

Étude et analyses des processus de corrosion d'une bague en fer à paillon en argent d'Avenches/Sur Fourches

Autor(en): **Krieg, Myriam / Duvauchelle, Anika / Furcas, Fabio**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Bulletin de l'Association Pro Aventico**

Band (Jahr): **61 (2020)**

PDF erstellt am: **22.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-965686>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Étude et analyses des processus de corrosion d'une bague en fer à paillon en argent d'Avenches / *Sur Fourches*

Myriam Krieg *

Anika Duvauchelle **

Fabio Furcas ***

Ueli Angst ****

Avec une contribution de Markus Binggeli *****

Résumé

Après plusieurs siècles d'enfouissement dans le sol, la plupart des objets archéologiques métalliques subissent d'importantes dégradations dues notamment aux processus de corrosion. Le milieu environnant étant profondément modifié lorsque l'objet est mis au jour, ces altérations se poursuivent, voire s'accroissent, sous l'action conjointe de l'oxygène et de différents autres phénomènes. Lors du choix de la ou des méthodes de conservation les plus à même de freiner ces processus de dégradation, il est non seulement primordial de connaître la structure de l'objet mais aussi de déterminer quel type de corrosion est à l'œuvre, l'objectif étant d'en dégager la surface originelle.

La prise en charge par le laboratoire de conservation-restauration des Site et Musée romains d'Avenches d'un fragment de bague en fer mis au jour en 2016 sur le site d'Aventicum, illustre de manière particulièrement éclairante la complexité de ce type de problématique. L'étude archéologique de cet objet fragmentaire a montré qu'il s'agissait d'une bague typologiquement attestée dès le I^{er} s. avant notre ère, sertie d'un cabochon dont l'éclat était rehaussé par une fine couche d'argent reposant au fond du chaton.

Le premier dégagement par micro-sablage de l'objet, pris lors de sa découverte dans une épaisse gangue de sédiments et de corrosion, a révélé à l'emplacement du chaton une surface dense et homogène de forme bombée, interprétée dans un premier temps comme le cabochon de la bague – gemme ou pâte de verre –, recouvert de produits de corrosion ferreuse. Suite au constat de l'absence de tout cabochon, cette hypothèse a dû être abandonnée. Il s'est alors avéré que la forme particulière de la strate de

Zusammenfassung

Während der jahrhundertelangen Bodenerlagerung durchlaufen die meisten archäologischen Metallobjekte erhebliche Zersetzungsprozesse, hauptsächlich aufgrund von Korrosionsvorgängen. Bei der Freilegung eines Objekts wird dessen bisherige Umgebung erheblich verändert. Gewisse Abbauprozesse schreiten unter dem Einfluss von Sauerstoff und diversen anderen Phänomenen weiter fort, beschleunigen sich gar oder treten neu auf. Bei der Wahl der zweckmässigsten Konservierungsmethode(n), um diese Abbauprozesse zu verlangsamen, ist es nicht nur wichtig, den Aufbau eines Objekts zu kennen, sondern auch festzustellen, welche Art von Korrosion im Spiel ist, um die ursprüngliche Oberfläche freizulegen zu können.

Die Herangehensweise des Laboratoire de conservation-restauration des Site et Musée romains d'Avenches bei der Konservierung-Restauration eines eisernen Ringfragments, das 2016 bei einer Grabung in Aventicum zu Tage kam, veranschaulicht die Komplexität dieser Art von Problematik. Die archäologische Untersuchung dieses fragmentarischen Objekts hat gezeigt, dass es sich um einen Ring handelt, der typologisch bereits für das 1. Jahrhundert v. Chr. belegt und mit einem Cabochon besetzt ist, dessen Glanz durch eine dünne Silberschicht, die auf dem Boden der Ringplatte (des Ringkopfs) liegt, verstärkt wird.

Bei der ersten Freilegung durch Mikrosandstrahlen des Objekts, das aufgrund einer dicken Sediment- und Korrosionsschicht unlesbar war, kam an der Stelle des Ringkopfs eine dichte, homogene und gewölbte Oberfläche zum Vorschein, die zuerst als ein von eisernen Korrosionsprodukten bedeckter Cabochon – eine Gemme

Mots-clés

Avenches
Aventicum / Aventicum
artisanat
joaillerie
fer
bague
paillon en argent
techniques de fabrication
corrosion caverneuse
corrosion galvanique
micro-tomographie aux rayons X
SEM-EDX
spectroscopie Raman

Stichwörter

Avenches
Aventicum / Aventicum
Handwerk
Goldschmiedekunst
Eisen
Ring
Silberfolie
Herstellungsverfahren
Spaltkorrosion
galvanische Korrosion
Röntgen-Mikrotomographie
SEM-EDX
Raman-Spektroskopie

* Responsable du laboratoire de conservation-restauration du mobilier archéologique, Site et Musée romains d'Avenches

** Archéologue, responsable des collections métalliques, Site et Musée romains d'Avenches

*** SNSF Professor for Durability of Engineering Materials, Institut für Baustoffe, ETH Zürich

**** PhD Student, Chemical/Civil Engineering, Institut für Baustoffe, ETH Zürich

***** *Alte Schmiede*, Schliern b. Köniz (BE), artisan spécialisé dans la reproduction des techniques anciennes

surface relevait de la corrosion elle-même et que sous celle-ci se trouvait un paillon, soit une feuille d'argent, également déformée.

Les différents processus à l'origine de cette couche atypique de produits de corrosion restaient toutefois inexplicables. Pour tenter d'en comprendre les causes et leurs effets, différentes analyses non destructives ont été réalisées. La micro-tomographie aux rayons X a ainsi permis de visualiser l'intérieur de celle-ci, au-delà de sa surface conservée. La microscopie électronique à balayage, associée à la microanalyse par énergie dispersive de rayons X, s'est révélée précieuse pour déterminer la composition élémentaire des matières. L'épaisseur de la feuille d'argent a pu être mesurée sur une image par électrons rétro-diffusés. Finalement, une analyse moléculaire des produits de corrosion a été effectuée par spectroscopie Raman.

Lors de ces travaux, une table-ronde a été organisée réunissant plusieurs experts en phénomènes de corrosion des matériaux ferreux des Écoles polytechniques fédérales de Lausanne et de Zurich et de la Haute École Arc conservation-restauration de Neuchâtel.

Par ailleurs, le mode de fabrication d'un objet en fer ayant une incidence sur les processus de corrosion, celui des bagues romaines faites de ce métal a également été pris en compte. Plusieurs hypothèses ont été proposées quant aux techniques employées et des fac-similés ont été réalisés par un artisan spécialisé dans les techniques anciennes de joaillerie, selon la chaîne opératoire la plus probable au vu des indices recueillis sur le corpus des bagues des collections des Site et Musée romains d'Avenches.

Au terme de cette recherche interdisciplinaire, il apparaît que cette bague en fer s'est très vraisemblablement altérée sous l'effet d'une corrosion cavernueuse.

oder eine Glaseinlage – des Rings gedeutet wurde. Diese Hypothese musste jedoch aufgrund der Abwesenheit eines Cabochons aufgegeben werden. Es stellte sich heraus, dass die aussergewöhnliche Form der eisernen Oberfläche auf die Korrosion selbst zurückzuführen war. Unter dieser Kalotte aus eisernen Korrosionsprodukten befindet sich eine ebenfalls verformte Silberfolie.

Die unterschiedlichen Vorgänge, die zu dieser atypischen Schichtform von Korrosionsprodukten führten, blieben jedoch ungeklärt. Um deren Entstehungsweise und Auswirkungen zu verstehen, wurden verschiedene zerstörungsfreie Analysen durchgeführt. Mit Hilfe der Röntgen-Mikrotomographie konnten die Strukturen unterhalb der Korrosionsschicht sichtbar gemacht werden. Die Rasterelektronenmikroskopie, gekoppelt an energiedispersive Röntgenmikroanalyse ermöglichte die Bestimmung der Elementzusammensetzung der Materialien. Die Schichtstärke der darunterliegenden Silberfolie konnte auf einem Rückstreuелеktronenbild gemessen werden. Schliesslich wurde eine molekulare Analyse der Korrosionsprodukte durch Raman-Spektroskopie durchgeführt.

Im Rahmen dieser Studie fanden Treffen statt, die Experten für Korrosionsphänomene bei Eisenwerkstoffen der Eidgenössischen Technischen Hochschulen von Lausanne und Zürich sowie der *Haute École Arc conservation-restauration* von Neuchâtel zusammenführten.

Da die Herstellungsweise eines eisernen Objekts das spätere Korrosionsgeschehen beeinflussen kann, wurde auch die Art der Produktion von römischen Ringen aus Eisen berücksichtigt. Mehrere Hypothesen zu den angewandten Techniken wurden vorgeschlagen. Aufgrund von Indizien, die bei der Sichtung des Ringkorpus der Sammlung des *Site et Musée romains d'Avenches* hervorgingen, konnte die wahrscheinlichste « chaîne opératoire » formuliert werden. Gemäss dieser hat ein auf die Reproduktion alter Techniken spezialisierter Kunsthandwerker schlussendlich Faksimiles hergestellt.

Diese interdisziplinäre Forschung kommt zum Schluss, dass der eiserne Ring höchstwahrscheinlich durch Spaltkorrosion verformt wurde.

Übersetzung: Myriam Krieg

Introduction

Lors d'une fouille préventive réalisée à Avenches en 2016 dans le secteur *extra muros* de *Sur Fourches*, région du site occupée entre le milieu du II^e s. avant notre ère et l'époque romaine, un fragment de bague en fer pris dans une épaisse couche de corrosion a été mis au jour. Après un premier dégagement ayant permis l'identification de l'objet, plusieurs questions se sont posées quant à la forme bombée – qui s'est révélée être creuse – du chaton. Une telle déformation peut induire des erreurs d'interprétation et de méthodes de travail, aussi bien pour le conservateur-restaurateur que pour l'archéologue. Dès lors, il est apparu important d'étudier la succession des couches de corrosion et d'expliquer la forme bombée au niveau du chaton.

Pour distinguer et comprendre les différents processus à l'origine de cette déformation particulière, le laboratoire de conservation-restauration des SMRA a entrepris diverses recherches en étroite collaboration avec l'archéologue en charge du mobilier métallique des collections d'Avenches, dont une série d'analyses non destructives réalisées en partenariat avec des institutions dotées des instruments et des infrastructures nécessaires (Université de Fribourg et Laboratoire de recherche en conservation du Musée national suisse).

Dans cette approche qui s'est d'emblée voulue pluridisciplinaire, les compétences d'experts en phénomènes de corrosion des matériaux ferreux issus de différents instituts de recherche (EPFL, ETHZ, HE-Arc CR Neuchâtel) ont été mises à contribution. Le savoir-faire d'un artisan spécialisé dans les techniques anciennes de joaillerie s'est également avéré un utile complément à cette étude, le mode de fabrication de ce type d'objet en fer pouvant être un facteur non négligeable dans la compréhension des altérations subies lors de leur long séjour sous terre.

Le contexte de découverte

Depuis quelques années, des investigations archéologiques préventives sont régulièrement menées dans le secteur de *Sur Fourches*, au sud-ouest de la ville d'Avenches, dans le cadre d'importants projets immobiliers (fig. 1). Proche d'un axe de communication naturel longeant la plaine de la Broye, le site a connu une importante occupation gauloise dès le milieu du II^e s. av. J.-C. À l'époque romaine, il sera notamment occupé vers la fin du I^{er} s. par l'une des grandes nécropoles d'*Aventicum*. À l'intersection des cônes de

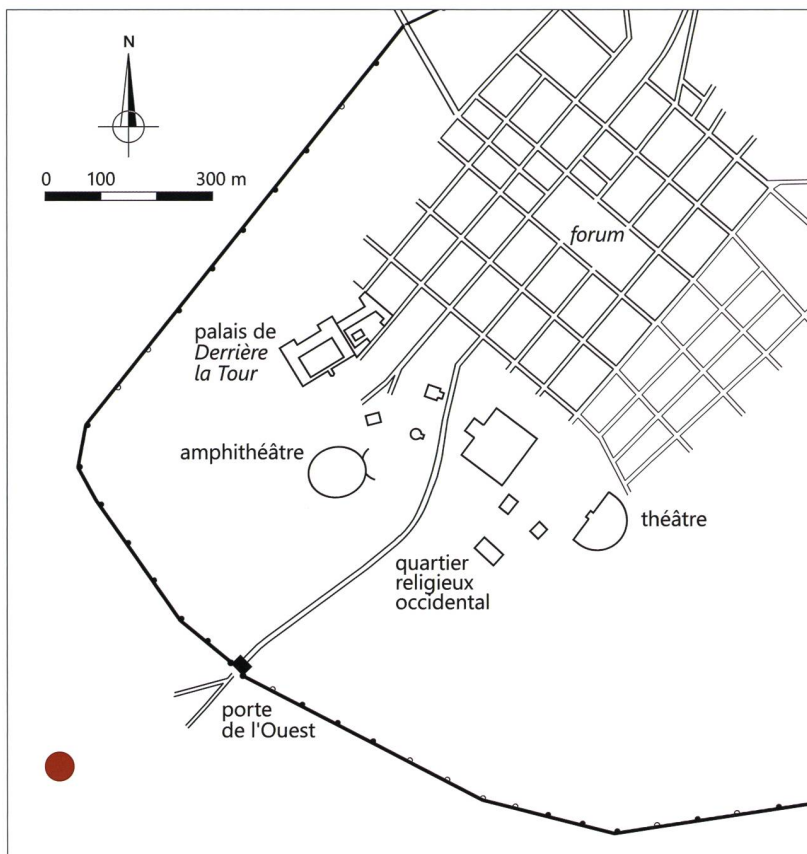


Fig. 1

Plan schématique d'Aventicum et lieu de découverte de la bague en fer inv. 16/17330-02 (point rouge).

déjection de deux ruisseaux, celui de Coppet et celui du Ruz, aujourd'hui canalisé, le secteur se caractérise par des circulations d'eau souterraines encore très actives. Le niveau de la nappe phréatique, peu profonde, y fluctue de façon importante à la moindre pluie – provoquant au passage de nombreux désagréments lors des fouilles. Par conséquent, le mobilier archéologique conservé dans un tel sous-sol a certainement subi plusieurs lessivages¹.

Les vestiges mis au jour en 2016 sur le site de *Sur Fourches* sont majoritairement d'époque laténienne, soit de la fin du second Âge du fer, entre le milieu du II^e s. av. J.-C. et la fin du I^{er} s. av. J.-C. Cependant, le mobilier récolté recouvre une fourchette beaucoup plus large, du Mésolithique à nos jours².

Premiers dégagements

Le fragment de bague a été découvert lors du dégagement pour identification d'un lot d'objets réunis dans l'ensemble K 17330. Pris dans une épaisse couche informe de sédiments et de corrosion ferreuse, il n'a pu être identifié comme tel lors de la fouille (fig. 2).

L'objet a été dégagé de cette strate extérieure par micro-sablage en recourant à deux types d'abrasifs. Du verre concassé mélangé (106-180 µm) a tout d'abord été employé pour l'élimination des produits de corrosion volumineux formant une gangue dure et compacte tout

Fig. 2

Le fragment de bague dans son état de découverte. Avant son dégagement, il n'a pu être identifié comme tel.



1 Communication de M. Lhemon.

2 Lhemon *et al.* 2018; Amoroso/Castella 2014/2015; Bündgen *et al.* 2008.



Fig. 3

Dessin et photo de la bague inv. 16/17330-02, après dégagement. Des parties blanches argentées sont apparues vers le bord de la coupole en fer, lors du nettoyage mécanique par microsablage et clivage de la corrosion ferreuse au scalpel (flèche rouge). Échelle 1:1 (dessin) et 4:1 (photos).

autour de l'objet. Un traitement plus fin a ensuite été réalisé à l'aide de billes de verre (40-70 μm) pour compléter le dégagement à l'approche de la limite de la surface originelle de l'artefact³. Ce nettoyage par micro-sablage a révélé une forme bombée à l'emplacement du chaton, ce qui pouvait être interprété comme le cabochon d'une bague, recouvert par des produits de corrosion. Le dégagement mécanique de la corrosion ferreuse par clivage au scalpel a en outre fait apparaître de petites surfaces blanches-argentées en bordure du sertissage (fig. 3). Un premier examen de l'objet sous binoculaire nous a conduit à formuler l'hypothèse de la présence d'une couche d'argent ou d'étain sous une strate dense et homogène de produits de corrosion ferreuse.

