boundary in  $\text{Pb}(\text{Zn}, \text{Ti})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Fe}_{1/5}, \text{Ni}_{1/5}, \text{Sb}_{3/5})\text{O}_3$  ceramics, *Ceramics International*, **27**, 91-97.
- Brown I. W. M., Mackenzie K. J. D. et Gainsford G. J. (1984). Thermal decomposition of the basic copper carbonates malachite and azurite, *Thermochimica Acta*, **75**, 23-32.
- Centnerswer M., Falk G. et Averbuch A. (1925). Über die Dissoziation des Bleikarbonate, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **115**, 29-53.
- Chang L. L. Y., Howie R. A. et Zussman J. (1998). Rock-Forming Minerals, *Non-silicates: Sulphates, Carbonates, Phosphates, Halides*, The Geological Society, London, **5B**.
- Chevrier C., Giester G., Heger G., Jarosh D., Wildner M. et Zemann J. (1992). Neutron single-crystal refinement of cerussite,  $\text{PbCO}_3$ , and comparison with other aragonite-type carbonates, *Zeitschrift für Kristallographie*, **199**, 67-74.
- Ciomartan D. A., Clark R. J. H., McDonald L. J. et Odlyha M. (1996). Studies on the thermal decomposition of basic lead(II) carbonate by Fourier-transform Raman spectroscopy, X-ray diffraction and thermal analysis, *Journal of Chemical Society*, 3639-3645.
- Colby M. Y. et Lacoste L. J. B. (1933). The crystal structure of cerussite, *Zeitschrift für Kristallographie*, **84**, 299-309.
- Cotte M. (2004). Développement de la microscopie infrarouge avec rayonnement synchrotron pour l'étude de pratiques pharmaceutiques anciennes. Exemples des emplâtres de plomb et des tissus humains, Thèse de l'*Université Pierre et Marie Curie Paris 6*, Physique et Chimie des Matériaux.
- Cuthbert F. L. et Rowland R. A. (1947). Differential thermal analysis of some carbonate minerals, *American Mineralogist*, **32**, 111-116.
- de la Roja J. M., Baonza V. G. et San Andrés M. (2007). Application of Raman microscopy to the characterization of different verdigris variants obtained using recipes from old

- treatises, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **68**, 1120-1125.
- Doi A. et Kato C. (1971). *Kogyo Kagaku Zasshi*, **74**, 1597.
- Ettler V., Johan Z., Kribek B., Sebek O. et Mihaljevic M. (2009). Mineralogy and environmental stability of slags from the Tsumeb smelter, Namibia, *Applied Geochemistry*, **24**, 1-15.
- Flemming N. J., Lopata V. J., Sanipelli B. L. et Taylor P. (1984). Thermal decomposition of basic lead carbonates: a comparison of hydrocerussite and plumbonacrite, *Thermochimica Acta*, **81**, 1-8.
- Franke W. et Lenk K. (1981). The morphology of cerussite  $PbCO_3$  grown in silica gel and on hydrothermal conditions, *Journal of Crystal Growth*, **51**, 309-313.
- Frost R. L., Ding Z., Klopogge J. T. et Martens W. N. (2002). Thermal stability of azurite and malachite in relation to the formation of mediaeval glass and glazes, *Thermochimica Acta*, **390**, 133-144.
- Glassner A. et Hodara I. (1958). On the thermal decomposition of lead carbonate, *Bulletin of the Research Council of Israel*, **7a**, 66-73.
- Grisafe D. A. et White W. B. (1964). Phase relations in the system  $PbO-CO_2$  and the decomposition of cerussite, *The American Mineralogist*, **49**, 1186-1198.
- Hales M. et Frost R. L. (2008). Thermal analysis of smithsonite and hydrozincite, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **91**, 855-860.
- Kanari N., Mishra D., Gaballah I. et Dupre B. (2002). Kinetics aspects of zinc basic carbonate decomposition, *Fundamentals of Advanced Materials for Energy Conversion*, (Eds.), Minerals, Metals & Materials Soc, Warrendale, 639-648.
- Kokes H., Morcali M. H. et Acma E. (2014). Dissolution of copper and iron from malachite ore and precipitation of copper sulfate pentahydrate by chemical process, *Engineering Science and Technology, an International Journal*, **17**, 39-44.
- Komoda R., Nishi Y. et Kano M. (1970). Thermal decomposition of lead carbonate tablets prepared by compressing fine particles, *Bulletin of the chemical society of Japan*, **43**, 2297-2306.
- Kondrat S. A., Smith P. J., Wells P. P., Chater P. A., Carter J. H., Morgan D. J., Fiordaliso E. M., Wagner J. B., Davies T. E., Lu L., Bartley J. K., Taylor S. H., Spencer M. S., Kiely C. J., Kelly G. J., Park C. W., Rosseinsky M. J. et Hutchings G. J. (2016). Stable amorphous georgeite as a precursor to a high-activity catalyst, *Nature*, **531**, 83-87.
- Lamure J. (1953). Thermal decomposition of  $PbCO_3$  *Comptes Rendus*, **236**, 926-927.
- Maciejewski M., Leyko J. et Werezynski J. (1970). *Bulletin of the Polish Academy of Sciences Technical Sciences*, **18** 81, 205, 711.
- Mallika C. et Sreedharan O. M. (1995). Gibbs energy data on  $Pb_3O_4$  from EMF measurements, *Materials Letters*, **22**, 5-9.
- Martinetto P., Anne M., Dooryhée E., Walter P. et Tsoucaris G. (2002). Synthetic hydrocerussite,  $2PbCO_3.Pb(OH)_2$ , by X-ray powder diffraction, *Acta Crystallographica Section C*.

- Moezzi A., Cortie M., Dowd A. et McDonagh A. (2014). On the formation of nanocrystalline active zinc oxide from zinc hydroxide carbonate, *Journal of Nanoparticle Research*, **16**,
- Nicol A. (1948). Préparation du sesquioxyde de plomb par action de la chaleur sur le carbonate de plomb. , *Compte Rendu*, **226**, 670-672.
- Nistor S. V., Nistor L. C., Stefan M., Ghica D., Aldica G. et Barascu J. N. (2011). Crystallization of Disordered Nanosized ZnO Formed by Thermal Decomposition of Nanocrystalline Hydrozincite, *Crystal Growth & Design*, **11**, 5030-5038.
- Olby J. K. (1966). The basic lead carbonates, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **28**, 2507-2512.
- Pannetier G., Davignon L. et Fenistein S. (1966). Bulletin de la Société de Chimie de France, Acte du colloque.
- Park J. H. et Natesan K. (1993). Oxidation of copper and electronic transport in copper oxides, *Oxidation of Metals*, **39**, 411-435.
- Peretti E. A. (1957). Thermal decomposition of lead carbonate, *Journal of American Ceramic Society*, **40**, 171-173.
- Pollard A. M., Thomas R. G., Williams P. A., Just J. et Bridge P. J. (1991). The synthesis and composition of georgeite and its reactions to form other secondary copper(II) carbonates, *Mineralogical Magazine*, **55**, 163-166.
- Preis W. et Gamsjäger H. (2001). (Solid + solute) phase equilibria in aqueous solution. XIII. Thermodynamic properties of hydrozincite and predominance diagrams for ( $Zn^{2+} + H_2O + CO_2$ ), *The Journal of Chemical Thermodynamics*, **33**, 803-819.
- Preis W. et Gamsjäger H. (2002). Solid-solute phase equilibria in aqueous solution. XVI. Thermodynamic properties of malachite and azurite -- predominance diagrams for the system  $Cu^{2+}-H_2O-CO_2$ , *The Journal of Chemical Thermodynamics*, **34**, 631-650.
- Risold D., Nagata J. I. et Suzuki R. O. (2007). Thermodynamic description of the Pb-O system, *Journal of Phase Equilibria*, **19**, 213-233.
- Sabbe P.-J., Dowsett M. G., De Keersmaecker M., Hand M., Thompson P. et Adriaens A. (2015). Synthesis and surface characterization of a patterned cuprite sample: Preparatory step in the evaluation scheme of an X-ray-excited optical microscopy system, *Applied Surface Science*, **332**, 657-664.
- Sahl K. (1974). Verfeinerung der Kristallstruktur von Cerussit,  $PbCO_3$ , *Zeitschrift für Kristallographie*, **139**, 215-222.
- Sanchez-Navas A., Lopez-Cruz O., Velilla N. et Vidal I. (2013). Crystal growth of lead carbonates: Influence of the medium and relationship between structure and habit, *Journal of Crystal Growth*, **376**, 1-10.
- Sarig S. et Kahana F. (1976). Thermal decomposition of basic lead carbonate, *Thermochimica Acta*, **14**, 263-268.
- Siidra O. I., Krivovichev S. V. et Depmeier W. (2007). Structure and Mechanism of the Ionic Conductivity of the Nonstoichiometric Compound  $Pb_{2+x}OCl_{2+2x}$ , *Doklady Physical Chemistry*, **414**, 128-131.

- Vagvolgyi V., Hales M., Martens W., Kristof J., Horvath E. et Frosts R. L. (2008). Dynamic and controlled rate thermal analysis of hydrozincite and smithsonite, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **92**, 911-916.
- Warne S. S. J. et Bayliss P. (1962). The differential thermal analysis of cerussite, *The American Mineralogist*, **47**, 1011-1023.
- Welcomme E. (2007). Développement de techniques combinées de microanalyse par rayonnement synchrotron pour l'étude des pigments à base de carbonates de plomb, *Université Pierre et Marie Curie Paris 6, Chimie*.
- Yamaguchi J., Sawada Y., Sakurai O., Uematsu K., Mizutani N. et Kato M. (1980). Thermal decomposition of hydrocerussite ( $\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ ) in carbone dioxide atmosphere (0-50 atm), *Thermochimica Acta*, **37**, 79-88.
- Zhu Y., Mimura K. et Isshiki M. (2002). Oxidation mechanism of copper at 623-1073K, *Materials Transactions*, **43**, 2173-2176.
- Zivkovic Z. D. (1979). Kinetics and mechanism of thermal decomposition of lead carbonate, *Journal of Thermal Analysis*, **16**, 3-11.



## Liste des figures du chapitre III

---

- Figure III-1. Structure de l'hydrocérusite déterminée par Martinetto *et al.* (Martinetto *et al.*, 2002). 100
- Figure III-2. Spectre Raman de l'hydrocérusite de synthèse (voir annexe III) obtenu par analyse avec le spectromètre HR 800. .... 101
- Figure III-3. Spectre Raman de la cérusite obtenu à partir d'un cristal de cérusite analysé avec le spectromètre HR 800. .... 101
- Figure III-4. Modèle général de morphologie des cristaux de l'hydrocérusite (Welcomme, 2007). .. 102
- Figure III-5. Sélection de spectres Raman obtenus à différentes températures lors de l'étude de la diminution en intensité de la bande OH de l'hydrocérusite située à  $3545\text{ cm}^{-1}$ . Mesures *in situ* avec les conditions détaillées dans le tableau III-3. .... 109
- Figure III-6. Sélection de spectres Raman obtenus à différentes températures lors de l'étude de la diminution en intensité d'une des bandes d'élongation des carbonates de l'hydrocérusite située autour de  $1050\text{ cm}^{-1}$ . Mesures *in situ* avec les conditions détaillées dans le tableau III-4. .... 110
- Figure III-7. Sélection de spectres Raman obtenus à différentes températures lors de l'étude de la transformation thermique de l'hydrocérusite en intermédiaire de type  $x\text{PbCO}_3.y\text{PbO}$  dans la zone des basses fréquences (de  $5$  à  $550\text{ cm}^{-1}$ ). Mesures *in situ* avec les conditions détaillées dans le tableau III-4. .... 111
- Figure III-8. Sélection de spectres Raman obtenus à différentes températures lors de l'étude de la transformation thermique de l'hydrocérusite en oxyde de plomb dans la zone des basses fréquences (de  $5$  à  $550\text{ cm}^{-1}$ ). Mesures *in situ* avec les conditions détaillées dans le tableau III- 5. .... 114
- Figure III-9. Sélection de spectres Raman obtenus à différentes températures lors de l'étude de la perte des carbonates lors de la transformation thermique de l'hydrocérusite en oxyde de plomb. Mesures *in situ* avec les conditions détaillées dans le tableau III-5. .... 114
- Figure III-10. Sélection de spectres Raman obtenus à hautes températures lors de la transformation thermique de l'hydrocérusite. Mesures *in situ* avec les conditions détaillées dans le tableau III-6. A partir de  $430^\circ\text{C}$ , on observe aux basses fréquences ( $0$  à  $100\text{ cm}^{-1}$ ) les bandes caractéristiques du spectre de l'air. .... 115
- Figure III-11. Spectres Raman obtenus après chauffe à  $500^\circ\text{C}$  et refroidissement mesurés à différents endroits de la pastille (refroidissement 1, 2 et 3). Les spectres 1 et 2 font état de la présence de minium avec les bandes intenses à  $478$  et  $545\text{ cm}^{-1}$ . Les spectres obtenus

sont comparés aux spectres de référence de la litharge et du massicot mesurés à partir de cristaux de la collection de minéralogie de l'UPMC. ....	116
Figure III-12. Diffractogramme de la pastille cuite à 250°C. L'unique composé détecté est PbCO <sub>3</sub> .PbO. ....	118
Figure III-13. Diffractogramme de la pastille cuite à 350°C. L'oxycarbonate de plomb PbCO <sub>3</sub> .PbO a commencé à se transformer en litharge PbO et les deux composés sont observés simultanément sur le diffractogramme. ....	118
Figure III-14. Diffractogramme de la pastille cuite à 450°C. Il est composé de plusieurs oxydes : la litharge, le massicot et des composés de types minium, PbO <sub>1.37</sub> et PbO <sub>1.44</sub> . Il présente également des traces de PbCO <sub>3</sub> .PbO et d'hydrocérusite et d'acétate de plomb de la synthèse d'hydrocérusite.....	119
Figure III-15. Photographies au microscope optique après refroidissement de la pastille et de la poudre d'hydrocérusite cuite 5h à 350°C et spectres Raman obtenus sur les zones de couleurs différentes. ....	119
Figure III-16. Photographies au microscope optique après refroidissement de la pastille et de la poudre d'hydrocérusite cuite 5h à 400°C et spectres Raman obtenus sur les zones de couleurs différentes. ....	120
Figure III-17. Photographies au microscope optique après refroidissement de la pastille et de la poudre d'hydrocérusite cuite 5h à 450°C et spectres Raman obtenus sur les zones de couleurs différentes. ....	120
Figure III-18. Schéma synthétique des transformations thermiques de l'hydrocérusite observées dans ce travail.....	121
Figure III-19. Sélection de spectres Raman entre température ambiante et 370°C de la transformation thermique de la cérusite. Mesures <i>in situ</i> avec les conditions détaillées dans le tableau III-8. Le spectre à 25°C correspond à la pastille de cérusite avant la montée en température. ....	123
Figure III-20. Sélection de spectres Raman entre 390 et 600°C de la transformation thermique de la cérusite. Mesures <i>in situ</i> avec les conditions détaillées dans le tableau III-8. Le spectre après cuisson a été réalisé après refroidissement à température ambiante.....	124
Figure III-21. Schéma synthétique des transformations thermiques de la cérusite observées dans ce travail. ....	124

Figure III-22. Résultats de la réaction entre $\text{Na}_2\text{CO}_3$ et $\text{CuSO}_4$ . A gauche l'expérience V1 avec agitation à l'air libre. A droite l'expérience V2 sans agitation et couvert pendant l'expérience.....	134
Figure III-23. Image au microscope optique de la différence de cristallinité de la malachite en fonction de l'agitation. A gauche, l'expérience V2, avec agitation. Les grains de malachite sont plus gros et hétérogène en taille et en forme. A droite, l'expérience V2-1 sans agitation. Les grains de malachite sont plus petits (environ 20 $\mu\text{m}$ ) et plus réguliers.....	135
Figure III-24. Spectre Raman de la malachite synthétisée par la réaction V2 et le spectre de référence de la malachite obtenu sur Rruff.....	135
Figure III-25. Résultats de la réaction entre différentes source de carbonates (coquillages à gauche V4 et V5, coquille d'œuf à droite V3.2) et le sulfate de cuivre.....	135
Figure III-26. Illustration des résultats du mélange des sels métalliques de plomb, de cuivre et de zinc reproduisant les systèmes chimiques des collyres antiques. Cérusite , hydrocérusite , oxyde de zinc , hydrozincite , malachite , acétate de cuivre , eau , acide acétique 10% .....	140
Figure III-27. Diagramme de prédominance bidimensionnelle du système ( $\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ ) à la température de 298,15 K et une activité de $\text{Cu}^{2+} = 10^{-4}$ (Preis et Gamsjäger, 2002).....	141
Figure III-28. Diagramme de prédominance bidimensionnelle du système ( $\text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ ) à la température de 298,15 K et une activité de $\text{Zn}^{2+} = 10^{-4}$ (Preis et Gamsjäger, 2001) .....	142

## Liste des tableaux du chapitre III

---

Tableau III-1. Résumé des transformations thermiques de l'hydrocérusite observées sous différentes conditions expérimentales dans la littérature. Chaque intermédiaire identifié y est répertorié ainsi que la température à laquelle il est formé. ....	105
Tableau III-2. Résumé des transformations thermiques de la cérusite observées sous différentes conditions expérimentales dans la littérature. Chaque intermédiaire identifié y est répertorié ainsi que la température à laquelle il est formé. ....	106
Tableau III-3. Conditions de traitement thermique en cuisson « dynamique » pour l'étude de la déshydratation de l'hydrocérusite (four Linkam). ....	109
Tableau III-4. Conditions de traitement thermique en cuisson « dynamique » avec le four Linkam pour l'étude de la perte de carbonates de l'hydrocérusite. ....	110
Tableau III-5. Conditions de traitement thermique en cuisson « dynamique » avec le four Linkam pour l'étude de la transformation en oxyde de plomb de l'hydrocérusite entre 260 et 360°C. ....	114
Tableau III-6. Conditions de traitement thermique en cuisson « dynamique » avec le four Linkam pour l'étude de la transformation de l'hydrocérusite à hautes températures jusqu'à 500 et 600°C. ....	115
Tableau III-7. Résultats de la transformation thermique de l'hydrocérusite avec différentes températures fixes et des mesures Raman sur 5h. Mesures <i>in situ</i> avec le four Linkam. Comparaison des composés identifiés sur les spectres Raman pendant le maintien en température et après refroidissement. Les phases déterminées par XRD après traitement sont aussi indiquées. La vitesse de montée en température est de 25°C/min. ....	117
Tableau III-8. Conditions de traitement thermique en cuisson « dynamique » avec le four Linkam pour l'étude de la transformation de cérusite à hautes températures. ....	122
Tableau III-9. Description des expériences de synthèses de vert-de-gris menées à partir de différentes sources de carbonates et de cuivre. ....	131
Tableau III-10. Réplication des systèmes chimiques correspondant aux collyres antiques. Description des mélanges réalisées et observations des évolutions après mélange. ....	137

## ***Chapitre IV. Analyses des collyres archéologiques***

---

Forts de nos études préalables sur les collyres à partir des savoirs décrits dans les recettes et d'un protocole analytique non-invasif et non-destructif, nous avons pu avoir accès à quatre des six collections de collyres répertoriées à ce jour. Nous avons analysé les collyres conservés au Musée Gallo-Romain de Lyon (20 échantillons), au Cabinet des Médailles (BnF, Paris) (11 échantillons), au Musée d'Archéologie Nationale de Saint-Germain-en-Laye (20 échantillons) et au Musée Atestino d'Este (Italie) (23 échantillons).

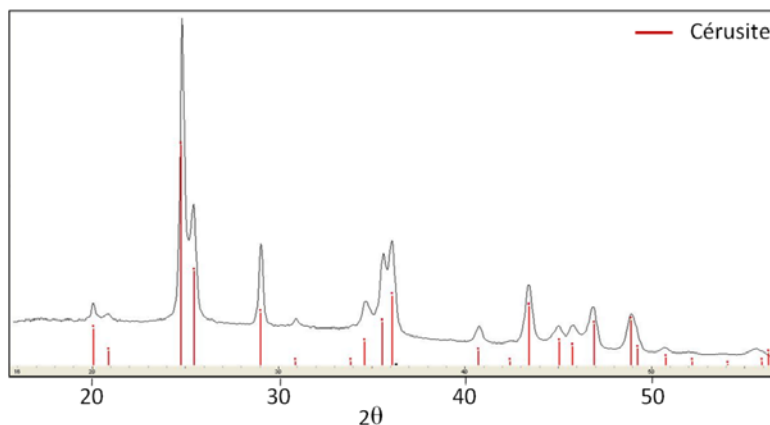
Nous commencerons par présenter l'ensemble des espèces identifiées dans les collyres. Nous avons regroupé l'éventail des composés rencontrés selon les éléments métalliques qui les composent. Ensuite, nous étudierons plus en détail les collyres qui portent une estampille permettant de les identifier par rapport à des recettes antiques connues. Dans les collections étudiées, c'est le cas des collyres portant les noms *stratioticon*, *krokodes*, *dialibanou*, *stactu* et *nardinum*. Dans un second temps, nous présenterons, par collection, les compositions des collyres pour en présenter les caractéristiques. Enfin, à partir des données analytiques rassemblées nous discuterons de l'interprétation des termes anciens pour tenter de les associer à un ou à plusieurs composés chimiques.

Ce chapitre se terminera par l'étude de deux objets récemment découverts (2013) lors de fouilles de sauvetage sur le site de Marquion-Sauchy-Lestree (62). Il s'agit d'un bâtonnet et d'une petite boule retrouvés dans une boîte en bronze en contexte funéraire, mais sans qu'aucun contexte archéologique plus détaillé ne puisse fournir une interprétation quant à leur nature précise (médicament ou pigment). A partir de leur analyse selon les méthodologies mises en place dans ce travail et de la confrontation des résultats aux données acquises sur des corpus de collyres avérés, nous tenterons de déterminer si ces objets peuvent être des collyres.

### **IV.1. Identification des espèces présentes dans les phases minérales Dérivés du plomb**

Les composés à base de plomb sont très utilisés et apparaissent dans la quasi-totalité des collyres analysés. Le plomb existe dans ces collyres sous forme de deux carbonates, la cérusite et l'hydrocérusite (respectivement  $\text{PbCO}_3$  et  $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ ). Ces composés sont très facilement identifiables, que ce soit par XRD ou par spectroscopie Raman. Ils sont bien

cristallisés et leurs signaux, intenses, rendent l'identification parfois difficile des autres composés présents dans l'échantillon (figure IV-1).



**Figure IV-1. Diffractogramme du collyre 13 de Lyon. Le signal est intense même si la quantité de cérusite présente n'est pas très importante.**

Les collyres d'Este (23 échantillons) et du Cabinet des Médailles (10 échantillons) contiennent tous des carbonates de plomb sous la forme de cérusite ou d'hydrocérusite. Dans les collyres du Cabinet des Médailles, la cérusite est seule présente. En revanche, dans les collyres d'Este, on retrouve un mélange des deux carbonates de plomb dans la majorité des échantillons. Parmi les collyres de Lyon, les collyres 1, 2, 3, 13 et 14 ne contiennent que de la cérusite et le collyre 20, uniquement de l'hydrocérusite. Les collyres 4, 5, 7, 16 et 18 sont quant à eux composés d'un mélange des deux carbonates de plomb. La cérusite est présente dans plusieurs collyres du Musée d'Archéologie Nationale, en particulier dans l'ensemble des collyres estampillés *nardinum*.

En présence de sels acides, Kotulanova *et al.* ont démontré que l'hydrocérusite se transforme entièrement - ou presque - en cérusite (Kotulanova *et al.*, 2009). Leur étude de la réactivité de la cérusite a montré qu'il s'agit d'un composé très stable qui ne se transforme pas en hydrocérusite en présence de différents sels. Comme tous ces collyres étaient conservés dans le même environnement, on peut en déduire que la cérusite et l'hydrocérusite étaient introduites volontairement dans les collyres (cf partie III-2). Le mélange des deux pourrait donc être un acte délibéré ou être la conséquence de l'ajout d'un ingrédient contenant par essence les deux espèces. Welcomme a démontré que les méthodes de synthèse décrites par Pline l'Ancien conduisent à la formation d'un mélange de carbonates de plomb, en majorité de l'hydrocérusite mélangée parfois à des petites quantités de cérusite ou de plumbonacrite ( $Pb_5O(CO_3)_3(OH)_2$ ) (Welcomme, 2007). Cela implique que les synthèses de carbonates de plomb de l'Antiquité peuvent conduire à un mélange de composés. L'ajout de cérusite et/ou

d'hydrocérusite lors de la fabrication des collyres peut donc être délibéré, lié aux ingrédients des recettes. Cependant, le mélange des deux espèces pourrait être également dû à la voie de synthèse choisie, qui a conduit à la production de cérusite et d'hydrocérusite. Aucun autre composé de plomb n'a été observé durant les analyses de ce vaste corpus.

#### **IV.1.2. Dérivés du cuivre**

Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, le cuivre est un élément très présent dans la pharmacopée antique. Le cuivre natif est décrit comme un ingrédient souvent employé, mais nous n'avons pas eu l'occasion d'en retrouver lors de nos analyses. En revanche, nous avons identifié des dérivés de cuivre.

Le composé du cuivre le plus souvent rencontré est la cuprite ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ). Cet oxyde de cuivre de couleur rouge s'obtient directement par extraction de ce minéral ou par cuisson du cuivre ou du vert-de-gris. La cuprite est aisément identifiée par spectroscopie Raman et XRD. Au sein des collections étudiées, elle est moins utilisée que les carbonates de plomb mais reste tout de même significativement présente. Elle entre dans la composition de nombreux collyres d'Este et en particulier dans celle des deux collyres estampillés *stactu*. Parmi les vingt collyres de Lyon, seul le collyre 8 contient de la cuprite.

Le deuxième composé de cuivre identifié correspond à la ténorite ( $\text{CuO}$ ). Cet oxyde de cuivre peut provenir de la cuisson du cuivre ou d'autres de ses dérivés. On en retrouve dans quatre collyres de Lyon et dans cinq collyres d'Este. Il peut être présent en même temps que la cuprite ou indépendamment.

Le vert-de-gris est très souvent mentionné dans les textes médicaux. Le vert-de-gris naturel est surtout associé à la georgeïte ( $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ ) et à la brochantite ( $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ ), des composés peu cristallisés et difficilement identifiables en XRD. En spectroscopie Raman, les signaux de fluorescence sont très intenses dans les échantillons archéologiques étudiés (en raison des résidus de composés organiques présents originellement dans les échantillons ou des traitements de consolidation réalisés) : cela rend particulièrement difficile la détection du signal Raman de ces composés correspondant au vert-de-gris. Le vert-de-gris synthétique, qui correspond à l'acétate de cuivre ( $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ), n'a jamais été formellement identifié dans les collyres antiques, que ce soit lors de nos analyses ou des précédentes (Boyer, 1990 ; Espérandieu, 1904).

### IV.1.3. Dérivés du zinc

Le composé de zinc le plus présent dans les collyres analysés est le monoxyde de zinc appelé « zincite » ( $\text{ZnO}$ ) qui n'a été détecté que par XRD.

Les carbonates de zinc sont des composés également rencontrés lors des analyses. Ils sont probablement issus de la « cadmie » (cf partie I.2.2.5). En fonction des collyres, les carbonates de zinc identifiés par XRD - et par spectroscopie Raman dans une moindre mesure - sont la smithsonite ( $\text{ZnCO}_3$ ), le carbonate de zinc hydraté ( $\text{ZnCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) et l'hydrozincite ( $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ ).

### IV.1.4. Dérivés du fer

Seul deux composés à base de fer ont été identifiés. Le premier, l'hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), n'est citée que douze fois dans les recettes latines étudiées. Pourtant, il s'agit d'un composé que nous avons très souvent rencontré dans les collyres archéologiques. Elle a été détectée dans la moitié des collyres du Cabinet des Médailles et du Musée d'Archéologie Nationale. Dans le cas du collyre *krokodes* (Lyon), elle donne sa couleur à la matière médicale et pourrait même être à l'origine de son nom (cf partie I.3.1).

La jarosite ( $\text{KFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)$ ) a été identifiée dans un seul collyre, le *krokodes* de Lyon (figure IV-8). Ce minéral se forme dans des environnements acides et oxydants à partir d'autres minéraux comme la pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) (Singh *et al.*, 2016). La formation naturelle de la jarosite nécessite des conditions environnementales acides qui auraient dégradé d'autres composés dans les collyres voisins, en particulier les carbonates (cf partie III-2). La présence de jarosite est donc certainement due à un ajout volontaire du préparateur du collyre. De nos jours, induire la formation de jarosite constitue un moyen de purifier les minerais de zinc (Drouet et Navrotsky, 2003). Comme le collyre contenant de la jarosite est également composé de zinc, il est possible que la préparation d'un minerai de zinc ait conduit à la production de jarosite qui aurait alors été introduite dans le collyre en association avec le composé du zinc. Il est important de considérer dans notre étude que la sélection ou la purification des ingrédients introduits dans les mélanges peut entraîner l'ajout de composés non désirés dans les collyres.



### IV.1.5. Autres composés identifiés

La quasi-totalité des analyses des collyres archéologiques a révélé la présence de calcite et de quartz. Cependant, ces deux minéraux sont présents dans la plupart des sédiments qui sont entrés en contact avec les collyres au cours de l'enfouissement. Il est donc impossible de déterminer de manière certaine l'origine endogène ou exogène de la calcite et du quartz observés. De plus, les analyses non invasives réalisées concernent essentiellement les surfaces des objets qui sont les plus susceptibles d'avoir été affectées par des pollutions provenant de leur environnement ou par la formation de concrétions calcaires dans les sols humides.

L'arsenic est le dernier élément métallique retrouvé dans certains collyres d'Este et un collyre de Lyon. Il est présent sous la forme de sulfure d'arsenic comme le réalgar ( $As_4S_4$ ). Les quantités de réalgar mesurées par XRF atteignent les 22% dans le collyre 18 de Lyon (figure IV-2). Cette quantité importante semble démontrer que le composé d'arsenic n'est pas dû à une pollution, mais a été ajouté volontairement dans le collyre.

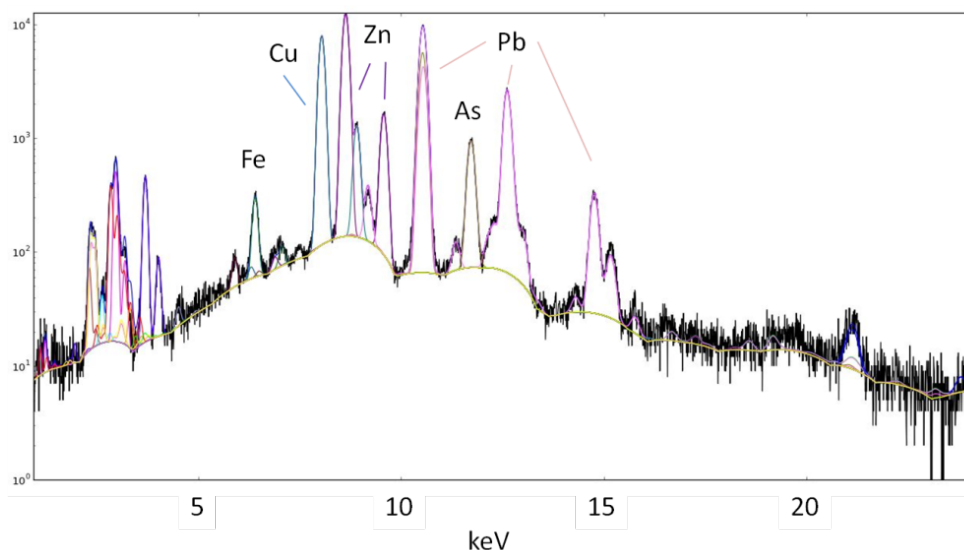


Figure IV-2. Spectre XRF du collyre 18 de Lyon. Ce collyre contient 22% d'arsenic d'après la quantification effectuée à partir de ce spectre XRF.

## IV.2. Cas du collyre *stratiticon*

Parmi les quelques collyres estampillés, les collyres *ΣΤΡΑΤΙΩΤΙΚΟΝ*, que nous transcrivons *stratiticon* par commodité, ont retenus toute notre attention. Il s'agit de collyres retrouvés à Lyon, dans la tombe de la Favorite, en trois exemplaires, probablement de même manufacture. Ils portent en effet la même estampille (figure IV-3), faite avec le même cachet

à collyres (Boyer *et al.* , 1990). Les collyres 1 et 2, positionnés l'un sur l'autre lors de l'enfouissement, possèdent une extrémité rouge orangée résultant de leur altération.



**Figure IV-3. Photographies réalisées en 2015 des collyres *stratioticon* de Lyon. De haut en bas, les fragments principaux et secondaires des collyres 1 et 2 et à droite, le dernier fragment du collyre 3.**

Lors de l'ouverture de la boîte de conservation des collyres de Lyon, en février 2015, les fragments des collyres étaient éparpillés. Les fragments principaux du collyre 1 et du collyre 2 ont été aisément identifiés par comparaison visuelle avec les photographies de la publication de Boyer *et al.* (1990). Dans un second temps, les fragments secondaires ont été rattachés aux fragments principaux, d'abord grâce à leurs compositions similaires (cf tableau IV-4), puis par identification visuelle par comparaison avec les photos des années 90.

Ces collyres ont un intérêt particulier pour notre étude. En effet, il existe diverses recettes de remèdes nommés *stratioticon* ou ses variantes latinisées (cf IV.2.1). Il nous est donc possible de comparer les compositions mesurées sur des collyres archéologiques de Lyon aux compositions décrites dans les recettes anciennes.

#### **IV.2.1. Recettes du collyre *stratioticon***

Le mot *stratioticon*, d'origine grecque, peut être traduit par « du soldat »<sup>29</sup>. Un cachet à collyres servant à estampiller des collyres *Stratioticum* a été retrouvé à Nimègue aux Pays-Bas<sup>30</sup>. Des recettes antiques portant cette appellation (ou ses variantes latinisées) existent également. Six recettes de ce remède sont données dans des textes médicaux mentionnant les ingrédients et leurs proportions. Celles de Celse et de Scribonius Largus sont antérieures au site de la Favorite (Lyon), daté du II<sup>e</sup> siècle de notre ère (cf chapitre 1). Marcellus Empiricus et Aetius d'Amida sont quant à eux des auteurs plus tardifs (IV<sup>e</sup>-V<sup>e</sup> siècles de notre ère). La première recette de Marcellus Empiricus est identique à la recette de Scribonius Largus dont il

<sup>29</sup> Interprétation de Pardon-Labonnelie M., à paraître.

<sup>30</sup> Inscription 2a dans l'inventaire Voinot (1999), p. 53.

s'est largement inspiré pour écrire *De medicamentis*. Les composés inorganiques mentionnés dans leurs recettes sont résumés dans le tableau IV-1.

Tableau IV-1. Liste des composés inorganiques présents dans des recettes antiques du collyre *stratioticon* et indications sur leurs proportions

Auteurs	Celse <sup>31</sup>	Scribonius Largus <sup>32</sup>	Marcellus Empiricus <sup>33</sup> 1	Marcellus Empiricus 2	Marcellus Empiricus 3	Aétius d'Amida <sup>34</sup>
Nom du collyre	<i>militare</i>	<i>stratioticum</i>	<i>stratioticon</i>	<i>stratioticum</i>	<i>stratioticum</i>	<i>Τοῦ δὲ Στρατιώτου</i>
<b>Composition</b>						
Céruse ou Psimithion	16	6	6	8	2	16
Cadmie	16	3	3	8	13,5	8
Vert-de-gris	2			2		2
Alun				1		
Cuivre					1	

#### IV.2.2. Composition du collyre *stratioticon*

Chacun des collyres *stratioticon* a été analysé, mais la quantification des phases minérales n'a été réalisée que sur les deux exemplaires les plus complets. En effet, du troisième exemplaire ne subsiste qu'un petit fragment de l'estampille, pas nécessairement représentatif du collyre dans son intégralité.

La composition minérale est la même pour les trois collyres *stratioticon*. Les analyses Raman ont été réalisées sur des petits fragments détachés du fragment principal des collyres 1 et 2. Conformément aux recettes antiques, les composés identifiés sont la cérusite et un carbonate de zinc. Le signal Raman de la cérusite est plus intense que celui du carbonate de zinc (figure IV-4). On l'identifie facilement grâce à ces bandes à 57 cm<sup>-1</sup> et 1054 cm<sup>-1</sup>. Le carbonate de zinc ne donne pas des bandes aussi fines et aussi intenses que la cérusite, mais sa présence est repérable grâce à la bande large centrée sur 1066 cm<sup>-1</sup>, correspondant à l'élongation des carbonates associés au zinc. La faible présence de carbone est démontrée par la petite bande vibrationnelle à environ 1360 cm<sup>-1</sup> qui correspond au carbone amorphe. Ceci

<sup>31</sup> Celse, *De medicina*, 6,6,31 a.

<sup>32</sup> Scribonius Largus, *Compositiones*, 33.

<sup>33</sup> Marcellus Empiricus, *De medicamentis*. 8,70 ; 8,123 et 8,125.

<sup>34</sup> Aetius d'Amida, *Iatricorum liber*, 7, 114.

pourrait être lié aux produits de décomposition d'une ou de plusieurs matières organiques (fragments de plantes, gommés) qui entraînent dans la composition de ce collyre.

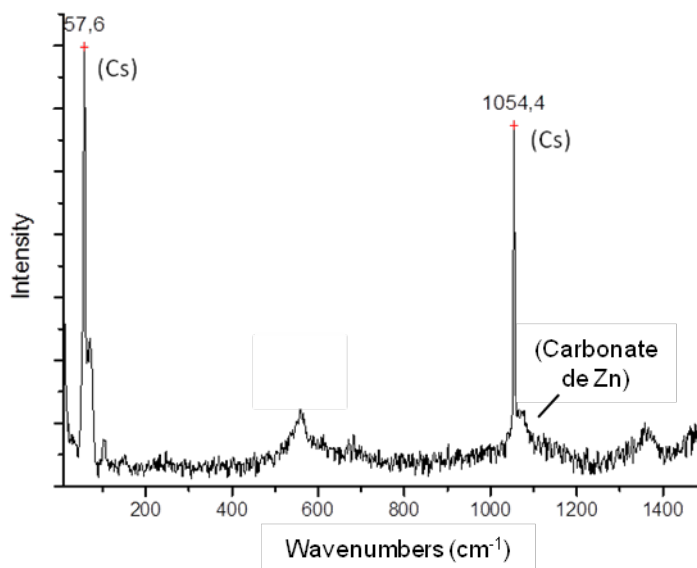


Figure IV-4. Spectre Raman du collyre 2 de Lyon qui souligne la présence de cérusite (Cs) et de carbonate de zinc identifié par sa bande à 1066  $\text{cm}^{-1}$ .

L'analyse XRF du collyre 1 révèle la présence de plomb et zinc en grande quantité, ainsi que la présence de cuivre et de fer (figure IV-5). Les résultats XRF sont cohérents avec la présence de cérusite et de carbonate de zinc détectés par spectroscopie Raman et XRD. Les diffractogrammes permettent de préciser la nature du carbonate de zinc comme étant le carbonate de zinc hydraté  $\text{ZnCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (figure IV-6). La présence de cuivre, détectée en XRF (figure IV-5), pourrait s'expliquer par une faible quantité d'un sulfate ou d'un carbonate de cuivre comme la malachite ( $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ ) comme troisième et dernier composé inorganique. Deux origines, endogène ou exogène, sont envisageables. Le composé de cuivre peut soit correspondre à l'*aerugo* (vert-de-gris), présent dans certaines recettes antiques *stratiticon*, soit à un produit de corrosion de la boîte en bronze qui contenait les collyres. Les résultats qualitatifs de l'analyse du collyre 2 conduisent exactement aux mêmes conclusions.

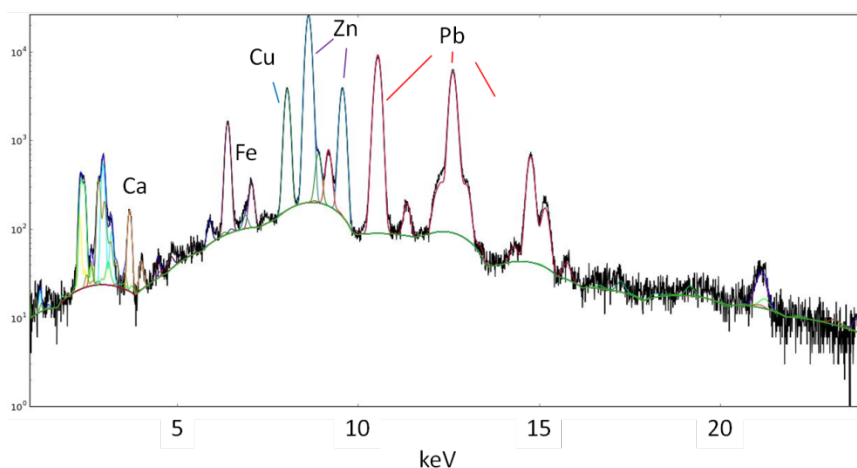


Figure IV-5. Spectre XRF du collyre 1 de Lyon (intensité en échelle logarithmique).

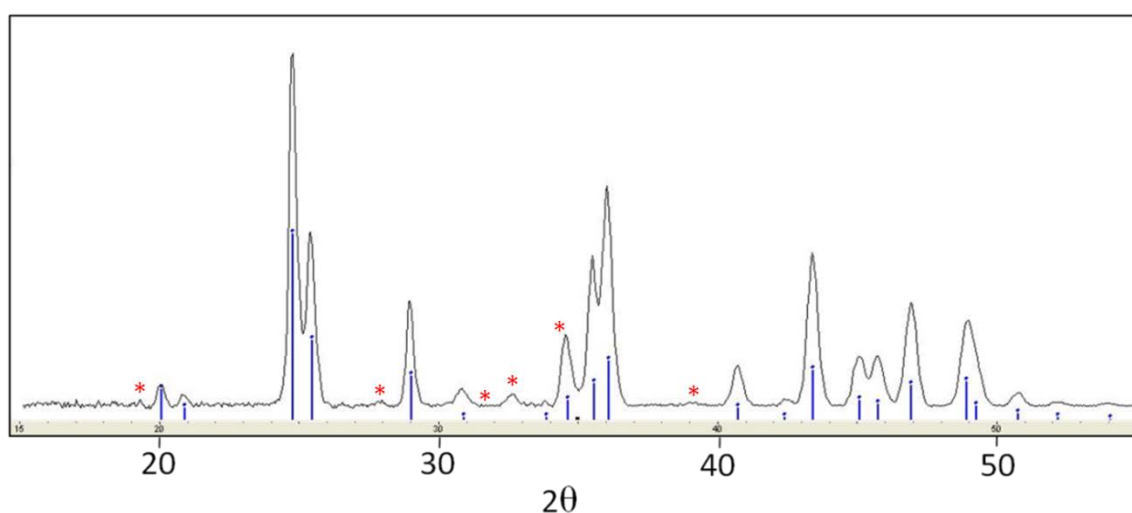


Figure IV-6. Diffractogramme du collyre 2 correspondant à la cérusite ( $\text{PbCO}_3$ ) (en bleu) et aux traces de  $\text{ZnCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (étoiles rouges). Le carbonate de zinc n'est pas très bien cristallisé contrairement à la cérusite. Son diffractogramme est écrasé par celui de la cérusite. En zoomant sur les petites bandes, on identifie cependant clairement ce carbonate de zinc.

Les analyses de quantification par combinaison de la XRF et de la XRD nous en apprennent plus sur ces collyres estampillés *stratioticon*. Etant donné leurs inscriptions estampillées à partir du même cachet à collyres, il est naturel de supposer qu'il s'agit du même médicament, de la même composition et dans les mêmes proportions. Pour chacun de ces collyres, deux analyses XRF et XRD ont été faites des parties blanches et une analyse de leurs parties rouges selon la méthode de quantification décrite dans le chapitre II. Cette quantification est relative : nous estimons que la totalité de la partie inorganique est égale à 100% et nous calculons la proportion de chacun des minéraux en répartissant les éléments quantifiés par XRF dans les structures identifiées en XRD. Les résultats de quantification des composants sont présentés dans le tableau IV-2 pour les parties blanches de ces échantillons qui

sont considérées comme non altérées. Les analyses des parties rouges, considérées comme le résultat d'une altération, seront discutées dans la partie suivante (voir IV.2.3).

**Tableau IV-2. Quantification grâce aux résultats de XRF des espèces identifiées par Raman et XRD. Les quantifications ont été réalisées à partir de deux analyses des parties blanches (non altérées) des collyres 1 et 2.**

Identification	Fragments	Cérusite PbCO <sub>3</sub>	ZnCO <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O	Malachite Cu <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub>	Hématite Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
collyre 1	principal	48%	43%	6%	3%
collyre 1	principal	47%	43%	7%	3%
collyre 2	principal	53%	40%	4%	3%
collyre 2	secondaire	52%	41%	4%	3%

Les résultats de quantification sont très proches pour un même collyre (tableau IV-2). La comparaison des résultats du collyre 1 et du collyre 2 prouvent qu'il s'agit bien de la même proportion en phases minérales. Il est donc très probable que les collyres 1 et 2 aient été fabriqués à partir de la même recette, voire en même temps.

Une des recettes anciennes étudiées et résumées dans le tableau IV-1, pourrait correspondre à la composition de ces collyres. Il s'agit de la recette *militare* de Celse :

« *Si vero scabri oculi sunt, quod maxime in angulis esse consuevit, potest prodesse rinion, id quod supra positum est; potest **militare**: id, quod habet **aeruginis rasae**, piperis longi, papaveris lacrimae, singulorum P.II; piperis albi, cummis, singulorum P.III; **cadmiae elotae**, **cerussae**, singulorum P.XVI. »*

« *Cependant, si les yeux présentent des rugosités, ce qui arrive habituellement dans les coins, le collyre rinion, cité ci-dessus, peut être utile, ainsi que le collyre du soldat qui contient : du vert-de-gris raclé, du poivre long, des larmes de pavot, chacun (P.) 2 ; du poivre blanc, de la gomme, chacun (P.) 4 ; de la cadmie lavée, de la céruse, chacune (P.) 16.*

Celse, *De medicina*, 6, 6, 31,  
texte édité par Marx (271, 272), traduction M. Labonnelie

Afin de comparer les résultats analytiques des quantifications avec la recette de Celse les proportions qu'elle indique ont été testées en masse et en volume. Les valeurs obtenues (tableau IV.3) soulignent la proximité des quantités exprimées en masse par Celse et des quantités obtenues par les analyses. Si l'on considère que la recette présente des mesures en masse, alors nous avons des quantifications très proches par l'analyse.

**Tableau IV-3. Composition de la partie minérale du collyre *stratiticon* obtenue à partir des analyses physico-chimiques et comparaison avec la recette relatée par Celse. L'hématite provenant probablement d'altération elle n'a pas été prise en compte.**

Composition élémentaire	Proportions calculées entre les phases minérales	Recette de Celse
Pb : 51%	Cérusite : 45%	<i>Cerussa</i> : 47%
Zn : 34%	ZnCO <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O : 50%	<i>Cadmia</i> : 47%
Cu : 5%	Malachite (Cu <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub> ) : 5%	<i>Aerugo</i> : 6%

Il est donc possible que la confection des collyres *stratiticon* analysés soit basée sur cette recette de Celse ou sur une recette similaire. Ces résultats soulignent, pour la première fois, une concordance entre une recette de médicament antique et une composition déterminée sur les objets archéologiques correspondants. Cependant, la partie organique de leur composition reste à déterminer et à quantifier pour que l'attribution de la totalité de la recette aux collyres estampillés *stratiticon* soit formelle.

### IV.2.3. Les altérations constatées

Les deux collyres *stratiticon* retrouvés à Lyon présentent une extrémité altérée rouge orangé, et non blanche comme le reste des objets (figure IV-3). D'après les analyses faites par XRD, les composés de cette partie altérée sont la cérusite, le carbonate de zinc hydraté et l'hématite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) un oxyde de fer de couleur rouge (figure IV-7). Lors de leur enfouissement, les collyres étaient posés l'un sur l'autre : la présence d'oxyde de fer (hématite) pourrait donc être due à la proximité d'un objet métallique en fer constitutif de la trousse qui les contenait.

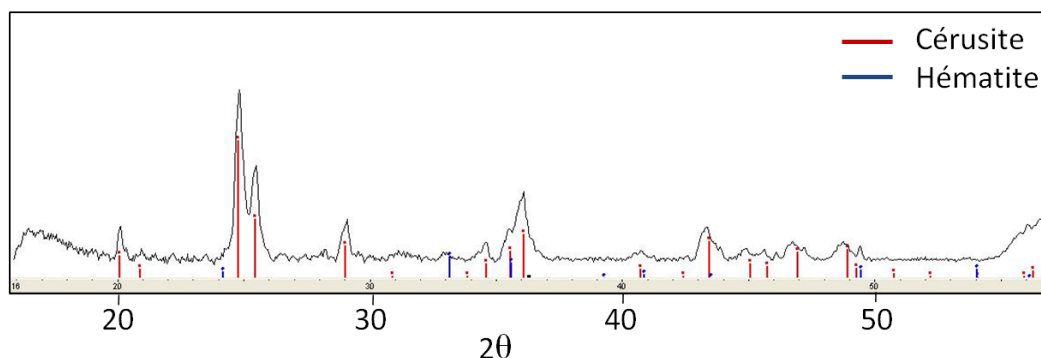


Figure IV-7. Diffractogramme de la partie rouge du collyre 2., qui souligne la présence d'hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) et de la cérusite ( $\text{PbCO}_3$ ).

La quantification des éléments chimiques par XRF a révélé une augmentation de la quantité de fer et une diminution de la quantité de zinc entre la partie blanche et la partie altérée (tableau IV.4). La quantité relative de fer dans le collyre est d'environ 3% (3% d'hématite) dans la partie blanche et de 20 à 25% dans la partie altérée (25 à 27% d'hématite). La quantité élémentaire de zinc a, quant à elle, diminué, passant d'environ 35% à 15%. Cette observation nous amène à nous demander si le composé de zinc présent dans le collyre s'est partiellement dissout au profit de la cristallisation d'un composé de fer.

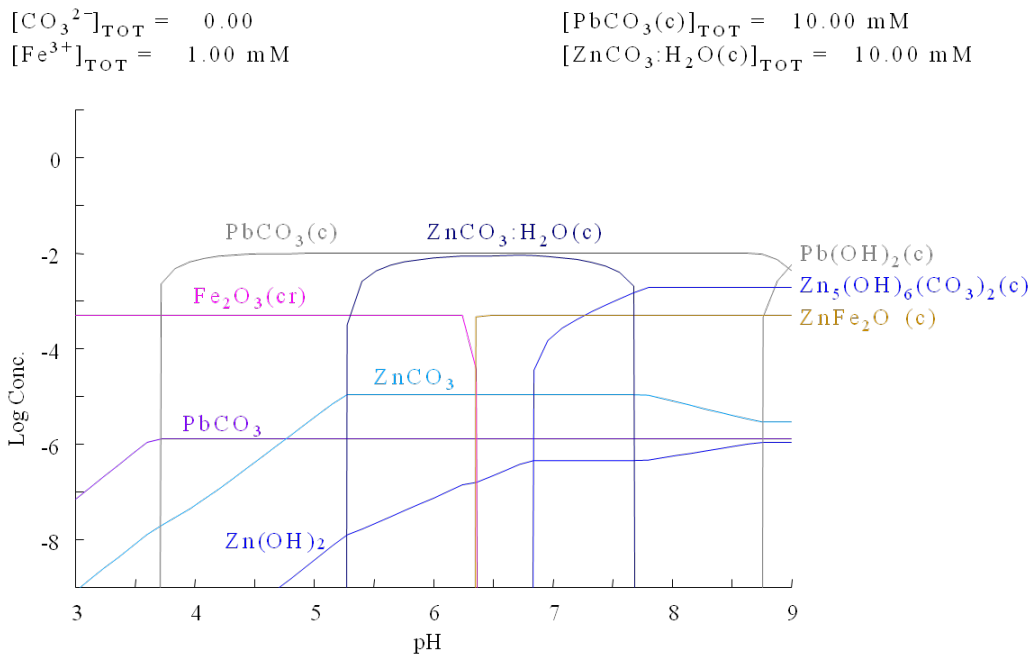
Tableau IV-4. Quantification grâce aux résultats de XRF des espèces identifiées par Raman et XRD sur les parties rouges des collyres 1 et 2 de Lyon et comparaison avec la moyenne des valeurs obtenues sur les parties blanches de ces collyres.

Identification	Fragments	Cérusite $\text{PbCO}_3$	$\text{ZnCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Georgeïte $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$	Hématite $\text{Fe}_2\text{O}_3$
collyres 1 et 2 (partie blanche)	Secondaires et principaux	~ 50%	~ 42%	~ 5%	~ 3%
collyre 1 (partie rouge)	Secondaire	48%	21%	6%	25%
collyre 2 (partie rouge)	Principal	44%	21%	8%	27%

A l'aide du logiciel MEDUSA (cf chapitre III.2), nous avons simulé le système chimique simplifié du collyre afin de voir comment il pouvait évoluer en milieu aqueux en fonction du pH et de la présence d'ions ferriques issus de la corrosion d'un petit objet en fer (figure IV-8). Nous avons défini le système chimique comme l'association de la cérusite et du carbonate de zinc hydraté, les deux composés identifiés en XRD dans les collyres *stratiticon*. Le composé de zinc ( $\text{ZnCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) est très peu soluble dans l'eau ( $\text{pK}_s = 10,26$  à  $25^\circ\text{C}$ ) et la cérusite l'est encore moins ( $\text{pK}_s = 13,13$  à  $25^\circ\text{C}$ ). Les deux espèces solides coexistent entre un



pH de 5,3 et de 7,6. Au système de départ, nous avons ajouté différentes concentrations d'ions ferriques ( $\text{Fe}^{3+}$ ). L'ajout de  $\text{Fe}^{3+}$  entraîne la formation d'hématite dans le collyre lorsque le pH est inférieur à 6,4. Quand le pH est compris entre 5,3 et 6,4, les trois composés identifiés en XRD coexistent (*i.e.* : cérusite, carbonate de zinc hydraté et hématite).



**Figure IV-8. Diagramme du logarithme de la concentration des espèces en fonction du pH fourni par le logiciel MEDUSA pour une concentration de départ en cérusite et en carbonate de zinc hydraté équivalente à  $10^{-2}$  mol/L et une concentration initiale en ions ferriques de  $10^{-3}$  mol/L. Seules les espèces solides ont été représentées pour simplifier la lecture du graphique.**

Il est donc possible d'observer la formation d'hématite dans la structure des blocs estampillés *stratioticon* à partir du moment où, avec un pH convenable, une phase aqueuse a dissout une petite quantité de carbonate de zinc et a apporté des ions ferriques qui ont conduit à la formation d'hématite. Les ions ferriques peuvent provenir de la corrosion d'un objet ferreux situé à proximité des collyres, comme envisagé. Les produits de corrosion du fer comme les oxyhydroxydes de fer ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ) - goethite, akaganéite et lépidocrocite - l'hydroxyde de fer (III) ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) ou encore les oxydes mixtes ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), comme la magnétite, peuvent constituer des sources d'ions ferriques au cours du mécanisme de corrosion (Saheb *et al.*, 2014).

A partir des analyses réalisées sur deux collyres estampillés *stratioticon* et de l'étude de recettes antiques, il est possible, pour la première fois, de rapprocher les informations issues des textes anciens des pratiques médicales concrètes. Les résultats confirment également l'interprétation des termes latins des recettes : la cadmie serait bien le carbonate de

zinc tel qu'il a été identifié dans les objets archéologiques. Cependant, il est difficile de savoir si ce carbonate de zinc est bien le carbonate hydraté identifié en XRD ou l'hydrozincite ( $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ ) qui se serait transformée dans l'environnement légèrement acide ayant permis la formation d'hématite. En plus des parties considérées comme « bien conservées » des objets, leurs extrémités avec une coloration différente sont interprétées comme une altération produite au cours de l'enfouissement. Des simulations ont montré que les évolutions de composition constatées (dissolution du carbonate de zinc et formation d'hématite) sont possibles dans un environnement légèrement acide avec une source d'ions ferriques.

### IV.3. Caractérisation et quantification des phases minérales des autres collyres estampillés

#### IV.3.1. Le collyre *krokodes*

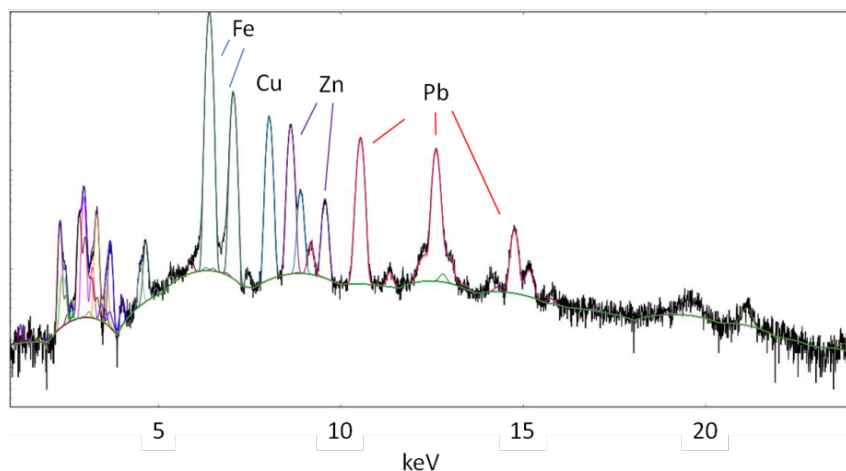
D'après les inventaires de la littérature il existe trois collyres archéologiques portant l'inscription *krokodes*. Deux exemplaires ont été retrouvés à Viminacium en Serbie (Korats, 1986). Il n'a malheureusement pas été possible d'accéder à cette collection au cours de ce travail. Le troisième exemplaire est le collyre 9 de Lyon, de couleur rouge vif, que nous avons pu analyser (figure I.15) (Boyer *et al.*, 1990). Sur le fragment principal restant, seules subsistent quelques lettres :

Z[- - - - -] / KP[- - - - -]

La première ligne nous renseigne sur le praticien. Il s'agit très probablement du même oculiste, Ζύραργδος, que pour les collyres 1 et 2 (cf chapitre I). Les deux premières lettres de la seconde ligne sont probablement celle du terme *KPOKΩAHC* (*krokodes*) (Boyer *et al.*, 1990) qui signifie « safran » ou « couleur safran ». Bien que le safran entre dans la composition de nombreux collyres, l'appellation *krokodes* désignait vraisemblablement la couleur rouge orangé du collyre et non un ingrédient de sa composition. En effet, Galien<sup>35</sup> parle d'un collyre « couleur safran à base d'hématite » ce qui prouverait qu'il existe une différenciation entre les termes *krokodes* (« de couleur safran ») et *crocus* (le safran lui-même). Ceci est cohérent avec la couleur de ce collyre et avec le fait qu'aucune trace de safran n'a été détectée lors des analyses précédentes (Boyer *et al.*, 1990).

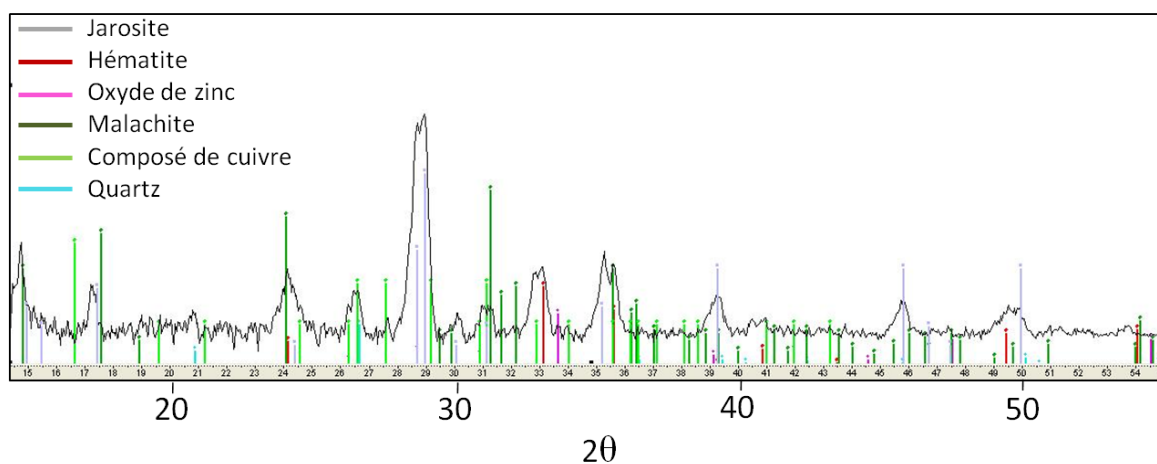
<sup>35</sup> Galien *De compositione medicamentorum secundum locos*, X,12 (= Khün p.770-771, l.1. ; p.785, l.10 ; p.773-774, l.8 ; p.785, l.5).

L'analyse XRF souligne une forte présence de fer dans le collyre (près de 56%) ainsi que des petites quantités de cuivre, de zinc et de plomb (figure IV-9).



**Figure IV-9.** Spectre XRF du collyre 9 de Lyon révélant la présence de fer en grande quantité, ainsi que du cuivre, du zinc et du plomb.

La quantification des espèces présentes dans ce collyre n'est pas aussi aisée que celles des collyres précédents. Ce collyre comporte deux composés contenant du fer : la jarosite ( $\text{KFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ ) et l'hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), identifiés sur le diffractogramme de la figure IV-10.



**Figure IV-10.** Diffractogramme du collyre 9 de Lyon et liste des phases détectées.

Cela signifie que la proportion en fer dans le collyre est à partager entre l'hématite et la jarosite. La jarosite possède deux éléments chimiques, le soufre et le potassium, qui ne sont pas présents dans la formule de l'hématite et qui ont été quantifiés. Le potassium, l'élément le plus lourd des deux, a été choisi pour quantifier la jarosite car il est mesuré avec plus de précision sur une plus importante épaisseur de matière. En connaissant le pourcentage de jarosite ainsi calculé, on peut remonter jusqu'à son pourcentage en fer. Cette quantité a été

soustraite au total de fer, le reste étant alors considéré comme la quantité de fer contenue dans l'hématite.

Les résultats de la quantification (tableau IV-5) soulignent la présence majoritaire de jarosite, puis d'hématite, de carbonates de plomb et de cuivre et enfin, d'oxyde de zinc. Nous pouvons nous interroger sur l'origine de la jarosite car ce n'est pas un composé mentionné explicitement dans les recettes antiques et nous n'avons pas identifié de termes qui pourraient lui correspondre. Il est cependant très probable qu'il s'agisse d'un composé présent dès le départ dans le collyre car la jarosite se forme dans des conditions acides qui auraient détérioré d'autres composés, comme les carbonates basiques de zinc et de plomb dans d'autres collyres (Basciano, 2008). L'hématite, présente à près de 20% (tableau IV-5), est le composé qui donne sa couleur rouge au collyre, la jarosite étant de couleur jaune. C'est le mélange de ces deux phases minérales à base de fer qui donnait certainement au collyre la teinte si reconnaissable du safran.

Le composé de cuivre a été identifié comme étant en partie de la malachite, mais il semble exister un autre composé du cuivre appartenant à la famille des carbonates de cuivre. Le zinc est sous la forme d'oxyde de zinc (ZnO), dont la structure diffère de la zincite minérale, d'après les fiches PDF-2006 du logiciel DiffractEVA.

**Tableau IV-5. Quantification XRF/XRD des composés inorganiques identifiés dans le collyre 9 de Lyon.**

<b>Identification</b>	<b>Cérosite PbCO<sub>3</sub></b>	<b>Oxyde de zinc ZnO</b>	<b>Carbonates de cuivre</b>	<b>Hématite Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Jarosite KFe<sub>3</sub>(OH)<sub>6</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub></b>
<b>collyre 9</b>	9 %	7 %	9 %	19 %	56 %

Du côté de la spectroscopie Raman, le seul composé identifié est l'hématite (figure IV-11). Ce collyre ne fluoresce pas beaucoup lors de l'analyse, ce qui permet d'obtenir des spectres intenses et bien définis. L'hématite analysée présente des bandes Raman fines, ce qui rappelle des structures très bien cristallisées. Il pourrait donc s'agir d'hématite minérale réduite en poudre, et non d'hématite issue d'un chauffage d'oxyhydroxyde de fer (goethite). Cela serait cohérent avec les recettes antiques, où l'oxyde de fer est présent sous l'appellation (*lapis*) *haematis*, (« [pierre] hématite »), ce qui confirmerait une introduction sous une forme bien minéralisée.

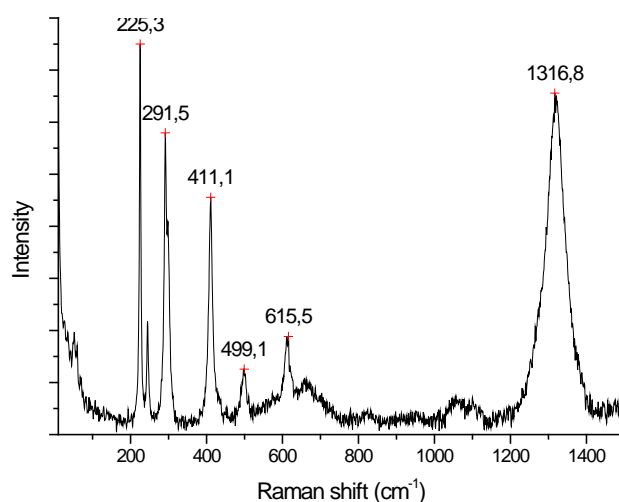


Figure IV-11. Spectre Raman du collyre 9 de Lyon soulignant la présence d'hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) bien cristallisée.

Après avoir défini les composants du collyre archéologique *krokodes*, nous avons recherché les textes qui en décrivent la fabrication et la composition. Les seules recettes de collyre *krokodes* que nous avons retrouvées proviennent de l'œuvre de Galien, *De compositione medicamentorum secundum locos*, livre X, volume 12 (tableau IV-6). Ces recettes contiennent toute une partie organique importante, dont certaines avec du véritable safran.

Tableau IV-6. Récapitulatif des ingrédients inorganiques présents dans les recettes de collyres *krokodes* issues de l'œuvre de Galien, *De compositione medicamentorum secundum*.

Recettes Ingrédients	Galien 1 <sup>36</sup>	Galien 2 <sup>37</sup>	Galien 3 <sup>38</sup>	Galien 4 <sup>39</sup>
Pompholyx	X			
Cuivre calciné		X		X
Spode de Chypre			X	
Cadmie				X
Pierre hématite			X	X

Aucune des recettes de Galien présentées dans le tableau IV-6 ne correspond à la composition que nous avons identifiée dans le collyre 9 de Lyon. On retrouve tout de même la présence de pierre hématite dans les recettes G3 et G4, ainsi que de la *spode* et du *pompholyx*,

<sup>36</sup> Galien, *De compositione medicamentorum secundum locos*, X, 12, (=Khün p.770-771, 1.1).

<sup>37</sup> Galien, *De compositione medicamentorum secundum locos*, X, 12, (=Khün p.785, 1.10).

<sup>38</sup> Galien, *De compositione medicamentorum secundum locos*, X, 12, (=Khün p.773-774, 1.8).

<sup>39</sup> Galien, *De compositione medicamentorum secundum locos*, X, 12, (=Khün p.785, 1.5).

qui pourraient correspondre à l'oxyde de zinc. La jarosite, le composé majoritaire d'après nos analyses, n'est pas explicitement nommée et pourrait donc être un ajout involontaire en association avec un autre ingrédient comme l'oxyde de zinc. La cérusite, détectée comme composé minoritaire, n'est décrite dans aucune recette comme ingrédient : son origine demeure donc incertaine. Enfin, la présence en faible quantité d'un composé contenant du cuivre peut provenir de la fabrication du collyre (il est mentionné dans deux recettes), mais il n'est pas possible ici aussi d'écarter une origine exogène, par exemple une conséquence de la corrosion de la boîte en bronze qui contenait les objets, ou encore d'une contamination par un collyre avoisinant, comme le collyre 8 riche en cuivre (cf tableau IV-11)

Les rares recettes de collyres *krokodes*, comme l'analyse d'un unique exemplaire archéologique, ne permettent pas de faire une généralité. Dans ce cas, nous ne pouvons pas établir de liens entre une recette ancienne et une composition du collyre archéologique, bien que certaines similitudes restent évidentes.

### IV.3.2. Le collyre *dialibanou*

Le collyre 7 (figure I.14) portait une inscription encore lisible lors des premières analyses. Cependant, la perte d'un fragment rend, aujourd'hui, l'estampille illisible. Néanmoins, la forme caractéristique du collyre a permis son identification sans aucun problème. L'inscription qui avait été relevée par Boyer *et al.* (1989) était la suivante :

ZMAP[---]Δ[---] / Δ[-----]ANOY

Il s'agit sans doute encore une fois du même nom de praticien, *Zmaragdos*. Le reste de l'inscription laisse à penser qu'il s'agit d'un collyre Δ[IAΛIB]ANOY (*dialibanou*), « à base d'encens ». Il est intéressant de noter qu'en latin, « encens » se dit *t[h]us* or les noms des collyres à base d'encens sont systématiquement formé sur le terme grec *libanos*. Douze recettes correspondant à un collyre nommé *dialibanou* sont attestées dans la littérature gréco-romaine. Répertoriées dans le tableau IV-7, elles sont pratiquement toutes différentes. Elles font souvent état de composés dont la signification mérite encore d'être éclaircie, comme la terre *aster*, le *pompholyx* ou encore le *sibium* brûlé (cf partie IV.2.2).

Tableau IV-7 : Recettes du collyre *dialibanou* répertoriées dans les textes antiques avec indication de leurs auteurs et des ingrédients mentionnés.

Ingrédients Auteurs	Litharge	Céruse Psimythion	Cadmie	Cadmie brûlée	<i>Spodium</i>	<i>Pompholyx</i>	Minerai de cuivre	Cuivre brûlé	<i>stibium</i> brûlé et lavé	terre <i>aster</i>
Celse <sup>40</sup>					X			X	X	
Marcellus Empiricus <sup>41</sup>		X	X							
		X	X							
Cassius Felix <sup>42</sup>		X	X							
Oribase <sup>43</sup>		X		X						
Alexandre de Tralles <sup>44</sup>		X	X							
Aetius d'Amida <sup>45</sup>				X						X
Galien <sup>46</sup>		X	X							
		X	X			X				
Paul d'Egine <sup>47</sup>	X	X	X							
		X	X			X	X			X
Papyrus O. Bodl 2.2184		X	X							

L'analyse XRF du collyre 7 révèle une forte teneur en plomb et la présence en plus faible quantité de zinc, de cuivre, de fer et de calcium (figure IV-12).

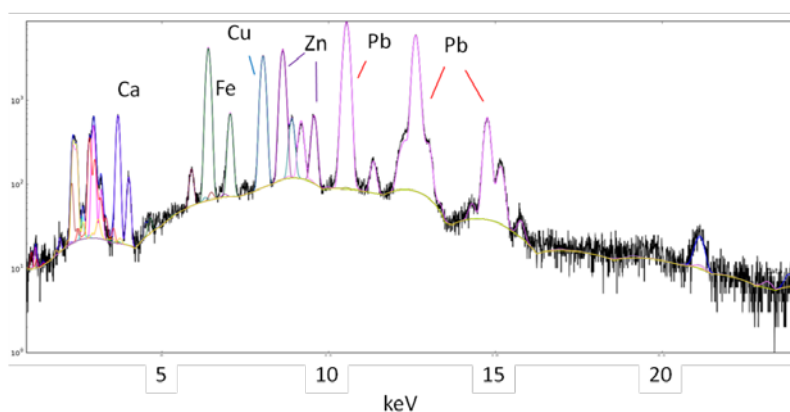


Figure IV-12. Spectre XRF du collyre 7 (*dialibanou*). On remarque la forte présence de plomb et de fer ainsi que la présence de cuivre et de zinc.

<sup>40</sup> Celse, *De medicina*, 6, 6, 13.

<sup>41</sup> Marcellus Empiricus, *De medicamentis*, 8, 196 et 8, 207.

<sup>42</sup> Cassius Felix, *De medicina*, 29, 11-12.

<sup>43</sup> Oribase, *Synopsis ad Eustathium filium*, 3, 123.

<sup>44</sup> Alexandre de Tralles, *Therapeutica*, 2, 35.

<sup>45</sup> Aétius d'Amida, *Iatricorum libri*, 7, 108.

<sup>46</sup> Galien, *De compositione medicamentorum secundum locos*, X, 12, 758.

<sup>47</sup> Paul d'Egine, *Epitomae medicae libri*, 7, 13, 7 et 7, 16, 31.

Le plomb est présent sous ses deux formes carbonatées, l'hydrocérusite et la cérusite (figure IV-13). Les deux autres composés identifiés en XRD sont la calcite et le quartz dont l'origine, incertaine, ne sera pas discutée plus en détail. Les phases correspondant aux autres éléments chimiques détectées par XRF (Cu et Zn) ne sont pas visibles sur le diffractogramme de la figure IV-13, en raison de leur très faible quantité comparées à celles de la cérusite et de l'hydrocérusite.

En spectroscopie Raman, seuls deux composés ont pu être identifiés sur le petit fragment transporté au laboratoire : il s'agit de la calcite, avec sa bande caractéristique à  $1086\text{ cm}^{-1}$  et la cérusite, reconnaissable grâce à ses fines bandes à  $57$  et  $1054\text{ cm}^{-1}$  (figure IV-14).

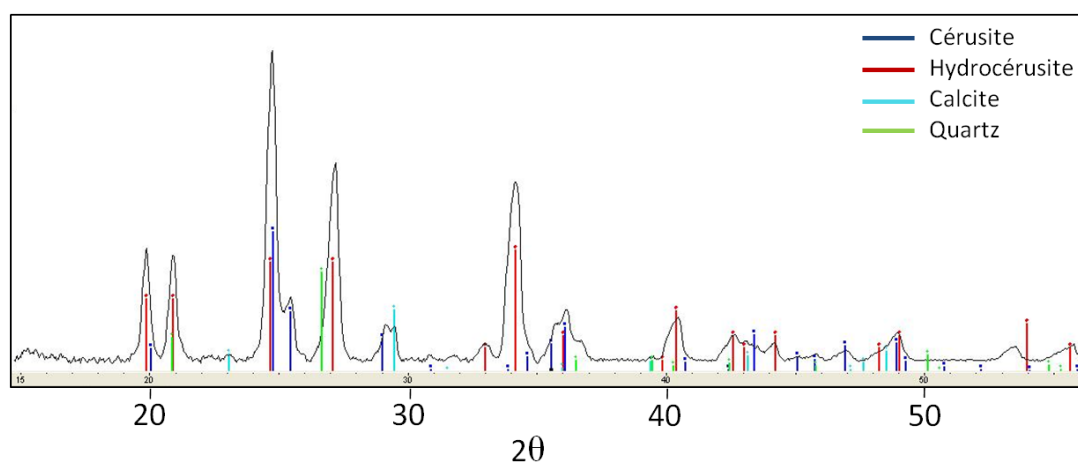


Figure IV-13. Diffractogramme du collyre 7 (*dialibanou*). Présence de cérusite et d'hydrocérusite avec de la calcite et du quartz provenant très probablement des sédiments environnant l'objet.

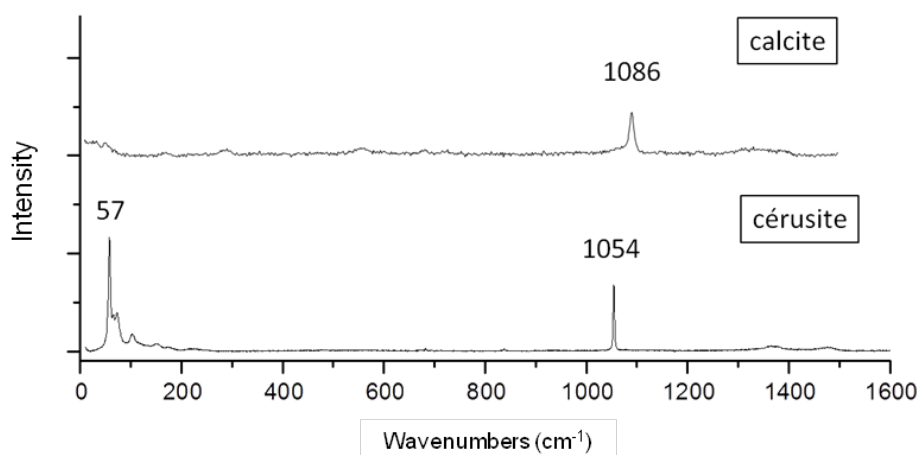


Figure IV-14. Spectres Raman de la calcite et de la cérusite obtenus à partir d'un fragment du collyre 7 (*dialibanou*) de Lyon (spectromètre HR 800).



La quantification détaillée des phases minérales de ce collyre n'est pas possible avec l'approche utilisée dans ce travail car nous ne pouvons pas distinguer l'hydrocérusite de la cérusite sur la base des éléments chimiques mesurés par XRF. Ces deux carbonates de plomb ne se différencient dans leur formule que par la présence ou non d'ions hydroxydes OH<sup>-</sup>, or ni l'oxygène ni l'hydrogène ne sont détectables en XRF. Néanmoins, comme le pourcentage de plomb dans les deux composés est proche il est possible d'estimer la quantité de carbonates de plomb totale sans préciser la proportion entre cérusite et hydrocérusite. Nous avons donc calculé la contribution en carbonates de plomb en considérant une teneur moyenne en plomb de 79% (77,54% en masse de plomb dans la cérusite et 80,14% en masse de plomb dans l'hydrocérusite), puis les proportions des autres composés à partir des teneurs en zinc, en cuivre et en fer (tableau IV-8). Les deux autres composés quantifiés dans nos analyses sont un dérivé du cuivre et un dérivé du fer. Pour la quantification, nous avons supposé, en raison de la couleur verte prononcée du collyre, que le composé de cuivre correspondait à la malachite car il s'agit d'un produit courant de corrosion du cuivre (cf partie III-2). Le composé de fer non identifié a été associé à l'hématite, souvent rencontrée dans les collyres archéologiques (cf partie IV-2).

**Tableau IV-8. Quantification XRF/XRD des composés inorganiques identifiés dans le collyre 7 de Lyon (*dialibanou*).**

<b>Identification</b>	<b>Cérusite Hydrocérusite</b>	<b>Hydrozincite</b> (Zn <sub>5</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub> )	<b>Malachite</b> (Cu <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub> )	<b>Hématite</b> (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
<b>collyre 7</b>	66%	11%	10%	13%

Sur la base des informations disponibles, il est actuellement difficile d'identifier une recette *dialibanou* qui pourrait correspondre à la composition mesurée pour le collyre *dialibanou* de Lyon. Cependant deux composés très répandus dans les recettes de collyres à base d'encens ont été identifiés : les carbonates de plomb et l'hydrozincite - la cadmie des recettes. Le fer et le cuivre, ainsi que leurs composés respectifs, peuvent être présents dans les composés qui apportent le zinc, comme la cadmie, et pourraient ne pas avoir été ajoutés comme ingrédients spécifiques. En effet, Pline l'Ancien<sup>48</sup> explique que la cadmie (hydrozincite) peut être extraite des mines de cuivre. Il est donc délicat de certifier l'origine de ces éléments et de ces composés à partir des informations à notre disposition. La composition du collyre *dialibanou* de Lyon correspond tout à fait aux ingrédients mentionnés

<sup>48</sup> Pline l'Ancien, *Histoire Naturelle*, livre 34, 22.

dans les recettes antiques. Tout ceci reste pourtant à l'état d'hypothèses tant que la nature exacte des composés de cuivre et fer n'a pas été caractérisée ou que d'autres découvertes archéologiques et d'autres analyses de collyres *dialibanou* puissent permettre de préciser ses spécificités.

### IV.3.3. Les collyres *Stactu*

Les deux collyres estampillés *stactu* (figure IV-15) que nous avons analysés proviennent du Musée Atestino d'Este (Italie). En 2012, ils ont été analysés par spectroscopie Raman, par Maria Cristina Gamberini de l'Université de Modène et par XRF, par Elsa Van Elslande du LAMS. Nous avons complété leurs résultats par de nouvelles analyses structurales (XRD-XRF).



Figure IV-15. Photographie des deux collyres estampillés *stactu* et conservés au Musée Atestino d'Este (M. Aubin, 2016).

La composition élémentaire des deux collyres portant l'estampille *stactu* est la même. Les éléments détectés sont le calcium, le plomb et le cuivre en grande quantité (figure IV-16).

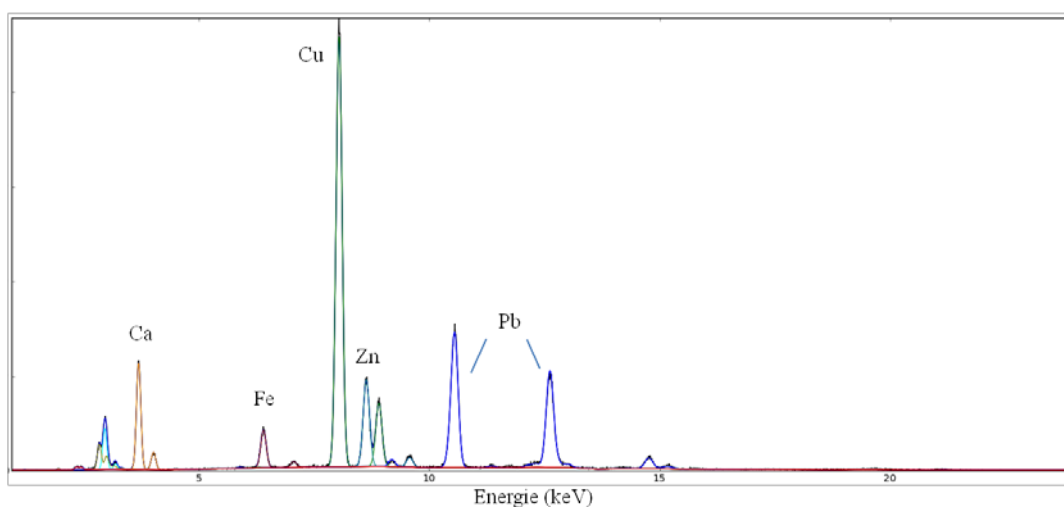


Figure IV-16. Spectre XRF du collyre C1 d'Este. L'échelle non logarithmique de l'intensité permet de mieux se rendre compte de l'importance de la quantité de cuivre dans l'échantillon. Le collyre est également composé de plomb et de calcium. Dans une moindre mesure, on retrouve la présence de zinc et de fer.

Ces éléments chimiques correspondent aux composés principalement identifiés en XRD : la calcite, la cuprite et la cérusite (figure IV-17). Ces trois composés avaient déjà été identifiés par spectroscopie Raman lors des analyses de 2012. En étudiant les petits pics du diffractogramme de la figure IV-17, nous avons identifié la smithsonite ( $\text{ZnCO}_3$ ) et l'hydrozincite ( $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ ) ainsi que l'acétate de cuivre ( $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})$ ) et le carbonate de cuivre ( $\text{CuCO}_3$ ) (figure IV-18). Cependant, la faible intensité de ces pics rend difficile une identification structurale formelle de ces composés contenant du cuivre.

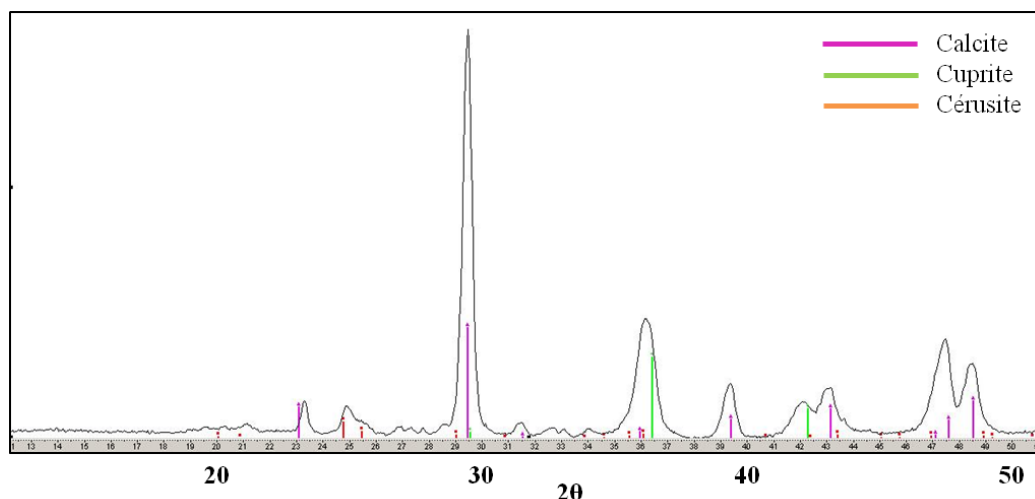


Figure IV-17. Diffractogrammes du collyre 1 d'Este, estampillé *stactu*. Les composés identifiés en premier lieu sont la calcite, la cuprite et la cérusite.

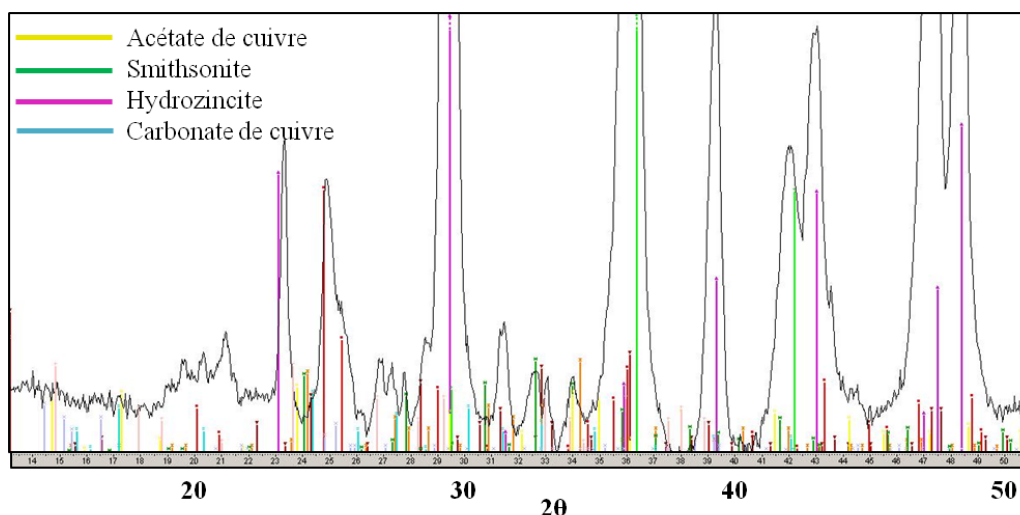


Figure IV-18. Diffractogramme du collyre 1 d'Este. En zoomant sur les petits pics du diffractogramme de la figure IV-17, d'autres composés comme la smithsonite et l'hydrozincite et peut-être de l'acétate et du carbonate de cuivre ont été identifiés.

A notre connaissance, la seule recette *stactu* est décrite par Marcellus Empiricus<sup>49</sup>. Le collyre se compose de cadmie, de *stibium*, de *misy* brûlé, de vert-de-gris râpé, et de fleur de

<sup>49</sup> Marcellus Empiricus, *De medicamentis*, 8, 218.

cuivre - le tout amalgamé à l'aide de gomme. Hormis la gomme qui agrège l'ensemble le seul ingrédient d'origine organique est le poivre blanc.

La cadmie antique pourrait correspondre aux carbonates de zinc que nous avons identifiés. Le *misy*, extrait du minerai de cuivre appelée *chalcitis*, pourrait tout à fait correspondre à un composé de cuivre. Brûlé, celui-ci est transformé en oxyde de cuivre, comme la cuprite que nous avons détectée. Le *stibium* est un composé de plomb, probablement la galène (Forbes, 1955). Nous discuterons de sa nature et de son éventuelle dégradation dans la partie IV.4.2. Le vert-de-gris raclé pourrait être associé à l'acétate de cuivre et au carbonate de cuivre que nous avons détectés en faibles quantités. La présence de ces composés reste cependant incertaine et il serait imprudent d'affirmer que du vert-de-gris a été intégré à la préparation de ces collyres. Le lien entre la composition caractérisée et la recette antique n'est pas donc explicite. Il repose sur l'interprétation des termes antiques comme *misy*. L'analyse du second exemplaire de collyre *stactu*, retrouvé à Viminacium en Serbie, pourrait nous aider à mieux comprendre la nature des ingrédients qui composent les collyres *stactu* et la signification des termes antiques.

#### **IV.3.4. Le collyre *nardinum***

Parmi les collyres archéologiques que nous avons analysés, dix-neuf sont estampillés *nardinum*. Les estampilles sont aujourd'hui pour la plupart effacées, mais elles étaient lisibles au moment de leur découverte. Huit collyres sont conservés au Musée d'Archéologie Nationale de Saint-Germain-en-Laye (MAN) et onze au Cabinet des Médailles (BnF, Paris). Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, ils devaient appartenir au même corpus de collyres retrouvés à Reims.

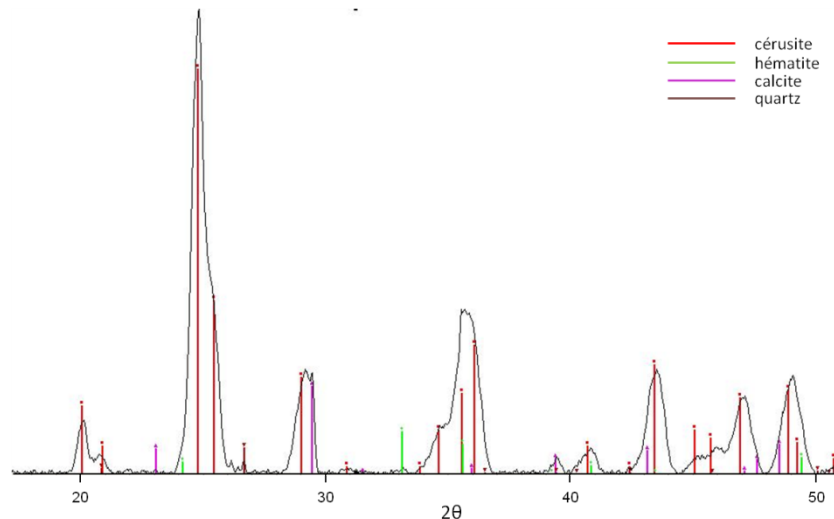
Les collyres du MAN (chapitre I, figure 19 c, d, e, f, g, h, i, j) font partie d'un ensemble plus vaste de collyres. Ils sont tous fragmentés et portent la trace d'une estampille que l'on peut facilement interpréter comme étant *nardinum*. Ils ont fait l'objet de tests chimiques peu de temps après leur découverte, au XIX<sup>e</sup> siècle (cf partie I.3.1.2). Cependant, nous avons eu la possibilité de les analyser sur leur lieu de conservation grâce à nos techniques portables de XRD, XRF et de spectroscopie Raman.

Les collyres du Cabinet des Médailles ont été conservés dans la même petite boîte en carton qu'au XIX<sup>e</sup> siècle lors de leur dépôt par le Colonel Mowat. D'après l'inscription à collée à l'intérieur du couvercle de la boîte, ils portent tous l'inscription *nardinum* (cf partie

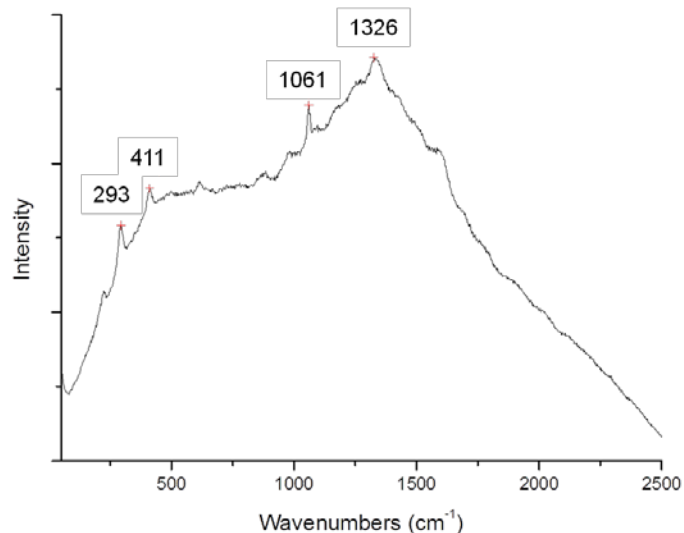
I.3.1.2). Les restes de collyres sont fragmentaires et certains sont agglomérés. Nous pouvons supposer que cela s'est produit pendant l'enfouissement ou en raison d'un mauvais conditionnement peu après leur confection, alors que les collyres n'étaient pas encore secs. En raison de la rénovation en cours du site Richelieu de la BnF, l'accès aux collyres a été particulièrement contraint puisque, au moment de notre travail, cette collection devait déménager pour un stockage provisoire de cinq ans pendant lequel ils ne seraient pas accessibles. Nous n'avons donc eu que peu de temps pour l'analyse de ces collyres et le détecteur de XRF n'était pas disponible au moment de la campagne d'analyse au sein des locaux du Cabinet des Médailles. Les collyres ont donc été analysés uniquement par spectroscopie Raman et XRD.

Ces deux corpus de collyres *nardinum* ont subi des traitements, visibles sur les objets, pour être exposés et/ou conservés. Un vernis semble recouvrir les collyres du Cabinet des Médailles : le produit s'écaille et se détache des fragments. Les collyres du MAN ont dû, à un moment, être collés sur une feutrine rouge : des résidus de colle et de feutrine restent encore présents à l'arrière des collyres. Le vernis et la colle rendent les analyses de surface par spectroscopie Raman plus difficiles. Les signaux sont en effet partiellement ou totalement masqués par la fluorescence particulièrement intense de ces composés, surtout lorsqu'ils ont vieilli.

Les collyres *nardinum* comportent tous principalement de la cérusite comme et certains ont également de l'hématite. Ces composés ont été détectés à la fois par XRD et par spectroscopie Raman (figures IV-19 et IV-20). Comme dans la plupart des collyres archéologiques, on identifie aussi la calcite et le quartz, probablement issus du milieu d'enfouissement.



**Figure IV-19. Diffractogramme du collyre 859-e du MAN représentatif de l'ensemble des collyres *nardinum* de ce musée. La césusite est très abondante et prédomine sur le diffractogramme. En agrandissant l'image, on observe de pics plus petits correspondant à l'hématisite et probablement à un composé organométallique de cuivre non identifié.**



**Figure IV-20. Spectre Raman enregistré avec le spectromètre Raman portable 785 nm. On identifie sur ce spectre à la fois l'hématisite avec ces bandes à 293 et 411  $\text{cm}^{-1}$  et la césusite avec la bande des carbonates à 1061  $\text{cm}^{-1}$ . La forte fluorescence n'a pas été soustraite pour illustrer les signaux enregistrés directement sur les objets.**

Les analyses XRF, réalisées uniquement sur les collyres du MAN, ont révélé que ces derniers sont composés en majorité de plomb et de fer. Ils contiennent également du cuivre, du calcium et du silicium, ainsi que des très petites quantités de zinc. Nous n'avons pas pu préciser sous quelle forme le cuivre et le zinc, détectés par XRF, ont été introduits dans les collyres : les signaux de diffraction des phases correspondantes sont soit masqués par les phases majoritaires soit relatifs à des composés peu cristallisés et donc difficiles à détecter par XRD. Les tests chimiques réalisés au XIX<sup>e</sup> siècle, qualitatifs sur certaines espèces chimiques, ne nous aident malheureusement pas à éclaircir ce point.

Sur la base de ces analyses XRF, les proportions entre métaux détectés dans ces collyres ont été calculées et sont présentées dans le tableau IV-9. Nous avons choisi de ne pas quantifier les espèces chimiques, comme précédemment, car l'hématite n'est pas détectée dans l'ensemble des collyres du Musée d'Archéologie Nationale et la nature des composés de cuivre et de zinc reste incertaine. Nous avons jugé que la comparaison des compositions élémentaires était suffisante pour comparer la composition inorganique de ces collyres. Les proportions déterminées entre ces éléments varient d'un collyre à l'autre, mais elles semblent tout de même suivre un modèle commun. Les collyres *nardinum* sont les seuls collyres existant en plus de deux exemplaires. Pour la première fois, il nous a été possible de faire une étude statistique de la composition de collyres portant la même inscription. L'analyse XRF des collyres du Cabinet des Médailles pourrait venir compléter cette étude.

**Tableau IV-9. Proportions entre métaux détectés par XRF dans les collyres *nardinum* du Musée d'Archéologie Nationale. Cet ensemble avait été inventorié sous l'appellation 859- chaque collyre portant une lettre pour l'identifier. Cette notation a été réutilisée dans notre étude pour faciliter la communication avec le musée.**

<b>Collyres</b> <b>Eléments</b>	<b>859a</b>	<b>859b</b>	<b>859c</b>	<b>859d</b>	<b>859e</b>	<b>859f</b>	<b>859g</b>	<b>859h</b>
<b>Pb (%)</b>	61	72	86	80	68	68	63	76
<b>Fe (%)</b>	24	18	8	13	20	22	25	15
<b>Cu (%)</b>	12	8	5	6	10	8	9	6
<b>Zn (%)</b>	3	2	1	2	3	2	3	2

Les variations dans la composition des *nardinum* pourraient provenir des incertitudes analytiques, mais également de la fabrication des collyres. Au cours de la conception d'un collyre, les ingrédients doivent être broyés séparément, puis mélangés et amalgamés avec de la gomme. Même si l'on considère que ces collyres ont été fabriqués en même temps, la séparation de la pâte en petits pains pourrait ne pas toujours donner une répartition parfaitement homogène des ingrédients. Malgré le fait que la XRF soit une technique d'analyse qui concerne un certain volume d'échantillon et bien que nous n'ayons pas pu multiplier les mesures au cours de la campagne sur site, les résultats obtenus pourraient aussi refléter une certaine hétérogénéité des collyres.

Des recettes *nardinum* sont attestées dans les œuvres des quatre auteurs latins étudiés (cf partie I.2.2.2.) mais elles font uniquement état d'ingrédients organiques dans leurs

compositions. Cependant, en étudiant les textes médicaux des autres auteurs, latins et grecs, nous avons retrouvé des recettes comportant une fraction inorganique (tableau IV-10).

**Tableau IV-10. Recettes du collyre *nardinum* répertoriées dans les textes antiques, avec indication des ingrédients mentionnés.**

<b>Ingrédients</b> <b>Auteurs</b>	<i>cadmia</i>	<i>stimmi</i>	<i>chalcos</i>	<i>psimythion</i>	<i>chalcitis</i>	terre de Samos
<b>Galien<sup>50</sup> 1</b>	16	40	14	8	2	
<b>Galien<sup>1</sup> 2</b>	8	20	6	6		
<b>Galien<sup>1</sup> 3</b>	16	40	12	12		
<b>Galien<sup>1</sup> 4</b>	16	8	14	8		
<b>Galien<sup>1</sup> 5</b>	8	20	3	3		
<b>Oribase<sup>51</sup></b>	12	20	3			
<b>Alexandre de Tralles<sup>52</sup></b>	8	8	8	8		
<b>Paul d'Egine<sup>53</sup></b>	36	30	18			
<b>Aelius Promotus d'Alexandrie</b>	x			x		x

Parmi les ingrédients composant ces recettes, un seul a été formellement identifié lors des analyses des collyres *nardinum*. Il s'agit du *psimythion*, appelé *cerussa* en latin, qui correspond à la cérusite. D'après Forbes (1965), le *stimmi* ou *stibium*, est associé à la galène, et pourrait contribuer à la présence de plomb mesurée, mais se serait altéré au cours de l'enfouissement (cf partie IV.4.2).

Le *chalcos* est, sans distinction, le cuivre ou le bronze. La *chalcitis* est considérée comme un minerai de cuivre souvent associée au fer, en particulier à la pyrite (FeS<sub>2</sub>) ou à la chalcopyrite (CuFeS<sub>2</sub>). Nous avons détecté une petite quantité de cuivre par XRF, mais aucune structure de composé de cuivre n'a été observée par XRD ou par spectroscopie Raman. Il se peut que le cuivre ait été introduit à l'origine sous la forme du minerai de cuivre - *chalcos* ou *chalcitis*. Celui-ci s'est probablement transformé en carbonates de cuivre au cours de l'enfouissement, mais la faible quantité de cuivre et des produits de corrosion supposés rend leur identification impossible.

Comme nous l'avons déjà vu, la cadmie est associée aux carbonates de zinc. La faible quantité de zinc détectée, en comparaison avec les autres métaux, rend l'identification du

<sup>50</sup> Galien, *De compositione medicamentorum secundum locos*, X ,(= Khün 12, 755-7).

<sup>51</sup> Oribase, *Synopsis ad Eustathium filium*, 3, 130.

<sup>52</sup> Alexandre de Tralles, *Therapeutica*, 2, 39.

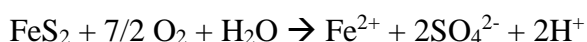
<sup>53</sup> Paul d'Egine, *Epitomae medicae libri*, 7, 16, 25.



composé impossible par XRD et spectroscopie Raman. Les quelques pourcents de zinc mesurés en XRF peuvent provenir d'un composé de zinc comme l'hydrozincite ou la smithsonite, mais ces quantités ne sont pas suffisantes pour être détectées au milieu des autres composés plus abondants.

Enfin, aucune des recettes de *nardinum* connues à ce jour ne fait état de l'utilisation d'hématite, ni même d'un autre composé de fer. La quantité de fer mesurée dans la plupart des échantillons est trop importante pour qu'il s'agisse d'une contamination. Nous pouvons donc supposer que le fer a été introduit avec le *chalcitis*, sous la forme de sulfure de fer, comme la pyrite (FeS<sub>2</sub>). Cette hypothèse est corroborée par la présence de sulfate de fer hydraté, identifié dans le collyre CdM11 (cf partie IV.2.1).

Si l'on s'intéresse aux phénomènes d'altération de la pyrite, l'oxydation de cette dernière est un phénomène bien connu. Elle a généralement lieu en milieu aqueux ou en présence d'oxygène selon la réaction suivante (Reedy *et al.*, 1991) :



Eggleston *et al.* proposent un mécanisme d'oxydation de la pyrite en des conditions atmosphériques conduisant tout d'abord à la formation d'ions ferriques qui s'oxydent par la suite pour former l'hématite (Eggleston *et al.*, 1996). D'après Caldeira *et al.*, l'oxydation de la pyrite peut être catalysée par la présence de carbonates dans le milieu (Caldeira *et al.*, 2010). Dans notre cas, ceux-ci peuvent provenir de la cérusite initialement présente dans les collyres ou encore des sédiments. Cette hypothèse est confirmée par la présence de sulfate de fer hydraté, identifié dans le collyre. Nous pouvons donc supposer que l'hématite observée est issue de l'altération de la pyrite.

Les collyres *nardinum* analysés pourraient donc correspondre aux recettes anciennes qui les décrivent, bien que, parmi les composés détectés, seule la cérusite soit explicitement attestée dans les textes sous l'appellation *psimythion*. Les autres composés et les autres éléments dévoilés par les analyses - l'hématite, le cuivre et le zinc - peuvent être attribués aux autres ingrédients présentés dans les recettes - le minerai de cuivre *chalcitis* et la cadmie - ou à leurs évolutions au cours du temps.

## IV.4. Apports de chaque collection

### IV.4.1. Compositions des collyres archéologiques analysés

Seules les compositions des collyres estampillés ont pu être comparées à celles des recettes anciennes et discutées en détail. Cependant, chaque collection analysée a apporté des renseignements sur les ingrédients présents dans les collyres. Nous allons donc présenter un bilan des compositions issues des analyses par spectroscopie Raman, XRD et XRF des collyres de chacune des collections.

#### Les collyres de Lyon

Les collyres de Lyon constituent la collection la plus hétérogène que nous ayons analysée. De plus, huit de ses collyres sont estampillés. Ces collyres, qui n'ont pas fait l'objet de traitements de consolidation pour en préserver « l'intégrité de composition », se sont fragmentés depuis les études précédentes (Boyer *et al.*, 1990). Grâce à la confrontation de nos observations et de nos analyses et des informations issues des études de Boyer *et al.* (1990) nous avons pu attribuer presque chaque fragment actuel aux collyres initialement inventoriés dans la boîte en bronze. Les résultats sont résumés dans le tableau IV-11.

**Tableau IV-11. Collyres de Lyon. Identification des composés par combinaisons des résultats obtenus par XRD-XRF et par spectroscopie Raman. Comparaison avec les résultats obtenus par Boyer *et al.* (1990).**

Collyre <sup>54</sup>	Attribution <sup>55</sup>	Bilan des analyses chimiques de 1990	Bilan des analyses chimiques de 2015
Collyre 1	Ech02	Cérusite, hydrozincite, brochantite	Cérusite, ZnCO <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O, malachite
	Ech14		Cérusite, ZnCO <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O, malachite, hématite
Collyre 2	Ech05	Non analysé	Cérusite, ZnCO <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O, malachite, hématite
	Ech13		Cérusite, ZnCO <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O malachite
Collyre 3	Ech19	Cérusite, hydrozincite, brochantite	Cérusite (XRD), avec du Zn, Fe, Cu (XRF)
Collyre 4	Ech10	Zincite, cérusite, hydrocérusite	Hydrocérusite, cérusite et zincite, quartz, calcite
Collyre 5	Ech12	Zincite, cérusite, hydrocérusite	Hydrocérusite, cérusite et zincite, calcite, quartz
	Ech17		
Collyre 6	Ech08	Ténorite, cérusite, hydrocérusite, argiles, calcite, quartz, traces d'étain	XRD inexploitable. Cu, Pb, Zn, Fe, Ca (XRF)
Collyre 7	Ech07	Cérusite, hydrocérusite, hydrozincite, calcite, quartz	Hydrocérusite, cérusite, hydrozincite, malachite, hématite
Collyre 8	Ech06 et 09	Ténorite, malachite, argiles, quartz, cérusite	Cuprite, ténrite, zincite, calcite

<sup>54</sup> Numérotation des collyres d'après la publication de Boyer *et al.* (1990).

<sup>55</sup> Lors de l'ouverture de la boîte de conservation en février 2015, les fragments des collyres n'étaient ni regroupés ni classés selon la numérotation de Boyer *et al.* (1990). Nous avons donné notre propre numérotation des fragments avant de pouvoir les associer à leur numérotation d'origine.

Collyre <sup>56</sup>	Attribution <sup>57</sup>	Bilan des analyses chimiques de 1990	Bilan des analyses chimiques de 2015
Collyre 9	Ech03	Hématite, magnétite, jarosite, quartz	Jarosite, hématite, zincite, malachite, cérusite, quartz
Collyre 10	N.I. <sup>58</sup>	Argiles, quartz	non identifié parmi les fragments
Collyre 11	Ech23	Hématite, quartz, calcite, aragonite	Hématite, goethite, dioxyde de cuivre, ténorite, hydrozincite, smithsonite, calcite
Collyre 12	Ech18	Goethite, quartz, ténorite, cérusite	XRD inexploitable. Cu, Pb, Zn, Fe, Ca (XRF)
Collyre 13	Ech15	Cérusite, azurite, zincite, argiles, quartz, goethite	Cérusite (XRD), Cu, Zn, Fe (XRF)
Collyre 14	Ech16	Goethite, argiles, malachite, cérusite, hydrozincite	Cérusite, hématite, goethite, quartz
Collyre 15	N.I.	Cérusite, azurite, calcite, quartz, goethite	non identifié parmi les fragments
Collyre 16	Ech21	Cérusite, hydrocérusite, calcite, noir de carbone	Hydrocérusite, cérusite (XRD), Cu, Zn (XRF)
Collyre 17	N.I.	Cuprite, zincite, malachite, calcite, quartz, goethite, réalgar	non identifié parmi les fragments
Collyre 18	Ech04	Réalgar, hydrocérusite, hydrozincite, cérusite, calcite, quartz	Hydrocérusite, cérusite, réalgar, uzone, calcite, quartz
Collyre 19	Ech11	Zincite, ténorite, cérusite, noir de carbone, calcite, quartz	Ténorite, zincite, malachite, quartz
Collyre 20	N.I.	Argiles, quartz, noir de carbone, calcite, hydrocérusite	Non identifié parmi les fragments actuels

Deux fragments n'ont pu être rattachés à aucun des collyres répertoriés par Boyer *et al.* (1990). Le premier, que nous avons catalogué sous l'appellation LY20, est composé de ténorite et d'hydrocérusite. Les analyses XRF ont révélé la présence de cuivre et de zinc, ainsi qu'un peu de fer. L'analyse par XRD du fragment LY22 n'a donné aucun résultat. Il est composé majoritairement de fer et de calcium. Il pourrait être composé, en grande partie, de matière organique qu'il nous est impossible d'identifier par XRF et XRD. Ces deux fragments n'ont pas pu être associés à d'autres fragments en raison de leurs compositions uniques. La comparaison des résultats des analyses physico-chimiques que nous avons obtenus avec ceux de Boyer *et al.* (1990) n'ont pas permis d'identifier ces fragments.

### Les collyres de Reims (Cabinet des Médailles et du Musée d'Archéologie Nationale)

Les collyres de Reims, sont conservés en partie au Cabinet des Médailles (BnF) et au Musée d'Archéologie Nationale de Saint-Germain-en-Laye. Les collyres de la BnF,

<sup>56</sup> Numérotation des collyres d'après la publication de Boyer *et al.* (1990).

<sup>57</sup> Lors de l'ouverture de la boîte de conservation en février 2015, les fragments des collyres n'étaient ni regroupés ni classés selon la numérotation de Boyer *et al.* (1990). Nous avons donné notre propre numérotation des fragments avant de pouvoir les associer à leur numérotation d'origine.

<sup>58</sup> Non Identifié.

estampillés *nardinum* (figure IV-21), ont été analysés par XRD et par spectroscopie Raman (tableau IV-12).



Figure IV-21. Photographie et numérotation des collyres retrouvés à Reims et conservés au Cabinet des Médailles (photo M. Aubin 2015).

Tableau IV-12. Caractérisation par XRD et spectroscopie Raman de la composition des collyres retrouvés à Reims et conservés au Cabinet des Médailles. Les analyses par spectroscopie Raman se sont focalisées sur quelques objets représentatifs et n'ont pas été réalisées sur l'ensemble de la collection.

Fragments	Identifications par XRD	Identifications par spectroscopie Raman
CdM1	Cérusite	Carbonates de plomb, hématite
CdM2	Cérusite, aurichalcite	Analyses non réalisées
CdM3	Cérusite, calcite	Carbonates de plomb, hématite
CdM4	Cérusite, calcite	Hématite
CdM5	Aucun résultat exploitable	Carbonates de plomb
CdM6	Cérusite, calcite, hématite	Carbonates de plomb, hématite
CdM7	Cérusite, hydrozincite, hématite, rosaïte, aurichalcite	Analyses non réalisées
CdM8	Cérusite	Analyses non réalisées
CdM9	Aucun résultat exploitable	Analyses non réalisées
CdM10	Cérusite	Analyses non réalisées

Les collyres du Cabinet des Médailles semblent tous avoir une composition similaire. Le diffractogramme du collyre CdM3, présenté dans la figure IV-22, est représentatif de l'ensemble des collyres analysés.

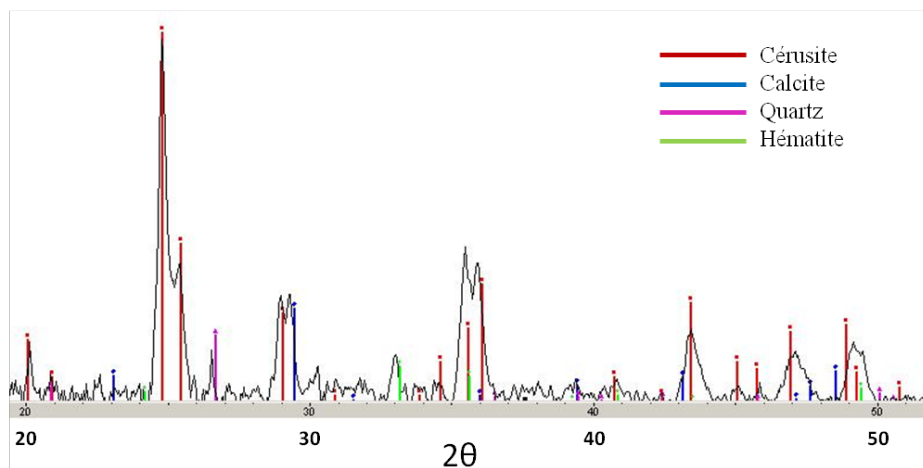


Figure IV-22. Diffractogramme du collyre CdM3 retrouvé à Reims et conservé au Cabinet des Médailles. La cérusite, l'hématite, la calcite et le quartz ont été identifiés.

On trouve trois types de collyres conservés au MAN : les collyres 858 (a et b, figure I.19a et b), les collyres 859 (de a à h, figure I.19c à j) et les collyres 860 (de a à d, figure I.19.k à n). Ces numéros ont été attribués lors de leur inventaire. Les fragments 858 sont estampillés mais leurs inscriptions sont incomplètes, ce qui n'a pas permis de comparer leur composition à celles des recettes existantes. Les collyres 859 sont estampillés *nardinum*. Ce sont les collyres dont nous avons explicité la composition dans la partie IV.3.4. Enfin, les collyres 860 présentent certes des traces d'estampilles, mais elles restent indéchiffrables. Les compositions des collyres du MAN sont détaillées dans le tableau IV-13. Comme il est difficile d'obtenir un signal Raman sur ces objets, nous avons été contraints de limiter le nombre de collyres analysés.

**Tableau IV-13. Caractérisation par XRD et spectroscopie Raman de la composition des collyres retrouvés à Reims et conservés au MAN. Les analyses par spectroscopie Raman se sont focalisées sur quelques objets représentatifs et n'ont pas été réalisées sur l'ensemble de la collection.**

<b>Fragments</b>	<b>Identification par XRD</b>	<b>Identification par Raman</b>
<b>858a</b>	Cérusite, hydrocérusite, calcite	Carbonates de plomb
<b>858b</b>	Cérusite, hydrocérusite, hématite, calcite	Carbonates de plomb, hématite
<b>859a</b>	Cérusite, (hydrocérusite), quartz, calcite	Carbonates de plomb, hématite
<b>859b</b>	Cérusite	Non effectuée
<b>859c</b>	Cérusite, calcite	Non effectuée
<b>859d</b>	Cérusite, calcite, hématite	Non effectuée
<b>859e</b>	Cérusite, hydrocérusite, hématite, calcite	Carbonates de plomb
<b>859f</b>	Cérusite, (hydrocérusite), hématite, calcite	Carbonates de plomb
<b>859g</b>	Cérusite, (hydrocérusite), hématite, calcite	Non effectuée
<b>859h</b>	Cérusite, (hydrocérusite), hématite, calcite	Non effectuée
<b>860a</b>	Cérusite, hydrocérusite, hématite, calcite	Hématite
<b>860b</b>	Calcite, cérusite, hydrocérusite, hématite	Non effectuée
<b>860c</b>	Cérusite, calcite, hématite	Non effectuée
<b>860d</b>	Données inexploitable	Non effectuée

Les collyres 858 (a et b) et 860 (a à d) n'ont pas présenté de similitudes dans leurs compositions identifiées par XRD et XRF. Ils portent les traces d'estampillage mais celles-ci ne sont pas suffisamment lisibles ou n'attestent pas le nom du collyre, mais son mode d'application (cf partie I.3.1.2). Nous n'avons donc pas pu les associer à d'autres collyres ou à des recettes antiques.

### **Les collyres d'Este (Italie)**

Les collyres du Musée Atestino ont été analysés par XRD et par XRF. La collection des collyres d'Este est aussi importante que celle de Lyon. Cependant, hormis les deux exemplaires de collyres *stactu*, les collyres d'Este ne sont pas estampillés. Il ne nous était donc pas possible de comparer leurs compositions avec les recettes anciennes. Cependant, nous avons cherché à savoir si la collection comportait d'autres collyres de même composition.

En 2012, des études par spectroscopie Raman avaient été effectuées par l'équipe de Maria Cristina Gamberini et des analyses élémentaires par XRF avaient été réalisées par Elsa Van Elslande. Leurs interprétations des résultats sont exposées parallèlement aux nôtres dans le tableau IV-14.

**Tableau IV-14. Caractérisation par XRD et spectroscopie Raman de la composition des collyres d'Este. Les résultats des analyses par spectroscopie Raman ont été interprétés par l'équipe de Maria Cristina Gamberini et ne sont pas encore publiés.**

Fragments	Éléments identifiés par XRF	Phases identifiées par XRD	Phases identifiées par Raman
C1	Cu, Pb, Ca, Zn, Fe	Calcite, cuprite, cérusite, smithsonite, hydrozincite, carbonate de cuivre, acétate de cuivre, quartz	Calcite, Cuprite, Cérusite
C2	Cu, Pb, Ca, Fe, Zn	Calcite, cuprite, cérusite, smithsonite, hydrozincite, carbonate de cuivre, acétate de cuivre, quartz	Ténorite
C3	Ca, Pb, Cu, Zn, Fe,	Calcite, cérusite, hydrocérusite, cuprite, zincite (peut-être hydrozincite et aurichalcite)	Calcite et autres carbonates, matière organique
C4	Pb, Cu, Ca, Zn, Fe,	Calcite, cérusite, hydrocérusite, cuprite, quartz	Cuprite, cérusite, pyrite, calcite
C5	Cu, Ca, Pb, Zn, Fe,	Calcite, cérusite, hydrocérusite, cuprite, zincite, quartz, alumine (peut-être hydrozincite et aurichalcite)	Cérusite, matière organique, magnétite, alumine, calcite
C6	Cu, Zn, Fe, Pb, Ca,	Cuprite, zincite, calcite, cérusite, hydrocérusite, ténorite, quartz	Matière organique, cérusite, calcite
C7	Cu, Zn, Pb, Fe, Ca	Cérusite, hydrocérusite, hydrozincite, calcite, zincite, quartz	Matière organique
C8	Cu, Ca, Pb, Zn, Fe	Cuprite, zincite, cérusite, hydrocérusite, quartz, calcite	Carbone, cérusite, calcite, matière organique
C9	Pb, Cu, Zn, Fe, Ca	Cérusite, hydrocérusite, zincite, cuprite, ténorite, calcite, quartz, AsS	Cérusite, calcite, matière organique
C10	Cu, Zn, Pb, Ca, Fe	Hydrocérusite, cérusite, cuprite, zincite, calcite, quartz, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fluorescence
C11	Cu, Zn, Pb, Fe, Ca	Zincite, hydrocérusite, cérusite, cuprite, ténorite, calcite, quartz (peut-être hydrozincite et aurichalcite)	Matière organique
C12a	Cu, Pb, Fe, Zn, Ca	Zincite, cérusite, cuprite, ténorite, quartz	Cuprite, cérusite, matière organique, calcite
C12b	Cu, Pb, Ca, Zn, Fe	Cuprite, hydrocérusite, cérusite, calcite, zincite	
C13	Cu, Zn, Pb, Fe, Ca,	Cuprite, cérusite, hydrocérusite, calcite, zincite	Massicot, calcite, matière organique
C14	Pb, Cu, Fe, Zn, Ca	Cérusite, calcite, traces d'hydrocérusite et de cuprite	Fluorescence
C15	Cu, Fe, Zn, Pb, Ca	Cuprite, cérusite, hydrocérusite, calcite	Matière organique
C16	Cu, Zn, Pb, Fe, Ca	Cuprite, hydrocérusite, zincite, traces de cérusite, hématite, malachite	Fluorescence
C17	Cu, Zn, Pb, Fe, Ca	Cuprite, cérusite, hydrocérusite, zicite, ténorite, hydrozincite	Matière organique, calcite
C18	Cu, Zn, Pb, Fe, Ca	Cérusite, ténorite, zincite	Cérusite cuprite, azurite, calcite, matière organique
C19	Cu, Zn, Pb, Fe, Ca, As	Cuprite, hydrozincite, cérusite, zincite, quartz, hématite	Pararéalgar et réalgar, massicot, cérusite, cuprite, matière organique
C20	Zn, Cu, Fe, Pb, As, Ca	Cérusite, hydrocérusite, zincite, quartz, calcite, réalgar	Quartz, cuprite, apatite, matière organique
C21	Pb, Cu, Zn, Fe, Mn, Ca	Cérusite, cuprite, magnétite, massicot, quartz, hydrozincite, aurichalcite, ZnCO <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O	Massicot, cuprite, pyrite, calcite, cérusite, hématite, magnétite
C22	Pb, Cu, Fe, Zn, Ca	Cuprite, ténorite, litharge	Aucune donnée
C23	Cu, Zn, Pb, Fe, Ca	Cuprite, calcite, ténorite	Cuprite, calcite, ténorite, matière organique, massicot, orpiment, gypse

Les identifications faites à partir des résultats obtenus par XRF et par XRD diffèrent parfois de celles obtenues par spectroscopie Raman. Cela peut s'expliquer par les difficultés, en spectroscopie Raman, d'obtenir un spectre sur des échantillons archéologiques. Ces derniers sont très souvent contaminés par de la matière organique provenant des sols ou de la dégradation de la partie organique des collyres. Le signal de fluorescence masque les bandes Raman des composés d'intérêt et rend une bonne interprétation du spectre difficile.