Décision a donc été prise d'interrompre le dégagement mécanique de la bague et de l'inspecter par micro-tomographie (micro-CT) aux rayons X afin de mieux observer et comprendre la forme inhabituellement bombée de son chaton et, pour ce qui est de la couche argentée, d'en préciser l'étendue et l'intégration dans la structure de la bague.

La bague

Description de la bague et éléments de comparaison

Cette bague en fer présente un anneau fragmentaire de section en D (fig. 3)⁴. Le chaton ovale est bombé. Cette forme régulière, quoique

légèrement décentrée, peut sembler intentionnelle. Il est cependant certain qu'il n'en est rien et que, par exemple, aucun cabochon en matière organique n'était serti sur cette bague⁵.

Le fond du chaton est recouvert d'une feuille d'argent. Appelée paillon, cette feuille servait à rehausser la luminosité d'un cabochon aujourd'hui disparu. Celui-ci était vraisemblablement en pâte de verre incolore, voire faiblement colorée⁶.

Typologiquement, cette bague s'apparente à la forme 1c ou 2a définies par H. Guiraud⁷. Ces deux types sont très proches: l'anneau et le chaton forment un tout et ce dernier est orné d'une incrustation (cabochon, intaille, gemme, pâte de verre, etc.); la différence réside dans le développement de l'anneau, vertical pour le premier type, horizontal pour le second. Ces deux formes apparaissent au I^{er} s. av. J.-C.⁸ et perdurent jusqu'au début du II^e s. ap. J.-C. De tels bijoux, de type italique, sont mis au jour aussi bien sur des sites laténiens que romains⁹.

Dans l'Antiquité, il existe deux types de bagues ornées d'une feuille de métal précieux, généralement de l'or. Le plus ancien se caractérise par une intaille dite « en sandwich », constituée par une feuille d'or travaillée au repoussé et prise entre deux couches de pâte de verre¹⁰. Une pièce découverte à Avenches dans l'*insula* 23 Ouest pourrait correspondre à une intaille de ce type; seule la feuille d'or est cependant conservée¹¹. Le second type, auquel appartient la bague de *Sur Fourches*, correspond aux bagues à paillon. Les travaux sur l'orfèvrerie antique ne semblent pas s'être particulièrement intéressés à cette technique. En effet, si différentes publications intègrent de telles bagues, aucune

3 Quelques consolidations ponctuelles ont été nécessaires en cours de dégagement, par infiltration de cyanoacrylate dans des fissures préoccupantes.

4 Inv. 16/17330-02. Long. conservée 18 mm, 2,2 g.

5 La question des cabochons en matière organique a souvent été soulevée par nos interlocuteurs lors de cette étude. Cependant, l'existence d'une telle pièce n'a jamais été attestée ni même envisagée, alors même que des milliers de bagues à cabochon sont connues pour l'époque romaine. En outre, les différentes analyses effectuées à ce jour sur la bague de *Sur Fourches* n'apportent aucun élément en faveur d'une telle hypothèse.

6 Guiraud 1989, p. 191; Kysela 2016, p. 46. L'emploi d'une pierre semi-précieuse (gemme) ne peut être exclu. Cette pâte de verre ou cette pierre pouvait être simplement polie (cabochon) ou être gravée (intaille). Dans cette étude, nous utiliserons le terme plus neutre de cabochon.

7 Guiraud 1989, p. 181.

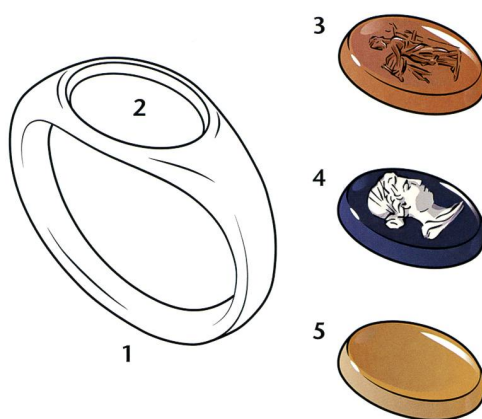
8 La forme 1c est légèrement plus précoce. Guiraud 1989, p. 203.

9 Kysela 2016; Barbau 2019, p. 185-188; Guiraud 1989.

10 Ignatiadou 2017.

11 Crausaz 2016, fig. 23, 19.

Les bagues à chaton présentent un élargissement de l'anneau (*Ringschiene*) (1) et une surface, dénommée chaton (*Ringkopf*, *Ringplatte*) (2), qui peut être laissée non décorée ou sur laquelle l'orfèvre peut graver un motif, inscrire un message ou, le plus souvent, sertir une incrustation. Dans l'Antiquité, cette dernière pouvait être gravée en creux (intaille) (*Intaglie*, [*Halb*]edelstein mit vertieft eingeschnittenen Figuren) (3) ou en relief (camée) (*Kamee*, [*Halb*]edelstein mit erhaben eingeschnittenen Figuren) (4), ou être simplement polie (cabochon) (*Cabochon*, *glatt geschliffener Schmuckstein*) (5). Elle pouvait également être façonnée dans différentes matières, telles que des pierres précieuses ou semi-précieuses (gemme) (*Gemme*), mais également de la pâte de verre (*Glaseinlage*).



n'aborde, à notre connaissance, la question de leur diffusion chronologique et géographique. Selon nos recherches, certes non exhaustives, celles-ci semblent avoir été mises au jour sur un très vaste territoire englobant la Gaule, l'Italie et la Bohême¹². Non loin d'Avenches, au col des *Étroits* (VD), une bague en fer à paillon doré a également été découverte¹³. D'autres bagues en fer à paillon d'argent sont connues¹⁴; cependant, un seul exemplaire, découvert à Feurs (F), présente un chaton ovale bombé de manière identique¹⁵. D'un point de vue chronologique, cette technique est pratiquée durant plusieurs siècles. Les exemples que nous venons de citer sont à dater du I^{er} s. av. ou du I^{er} s. ap. J.-C. Cependant, les paillons sont encore très fréquents sur les parures ornées de grenats du Haut Moyen Âge.

La datation de la bague de *Sur Fourches* reste donc problématique. Elle provient en effet d'une couche de surface contenant du mobilier issu de toutes périodes. Les structures alentour sont datées de LT D1, ou de LT D2a pour les fosses explorées 200 m plus à l'est, voire de LT D2b pour les vestiges localisés à moins de 500 m à l'est¹⁶. Cette datation est compatible avec l'apparition de ce type de bagues. Néanmoins, celle de *Sur Fourches* pourrait également être rattachée à une fréquentation des lieux à l'époque romaine.

Mode de fabrication des bagues en fer

Observations et hypothèses sur la fabrication des bagues en fer

Parmi les différents modes de fabrication possibles pour ce type de bijou, Markus Binggeli, artisan spécialisé dans la reproduction des techniques anciennes, en privilégie deux¹⁷. Dans le premier, la bague est forgée « dans la masse » (fig. 4, mode A). Pour ce faire, le bijoutier part d'une barre de section rectangulaire (1) et crée deux pans à l'une de ses extrémités (2). Il perce ensuite un trou circulaire dans cette forme triangulaire (3), avant de couper cette ébauche de bague (4). Après avoir agrandi la perforation au diamètre souhaité, l'artisan peut mettre en forme le chaton à l'aide d'un petit ciseau et d'un marteau (5)¹⁸. Dans la seconde hypothèse (fig. 4, mode B), le bijoutier travaille à partir d'une plaque ou d'une barre de section rectangulaire plate (1). Il tire deux tiges, une à chaque extrémité de la plaque (2), qui, une fois recourbées (3) et soudées (4), formeront l'anneau de la bague. La mise en forme du chaton (5) est réalisée selon la même technique que dans la première hypothèse.

Si ces deux modes de fabrication permettent d'obtenir *in fine* une forme semblable, ils

12 Gaule: cf. Barbau 2019, n^{os} 299, 303 et 328; Guiraud 1989, p. 191. Italie: cf. Spier 1992, p. 145. Bohême: cf. Kysela 2016 et Kozáková 2016, p. 8, p. 17 et p. 27.

13 Demierre/Luginbühl/Montandon 2015, fig. 4, 8.

14 Barbeau 2019, n^o 328; Kozáková 2016, p. 17.

15 Vaginay/Guichard 1988, p. 24. Aucune analyse ni étude approfondie n'a été réalisée sur cette bague.

16 Fouilles de la Route du Faubourg; cf. Schenk/Amoroso/Blanc 2014/2015. Datation des différentes phases de La Tène: LT D1: 150-80 av. J.-C.; LT D2a: 80-50 av. J.-C.; LT D2b: 50-30/20 av. J.-C.

17 Cf. *infra*, annexe, p. 58-62. Une troisième hypothèse nous a été proposée par J.-M. Corona, forgeron d'art et coutelier à La Sarraz. Selon lui, il serait également envisageable de forger un tube qui serait scié en autant d'ébauches que de bagues désirées.

18 Au départ, M. Binggeli a imaginé créer ce chaton à l'aide d'un poinçon à l'extrémité plate. Cependant, cette opération est difficile à réaliser sur une petite pièce incandescente et oxydée. L'enlèvement de copeaux métalliques à froid, sans déplacement de matière, s'avère plus aisé.

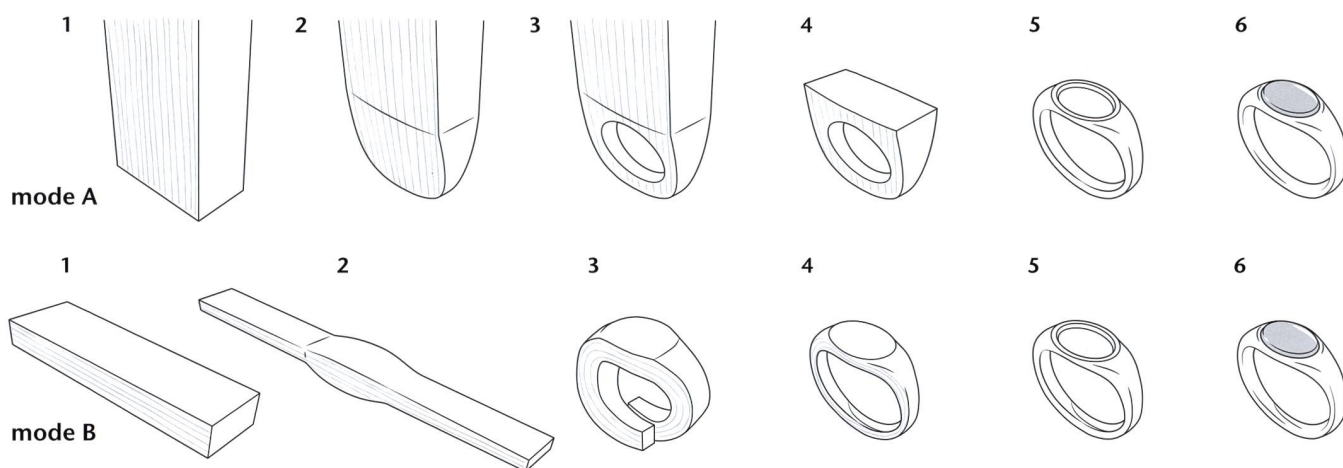


Fig. 4
Deux chaînes opératoires possibles pour la fabrication d'une bague à cabochon en fer, selon les propositions de M. Binggeli (modes A et B).

induisent néanmoins des techniques bien distinctes qui par conséquent laisseront des traces différentes sur l'objet achevé. La plus évidente à observer est la présence d'une soudure sur le jonc de la bague fabriquée selon la seconde méthode.

Un autre caractère distinctif, non visible au premier abord, prend toute son importance dans le processus de dégradation de l'objet sous l'effet des phénomènes de corrosion. Au sortir du bas fourneau, le fer doit être raffiné – c'est-à-dire débarrassé des déchets encore contenus dans l'éponge – pour être transformé en un bloc forgeable. Cette opération consiste en des séries alternées de chauffés et de martelages au cours desquelles le fer est compacté et allongé, puis replié sur lui-même¹⁹. Selon les besoins et la production finale, le fer nécessitera d'être plus ou moins bien raffiné, et par conséquent comprendra plus ou moins de replis. Cependant, même dans un fer très raffiné, des déchets microscopiques peuvent rester prisonniers dans le métal. Ces déchets s'alignent selon le sens du martelage, créant alors un effet de veinures dans le fer (cf. fig. 44 et 45). Normalement, si le métal est bien compacté et soudé sur lui-même, ces veines ne se voient pas. Ces déchets constituent néanmoins autant de points de fragilité où la corrosion pourra attaquer, révélant ainsi la structure du fer. Dans la première hypothèse proposée (A), ces veines sont verticales dans la bague terminée, tandis que dans la seconde (B), elles sont horizontales au niveau du chaton puis se prolongent et suivent la courbure de l'anneau (cf. fig. 4).

Fragmentaire, la bague de *Sur Fourches* ne permet pas d'observer une éventuelle trace de soudure sur le jonc. Par contre, les dégâts provoqués sur le chaton par la corrosion semblent plutôt compatibles avec des veinures horizontales (cf. *infra*). Les différents indices recueillis lors d'un examen attentif de l'ensemble des bagues en fer conservées dans les dépôts du Musée romain d'Avenches tendent également à privilégier la seconde hypothèse (mode B)²⁰. Cette chaîne opératoire induit néanmoins une soudure au feu sur un jonc très fin (fig. 5)²¹. Ce type de soudure requiert indéniablement un véritable savoir-faire pour que le métal ne soit pas brûlé et que l'assemblage soit résistant. Afin de s'assurer de la validité de son hypothèse, M. Binggeli a réalisé plusieurs bagues selon ce mode de fabrication.

Expérimentation : fabrication d'une bague en fer

Pour être au plus proche des qualités d'un fer antique, deux facsimilés ont été réalisés, à partir du fer d'un clou romain du site de *Petinesca/ Studen* (BE) pour l'un, et d'un fer de grille de fenêtre du XVII^e s. provenant du Tessin pour l'autre (fig. 6; cf. annexe, p. 58-62 et fig. 30). Les outils employés sont également partiellement reconstitués selon nos connaissances de la métallurgie antique. Dans un premier temps, l'artisan a forgé une ébauche, en l'occurrence une barre renflée (cf. fig. 4 : B, 2). Puis il a formé une boucle dont les extrémités se recouvrent latéralement



Fig. 5
Anneau d'une bague en fer. Les triangles rouges indiquent les extrémités probables d'une soudure. Inv. 03/12079-11. Échelle 3:1.

¹⁹ Berranger/Fluzin 2012, p. 671; Berranger *et al.* 2019, p. 173; GSAF 1997, p. 78, 6.5.

²⁰ Indices recueillis par une observation macroscopique et à la binoculaire. Seules quelques bagues en fer du MRA présentent des informations sur leur mode de fabrication. Il est donc tout à fait envisageable que d'autres chaînes opératoires aient été appliquées.

²¹ Aucune trace de brasure n'a été observée dans le corpus des bagues avenchoises.

(cf. fig. 4:B,3)²². Afin de faciliter la soudure, il a saupoudré ces extrémités avec un fondant, le borax²³. À l'époque romaine, différents fondants et antioxydants ont pu être utilisés. On évoque par exemple l'argile, séchée ou cuite, réduite en poudre²⁴. La boucle a ensuite été placée dans le feu, chauffée au blanc suant, puis les extrémités ont été soudées par martelage. Lors de cette opération, le risque majeur est de brûler le fer dans le foyer. Pour minimiser ce risque, il est préférable de garder une certaine épaisseur à la boucle.

Les étapes suivantes ont été réalisées à froid. En premier lieu, l'ébauche, assez massive, a été reprise à la lime jusqu'à l'obtention du galbe final (cf. fig. 4:B,4). Puis le chaton a été creusé, sur une profondeur d'environ un millimètre, à l'aide de poinçons, de petits ciseaux droits et de grattoirs (cf. fig. 4:B,5). Cette phase se termine par une uniformisation de la surface par lissage et polissage à l'aide d'un brunissoir, un outil en acier à l'extrémité travaillante arrondie.

M. Binggeli a ensuite préparé la feuille d'argent dans laquelle il a découpé le paillon qui orne le chaton. Partant d'une feuille de 0,04 mm, il l'a affinée par martelage jusqu'à 10 µm²⁵. Le produit final ne présente pas une surface parfaitement lisse, mais au contraire légèrement irrégulière. Cette rugosité est particulièrement intéressante pour le paillon d'une bague, car elle renvoie la lumière de manière multidirectionnelle (fig. 7). Au départ, l'association de deux métaux aux couleurs si proches nous a surpris.

22 L'ébauche peut ainsi être posée à plat lors du martelage pour la soudure. Si les extrémités se superposaient sur un plan vertical, l'ébauche devrait être placée sur la pointe d'une bigorne et la soudure serait d'autant plus difficile.

23 La soudure est «la réunion intime de deux pièces métalliques, à chaud par martelage». Pour cela la surface du métal ne doit pas être oxydée. Le forgeron utilise alors une substance qui va former une couche protectrice sur les surfaces de contacts. Cette substance va de fait décaper les oxydes de fer restant, isoler le métal chaud de l'air et ainsi éviter une réoxydation et finalement favoriser l'évacuation des déchets. Cf. GSAF 1987, p. 84.

24 L'emploi d'argile ou de sable comme fondant est l'une des explications possibles de la composition des scories argilo-sableuses. Anderson *et al.* 2003, p. 166.

25 Soit 0,01 mm. Sur la bague de *Sur Fourches*, cette feuille mesure entre 5 et 7 µm. Cf. *infra*, p. 47.

26 Nous avons émis l'hypothèse d'un fer bleui, c'est-à-dire d'un fer recouvert d'une fine couche d'oxyde de couleur bleu formée lors d'une chauffe à env. 290°C. Cependant, selon le forgeron J.-M. Corona, cette couche est si fine qu'elle disparaît rapidement au frottement.

27 Arminjon/Bilimoff 2010, p. 267, n. 7; Eluère 1990, p. 188.

28 Darque-Ceretti/Aucouturier 2012, p. 113.

29 *Histoire Naturelle*, livre XXXIII (nature des métaux), chap. XXXII, par. 100.

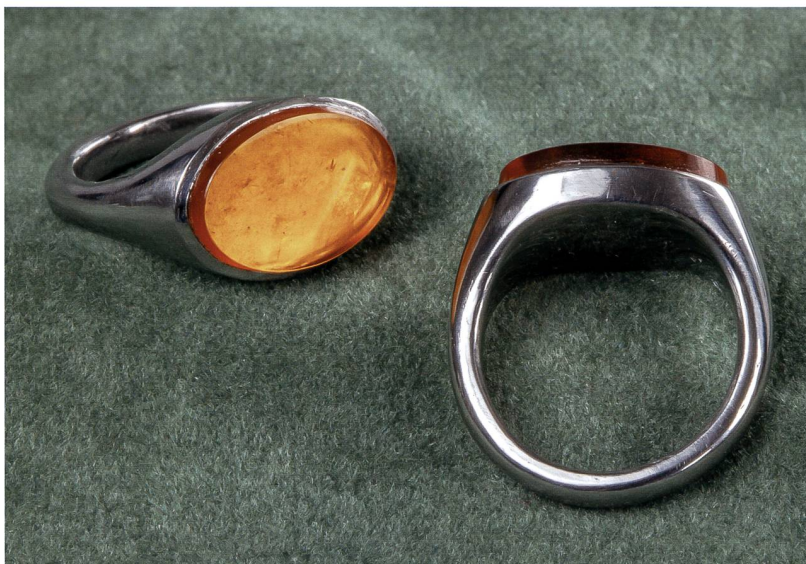


Fig. 6

Les deux bagues en fer réalisées par M. Binggeli.

Le fer poli a en effet quasiment la même couleur que l'argent et ce n'est qu'avec le temps qu'ils se différencient²⁶. Finalement, il nous paraît que l'association de ces deux métaux répond avant tout à une volonté de mise en valeur du cabochon par la luminosité de la feuille d'argent.

Pour fixer le paillon sur le chaton, de nombreux adhésifs sont envisageables²⁷. Les plus anciens sont d'origine naturelle. E. Darque-Ceretti et M. Aucouturier les classent en trois grandes catégories: les glucidiques qui regroupent les différentes résines végétales (p. ex. la gomme arabique) et le miel; les protéiques qui comprennent les colles animales (fabriquées à partir d'os, de peau, de nerfs, de poisson, etc.), la caséine et le blanc d'œuf; les lipidiques enfin qui peuvent être à l'état solide (cires) ou liquides (huiles, principalement de lin)²⁸. Facilement dégradables du fait de leur nature organique, ces adhésifs ne sont pratiquement jamais identifiés sur les objets archéologiques. Le blanc d'œuf étant mentionné par Plinie l'Ancien²⁹, c'est cette substance qui a été

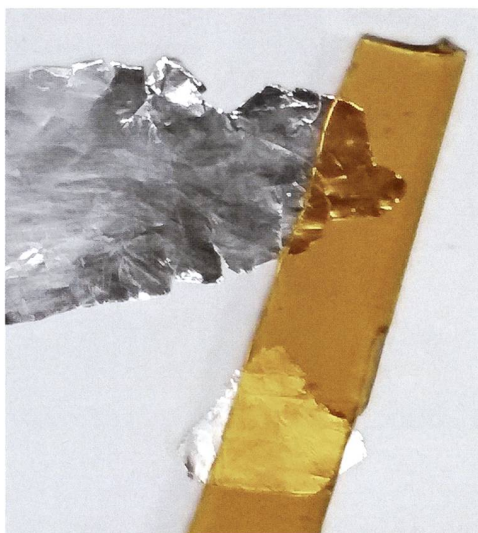


Fig. 7

Pâte de verre jaune translucide posée sur une feuille d'argent lisse (en haut) ou légèrement rugueuse (en bas). Cette rugosité est particulièrement intéressante pour le paillon d'une bague, car elle renvoie la lumière de manière multidirectionnelle.



Fig. 8
 Brunissoir. Alliage cuivreux et agate. Découvert En Pré-Vert, insula 8. Inv. 1909/04923. Longueur 58 mm. Échelle 1:1 (détail de la pointe: 2:1).

utilisée pour le premier fac-similé, avec toutefois un résultat mitigé. Dès lors, pour la seconde bague, on a opté pour une cire d'abeille chauffée et liquéfiée. La mise en place de la feuille d'argent sur le chaton s'avère être une opération délicate. Afin de ne pas abîmer la rugosité de la surface, M. Binggeli a employé un petit instrument en bois et a exercé une pression uniquement le long du bord.

Le cabochon en pâte de verre a enfin été déposé dans ce petit «écran» (cf. fig. 4:B,6). Il a été serti par déformation à froid du bord du chaton. À l'aide d'un poinçon et d'un petit marteau, l'artisan a appuyé ce rebord métallique contre le bord légèrement oblique du cabochon de manière à ce qu'il soit fermement maintenu.

La dernière étape, qui donne toute sa brillance à la bague tout en réduisant sa propension à rouiller, a consisté en un ponçage fin et un polissage du corps de la bague. Cette opération a été réalisée avec des outils modernes, en l'occurrence un brunissoir et une pâte à polir. Un artisan antique aura utilisé des pierres différentes pour ces deux opérations. Un abrasif fin, éventuellement réduit en poudre, lui aura permis de faire un dernier ponçage. Puis il aura utilisé un brunissoir constitué d'une pierre très dure et non abrasive pour lisser le métal et lui donner un aspect poli³⁰. Un outil de ce type a été découvert à Avenches au début du XX^e s. (fig. 8). Constitué d'une agate et d'un manche en alliage cuivreux³¹, ce brunissoir était vraisemblablement utilisé par un artisan métallurgiste produisant de petits objets tels que des bagues.

Afin de la comparer à l'original, une des bagues reproduites par M. Binggeli a été tomographiée aux rayons X. Nous souhaitons en particulier observer l'orientation des veines du fer, la soudure du jonc et l'adhérence du paillon d'argent. Le fer romain de *Petinesca* utilisé pour cette reproduction comprenait des impuretés. Celles-ci ont été la source de défauts lors du forgeage et nous permettent d'observer les sens des veines du fer. Ainsi, sur les trois images de la fig. 9, on peut voir sur la partie gauche de l'anneau une fissure gris foncé, témoin de ces impuretés. De même, dans la partie supérieure de la bague, de fines lignes courbes et irrégulières sont détectables³²; correspondant aux veines du métal, ces lignes suivent la courbure de l'anneau. Une ligne en diagonale est également visible vers la base de l'anneau (partie gauche,

30 Pieters 2013, p. 88-101. Il n'est pas prouvé archéologiquement que des abrasifs aient été réduits en poudre, même si cette solution était techniquement possible. De même, les abrasifs fins restent pour l'instant non identifiés. Précisons toutefois que ces abrasifs ne sont pas forcément lithiques, des battitures ou de la cendre de prêle ont par exemple pu être utilisées (Furger 2020, p. 72-91). De même, les brunissoirs actuels sont souvent en acier et il est tout à fait envisageable qu'il en était de même dans l'Antiquité (Furger 2020, p. 59-60).

31 Inv. 1909/04923, Découvert En Pré-Vert, insula 8. Un outil similaire a été trouvé à Mâlain (F); cf. Furger 2020, p. 54, fig. 64.

32 Les images sont malheureusement perturbées par des artefacts dus à l'imagerie et à la géométrie de la bague, en particulier au haut et au bas de la bague, soit au niveau du chaton et de la soudure.

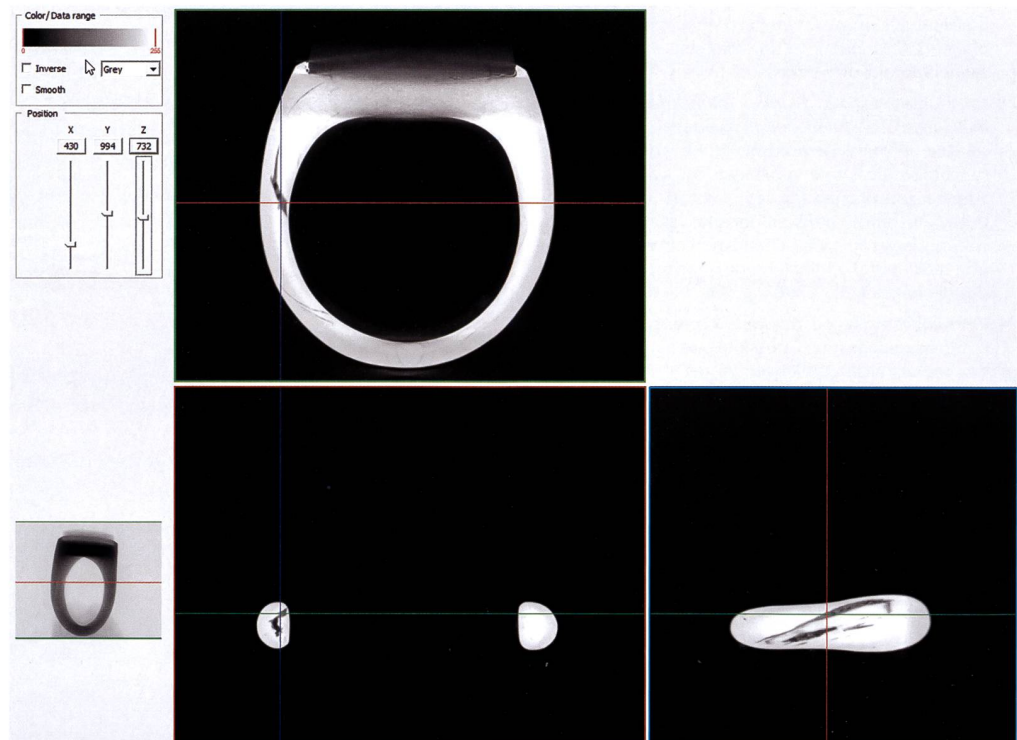


Fig. 9
 Bague en fer, fac-similé. Trois coupes perpendiculaires de la bague. Micro-tomographie aux rayons X.

à l'aplomb de la grande fissure); elle correspond à la soudure des deux tiges de l'ébauche. *In fine*, ces images concordent avec les observations réalisées sur les bagues en fer découvertes à Avenches et confirment la vraisemblance de l'hypothèse testée³³.

La feuille d'argent est également visible sur les images de la micro-tomographie aux rayons X (fig. 10). Malgré la présence de quelques artefacts (défauts techniques dans la restitution des données), on peut voir que le paillon adhère parfaitement sur les bords du chaton, mais qu'il y a un interstice à leur base. Cet espace, aussi ténu soit-il, est suffisant pour que l'eau puisse s'infiltrer et que le processus de corrosion débute (*cf. infra*).

Les analyses réalisées

Sous les couches de corrosion : micro-tomographie aux rayons X

Des observations non invasives par micro-tomographie à rayons X (micro-CT) ont été réalisées sur la bague afin de pouvoir décrire et comprendre les divers phénomènes s'étant produits sous la surface visible de l'objet. Il s'agissait d'identifier les structures de la bague sous les couches de corrosion, de détecter et de localiser d'éventuels autres métaux et de visualiser enfin la perte et la transformation de matériau métallique due au processus de corrosion.

L'imagerie par micro-tomographie a été réalisée à l'Université de Fribourg³⁴. Dans une première série, les images ont été enregistrées avec une taille de pixel à 14 µm. Les parties à densité faibles sont en gris foncé, les endroits à densité hautes sont clairs. Les images de la tomo-

graphie montrent en effet la présence d'une couche très claire, à densité plus élevée que le fer, traversant la bague au niveau de la bosse, sur toute sa longueur et largeur (fig. 11). Dans les extrémités oblongues de la bague, cette ligne est plate au départ (fig. 11a et 11e), puis en avançant dans la coupe, elle se courbe en suivant le haut de la «bosse» (fig. 11b-d). Cette couche occupe toute la largeur du chaton et remonte même dans les bords; on peut donc l'interpréter comme une feuille (paillon). Les bords servaient certainement à sertir une intaille ou un cabochon (fig. 12). Les parties noires correspondent à des cavités remplies d'air. Par-dessus la ligne claire on distingue facilement la couche de produits de corrosion ferreuse. Ils forment une strate assez dense (gris-clair) et homogène; on note principalement deux niveaux de gris et l'absence de sédiments.

Une seconde série de micro-CT sur une partie seulement de la bague, avec une taille des pixels encore plus réduite (4 µm)³⁵, a été entreprise dans le but de rendre visible une éventuelle variation dans l'épaisseur de la feuille claire, variation qui pourrait témoigner de l'étirement de cette dernière.

Malgré cet agrandissement maximal, un affinement de l'épaisseur de la feuille claire vers le milieu de la bague n'a pas pu être mis en évidence (fig. 13). Ceci s'explique probablement par l'extrême finesse de la feuille, qui se situe dans l'ordre de grandeur de la résolution maximale (*cf. infra*).

La modélisation volumique à partir de la tomographie 3D met en lumière les zones vides, qui peuvent être observées en variant l'angle de vue (fig. 14). Le motif de fissures concentriques et radiales observé dans la feuille claire, se retrouve également dans la couche ferreuse développée au-dessus de la feuille.

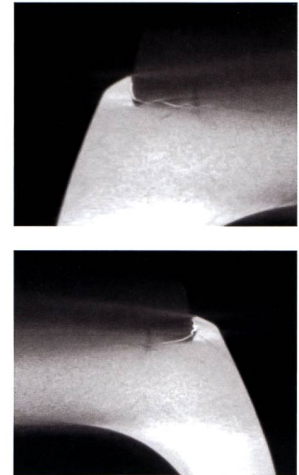


Fig. 10
Bague en fer, fac-similé.
Détails de la coupe verticale au niveau du chaton. L'adhérence de la feuille d'argent sur le chaton est imparfaite. Micro-tomographie aux rayons X.

³³ Cela n'exclut toutefois pas la possibilité d'autres modes de fabrication.

³⁴ Analyses effectuées par Ch. Neururer, Institut de Géosciences, Université de Fribourg. Les micro-tomographies aux rayons X ont été réalisées avec un appareil de Bruker du type Skyscan 2211 – Multi-Scale X-ray nano-CT system. Une première analyse a été faite avec un détecteur type Dixela Flat Panel de Perkin Elmer (1920x1160 pixels). La source était en mode Microfocus à 120 kV à une puissance de 10 Watt, avec un filtre de cuivre entre l'objet et la source. La reconstruction à partir des images de projection ainsi obtenues a été faite avec le programme InstaRecon© de Bruker Micro-CT. <<https://www.unifr.ch/scimed/facilities/en/facilities/ct-image/equipment/>>.

³⁵ Ces images ont été réalisées avec une caméra à rayons X du type CCD de Ximea (4032x2272 pixels). Les paramètres de la source à rayons X étaient 110 kV de tension d'accélération en mode Microfocus à une puissance de 10 Watt et un filtre de cuivre entre l'objet et source.