A partir des analyses par XRD, on constate que les collyres d'Este ont des compositions en phases minérales assez similaires : on retrouve souvent les mêmes ingrédients, en particulier les carbonates de plomb – la cérusite ( $\text{PbCO}_3$ ) et l'hydrocérusite ( $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ ) – ainsi que de la cuprite ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) et de la zincite ( $\text{ZnO}$ ). Dans certains collyres (C1, C2, C3, C4, C5, C11, C12a, C19), les carbonates de zinc – smithsonite ( $\text{ZnCO}_3$ ) et hydrozincite ( $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ ) – ont été identifiés. Quant à eux, les collyres C6, C11, C12a, C18, C22, C23 comportent de la ténorite ( $\text{CuO}$ ) souvent associé à un ou plusieurs des composés évoqués ci-dessus.

Notre observation de la forme et des couleurs des collyres d'Este nous a laissé penser que certains d'entre eux étaient de même composition. C'est le cas pour le groupe de collyres C3, C4 et C5 et pour le groupe de collyres C6 à C15. Nous avons comparé les compositions qualitatives des phases et quantitatives des éléments de ces collyres pour tenter de regrouper entre eux des collyres de même composition.

Les collyres C3, C4 et C5 ont à peu près les mêmes dimensions (environ 2 cm de long sur 0,8 cm de large) et la même morphologie - un côté bombé et un côté plan (figure IV-23).





Figure IV-23. Photographies des collyres numérotés C3, C4 et C5 du Musée Atestino d'Este (de haut en bas). Leurs morphologies similaires se démarquent de celles des autres collyres de la collection d'Este ( cf figure I-24) (photographies M. Aubin, 2016).

D'après les résultats obtenus par analyse XRD, ils sont tout trois composés de calcite, de cérusite, d'hydrocérusite, de cuprite et de zincite. Les résultats de quantification du plomb, du cuivre, du zinc et du fer de ces collyres sont donnés dans le tableau IV-15.

Tableau IV-15. Quantifications par XRF des métaux composant les phases inorganiques des collyres C3, C4 et C5 du musée Atestino d'Este.

Echantillon	Cu (%)	Pb (%)	Zn (%)	Fe (%)
C3-a	20,4	55,3	7,5	2,8
C3-b	23,4	53,5	7,4	2,0
C4-a	37,3	40,7	8,6	1,3
C4-b	34,8	40,6	7,7	1,7
C5-a	27,9	53,6	6,4	2,3
C5-b	26,0	52,5	8,1	2,5

Les collyres C3 et C5 ont des quantifications élémentaires très proches et peuvent donc être considérés comme des collyres similaires. Le collyre C4 a une composition

élémentaire légèrement différente : il comporte moins de plomb et plus de cuivre que les collyres C3 et C5. Cependant, il n'est pas exclu qu'il s'agisse du même médicament et que cette variation de quantités soit due à l'hétérogénéité de répartition des composés. Les quantifications de chacune des proportions de phases inorganiques n'ont pas pu être réalisées en raison de la présence des deux carbonates de plomb que nous ne pouvons discriminer par notre méthode de quantification.

L'identification des phases cristallines et la quantification des métaux présents dans les collyres C6 à C15 ont permis de rapprocher les collyres C7, C8, C10 et C13 : il s'agissait probablement, à l'origine, des mêmes médicaments (figure IV-24).



**Figure IV-24. Photographies des collyres numérotés C7, C8, C10 et C13 du Musée Atestino d'Este, de morphologies et de compositions similaires (photographies M. Aubin, 2016).**

Les collyres C7, C8, C10 et C13 sont des collyres d'un centimètre et demi de long, de couleur brun-noir. D'après les résultats en XRD, ils sont composés de cuprite, de cérusite, d'hydrocérusite, de calcite et de zincite - les espèces chimiques composant la majorité des collyres d'Este. Ils Ces collyres présentent la même composition chimique que les collyres

C3, C4 et C5, mais la quantification des éléments montre que les ingrédients de la phase minérale n'ont pas été introduits dans les mêmes quantités (tableau IV-16).

**Tableau IV-16. Quantifications par XRF des métaux composant la phase inorganique des collyres C7, C8, C10 et C13 du musée Atestino d'Este.**

Echantillon	Cu (%)	Pb (%)	Zn (%)	Fe (%)
C7	39,3	33,1	12,5	3,8
C8	42,9	32,6	11,5	4,1
C10	41,8	31,8	11,1	4,1
C13	40,8	29,6	11,2	3,2

Les résultats de la quantification élémentaire attestent des compositions en métaux très proches dans les quatre collyres. Toutefois, la présence du mélange de carbonates de plomb rend leur quantification respective impossible. Il se peut que la cérusite et l'hydrocérusite aient été introduites séparément dans ces collyres et qu'ils ne suivent donc pas la même recette de synthèse initiale.

Cependant, comme nous ne sommes pas sûrs que ces deux carbonates de plomb étaient effectivement introduits ensemble, il peut tout à fait s'agir des mêmes médicaments.

D'après nos observations visuelles, les collyres C9 et C12b sont similaires (figure IV-25) : ils ont tout deux une forme légèrement conique. Le collyre 12b est amalgamé à un autre collyre, numéroté 12a, mais nous les avons analysés séparément.



**Figure IV-25. Photographies des collyres numérotés C9 et C12 du musée Atestino d'Este, de morphologies et de compositions similaires (photographies M. Aubin, 2016).**

Les collyres C9 et C12b sont composés en majorité de cuprite, d'hydrocérusite et de cérusite et, dans une moindre mesure, de zincite. Les quantifications par XRF des métaux composant leurs phases inorganiques montrent une grande quantité de plomb (>60%). Les

deux collyres comportent un faible pourcentage en arsenic (2-3%), mais aucune espèce chimique comprenant cet élément n'a été détectée par XRD.

**Tableau IV-17. Quantifications par XRF des métaux composant la phase inorganique des collyres C9 et C12b du musée Atestino d'Este.**

Echantillon	Cu (%)	Pb (%)	Zn (%)	Fe (%)	As (%)
C9	14,9	67,2	8	2,9	3,5
C12-b	19	64,7	6,2	9,5	2,3

Les autres collyres de la collection d'Este ont parfois des compositions très similaires à d'autres collyres. Cependant, la quantification élémentaire des métaux des phases inorganiques n'a pas révélé d'autres concordances évidentes entre les compositions de ces collyres archéologiques. Par manque de temps pour les analyses, nous n'avons pas pu répéter toutes les mesures pour nous assurer de la reproductibilité des résultats et pour évaluer l'homogénéité des collyres. Il serait donc intéressant de refaire plusieurs mesures sur ces collyres pour être sûr que leurs compositions diffèrent.

Bien que nous ayons mis en évidence de fortes similitudes entre les compositions de certains collyres (C3/C4/C5 ; C7/C8/C10/C13 et C9/C12b), nous n'avons pas pu effectuer de calcul de quantification entre leur différentes phases minérales. Cela est dû aux présences simultanées de la césusite et de l'hydrocésusite que nous ne pouvons quantifier exactement. Nous ne connaissons pas non plus la composition de la partie organique de ces collyres qui pourrait révéler des divergences entre les recettes appliquées pour leur élaboration. Notre étude de ces collyres a permis de regrouper entre eux des collyres présentant les mêmes caractéristiques morphologiques et physico-chimiques. Cependant, des analyses complémentaires, en particulier des analyses de la fraction organique, pourraient confirmer nos interprétations de composition de ces collyres et permettre de comparer les collyres entre eux.

Ces quatre collections de collyres archéologiques nous montrent qu'il existait une grande variété de médicaments ophtalmiques. Ils étaient en grande majorité composés de dérivés du plomb du zinc et du cuivre, dans des proportions variables d'un collyre à l'autre. Les estampilles ont permis de rapprocher certains collyres des recettes antiques tandis que nos analyses physico-chimiques ont permis de mieux comprendre la diversité ou l'homogénéité des collections.

#### IV.4.2. Discussion des termes anciens par rapport aux analyses

La comparaison entre les recettes antiques et les compositions des collyres estampillés que nous avons établies a permis de mieux caractériser les espèces chimiques correspondant aux termes anciens.

Le *psimythion* et la *cerussa* font référence à la cérusite ( $\text{PbCO}_3$ ). Ce minéral a été identifié dans les collyres *stratiticon*, *nardinum* et *dialibanou* et est nommé dans les recettes correspondantes. Cependant, nous avons également détecté de l'hydrocérusite ( $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ ) dans le collyre *dialibanou* et parfois dans les collyres *nardinum*. Ce composé correspond la version basique de la cérusite et les deux composés sont souvent associés, bien que, dans certains cas, l'un ou l'autre soit seule présent. Le *psimythion*, en fonction de son procédé de fabrication, peut donc correspondre à la cérusite ou au mélange de cérusite et d'hydrocérusite. En contrôlant les voies de synthèse (ou purification) les préparateurs antiques pouvaient donc disposer d'un ingrédient correspondant à des composés purs ou mélangés. Comme les recettes étudiées ne font pas état d'une distinction spécifique entre des variantes possibles de la *cerussa*, le caractère intentionnel ou fortuit de l'introduction de cérusite et/ou hydrocérusite reste en suspens.

Nous avons associé la cadmie avec les carbonates de zinc puisque dans les collyres *stratiticon*, qui doivent en contenir, le carbonate de zinc identifié est le carbonate de zinc hydraté ( $\text{ZnCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Les carbonates de zinc sont difficilement identifiables par XRD et par spectroscopie Raman ce qui rend leur détection difficile et donc leur association systématique avec la cadmie comme, par exemple, dans le cas des collyres estampillés *nardinum*.

Nous avons aussi détecté de l'oxyde de zinc dans le collyre *krokodes*. Les recettes de Galien font état de l'utilisation du *pompholyx* ou de la *spode*. Bailey associe le *pompholyx* avec l'oxyde de zinc pur et la *spode* avec l'oxyde de zinc souillé de cendres et de poussières (Bailey, 1929). Il suppose que les deux composés pouvaient contenir d'autres espèces chimiques, en particulier du cuivre. Dans le collyre *krokodes*, nous avons identifié de la jarosite. Dans le procédé moderne de purification du zinc<sup>59</sup>, la jarosite apparaît comme un sous-produit évacuant le fer. Pline l'Ancien évoque une *spode* « couleur miel » qu'il considère comme provenant du cuivre, mais cette couleur correspond également à la

---

<sup>59</sup> *Process of treating electrolytic zinc refining jarosite residues*. Brevet N°US3871859 A, (1975).

jarosite<sup>60</sup>. Cependant, Bailey (1929) fait remarquer que l'oxyde de zinc surchauffé est de couleur jaune. La jarosite pourrait donc provenir de la préparation de la cadmie brûlée pour l'obtention du *pompholyx* ou de la *spode*. Sur la base de nos résultats, ces termes correspondraient donc à de l'oxyde de zinc dont les procédés de préparation pouvaient conduire à une association avec d'autres composés, comme la jarosite que nous avons identifiée.

Le *stimmi* ou *stibium*, était extrait des mines d'argent<sup>61</sup>. A l'époque pharaonique, il entrerait dans la composition du khôl égyptien. Forbes explique que le *stibium* était à l'origine de la galène (PbS), puis que l'appellation a ensuite été utilisée pour décrire le sulfure d'antimoine (Forbes, 1965). Walter *et al.* ont confirmé que la galène était utilisée dans les fard égyptien (Walter *et al.*, 1999). Dairi confirme cette théorie par l'étude de l'histoire du khôl et par l'analyse de khôls modernes (Dairi, 1991). Dans notre étude, nous n'avons pas trouvé de sulfure de plomb. Cependant, les collyres *nardinum* contiennent une grande quantité de plomb et Lara *et al.* ont démontré que la galène pouvait se transformer en cérusite dans un sol riche en calcaire (Lara *et al.*, 2011). La présence de calcite, identifiée par l'analyse XRD, prouve que le milieu d'enfouissement de ces collyres *nardinum* était riche en carbonates. Il est donc tout à fait possible que les collyres *nardinum* aient été composés de *stimmi*, qui se serait transformé en cérusite au cours des siècles d'enfouissement. Selon les situations (objets, conditions d'enfouissement), la cérusite mesurée dans les collyres pourrait ne pas avoir été intégrée sous cette forme, mais être le résultat d'une dégradation d'un autre composé à base de plomb, comme la galène. C'est alors la présence d'une estampille et d'un lien avec une recette spécifique qui pourrait permettre de préciser la forme sous laquelle le plomb été introduit dans le collyre.

Le *chalcos* et le *chalcitis* sont des minerais de cuivre<sup>62</sup>. Bailey (1929) les interprète comme un mélange de sulfures de cuivre et de fer : la chalcosine (Cu<sub>2</sub>S), la chalcopyrite (CuFeS<sub>2</sub>) et la pyrite (FeS<sub>2</sub>). Il ajoute que, exposées à l'air, ces espèces s'altèrent rapidement en sulfate de cuivre et de fer hydratés. Les recettes des collyres *nardinum* font état de l'utilisation du *chalcos* et une fois de la *chalcitis*. Par nos analyses structurales, nous n'avons pas détecté de composés de cuivre qui permettrait d'identifier la phase minérale qui l'introduit. Cependant, la présence du cuivre est avérée par nos analyses XRF, ce qui implique

---

<sup>60</sup> Pline l'Ancien, *Histoire Naturelle*, livre 34, 131.

<sup>61</sup> Pline l'Ancien, *Histoire Naturelle*, livre 6.

<sup>62</sup> Pline l'Ancien, *Histoire Naturelle*, livre 34, 117.

qu'il a été ajouté dans les collyres sous la forme de *chalcos* et/ou de *chalcitis*, bien que pour l'instant notre étude n'ait pas permis d'en préciser la nature minéralogique.

Le *misy* est un des composés extrait de la *chalcitis*. A ce compte, il peut s'agir d'un composé de cuivre. Pline l'Ancien le décrit comme un composé doré, peut-être du laiton<sup>63</sup>. Dans la recette du collyre *stactu*, le *misy* est dit « brûlé ». Nous avons identifié de la cuprite dans les collyres *stactu* archéologiques. Ce composé pourrait tout à fait correspondre aux composés obtenus à l'issue d'un traitement thermique d'un minerai de cuivre. L'analyse du collyre estampillé *stactu*, retrouvé sur le site de Viminacium, pourrait être comparée à celles que nous avons effectuées sur les collyres du même nom et confirmer notre interprétation.

#### **IV.4.3. Bilan sur l'analyse des collyres archéologiques**

Les analyses physico-chimiques effectuées nous ont dévoilé plusieurs exemples de compositions inorganiques des collyres archéologiques. Les remèdes étaient composés essentiellement de carbonates de plomb - la cérusite et l'hydrocérusite - d'oxydes et de carbonates de cuivre - la cuprite, la ténorite et la georgeïte - d'oxyde et de carbonates de zinc, - la zincite, l'hydrozincite et le carbonate de zinc hydraté - et d'oxyde de fer - en particulier l'hématite.

Les compositions des collyres estampillés ont été comparées aux recettes anciennes portant la même appellation. Nous avons trouvé des similitudes entre les recettes et les compositions de collyres *krokodes*, *dialibanou*, *stactu* et *nardinum*, mais également une correspondance qualitative et quantitative entre la composition des *stratiticon* de Lyon et la recette du collyre *militare* décrite par Celse.

De plus, la comparaison entre les recettes et les compositions mesurées nous a permis de mieux interpréter certains termes antiques et les rapprocher de composés chimiques. Nos interprétations confirment les identifications faites, entre autres, par Bailey ou Forbes au XX<sup>e</sup> siècle (Bailey, 1929 ; Forbes, 1965). Le *psimythion*, ou *cerussa*, correspond à la cérusite et/ou l'hydrocérusite. La cadmie est associée aux carbonates de zinc. En comparant les recettes et les compositions identifiées des collyres *nardinum*, nous supposons que le *sibium*, s'il entrait bien dans la composition des collyres archéologiques, est bien un composé de plomb et non d'antimoine. Par notre étude des collyres archéologiques nous avons réussi à préciser certains termes, mais ces interprétations restent difficiles en raison du faible nombre de

---

<sup>63</sup> Pline l'Ancien, *Histoire Naturelle*, livre 34, 121.

correspondances fiables entre objets et recettes et des possibles altérations des ingrédients au cours de l'enfouissement. Les métaux lourds, supposés être les agents thérapeutiques d'après l'étude des textes anciens sont toutefois bien présents, malgré le fait que la forme précise sous laquelle certains étaient introduits reste en suspens.

Grâce à l'étude des systèmes chimiques et aux analyses physico-chimiques des collyres, nous sommes désormais plus compétents pour déterminer la nature d'objets archéologiques pouvant s'apparenter à ces médicaments antiques.

## IV.5. Etude des objets du coffret en bronze de Marquion-Sauchy-Lestrée

### IV.5.1. La découverte du coffret de Marquion

#### IV.5.1.1. Le projet Canal-Seine-Nord-Europe

Relier les grands ports maritimes du Nord de l'Europe, voici l'ambitieux projet « Canal-Seine-Nord-Europe » (CSNE). Pour le développement du transport fluvial, ce canal artificiel est creusé entre la Seine et l'Escaut (figure IV-26). Il permettra de faire naviguer tout type de gabarits du Havre aux ports du Nord de l'Europe. Il devrait voir le jour à partir de 2017 sous la maîtrise d'ouvrage des Voies Navigables de France.



Figure IV-26. Carte du tracé du futur Canal-Seine-Nord-Europe (Lasselin L., *Le canal Seine-Nord Europe, un projet d'avenir*, 22/02/2015, *les Echos*).

Depuis 1986, pour tout permis de construire délivré, la réalisation de fouilles archéologiques préventives sur les zones de risque archéologiques est obligatoire. L'Institut National de Recherches Archéologiques Préventives (INRAP) a remporté l'appel d'offres pour les excavations archéologiques et conduit depuis 2008 un vaste chantier de fouilles



préventives sur l'ensemble du tracé du CSNE. Depuis le début des excavations, ce sont plus de 300 000 ans d'histoire qui ont été mis au jour. Trois cents sites archéologiques, datant du Paléolithique à l'époque contemporaine, ont été fouillés, et ce jusqu'en 2016.

#### IV.5.1.2. *Le site de Marquion – Sauchy-Lestrée*

Sur les communes Marquion et de Sauchy-Lestrée (Pas-de-Calais), au nord du tracé, c'est une vingtaine de sites archéologiques qui ont été découverts. Ces sites fouillés de 2011 à 2012, ont révélé des vestiges d'occupation de la Préhistoire à l'Antiquité. Deux *villae* datant du I<sup>er</sup> siècle de notre ère, ont été mises au jour, à 700m de distance l'une de l'autre.



Figure IV- 27. Vue aérienne du site gallo-romain de Marquion et emplacement des deux *villae*.

Les deux *villae* faisaient partie d'un vaste domaine agricole auquel étaient reliés divers aménagements domestiques, cultuels et funéraires (figure IV-27). Ces deux *villae* ont été datées de la fin du I<sup>er</sup> siècle au début du II<sup>e</sup> siècle de notre ère. La *villa* dite *villa 2*, située au Sud-Est, a été fouillée sous la direction de Claire Barbet de l'INRAP. La zone cultuelle et funéraire de cette *villa* est atypique pour son époque : sept tombes hypogées – des tombes à chambres souterraines – situées entre 3 et 6 mètres de profondeur ont été mises au jour. Les fondations en craie retrouvées attestent de la présence de deux mausolées. L'accès à la tombe se faisait par un escalier, creusé dans le sol, conduisant à une antichambre aux dimensions réduites. Ensuite, on accédait à la chambre funéraire dans laquelle les cendres du défunt étaient déposées à proximité un riche mobilier témoignant du statut social de la personne inhumée.



©Cl. BARBET, Inrap

**Figure IV-28. Vue aérienne de la tombe en hypogée 427 du site Marquion Sauchy-Lestrée. (Photographie de C. Barbet)**

Le mobilier était disposé sur le sol, sur des étagères en bois disparues aujourd'hui ou dans des renforcements aménagés à même la paroi de la chambre funéraire. Dans la tombe dite « hypogée 427 » associée à la *villa 2* (figure IV-28), le mobilier funéraire accompagnant le défunt est abondant : vingt-cinq céramiques, des restes d'animaux, des objets métalliques, parmi un ensemble composé d'une pierre et d'une boîte en alliage cuivreux, comme l'atteste la couleur vert-de-gris de l'objet en sa surface.

Avant son ouverture et son nettoyage, le coffret de Marquion a été étudié par radiographie X<sup>64</sup>. Les images obtenues ont révélé la présence de deux petits objets dissimulés dans les sédiments qui, après ouverture de la boîte, se sont avérés être un bâtonnet rouge et une petite boule brune (figure IV-29).



© Cl. CHALVIDAL, INP

**Figure IV-29. Photographie du contenu du coffret de Marquion après son ouverture (Photographie C. Chalvidal). Deux objets ont été repérés au milieu des sédiments : un bâtonnet rouge et une boule brune.**

Quelle est donc la nature de ces deux objets ? A quelle utilisation étaient-ils destinés ? Le contexte funéraire de découverte ne permet pas de répondre à ces questions, faute d'autres

<sup>64</sup>Analyses réalisées par Cédric Tavernier, Laboratoire IMAGE ET.

éléments matériels caractéristiques d'une utilisation spécifique. Il pourrait s'agir de médicaments antiques, mais aussi de produits cosmétiques ou de pigments. Les deux objets nous ont été confiés, après des études préliminaires effectuées par Sigrîd Mirabaud à l'Institut National du Patrimoine (INP), dont les résultats seront présentés dans le paragraphe IV.5.3.1. Forts de l'étude de plusieurs collections de collyres archéologiques, nous avons cherché à savoir si ces deux objets en présentaient les caractéristiques.

## IV.5.2. Etude morphologique du coffret et de son contenu

### IV.5.2.1. *Le contenant*

Une fois extrait du chantier de fouille et consolidé, le coffret a pu être étudié et restauré. Comme le suggérait l'observation sur le terrain, il est en bronze et il est constitué d'une partie concave et d'une petite planche en pierre plate aux quatre bords biseautés (15cm x 10cm). La figure IV-30 le représente associé à sa pierre plate après restauration par Clémence Chalvidal, conservatrice-restauratrice en art du feu.



**Figure IV-30. Photographie du coffret et de sa « palette à broyer » après restauration par Clémence Chalvidal. (Photographie C. Chalvidal).**

La planche en pierre rappelle, par sa forme et ses dimensions, les palettes à fard ou les « pierres à broyer » de l'Antiquité. Ces pierres servaient à broyer et mélanger les divers ingrédients nécessaires à la préparation de cosmétiques ou de médicaments. Elles sont souvent retrouvées accompagnées d'instruments permettant le travail des différentes substances. La figure IV-31 montre plusieurs exemples de ces « pierres à broyer », retrouvées à différents endroits en Allemagne, et rassemblées à l'occasion de l'exposition « La médecine romaine » au Musée Romain-Germanique de Cologne (2015).



**Figure IV-31.** « Palettes à broyer » et leurs instruments exposés au Musée Romain Germanique de Cologne (Allemagne) lors de l'exposition *Der Arzt im römischen Imperium*, «Le médecin dans l'Empire Romain », septembre 2015 (photographie M. Aubin).

Les analyses par XRF du matériau de fabrication du coffret ont permis d'établir qu'il s'agissait d'un coffret en bronze. Ce matériau était très employé à l'époque romaine et en particulier pour tout ce qui avait attiré à la médecine (Gruyer, 1856). En effet, les propriétés antiseptiques de ce matériau réduisaient les risques d'infection par les instruments de médecine (cf chapitre I). Le coffret est compartimenté pour faciliter le stockage, que ce soit des substances brutes, des produits transformés ou même des instruments de travail. D'autres coffrets similaires ont été retrouvés en contexte archéologique. Grâce à la présence d'instruments médicaux et chirurgicaux, certains de ces coffrets ont pu être identifiés comme des « trousse » de médecin. C'est le cas de la trousse de la tombe de Saint-Médard-des-Prés, en Vendée présentée dans la figure IV-32 (Santrot, 2013). A côté de cette trousse, les archéologues ont également retrouvé une coupelle en bronze qui rappelle la partie concave du coffret de Marquion.



**Figure IV-32.** Trousse retrouvée dans une tombe datée du II<sup>e</sup> siècle, à Saint-Médard-des-prés (Vendée). Cette trousse était accompagnée de nombreux objets interprétés comme des instruments médicaux (Santrot, 2013).

Dans de rares cas, la présence de collyres estampillés permet de certifier l'usage médical de la boîte. C'est le cas pour les trousse de La Favorite, à Lyon ou et à Viminacium en Serbie

(figure IV-33). De plus, la trousse de Lyon était accompagnée d'une « pierre à broyer » dont la morphologie rappelle celle de la pierre plate retrouvée à Marquion.

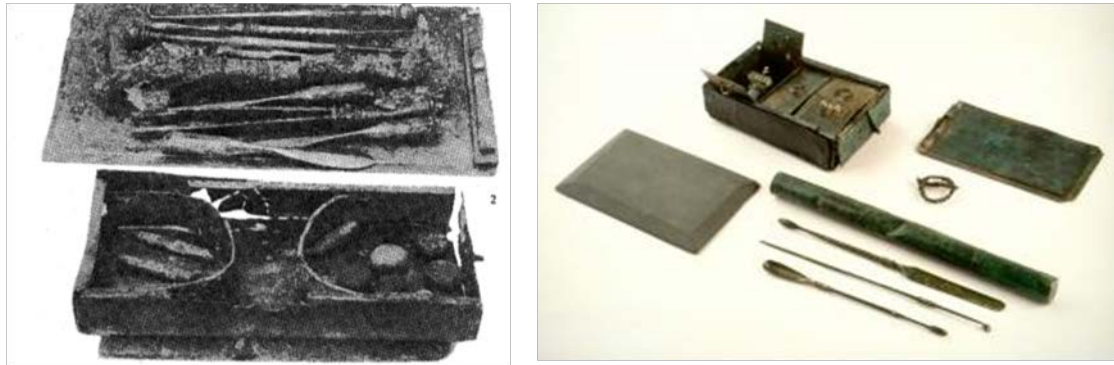


Figure IV-33. Trousses retrouvées dans une tombe du site archéologique de la cité de Viminacium (Serbie) (à gauche) et dans la tombe de la Favorite à Lyon (à droite). Les deux trousses, en bronze, contenaient des collyres ainsi que des instruments à usage probablement médical (photographies Korats, 1986 et Musée Gallo-Romain de Lyon).

Le coffret de Marquion possède donc des caractéristiques qui correspondent à celles d'une « trousse de médecin » : il est en bronze et compartimenté, accompagné d'une « pierre à broyer ».

#### IV.5.2.2. *Le contenu*

Les deux objets du coffret de Marquion ont été extraits des sédiments qui avaient envahi l'intérieur du coffret. Ils présentent tout deux des morphologies très différentes (figure IV-34). Le premier objet est un petit bâtonnet rouge avec une extrémité aplatie, ce qui lui donne une forme de cuillère. Le deuxième est une petite boule brune légèrement aplatie, comme écrasée entre l'index et le pouce. En raison de sa forme, nous nommerons cet objet « trochisque », du latin *trochiscus*, (« pastille ronde, pilule »). Le terme latin est lui-même une transcription du terme grec de même sens, *trochiscos*, dérivé de *trochos*, (« roue »). Cette appellation est souvent associée à la pharmacologie, mais elle est également utilisée pour désigner une morphologie particulière. Aucun des deux objets ne présente de traces d'une estampille, mais la pratique de l'estampillage n'était pas systématique et pourrait être apparue après (cf partie I.2.1.3 sur l'estampillage) que l'abandon du site de Marquion.



Figure IV-34. Photographies des objets de la trousse de Marquion, le bâtonnet rouge (à gauche) et le trochisque (à droite) (J. Debure, 2015).



Si le premier objet a bien une forme de « petit pain oblong », le trochisque n'a pas la forme conventionnelle d'un collyre antique. Cependant, dans le corpus de Lyon ainsi que dans ceux de Viminacium (Korats, 1986) et d'Este (figure IV-35), les collyres sous forme de bâtonnets sont accompagnés de trochisques. On en dénombre un pour les corpus de Lyon (No du collyre) et d'Este et cinq pour le corpus de Viminacium (Korats, 1986).

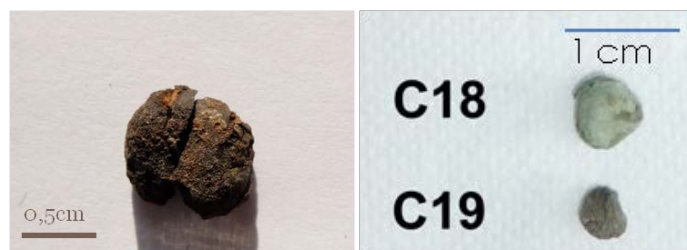


Figure IV-35. Trochisques du corpus de Lyon, correspondant au collyre 12 (à gauche), et du corpus d'Este (à droite) (Photographie M. Aubin, 2015 et 2016).

La présence de ce trochisque brun à proximité d'un bâtonnet n'exclue donc pas l'hypothèse d'un médicament. Par ailleurs, il existe des cachets à estampe circulaire pouvant être adaptés au cachetage de médicaments ronds. C'est le cas des cachets référencés 43, 145, 216, 247, 281 et 284 dans l'inventaire Voinot (Voinot, 1999). Chez Plinie l'Ancien, un médicament appelé *pilula*<sup>65</sup> sert à soigner plusieurs affections palpébrales. Il existe un collyre *sphaerion*, (« pilule »), chez Celse<sup>66</sup>. Ce nom de remède se retrouve également sur des cachets à collyres<sup>67</sup>. Les formes des deux objets de Marquion, un bâtonnet et un trochisque, n'excluent donc pas l'hypothèse de collyres antiques, elles sont au contraire compatibles avec les collections de collyres attestées, avec les instruments trouvés à proximité et avec les descriptions des textes antiques.

D'un point de vue morphologique, le contenu et le contenant correspondent à un ensemble à usage médical. Nous avons une trousse en bronze compartimentée, équipée d'une coupelle à mélange et accompagnée d'une pierre à broyer. Les objets qu'elle contenait sont un bâtonnet, dont la morphologie correspond à un « petit pain oblong », et un trochisque, dont la morphologie n'exclue pas qu'il puisse s'agir d'un collyre.

<sup>65</sup> Plinie l'Ancien, *Histoire Naturelle*, livre 34, 114.

<sup>66</sup> Celse, *De medicina*, 6,6,21.

<sup>67</sup> Cachets référencés 149b et 204d dans l'inventaire Voinot, 1999, p. 200 et 255.

### **IV.5.3. Analyses physico-chimiques des objets de Marquion**

Les objets de Marquion ont subi deux vagues d'analyses physico-chimiques : ils ont dans un premier temps été étudiés à l'INP par Sigrid Mirabaud. Dans un second temps, ils nous ont été confiés pour des analyses complémentaires.

#### ***IV.5.3.1. Les analyses réalisées à l'INP***

Les objets de Marquion ont été soumis à des analyses élémentaires et structurales pour leur partie organique (communication personnelle Sigrid Mirabaud). Ils ont été analysés par micro-fluorescence X, par microscopie à balayage couplée à la spectroscopie en énergie dispersive (MEB-EDS) et par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS). Les analyses MEB-EDS et GC-MS ont nécessité un prélèvement sur chacun des objets. L'ensemble des techniques analytiques a permis de déterminer la nature des sédiments qui entourent les objets. Cette roche sédimentaire est appelée « loess ». Il s'agit d'une terre composée de quartz, carbonate de calcium et de minéraux argileux. La présence de calcium et de silicium dans les deux objets pourrait s'expliquer par une contamination par les sédiments qui les entouraient et ne sera donc pas évoquée par la suite.

#### **Le bâtonnet rouge**

D'après les analyses par micro-fluorescence X, l'élément prédominant dans la composition du bâtonnet est le fer. Il peut provenir d'une terre rouge car d'autres éléments comme le silicium, le potassium, le calcium et le titane, sont présents. Il est également constitué de zinc, de cuivre et de plomb. La structure de ces sels métalliques n'est pas déterminée par ces premières analyses. Nos analyses complémentaires permettront de caractériser la nature exacte des composés métalliques.

La partie organique de cet objet, analysée par GC-MS, est partiellement dégradée et peu de composés ont pu être détectés. Le bâtonnet pourrait contenir de la cire, dont l'origine reste incertaine. La cire pourrait avoir servi de liant pour maintenir les ingrédients ensemble.

#### **Le trochisque**

Le trochisque noir ne présente pas une phase minérale aussi importante que le bâtonnet. Des nodules de phosphore et de calcium pourraient attester de la présence d'un noir d'os. Du noir de carbone pourrait également être présent. Cet objet serait donc majoritairement composé de matière organique.

Les analyses par GC-MS ont permis de mieux caractériser sa phase organique. Tout comme pour le bâtonnet, les ingrédients ont dû être agglomérés avec de la cire. Le trochisque pourrait également être constitué d'huile végétale. Les analyses organiques faites sur ces objets archéologiques ne peuvent malheureusement être plus précises quant à l'origine des substances organiques détectées.

#### *IV.5.3.2. Les analyses réalisées dans le cadre de cette thèse*

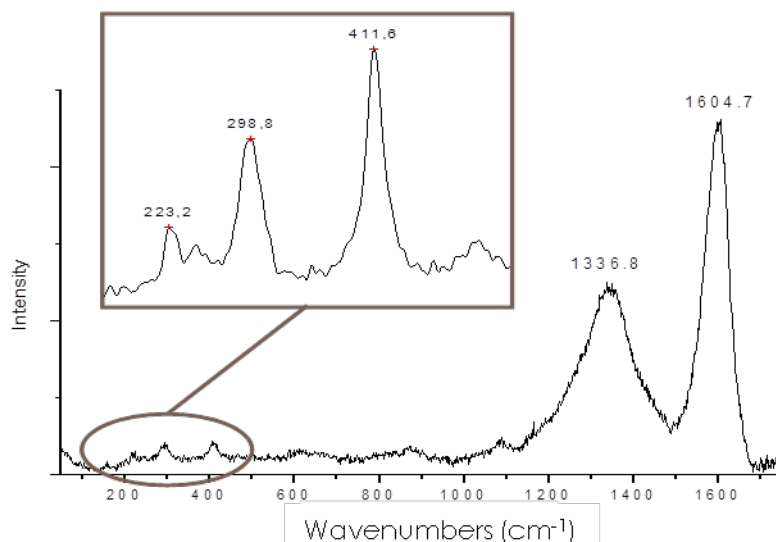
Lorsque les objets nous ont été confiés, ils ont été analysés de façon non-invasive et non-destructive, par XRD-XRF et par spectroscopie Raman (HR 800). Ces analyses complémentaires devaient servir à déterminer la nature des composés inorganiques constituant ces objets.

#### **Le bâtonnet**

Les analyses structurales nous en apprennent plus sur la nature des ingrédients du bâtonnet. Elles ont été réalisées sur les parties fracturées récemment, au cœur de l'objet, et pour nous affranchir des pollutions de surface.

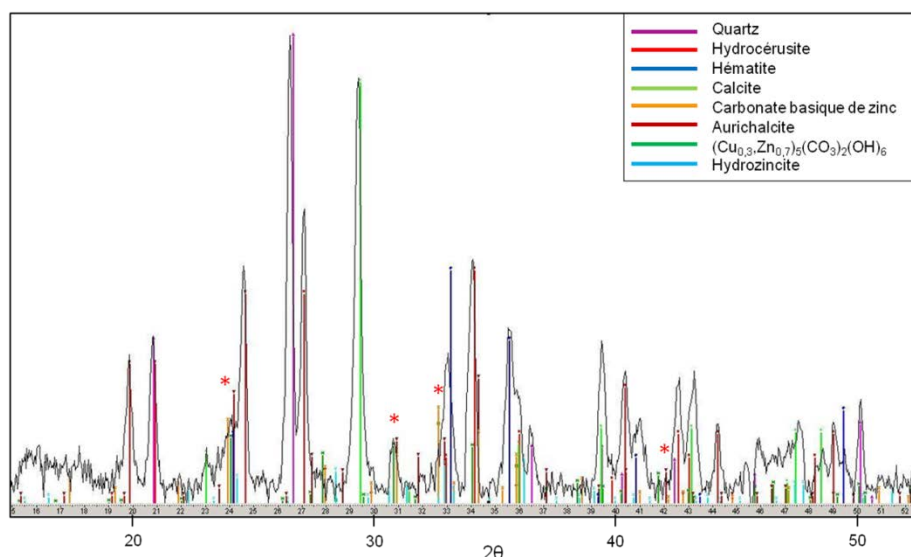
Le fer étant l'élément majoritaire, il ne fut pas surprenant que le spectre Raman du bâtonnet représente l'hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) (figure IV-36). La faible bande observable vers  $1087\text{ cm}^{-1}$  sur la figure IV-36 est quant à elle attribuée à la calcite provenant des sédiments. Les bandes principales du spectre de la figure IV-36 ( $1337$  et  $1605\text{ cm}^{-1}$ ) correspondent à la présence de carbone amorphe qui pourrait provenir de la dégradation des composés organiques présents dans le collyre ou de pollutions par le sol environnant. Nous avons enregistré plusieurs spectres Raman à différents endroits de la surface de l'objet pour essayer de dévoiler la présence d'un autre ingrédient. Cependant, seules la calcite et l'hématite ont pu être identifiées formellement par spectroscopie Raman.





**Figure IV-36. Spectre Raman du bâtonnet rouge de Marquion enregistré avec le spectromètre HR 800. Les bandes caractéristiques de l'hématite ont été identifiées (sur le zoom) ainsi que la présence de calcite et carbone « amorphe ».**

Les analyses par XRD ont permis de compléter l'étude structurale des ingrédients. Le quartz et la calcite provenant des sédiments sont majoritaires. Pourtant ils ne sont pas les seules phases identifiées. On retrouve, bien sûr, l'hématite déjà mise en évidence par les analyses Raman. Cependant, grâce à l'analyse par XRD, plus globale que l'analyse par spectroscopie Raman, nous pouvons également déterminer les sels de cuivre, zinc et plomb présents (figure IV-37).



**Figure IV-37. Diffractogramme du bâtonnet rouge de Marquion avec les phases identifiées. On note la présence en grandes quantités d'hydrocérusite, d'hématite ainsi que de composés mixtes du zinc et du cuivre comme l'aurichalcite (étoile rouge).**

L'hydrocérusite est le composé de plomb identifié. Sa présence sans cérusite démontre qu'elle a été introduite volontairement seule. En effet, Welcomme démontre que la transformation de la cérusite en hydrocérusite est beaucoup plus difficile à réaliser que la

réaction inverse (Welcomme, 2007). La présence d'hydrocérusite résulte de la décision du praticien de l'utiliser comme ingrédient. Il peut tout à faire s'agir d'un composé synthétique.

Les composés de zinc sont plus nombreux et plus complexes. On trouve du carbonate de zinc hydraté ( $ZnCO_3 \cdot H_2O$ ), mais aussi de l'aurichalcite  $((Cu,Zn)_5(CO_3)_2(OH)_6)$  et un composé du même type de formule :  $(Cu_{0,3}Zn_{0,7})_5(CO_3)_2(OH)_6$ . La présence d'hydrozincite ( $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ ) n'est pas évidente car elle possède beaucoup de pics en commun avec les autres composés de zinc identifiés (Jambor et Pouliot, 1965).

Le bâtonnet rouge serait donc constitué d'ingrédients progressivement transformés durant l'enfouissement de près de deux mille ans. Sa composition actuelle serait donc différente de sa composition initiale, les composés du type aurichalcite et carbonates de zinc étant issus d'altérations. Les ingrédients qui auraient servi à la fabrication du bâtonnet est décrite dans le tableau IV-18.

**Tableau IV-18. Proposition de la composition initiale (en termes chimiques et termes latins) de la phase inorganique du bâtonnet rouge à partir de la caractérisation des espèces chimiques présentes dans l'objet.**

Composition inorganique observée	Composition inorganique initiale	Composition en termes latins
Hématite	Hématite	<i>Haematis</i>
Hydrocérusite	Hydrocérusite	<i>Cerussa</i>
Composés du type aurichalcite	Hydrozincite	<i>Cadmia</i>
Carbonates de zinc (basique ou hydraté)	Hydrozincite	<i>Cadmia</i>

Aucune des recettes latines étudiées dans le cadre de cette thèse ne contient ces trois composés en même temps (cf partie I.2.2.2.). Néanmoins, tous les ingrédients cités dans la composition se retrouvent séparément ou par paire dans nombre de ces recettes (voir en annexe le tableau récapitulatif des recettes latines). D'après sa composition, ce bâtonnet pourrait donc être un médicament et même un collyre antique.

### **Le trochisque**

Les analyses structurales réalisées (XRD et Raman) n'ont pas permis de révéler la présence de composés cristallisés. Pour contourner le plus possible l'analyse des sédiments présents en surface, nous avons fait des analyses dans la cavité laissée par le prélèvement effectué à l'INP. En spectroscopie Raman comme en XRD, seuls le quartz et la calcite des sédiments ont été identifiés. Les bandes les plus intenses des spectres Raman sont à 128, 204 et 464  $cm^{-1}$  : elles correspondent au quartz. La bande à 1086  $cm^{-1}$  représente l'élongation symétrique des

carbonates (figure IV-38). Comme aucune autre phase minérale n'est mise en évidence, cet objet serait uniquement composé de matière organique, comme l'ont suggéré les analyses menées par l'INP par micro-fluorescence X et MEB-EDS.

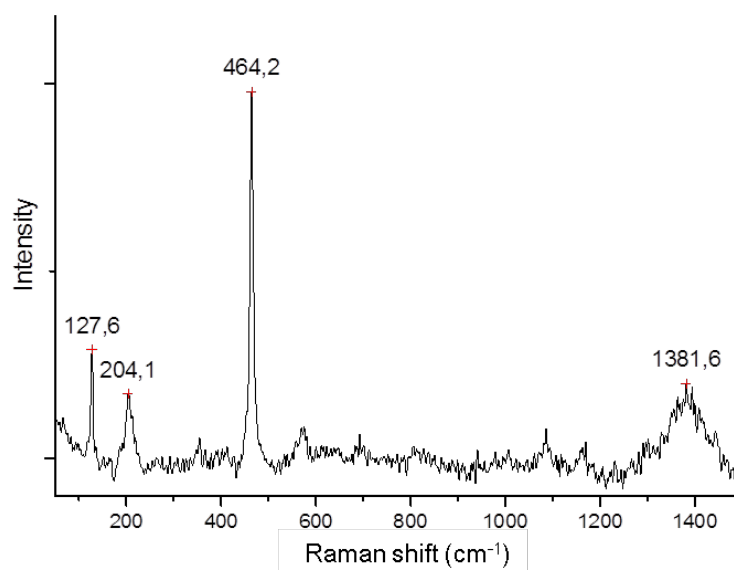


Figure IV-38. Spectre Raman du trochisque de Marquion enregistré avec le spectromètre HR 800. La bande la plus intense, à 464 cm<sup>-1</sup>, correspond au quartz. On identifie une petite bande à 1086 cm<sup>-1</sup> caractéristique de la calcite.

Malgré l'absence de composés inorganiques dans le trochisque peut être, sinon un collyre, du moins un médicament. Celse, Scribonius Largus, Marcellus Empiricus et Cassius Felix proposent des recettes de collyres sans composé inorganique. La comparaison avec le trochisque de Lyon sera évoquée dans la partie IV.5.4.

#### IV.5.3.3. Discussion sur la présence d'aurichalcite dans le bâtonnet

Les composés de formules  $(\text{Cu}_x\text{Zn}_y)_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ , comme l'aurichalcite  $((\text{Cu},\text{Zn})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6)$ , sont formés par substitution du zinc par le cuivre dans la structure de l'hydrozincite (Lattanzi *et al.*, 2010). Lorsque l'hydrozincite est dans un milieu aqueux riche en ions  $\text{Cu}^{2+}$ , elle s'enrichit progressivement en cuivre, ce qui peut conduire à la formation d'aurichalcite (Stoilova *et al.*, 2002). D'autres métaux lourds, comme le plomb ou le nickel, peuvent également s'intégrer à la structure de l'hydrozincite (Wanty *et al.*, 2013). L'aurichalcite naturelle est connue pour avoir un ratio Cu/Zn de l'ordre de 1:3 (Williams, 1990). Il est cependant possible d'en synthétiser avec des ratios Cu/Zn différents (Reddy *et al.*, 2007).

A partir de ces observations, on peut émettre l'hypothèse que l'aurichalcite présente dans l'échantillon proviendrait de la substitution partielle du zinc par le cuivre dans la

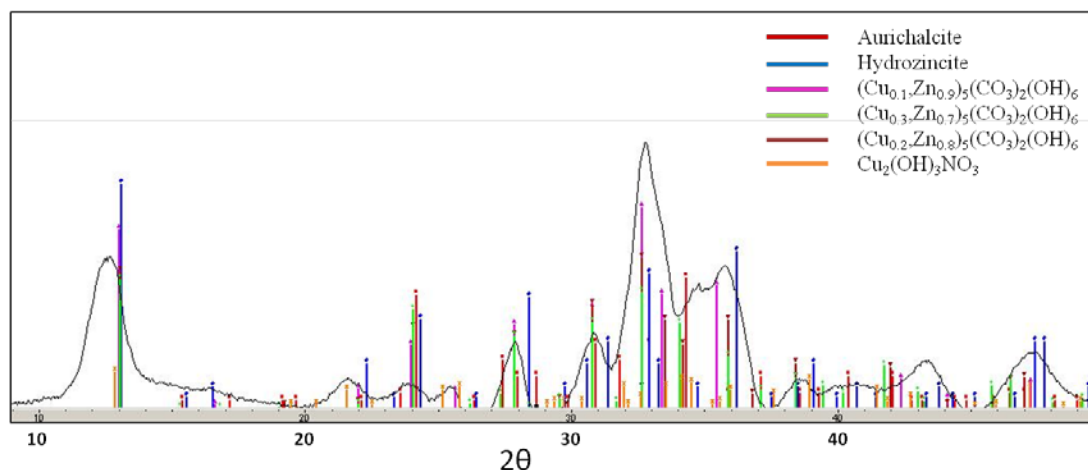
structure de l'hydrozincite. La boîte contenant les objets est en bronze. Les ions cuivre  $\text{Cu}^{2+}$  peuvent donc tout à fait provenir de sa dégradation. En effet, aucune autre des structures identifiées n'est composée de cuivre. Au cours de l'enfouissement, les ions  $\text{Cu}^{2+}$  ont pu migrer à travers les sédiments pour progressivement se substituer au zinc dans l'hydrozincite constituant le bâtonnet rouge. La présence de différents composés du type  $(\text{Cu}_x\text{Zn}_y)_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$  serait due à une substitution irrégulière dans les grains d'hydrozincite. L'hydrozincite comporte 60% de sites octaédriques et 40% de sites tétraédriques (Ghose, 1964). Le cuivre occupe les sites octaédriques de l'hydrozincite tandis que les sites tétraédriques restent uniquement occupés par le zinc (Himelfarb *et al.*, 1985).

Afin de tester l'hypothèse avancée, la substitution du zinc par le cuivre dans la structure de l'hydrozincite a été reproduite en laboratoire. Deux conditions expérimentales ont été appliquées pour stimuler la substitution du zinc par le cuivre (tableau IV-19). Dans le premier cas, l'hydrozincite et les ions cuivreux ont été introduits dans des proportions stoechiométriques. Dans le second cas, les cuivreux étaient en large excès par rapport à l'hydrozincite (quantité de matière dix fois supérieure). Pour éviter toute réaction secondaire, les ions cuivreux ont été apportés par dissolution de nitrate de cuivre :  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ .

**Tableau IV-19. Résumé des expériences de synthèse de l'aurichalcite à partir de l'hydrozincite en milieu aqueux riche en ions cuivreux. Les temps de réaction et la quantité d'ions cuivreux varient pour essayer de déterminer les conditions de formation de l'aurichalcite. Le volume de solution est de 10 mL.**

Expériences	Temps de réaction	de Hydrozincite (en mole)	$\text{Cu}^{2+}$ (en mole)
T1	1h	0,05	0,05
T2	3h	0,05	0,05
T3	48h	0,05	0,05
T4	1 semaine	0,05	0,05
T5	1h	0,05	0,5
T6	3h	0,05	0,5
T7	48h	0,05	0,5
T8	1 semaine	0,05	0,5

Après filtration et séchage du solide en étuve à  $50^\circ\text{C}$  pour 24h, la poudre a été recueillie et analysée par XRD (figure IV-39).



**Figure IV-39. Diffractogramme de la poudre obtenue après filtration de la solution contenant de l'hydrozincite et du nitrate de cuivre en quantité équimolaire. Après 1h de réaction, on observe déjà la formation de composés de type aurichalcite ( $\text{Cu}_x\text{Zn}_y)_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$  où le cuivre et le zinc sont dans des proportions variées (de 10% à 30% de cuivre). Il reste également des traces de nitrate basique de cuivre qui n'ont pas réagi.**

Les résultats des caractérisations par XRD des phases cristallines montrent que la réaction de substitution se produit dès la première heure de mise en présence des ions cuivreux avec l'hydrozincite. Le cuivre se substitue progressivement au zinc, ce qui donne lieu à l'observation de composés où le zinc et le cuivre existent dans des proportions variées au sein de la structure de l'hydrozincite. La présence de ces composés de type aurichalcite dans le bloc archéologique de Marquion est donc sans doute due à l'altération de l'hydrozincite, soit dans le minerai de cadmie ayant servi à l'élaboration de cet objet, soit au cours de l'enfouissement.

#### **IV.5.4. Comparaison avec les corpus de collyres étudiés**

La partie inorganique du bâtonnet rouge de Marquion comporte des composés souvent rencontrés dans les autres corpus de collyres étudiés (partie IV.1.1.). L'hydrocérusite est un des composés les plus employés et se retrouve dans certains collyres des autres collections étudiées, en particulier celles de Lyon, du Cabinet des Médailles et du musée archéologique d'Este, également riches en hydrocérusite.

L'hématite est plus rarement employée. C'est un élément moins présent dans les recettes antiques et de surcroît dans les collyres analysés. Cependant, comme il a été précisé dans la partie IV.3.1, le *krokodes* en contient en abondance. On retrouve aussi de l'hématite dans les collyres *nardinum* du Musée d'Archéologie Nationale et du Cabinet des médailles. L'analyse par spectroscopie Raman de ces collyres a révélé que l'hématite était associée à l'hydrocérusite (cf partie IV.3.3).

L'hydrozincite et les autres carbonates de zinc sont souvent mentionnés dans les recettes de collyres. Un grand nombre de recettes antiques font état de l'usage de la « cadmie ». L'hydrozincite peut subir des transformations chimiques (partie III.2. et partie IV.5.3.3.). Elle est donc plus difficile à retrouver telle quelle dans les collyres antiques : dans ce cas, ce sont plutôt des composés issus de son altération qui sont détectés. Par exemple, les *stratioticon* de Lyon comportent le carbonate hydraté de zinc. Dans les collyres d'Este estampillés *stactu*, on retrouve également des produits d'altération de l'hydrozincite, comme l'aurichalcite.

L'hydrozincite n'est pas toujours facilement identifiable par spectroscopie Raman, en raison de la présence fréquente d'autres composés plus sensibles, dont le signal va dominer le spectre obtenu. En XRD, l'hydrozincite ne se voit pas non plus aisément. Soit ses pics se rapprochent de ceux d'autres phases, soit son abondance dans le collyre est trop faible.

La composition du bâtonnet de Marquion correspond donc avec les compositions des collyres attestés étudiés. Ce bâtonnet présente non seulement une forme similaire à certains collyres d'Este (partie I.3.2.3), mais également une composition inorganique comprenant des éléments souvent rencontrés dans les recettes. C'est donc un bon candidat au titre de médicament antique, voire de collyre.

Le trochisque de Marquion ne possède pas d'élément chimique d'origine minérale pouvant être attribué à sa composition initiale. Les traces de quartz et de calcite détectés sont probablement dues à une contamination des sédiments qui l'entouraient. Il en est de même pour l'autre « boulette » étudiée : le collyre 12 de Lyon. Ce « collyre » est très majoritairement organique et aucune espèce minérale n'a été détectée. Tout comme la « boulette » de Marquion, il a été retrouvé en présence de bâtonnets attestés comme étant des collyres par leur estampillage. L'association bâtonnets et boulettes existe également dans le corpus non étudié de Viminacium (Korats, 1986).

#### **IV.5.5. Bilan sur l'étude des objets de Marquion**

Il est difficile d'affirmer catégoriquement que les deux « objets » retrouvés dans la trousse de Marquion sont bien des médicaments antiques. Cependant, tous les indices vont aujourd'hui dans ce sens : le contexte de la découverte dans une tombe gallo-romaine, la morphologie du contenant et du contenu. Les analyses physico-chimiques réalisées dans ce travail ne font qu'appuyer cette hypothèse. Les composés inorganiques du bâtonnet rouge

- l'hématite, l'hydrocérusite et la zincite - sont attestés à la fois dans les textes médicaux antiques et dans les collyres archéologiques attestés et analysés. Les analyses effectuées sur les objets de Marquion sont un donc pas de plus vers la compréhension de la nature de ces objets et de leur utilité dans le monde antique.

## *Références bibliographiques du chapitre IV*

---

- Bailey K. C. (1929). The Elder Pliny's Chapters on Chemical Subjects, Arnold, London.
- Basciano L. C. (2008). Crystal chemistry of the jarosite group of minerals, *Queen's University, Geological Sciences and Geological Engineering*.
- Boyer R., Barrandon J.-N., Binant C., Bui-Thi-Mai M., Girard M., Gratuze B. et Guineau B. (1990). Les collyres, *Gallia*, **47**, 235-243.
- Caldeira C. L., Ciminelli V. S. T. et Osseo-Asare K. (2010). The role of carbonate ions in pyrite oxidation in aqueous systems, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **74**, 1777-1789.
- Dairi A. (1991). Le khôl, sulfure de plomb ou sulfure d'antimoine ? Analyses de produits modernes confrontées aux données historiques, Thèse de l'*Université de Nancy, Sciences pharmaceutiques et biologiques*.
- Drouet C. et Navrotsky A. (2003). Synthesis, characterization, and thermochemistry of K-Na-H<sub>3</sub>O jarosites, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **67**, 2063-2076.
- Eggleston C. M., Ehrhardt J. J. et Stumm W. (1996). Surface structural controls on pyrite oxidation kinetics: An XPS-UPS, STM, and modeling study, *American Mineralogist*, **81**, 1036-1056.
- Espérandieu E. (1904). *Signacula medicorum ophthalmicum*, Loroué, E, Paris.
- Forbes R. J. (1965). Studies in ancient technology, Brill, E.J., Leiden, **III**.
- Ghose S. (1964). The crystal structure of hydrozincite, Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>6</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, *Acta Crystallographica*, **17**, 1051-1057.
- Gruyer A. (1856). L'art et l'industrie des bronzes dans l'Antiquité et dans l'Europe moderne, *Revue des Deux Mondes*, **1**, 153-177.
- Himelfarb P. B., Simmons G. W., Klier K. et Herman R. G. (1985). Precursors of the copper-zinc oxide methanol synthesis catalysts, *Journal of Catalysis*, **93**, 442-450.
- Jambor J. L. et Pouliot G. (1965). X-ray crystallography of aurichalcite and hydrozincite *The Canadian Mineralogist*, **8**, 3385-3389.
- Korats M. (1986). Medicus et chirurgus ophthalmicus de Viminacium, *Starinar*, **XXXVII**, 53-71.
- Kotulanova E., Bezdicka P., Hradil D., Hradilova J., Svarcova S. et Grygar T. (2009). Degradation of lead-based pigments by salts solutions, *Journal of Cultural Heritage*, **10**, 367-378.
- Lara R. H., Briones R., Monroy M. G., Mullet M., Humbert B., Dossot M., Naja G. M. et Cruz R. (2011). Galena weathering under simulated calcareous soil conditions, *Science of the Total Environment*, **409**, 3971-3979.
- Lattanzi P., Meneghini C., De Giudici G. et Podda F. (2010). Uptake of Pb by hydrozincite, Zn<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>-Implications for remediation, *Journal of Hazardous Materials*, **177**, 1138-1144.
- Reddy B. J., Frost R. L. et Locke A. (2007). Synthesis and spectroscopic characterization of aurichalcite (Zn,Cu<sup>2+</sup>)<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>; implications for Cu-ZnO catalyst precursors, *Transition Metal Chemistry*, **33**, 331-339.



- Reedy B. J., Beattie J. K. et Lawson R. T. (1991). A vibrational spectroscopic  $^{18}\text{O}$  tracer study of pyrite oxidation, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **55**, 1609-1614.
- Saheb M., Gallien J.-P., Descostes M., Raimbault L., Perez A., Neff D., Marsal F., Pellegrini D. et Dillmann P. (2014). Influence of an aerated/anoxic transient phase on the long-term corrosion of iron, *Corrosion Science*, **86**, 71-80.
- Santrot J. (2013). Une Arlésienne en Vendée : la tablette à broyer inscrite d'un oculiste gallo-romain, *Hommes, cultures et paysages de l'Antiquité à la période moderne : Mélanges offerts à Jean Peyras*, Pimouguet-Pédarros I., Clavel-Levêque, M., & Ouachour, F. (Eds.), Presses universitaires de Rennes, Rennes.
- Sconocchia S. (1983). Scribonii Largi Compositiones, *Bibliotheca scriptorum graecorum et latinorum*, Teubner, Leipzig.
- Singh M., Rajesh V. J., Sajinkumar K. S., Sajeew K. et Kumar S. N. (2016). Spectral and chemical characterization of jarosite in a palaeolacustrine depositional environment in Warkalli Formation in Kerala, South India and its implications, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **168**, 86-97.
- Stoilova D., Koleva V. et Vassileva V. (2002). Infrared study of some synthetic phases of malachite ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ )-hydrozincite ( $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ ) series, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **58**, 2051-2059.
- Voinot J. (1999). Les cachets à collyres dans le monde romain, *Monographies instrumentum*, Editions Monique Mergoil, Montagnac.
- Walter P., Martinetto P., Tsoucaris G., Brniaux R., Lefebvre M. A., Richard G., Talabot J. et Dooryhee E. (1999). Making make-up in Ancient Egypt, *Nature*, **397**, 483-484.
- Wanty R. B., Podda F., De Giudici G., Cidu R. et Lattanzi P. (2013). Zinc isotope and transition-element dynamics accompanying hydrozincite biomineralization in the Rio Naracauli, Sardinia, Italy, *Chemical Geology*, **337-38**, 1-10.
- Welcomme E. (2007). Développement de techniques combinées de microanalyse par rayonnement synchrotron pour l'étude des pigments à base de carbonates de plomb, *Université Pierre et Marie Curie Paris 6*, Chimie.
- Williams P. A. (1990). Oxide zone geochemistry, Ellis Horwood Ltd, Chichester.

## Liste des figures du chapitre IV

---

- Figure IV-1. Diffractogramme du collyre 13 de Lyon. Le signal est intense même si la quantité de cérusite présente n'est pas très importante..... 153
- Figure IV-2. Spectre XRF du collyre 18 de Lyon. Ce collyre contient 22% d'arsenic d'après la quantification effectuée à partir de ce spectre XRF..... 156
- Figure IV-3. Photographies réalisées en 2015 des collyres *stratiticon* de Lyon. De haut en bas, les fragments principaux et secondaires des collyres 1 et 2 et à droite, le dernier fragment du collyre 3. .... 157
- Figure IV-4. Spectre Raman du collyre 2 de Lyon qui souligne la présence de cérusite (Cs) et de carbonate de zinc identifié par sa bande à  $1066\text{ cm}^{-1}$ ..... 159
- Figure IV-5. Spectre XRF du collyre 1 de Lyon (intensité en échelle logarithmique)..... 160
- Figure IV-6. Diffractogramme du collyre 2 correspondant à la cérusite ( $\text{PbCO}_3$ ) (en bleu) et  $\text{ZnCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Le carbonate de zinc n'est pas très bien cristallisé en comparaison de la cérusite. Son diffractogramme est écrasé par celui de la cérusite. En zoomant sur les petites bandes on identifie cependant clairement ce carbonate de zinc. .... 160
- Figure IV-7. Diffractogramme de la partie rouge du collyre 2. qui souligne la présence d'hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) avec la cérusite ( $\text{PbCO}_3$ ). .... 163
- Figure IV-8. Diagramme du logarithme de la concentration des espèces en fonction du pH fourni par le logiciel MEDUSA pour une concentration de départ en cérusite et carbonate de zinc hydraté équivalente à  $10^{-2}\text{ mol/L}$  et une concentration initiale en ions ferriques de  $10^{-3}\text{ mol/L}$ . Seules les espèces solides ont été représentées pour simplifier la lecture du graphique. .... 164
- Figure IV-9. Spectre XRF du collyre 9 de Lyon révélant la présence de fer en grande quantité, ainsi que du cuivre, du zinc et du plomb. .... 166
- Figure IV-10. Diffractogramme du collyre 9 de Lyon et liste des phases détectées. .... 166
- Figure IV-11. Spectre Raman du collyre 9 de Lyon soulignant la présence d'hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) bien cristallisée. .... 168
- Figure IV-12. Spectre XRF du collyre 7 (*dialibanou*). On remarque la forte présence de plomb et de fer ainsi que la présence de cuivre et de zinc. .... 170
- Figure IV-13. Diffractogramme du collyre 7 (*dialibanou*). Présence de cérusite et d'hydrocérusite avec de la calcite et du quartz provenant très probablement des sédiments environnant l'objet. .... 171
- Figure IV-14. Spectres Raman de la calcite et de la cérusite obtenus à partir d'un fragment du collyre 7 (*dialibanou*) de Lyon (spectromètre HR 800). .... 171
- Figure IV-15. Photographie des deux collyres estampillés *stactu* et conservés au Musée Atestino d'Este (M. Aubin, 2016). .... 173
- Figure IV-16. Spectre XRF du collyre C1 d'Este. L'échelle non logarithmique de l'intensité permet de mieux se rendre compte de l'importance de la quantité de cuivre dans l'échantillon. Il est également composé de plomb et de calcium. Dans une moindre mesure, on retrouve la présence de zinc et de fer. .... 173

Figure IV-17. Diffractogrammes du collyre 1 d'Este, estampillé <i>stactu</i> . Les composés identifiés en premier sont la calcite, la cuprite et la césusite. ....	174
Figure IV-18. Diffractogramme du collyre 1 d'Este. En zoomant sur les petits pics du diffractogramme de la figure IV-17, d'autres composés comme la smithsonite et l'hydrozincite et peut-être de l'acétate et du carbonate de cuivre ont été identifiés. ....	174
Figure IV-19. Diffractogramme du collyre 859-e du Musée d'Archéologie Nationale représentatif de l'ensemble des collyres <i>nardinum</i> de ce musée. La césusite est très abondante et prédomine sur le diffractogramme. En agrandissant l'image on observe des plus petits pics appartenant à l'hématite et probablement à un composé organométallique de cuivre non identifié. ....	177
Figure IV-20. Spectre Raman enregistré avec le spectromètre Raman portable 785 nm. On identifie sur ce spectre à la fois l'hématite avec ces bandes à 293 et 411 $\text{cm}^{-1}$ et la césusite avec la bande des carbonates à 1061 $\text{cm}^{-1}$ . La forte fluorescence n'a pas été soustraite pour illustrer les signaux enregistrés directement sur les objets. ....	177
Figure IV-21. Photographie et numérotation des collyres retrouvés à Reims et conservés au Cabinet des Médailles (photo M. Aubin 2015). ....	183
Figure IV-22. Diffractogramme du collyre CdM3 retrouvé à Reims et conservé au Cabinet des Médailles. La césusite, l'hématite, la calcite et le quartz y ont été identifiés. ....	184
Figure IV-23. Photographies des collyres numérotés C3, C4 et C5 du Musée Atestino d'Este (de haut en bas). Leurs morphologies similaires se démarquent de celles des autres collyres de la collection d'Este ( cf figure I-24) (photographie M. Aubin, 2016). ....	188
Figure IV-24. Photographies des collyres numérotés C7, C8, C10 et C13 du Musée Atestino d'Este, de morphologies et de compositions similaires (photographie M. Aubin, 2016). ....	189
Figure IV-25. Photographie des collyres numérotés C9 et C12 du musée Atestino d'Este, de morphologies et de compositions similaires (photographie M. Aubin, 2016). ....	190
Figure IV-26. Carte du tracé du futur Canal Seine Nord Europe (Lasselin L., <i>Le canal Seine-Nord Europe, un projet d'avenir</i> , 22/02/2015, les Echos). ....	195
Figure IV- 27. Vue aérienne du site gallo-romain de Marquion et emplacement des deux <i>villae</i> . ....	196
Figure IV-28. Vue aérienne de la tombe en hypogée 427 du site Marquion Sauchy-Lestrée. (Photographie de C. Barbet) ....	197
Figure IV-29. Photographie du contenu du coffret de Marquion après son ouverture (Photographie C. Chalvidal). Deux objets ont été repérés au milieu des sédiments, un bâtonnet rouge et une boule brune. ....	197
Figure IV-30. Photographie du coffret et de sa « palette à broyer » après restauration par C. Chalvidal. (Photographie C. Chalvidal). ....	198
Figure IV-31. « Palettes à broyer » et leurs instruments exposés au Musée Romain Germanique de Cologne (Allemagne) lors de l'exposition <i>Der Arzt im römischen</i> , «La médecine romaine », septembre 2015 (photographie M. Aubin). ....	199
Figure IV-32. Trousse retrouvée dans une tombe datée du IIe siècle à Saint-Médard-des-prés (Vendée). Cette trousse était accompagnée de nombreux objets interprétés comme des instruments médicaux (Santrot, 2013). ....	199

- Figure IV-33. Trousses retrouvées sur le site archéologique de la cité de Viminacium (Serbie) (à gauche) et dans la tombe de la Favorite à Lyon (à droite). Les deux trousses, en bronze, contenaient des collyres ainsi que des instruments probablement à usage médical (photographies Korats, 1986 et Musée Gallo-Romain de Lyon)..... 200
- Figure IV-34. Photographies des objets de la trousse de Marquion, le bâtonnet rouge (à gauche) et le trochisque (à droite) (J. Debure, 2015). ..... 200
- Figure IV-35. Trochisques du corpus de Lyon correspondant au collyre 12 (à gauche) et du corpus d'Este (à droite) (Photographie M. Aubin, 2015 et 2016). ..... 201
- Figure IV-36. Spectre Raman du bâtonnet rouge de Marquion enregistré avec le spectromètre HR 800. Les bandes caractéristiques de l'hématite ont été identifiées (sur le zoom) ainsi que la présence de calcite et carbone « amorphe »..... 204
- Figure IV-37. Diffractogramme du bâtonnet rouge de Marquion avec les phases identifiées. On note la présence en grandes quantités d'hydrocérusite, d'hématite ainsi que de composés mixte du zinc et du cuivre comme l'aurichalcite. .... 204
- Figure IV-38. Spectre Raman du trochisque de Marquion enregistré avec le spectromètre HR 800. La bande la plus intense, à  $464\text{ cm}^{-1}$ , correspond au quartz. On identifie une petite bande à  $1086\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de la calcite. .... 206
- Figure IV-39. Diffractogramme de la poudre obtenue après filtration de la solution contenant de l'hydrozincite et du nitrate de cuivre en quantité équimolaire. Après 1h de réaction, on observe déjà la formation de composés de type aurichalcite  $(\text{Cu}_x\text{Zn}_y)_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$  où le cuivre et le zinc sont dans des proportions variées (de 10% à 30% de cuivre). Il reste également des traces de nitrate basique de cuivre n'ayant pas réagi.....208

## Liste des tableaux du chapitre IV

---

Tableau IV-1. Liste des composés inorganiques présents dans des recettes antiques du collyre <i>stratioticon</i> et indications sur leurs proportions.....	158
Tableau IV-2. Quantification grâce aux résultats de XRF des espèces identifiées par Raman et XRD. Les quantifications ont été réalisées à partir de deux analyses des parties blanches (non altérées) des collyres 1 et 2.....	161
Tableau IV-3. Composition de la partie minérale du collyre <i>stratioticon</i> obtenue à partir des analyses physico-chimiques et comparaison avec la recette relatée par Celse. L'hématite provenant probablement d'altération elle n'a pas été prise en compte.....	162
Tableau IV-4. Quantification grâce aux résultats de XRF des espèces identifiées par Raman et XRD sur les parties rouges des collyres 1 et 2 de Lyon et comparaison avec la moyenne des valeurs obtenues sur les parties blanches de ces collyres.....	163
Tableau IV-5. Quantification XRF/XRD des composés inorganiques identifiés dans le collyre 9 de Lyon.....	167
Tableau IV-6. Récapitulatif des ingrédients inorganiques présents dans les recettes de collyres <i>krokodes</i> issues de l'œuvre de Galien <i>De compositione medicamentorum secundum (voir notes de bas de page)</i> .....	168
Tableau IV-7 : Recettes du collyre <i>dialibanou</i> répertoriées dans les textes antiques avec indication de leurs auteurs et des ingrédients mentionnés.....	170
Tableau IV-8. Quantification XRF/XRD des composés inorganiques identifiés dans le collyre 7 de Lyon ( <i>dialibanou</i> ).....	172
Tableau IV-9. Proportions entre métaux détectés par XRF dans les collyres <i>nardinum</i> du Musée d'Archéologie Nationale. Cet ensemble avait été inventorié sous l'appellation 859, chaque collyre portant une lettre pour l'identifier. Cette notation a été réutilisée dans notre étude pour faciliter la communication avec le musée.....	178
Tableau IV-10. Recettes du collyre <i>nardinum</i> répertoriées dans les textes antiques avec indication des ingrédients mentionnés.....	179
Tableau IV-11. Collyres de Lyon. Identification des composés par combinaisons des résultats obtenus par XRD-XRF et spectroscopie Raman. Comparaison avec les résultats obtenus par Boyer <i>et al.</i> (1990).....	181
Tableau IV-12. Caractérisation par XRD et spectroscopie Raman de la composition des collyres retrouvés à Reims et conservés au Cabinet des Médailles. Les analyses par spectroscopie	

Raman se sont focalisées sur quelques objets représentatifs et n'ont pas été réalisées sur l'ensemble de la collection.....	183
Tableau IV-13. Caractérisation par XRD et spectroscopie Raman de la composition des collyres retrouvés à Reims et conservés au MAN. Les analyses par spectroscopie Raman se sont focalisées sur quelques objets représentatifs et n'ont pas été réalisées sur l'ensemble de la collection.....	185
Tableau IV-14. Caractérisation par XRD et spectroscopie Raman de la composition des collyres d'Este. Les résultats des analyses par spectroscopie Raman ont été interprétés par Maria Cristina Gamberini et ne sont pas encore publiés.....	186
Tableau IV-15. Quantifications par XRF des métaux composant les phases inorganiques des collyres C3, C4 et C5 du musée Atestino d'Este.....	188
Tableau IV-16. Quantifications par XRF des métaux composant la phase inorganique des collyres C7, C8, C10 et C13 du musée Atestino d'Este.....	190
Tableau IV-17. Quantifications par XRF des métaux composant la phase inorganique des collyres C9 et C12b du musée Atestino d'Este.....	191
Tableau IV-18. Proposition de la composition initiale (en termes chimiques et en latin) de la phase inorganique du bâtonnet rouge à partir de la caractérisation des espèces chimiques présentes dans l'objet.....	205
Tableau IV-19. Résumé des expériences de synthèse de l'aurichalcite à partir de l'hydrozincite en milieu aqueux riches en ions cuivreux. Les temps de réaction et la quantité d'ions cuivreux varient pour essayer de déterminer les conditions de formation de l'aurichalcite. ....	207

## *Conclusion générale et perspectives*

---

L'industrie pharmaceutique telle que nous la connaissons aujourd'hui semble tirer ses origines de l'Antiquité : la fabrication et la commercialisation des collyres en sont le premier témoignage. Ces petits pains oblongs, destinés au soin des yeux, ont parfois fait l'objet de chapitres entiers des textes médicaux antiques. Les savoir-faire présentés ont été développés pour soigner les maladies oculaires et sont attestés par les nombreuses recettes de médicaments en vue de les soigner. Ces textes anciens nous révèlent d'une large utilisation des sels de métaux comme principes actifs des collyres : il s'agit surtout des dérivés du plomb, du cuivre, du zinc et du fer, qui peuvent être d'origine naturelle ou synthétique ou avoir subi des traitements thermiques.

Une collaboration interdisciplinaire avec une philologue, Muriel Labonnelie (LAMS), nous a permis de revisiter les textes antiques et de mieux comprendre les informations consacrées aux collyres. Ensemble, nous avons réinterprété les informations relatives aux collyres contenues dans l'ensemble des textes médicaux antiques en reconsidérant la signification des termes et les composés chimiques qu'ils désignent. Ceci nous a ensuite permis de confronter les informations extraites des textes avec les résultats des analyses physico-chimiques réalisées sur des collyres archéologiques.

Pour mieux interpréter les écrits antiques, nous nous sommes interrogés sur la nature de certains composés dits « brûlés ». Nous nous sommes particulièrement intéressés à la dégradation thermique des carbonates de plomb (cérusite et hydrocérusite) pour déterminer les produits obtenus en fonction des températures de cuisson et de leurs conditions de réalisation de celles-ci. La spectroscopie Raman nous a permis de suivre les transformations *in situ* au cours des traitements. L'instrumentation utilisée nous a donné accès aux basses fréquences des spectres de vibration (inférieures à  $100\text{ cm}^{-1}$ ), particulièrement informatives pour les composés à base de métaux lourds. Ces mesures *in situ* ont été complétées par des analyses réalisées après traitement, par spectroscopie Raman et par diffraction des rayons X. Les résultats montrent que les phases obtenues sont bien souvent un mélange d'oxy-carbonates de plomb et d'oxydes de plomb, dont les proportions varient en fonction de la température, des procédés et du temps de cuisson. Nous avons également testé plusieurs voies de synthèse du vert-de-gris, un composé de cuivre souvent mentionné dans les textes, pour comprendre quel composé chimique pouvait correspondre à cette appellation. Nous avons pu

constater que les protocoles de synthèse décrits dans les textes antiques conduisent systématiquement à la formation de l'acétate de cuivre ( $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ).

Nous avons aussi étudié la stabilité des sels de métaux (plomb, zinc, cuivre), fréquemment mentionnés dans les textes antiques, lorsqu'ils sont mélangés pour former le collyre ou dissous pour l'appliquer. Ces expériences ont montré que les composés décrits dans les recettes ne réagissaient pas entre eux au sein du collyre. En revanche, lors de l'étape de dissolution, avant l'instillation du médicament dans les yeux, l'usage d'un liquide acide, comme le vin ou le vinaigre, pouvait transformer les composés de cuivre et de zinc présents en acétates. Les mentions, dans la littérature, de ce protocole d'usage des collyres et en particulier du vin comme liquide de dissolution, pouvaient donc modifier la biodisponibilité des métaux par cette étape spécifique d'administration du médicament.

Nous nous sommes également intéressés aux modifications possibles des phases minérales durant la période d'enfouissement des collyres archéologiques. Premièrement, nous avons cherché à savoir si les composés identifiés dans les objets anciens pouvaient être aussi ceux qui avaient été initialement introduits. Deuxièmement, nous avons dû chercher à expliquer des modifications de composition constatées sur certains objets ou supposées au travers de certaines analyses. Ces approches ont été nécessaires pour tenter d'identifier de façon fiable les ingrédients originaux des collyres antiques.

Avant ce travail, la collection de collyres archéologiques de Lyon était l'unique collection à avoir l'objet d'études physico-chimiques détaillées et publiées (Boyer *et al.*, 1989). Les seules autres analyses existantes à notre connaissance datent du XIX<sup>e</sup> siècle sur les collyres de Reims et du début du XX<sup>e</sup> sur le collyre de Cologne. Grâce aux récents développements des performances et de la miniaturisation des appareillages analytiques, il est aujourd'hui possible d'analyser des objets du patrimoine dans le respect de leur intégrité et en dehors des laboratoires spécialisés. Ces nouvelles possibilités d'étude nous ont permis d'accéder aux collections de collyres de quatre musées, en France et en Italie. Cette stratégie analytique non-invasive était indispensable au regard de la politique actuelle en termes de préservation et de conservation du patrimoine culturel. Ainsi, nous avons obtenu les autorisations nécessaires à la réalisation des analyses, et ce essentiellement sur les lieux de conservation des objets. Trois techniques analytiques non-invasives et non-destructives ont été combinées : la spectroscopie Raman, la spectrométrie de fluorescence des rayons X (XRF) et la diffraction des rayons X (XRD). Les appareillages utilisés appartiennent à la nouvelle



génération d'instruments portables, comme l'appareil combinant XRF et XRD conçu au LAMS. Ils sont dans l'ensemble encore très peu utilisés.

La complexité et la diversité des phases présentes dans les collyres après leur enfouissement et les spécificités des objets étudiés rendent parfois l'obtention et l'interprétation des données analytiques difficiles. C'est le cas, par exemple, pour la spectroscopie Raman, pour laquelle la forte fluorescence des matières organiques (ingrédients dégradés, apports par le milieu d'enfouissement, traitements de consolidation des objets) peut masquer le signal Raman des composés d'intérêt. De même, l'analyse XRD fournit uniquement des informations sur les phases cristallines. Or les structures des composés altérés par l'enfouissement ne sont pas toujours cristallines, tout comme les composants inorganiques des collyres. Il faut aussi souligner les savoir-faire nécessaires à la mise en œuvre de l'ensemble de la chaîne opératoire des analyses. Celle-ci commence par la réalisation des mesures dans des environnements non dédiés, et continue par le traitement et l'interprétation de données obtenues dans des conditions non optimales issues des compromis analytiques imposés par les instruments portables (calibrations et corrections des diffractogrammes, acquisition et traitement de spectres Raman d'échantillons fortement fluorescents). Néanmoins, la combinaison des techniques analytiques déployées a permis d'accéder à la composition en phases inorganiques des collyres archéologiques pour en expliciter la chimie.

L'analyse des collyres archéologiques de quatre des six corpus répertoriés a permis de mettre en évidence la récurrence de l'utilisation de certains ingrédients dans ces médicaments oculaires, comme des sels de métaux. D'après nos recherches documentaires, les quatre collections étudiées représentent soixante-sept échantillons sur les soixante-seize exemplaires de collyres romains antiques répertoriés à ce jour. Les carbonates de plomb, la cérusite et l'hydrocérusite, sont les ingrédients les plus souvent rencontrés lors des analyses. Des produits que nous considérons aujourd'hui comme toxiques étaient donc largement utilisés comme ingrédients principaux des médicaments des yeux dans l'Antiquité. Ces carbonates de plomb, connus pour être des produits synthétiques, ont été retrouvés séparément ou mélangés dans des proportions variées. Ces diversités constatées dans les objets, que l'on ne retrouve pas dans les dénominations utilisées dans les recettes antiques, peuvent souligner l'existence de différentes variétés ou de qualités de *cerussa* différentes selon le procédé de synthèse. Ce constat soulève des questions sur les méthodes de préparation des collyres et les pratiques de ses différents acteurs. Les ingrédients étaient-ils façonnés par le préparateur des collyres ou celui-ci s'approvisionnait-il auprès de fournisseurs spécifiques plus ou moins fiables ? Le fait

de retrouver, dans les objets, des carbonates de plomb purs ou mélangés pourrait permettre de préciser les pratiques ou les savoir-faire inhérents aux sélections des matières premières utilisées pour les collyres.

Nous avons souvent retrouvé des composés de cuivre et de zinc sous la forme d'oxydes. La présence de ces métaux devait donc aussi être recherchée en fonction des propriétés attendues des collyres. La présence des carbonates de cuivre et de zinc, souvent introduits dans de faibles proportions, n'a pas toujours été évidente à mettre en évidence par les analyses. Toutefois, elle pourrait être due à la dégradation des composés initialement introduits. D'un autre côté, on peut s'interroger sur la justification de la présence de certains composés, comme la jarosite ( $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ). Ces produits n'étant pas explicitement cités dans les textes antiques, il est difficile de savoir s'ils proviennent d'un ajout volontaire ou s'ils sont la conséquence des procédés de préparation ou de sélection des ingrédients. En ce qui concerne la jarosite, il faut néanmoins souligner qu'elle pourrait être un sous-produit des traitements thermiques des matières premières à base de zinc. Cela prouverait la volonté d'ajouter spécifiquement cet élément dans les collyres alors que la purification et la maîtrise de la chimie de celui-ci n'étaient pas contrôlées par les procédés de l'époque. Des propriétés propres au zinc auraient donc pu être distinguées alors que ce métal n'était pas isolé et appréhendé en tant que tel.

Au-delà de la caractérisation qualitative des composants des collyres anciens, des éléments chimiques par XRF aux composés minéraux identifiés par XRD et spectroscopie Raman, nous avons mis en œuvre et proposé des traitements quantitatifs des données analytiques. Le traitement quantitatif des données XRF par le logiciel PyMCA a permis la comparaison des compositions élémentaires de différents collyres, notamment le rapprochement de différents échantillons de la collection d'Este qui ne sont pas estampillés. Pour les collyres possédant une estampille qui permet de les identifier et de les rattacher à une recette retrouvée dans les textes antiques, il était nécessaire d'obtenir une quantification des phases minérales introduites (et donc des ingrédients) pour confronter les sources historiques et archéologiques. La combinaison des résultats obtenus par XRF et par XRD nous a permis d'obtenir les proportions entre les phases inorganiques présentes dans les échantillons archéologiques. Nous avons ainsi pu comparer les compositions obtenues par nos analyses physico-chimiques aux compositions décrites dans les textes anciens et établir, pour la première fois, des liens entre les deux. C'est le cas, par exemple, des collyres *stratioticon* conservés au Musée gallo-romain de Lyon, dont la composition en ingrédients inorganiques correspond quantitativement

à la recette antique décrite par Celse. Ce rapprochement entre des recettes anciennes et les proportions des phases inorganiques mesurées dans des objets anciens souligne la cohérence entre les pratiques et leurs descriptions durant l'Antiquité romaine. Cette première démonstration ne concerne cependant qu'une partie des ingrédients mentionnés dans les recettes antiques, car la partie organique des collyres, significative et diversifiée dans l'essentiel des recettes répertoriées, nous reste encore inconnue.

Dans ce travail, nous nous sommes focalisés sur les phases inorganiques des collyres : en effet les composants organiques sont bien souvent très dégradés et leur caractérisation demanderait des prélèvements significatifs pour des pièces archéologiques rares et de dimensions réduites. De plus, les conséquences de traitements de conservation ou consolidation effectués sur certaines collections (vernissés et colles) risqueraient de fausser les résultats obtenus. Certains objets sont issus de fouilles du XIX<sup>e</sup> siècle et comme les interventions anciennes sont rarement documentées, il est difficile d'en connaître exactement la nature. Cependant, grâce à l'amélioration des performances des techniques analytiques, nous pouvons espérer qu'à l'avenir, des analyses des fractions organiques des pièces archéologiques pourront être réalisées en consommant le prélèvement d'une quantité infime d'échantillon. Il sera alors envisageable d'étudier cette partie organique pour venir appuyer nos hypothèses de similitudes entre les recettes anciennes et les collyres archéologiques.

En exploitant la stratégie analytique mise en place dans ce travail, l'étude physico-chimique d'autres collyres, et en particulier la collection des collyres estampillés retrouvés à Viminacium en Serbie, permettrait d'étendre les comparaisons entre les compositions de collyres de collections différentes portant la même appellation (l'appellation *krokodes* déjà retrouvée sur un des collyres de Lyon et l'appellation *stactu* présente sur deux des collyres d'Este). Nous pourrions ainsi mettre en évidence une similitude, ou au contraire appréhender la diversité des compositions de collyres estampillés du même nom.

Grâce aux analyses physico-chimiques réalisées, nous avons confirmé la diversité des collyres conservés au Musée Gallo-Romain de Lyon, déjà mise en évidence par Boyer *et al.* (1989). Nous avons aussi pu aller au-delà des conclusions de l'époque grâce aux quantifications réalisées, car nos analyses ont permis pour de comparer la composition de ces collyres avec les recettes antiques. Par ailleurs, nous avons établi des similitudes entre les compositions des collyres estampillés *nardinum* des collections du Cabinet des Médailles et du Musée d'Archéologie Nationale, ainsi que des rapprochements entre différents collyres de la

collection d'Este, elle aussi diversifiée. Nous avons rapproché entre eux des collyres présentant non seulement les mêmes phases minérales, mais également les mêmes compositions élémentaires quantitatives. Les collyres estampillés *nardinum* conservés au Cabinet des Médailles n'ont pas pu être analysés par XRF dans le cadre de ce travail. La quantification élémentaire des métaux qu'ils contiennent permettrait de calculer des proportions en phases minérales et, ainsi, confirmer leur similitude avec collyres *nardinum* conservés au Musée d'Archéologie Nationale, dont la quantification élémentaire s'est révélée homogène. Ces rapprochements seraient aussi essentiels pour reconstituer l'unicité d'une collection supposée issue d'un unique site à Reims, que l'histoire a séparée entre deux institutions muséales. Bien que non estampillés, certains collyres de la collection d'Este sont soupçonnés de provenir de la même recette antique et peut-être de la même manufacture. La possibilité d'aborder les techniques de différents praticiens dans le monde romain est, enfin, l'une des questions qui pourraient être abordées par la multiplication des analyses de collyres issus de différentes collections et de différentes localisations.

Le potentiel informatif de ces petits bâtonnets médicaux est remarquable. Par leurs analyses, nous avons déterminé leurs compositions minérales et révélé des savoir-faire médicaux antiques. Bien que focalisées sur les composés minéraux, nos analyses documentent les divers métaux (plomb, cuivre, zinc) qui sont certainement largement responsables des effets thérapeutiques attendus pour ces médicaments. Ces collyres constituent, en outre, une des rares preuves matérielles de la relation directe entre les remèdes et les textes médicaux anciens. Grâce à l'étude de ces collyres, nous avons pu confronter la réalité matérielle effective de ces médicaments aux recettes décrites par les auteurs de l'Antiquité. Ces objets sont peu spectaculaires dans des contextes archéologiques riches d'objets bien plus attrayants par leurs dimensions ou leurs caractéristiques esthétiques. Cependant, ils sont révélateurs non seulement de savoir-faire techniques nécessaires à la préparation de produits d'une chimie complexe, mais aussi de la connaissance des pathologies qui impactaient les sociétés anciennes et des stratégies mises en place pour faire face. Ce travail souligne qu'une attention spécifique portée à ces objets lors de nouveaux inventaires de collections anciennes ou de nouvelles découvertes archéologiques pourrait apporter des informations déterminantes sur la civilisation et la médecine romaines.

Nous avons montré qu'il existait une récurrence parmi les ingrédients inorganiques des collyres. C'est un nouvel atout pour toute étude d'objets archéologiques s'apparentant à des collyres. En effet, l'estampillage des collyres n'est pas généralisé et les contextes

archéologiques ne permettent pas toujours d'apporter des indications pour interpréter la fonction des objets. Notre étude offre désormais de nouvelles possibilités d'interprétation pour tout matériel archéologique pressenti comme collyre. Les analyses physico-chimiques réalisées sur les objets de la boîte en bronze retrouvés en 2012 sur le site de Marquion-Sauchy-Lestree, en sont l'illustration. Nous appuyons l'interprétation de ces objets en tant que collyres antiques par la concordance entre les phases minérales identifiées et certains ingrédients de collyres antiques. Les études d'objets issus de nouvelles découvertes archéologiques pourront non seulement permettre d'en préciser la nature et la fonction, mais aussi, le cas échéant, de venir accroître le corpus de ces médicaments antiques. Ceux-ci ne seront alors plus uniquement établis sur la base des contextes archéologiques ou des estampilles, mais aussi à partir des spécificités de leurs compositions chimiques déterminées par des analyses physico-chimiques. Ces dernières pourront alors être mises en relation avec les informations issues des textes anciens et les propriétés spécifiques attendues de ces remèdes.

## *Annexes*

---

## Table des matières

Annexe I. Tableau des phases inorganiques des recettes antiques latines.....	227
Annexe II. Synthèse de l'hydrocérusite.....	233
Annexe III. Liste des numéros d'identification Diffract-EVA de la base de données PDF-2006 des composés d'intérêt.....	234
Annexe IV. ....	235

***Annexe I. Tableau des phases inorganiques des  
recettes antiques latine***

---





	latin	ingrédients
	aeri combusti *(et loti)	cuivre brûlé *(et lavé)
	aeri usti *(et loti)	cuivre torréfié *(et lavé)
	squamae aeris	écaille de cuivre stomoma
	aeris flos	fleur de cuivre
	chalcitis	minerai de cuivre
	chalcitis usti	minerai de cuivre brûlé
	chalciteos semiassae	minerai de cuivre mi-cuit
	chalciteos combustae donec efficiatur	minerai de cuivre brûlé → roussisse
	aeruginis	Vert-de-gris
	aeruginis rasae usti	Vert-de-gris brûlé
	stactes	
	cadimiae botryitidis	botryitidis (cadmie)
	cadimiae crudae et lotae	cadmie brute et lavée
	cadimiae lotae	cadmie lavée
	cadimiae purgatae	cadmie propre
	cadimiae ustae	cadmie brûlée
	cadimiae combustae et lotae	cadmie brûlée et lavée
	cadimiae curatae	cadmie préparée
	pompholygis lotae	pompholyx lavé
	cerussae Psmithii	élotaes céruse lavée
	cerussae combustae et lotae	céruse torréfiée et lavée
	cerussae tritae assatae et lotae	céruse brûlée lavée
	cycnu cerussae	céruse (blanche co cygne?)
	stibeos	antimoine
	stibii cocti	antimoine cuit
	stibeos (stibii) combusti	antimoine brûlé
	plumbi mundissimi	plomb lavé
	plumbi combusti et loti	plomb brûlé et lavé
	pomfolysis lotae	arsenic blanc lavé
	stibis	écume d'argent lavée
	spumae argenti tritae bene et lotae	écume d'argent cuite et lavée
	spumae argenti coctae et lotae	écume d'argent bouillie et lavée
	minii sinopici	minium
	misy	misy
	misy usti	misy brûlé
	aluminis rotundis	alun rond
	aluminis fissi	alun fissile
	aluminis fissi atque usti	alun fissile brûlé
	aluminis schisti	alun schiste
	asteros tritae assatae et lotae	terre de Samos cuite et lavée
	salis ammoniaci	sel ammoniac
	nitri	nitre
	aphronitri	fleur de nitre
	spumae nitri	écume de nitre
	spodii	spode *(lavée)
	lepidae	pietre
	atramenti chaltantum	noir de cordonnier/ vitriol
	salis fossilis	sel gemme (NaCl?)
	lapidis haematitis	pietre hématite
	lapidis phrygii	pietre de Phrygie
	lapidis fissi	pietre fissile
	lapidis scissilis	pietre scissile
	lapidis assii	pietre d'Asie
	lepidae Cypriae	pietre de Chypre
	Cretae Samiae	
	osorici	osoricon
AC8	Collyre Théodote Achariston de v	
AC9	Collyre Cythion ou Téphrion	
AC10	Collyre de Nilée	
AC11	Collyre phylalèthe	
AC12	Dialibanus 1	
AC13	Collyre 2	
AC14	Collyre d'Andréas	
AC15	Diaceratos	
AC16	Collyre d'Evelpide Memigmenos v	
AC17	Smilion	
AC18	Chiron d'Evelpide 4	
AC19	Sphaerion d'Evelpide	
AC20	Collyre liquide d'Evelpide 3	
AC21	Collyre d'Hermon 16	
AC22	Asclépios	
AC23	Canopite 8	
AC24	Pyxin d'Evelpide	
AC25	Collyre 3	
AC26	Collyre Césarien	
AC27	Collyre d'Hiérax	







## *Annexe II. Synthèse de l'hydrocérusite*

---

La synthèse de l'hydrocérusite  $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$  a été réalisée à partir du protocole établi par Eléonore Welcomme (Welcomme, 2009).

1,52 g d'acétate de plomb  $\text{Pb}(\text{OAc})_2$  sont dissout dans 200 mL d'eau distillée sous agitation moyenne.

Le pH est ajusté pour être à 7,5 par ajout de pastilles de soude  $\text{NaOH}$ .

300 mg de carbonate de sodium  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  sont dissouts dans 25 mL d'eau distillée et sont ajoutés goutte à goutte à la solution. Le pH final est de 11,5.

Un précipité blanc se forme dans la solution. Celle-ci est filtrée par filtration Büchner et le précipité obtenu est séché à l'étuve à  $50^\circ\text{C}$  pendant 48h.

L'hydrocérusite a été caractérisée par spectroscopie Raman et XRD.

La synthèse n'a pas pu être adaptée à plus grande échelle car l'augmentation des quantités a conduit à un mélange d'hydrocérusite  $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$  et de plumbonacrite  $\text{Pb}_5(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_2$ .

## *Annexe III. Liste des numéros d'identification Diffraet-EVA de la base de données PDF-2006 des composés d'intérêt*

Elément	Nom du composé	Formule	Fiche PDF
Pb	Cérusite	PbCO <sub>3</sub>	00-005-0417
	Hydrocérusite	PbCO <sub>3</sub> .PbO	00-028-0529
	Minium syn	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	00-008-0019
	PbO <sub>1.37</sub>	PbO <sub>1.37</sub>	00-027-1202
	PbO <sub>1.44</sub>	PbO <sub>1.44</sub>	00-027-1201
	Litharge syn	PbO	00-005-0561
	Massicot syn	PbO	00-005-0570
	PbCO <sub>3</sub> .PbO	PbCO <sub>3</sub> .PbO	00-017-0729 00-019-0682
	Actate de plomb hydraté	Pb(CH <sub>3</sub> COO).3H <sub>2</sub> O	00-014-0829
Si	Quartz	SiO <sub>2</sub>	00-033-1161
Ca	Calcite	CaCO <sub>3</sub>	00-024-0027
Cu	Cuprite	Cu <sub>2</sub> O	00-005-0667
	Ténorite	CuO	00-005-0661
	Acétate de cuivre	Cu(CH <sub>3</sub> COO)	00-028-0392
	Carbonate de cuivre	CuCO <sub>3</sub>	00-027-0150
	Malachite		00-010-0399
	Oxyde de cuivre hydraté	CuO.3H <sub>2</sub> O	00-036-0545
Cu, Zn	Aurichacite	(Cu,Zn) <sub>5</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>	00-017-0743
	(Cu <sub>0.3</sub> ,Zn <sub>0.7</sub> ) <sub>5</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>	(Cu <sub>0.3</sub> ,Zn <sub>0.7</sub> ) <sub>5</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>	00-038-0152
	(Cu <sub>0.2</sub> ,Zn <sub>0.8</sub> ) <sub>5</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>	(Cu <sub>0.2</sub> ,Zn <sub>0.8</sub> ) <sub>5</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>	00-038-0154
Zn	Hydrozincite	Zn <sub>5</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>	00-019-1458
	Smithsonite	ZnCO <sub>3</sub>	00-008-0449
	Carbonate de zinc hydraté	ZnCO <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O	00-011-0287
	Zincite	ZnO	00-036-1451
	Oxyde de zinc	ZnO	00-021-1486
Fe	Hématite	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	00-033-0664
	Goethite	FeO(OH)	00-029-0713
	Jarosite	KFe <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>	00-010-0443
As	Réalgar	AsS	00-009-0441
	Orpiment	AsS	00-019-0084
	Uzonite	As <sub>4</sub> S <sub>5</sub>	00-039-0331

## Annexe IV :Données des analyses des collyres

Chaque collyre analysé est présenté ici avec sa photographie et ses spectres XRF, ses diffractogrammes et ses spectres Raman dans la mesure où ceux-ci ont pu être enregistrés et étaient exploitables.

### Les collyres de Lyon

#### Les collyres estampillés :

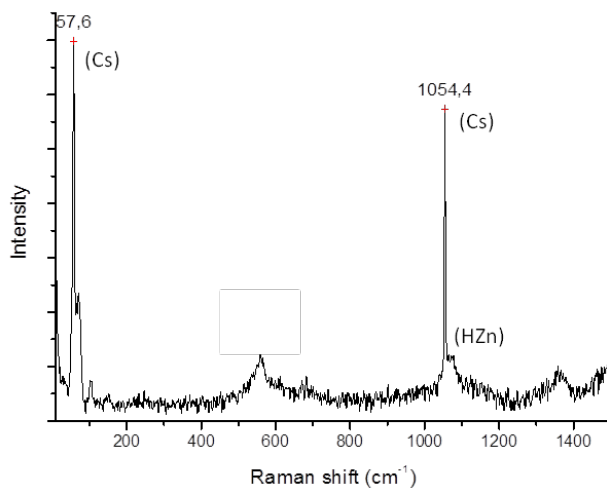
##### ❖ LY02-LY14 et LY05-LY13 : collyre 1 et collyre 2



Figure 25. De bas en haut : LY02, LY03 et LY04 correspondant respectivement aux collyres 1, 9 et 18 exposés en vitrine



Figure 26. LY05, collyre 2 estampillé *stratioticon*



Spectre 1. LY02 : présence de Cérusite (Cs) et de carbonate de zinc



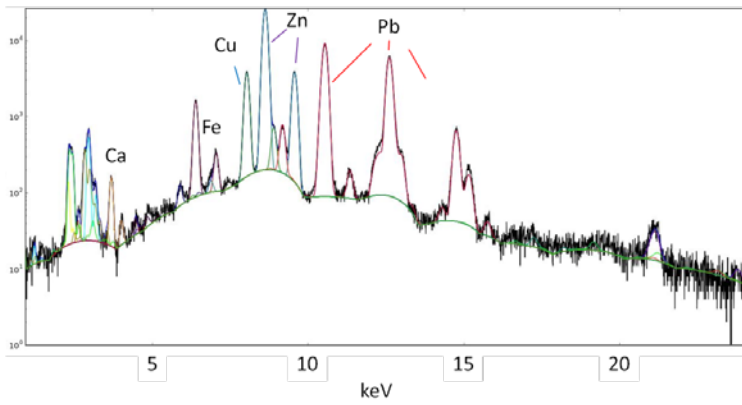


Figure 27. Spectre XRF de LY02 (collyre 1)

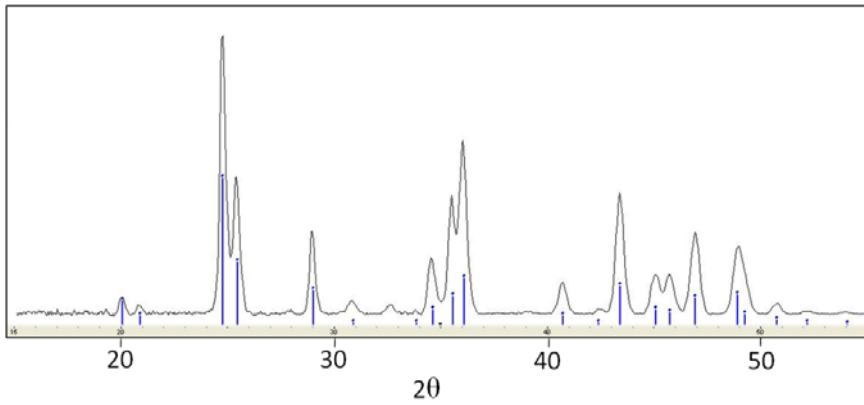


Figure 28. Diffractogramme de LY02 correspondant à la cérusite  $PbCO_3$  et  $ZnCO_3 \cdot H_2O$



Fig. 29 — Collyre 1.

Figure 29. LY14 (à gauche) identifié comme étant le fragment de droite du collyre 1 sur la photo de 1990 [1] (à droite)



Fig. 30 — Collyre 2.

Figure 30. LY13 (à gauche) identifié comme étant le fragment de droite du collyre 2 sur la photo de 1990 [1] (à droite)

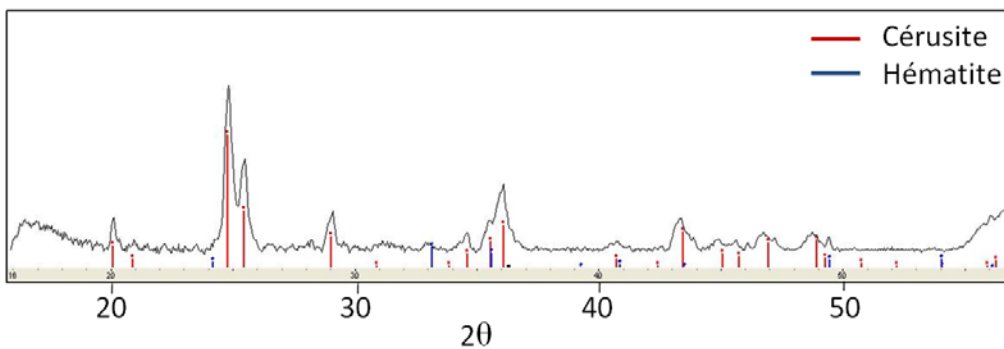
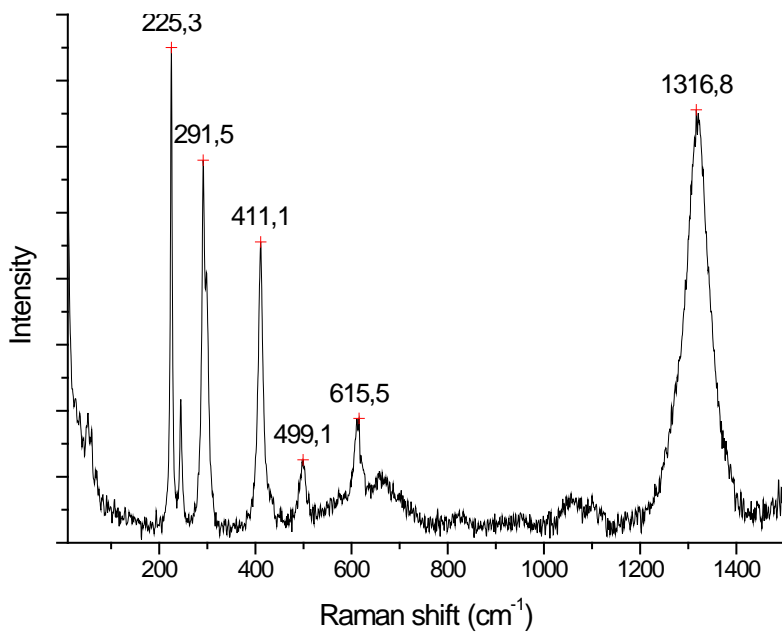
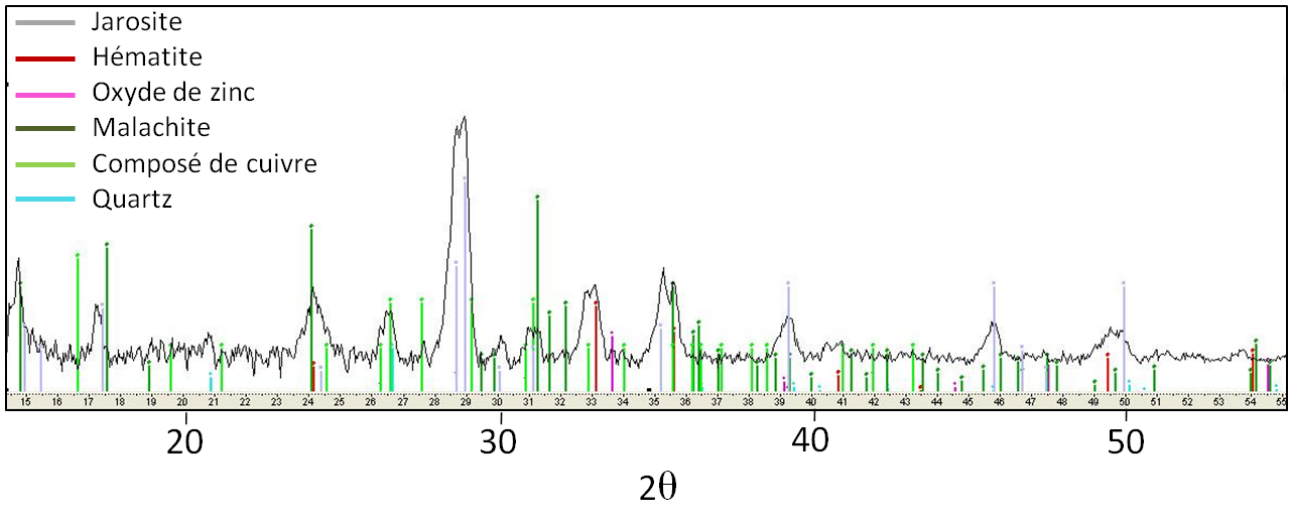
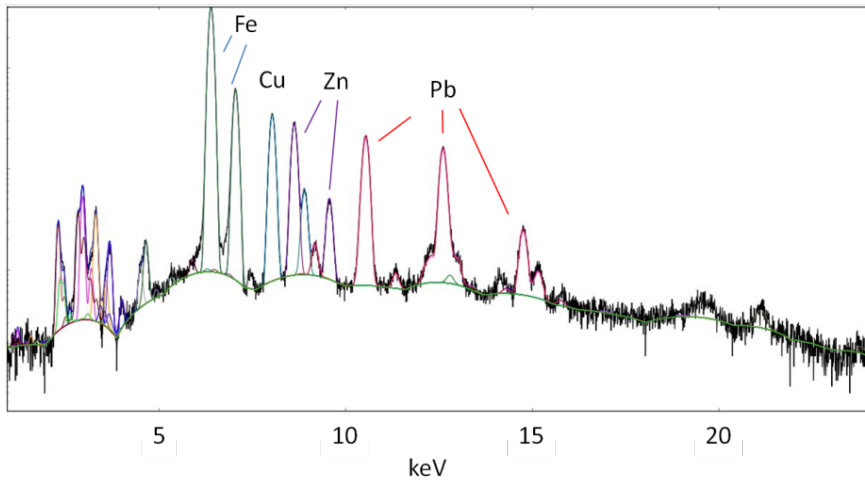
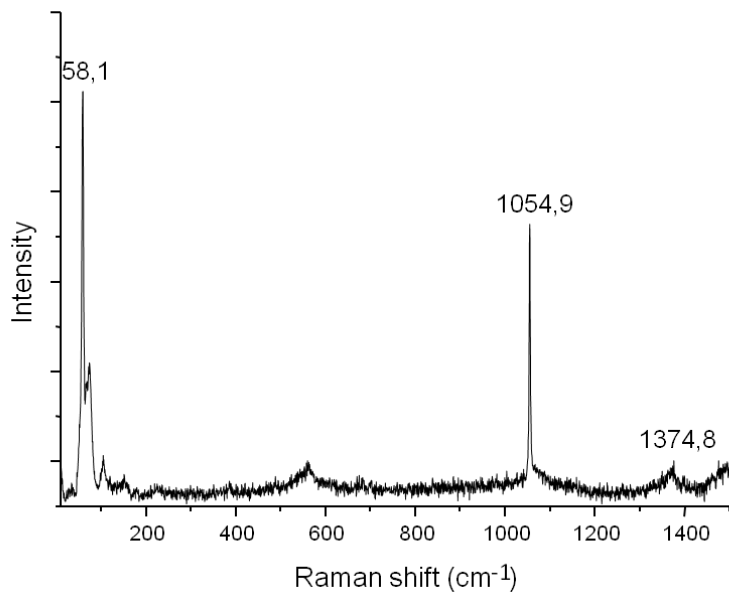
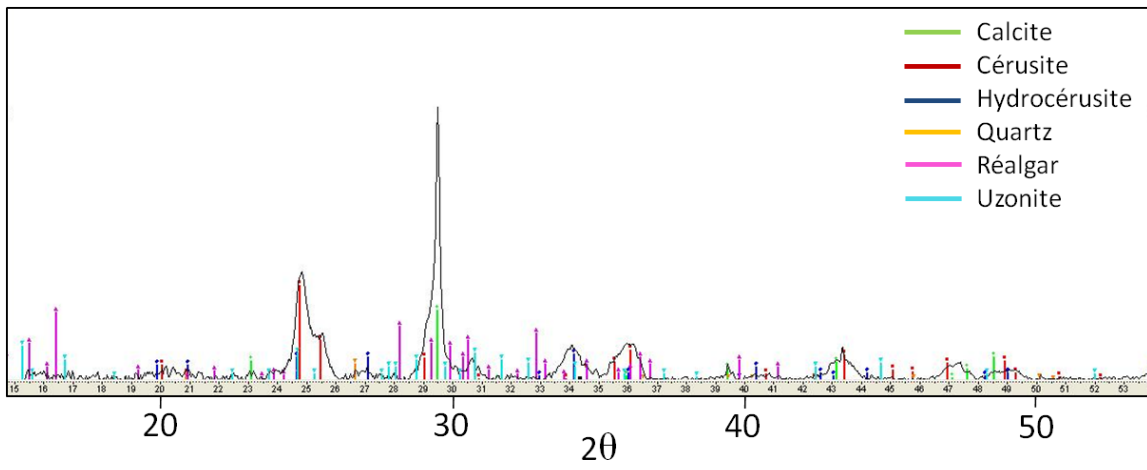
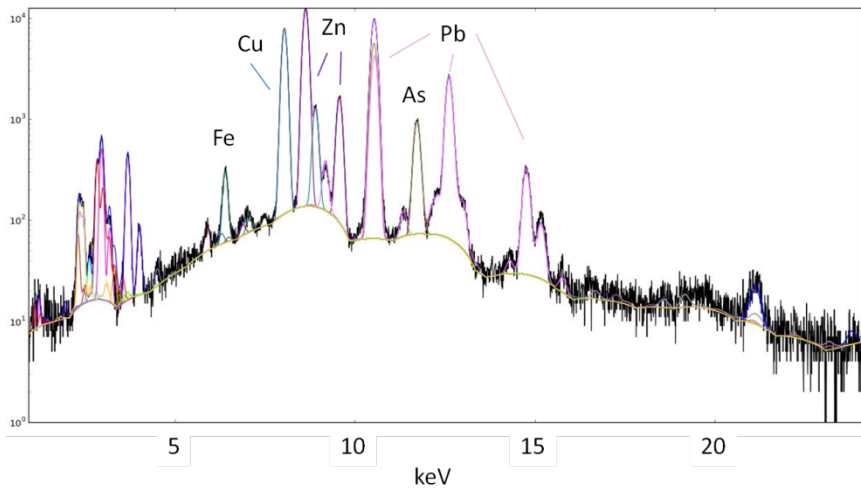


Figure 31. Diffractogramme de LY14. Présence d'hématite  $Fe_2O_3$  parmi la cérusite  $PbCO_3$

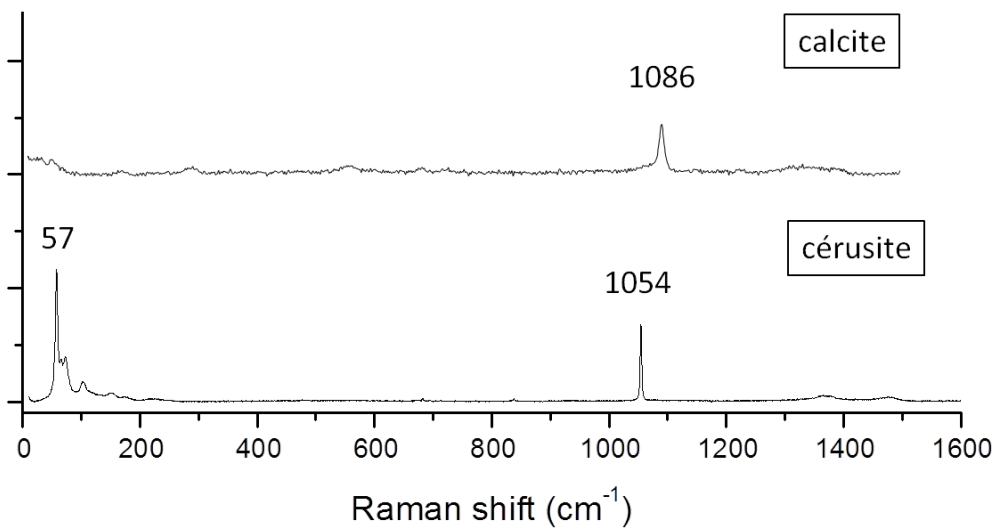
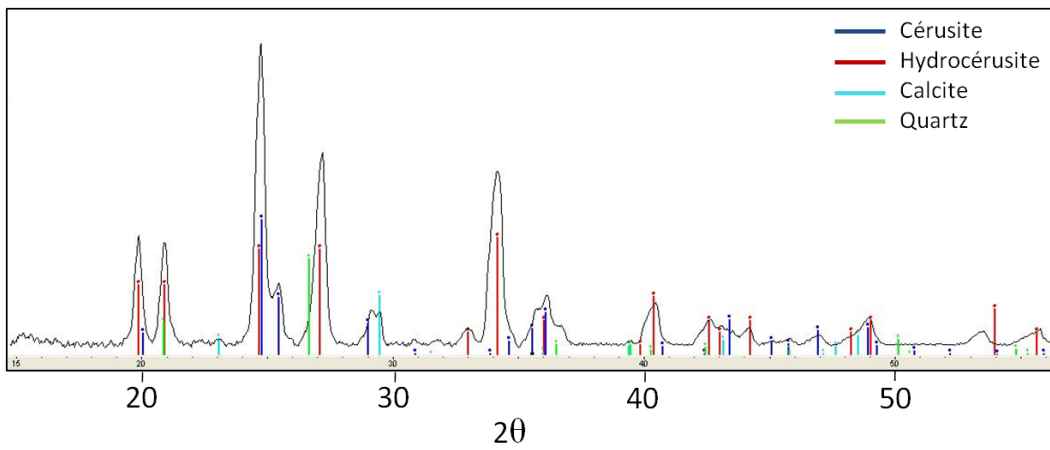
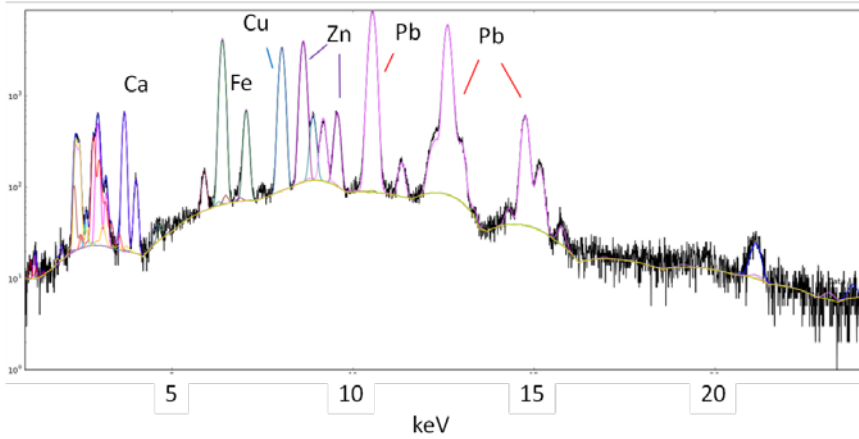
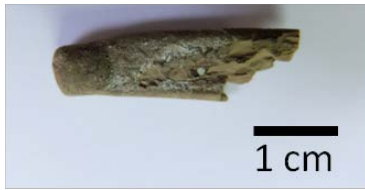
❖ LY03 : collyre 9