La **micro-tomographie aux rayons X** (micro-CT) est une technique d'imagerie non destructive puissante pour l'inspection complète d'un objet, car elle préserve son intégrité et fournit des informations morphologiques et physiques sur la structure interne (*cf. p.ex. Kastner et al. 2007; Machado et al. 2019; Nicolas et al. 2016*). La technique fournit des images de haute résolution (de l'ordre du micromètre) en utilisant les informations d'un ensemble de données volumiques. Le principe physique est basé sur l'atténuation des rayons X par la matière. L'image micro-CT est obtenue à partir de l'acquisition d'une série de projections en faisant tourner l'objet autour d'un seul axe dans un mouvement angulaire constant. L'image résultante de la section de l'objet est une carte quantitative du coefficient d'atténuation, qui est proportionnel à la densité du matériau. Les données générées peuvent être reconstruites sous forme d'images de coupes transversales en 2D ou d'images de volumes complets en 3D, ce qui permet d'analyser les objets sous plusieurs aspects. Le processus de «segmentation» consiste à diviser une image en régions cohérentes, selon un certain critère d'uniformité, afin de pouvoir représenter un ou plusieurs objets d'intérêt.

Fig. 11

Choix d'images issues de la première micro-tomographie aux rayons X. De haut en bas, on observe l'évolution de la couche claire (ligne), démarrant de manière plate au début du cabochon (a), s'élevant vers le milieu (b) et arrivant au maximum de la courbure au centre (c) pour s'aplatir de nouveau vers l'autre extrémité (d et e).

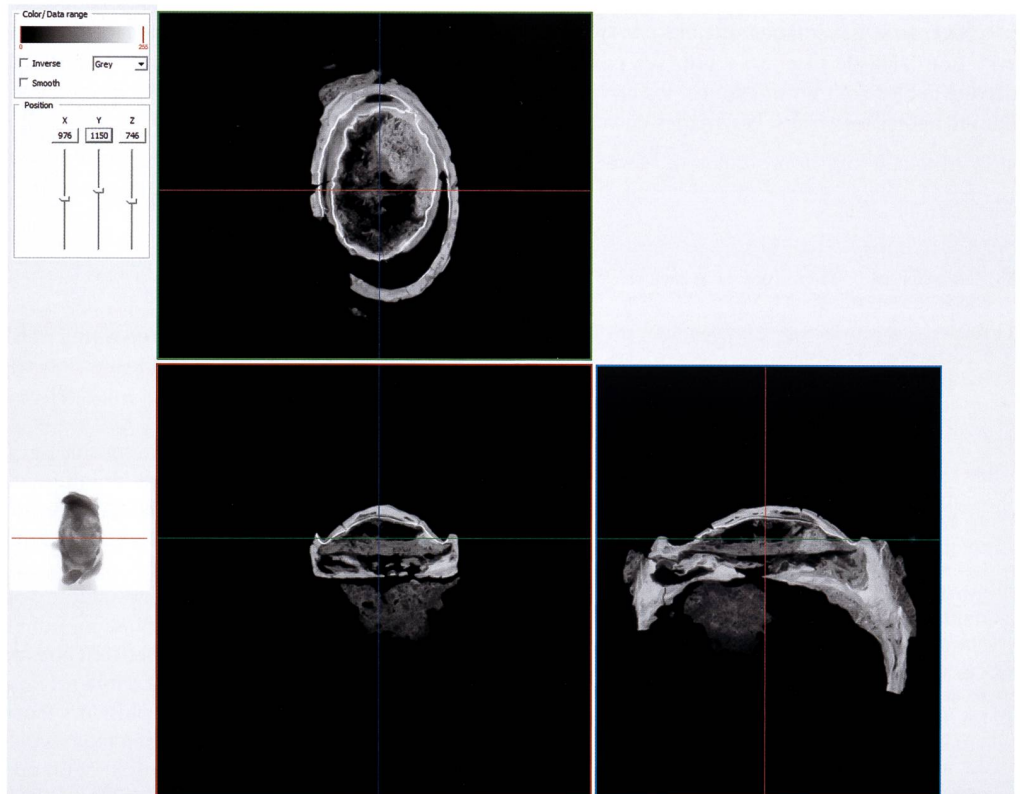
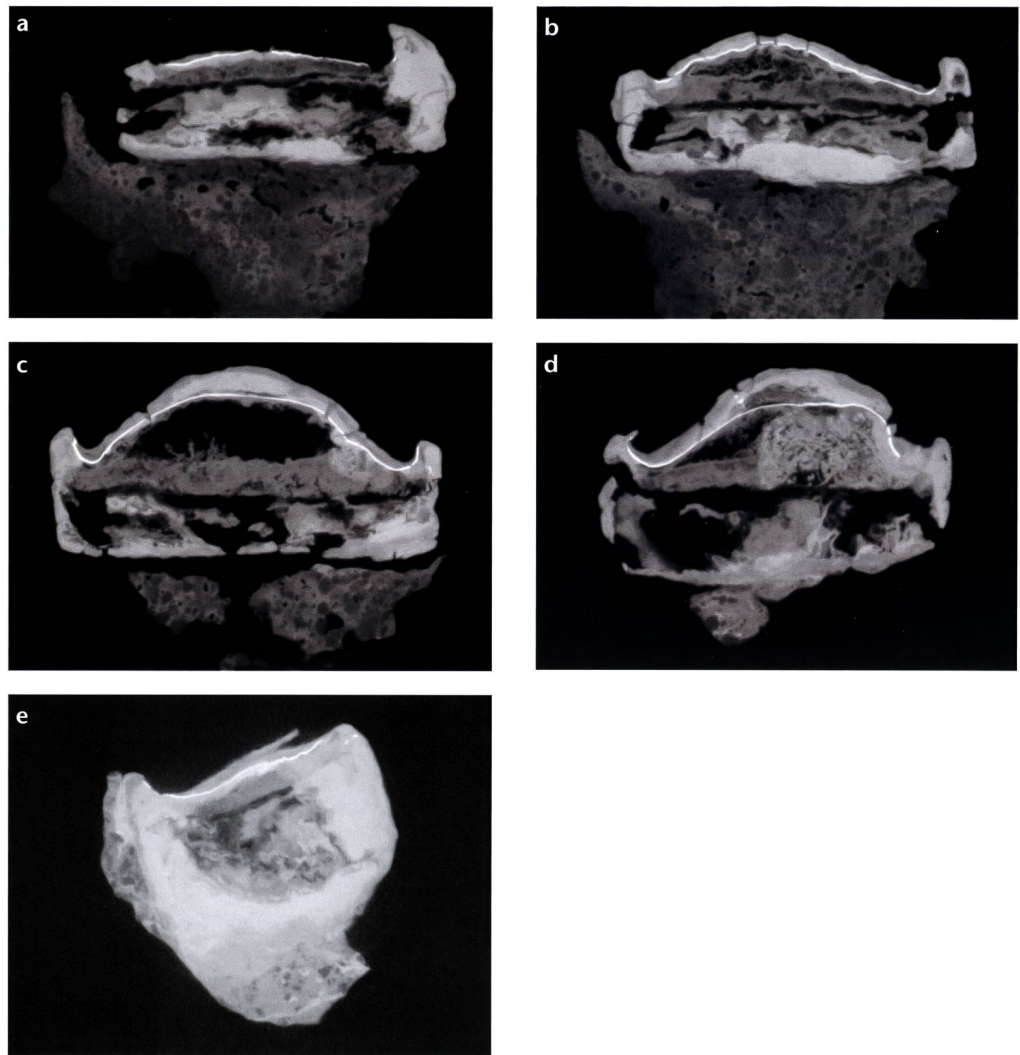
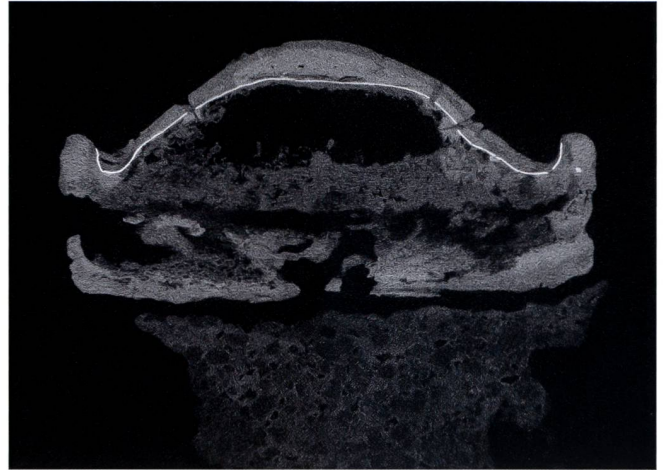
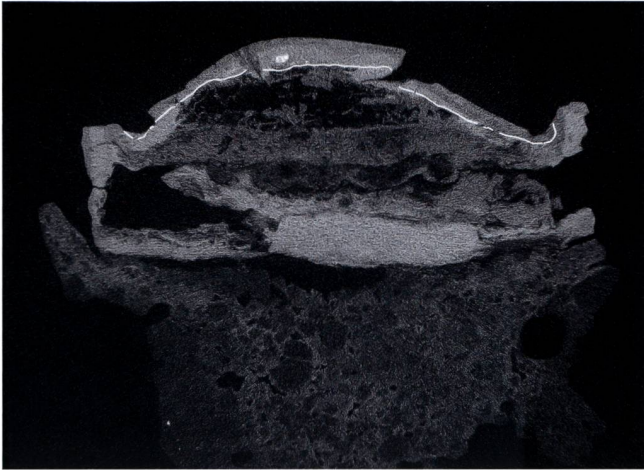


Fig. 12

La feuille en argent est visible dans les trois axes perpendiculaires de coupe à travers la bague. En haut on la distingue sous la forme de deux cercles concentriques, ce qui est dû au fait que le paillon remonte sur les bords du chaton. Les deux coupes du bas montrent les vues latérales.



La composition élémentaire des matières

La feuille claire une fois détectée et visualisée, sa composition a été déterminée par une observation au microscope électronique à balayage (MEB)³⁶ associée à la microanalyse par énergie dispersive de rayons X (EDX)³⁷. Ces analyses ont été effectuées avec un équipement Thermo Fischer Scientifique³⁸. Le mode d'imagerie d'électrons rétrodiffusés (BSE) fournit des images. Le spectromètre à dispersion d'énergie (EDS)³⁹ permet de déterminer la composition chimique du matériel analysé. Ces mesures ont été faites avec une distance de travail de 8 mm, une tension d'accélération de 20 kV et un courant de faisceau

36 Ou *Scanning Electron Microscopy (SEM)* en anglais. Dans la microscopie électronique à balayage, deux types de signaux sont généralement détectés : les électrons rétrodiffusés (BSE, *backscattered electrons*) et les électrons secondaires (SE, *secondary electrons*).

37 En anglais : *Energy-Dispersive X-ray spectroscopy*. Université de Fribourg, Institut de Géosciences, Ch. Neururer. <<https://www.unifr.ch/geo/en/services/facilities/sem/>>.

38 Modèle FEIXL30SFEG, mise à niveau de REMX GmbH.

39 Dans le cas présent, le système EDS d'Oxford Instruments est équipé avec un *Silicon Drift Detector (SDD)* à 150 mm² et le programme d'analyse «Aztec». Les éléments légers à partir du bore (B) peuvent être détectés.



Fig. 13 (ci-dessus)

Deux vues de la deuxième micro-tomographie aux rayons X, à un agrandissement encore plus poussé. Malgré une taille de pixels de 4µm, une variation dans l'épaisseur de la couche claire ne peut être observée.

Fig. 14 (ci-contre)

La modélisation volumique à partir de la micro-tomographie 3D met en lumière les zones vides, qui peuvent être observées en variant l'angle de vue. Captures d'écran du modèle 3D : <https://p3d.in/KCXNF>.

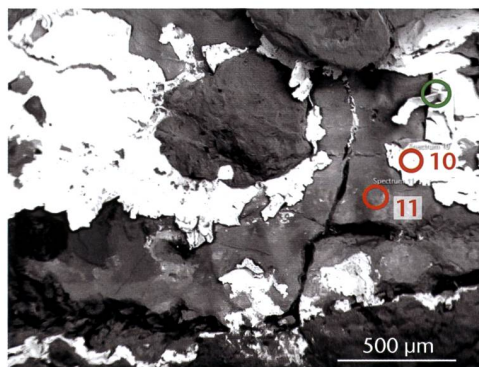
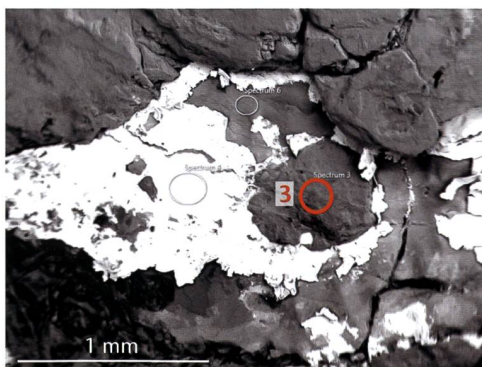


Fig. 15

Localisations des mesures EDX effectuées sous microscope électronique à balayage (cercles rouges ; spectres fig. 16) et de la mesure d'épaisseur de la feuille d'argent (cercle vert ; fig. 17).

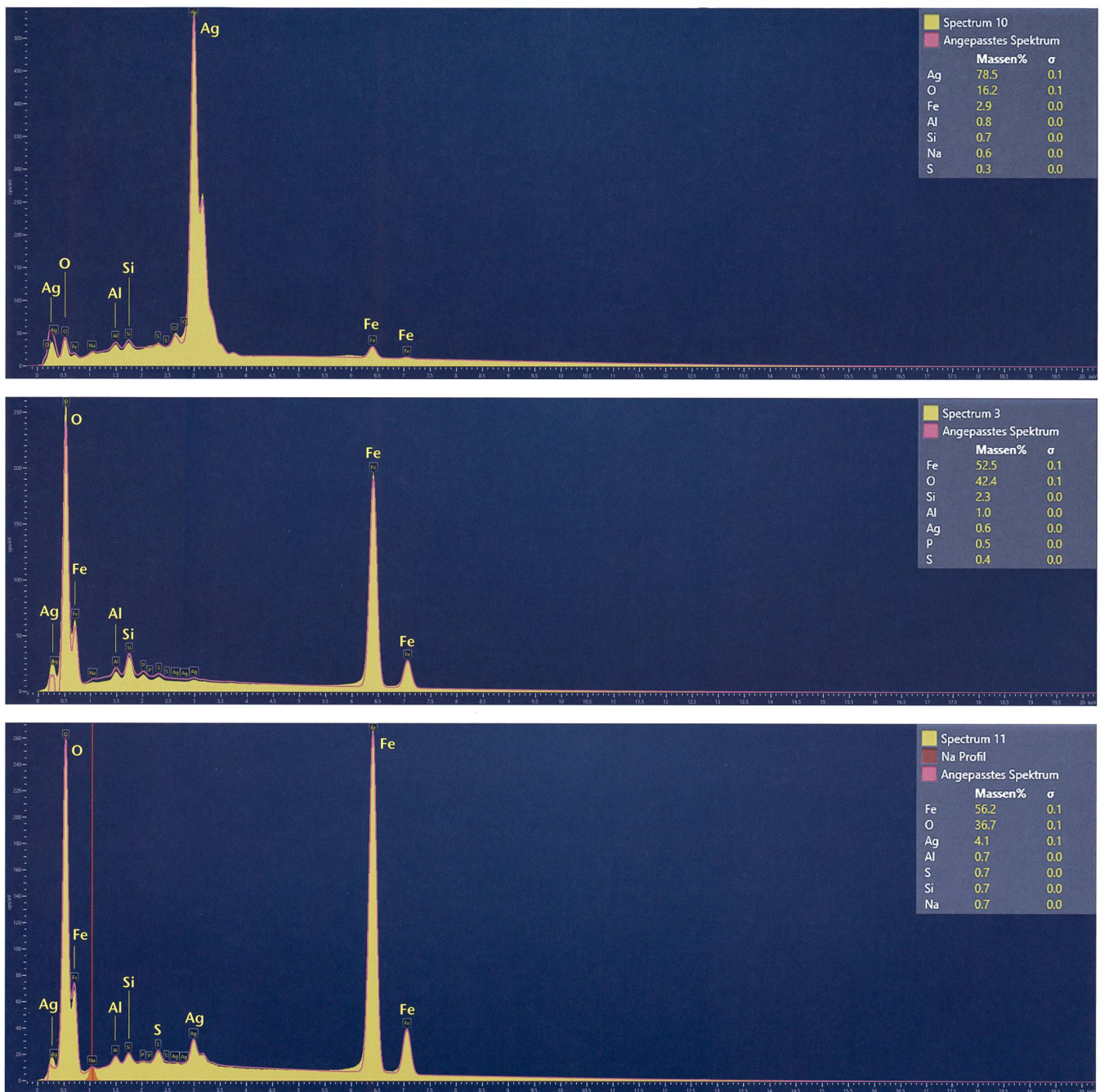


Fig. 16 (de haut en bas)

Le **spectre 10** provient d'une mesure de composition élémentaire de la feuille claire et montre un grand pic à l'emplacement de l'élément Ag (argent). Les autres éléments présents sont l'oxygène, un peu de fer, l'aluminium et le silicium.

Le **spectre 3**, issu de l'analyse de la couche de corrosion ferreuse située par-dessus la feuille en argent, montre principalement de l'oxygène et du fer. On note également la présence de silicium (Si) et d'aluminium (Al), ainsi que d'un peu d'argent (Ag).

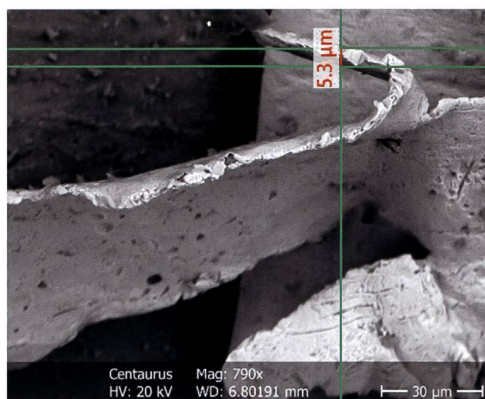
Le **spectre 11** montre la composition de la corrosion ferreuse en dessous de la feuille en argent. Il ressemble beaucoup au spectre résultant de l'analyse de la couche ferreuse en dessus de l'argent.

Situation des points de mesure: fig. 15.

d'électrons de 4 nA. Les analyses ont été réalisées sans aucun revêtement conducteur superficiel (tel que le carbone ou l'or) (fig. 15).

Les résultats obtenus confirment la présence d'une feuille en argent: le spectre d'une mesure faite sur la feuille claire montre les pics caractéristiques de ce métal (fig. 16, spectre 10)⁴⁰. En dessus de ce paillon en argent, on détecte principalement du fer et de l'oxygène, ainsi que de petites quantités d'aluminium, de silicium et de calcium – éléments probablement issus du terrain d'enfouissement. On y relève en outre la présence d'argent (fig. 16, spectre 3). Les spectres provenant des mesures de la couche

⁴⁰ Une couche d'étain peut donc être exclue (Sn et Ag ont tous deux une densité plus haute que le fer).



ferreuse située en dessous de la feuille d'argent sont composés des mêmes éléments (fig. 16, spectre 11). Les pics de soufre (S) et silice (Si) pourraient être liés au processus de corrosion ou le résultat d'une pureté insuffisante du matériau de départ (matériau brut)⁴¹.

Épaisseur de la feuille d'argent

Des mesures morphologiques réalisées sur une image SEM-BSE⁴² ont permis de se faire une idée de l'épaisseur de la feuille d'argent (fig. 17). Bien qu'effectuées en un seul point de la tranche visible de la feuille, ces observations ont en effet mis en évidence l'extrême finesse de la feuille avec des valeurs situées entre 5 et 7 µm (ce qui correspond à 0.005-0.007 mm).

Une extraction par calcul de la feuille d'argent (segmentation) à partir des images obtenues par tomographie montre des fissures (fig. 18), résultant probablement de l'étirement de cette feuille suite à l'augmentation du volume des produits de corrosion ou sous la contrainte d'une autre source de pression (cf. *infra*, p. 51-55). On observe un premier grand déchirement concentrique, un second vers le bord de la feuille, ainsi que des fissures radiales, perpendiculaires à ces cercles.

L'épaisseur mesurée de cette feuille d'argent est du même ordre de grandeur que celle des feuilles d'or, soit de quelques micromètres. Comme comparaison, du papier journal mesure environ 30 µm et les feuilles d'or d'aujourd'hui peuvent atteindre une épaisseur de 0,1 µm. Les feuilles d'or d'un « carnet de doreur » conservées dans une tôle de cuivre repliée découverte en Égypte, mesurent 5 µm d'épaisseur. Des fragments de feuilles d'or de 6 µm provenant d'une

tombe égyptienne datant de 1300 avant notre ère ont été analysés au British Museum.⁴³

L'utilisation de l'argent sous forme de feuilles battues n'est pas attestée dans les sources anciennes, contrairement à celle de l'or déjà mentionné par Pline l'Ancien au I^{er} s. ap. J.-C.⁴⁴. Les techniques et les propriétés des feuilles d'argent et d'or étant similaires, à défaut de recherches sur les premières, les connaissances sur les secondes sont utilisées comme référence. En effet, si la malléabilité de l'or est maximale, l'argent présente une élasticité et une expansibilité à peine plus faible. Le module d'élasticité (module de Young) de l'argent est de 83 GPa, similaire à celui de l'or pur (79 GPa), mais bien plus faible que celui de du cuivre (124 GPa) ou du fer (196 GPa). Sur une échelle relative, la ductilité de l'or se situe au maximum (10), celle de l'argent à 9, suivi par le platine et le palladium (8)⁴⁵.

Les feuilles d'argent sont obtenues par battage selon la même technique que les feuilles d'or⁴⁶: aujourd'hui, elles sont placées entre deux films polymères. L'amincissement des feuilles métalliques est assuré par une bi-tension desdites feuilles, induite via le frottement entre celles-ci provoqué par l'étirement élastique des films polymères. On ne connaît pas la nature de ces derniers pour l'Antiquité. Cependant, des textes anciens indiquent différentes sortes de matériaux: vélin, baudruche (membrane séreuse tapissant extérieurement les intestins des bœufs), etc.⁴⁷

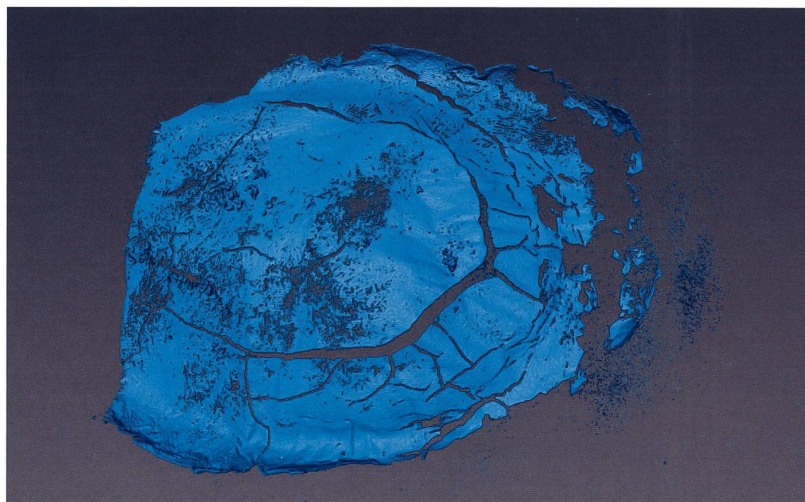
Les observations faites sur le fragment de bague de *Sur Fourches* semblent indiquer que l'utilisation de feuilles préfabriquées est plus probable qu'une argenture directement réalisée dans le chaton. En outre, aucun indice permet de supposer d'autres techniques, comme p.ex. une dorure de la feuille d'argent, après sa mise en place dans le chaton⁴⁸. Contrairement à d'autres études où des résidus organiques – probablement des restes de colles – ont été découverts⁴⁹, les analyses réalisées sur la bague d'Avenches n'ont pas montré de traces d'adhésifs.

Fig. 17

La mesure de l'épaisseur de la feuille en argent sur une image SEM-BSE permet une estimation d'une finesse de l'argent se situant entre 5 et 7 µm. Situation du point de mesure: fig. 15.

Fig. 18

La segmentation (isolation) des pixels clairs permet d'extraire la forme de la feuille en argent. Elle est bombée et marquée par des fissures concentriques et radiales.



41 Kozáková 2016, p. 77.

42 Electrons rétrodiffusés ou *back-scattered electrons* (BSE).

43 Darque-Ceretti/Aucouturier 2012, p. 19.

44 *Histoire Naturelle*, livre XXXIII, XIX.

45 Darque-Ceretti/Aucouturier 2012, p. 13-24.

46 Arminjon/Bilimoff 2010, p. 262-264.

47 Darque-Ceretti/Aucouturier 2012, p. 19-23.

48 Kozáková 2016, p. 79.

49 Kozáková 2016, p. 73 et 75.

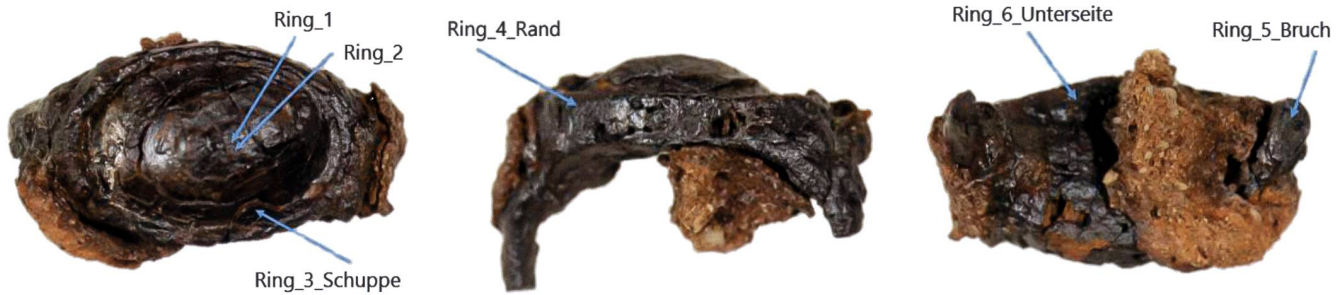


Fig. 19

Localisation des mesures d'analyses Raman : sur la couche de corrosion ferreuse bombée, sur le bord latéral de la bague, sous la bague et sur une face de fracture du jonc. Les mesures Ring_1 et Ring_5_Bruch correspondent aux graphiques des fig. 21 et 22.

L'analyse moléculaire des produits de corrosion extérieurs

Les produits de corrosion à la surface du fragment de bague ont été analysés en différents endroits par spectroscopie Raman⁵⁰. Au moins trois spectres par site d'échantillonnage ont été pris, avec un laser de 633 nm (laser He-Ne). Un total de six plages de mesure a été défini, dans lesquelles les produits de corrosion ont été

déterminés. Les mesures ont été effectuées sur la partie bombée (produits de corrosion ferreux sur la feuille en argent), sur le bord de la bague, à l'intérieur de l'anneau et sur une des deux tranches de cassures de l'anneau (fig. 19).

⁵⁰ Les analyses Raman ont été réalisées au laboratoire de recherche en conservation, Centre des Collections, Musée national suisse (Rapport analytique 21.0057, 2021) avec un spectromètre Raman LabRam Aramis (de Horiba, Jobin-Yvon).

La corrosion des objets archéologiques ferreux

La description des produits de corrosion des objets archéologiques ferreux est un sujet d'étude depuis des décennies⁵¹. Les objets en fer subissent un processus de corrosion transformant les métaux sous l'influence de facteurs internes et externes en oxydes, sulfates, carbonates ou autres composés⁵². Ces transformations entraînent des modifications substantielles de la morphologie de l'objet, parfois jusqu'à sa minéralisation complète.

Les composants de ces couches de corrosion, qu'on appelle communément la rouille, représentent un large ensemble de phases minérales contenant du fer, comme les hydroxydes, les oxydes ou oxyhydroxydes, les sels ou hydroxy-sels, impliquant deux degrés d'oxydation du fer (+2 et +3) et diverses espèces chimiques provenant de l'environnement⁵³.

Des études sur plusieurs objets archéologiques ont montré que la succession des couches, depuis le métal vers l'extérieur, est généralement la suivante (fig. 20)⁵⁴ :

- Le substrat métallique (M) qui contient des quantités variables d'éléments mineurs et des inclusions de scories provenant de la procédure de réduction du minerai de fer. Les fers archéologiques sont hétérogènes et contiennent

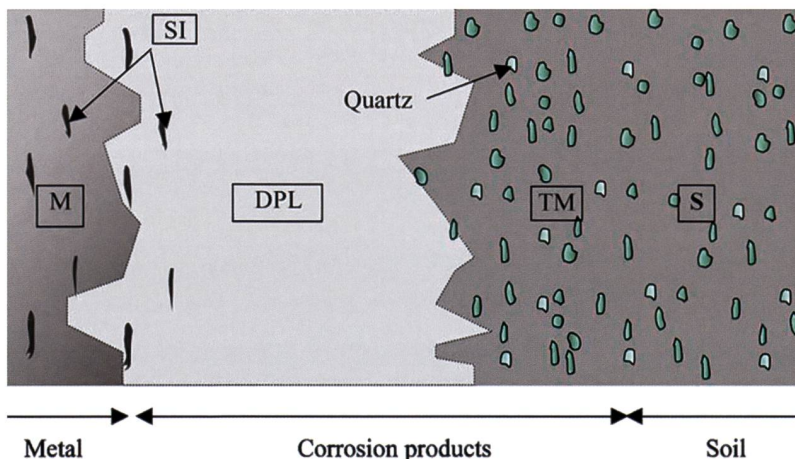


Fig. 20

Description schématique du système de corrosion d'un fer archéologique enfoui dans le sol. M : métal; SI : inclusions de scories (slag inclusions); DPL : couche dense de produit (dense product layer); TM : milieu transformé (transformed medium); S : sol (soil). Tiré de : Neff et al. 2005, p. 521.

des taux différents de carbone C, de phosphore P et d'inclusions⁵⁵. Dans certains cas et notamment dans cet exemple de fragment de bague, le métal finit complètement minéralisé.

- Une couche de produits de corrosion composée d'oxydes de fer, d'oxy-hydroxydes de fer, de chlorures et/ou carbonates. Ces phases sont généralement bien cristallisées et plus compact, comparée aux couches externes. C'est pourquoi cette couche s'appelle «dense product layer» (DPL). Elle contient des marqueurs internes⁵⁶ comme des inclusions de scories provenant du substrat métallique.
- Entre la couche DPL et le sol (couche dans laquelle l'objet est enfoui), se situe une zone de transition, qui contient des produits de corrosion et des éléments du sol, comme p. ex. des grains de quartz. Ces grains sont considérés comme des marqueurs externes. Cette zone de transition est nommée «transformed medium» (TM). La surface entre la DPL et la TM correspond à l'ancienne surface originelle de l'objet (cf. n. 58). Cette surface peut se déplacer lors des différents processus de corrosion.
- Et finalement le sol (S), dans lequel il n'y a plus de produits de corrosion.

⁵¹ P.ex. Neff 2003, Neff et al. 2005, 2006; Dillmann et al. 2005; Dillmann/Neff/Féron 2014; Grevey et al. 2020.

⁵² Machado et al. 2019, p. 274.

⁵³ Azoulay et al. 2013, p. 379.

⁵⁴ Neff et al. 2005, p. 521-533 et 2006, p. 2951-2952.

⁵⁵ Berranger/Fluzin 2012; Berranger et al. 2019; Dillmann et al. 2005; Douin et al. 2010; Lang 2017; Pages et al. 2011.

⁵⁶ Bertholon 2000, p. 222.