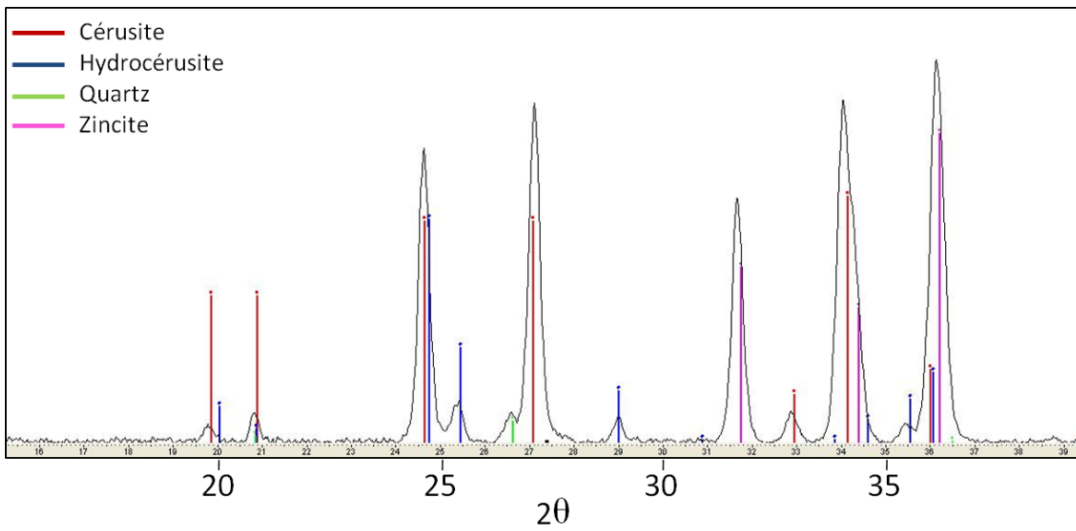
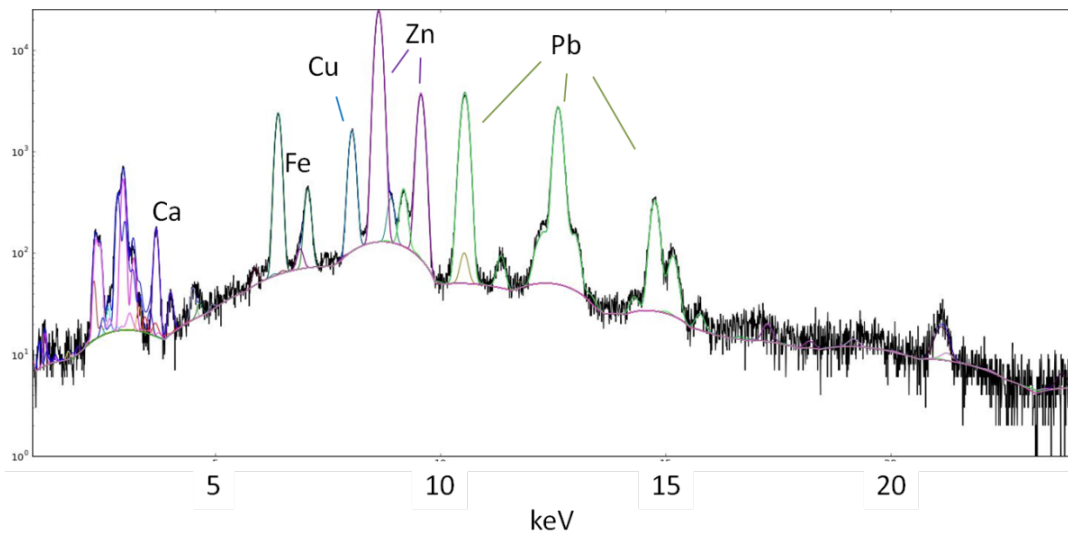
❖ LY04 : collyre 18



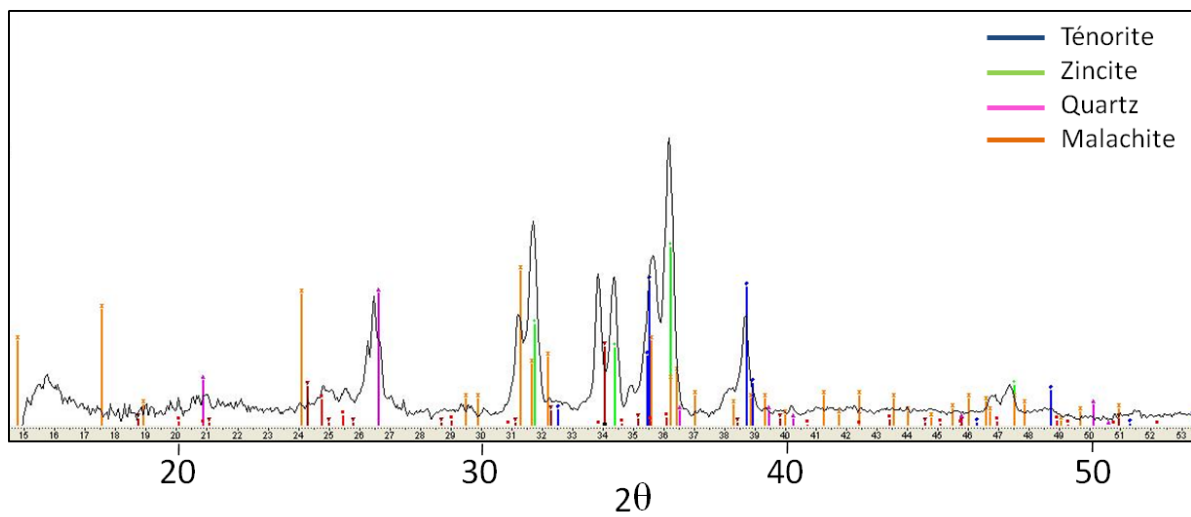
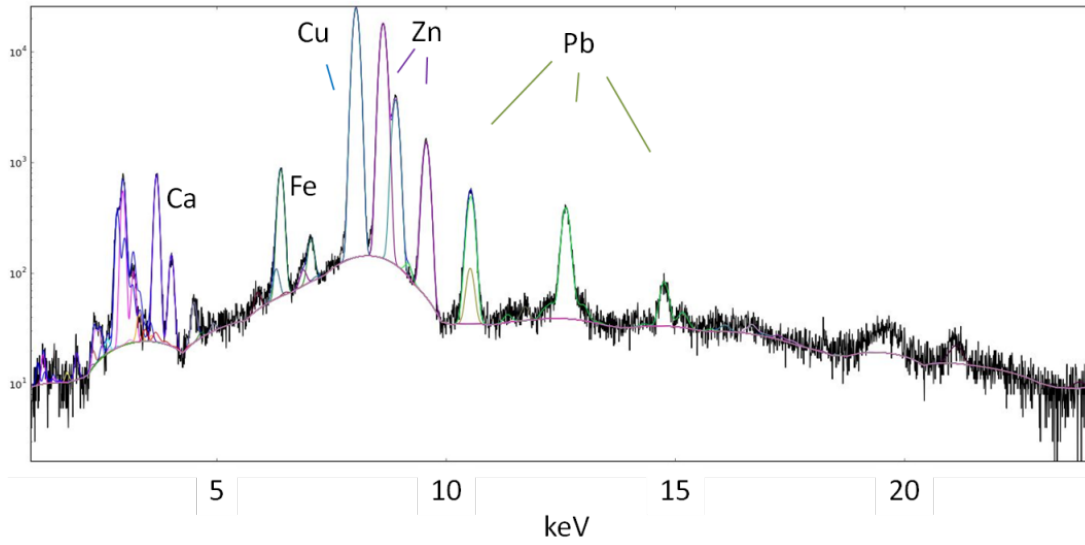
❖ LY07 : Collyre 7



❖ LY10 : collyre 4

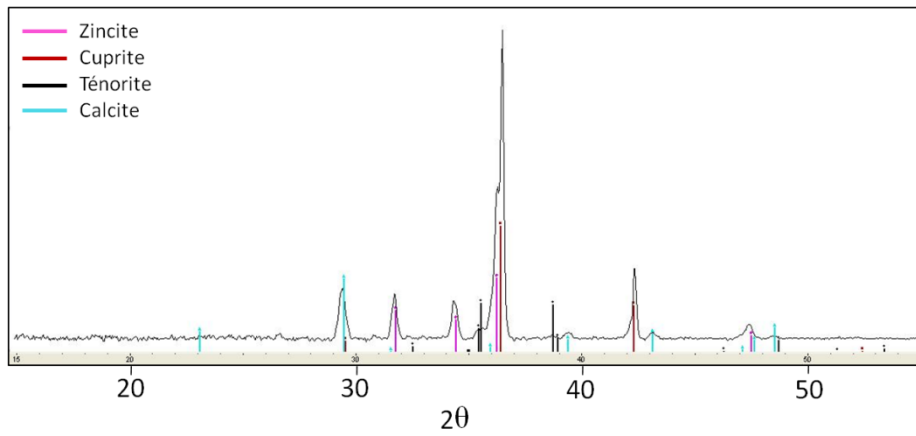
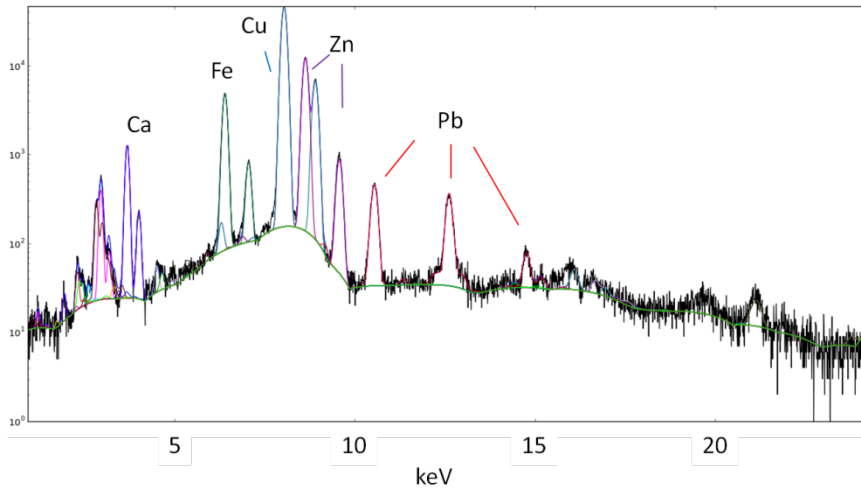


❖ LY11 : collyre 19

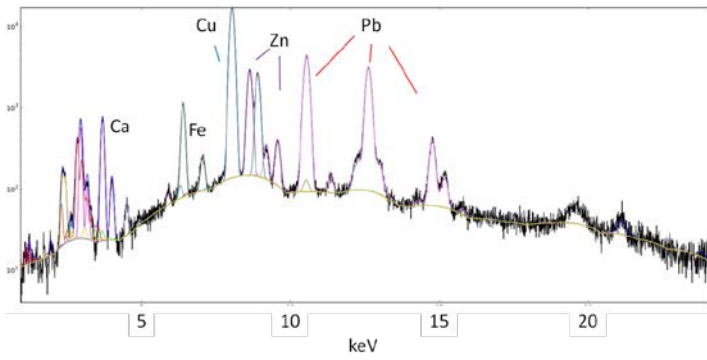


## Les collyres non estampillés :

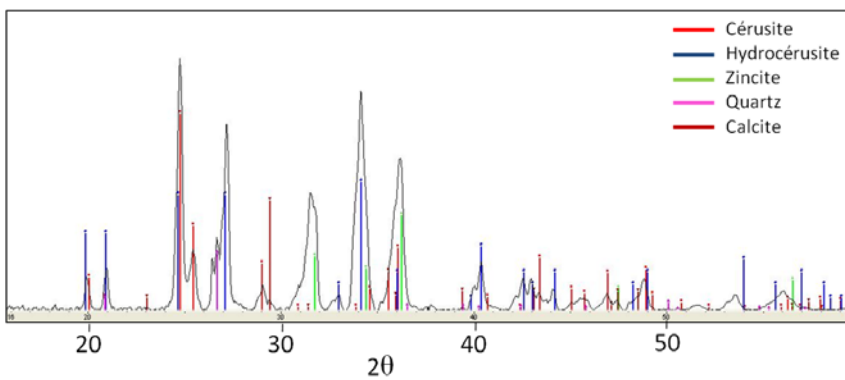
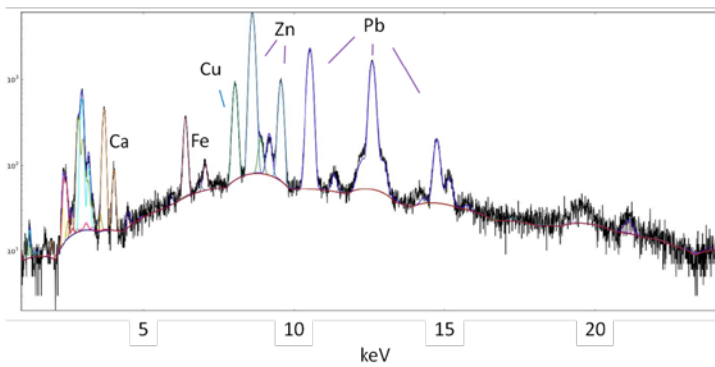
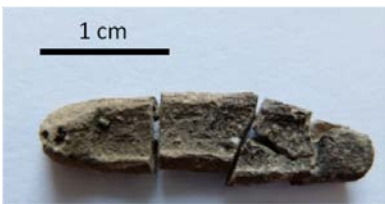
❖ LY06-LY09 : collyre 8



❖ LY08 : collyre 6

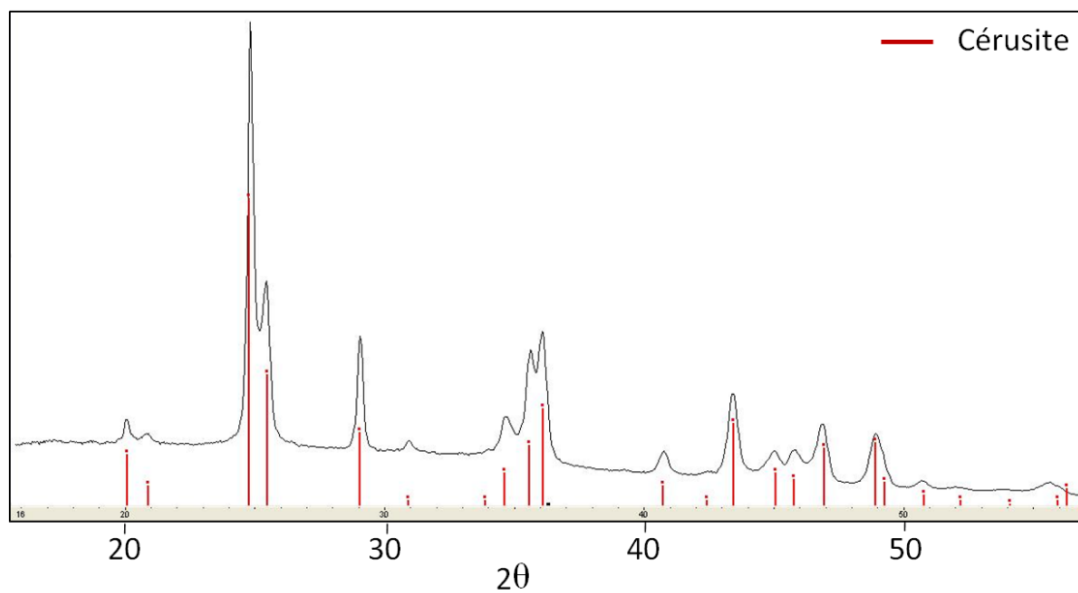
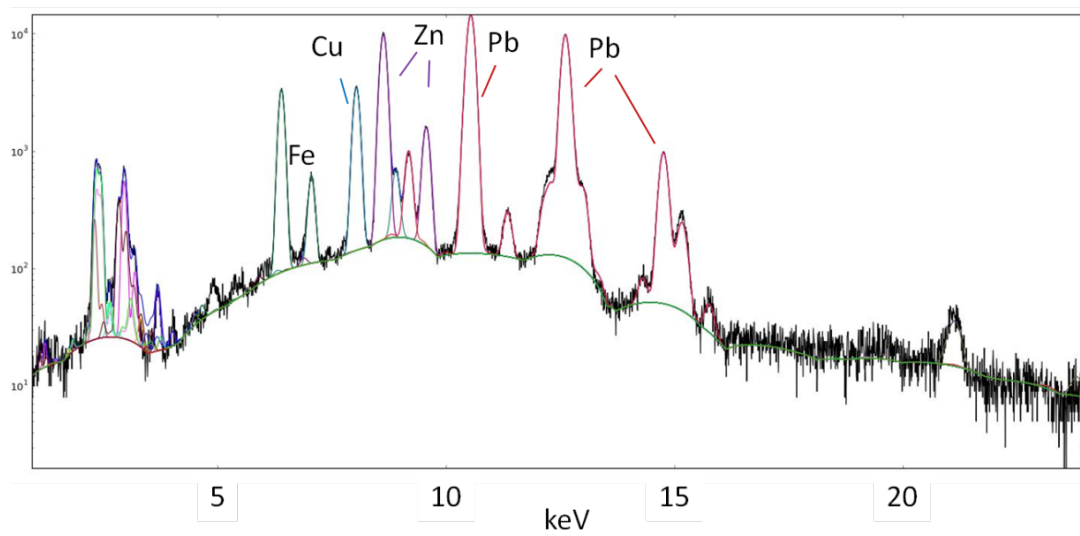


❖ LY12-LY17 : collyre 5

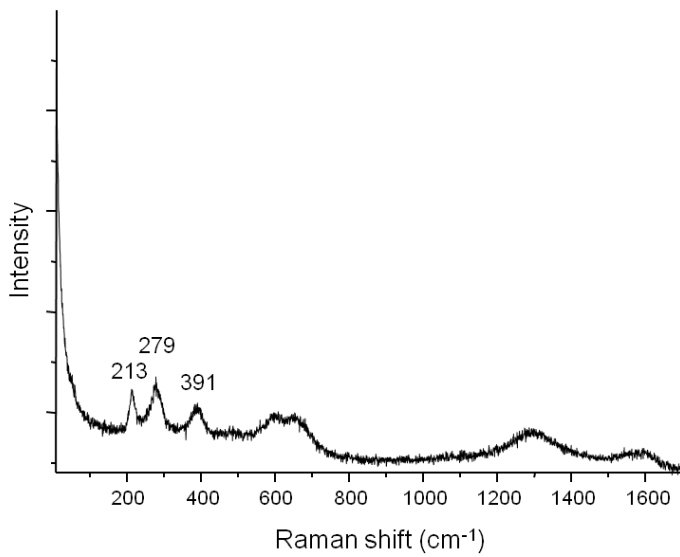
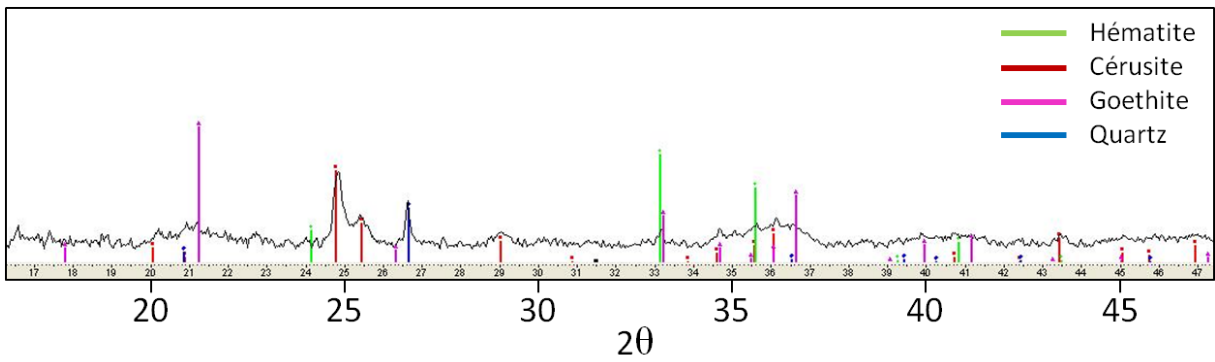
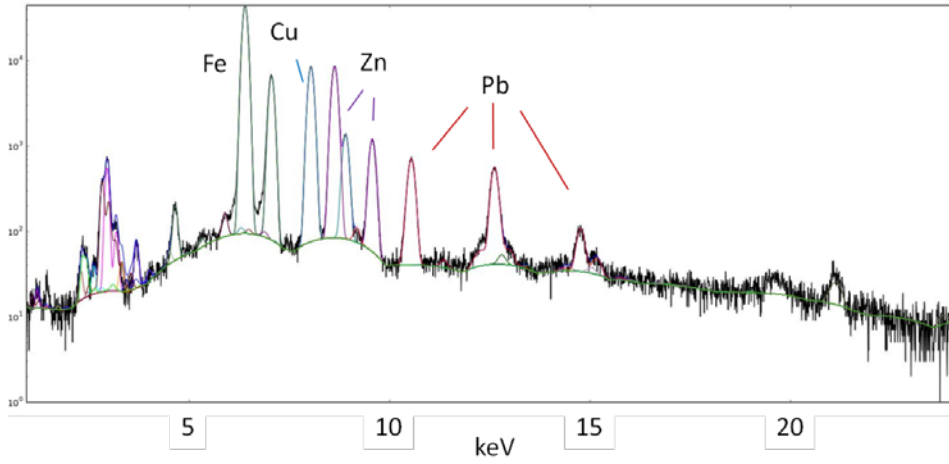
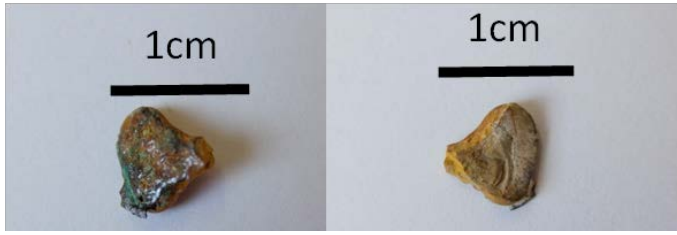




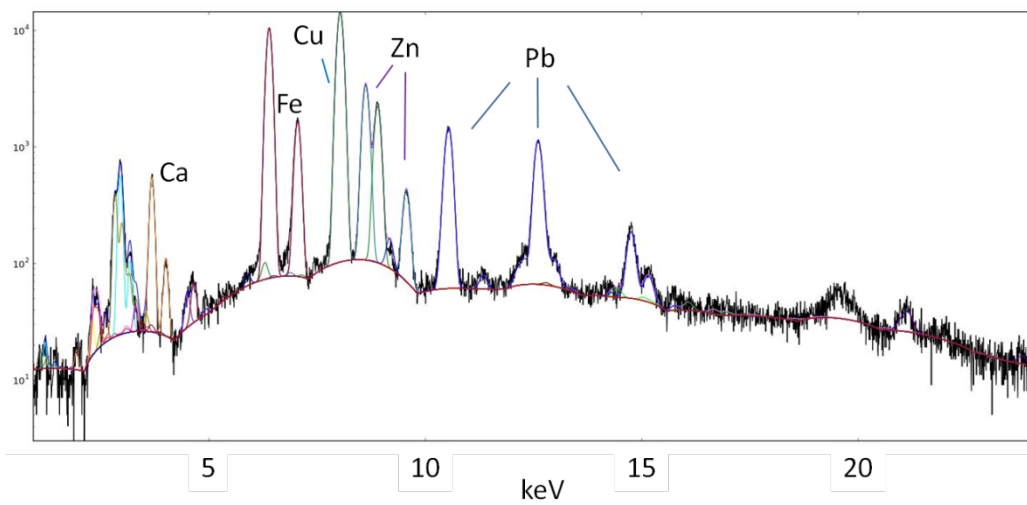
❖ LY15 : collyre 13



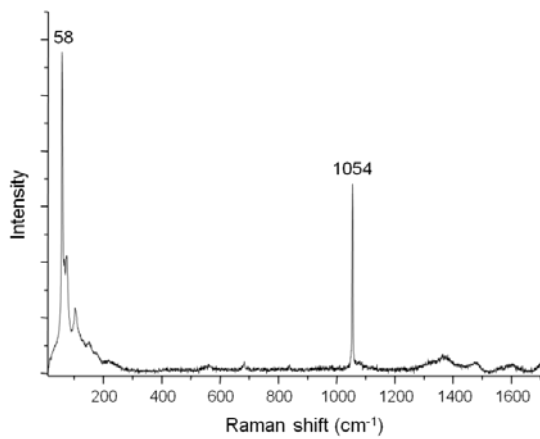
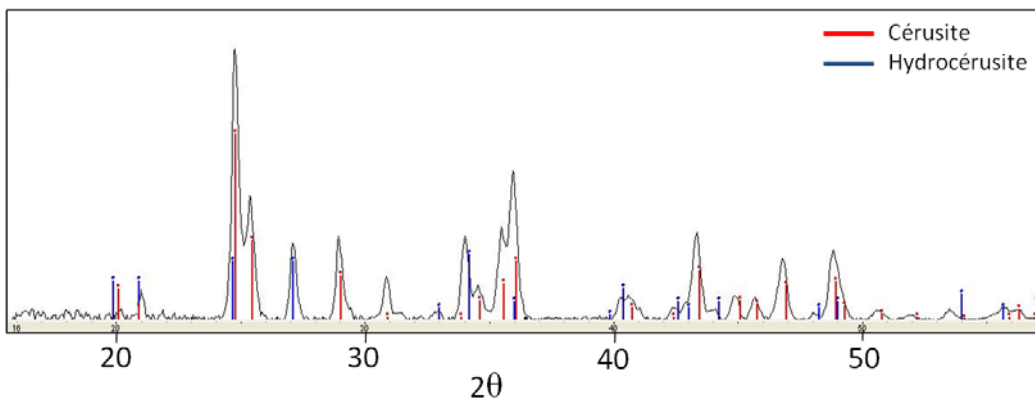
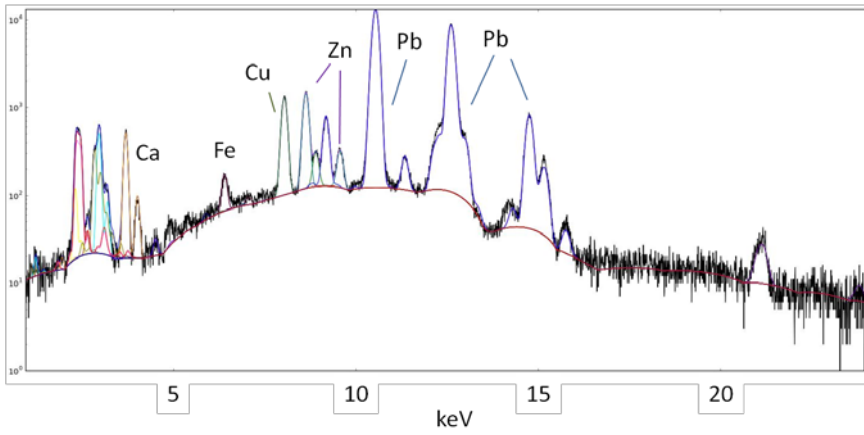
**LY16 : collyre 14**



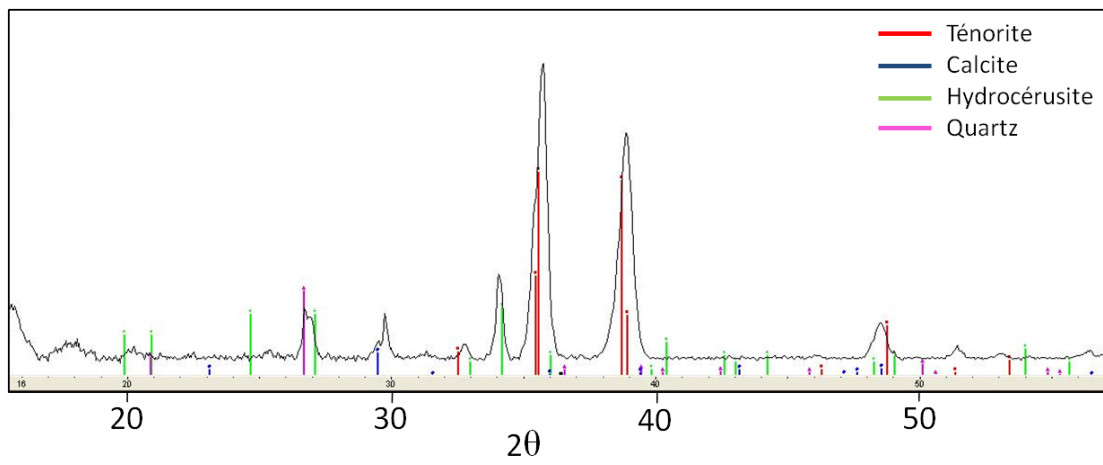
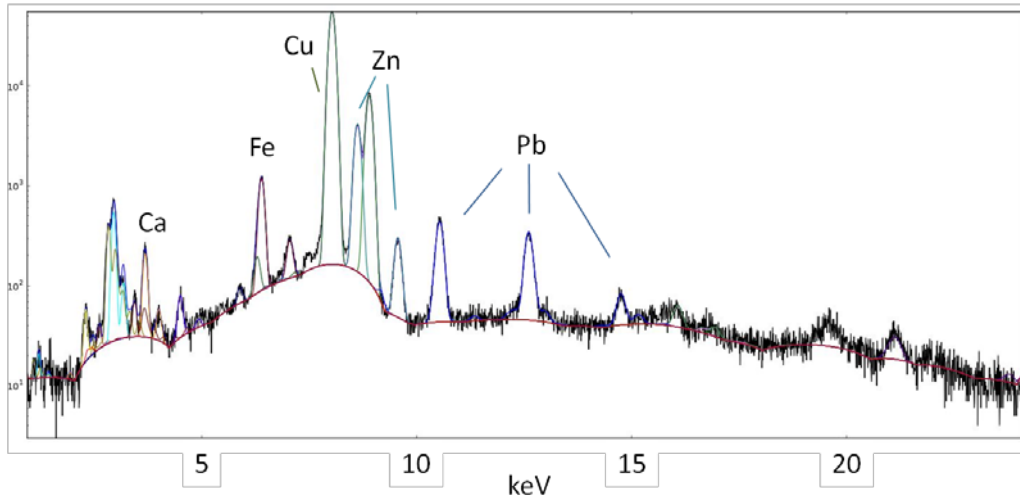
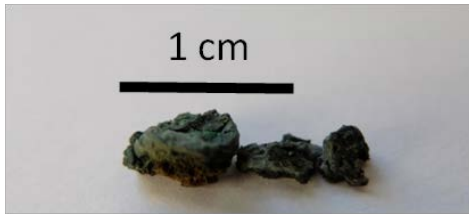
❖ LY18 : collyre 12



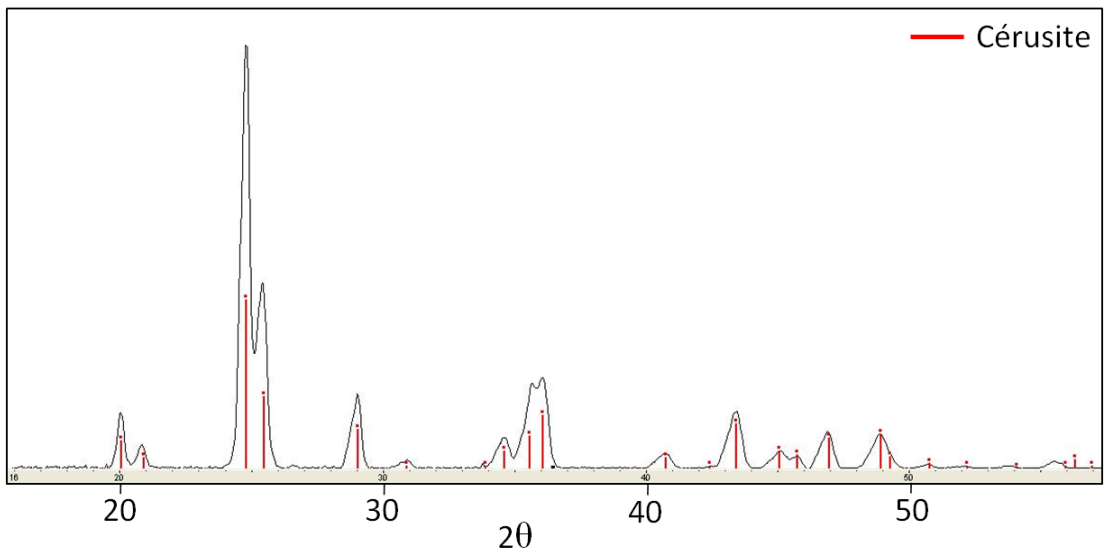
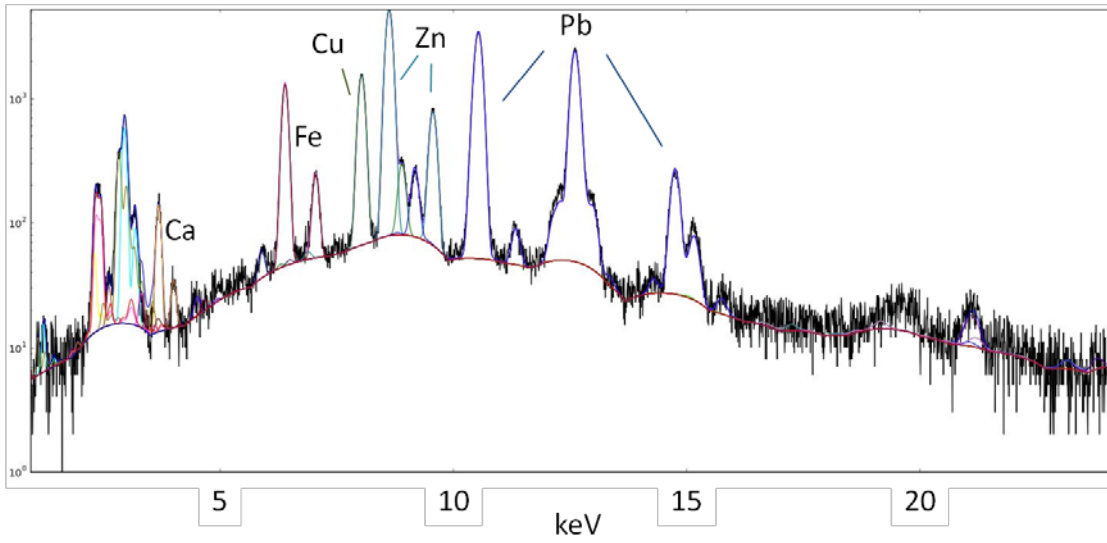
❖ LY19 : collyre 16 ?



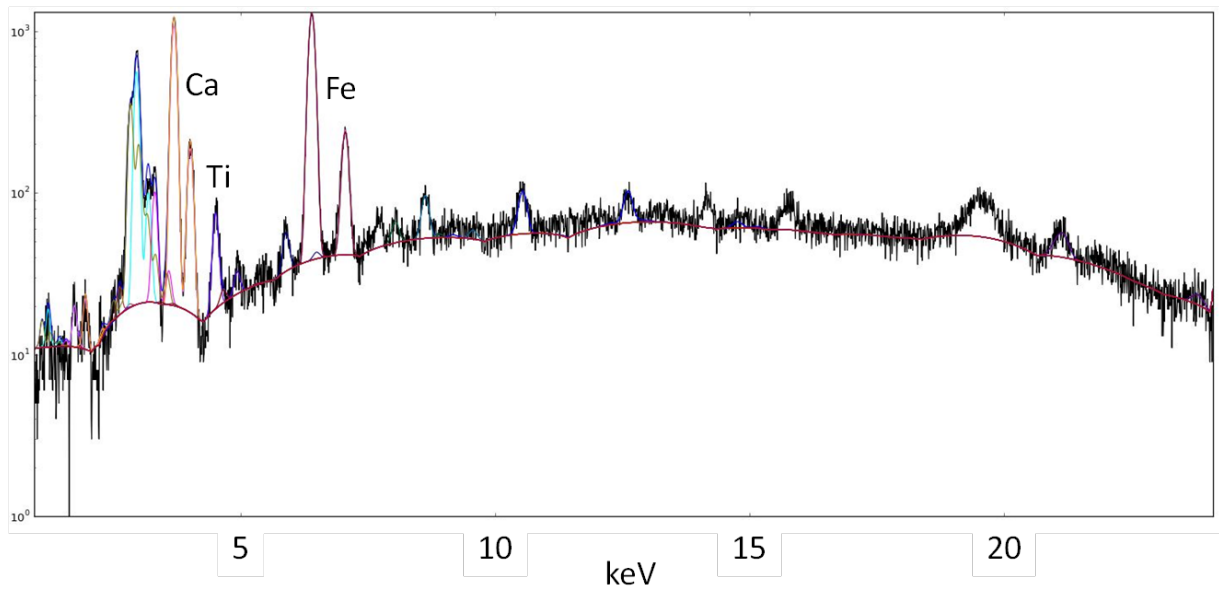
❖ LY20



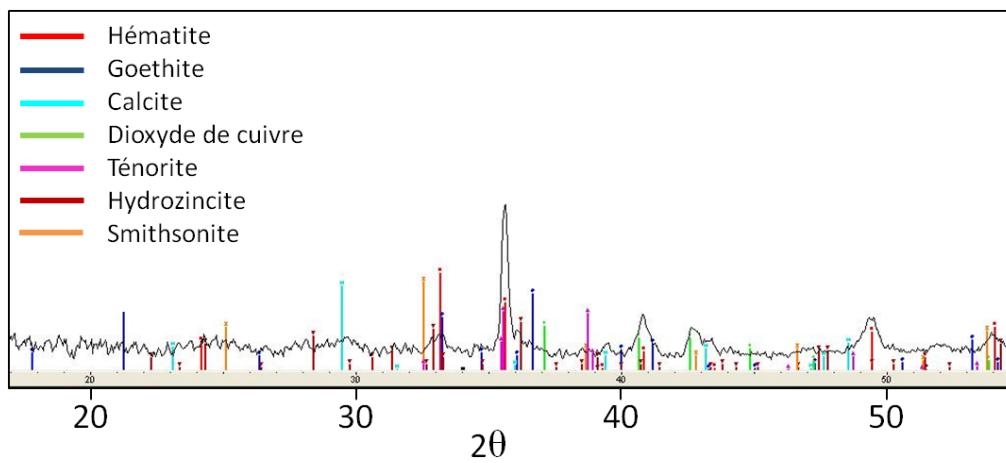
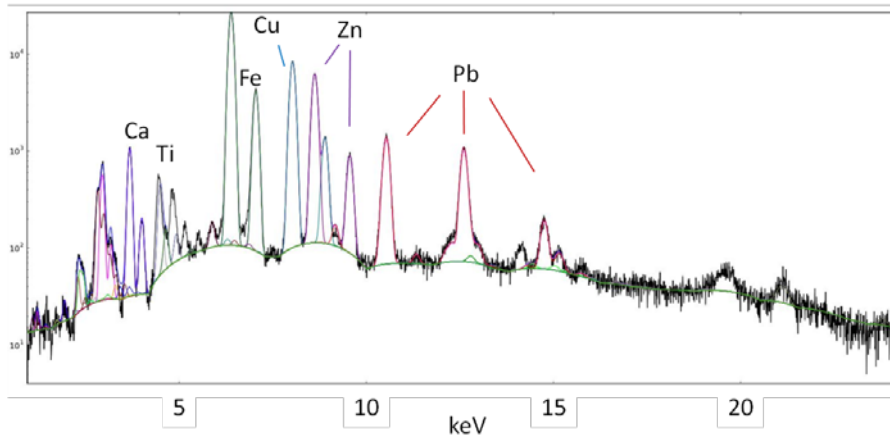
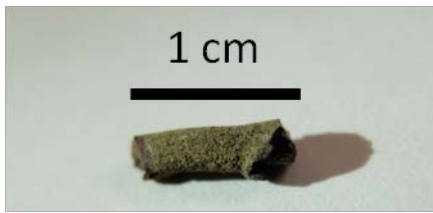
❖ LY21 : collyre 3



❖ LY22



❖ LY23 : collyre 11





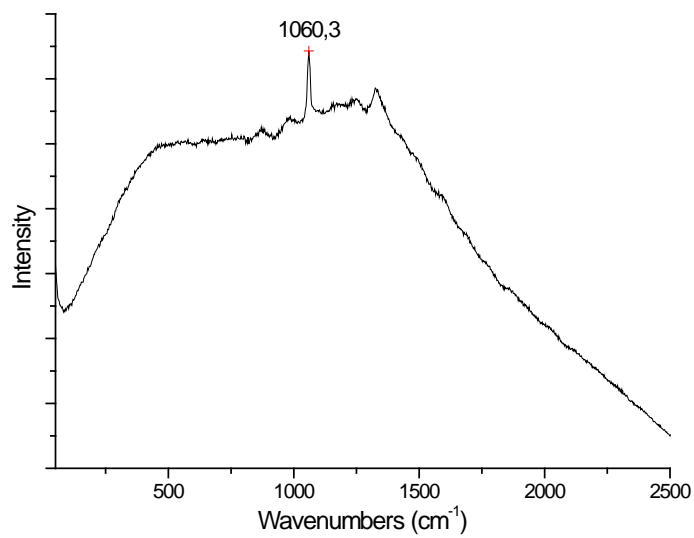
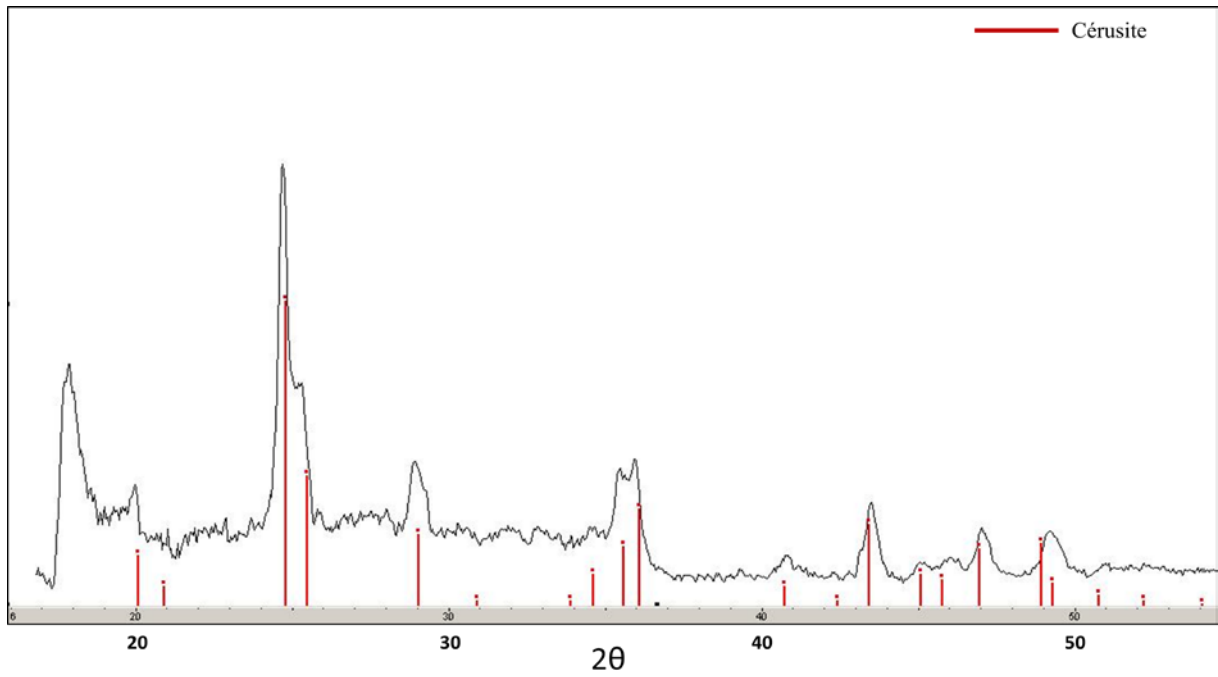
<b>Echantillon</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>Si</b>	<b>S</b>	<b>Ca</b>	<b>K</b>	<b>As</b>	<b>Matrice</b>	<b>Flux (E+07)</b>	<b>total</b>	<b>total ss Si</b>
<b>Ech02-01</b>	50,7	35,3	4,9	2,8	6,8	9,3	2,2	0,00	0,00	Pb9Zn20O29	1,3	112,0	<b>105,2</b>
<b>Ech02-02</b>	52,7	37,4	5,8	2,9	0,0	9,0	3,2	0,00	0,00	Pb9Zn20O29		111,0	<b>111,0</b>
<b>Ech03-01</b>	12,0	6,3	8,4	70,5	9,4	21,0	1,6	7,10	0,00	Fe23Pb1O24	0,9	136,3	<b>119,8</b>
<b>Ech04-01</b>	33,8	23,3	14,5	0,0	7,8	7,9	8,6	0,00	16,10	Zn110Pb50Cu75As70O305	0,80	112,0	<b>88,1</b>
<b>Ech05-01</b>	55,8	32,6	3,0	3,2	12,8	8,7	2,7	0,00	0,00	Pb10Zn19O29	1,2	118,8	<b>106,0</b>
<b>Ech05-02</b>	46,3	16,9	6,3	25,6	0,0	7,9	1,8	0,00	0,00	Fe35Zn19Pb16O70	1,5	104,8	<b>104,8</b>
<b>Ech06-01</b>	2,7	14,4	57,8	5,9	38	4,2	12,4	0,00	0,00	Cu200Zn46Fe21Pb3O270	1	135,4	<b>97,4</b>
<b>Ech07-01</b>	64,3	8,1	7,1	11,5	18,6	9,0	14,5	0,00	0,00	Pb22Fe15Zn9Cu8O54	1,0	133,1	<b>114,5</b>
<b>Ech08-01</b>	39,4	5,9	37,8	2,8	11,7	5,8	15,4	0,00	0,00	Cu190Pb60Zn28Fe17O295	0,8	118,8	<b>107,1</b>
<b>Ech09-01</b>	4,5	15,8	57,5	6,2	14,0	3,9	12,3	0,00	0,00	Cu230Zn60Fe27Pb5O322	1,3	114,2	<b>100,2</b>
<b>Ech10-01</b>	36,2	51,8	3,0	6,0	19,1	5,4	3,2	0,00	0,00	Pb9Zn42O51	0,8	124,7	<b>105,6</b>
<b>Ech11-01</b>	5,5	32,4	46,1	1,4	25,3	0,0	10,5	0,00	0,00	Cu3Zn2O5	0,6	121,2	<b>95,9</b>
<b>Ech12-01</b>													
<b>Ech13-01</b>	51,7	31,1	2,9	2,8	16,5	10,3	1,2	0,00	0,00	Zn48Pb25Cu5Fe5O83	1,30	116,5	<b>100,0</b>
<b>Ech14-01</b>	45,0	15,4	4,4	21,1	0,4	8,3	1,5	0,0	0,0	Zn10Pb9Cu3Fe16O38	0,8	96,1	<b>95,7</b>
<b>Ech15-01</b>	78,1	14,1	4,9	6,9	3,8	21,7	0,0	0,00	0,00	Pb36Zn21O57	1,42	129,5	<b>125,7</b>
<b>Ech16-01</b>	3,4	13,5	14,2	53,0	0,0	1,6	0,0	0,00	0,00	Fe50Cu12Zn11O73	1,10	85,7	<b>85,7</b>
<b>Ech17-01</b>													
<b>Ech17-02</b>													
<b>Ech18-01</b>	13,0	7,7	35,4	24,4	46,0	2,2	8,3	0,00	0,00	Cu160Fe125Zn35Pb18O338	0,68	137,0	<b>91,0</b>

<b>Ech19-01</b>	88,2	2,6	2,4	0,0	7,7	10,4	12,0	0,00	0,00	Pb175Zn17Cu15O207	1,15	123,3	<b>115,6</b>
<b>Ech20-01</b>	3,2	5,2	77,2	1,5	1,0	3,8	2,1	0,00	0,00	Cu110Zn7O117	0,8	94,0	<b>93,0</b>
<b>Ech21-01</b>	54,6	21,2	6,3	6,8	18,9	11,5	5,4	0,00	0,00	Zn10Pb8Fe4Cu3O25	0,45	124,7	<b>105,8</b>
<b>Ech22-01</b>	1,1	0,5	0,0	18,4	294,0	0,0	61,3	8,00	0,00	Fe3Ca12O15	0,8	383,3	<b>81,3</b>
<b>Ech23-01</b>	8,3	11,7	16,7	44,0	14,7	2,7	10,7	0,00	0,00	Fe150Zn34Cu50Pb7O241	0,92	108,8	<b>94,1</b>

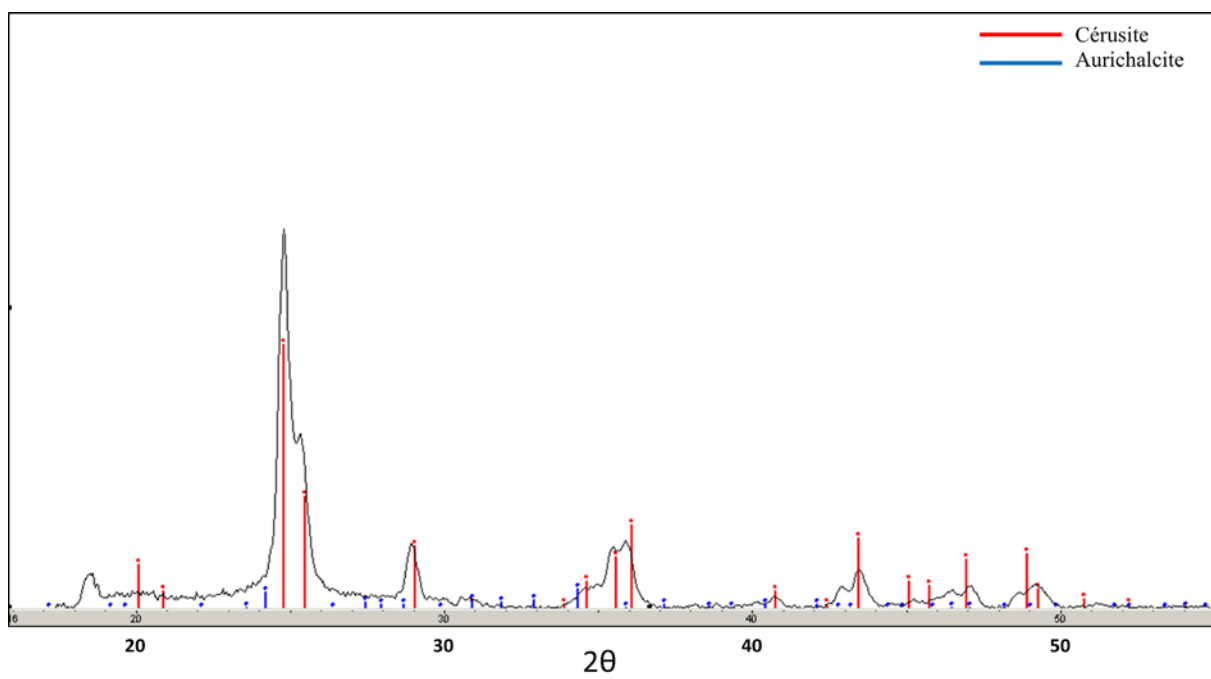
Quantification des éléments par XRF des collyres de Lyon

# Les collyres du Cabinet des Médailles

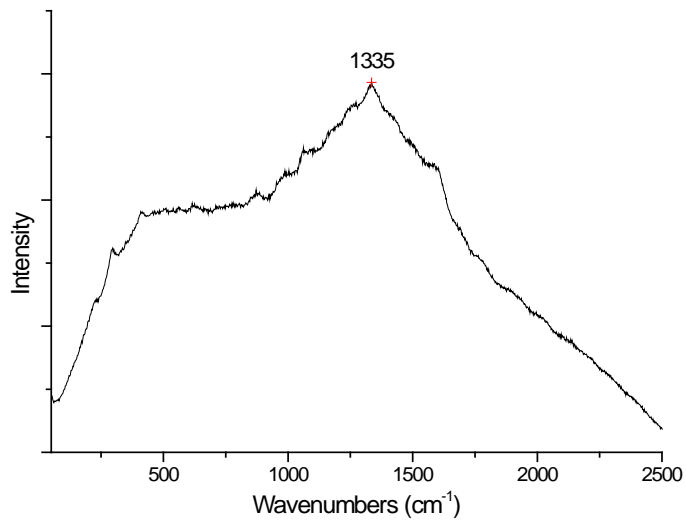
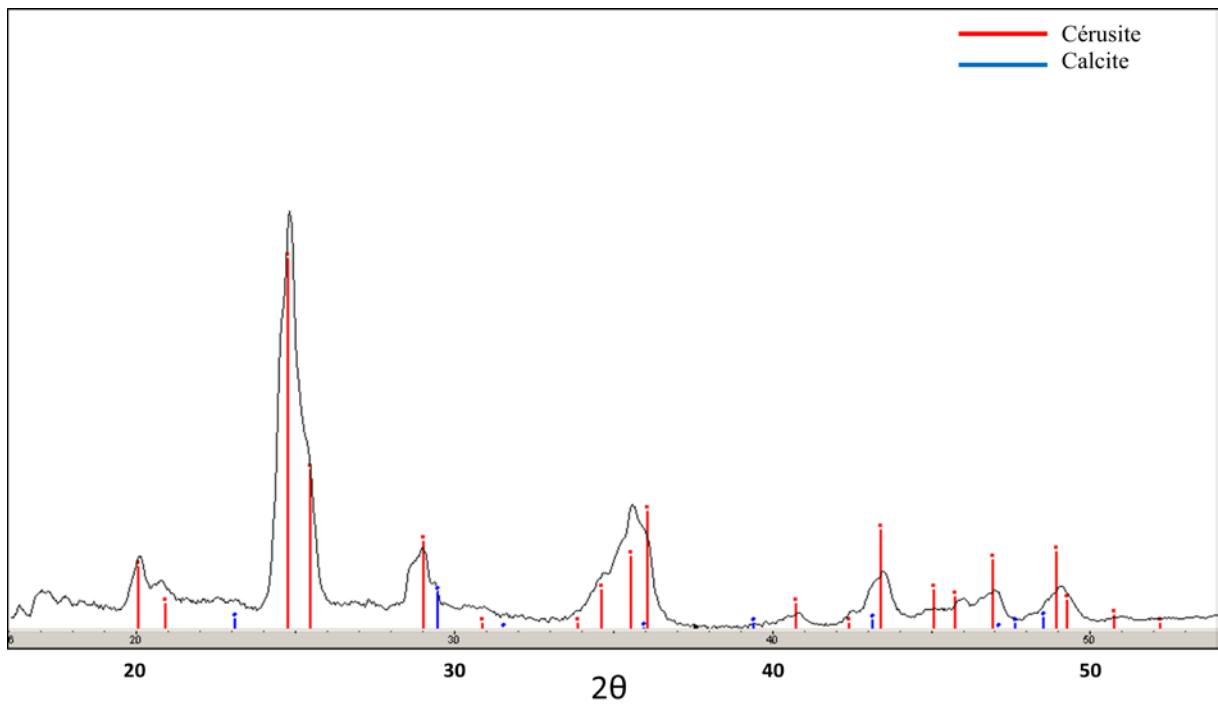
## ❖ Collyre 1



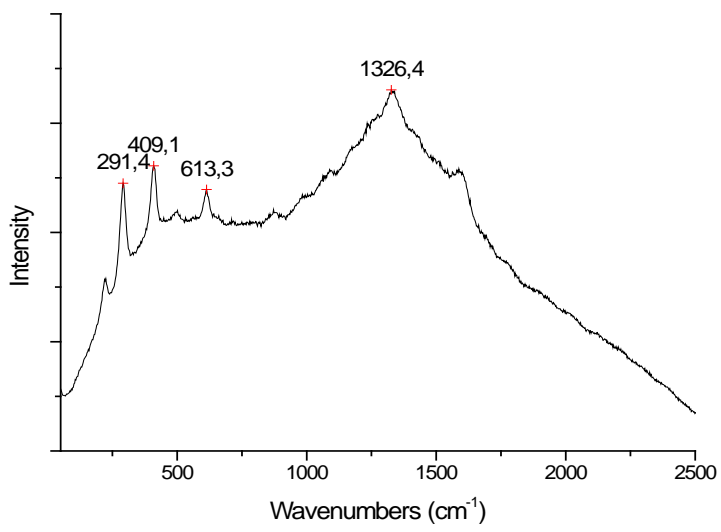
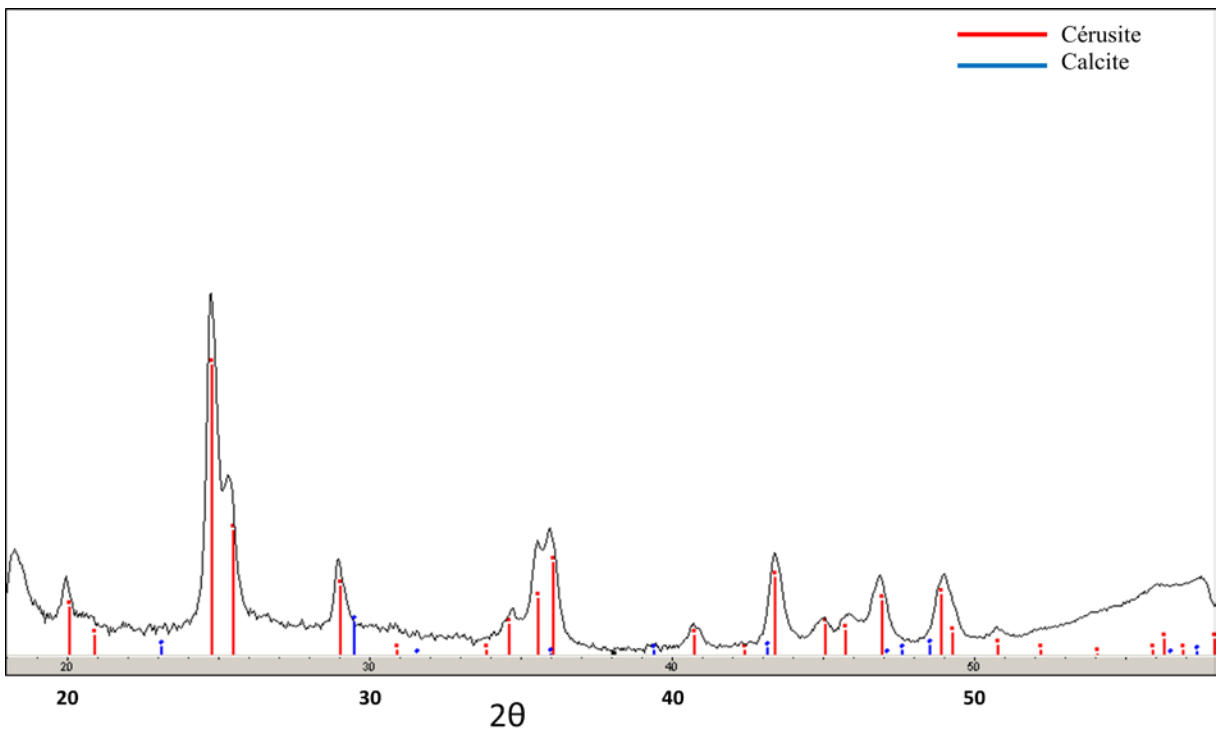
❖ Collyre 2



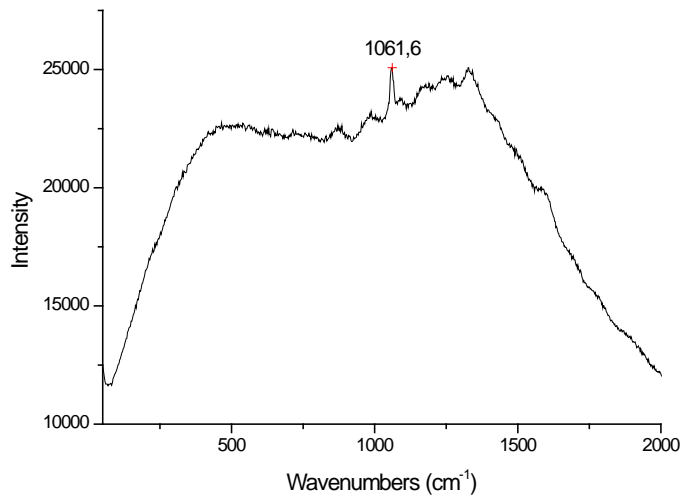
❖ Collyre 3



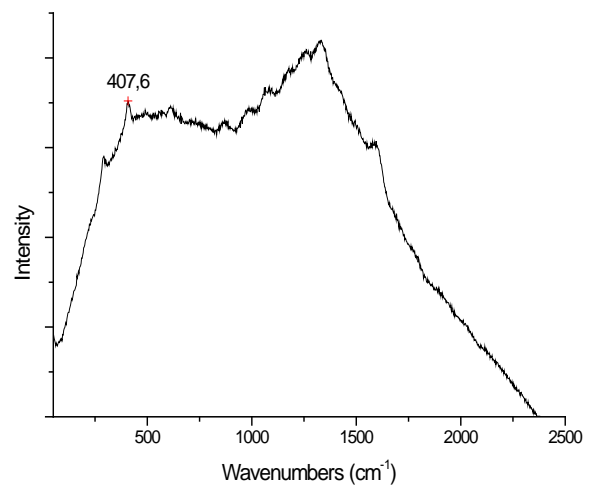
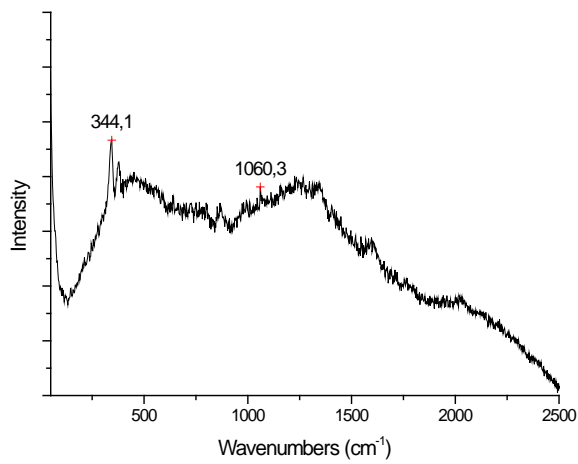
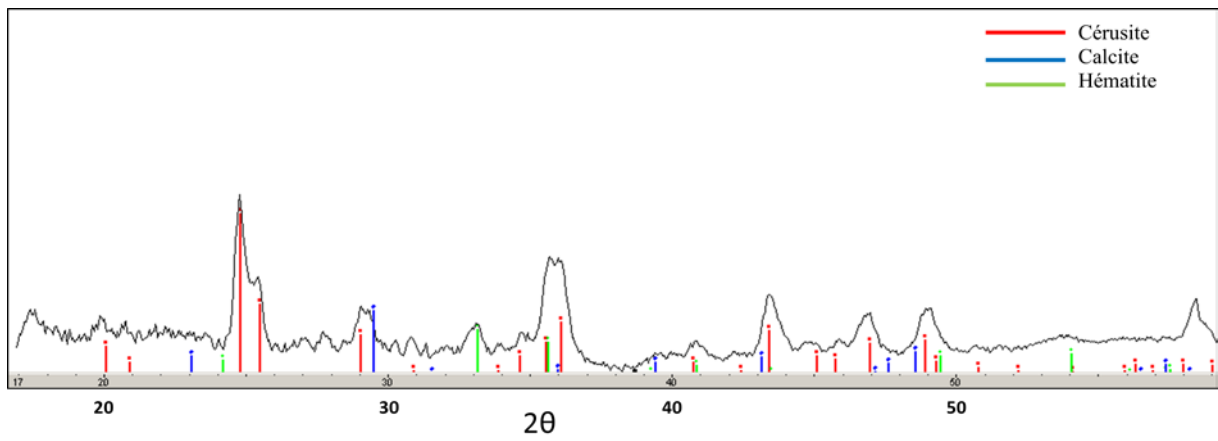
❖ Collyre 4



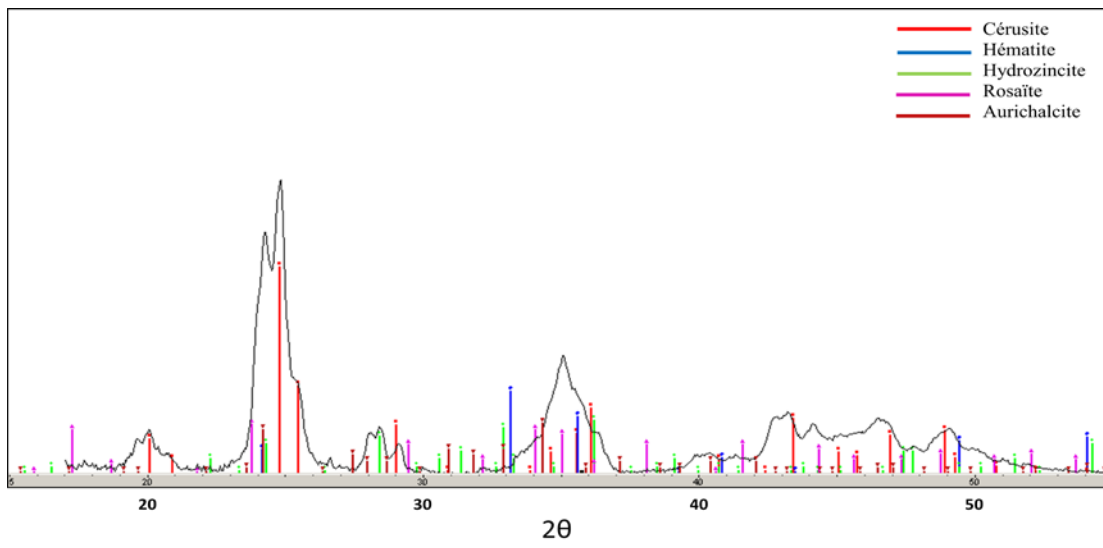
### ❖ Collyre 5



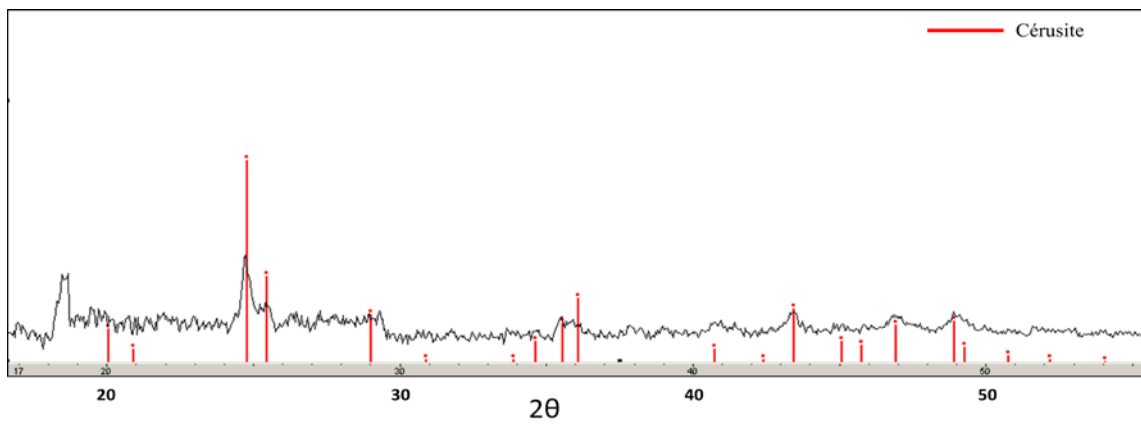
### ❖ Collyre 6



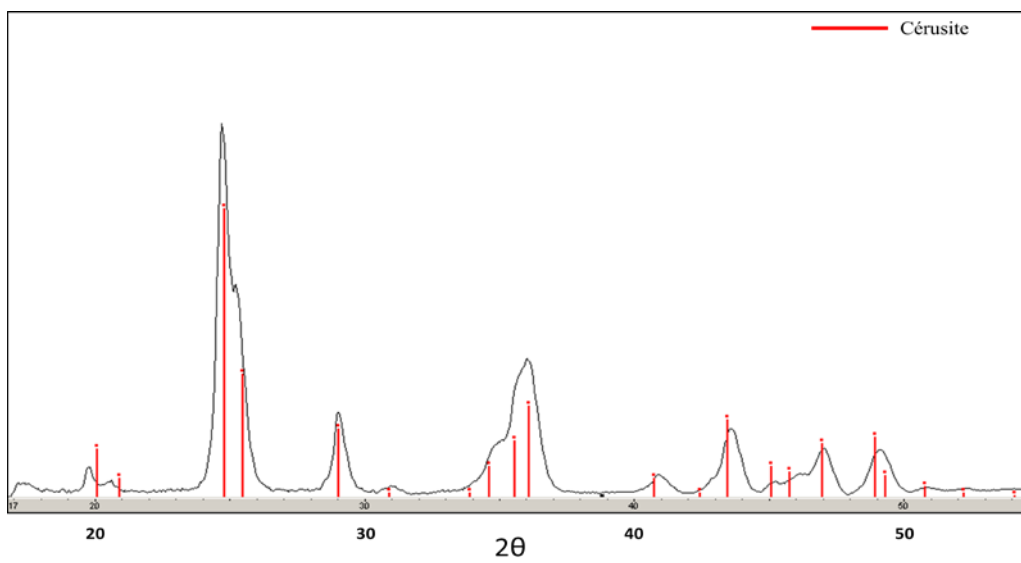
### ❖ Collyre 7



### ❖ Collyre 8



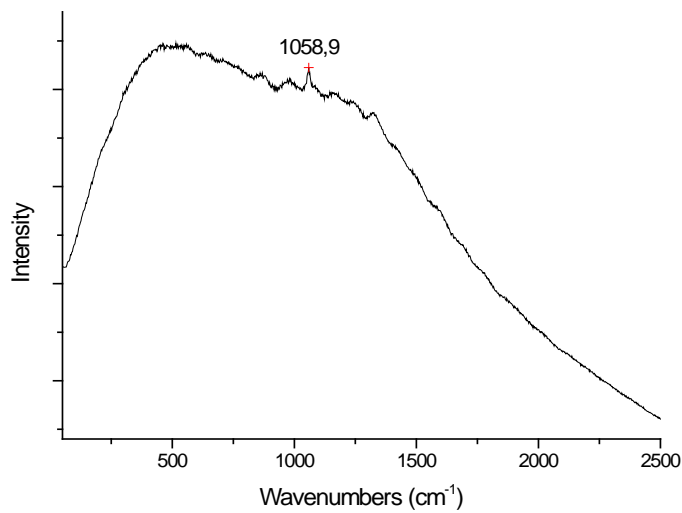
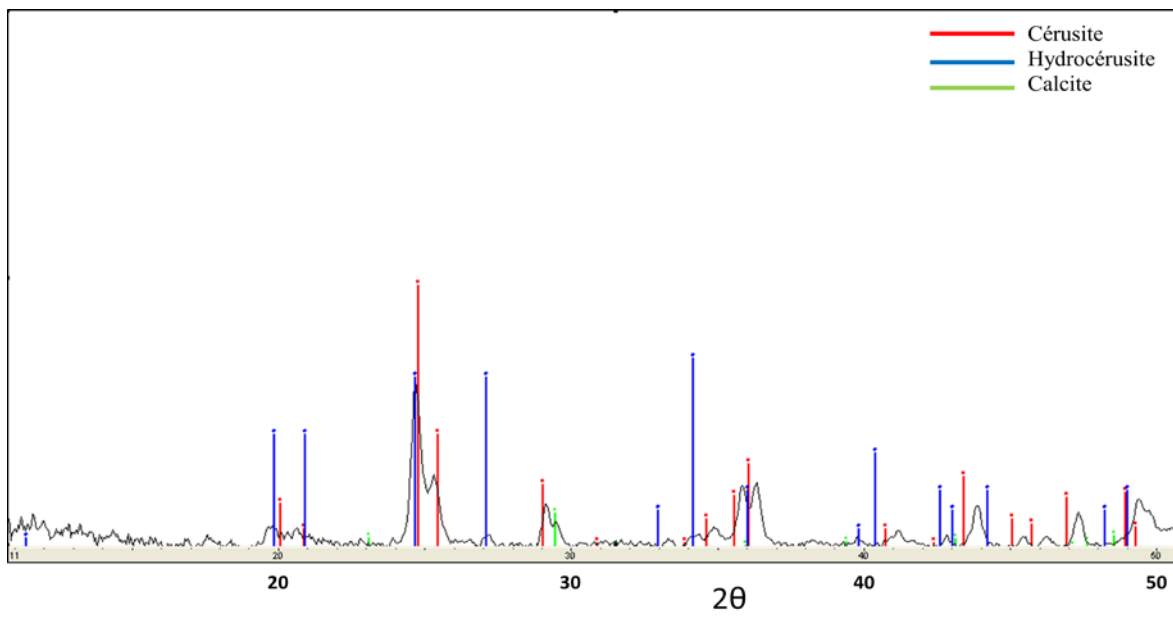
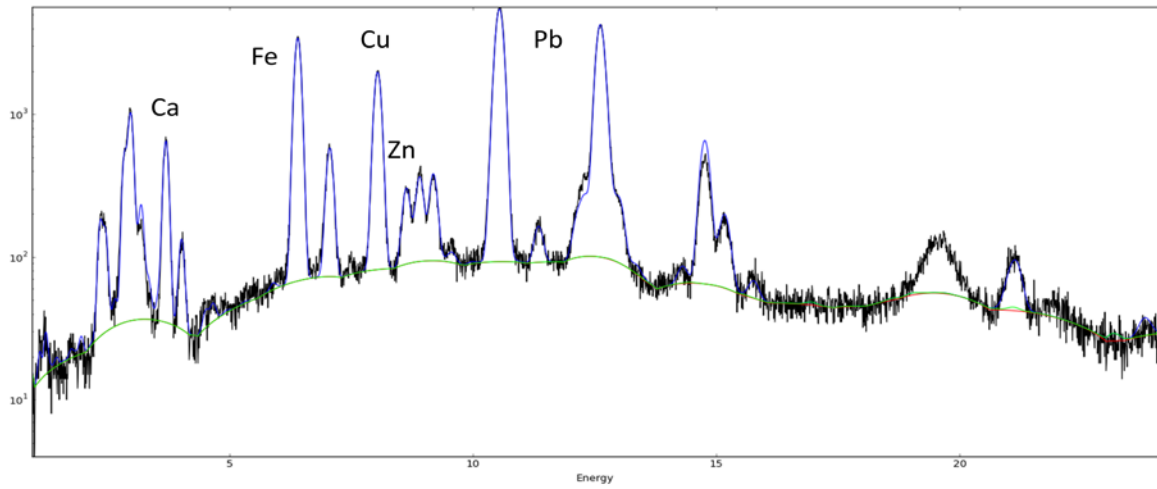
### ❖ Collyre 10



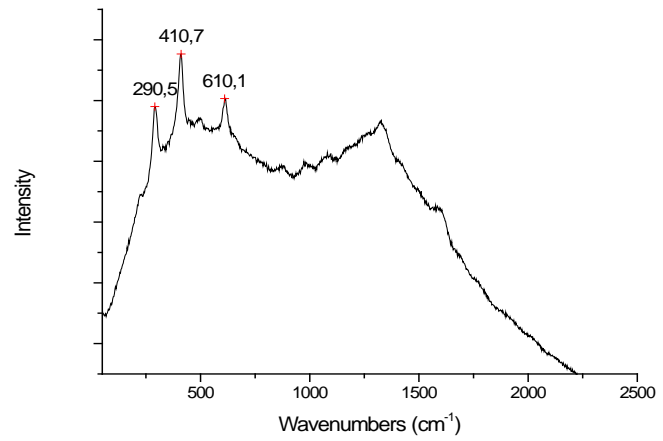
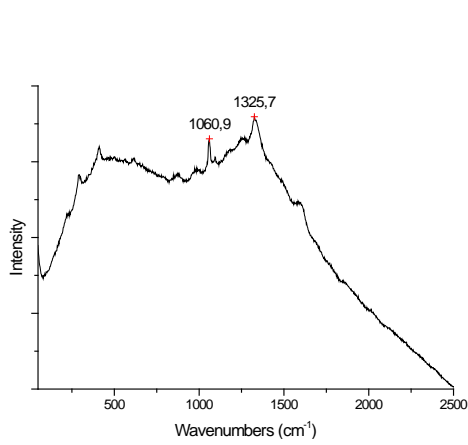
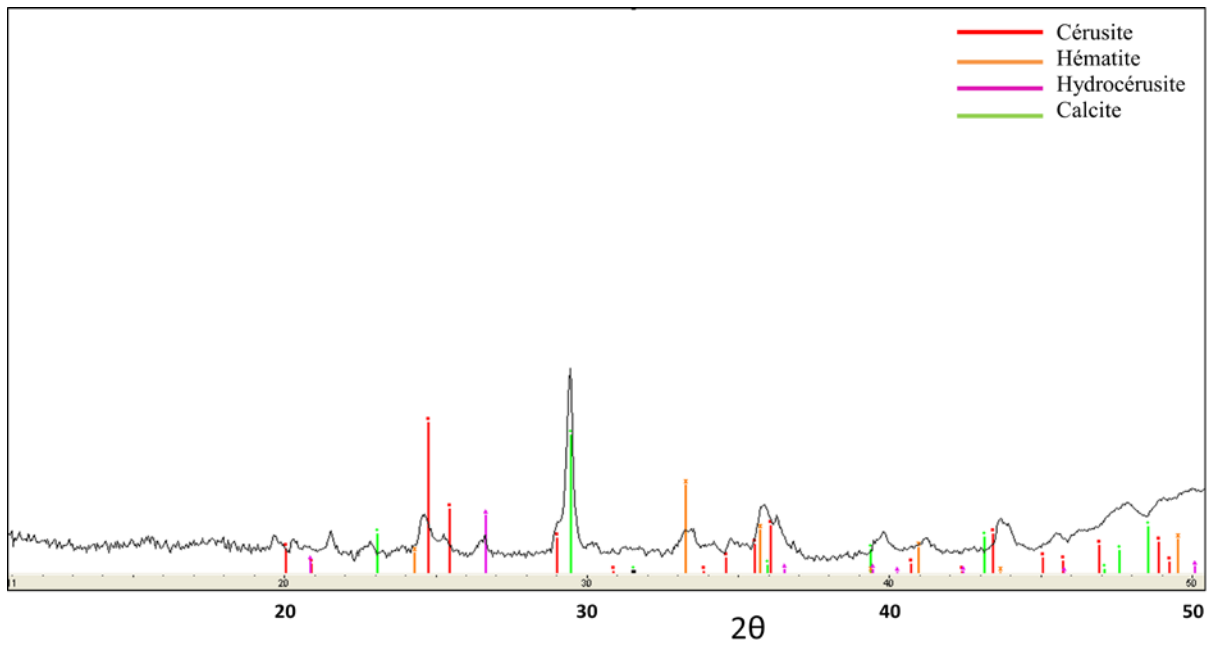
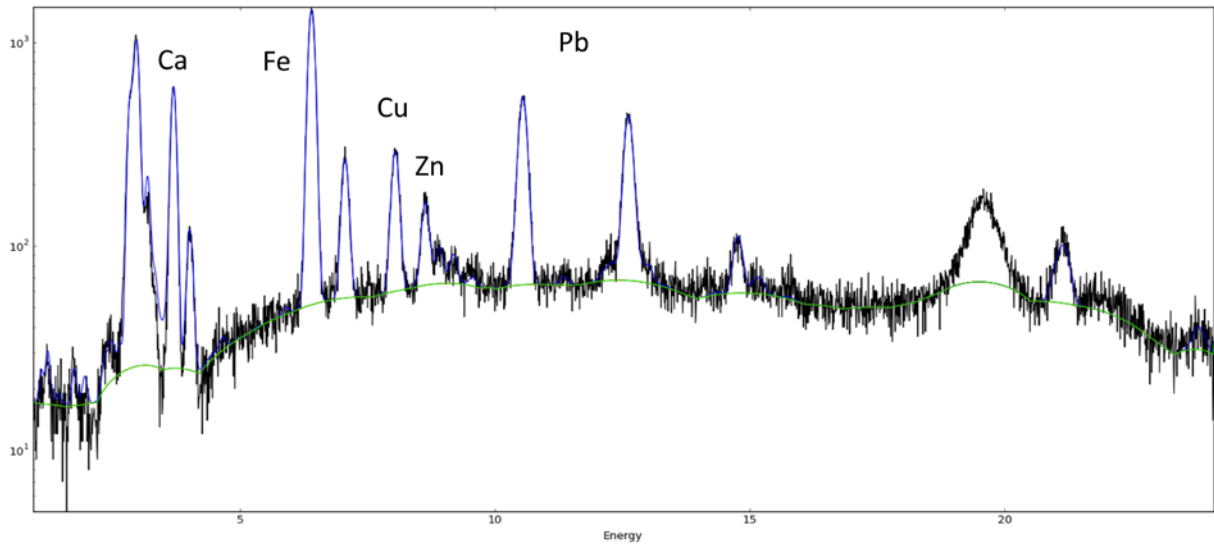


# Les collyres du Musée d'Archéologie Nationale

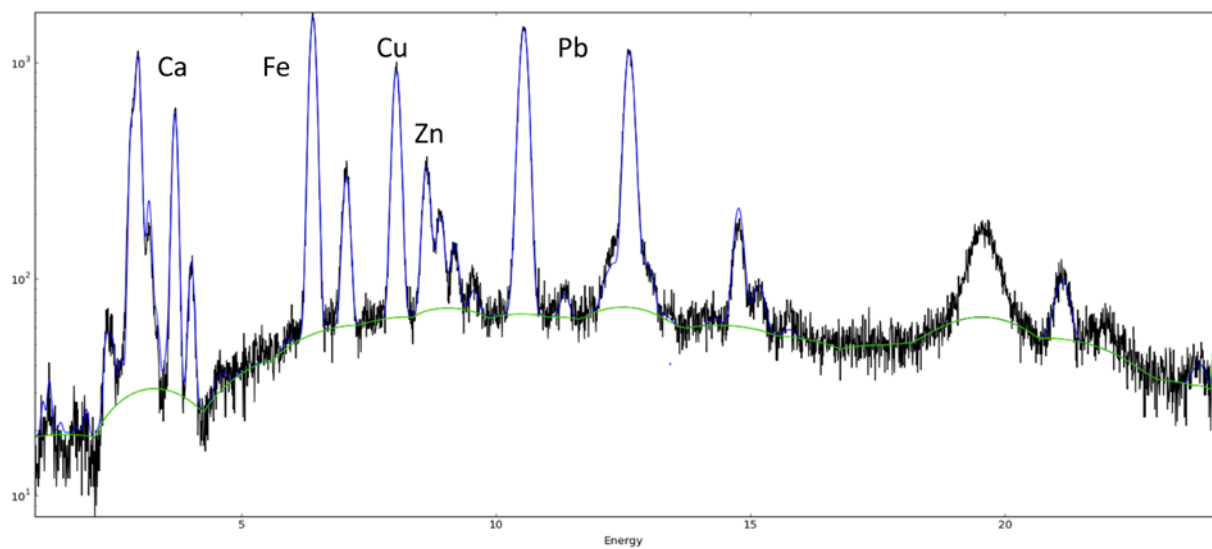
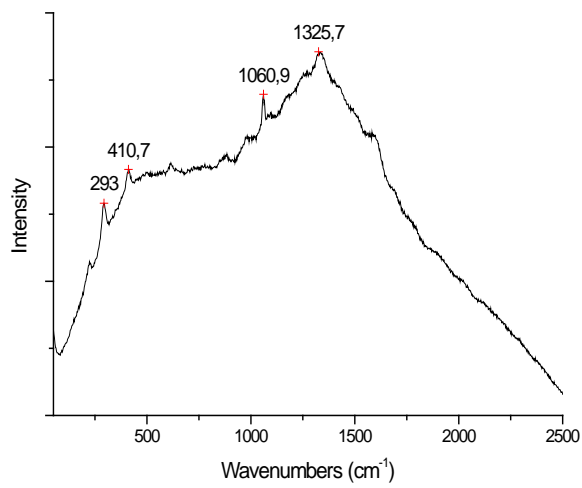
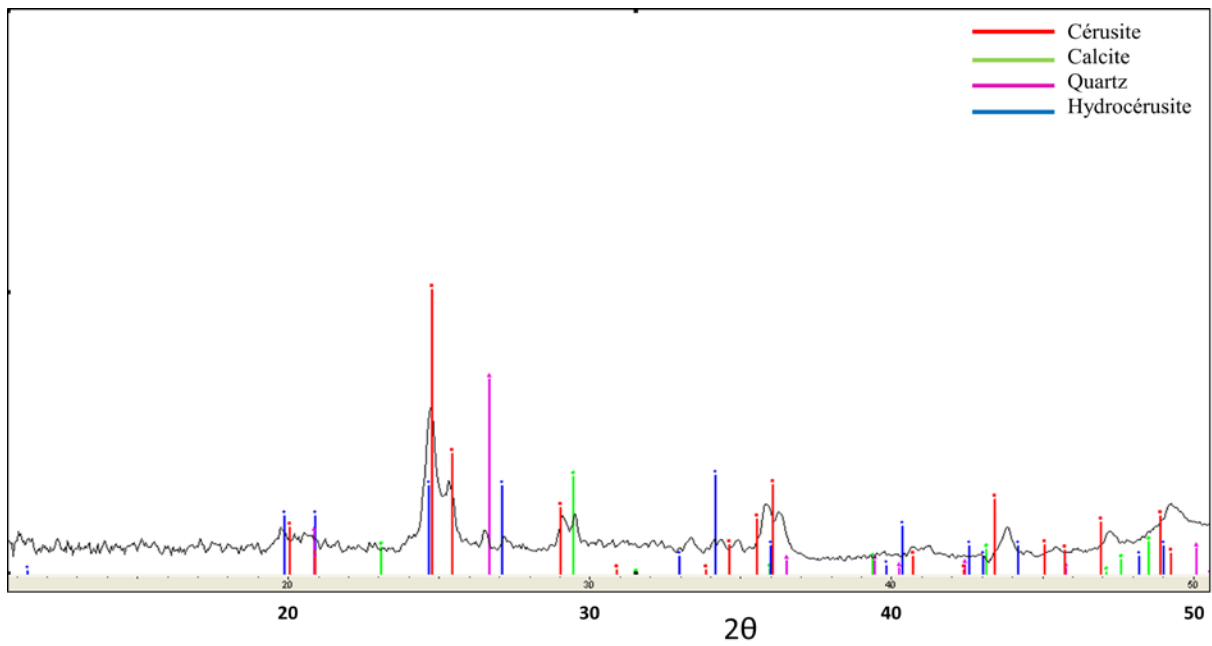
❖ 858A



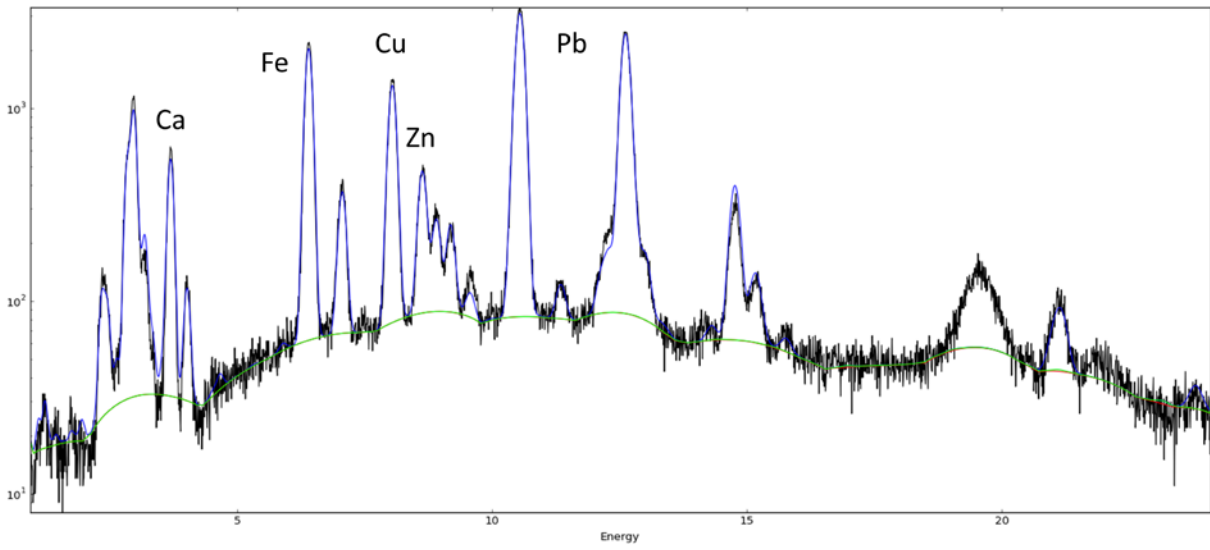
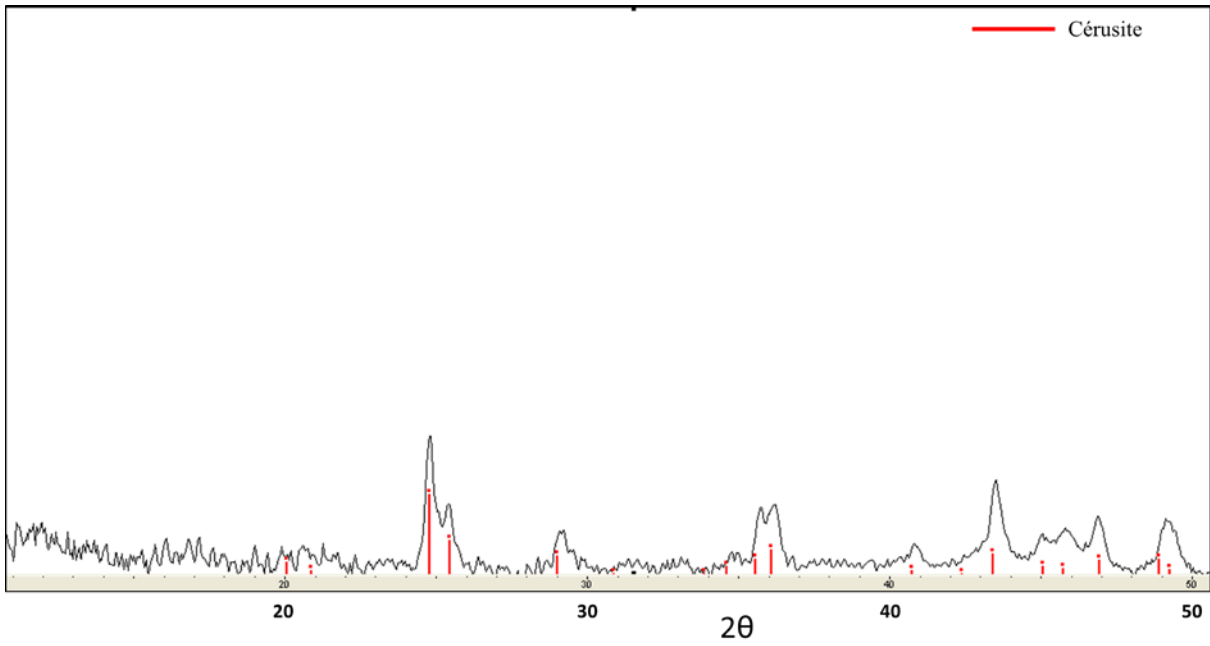
❖ 858B



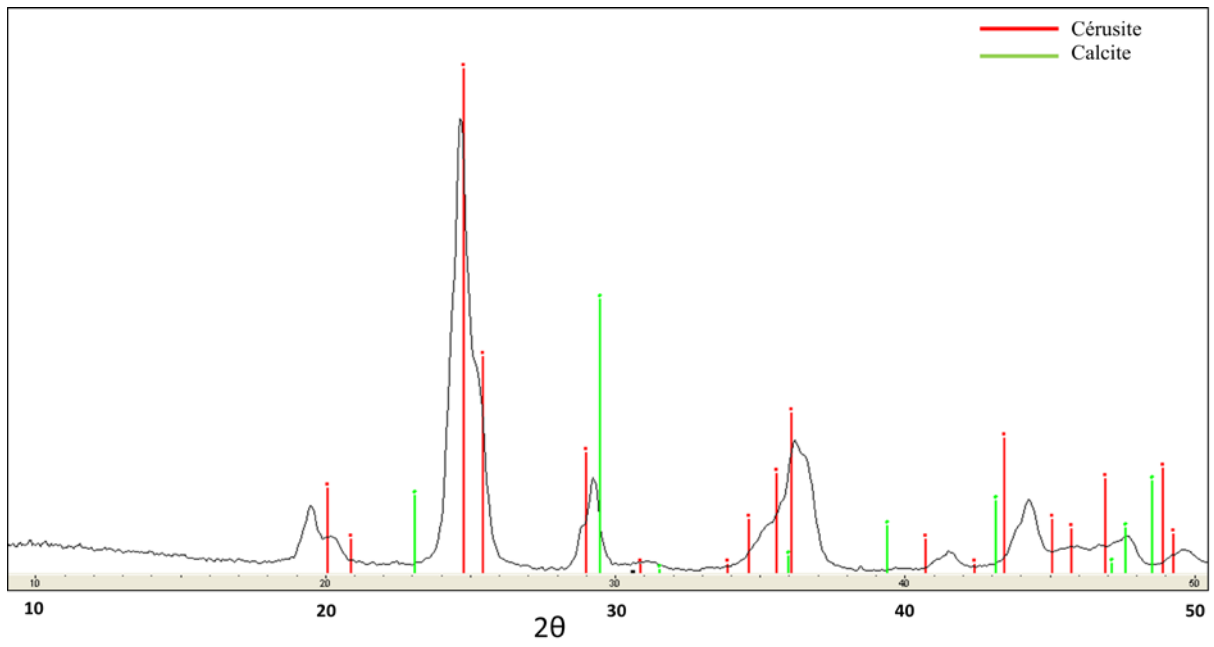
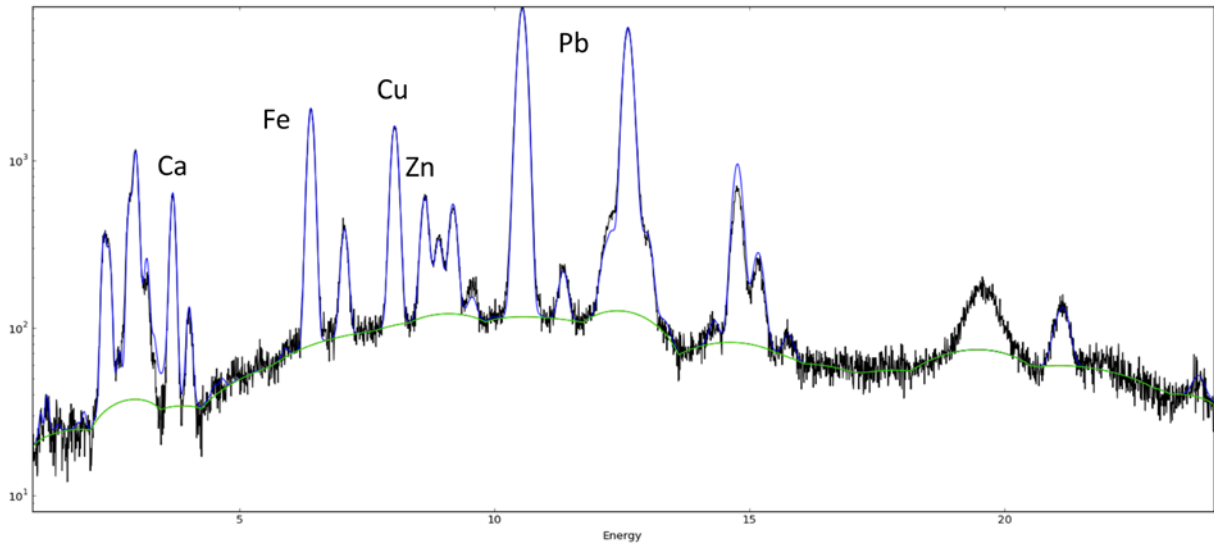
❖ 859A



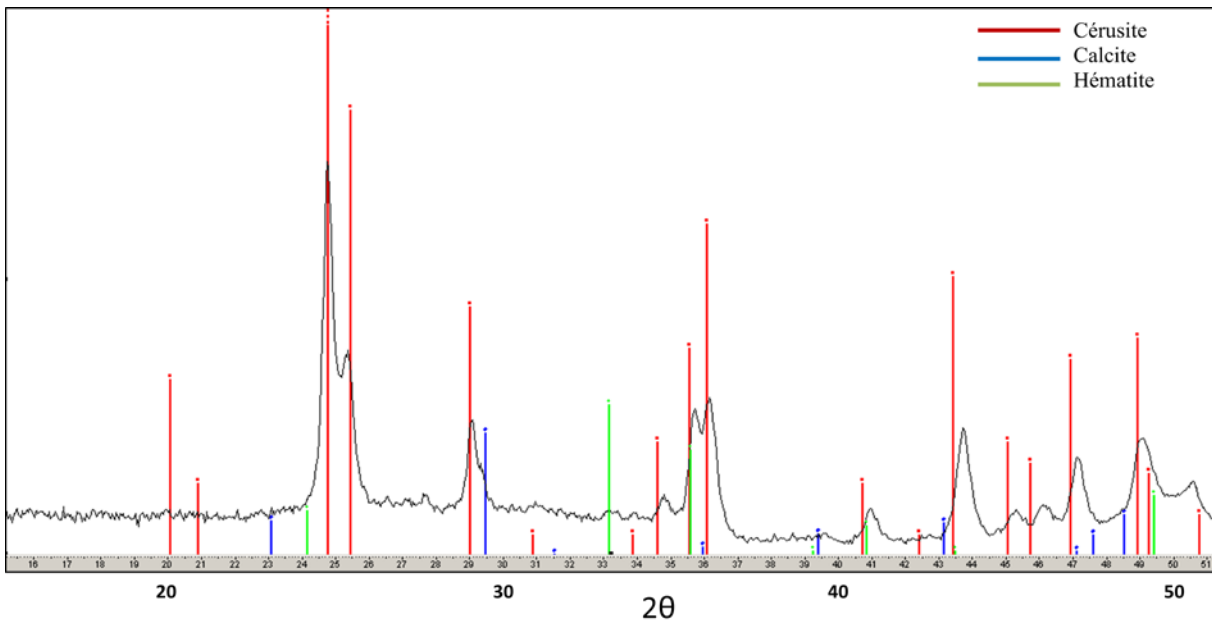
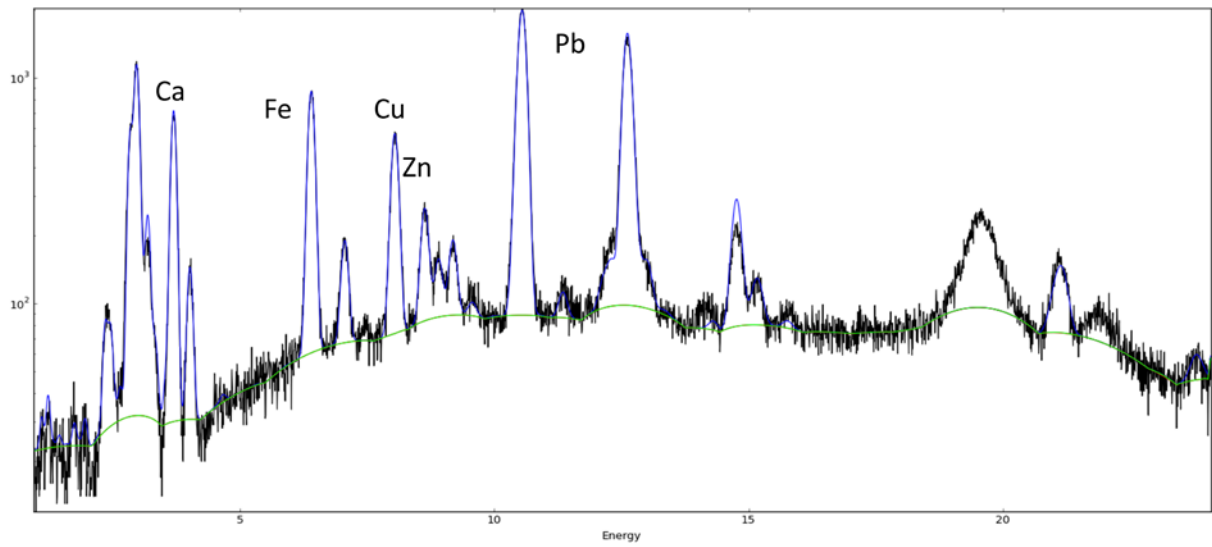
❖ 859B



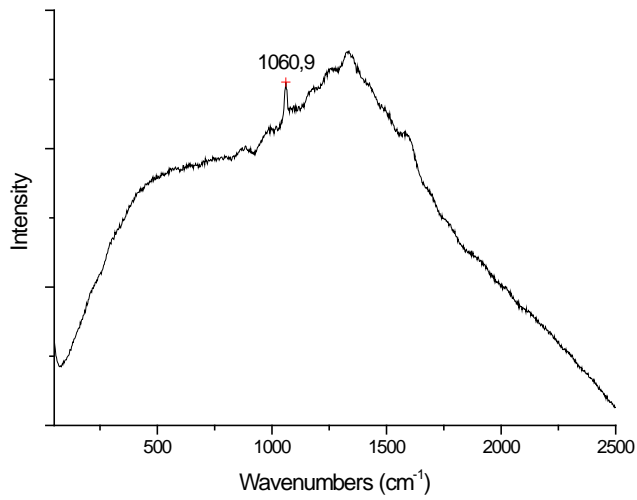
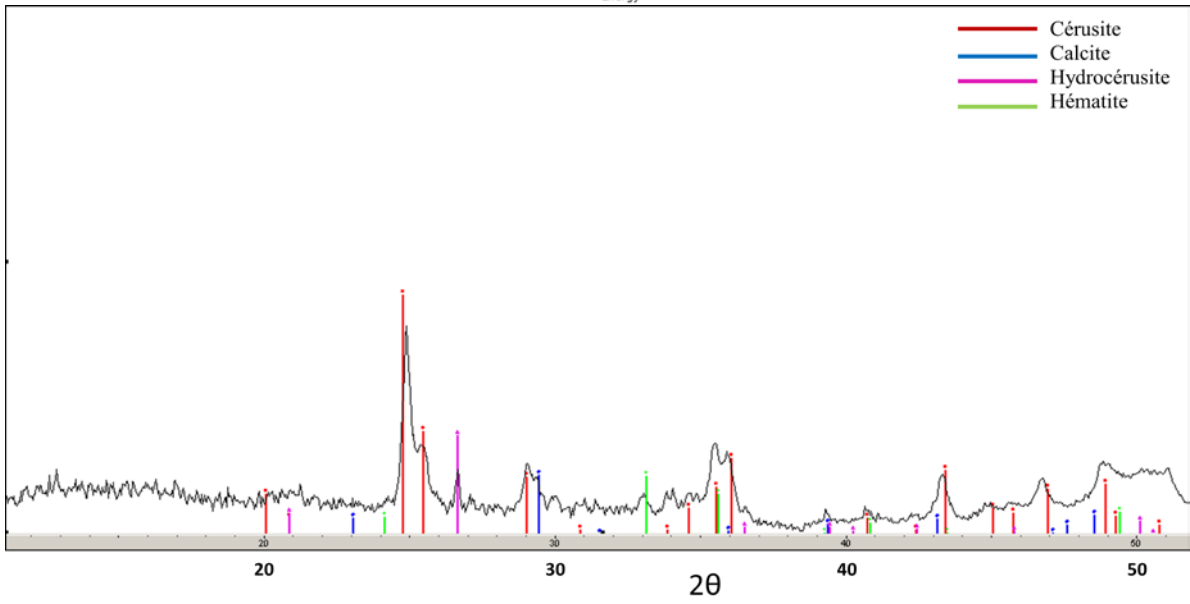
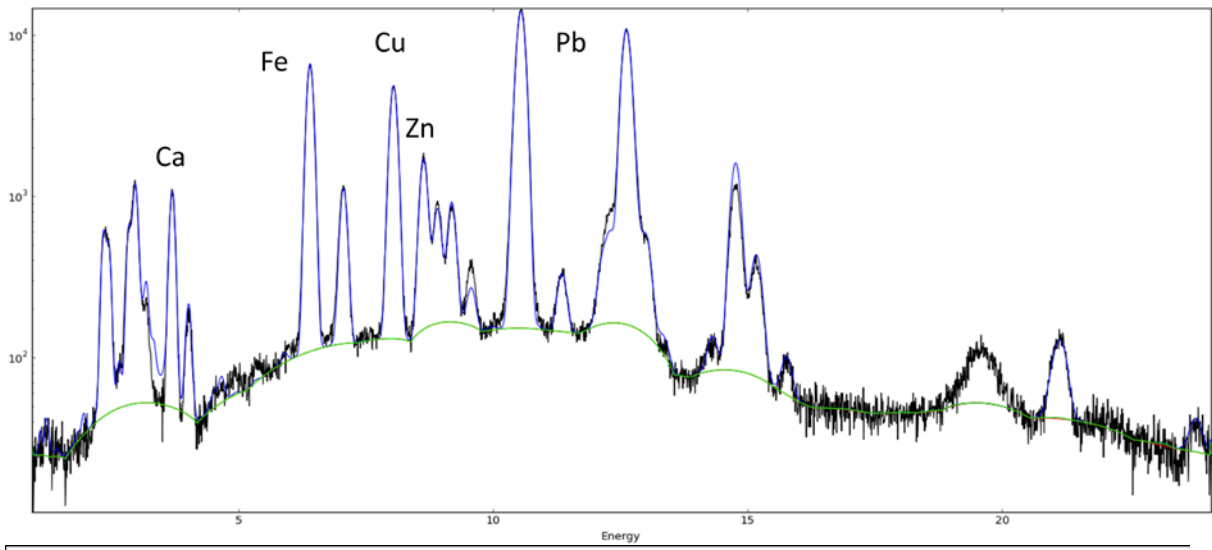
❖ 859C



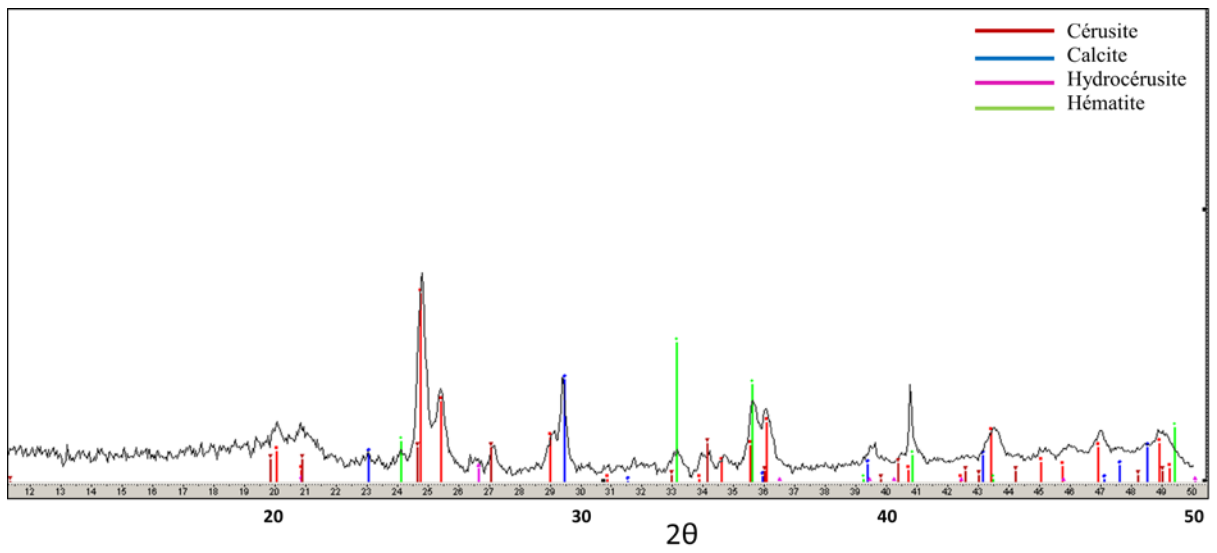
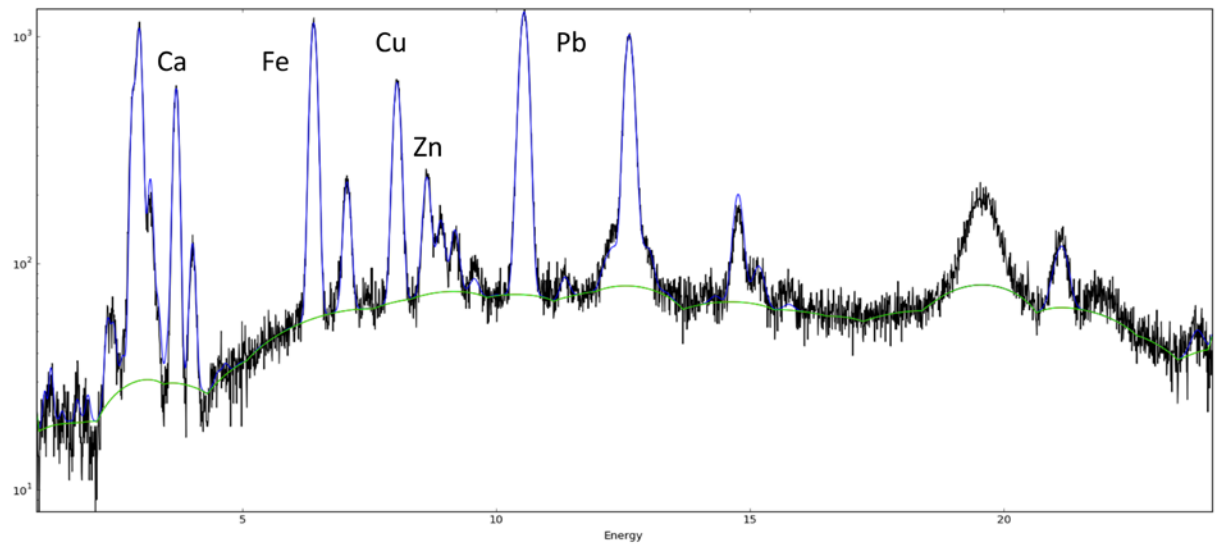
❖ 859D



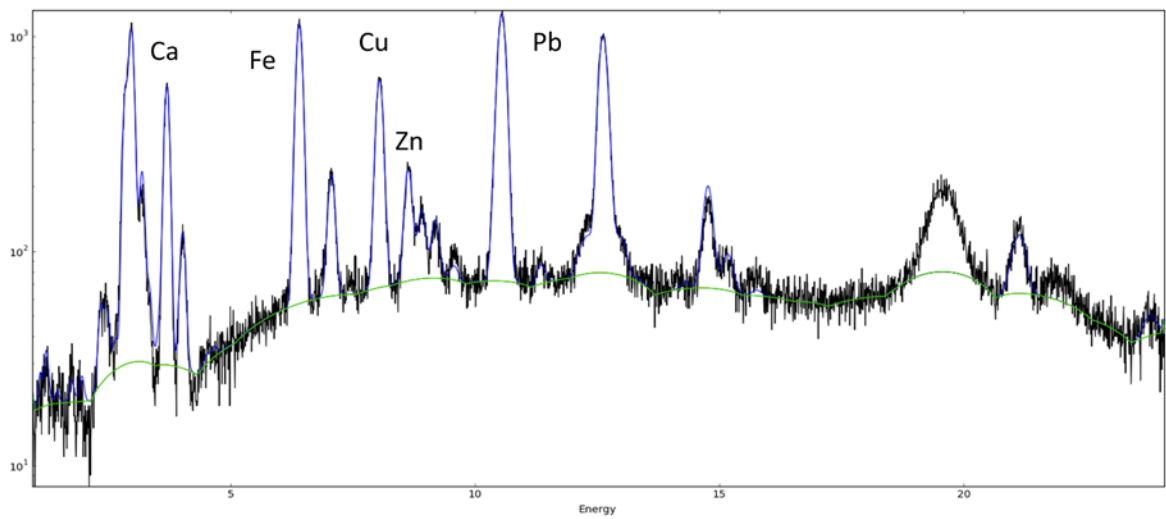
❖ 859E



❖ 859F

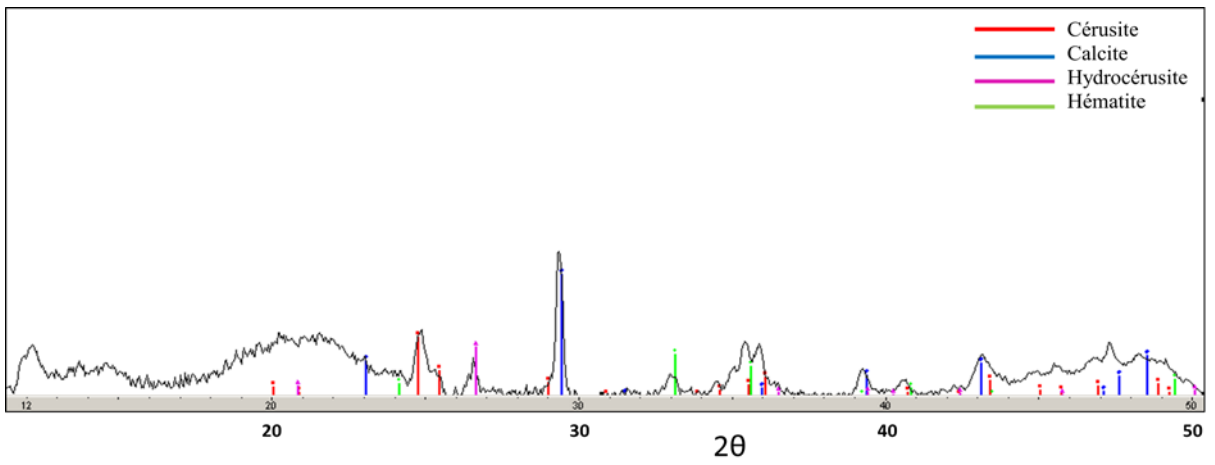
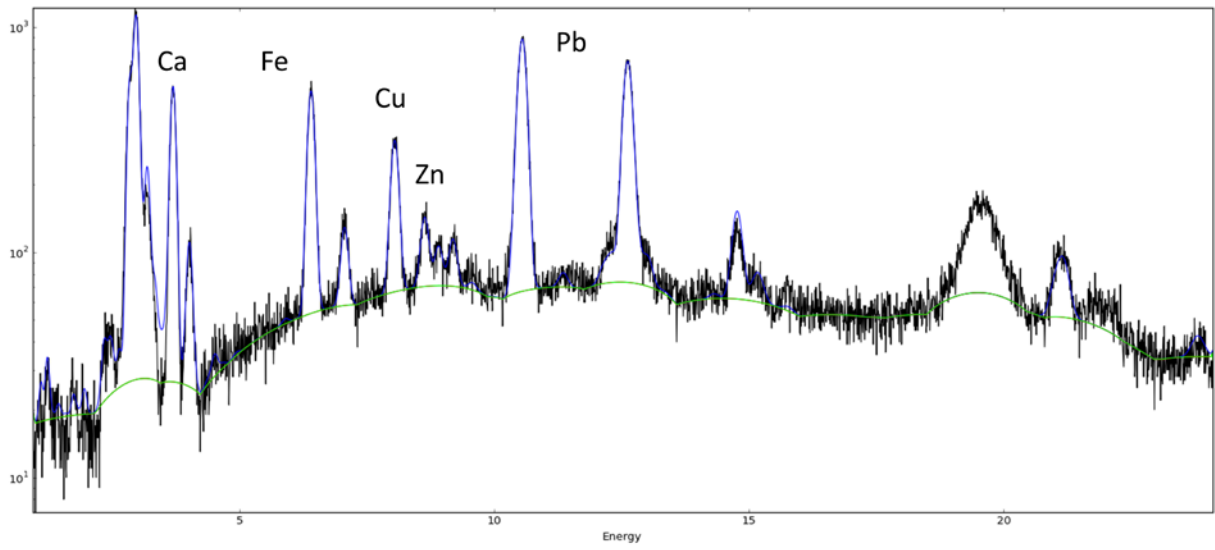


❖ 859G

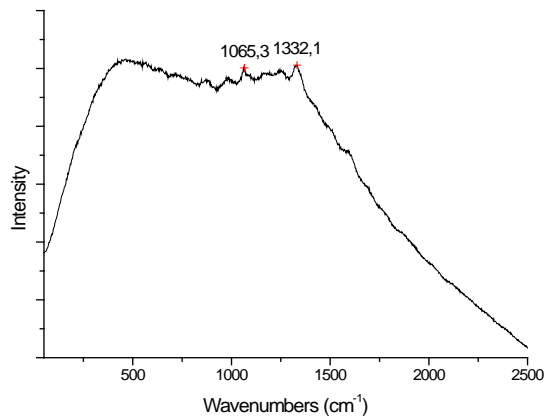
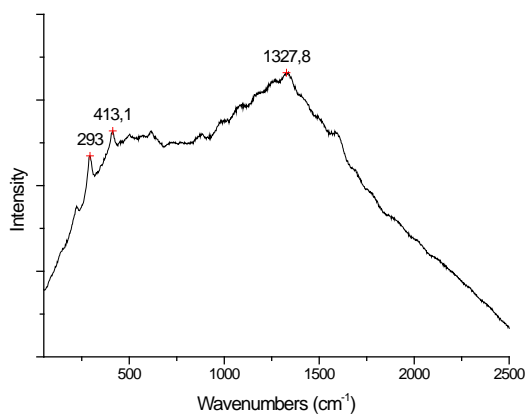
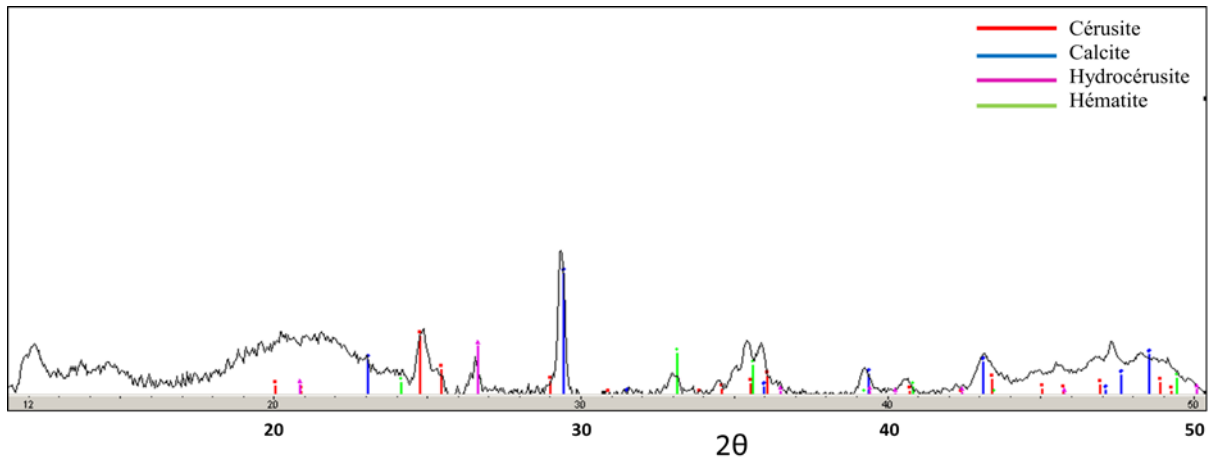
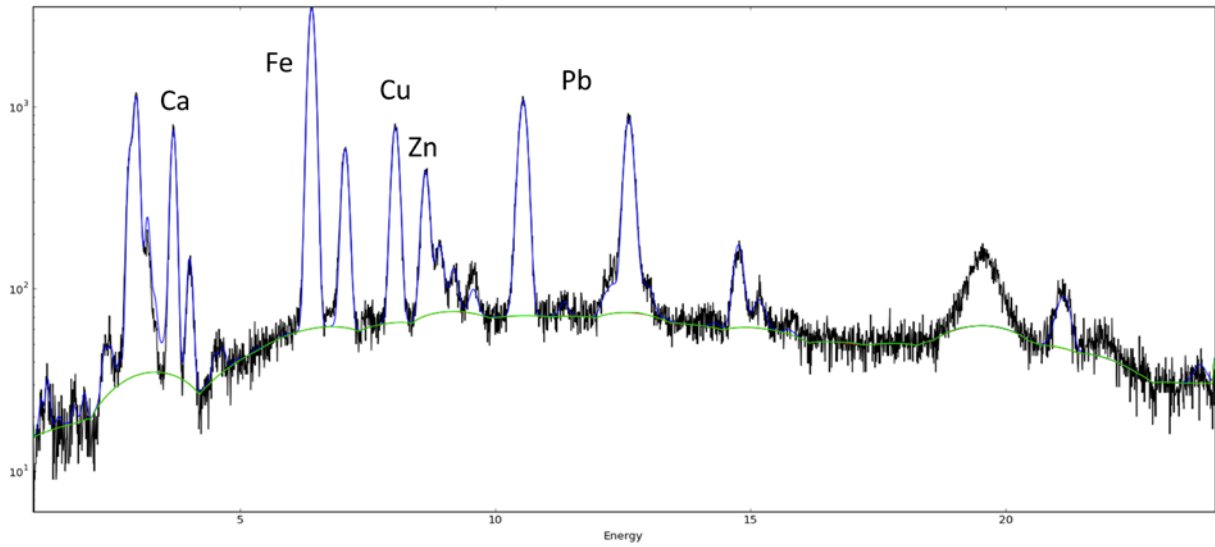