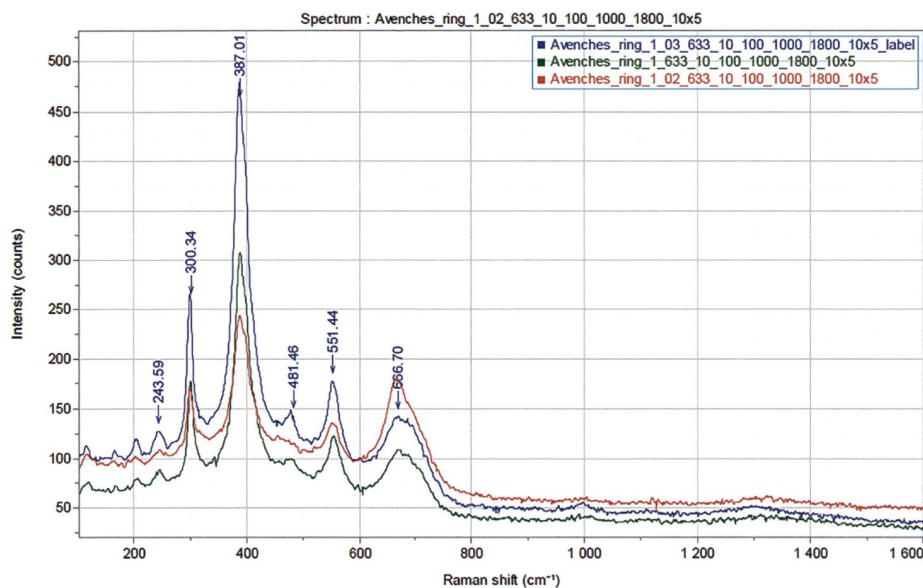


Fig. 21

Spectre issu de la surface bombée (cf. fig. 19: Ring_1). Les trois points de mesure présentent les pics et la forme typiques de la goethite vers 387 cm^{-1} (Schmidt-Ott 2009, p. 54; Neff et al. 2004, p. 742). En outre, le pic plus large dans la région de 670 cm^{-1} (Neff et al. 2004, p. 742; Schmidt-Ott 2009, p. 54) indique la présence d'un peu de magnétite, il s'agit donc d'un spectre mixte de goethite-magnétite.

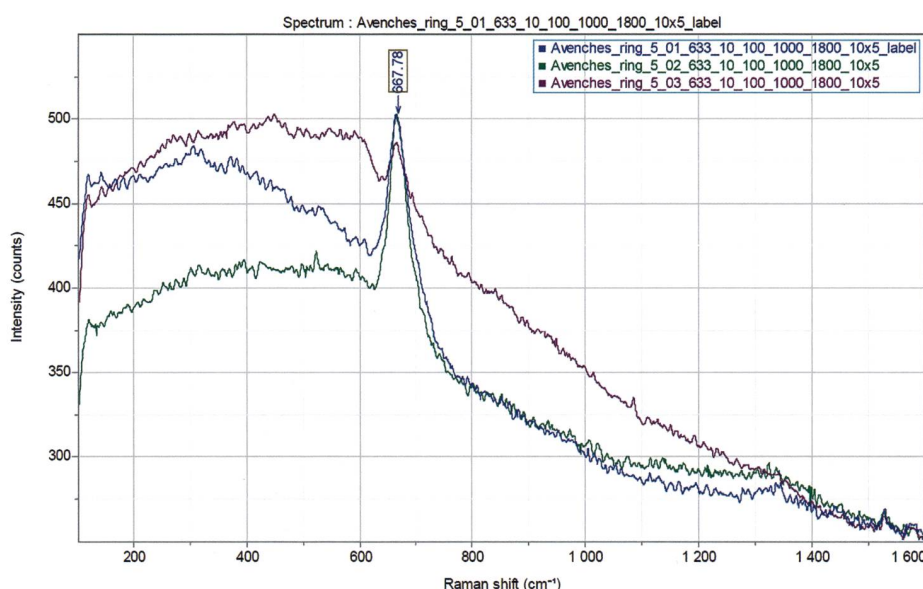


Fig. 22

Spectre issu de la tranche de cassure (cf. fig. 19: Ring_5_Bruch). Les trois points de mesure montrent le pic typique de la magnétite dans la région de 670 cm^{-1} (Schmidt-Ott 2009, p. 54; Neff et al. 2004, p. 742).

Ces analyses ont eu lieu après les premiers dégagements, à la suite desquels l'objet a pu être identifié comme étant un fragment de bague. Les couches de corrosion de la gangue extérieure, qui comprend des éléments issus du terrain d'enfouissement et des produits de corrosion⁵⁷ ayant été enlevées, elles n'ont par conséquent plus pu être caractérisées. La composition de cette importante gangue aurait potentiellement pu livrer des informations concernant le terrain

d'enfouissement. La détermination des produits de corrosion aux différents endroits de la bague est toutefois susceptible de donner des indices sur la formation de ces couches. Une attention spéciale a été portée sur la composition de la strate ferreuse située au-dessus de la feuille en argent. Contrairement aux autres couches de corrosion formant la gangue autour de la bague, cette strate n'a pu se former que par une re-déposition de produits de corrosion ferreux au-dessus de la feuille. Son aspect très dense, homogène et sans inclusions d'éléments provenant du sol est intrigante. Au début du dégagement de l'objet, elle avait d'ailleurs été considérée à tort comme la surface originelle de la bague⁵⁸.

Les résultats des analyses par spectroscopie Raman indiquent une composition très semblable de ces couches de corrosion. Sur la surface bombée, au-dessus de la feuille en argent, on trouve principalement de la goethite⁵⁹ avec très peu de magnétite⁶⁰ (fig. 21). La goethite

57 Cf. encadré p. 48 et fig. 20.

58 «La surface originelle de l'objet archéologique est la limite entre ce qui appartient à l'objet (parties métalliques et autres parties minérales ou organiques) et le milieu au moment de son abandon.» Bertholon/Relier 1990, p 185.

59 La goethite $\alpha\text{-FeO(OH)}$ est un oxyhydroxyde de fer dont les atomes de fer sont au degré d'oxydation +3.

60 La magnétite Fe_3O_4 est un oxyde de fer dont les atomes de fer sont à la fois au degré d'oxydation +2 et +3.

est également identifiée sur le bord de la bague, tandis que la face inférieure de la bague est composée principalement de magnétite avec peu de goethite. La mesure sur une tranche (cassure) montre exclusivement de la magnétite (fig. 22).

Le fer de la bague a complètement été transformé en produits de corrosion, ce qui peut être observé sur les images des tomographies. Les processus de corrosion de la bague ont mis en évidence son hétérogénéité. Une stratification horizontale (cf. fig. 11 et 13) témoigne du processus de fabrication⁶¹. Dans la cassure de l'anneau analysé, le métal a été entièrement transformé en magnétite, sur les surfaces on trouve de la goethite avec des traces de magnétite.

Cette différence correspond à la description détaillée par I. Azoulay *et al.* d'une partie extérieure d'un clou en fer majoritairement composée de magnétite près de la surface d'origine et de goethite, prédominante du côté de la gangue⁶². D'autres chercheurs ont également observé un spectre mixte de goethite et de magnétite formant la couche des produits de corrosion denses de ferreux archéologiques.⁶³

Il faut toutefois rappeler que les résultats présentés dans l'étude de cette bague sont évidemment influencés par les interventions de dégagement mécanique de la surface d'origine.

Les produits de corrosion formant la couche par-dessus la feuille en argent ne se distinguent guère des autres produits de corrosion. Leur formation secondaire par re-déposition sur cette feuille ne s'est pas traduite par une autre composition.

Une corrosion particulière

Ces différentes analyses physico-chimiques et l'imagerie par tomographie aux rayons X fournissent une description précise de ce fragment de bague et de sa corrosion particulière. Elles doivent cependant être interprétées si l'on veut comprendre la genèse de cette forme de corrosion, c'est-à-dire expliquer la formation de la coupole avec cavité, ainsi que la présence d'une couche dense de produits de corrosion ferreux au dessus de la feuille en argent.

Notre première hypothèse était celle d'une corrosion galvanique. Étant moins noble que l'argent, le fer s'oxyderait davantage tant que ces deux métaux sont en contact direct. Le résultat serait la formation de produits de corrosion volumineux sous la feuille d'argent, exerçant une pression qui aurait provoqué le bombage progressif de cette feuille qui couvrait une surface initialement plate. Les fissures de forme concentrique de la feuille d'argent parlent en faveur d'un tel événement. Parallèlement, il y aurait eu une migration d'ions de fer à travers la feuille en argent et une re-déposition sous forme de produits de corrosion de fer sur la surface de l'argent. La couche ferreuse à l'extérieur de la bague montre en effet le même motif de fissures que la feuille d'argent (fig. 23), ce qui paraît corroborer la simultanéité de ces deux processus (bombage et re-déposition).

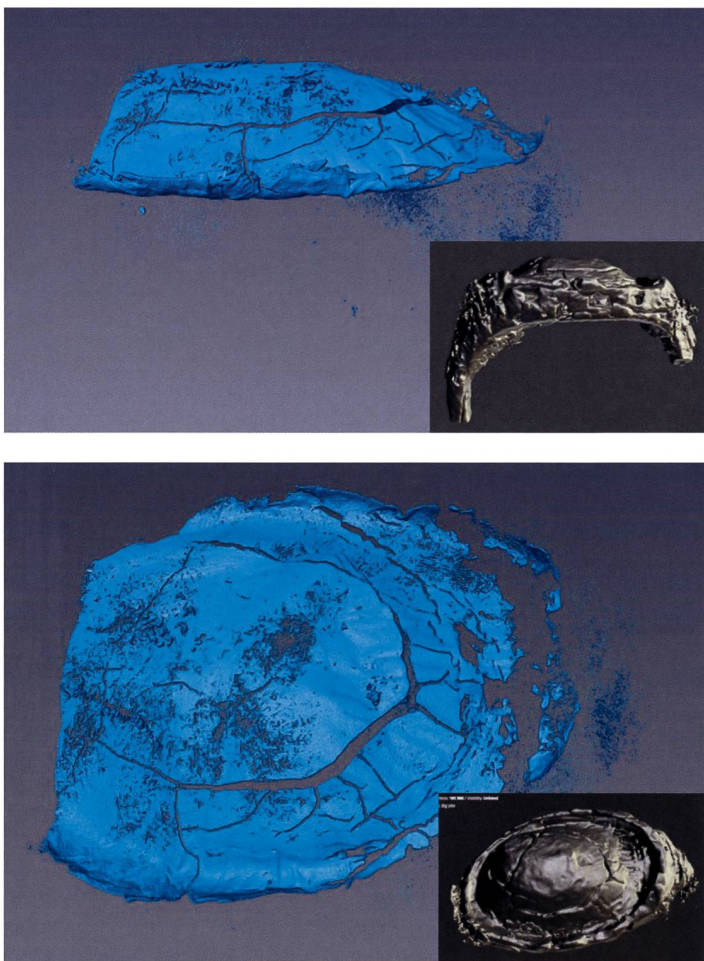
Ces phénomènes de corrosion auraient eu lieu alors que le cabochon était encore en place. En effet, sans la pression et le confinement dus à celui-ci, les produits de corrosion ne se seraient probablement pas redéposés de manière aussi dense et régulière. Avec l'augmentation du bombage du chaton, le sertissage se serait ouvert et le cabochon se serait alors désolidarisé de la bague.

Sur la fig. 24, la forme initiale du fond de la bague est indiquée par une ligne bleue. La feuille d'argent, couvrant le fond du chaton, était également plate à l'origine. Elle remontait ensuite sur les bords du chaton qui recevait le cabochon et le maintenait en place après le sertissage.

Afin de vérifier le bien-fondé de notre hypothèse, nous avons contacté plusieurs spécialistes dans le domaine de la corrosion ferreuse. À la

Fig. 23

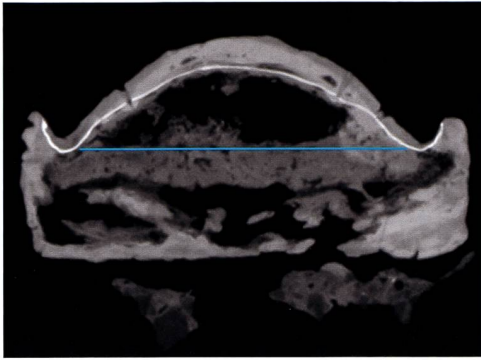
La comparaison de la feuille en argent segmentée avec les images de la modélisation 3D démontre que cette couche composée de produits de corrosion du fer est marquée par le même motif de fissures que la feuille d'argent.



61 Cf. *supra*, p. 40 et *infra*, annexe, p. 58-62.

62 Azoulay *et al.* 2013, p. 383.

63 Grevey *et al.* 2020, p. 16.



suite d'une première rencontre puis d'une table ronde réunissant des experts des phénomènes de corrosion des matériaux ferreux de différentes institutions (HE-Arc Neuchâtel, EPFL et ETHZ)⁶⁴, certaines hypothèses ont dû être abandonnées (comme par exemple le passage d'ions ferreux à travers la feuille en argent), et d'autres ont été émises, notamment celle d'une corrosion caverneuse, formulée par U. Angst de l'ETHZ. Dans un travail de Bachelor réalisé à l'ETHZ⁶⁵, ainsi que dans des travaux ultérieurs, cette piste a été approfondie. Cette approche et les résultats qui en découlent sont présentés dans le chapitre suivant.

Ein Fall von Spaltkorrosion Une corrosion caverneuse

Der Ausgrabungsfund birgt ein phänomenologisches Rätsel. Es gilt zu ermitteln, ob die vorgängig beschriebene Topologie des Ringes, nämlich die Wölbung der Silberfolie und schliesslich die Ablagerung von Korrosionsprodukten auf dem Silber, durch grundlegende (elektro)chemische Prozesse erklärt werden kann. Um diese Problematik zu ergründen und die im Rahmen eines Vorgesprächs im Herbst 2020 (Teilnahme SMRA, HE-Arc, EPFL, ETHZ) diskutierte Hypothese zur Ringverformung zu überprüfen, wurden am

64 Nous adressons nos remerciements aux autres participants, à savoir Dr Régis Bertholon (HE-Arc Neuchâtel), Valentin Boissonnas (HE-Arc Neuchâtel), Dr Laura Brambilla (HE-Arc Neuchâtel), Dr Christian Degriigny (HE-Arc Neuchâtel), Prof. Dr Stefano Mischler (EPFL).

65 Vogler 2021.

66 Eine Bachelorarbeit bildete den Auftakt zu diesen Untersuchungen: Vogler 2021. Die Analysen wurden am IfB weiterentwickelt und -geführt, gewisse Untersuchungen sind immer noch im Gang.

67 Bertolini *et al.* 2013.

68 Pourbaix *et al.* 1963.

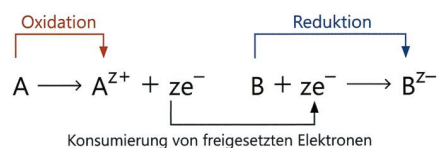
69 (s): fest, (l): flüssig, (g) gasförmig, (aq): gelöst; Ionen, z.B. Fe^{2+} oder OH^- , sind ebenfalls gelöste, geladene Teilchen.

70 Bertolini *et al.* 2013.

Institut für Baustoffe der ETHZ eine Reihe von experimentellen und rechnerischen Studien durchgeführt⁶⁶. Ihre Ergebnisse deuten darauf hin, dass der Korrosionsverlauf durch das Material und die Geometrie des Ringes selbst entscheidend geprägt wurde. Die Studienergebnisse sind im Folgenden zusammengefasst.

Korrosion von Eisen

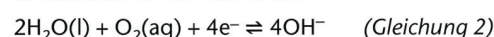
Durch den Begriff «Korrosion» wird der reaktive Zerfall eines Materials aufgrund von elektrochemischen Wechselwirkungen mit seiner Umwelt bezeichnet. Neben eines den Stromkreis schliessenden elektrolytischen Mediums bilden mindestens zwei komplementäre Reaktionen die Grundlage für den Deteriorationsprozess⁶⁷. Elektroden, an denen die Oxidation eines Stoffes und der damit verbundene Verlust von Elektronen stattfindet, werden als Anoden bezeichnet. Für eine Gesamtanzahl von z abgegebenen Elektronen ($z e^-$) wird die Ladung des oxidierten Stoffes A um $+z$ Einheiten, also von A auf A^{z+} erhöht. Die kathodische Überführung eines zweiten Stoffes (Kathode) in seine reduzierte Form durch die anschliessende Aufnahme von z Elektronen vervollständigt das Redox-Paar. Da sich beide Reaktionen ergänzen, werden der anodische und kathodische Teil des Stromkreislaufs als Halbzellen bezeichnet. Die somit aufgebaute Spannungsdifferenz ist die Differenz der beiden Halbzellpotentiale, die sich ausserdem gegenseitig polarisieren. Beide Reaktionen zusammengezählt bewahren das Naturprinzip der Ladungsneutralität, da die Ladung des reduzierten Stoffes B – der Anzahl der konsumierten Elektronen entsprechend – gleichzeitig um z Einheiten von B auf B^{z-} verringert wird⁶⁸. Dies ist auch dadurch ersichtlich, dass die Summe der Ladungen aller Produkte der Oxidations- und Reduktionsgleichungen gleich der Gesamtladung aller Edukte (Ausgangsstoffe) ist.



Energetisch betrachtet kann der korrosionsbedingte Ladungsaustausch stattfinden, wenn das anodische Potential (E_a) geringer ist als das kathodische (E_c). Die für den Ring ausschlaggebende anodische Oxidation von Eisen:



die Reduktion von Sauerstoff:



und die Wasserstoffentwicklung:



erfüllen diese Grundbedingung hinreichend⁷⁰.

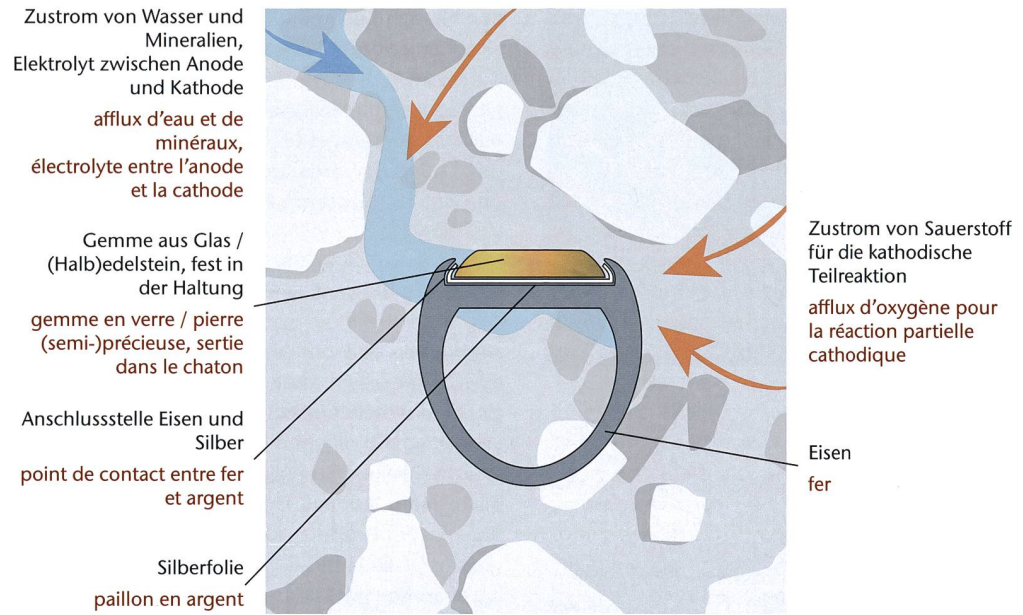
Fig. 24

La ligne bleue indique la forme initiale de la base du chaton qui était couvert par la feuille en argent (également plate à l'origine).

Fig. 25

Schematisches Diagramm des sich im Boden befindlichen Rings. Der Zustrom von Wasser, im Boden enthaltenen Mineralien und Sauerstoff bedingt den reaktiven Zerfall durch die in Gleichungen 1 und 2 (S. 51) beschriebene anodische Auflösung von Eisen und die komplementäre Reduktion von Wasser auf der Oberfläche der Silberfolie.

Schéma montrant la bague enfouie. L'afflux d'eau, de minéraux contenus dans le milieu d'enfouissement et d'oxygène provoque la décomposition anodique du fer et la réaction complémentaire, la réduction de l'eau, à la surface du paillon en argent. Ces processus sont décrits par les équations 1 et 2 (p. 51).



Da die Oxidation von Eisen jeweils zwei Elektronen produziert, die Reduktion von Sauerstoff jedoch deren vier benötigt, kommen auf jedes reduzierte Sauerstoffmolekül $O_2(aq)$ zwei freigesetzte Eisenionen Fe^{2+} .

Die Tatsache, dass die Ausgrabungsstätte *Sur Fourches* in einer Schwemmlandebene liegt, lässt die Vermutung zu, dass die räumlich getrennten anodischen und kathodischen Teilreaktionen durch das wässrige elektrolytische Medium miteinander verknüpft waren. Fig. 25 illustriert diese Ausgangslage anhand eines schematischen Diagramms.

Um einen Näherungswert zur Korrosionsgeschwindigkeit des Ringes zu erhalten wurden eine Reihe von galvanischen Elementstrommessungen durchgeführt. Der Versuchsaufbau sollte die Situation im Boden (Fig. 25) nachstellen und wurde mit verschiedenen pH-Werten wiederholt. Der pH-Wert oder Säuregehalt des Bodens ist von den relativen Konzentrationen der Wasserstoffionen H^+ (Protonen) und der Hydroxid-Ionen OH^- abhängig. Kommt die Konzentration von H^+ höher zu liegen als die der OH^- -Ionen, ist der Boden sauer und der pH-Wert kleiner als 7.0. Umgekehrt widerspiegelt der pH-Wert > 7.0 einen basischen oder alkalischen Boden, in dem eine höhere Hydroxid- als Protonenkonzentration herrscht. Sind beide Konzentrationen gleich, ist der Boden neutral (pH = 7.0). Da zum Einen die in einem alkalischen Milieu dominierenden OH^- -Ionen eine wichtige Rolle in der kathodischen Reduktion von Sauerstoff spielen, gleichzeitig aber Eisen in leicht basischen, neutralen und sauren Lösungen schneller oxidiert, ist eine Untersuchung des vorliegenden Korrosionsgeschehens unabdinglich.

Sowohl in leicht sauren (pH = 5.0) als auch in basischen (pH = 10.0) Lösungen erreichen die über kurze Zeiten im Labor gemessenen

Stromdichten ein Vielfaches des zur vollständigen Korrosion des Ringes benötigten Wertes, zumindest wenn die Kurzzeitmessungen über den gesamten Zeitraum des Ringes extrapoliert werden. Der Ring hätte somit durch die galvanische Korrosion gänzlich aufgelöst werden können. Dies deutet darauf hin, dass (i) die aktiv korrodierende Eisenfläche über die Verbleibdauer des Ringes im Boden sukzessiv abnimmt, z.B. durch die Ablagerung von Korrosionsprodukten, und/oder, dass (ii) die kathodische Teilreaktion ihr anodisches Gegenstück ausbremst. Dies kann zum Beispiel dadurch geschehen, dass einige für die Reaktion benötigte Edukte mit der Zeit verbraucht werden. Um diese Hypothese zu überprüfen wird das zugrundeliegende Reaktionsschema im Folgenden näher erläutert.

Die kathodischen Halbzellreaktionen als treibende Kraft

Die lokale Konzentration des im Wasser gelösten Sauerstoffs wirkt sich vielseitig auf die Verformung des Ringes aus. Sowohl die Oxidationsgeschwindigkeit von Eisen und somit die Art der sich bildenden Korrosionsprodukte als auch das Halbzellpotential E_{O_2/OH^-} in Volt sind direkt von der Menge des zur Verfügung stehenden gelösten Sauerstoffs $O_2(aq)$ abhängig. Der Sauerstoffgehalt nimmt demnach entscheidenden Einfluss auf das Reaktionsgeschehen der gelösten Eisenionen und bestimmt darüber hinaus – zusammen mit der in Gleichung 3 beschriebenen Wasserstoffentwicklungsreaktion – die kathodische Stromdichte. Wie bereits im ersten Abschnitt beschrieben, müssen alle anodisch freigesetzten Elektronen durch komplementäre kathodische Reaktionen wieder verbraucht werden. Fehlt nun also der für die Reaktion 2 notwendige Sauerstoff,

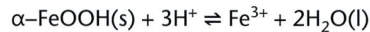
stellt sich das Naturprinzip der Ladungsneutralität neu ein. Dies kann die Korrosionsgeschwindigkeit des Ringes unter Umständen deutlich verringern.

Sauerstoff ist löslich in Wasser. Abhängig vom Sauerstoffgehalt der Atmosphäre, der Konzentration etwaiger gelöster Salze und der Temperatur beläuft sich die Sauerstoffkonzentration in Wasser auf ca. 8-12 mg pro Liter⁷¹. Das den Stromkreis schliessende elektrolytische Medium beinhaltet also ein Reservoir an gelöstem Sauerstoff $O_2(aq)$, welches durch die stetig ablaufende kathodische Halbzellreaktion über Zeit ausgeschöpft wird. Gleichzeitig aber kann der Sauerstoffgehalt über Diffusion aus sauerstoffreichen Regionen im Boden oder durch Anreicherung aus der Luft wieder aufgefüllt werden. Um die für das Korrosionsgeschehen ausschlaggebende lokale Sauerstoffkonzentration zu ermitteln gilt es, letztere Phänomene miteinander in Verhältnis zu bringen. Computersimulationen zeigen, dass die für den Ring charakteristische räumliche Trennung von Anode und Kathode nach kurzer Zeit zu einer signifikanten Verringerung von gelöstem Sauerstoff $O_2(aq)$ im Spalt zwischen Eisen und Silber führt. Dies liegt daran, dass die Fläche zwischen der Silberfolie und dem Eisen, durch die neuer Sauerstoff einströmen kann, um ein Vielfaches kleiner ist als die der Kathode (Silberfläche). Die komplementäre Reduktion von Sauerstoff findet daher primär auf der Oberseite der Silberfolie statt. Dieser Sachverhalt ist in Fig. 26 verdeutlicht. Des Weiteren kann in Wasser gelöster Sauerstoff die Oxidation von Fe^{2+} zu Fe^{3+}

bewirken⁷². Da die auf dem Ring nachgewiesenen, nicht-löslichen Eisenoxidschichten sowohl Fe^{2+} als auch Fe^{3+} beinhalten (s. S. 48-50), ist eine partielle Oxidation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} in Ermangelung von Sauerstoff wahrscheinlich. Der lokale Sauerstoffgehalt steuert also zusätzlich die Art der gebildeten Korrosionsprodukte.

Die Bildung von Korrosionsprodukten

Im Anschluss an die anodische Auflösung von Eisen können die freigesetzten Eisenionen Fe^{2+} ausfallen oder im Wasser gelöste Stoffe formen. Die in Fig. 26 dargestellte Hydrolyse von Fe^{2+} führt neben der Bildung von hydratisierten Eisenionen $Fe(H_2O)_6OH^+$ zur Produktion von Protonen (H^+ -Ionen). Übersteigt die H^+ -Konzentration die der OH^- -Ionen, wird der pH-Wert lokal abgesenkt. Die Ausfällung fester, nicht-löslicher Korrosionsprodukte ist ebenfalls vom pH-Wert abhängig. Die Raman-Spektroskopie Analyse zeigt (s. S. 48-50), dass die Ablagerungen auf der Ober- und Unterseite des Ringes einem Magnetit($\alpha-Fe_3O_4(s)$)- und Goethit($\alpha-FeOOH(s)$)-Mischspektrum entsprechen und somit sowohl Fe^{2+} als auch Fe^{3+} beinhalten. Beide Korrosionsprodukte sind der Stoffklasse der Eisenoxide zuzuordnen und ihre Stabilität ist im Vergleich zu anderen Oxiden hoch. Ihr Zerfall in die Ausgangsionen z.B. nach



(Gleichung 4)

ist bei moderaten Temperaturen energetisch nicht favorisiert⁷³. Wenn jedoch ein mit der Zeit zunehmend angesäuertes Milieu ($pH < 7.0$) immer mehr für die Reaktion notwendige H^+ -Ionen zur Verfügung stellt, ist der Zerfall begünstigt. Dies manifestiert sich in einer um viele Größenordnungen höheren, durch den

71 Hazeltine/Bull 2003.
72 Stefanoni et al. 2018.
73 Lemire et al. 2013.

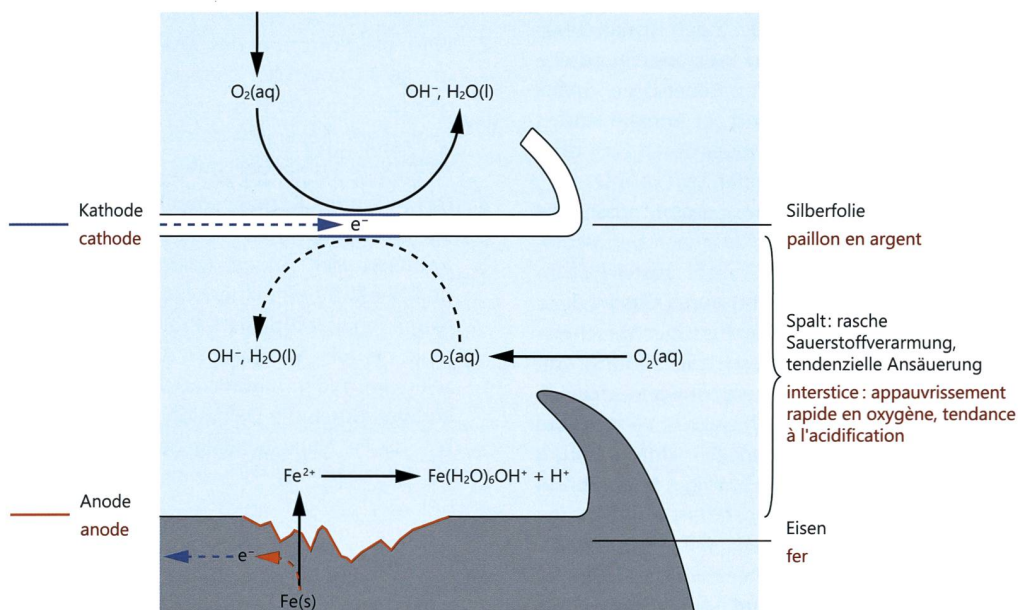


Fig. 26

Reaktionsschema über die räumlich getrennten anodischen und kathodischen Halbzellreaktionen. Sauerstoff kann nur bedingt in den die Anode und Kathode separierenden Spalt diffundieren. Somit findet die Reduktion von Wasser primär auf der Oberseite der Silberfolie statt.

Diagramme des réactions des demi-cellules anodique et cathodique séparées dans l'espace. L'oxygène ne peut diffuser que dans une mesure limitée dans l'interstice séparant l'anode et la cathode. Ainsi, la réduction de l'eau a lieu principalement sur la face supérieure du paillon d'argent.

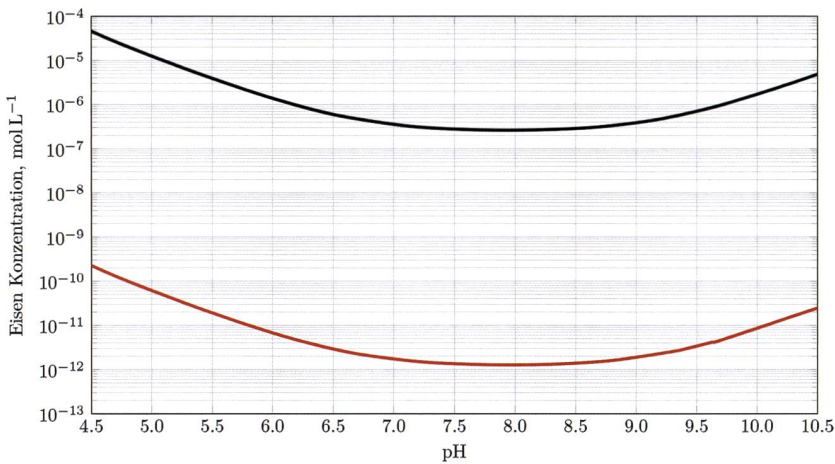


Fig. 27
 Löslichkeit der mit Raman-Spektroskopie nachgewiesenen Eisenoxide Magnetit ($\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4(s)$) in schwarz und Goethit ($\alpha\text{-FeOOH}(s)$) in rot, in Abhängigkeit des pH.
 Solubilité des oxydes de fer détectés par spectroscopie Raman : magnétite ($\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4(s)$) en noir et goethite ($\alpha\text{-FeOOH}(s)$) en rouge, en fonction du pH.

Zerfall beider Oxide freigesetzten, Eisenionen-konzentration. Fig. 27 illustriert die Löslichkeit der mit Raman-Spektroskopie nachgewiesenen Korrosionsprodukte Magnetit und Goethit. Es ist zu erkennen, dass beide Eisenoxide ein Minimum in leicht basischem Milieu bei pH 8.0 aufweisen. Eine sukzessive Absenkung des pH-Wertes, z.B. durch die Hydrolyse der freigesetzten Fe^{2+} -Ionen, beeinträchtigt ihre Stabilität signifikant. Es ist also zu erwarten, dass die chemische Umgebung im Inneren des Silber-Eisen Spalts (i) lokal saurer ist und ergo (ii) die Löslichkeit von Korrosionsprodukten erhöht.