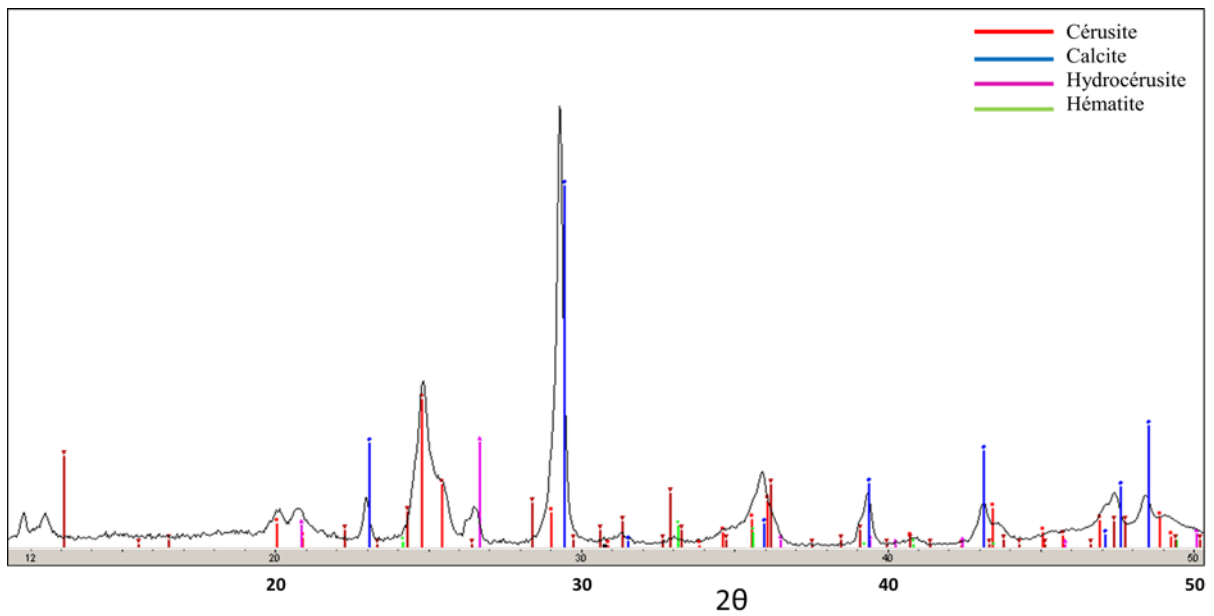
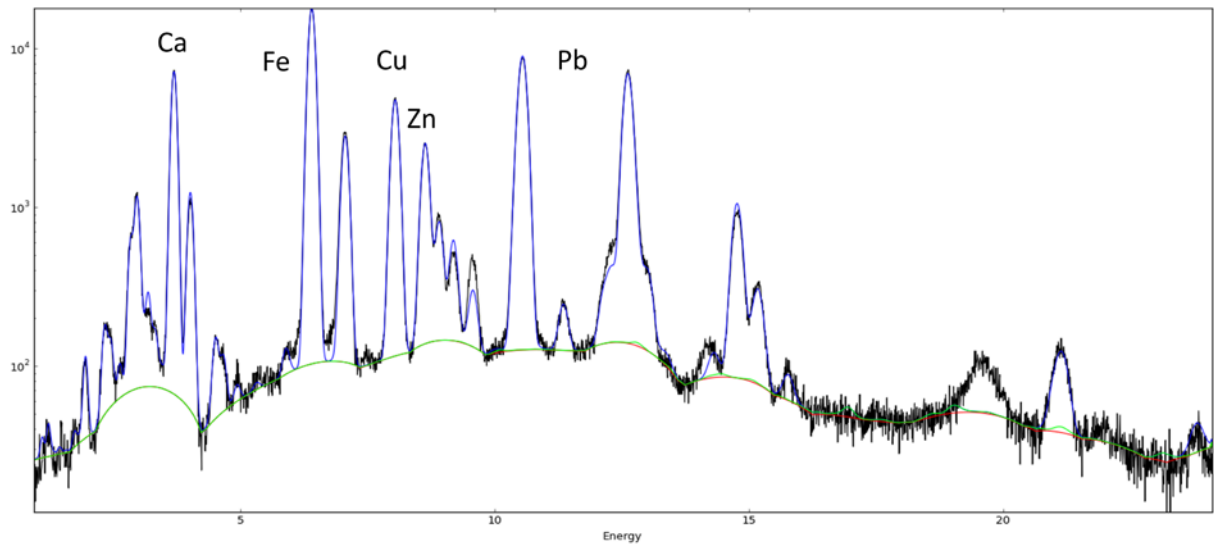
❖ 859H



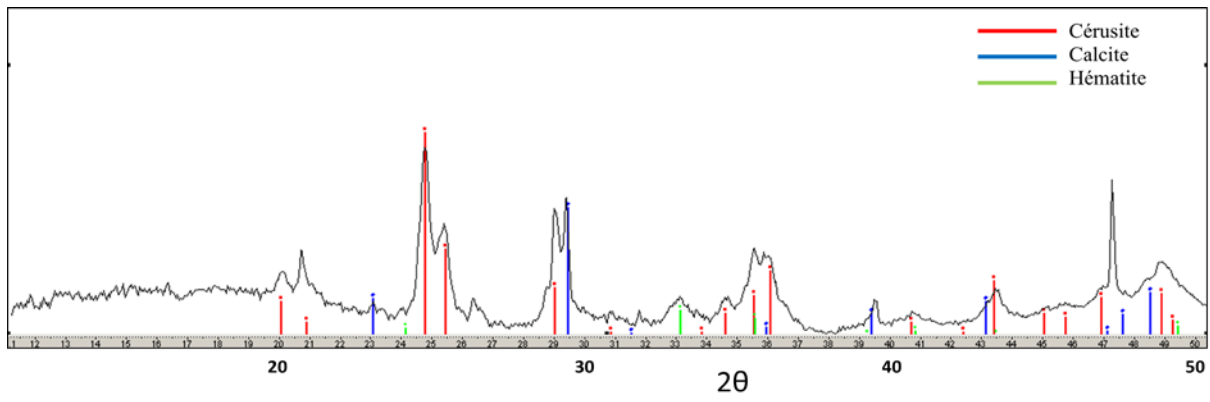
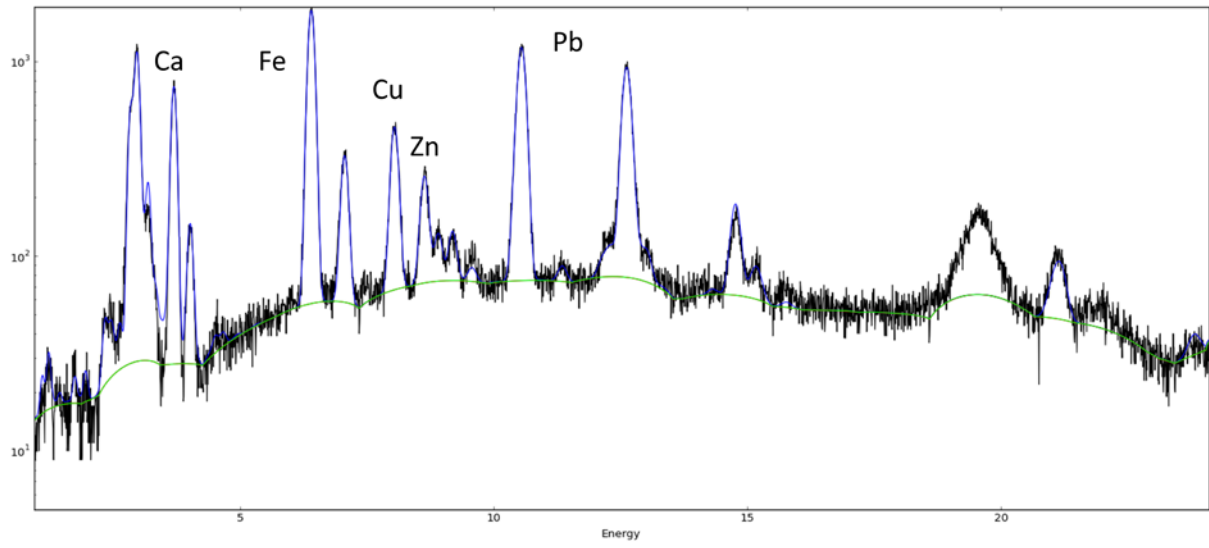
❖ 860A



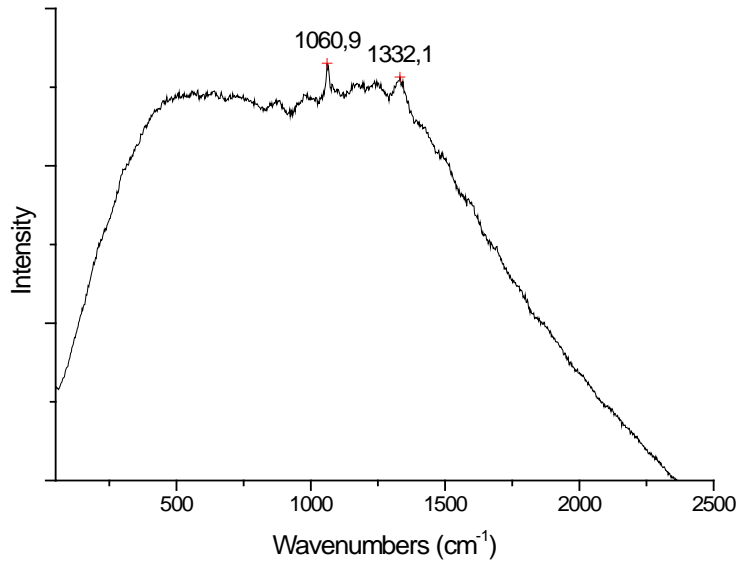
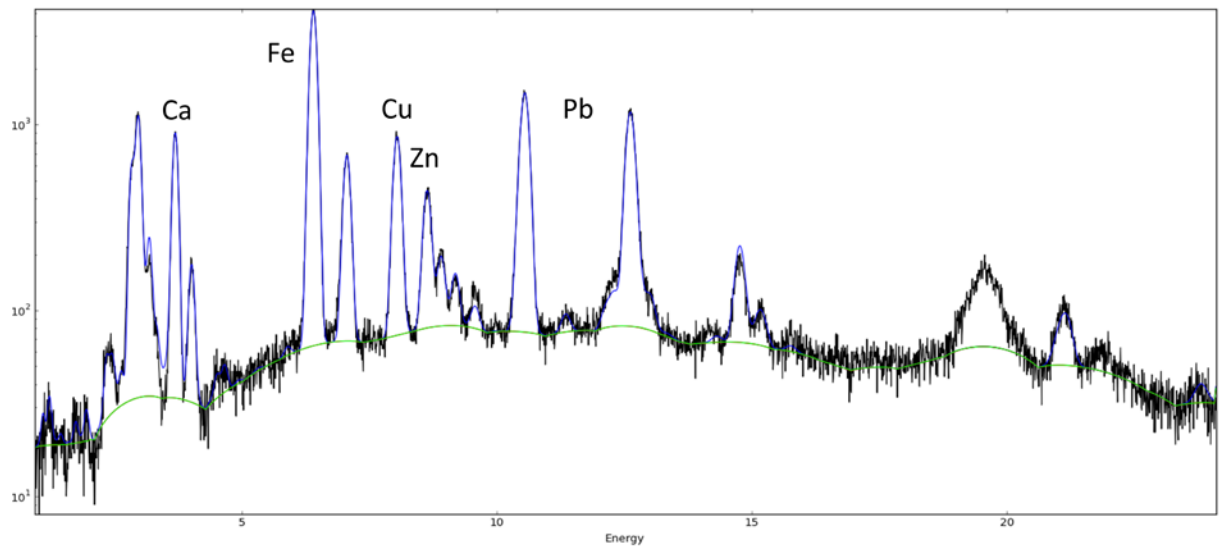
❖ 860B



❖ 860C

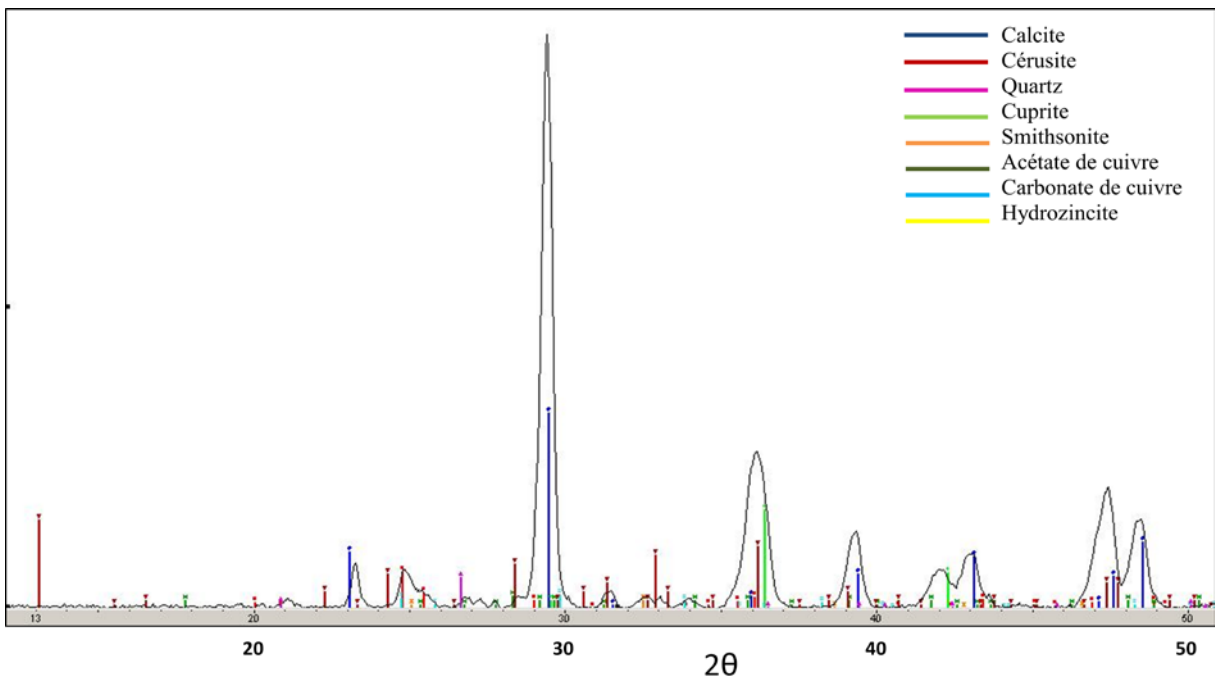
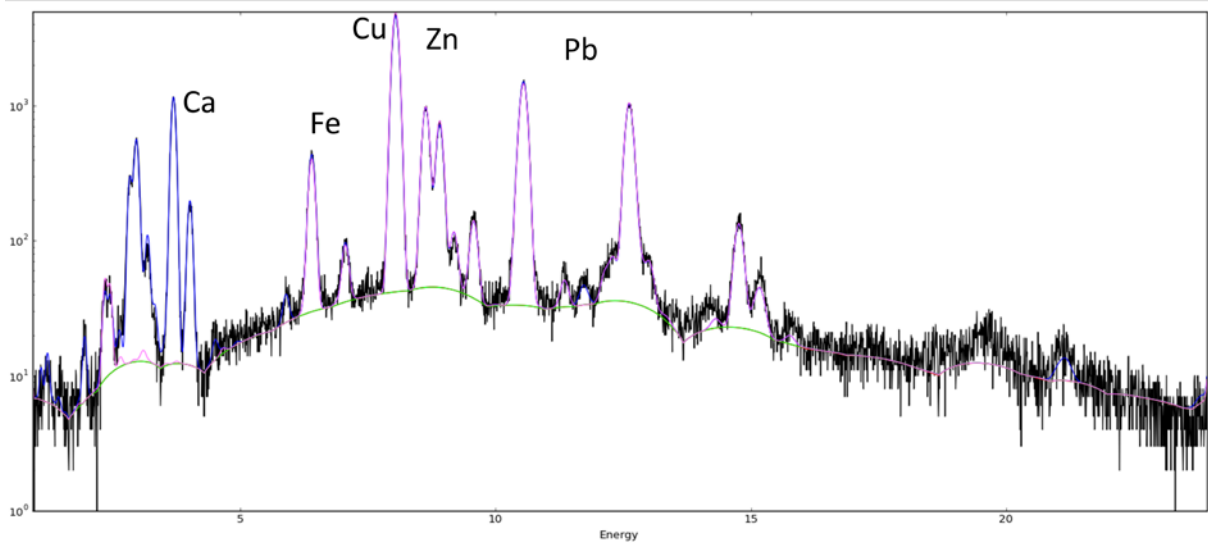


❖ 860D

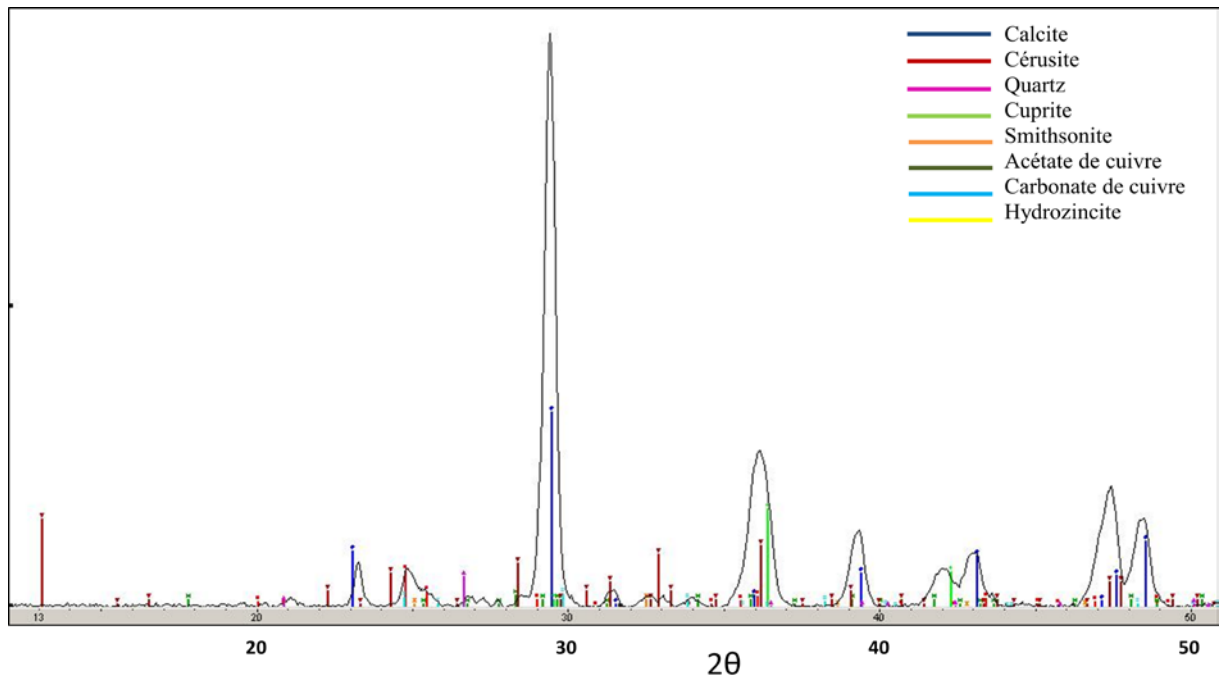
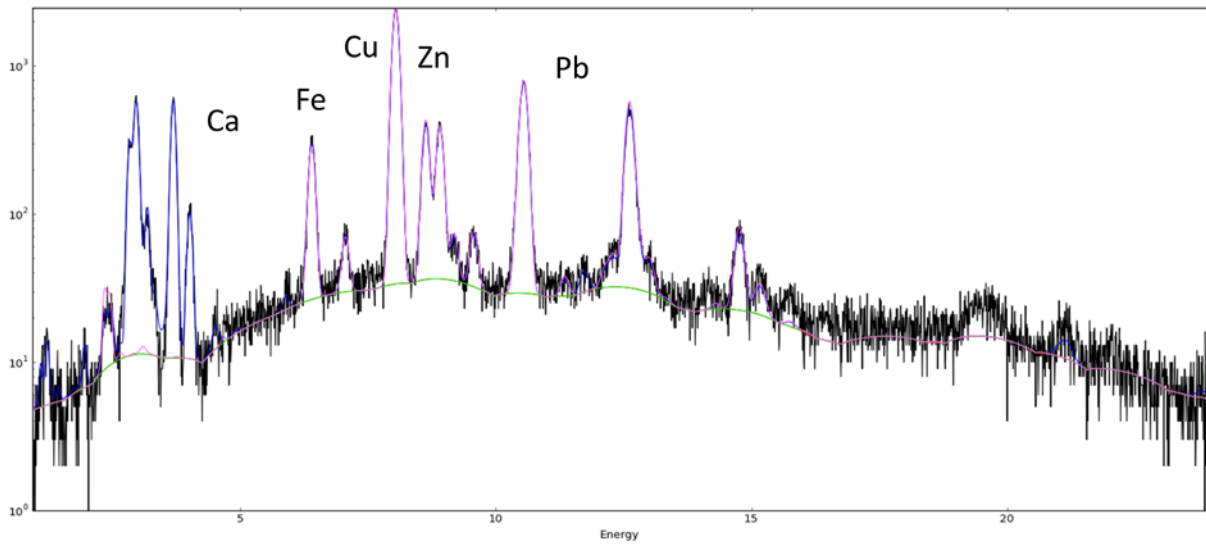


# Les collyres d'Este

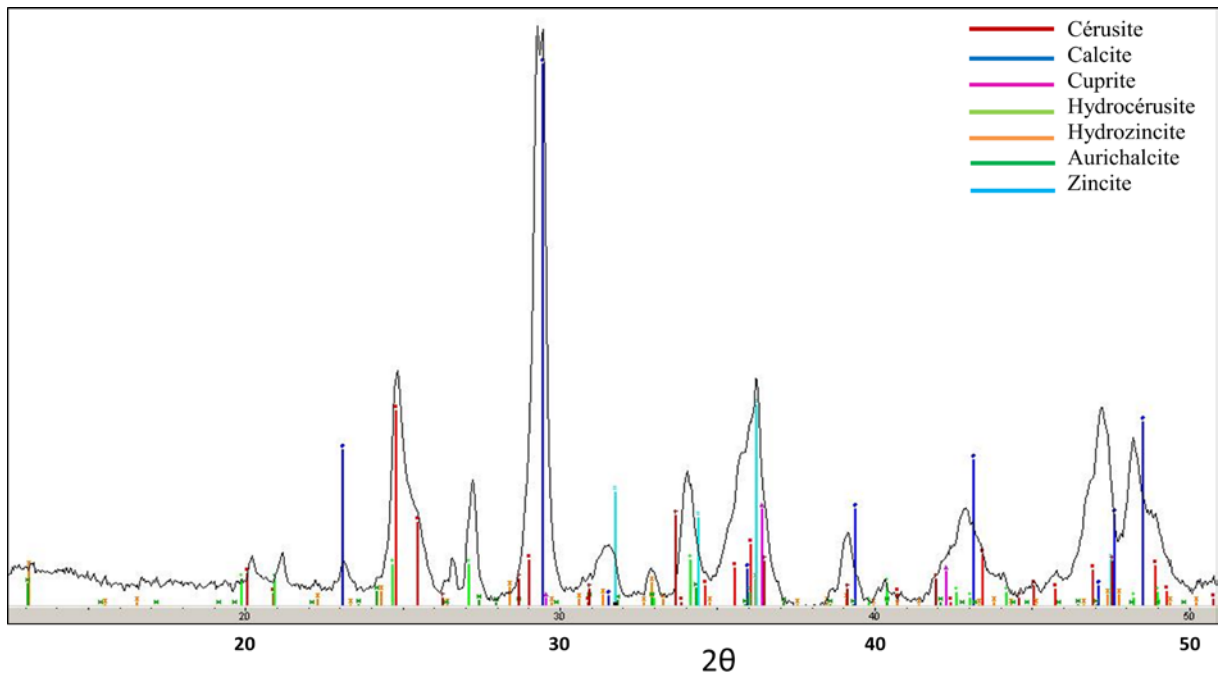
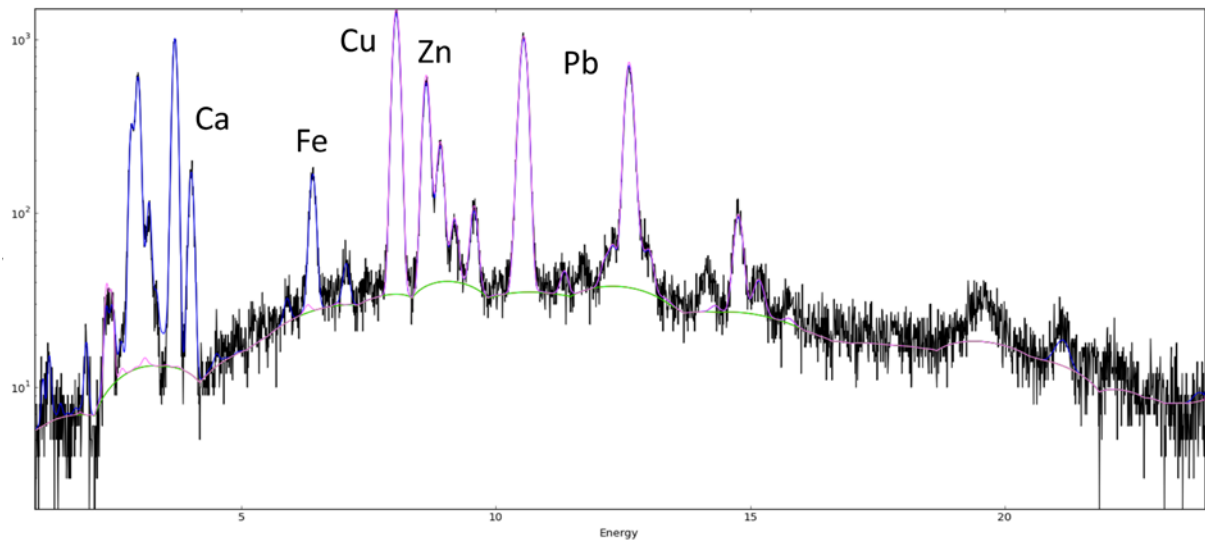
## ❖ Collyre 1



## ❖ Collyre 2

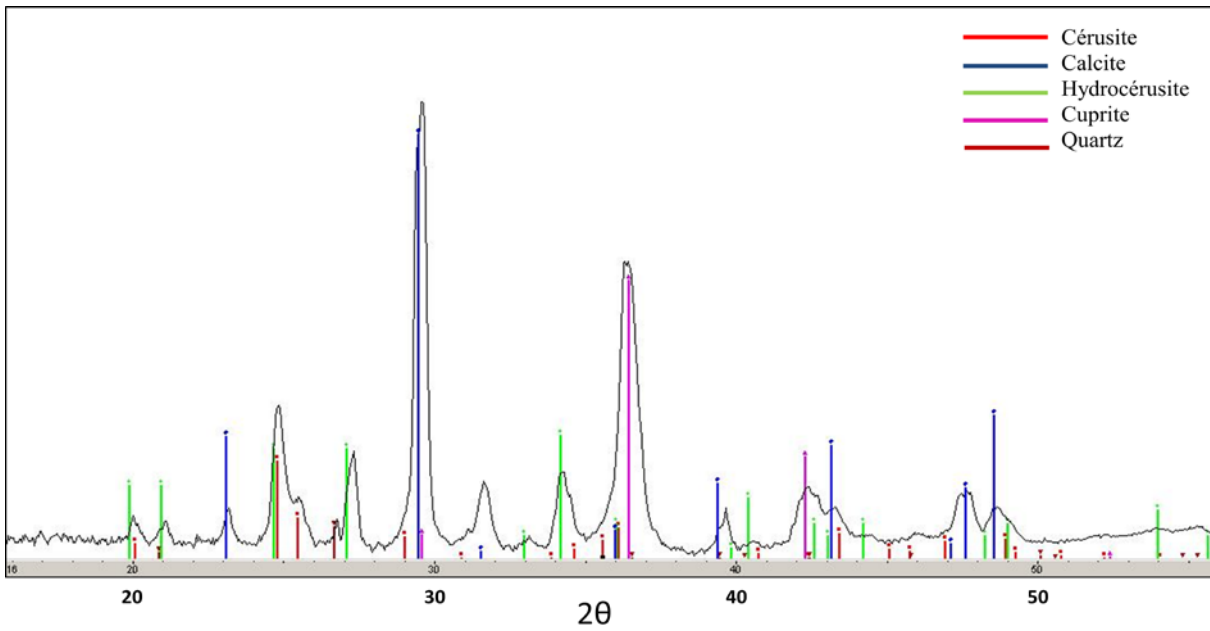
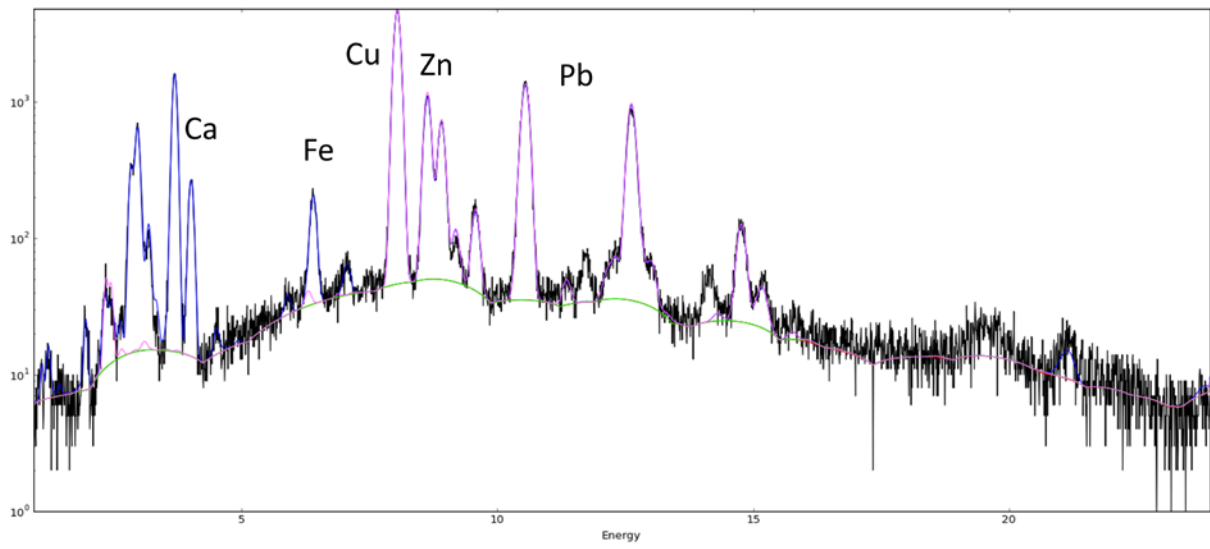


❖ Collyre 3

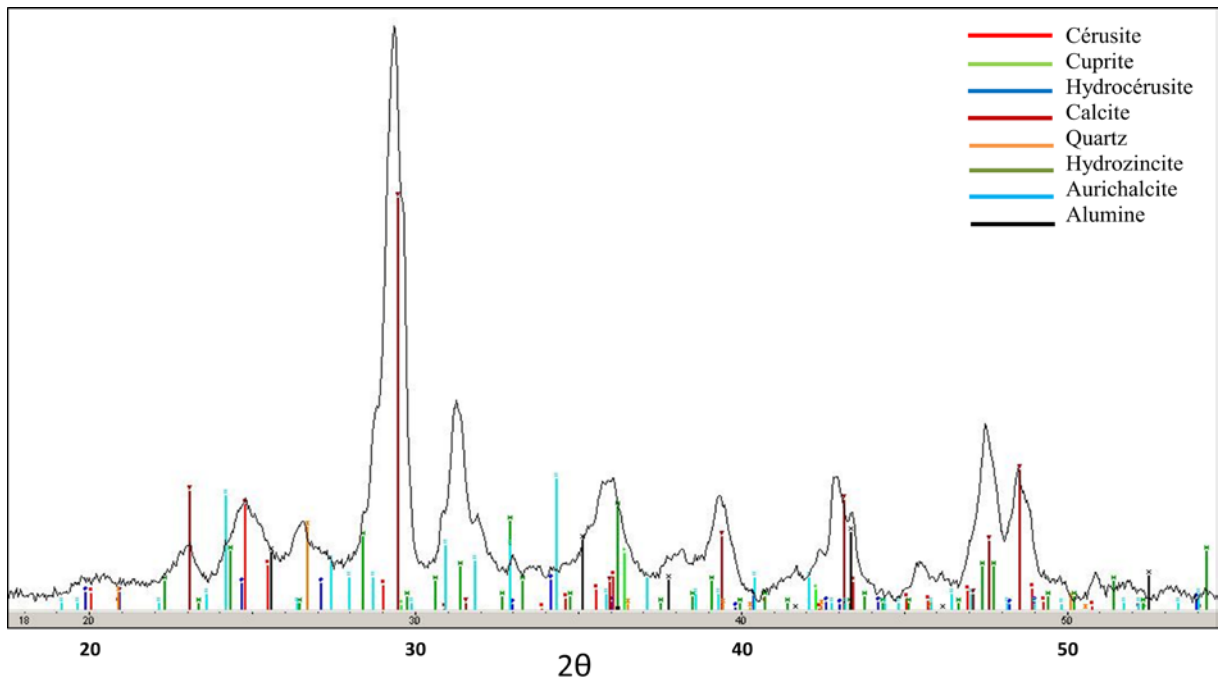
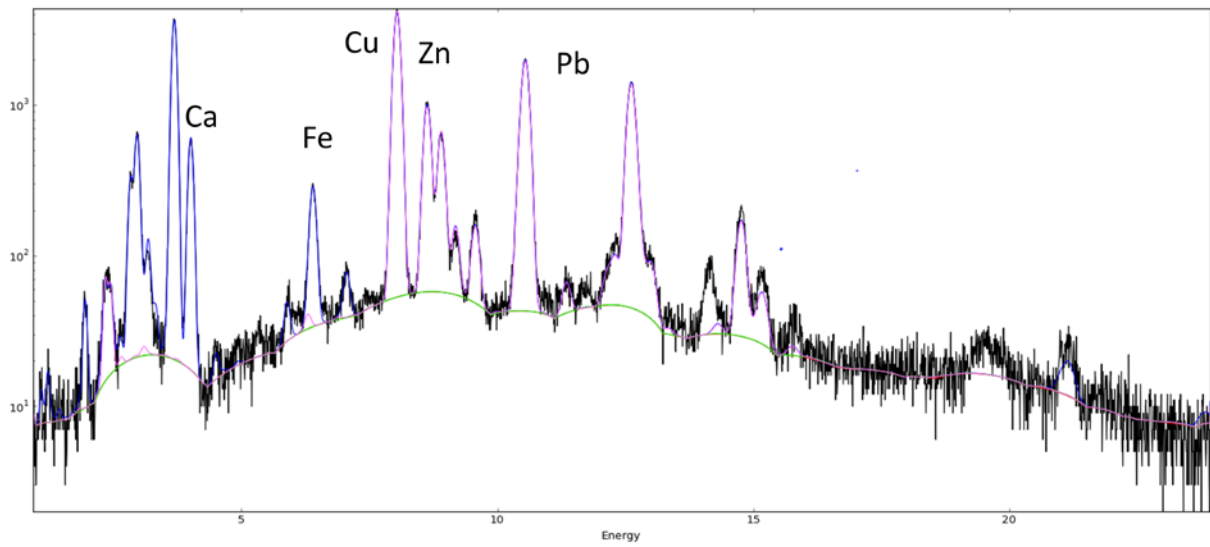




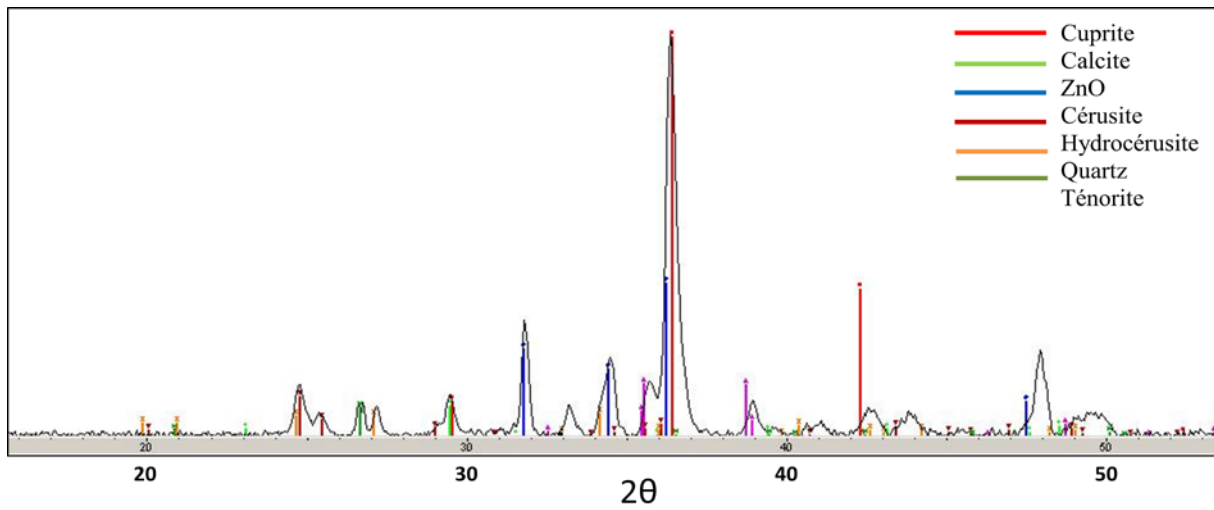
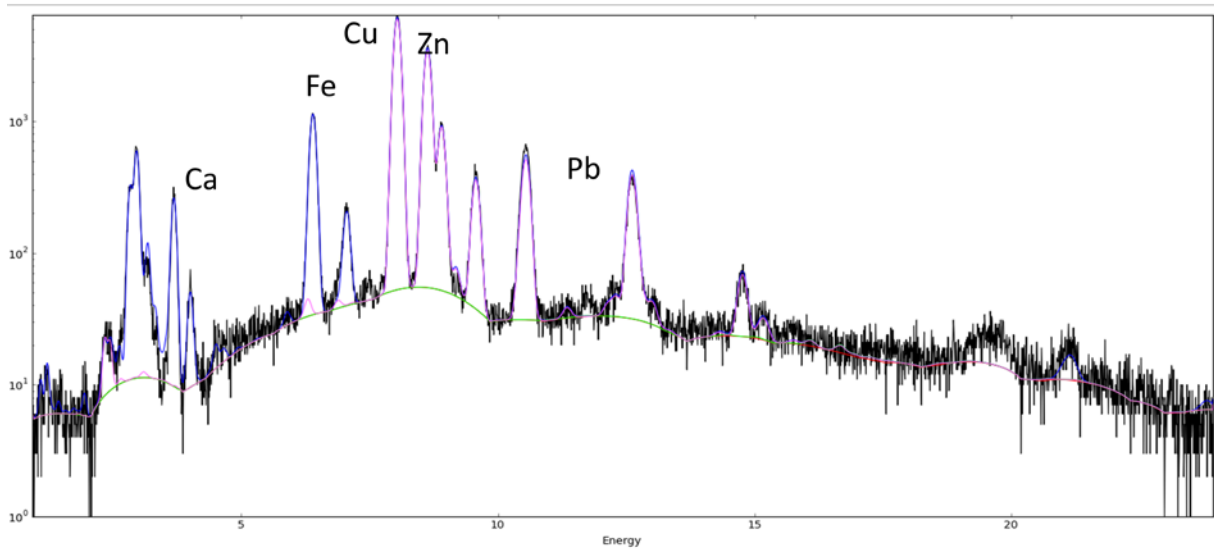
❖ Collyre 4



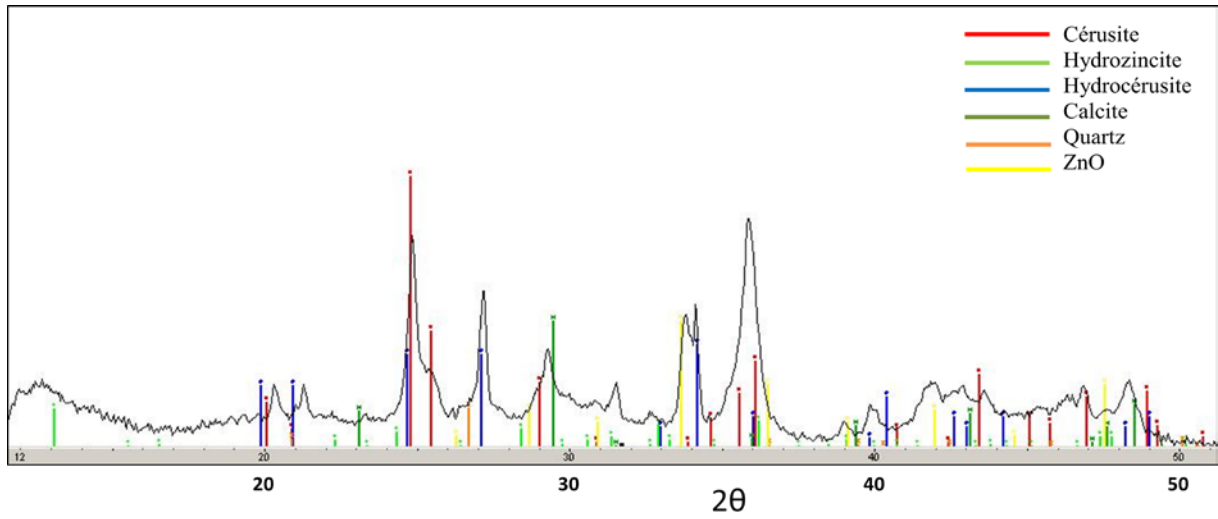
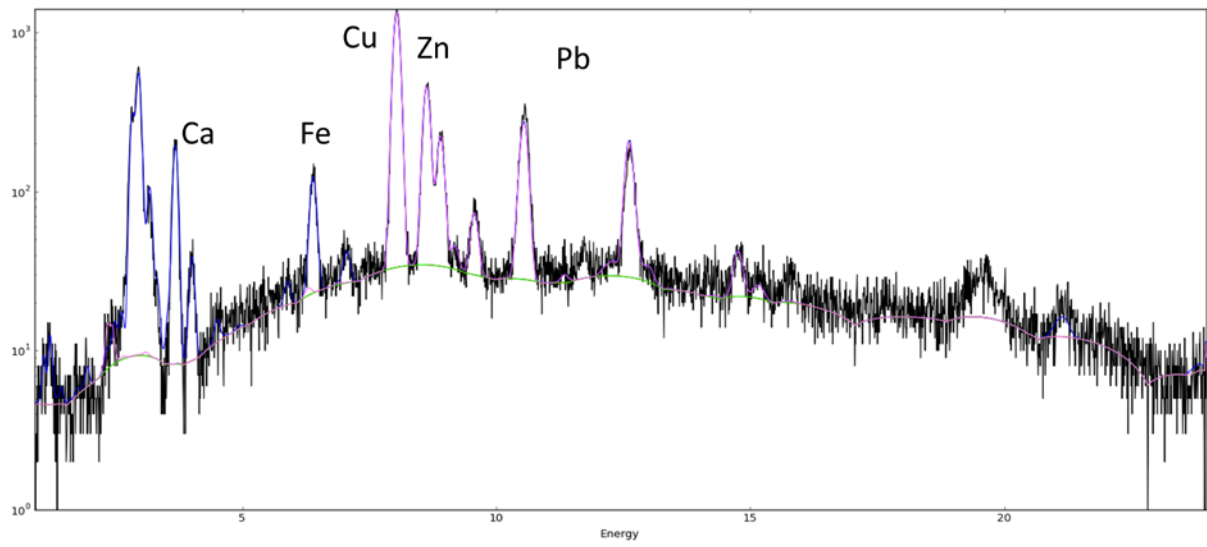
❖ Collyre 5



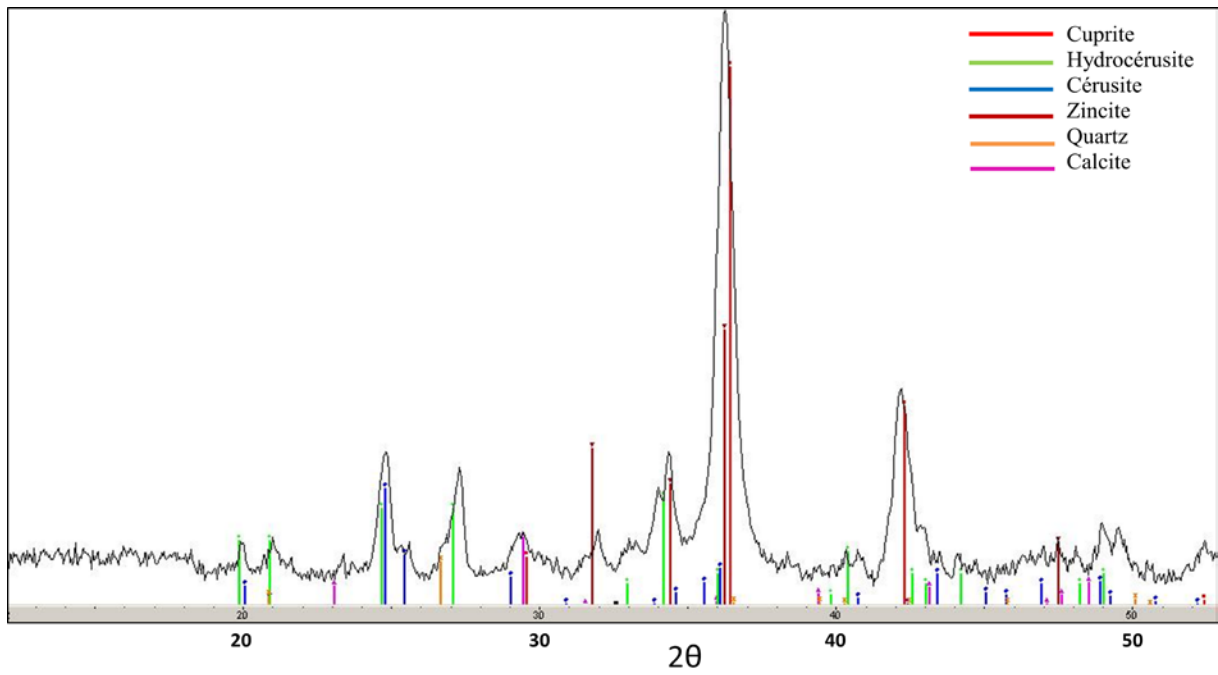
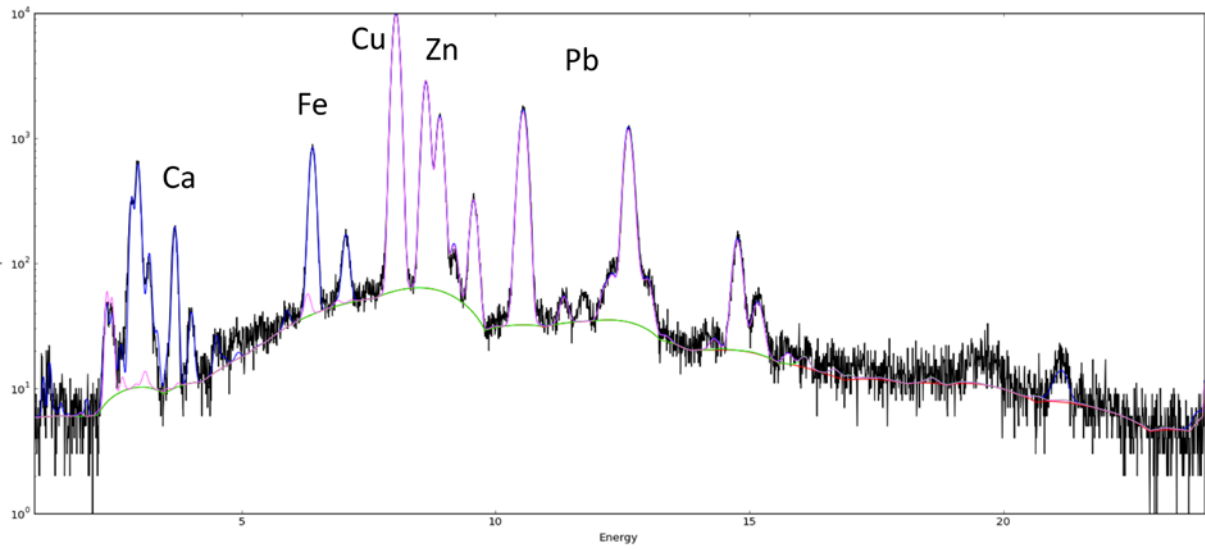
❖ Collyre 6



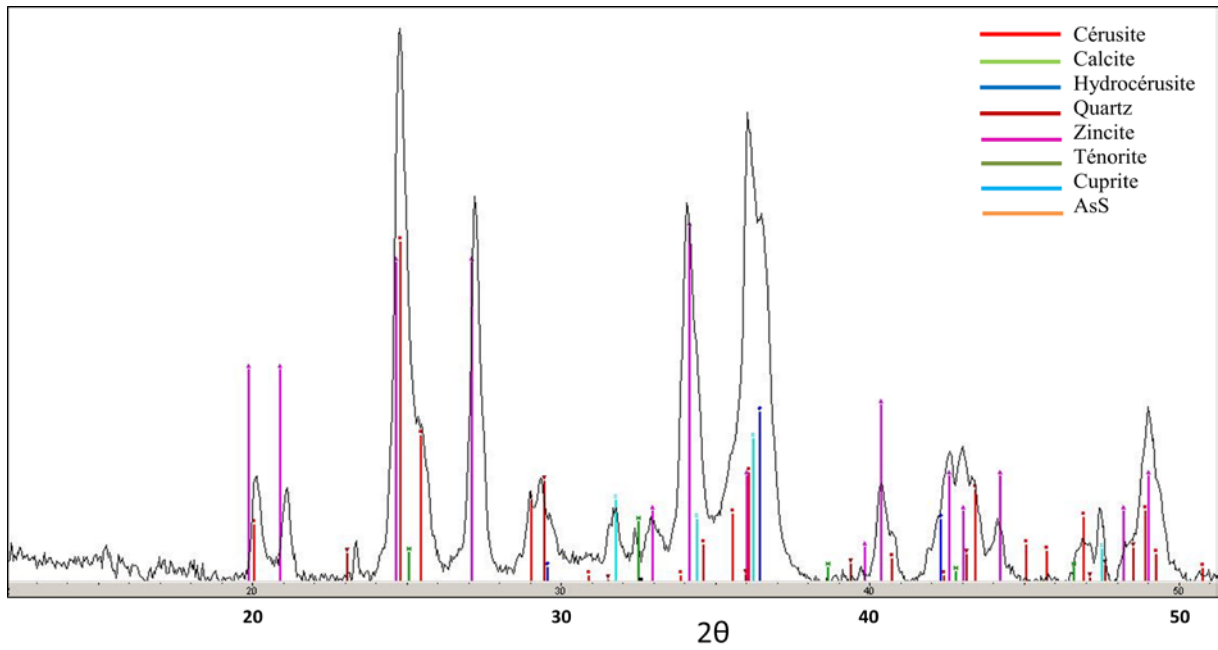
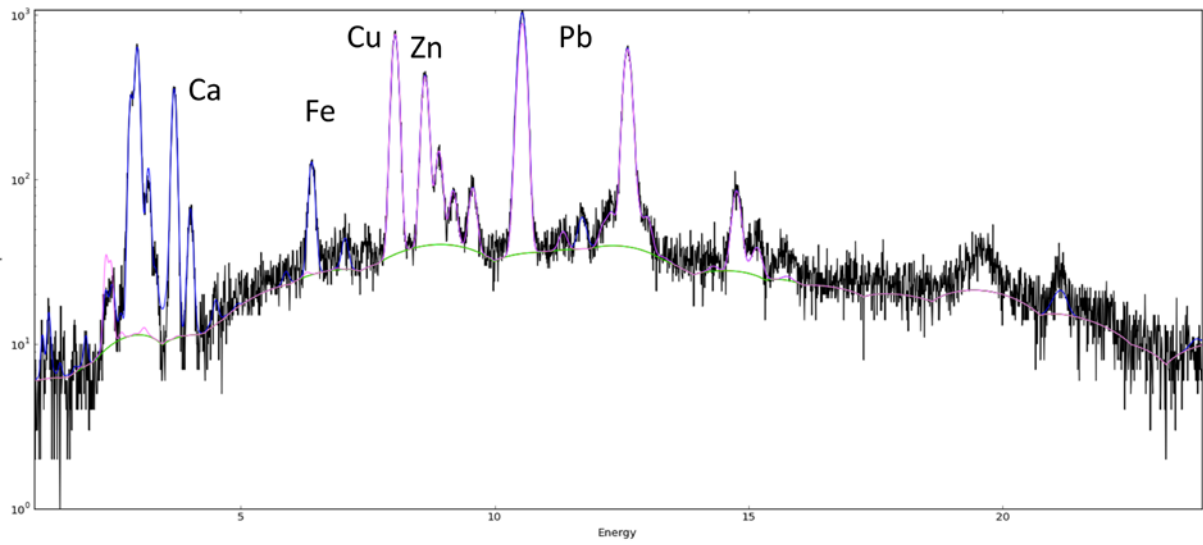
❖ Collyre 7



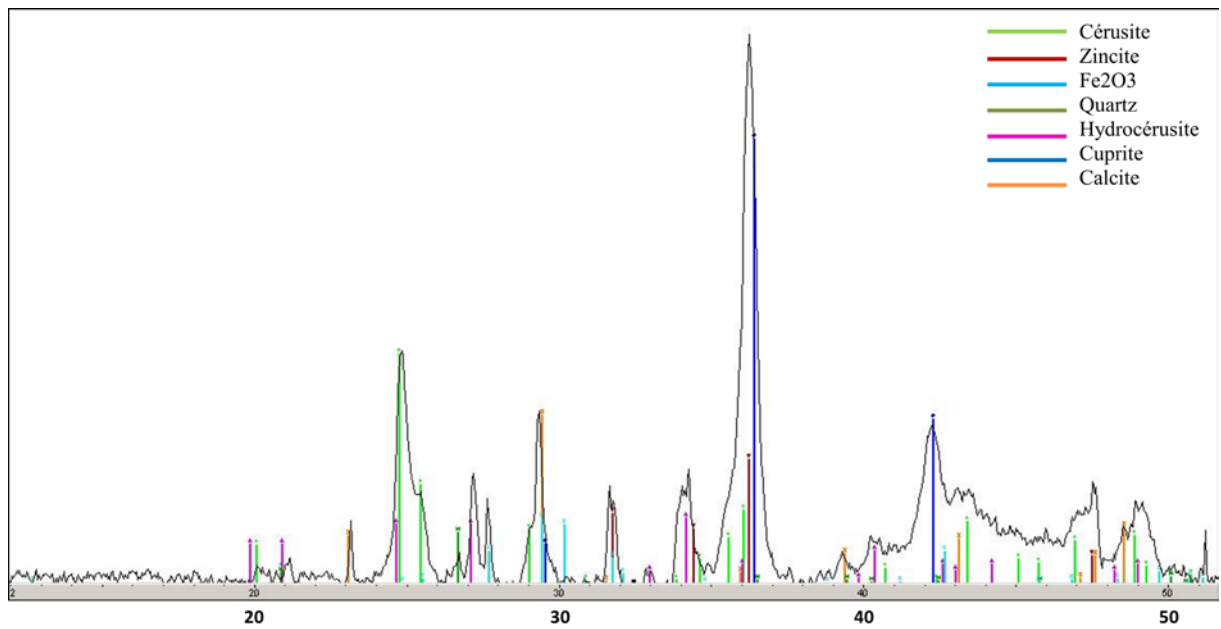
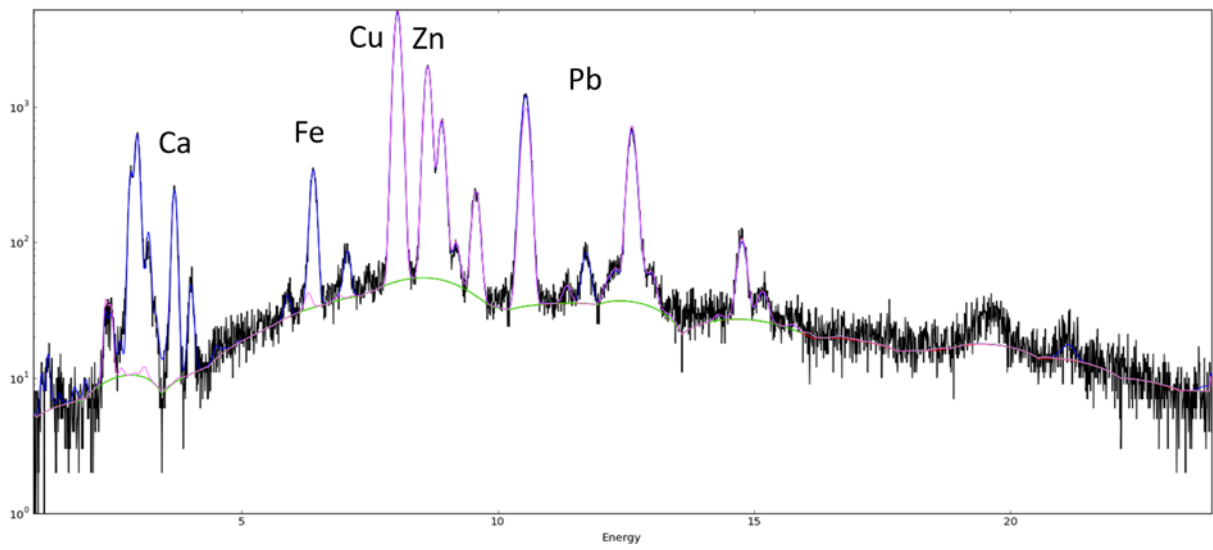
❖ Collyre 8



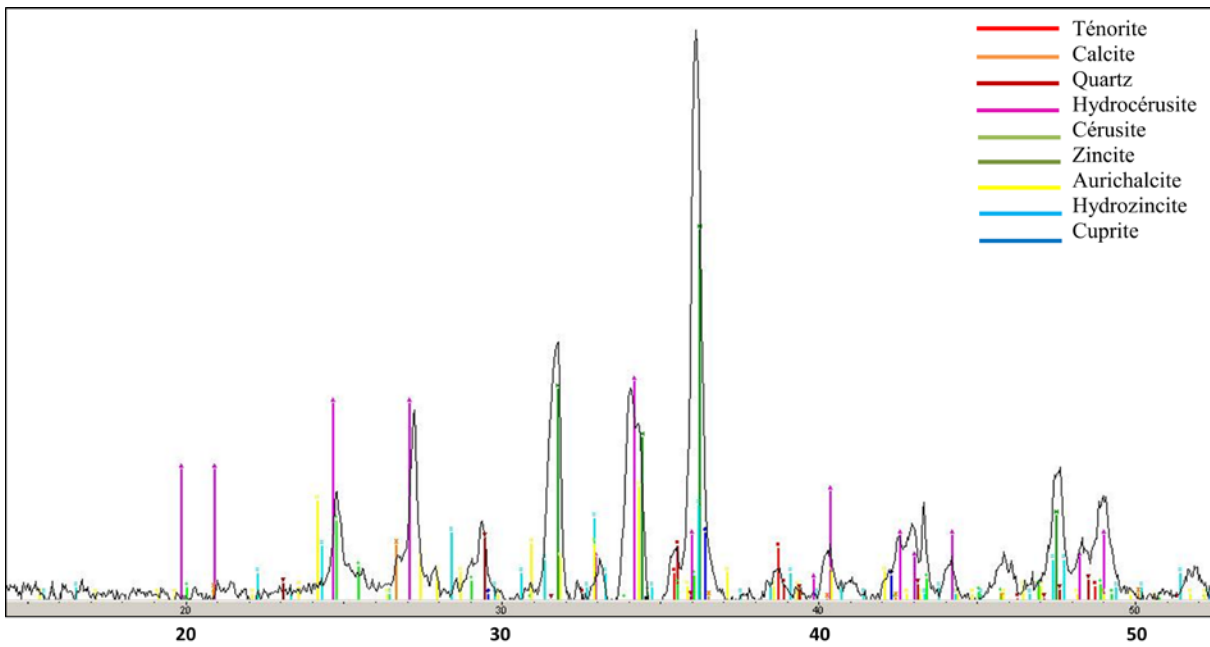
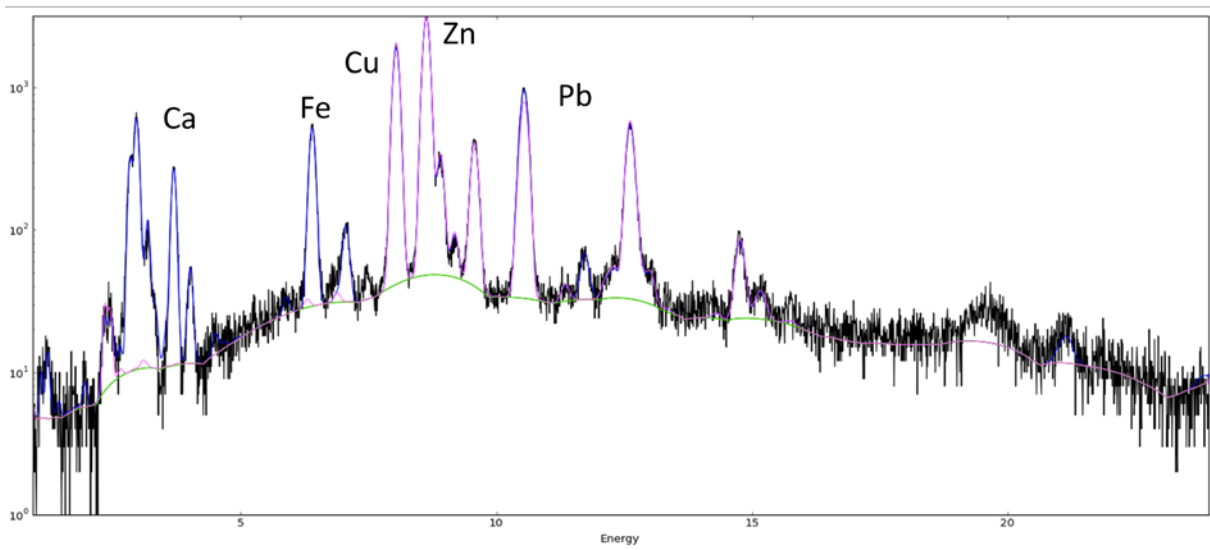
❖ Collyre 9



❖ Collyre 10

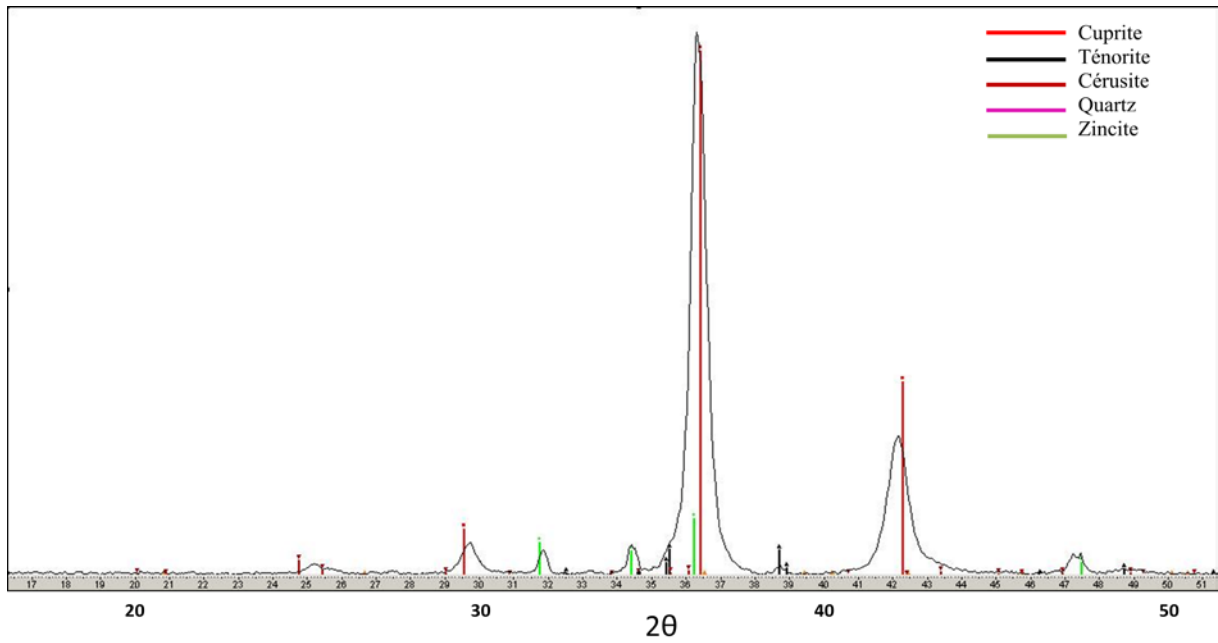
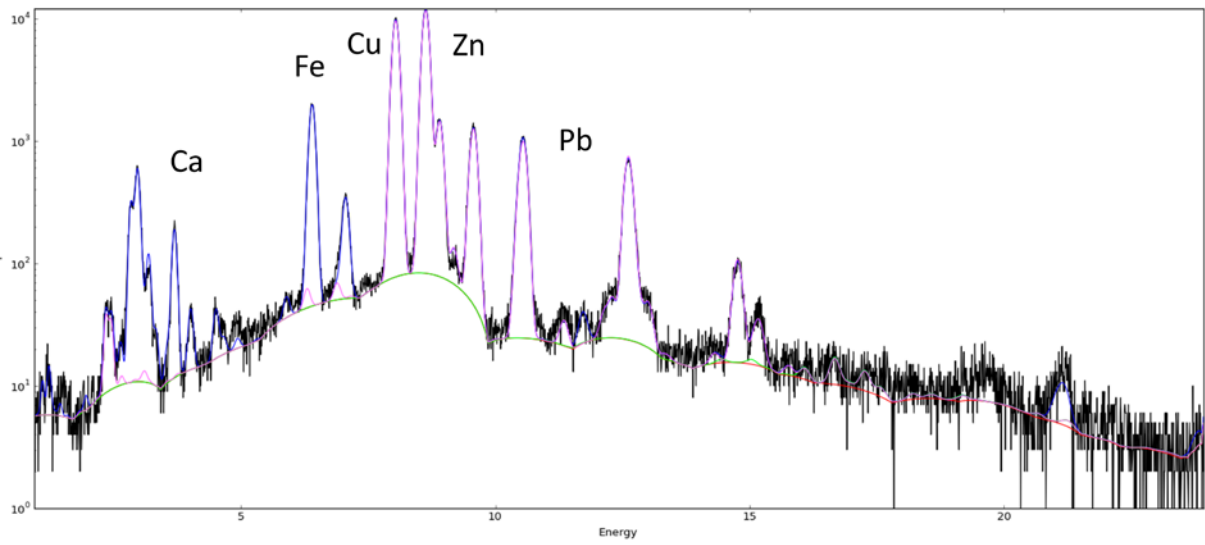


❖ Collyre 11

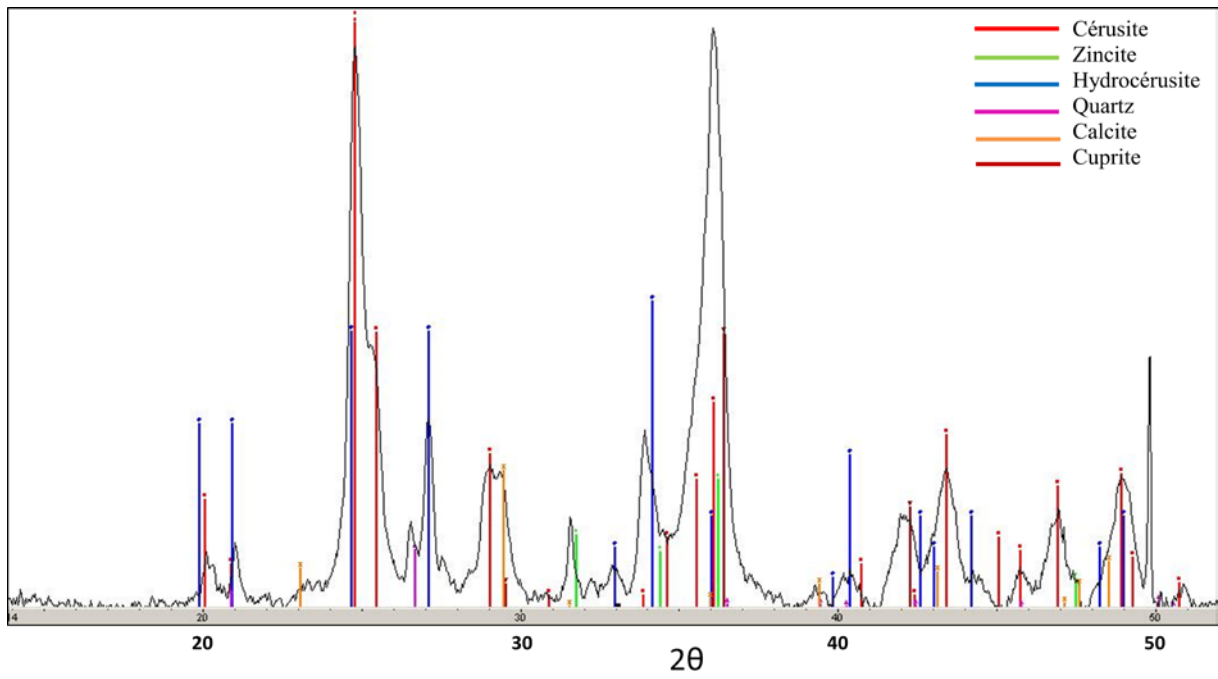
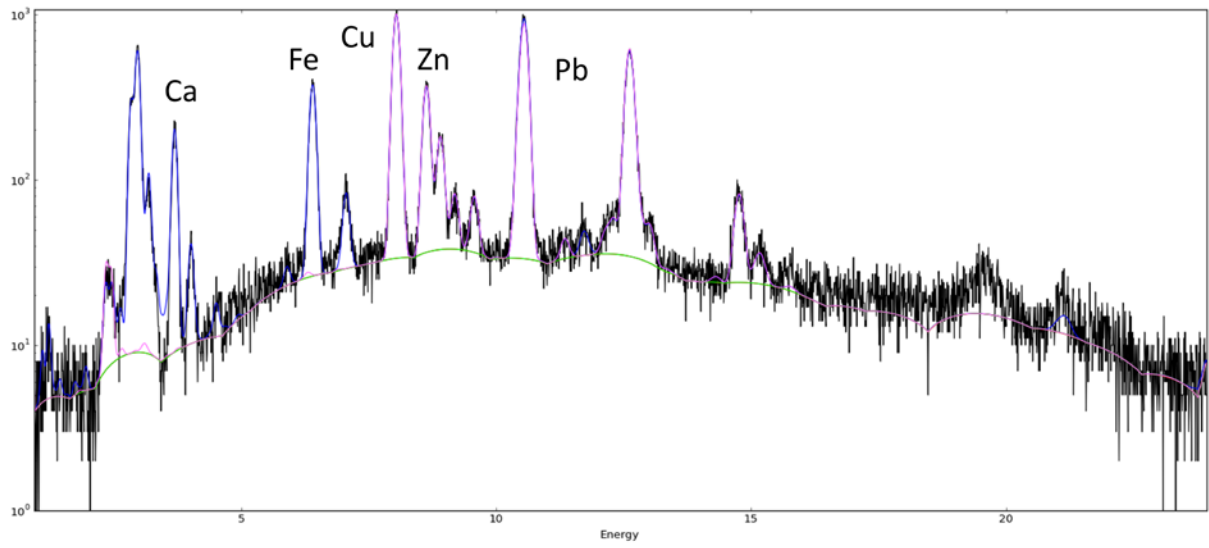




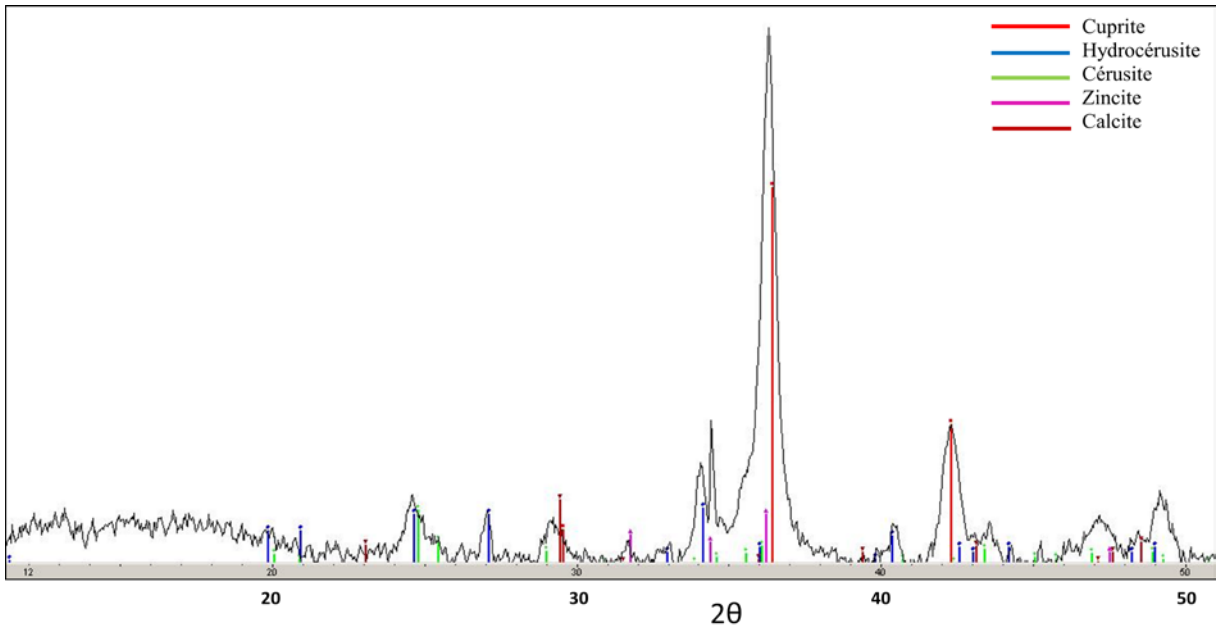
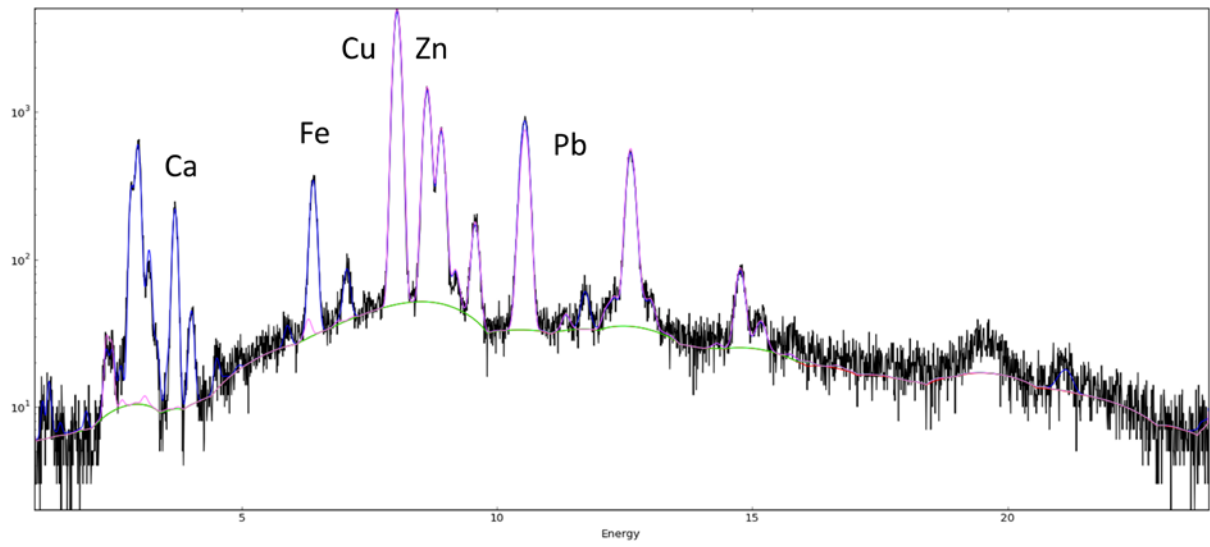
❖ Collyre 12A



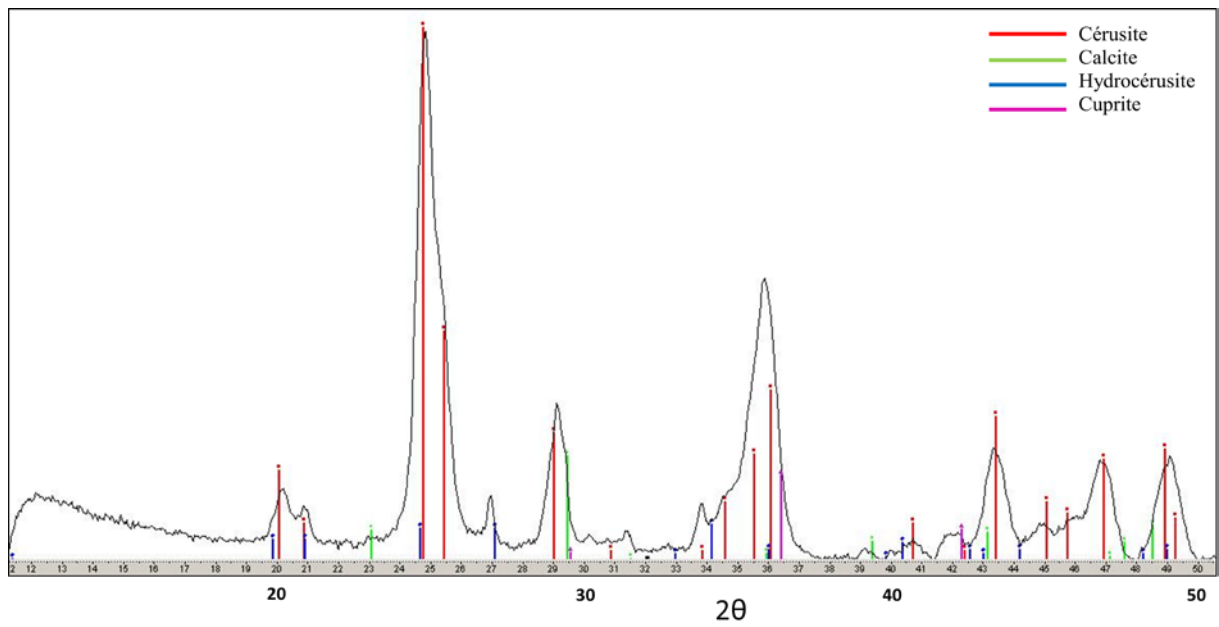
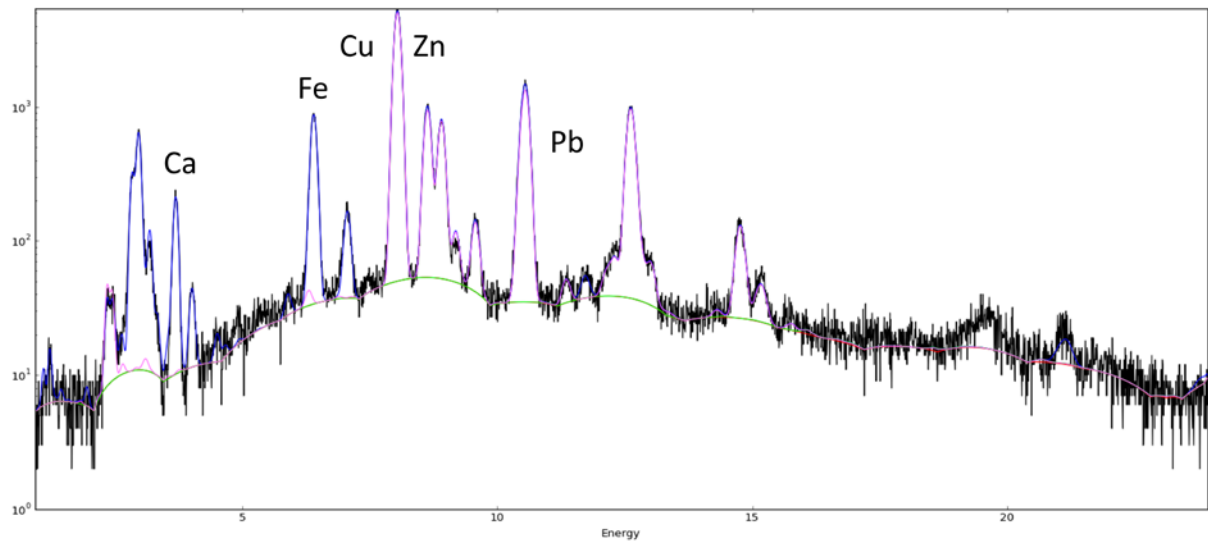
❖ Collyre 12B



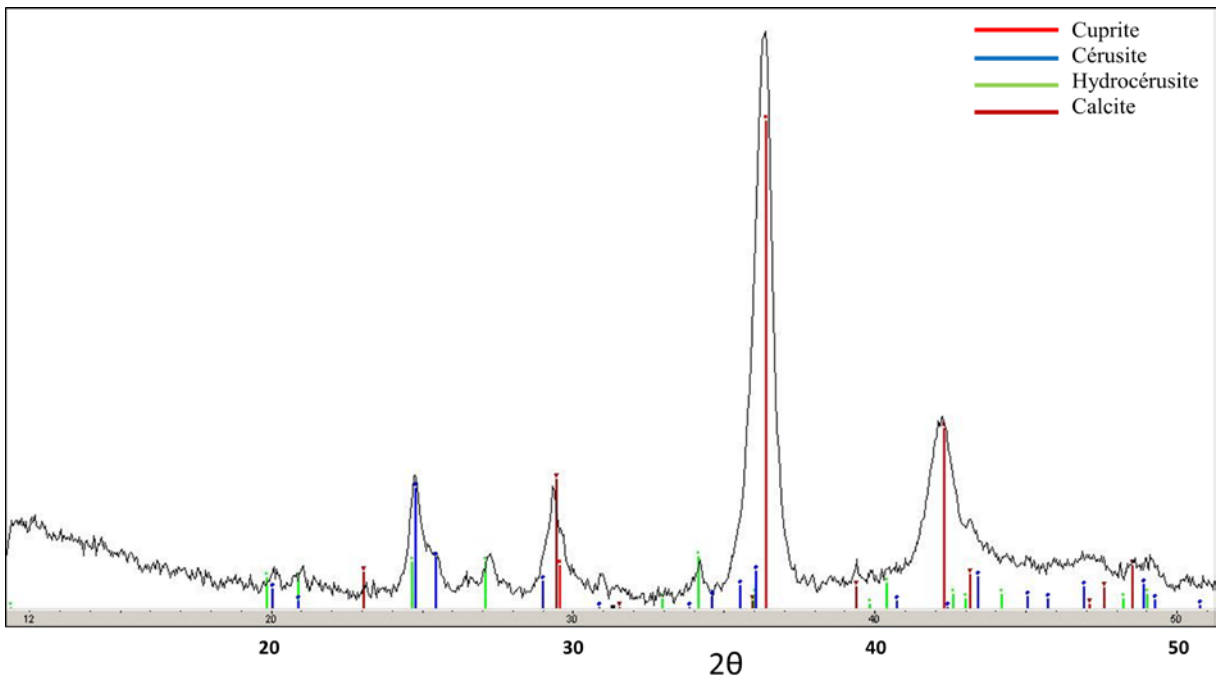
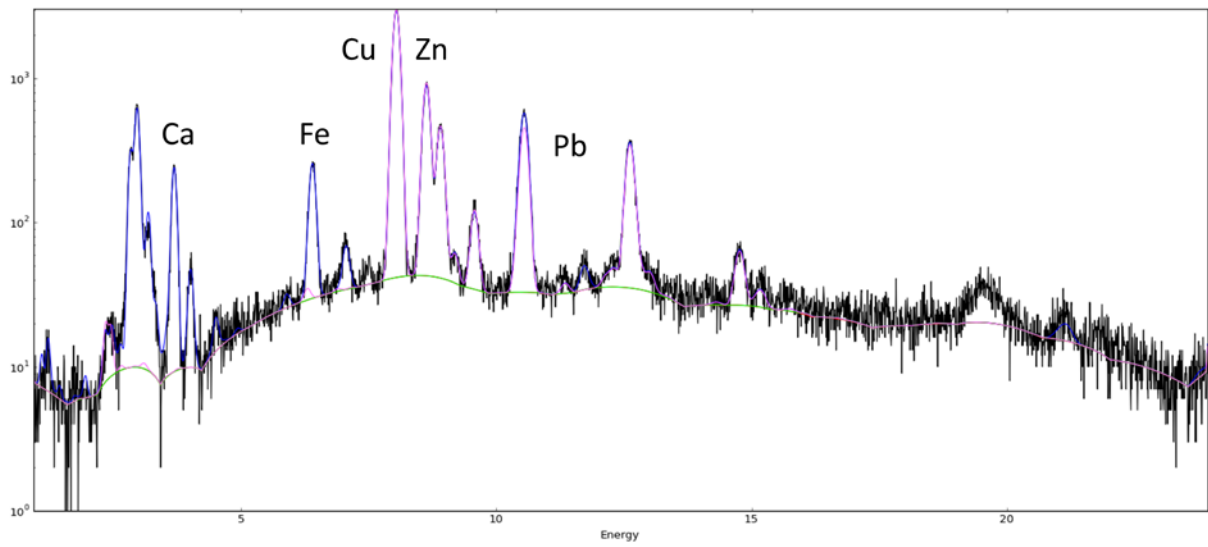
❖ Collyre 13



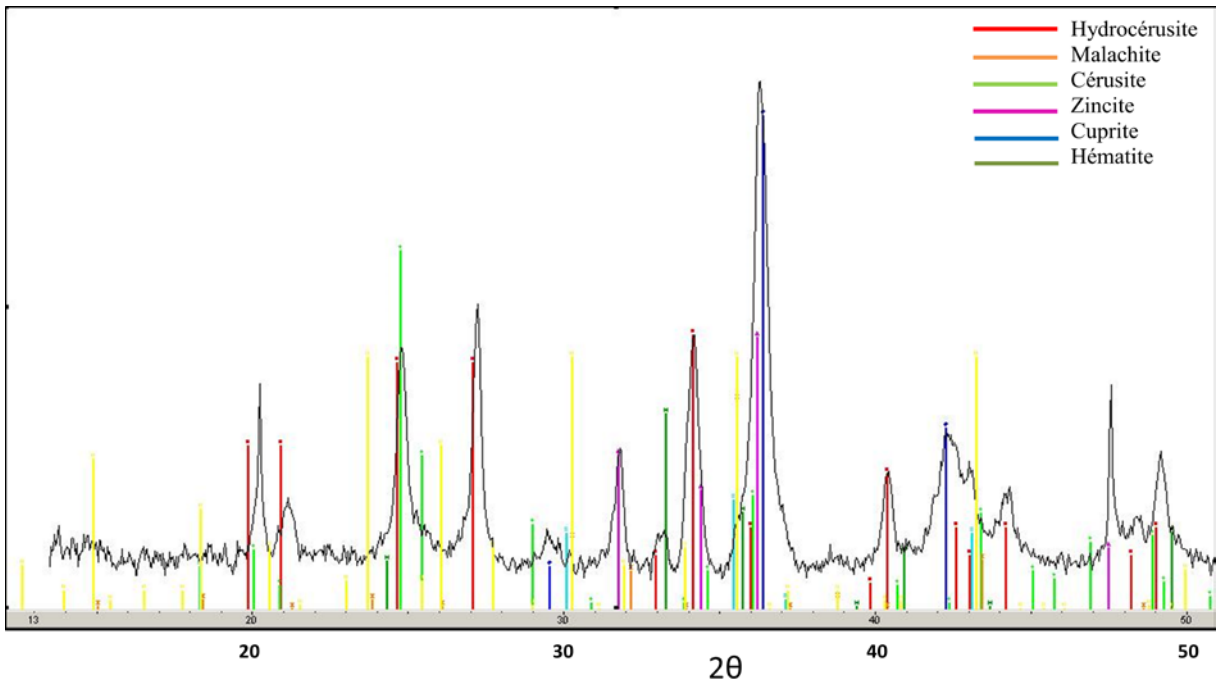
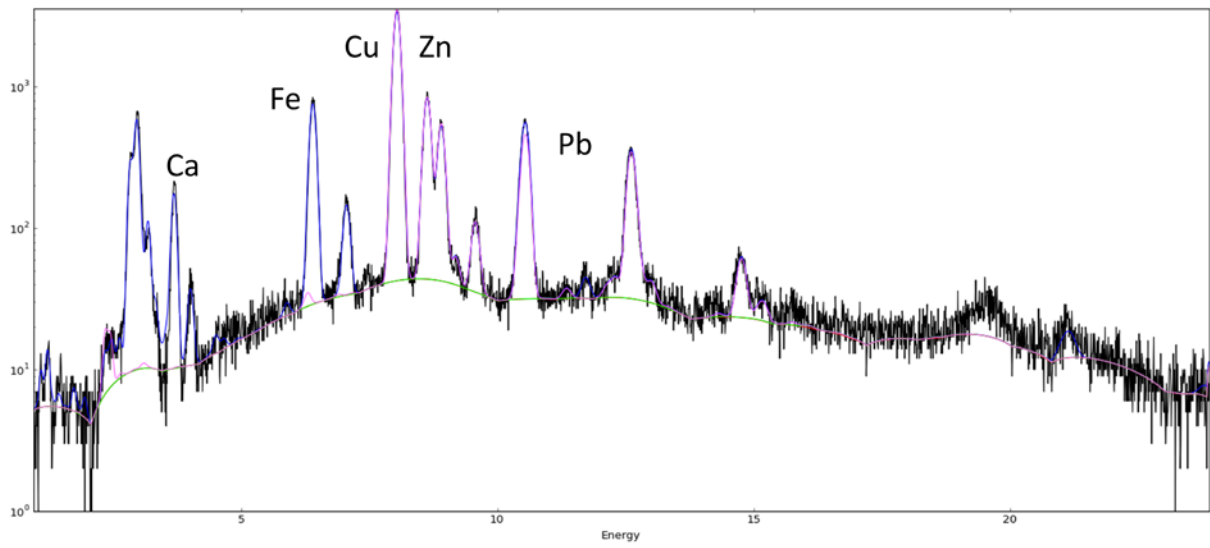
❖ Collyre 14



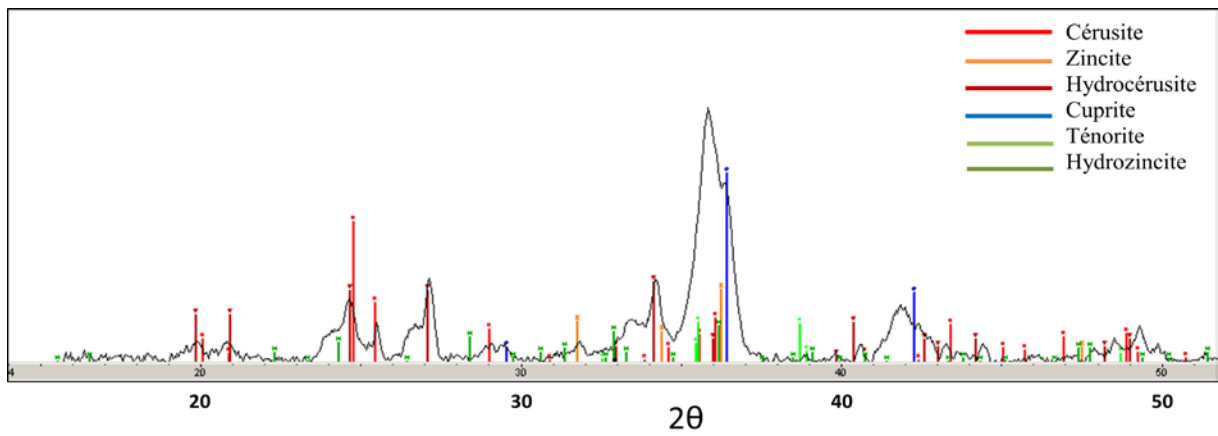
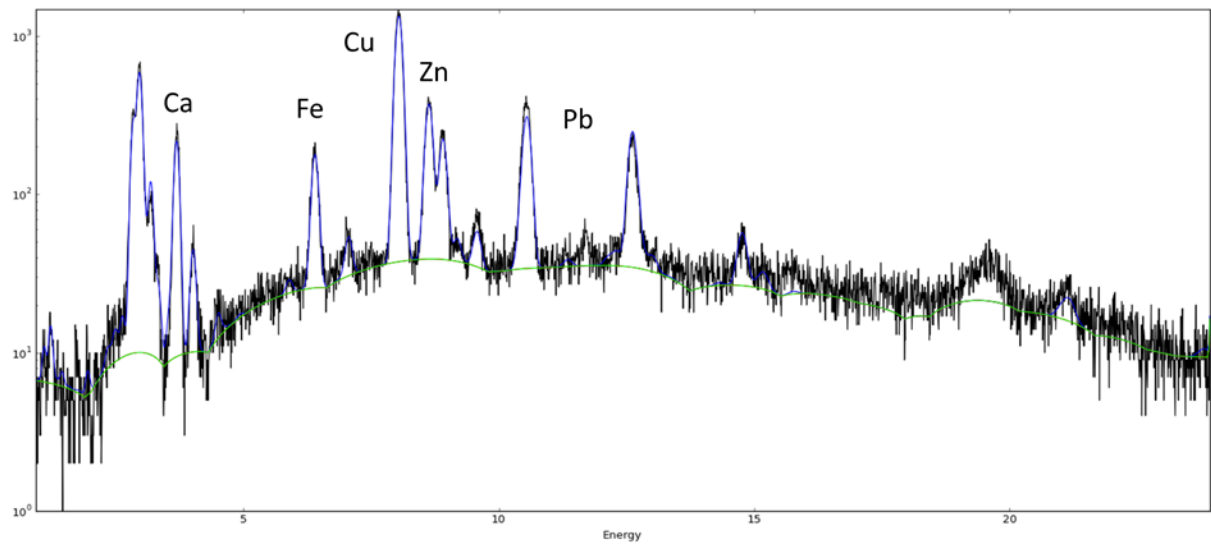
❖ Collyre 15



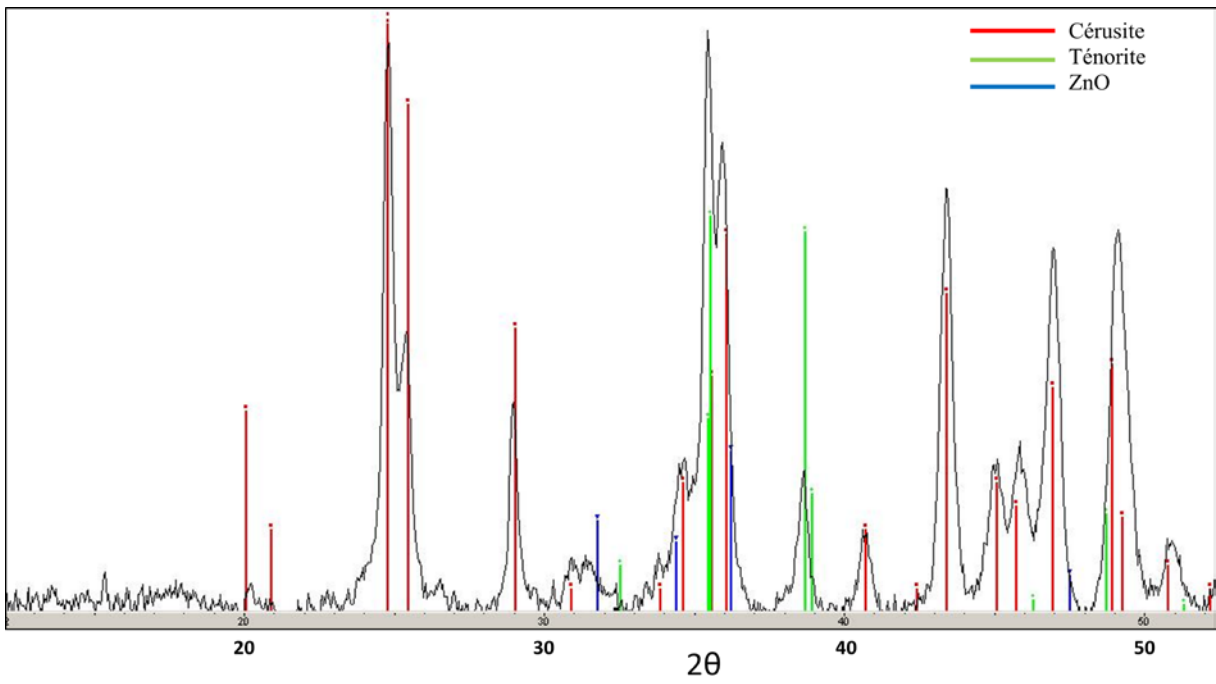
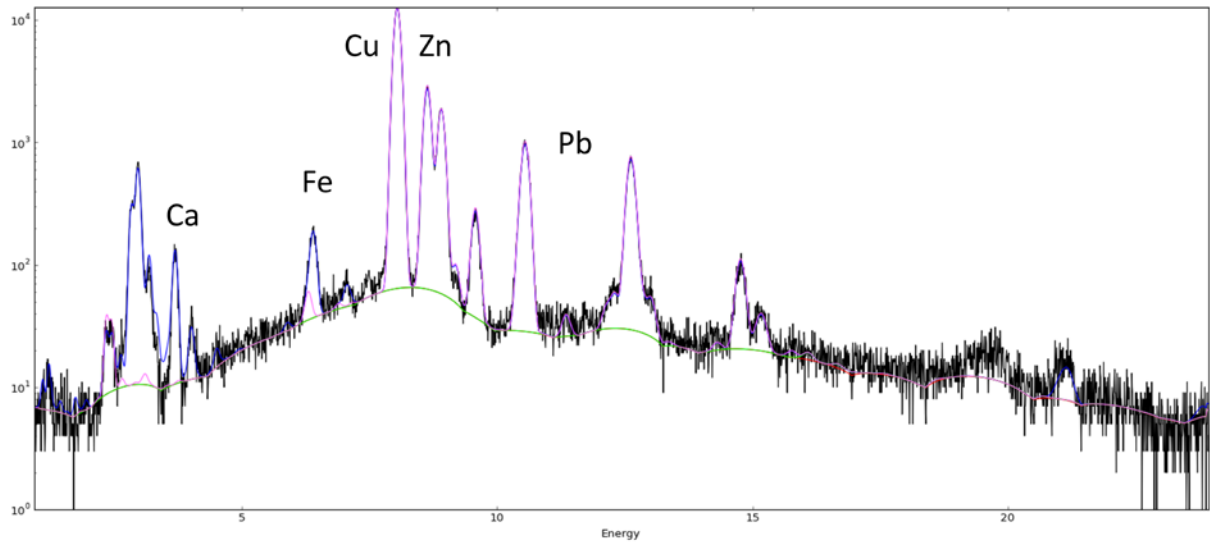
❖ Collyre 16



❖ Collyre 17

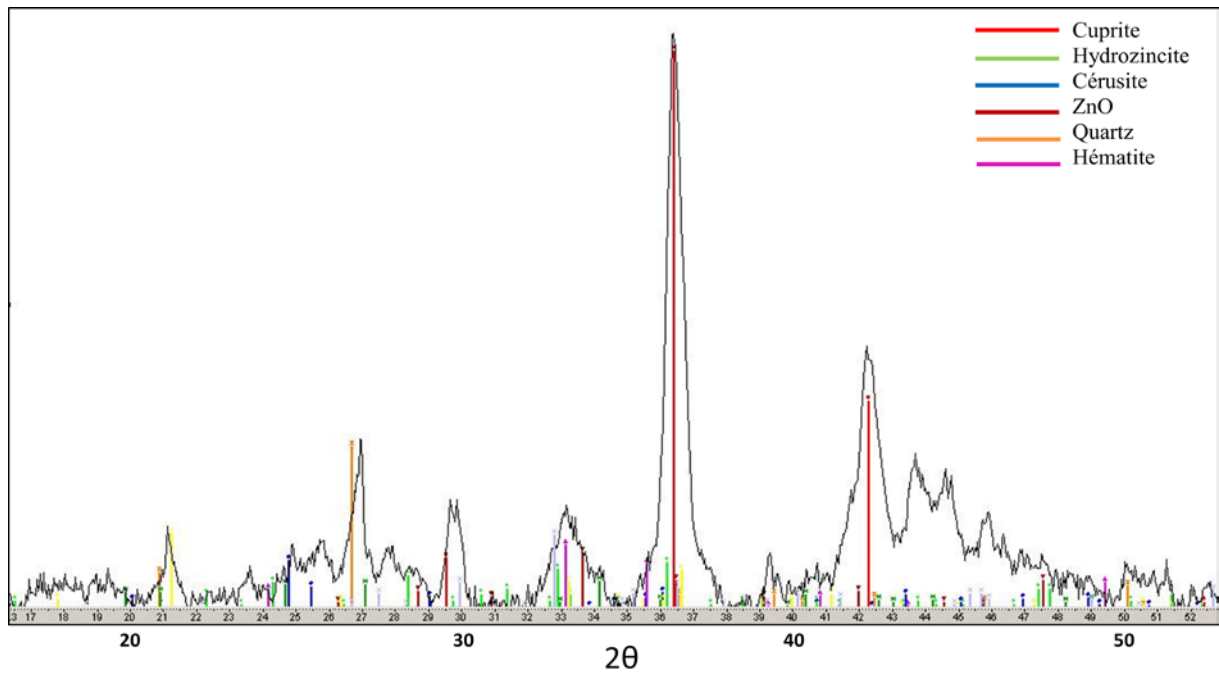
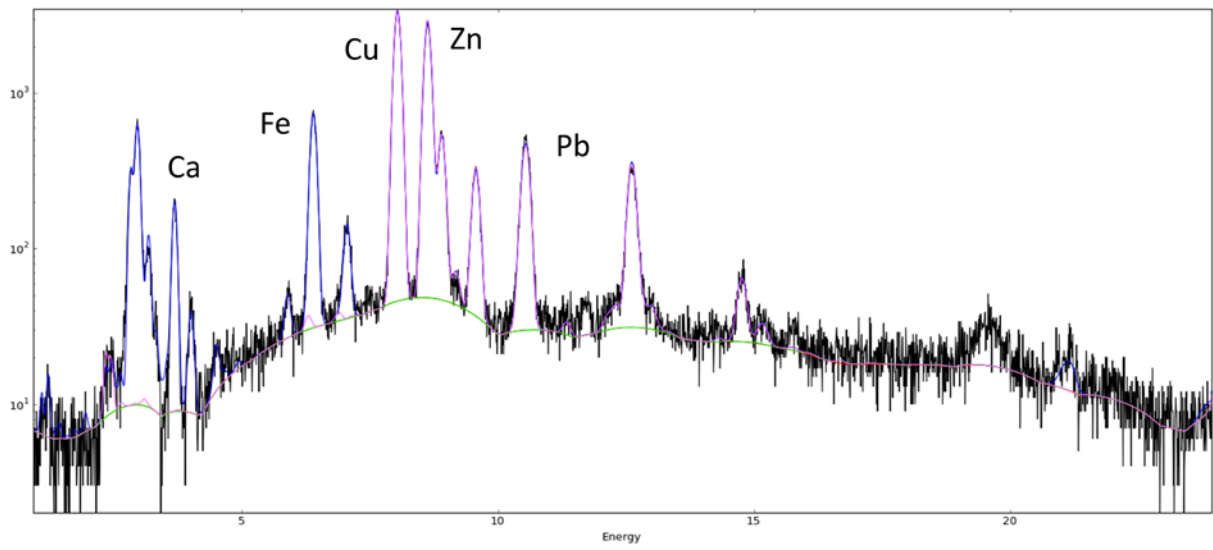


❖ Collyre 18

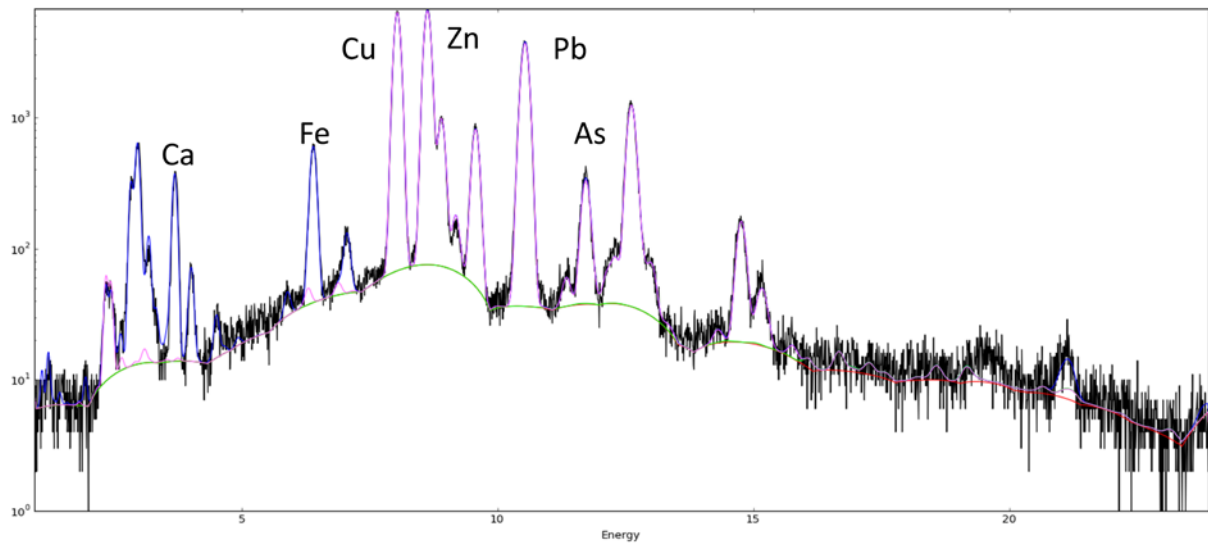




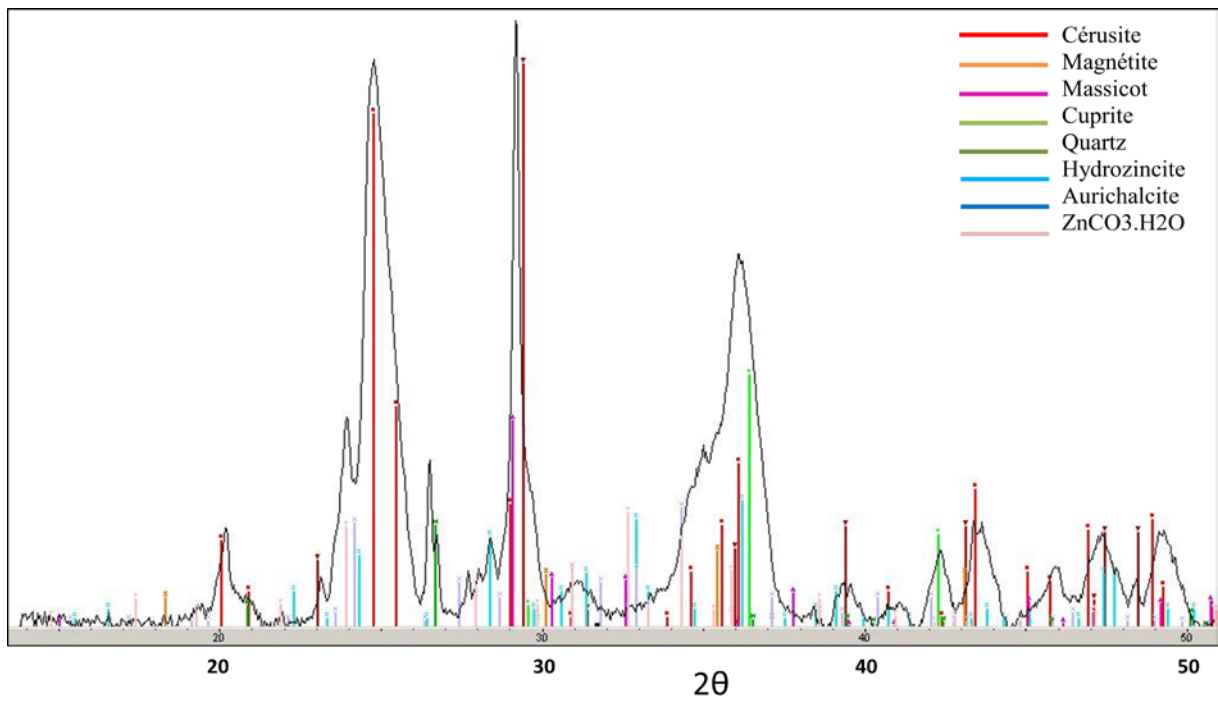
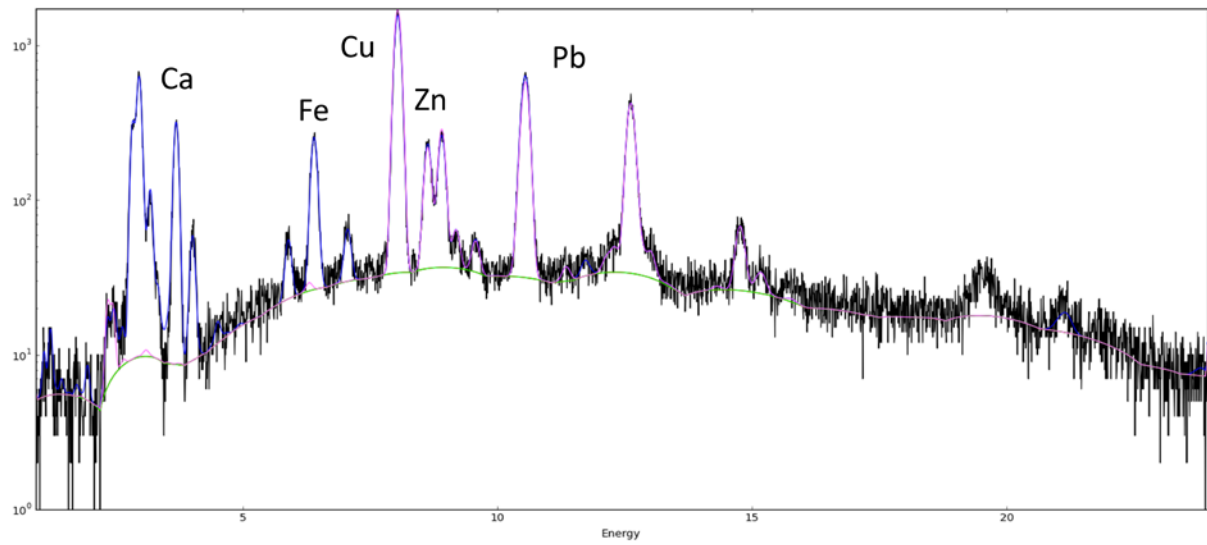
❖ Collyre 19



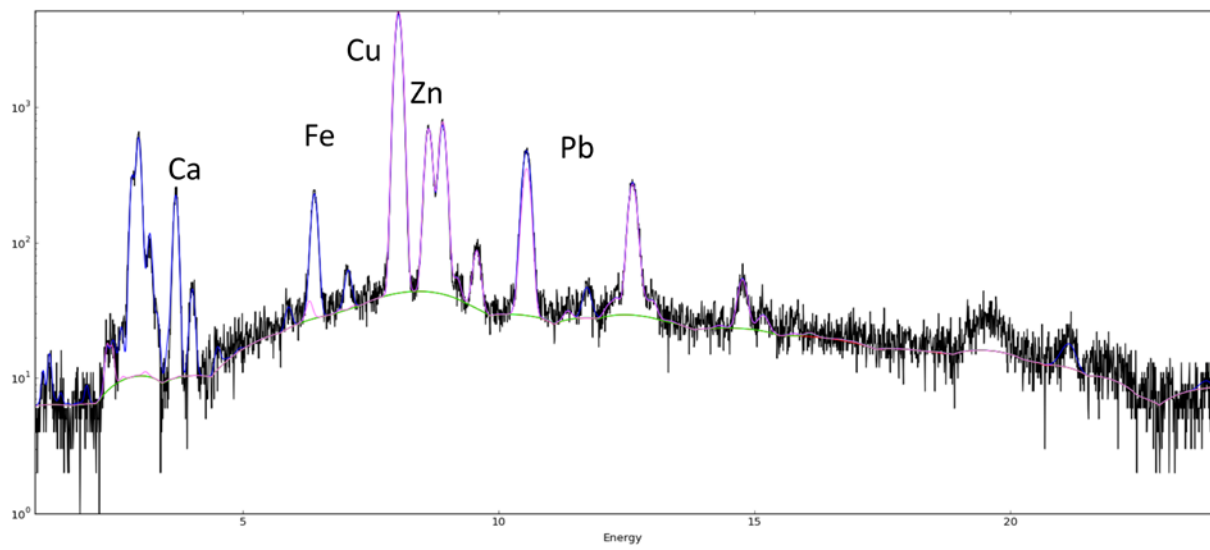
❖ Collyre 20



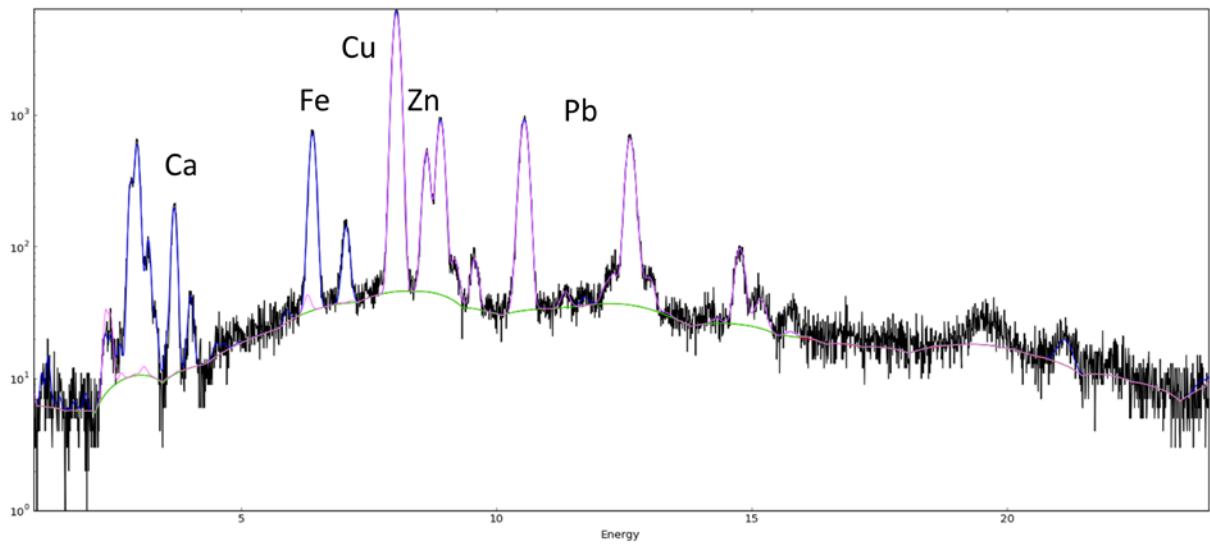
❖ Collyre 21



❖ Collyre 22



❖ Collyre 23



## Résumé

Dès l'Antiquité, les oculistes, médecins spécialisés dans le soin des yeux, utilisaient des médicaments solides sophistiqués appelés collyres. Ils étaient composés de substances minérales, végétales et animales. Ce travail résulte d'une collaboration interdisciplinaire destinée à préciser la composition chimique et les structures des phases inorganiques ainsi que les procédés de fabrication de ces collyres. Les techniques analytiques mises en œuvre sont la spectroscopie Raman, la spectrométrie de fluorescence des rayons X (XRF) et la diffraction des rayons X (XRD). L'étude de la stabilité de répliques à base de sels métalliques (plomb, zinc, cuivre, fer), fréquemment mentionnés dans les textes antiques, a permis de préciser les phases initialement présentes dans ces médicaments. Quatre collections de collyres archéologiques (Musée Gallo-Romain de Lyon, Musée d'Archéologie Nationale, Cabinet des Médailles de la BnF, Musée Atestino d'Este) ont été étudiées sur site au moyen d'instruments portables. Une méthodologie, combinant les résultats obtenus par XRF et par XRD, a été développée afin d'obtenir les proportions entre les phases inorganiques présentes. Les compositions obtenues par analyses physico-chimiques ont ainsi été comparées aux compositions décrites dans les textes anciens et, pour la première fois, des liens entre les deux ont été établis.

**Mots-clés** : médicaments antiques, spectroscopie Raman, diffraction des rayons X, fluorescence des rayons X, analyses quantitatives *in situ*, composés du plomb, recettes.

## Abstract

In the Antiquity, oculists (eye care specialised physicians) mixed mineral, vegetal and animal substances to prepare elaborate solid medicines termed collyria. In an interdisciplinary work, we investigated the chemical composition, the inorganic phases' structure and the manufacturing process of such collyria. The implemented analytical techniques were Raman spectroscopy, X-ray fluorescence (XRF) and X-ray diffraction (XRD). The stability of metallic salts based replicas prepared according to ancient texts recipes was studied in order to identify the pristine phases. Four collections of archaeological collyria (Musée Gallo-Romain de Lyon, Musée d'Archéologie Nationale, Cabinet des Médailles de la BnF, Musée Atestino d'Este) were studied *on site*, using portable devices. A methodology combining XRF and XRD results was developed to quantify the inorganic phases distribution. For the first time, a straight relationship was established between compositions obtained by physico-chemical analysis and ancient recipes.

**Keywords**: Ancient medicines, Raman spectroscopy, X-ray diffraction, X-ray fluorescence, *in situ* quantitative analysis, lead based compounds, recipes.