Rissbildung durch Osmose

Nebst diesen diversen (elektro)chemischen Aspekten, die das Korrosionsgeschehen des eisernen Ringes entscheidend geprägt haben, gilt es zudem, die treibende, für die Verformung der Silberfolie verantwortliche Kraft zu identifizieren. Die Dicke der Silberfolie beträgt ca. 5-7 μm (s. S. 47). Ein geringfügig höherer Druck als der ambiente reicht hier bereits aus, um eine deutliche Verformung der Silberfolie bis hin zur Rissbildung zu bewirken. Die durch Raman-Spektroskopie nachgewiesenen Korrosionsprodukte und die Anreicherung des Silber-Eisen Spalts mit Eisenionen geben Grund zur Annahme, dass die besagte Wölbung entweder durch Gas- oder osmotischen Druck entstanden sein könnte.

Eine Schätzberechnung ergibt, dass die Wasserstoffentwicklung unter anaeroben Bedingungen nach Gleichung 3 nicht ausreicht, um die beobachtete Verformung durch Gasdruck zu erzeugen. Da ein gasundurchlässiger Verschluss des Eisen-Silber Spalts durch die Bildung von Korrosionsprodukten zudem unwahrscheinlich ist, wurde letztere Hypothese zur Verformung der Silberfolie im Rahmen der Untersuchung nicht weiterverfolgt. Eine etwaige Auswölbung durch den verstärkten, osmotisch bedingten Zufluss von Wasser entlang eines Konzentrationsgradienten scheint daher plausibler. Die auf den S. 53-54 beschriebene, durch den abge-

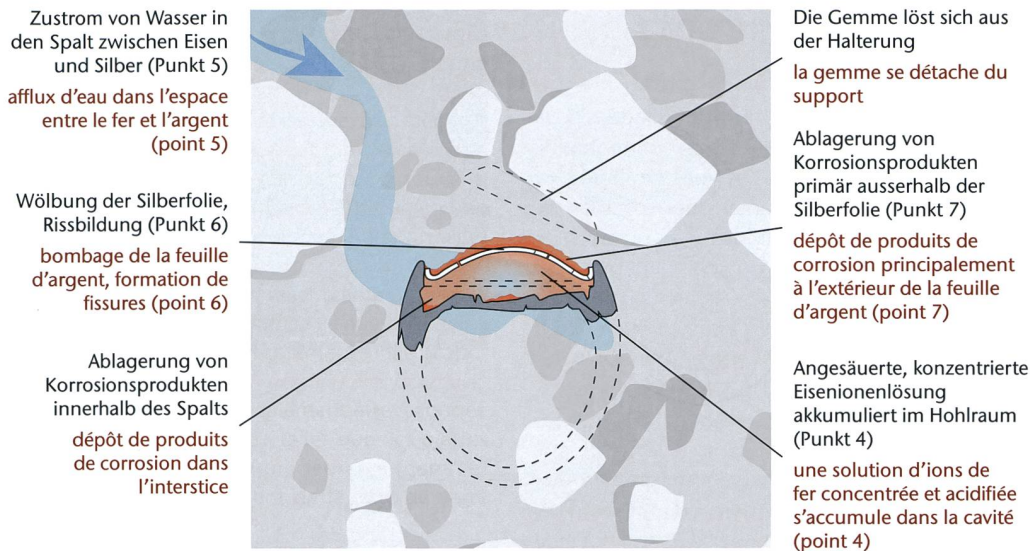
senkten pH bedingte, hohe Löslichkeit der Korrosionsprodukte ist um ein Vielfaches höher als die ausserhalb des Eisen-Silber Spalts. Das ist an den jeweiligen Eisenkonzentrationen der Magnetit- und Goethit-Löslichkeitskurven zu erkennen. Bei pH = 7.0 beträgt die respektive Löslichkeit 10^{-12} und 10^{-7} mol pro Liter (s. Fig. 27). Eine durch Computersimulationen nachgewiesene Verschiebung des pH-Wertes auf 5.5 erhöht die Löslichkeit beider Korrosionsprodukte bereits um mehr als das Zehnfache. Im Bestreben, dieses Konzentrationsgefälle auszugleichen, diffundiert Wasser von der Aussenseite des Rings in den Spalt. Man spricht von Osmose. Der so erreichte osmotische Druck vermag die Silberfolie nachhaltig zu verformen. Es ist zudem möglich, dass derselbe Mechanismus auch die ursprünglich auf dem Ring befindliche Gemme aus der Fassung gehoben hat. Eine zusätzliche Einwirkung von mechanischen Kräften kann jedoch nicht ausgeschlossen werden.

Die Hypothese zusammengefasst: Spaltkorrosion

Das phänomenologische Rätsel der Ringverformung kann anhand einer Reihe von grundlegenden chemischen und physikalischen Prozessen hinreichend erklärt werden. Sowohl das Material als auch die Form des Rings bedingen den Ablauf dieser Prozesse. Basierend auf diversen, auf den S. 43-54 zusammengefassten experimentellen und rechnerischen Erkenntnissen, wird folgender chronologischer Ablauf⁷⁴ des Korrosionsgeschehens vorgeschlagen:

- 1 Die Grundbedingung für den korrosiven Verfall des römischen Rings ist durch die anodische Oxidation von Eisen und die komplementäre Reduktion von Sauer- und Wasserstoff auf der Silberfolie gegeben (Gleichungen 1, 2 und 3).
- 2 Wird die Korrosion des Eisenrings initiiert, ist die kathodische Teilreaktion in Präsenz gelösten Sauerstoffs massgebend. In Ermangelung von Sauerstoff dominiert die Wasserstoffentwicklung (Gleichung 3).
- 3 Das weitere Reaktionsgeschehen bewirkt die Ansammlung von Eisenionen im Spalt zwischen der Anode (Steinsitz Eisenring) und der Kathode (Silberfolie). Die Hydrolyse dieser Ionen produziert Protonen (H^+) und senkt den pH-Wert lokal ab (Fig. 26). Gleichzeitig wird der natürliche Sauerstoffgehalt im Spalt durch die Oxidation von Eisenionen Fe^{2+} zu Fe^{3+} und allfällig der kathodischen

⁷⁴ Die Untersuchung der Schritte 5 und 6 sind fortlaufend und zur Zeit noch nicht abgeschlossen.


Fig. 28

Schematische Darstellung des fortgeschrittenen Korrosionsgeschehens. Die zugrundeliegenden Erkenntnisse sind auf den S. 54-55 zusammengefasst.

Représentation schématique du processus de corrosion avancée. Les conclusions sous-jacentes sont résumées ci-dessous.

Reduktion von Sauerstoff (Gleichung 2 und Fig. 26) sukzessive verringert. Eine nachträgliche Versorgung des Spalts mit gelöstem Sauerstoff ist durch den Aufbau des Ringes intrinsisch erschwert, namentlich durch die schmale Spaltgeometrie. Die kathodische Reduktion von Sauerstoff findet daher mit der Zeit primär auf der Aussenseite der Silberfolie statt (Fig. 26).

- 4 Die Ansäuerung des Elektrolyts im Silber-Eisen Spalt behindert die Ausfällung von Eisenoxiden. Die Auflösung der nachgewiesenen Korrosionsprodukte Magnetit und Goethit wird mit wachsender Protonenkonzentration H^+ (das heisst mit sinkendem pH) energetisch günstiger (Fig. 27). Eine Absenkung des pH-Wertes von 7.0 auf 5.5 erhöht die Löslichkeit von Magnetit und Goethit um mehr als das Zehnfache. Im direkten Vergleich zum säurehaltigen Regime innerhalb des Spalts ist die Löslichkeit von Eisen gering (Fig. 28).
- 5 Der osmotische Zufluss von Wasser in den Spalt ist der wahrscheinlichste Grund für die Verformung der Silberfolie, da ein gasdichter Verschluss des Silber-Eisen Spalts und die Auswölbung durch Gasdruck aufgrund der Ansäuerung nicht plausibel scheint. Auf Grund der geringen Dicke der Silberfolie reicht ein schwacher Konzentrationsgradient bereits aus um eine nachhaltige Verformung zu bewirken (Fig. 28).
- 6 Die fortlaufende Auswölbung führt letztlich zur in Fig. 28 dargestellten Rissbildung.
- 7 Das ausserhalb des Spalts vorherrschende neutrale bis alkalische Milieu begünstigt die Ausfällung von Magnetit und Goethit auf der verformten Silberfolie (Fig. 28).

L'hypothèse en résumé: une corrosion cavernouse

L'énigme phénoménologique de la déformation de la bague peut être expliquée par un certain nombre de processus chimiques et physiques de base. Le matériau et la forme de la bague déterminent la nature de ces processus. Sur la base de divers résultats expérimentaux et informatiques résumés aux p. 43-54, le déroulement chronologique suivant des événements de corrosion est proposé:

- 1 Le principe de base de la dégradation corrosive de la bague romaine est due à l'oxydation du fer et la réduction complémentaire de l'oxygène et de l'hydrogène sur la feuille d'argent (équations 1, 2, et 3).
- 2 Lorsque la corrosion de l'anneau de fer est amorcée, la demi-réaction cathodique en présence d'oxygène dissout est déterminante (équation 2). En l'absence d'oxygène, le dégagement d'hydrogène domine (équation 3).
- 3 La suite du processus de corrosion entraîne l'accumulation d'ions de fer dans l'espace entre l'anode (chaton en fer) et la cathode (feuille d'argent). L'hydrolyse de ces ions produit des protons (H^+) et abaisse localement la valeur du pH (fig. 26). Dans le même temps, la teneur en oxygène dans l'interstice est successivement réduite par l'oxydation des ions de fer Fe^{2+} en Fe^{3+} et éventuellement la réduction de l'oxygène (équation 2 et fig. 26). L'apport ultérieur d'oxygène dans l'interstice est intrinsèquement empêché par l'agencement de la bague, notamment en raison de la géométrie étroite de l'espace. Au fil du temps, la réduction de l'oxygène a donc lieu principalement à l'extérieur de la feuille d'argent (fig. 26).
- 4 L'acidification de l'électrolyte dans l'interstice argent-fer empêche la précipitation des oxydes de fer. La dissolution des produits de corrosion détectés, la magnétite et la goethite, devient énergétiquement plus favorable lorsque la concentration en protons H^+ augmente (c'est-à-dire lorsque le pH diminue) (fig. 27). L'abaissement du pH de 7,0 à 5,5 multiplie par plus de 10 la solubilité de la magnétite et de la goethite. En comparaison, la solubilité du fer dans le même milieu acide est faible (fig. 28).
- 5 Le flux osmotique d'eau dans l'interstice est la raison la plus probable de la déformation de la feuille d'argent. D'une part, en raison de l'acidification, une fermeture étanche au gaz de l'interstice argent-fer et un bombage dû à la pression du gaz ne semblent pas plausibles. De plus, au regard de la finesse de la feuille d'argent, un faible gradient de concentration est déjà suffisant pour provoquer une déformation durable (fig. 28).
- 6 Le bombage progressif conduit finalement à la formation de fissures illustrée dans la fig. 28.
- 7 L'environnement neutre/basique qui prévaut à l'extérieur de l'interstice favorise la précipitation de magnétite et de goethite sur la feuille d'argent déformée (fig. 28).

Fig. 29

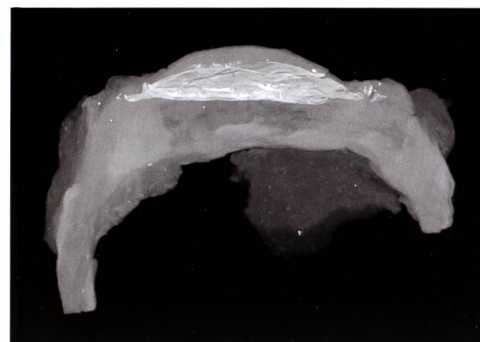
Le fragment de bague avec sa feuille en argent, occultée par les produits de corrosion ferreuse, dans une image de projection issue de la micro-tomographie aux rayons X.

Perspectives de recherche

Les analyses actuelles ont été limitées à la surface de l'objet. Seule la micro-tomographie aux rayons X a pu livrer des vues de l'intérieur de la bague, sans pour autant pouvoir caractériser la composition chimique des produits de corrosion. Dans le cadre du projet interrégional «MetalPAT»⁷⁵, des analyses élémentaires, structurales et métallographiques se poursuivront dans un deuxième temps, notamment sur des coupes transversales de l'objet. Cette approche permettra entre autres d'attribuer des compositions chimiques aux différents niveaux de gris rendus visibles par la micro-tomographie aux rayons X, et de progresser ainsi dans l'interprétation et la compréhension de ce phénomène de corrosion.

Or, la minéralisation avancée, voir complète du métal, restreindra probablement les observations pouvant être faites sous microscope métallographique. L'attaque chimique (généralement avec des acides forts ou par électrochimie) visant à révéler la structure du matériau ne peut être utilisée lorsque les objets sont fortement oxydés. C'est pourquoi une évaluation qualitative du fer dans lequel a été forgé la bague (taux de carbone, de phosphore) et de la qualité d'épuration (proportion d'inclusions) sera difficile voire impossible à obtenir. La présence et la répartition de perlite, ferrite et cémentite pourrait conduire à de nouvelles connaissances. Les produits de corrosion de l'intérieur de la couche de corrosion dense, directement sur la feuille d'argent ainsi qu'à l'intérieur de la bague pourront tout de même être caractérisés (diffraction par rayons X, spectroscopie Raman, etc.). Le rôle de l'interstice entre l'argent et le fer et son influence sur la forme de corrosion pourront également être mieux appréhendés⁷⁶.

L'une des deux répliques de la bague pourrait également être intégrée à ces nouvelles investigations. Il s'agit de la bague issue du fer d'un clou romain de *Petinesca*. Des analyses métallographiques pourraient fournir des précisions notamment par rapport à la nature de l'alliage ferreux ainsi que celle des inclusions. Ces informations recueillies sur du fer antique pourraient alors être mises en corrélation avec la fabrication d'une bague à cabochon.



Conclusion

La forme exceptionnelle de ce fragment de bague peut être expliquée par un phénomène de corrosion cavernueuse et par les caractéristiques intrinsèques des matériaux constituant l'objet. L'action conjointe d'une corrosion galvanique due au contact entre le fer du chaton et la feuille d'argent placée sous le cabochon, et d'une corrosion cavernueuse, résultant de l'agencement de la bague, est à l'origine de la forme bombée du chaton qui se développe par-dessus un vide structurel. Ce chaton habillé d'une feuille en argent est lui-même couvert d'une couche de produits de corrosion dense et homogène, faisant penser à la surface originelle. Cette couche est le résultat d'une migration et re-déposition d'ions ferreux à travers les fissures et les côtés de la feuille en argent.

La combinaison des observations obtenues par imagerie aux rayons X et par analyses physico-chimiques non destructives a déjà livré un certain nombre de réponses quant aux phénomènes de corrosion que présente la bague. Des investigations sont encore en cours à l'ETHZ afin de corroborer certaines hypothèses. La suite des analyses – cette fois-ci invasives et destructives – sera effectuée dans le cadre d'un projet interrégional et permettra d'affiner la compréhension de la genèse de cette forme de corrosion.

75 Projet interrégional du programme européen de coopération transfrontalière Interreg V France-Suisse 2014–2020: <<https://www.interreg-francesuisse.eu/beneficiaire/metal-pat/>>.

76 Grevey *et al.* 2020.

Remerciements

Le développement de la corrosion d'un objet métallique antique résulte de très nombreux critères. Afin de mieux appréhender les processus de corrosion particuliers de la bague de *Sur Fourches*, nous avons collaboré avec plusieurs personnes et institutions. Nous ne tenons pas seulement à les citer, mais surtout à les remercier:

- Département des Sciences de la Terre de l'Université de Fribourg: Christoph Neururer, micro-tomographie aux rayons X, microscopie électronique de balayage MEB;
- Haute École de conservation-restauration à Neuchâtel (HE-Arc C-R): Dr. Régis Bertholon, Valentin Boissonnas, Dr. Laura Brambilla, Dr. Christian Degrigny, experts des phénomènes de corrosion des matériaux ferreux;
- Laboratoire de recherche en conservation, Centre des Collections, Musée national suisse, à Affoltern am Albis: Dr. Katharina Schmidt-Ott, Erwin Hildbrand, analyses Raman;
- École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL): Prof. Dr. Stefano Mischler, expert des phénomènes de corrosion des matériaux ferreux;
- Eidgenössische Technische Hochschule Zürich (ETHZ), Institut für Baustoffe: Lucas Michel, doctorant; Adelia Vogler, étudiante.
- Site et Musée romains d'Avenches: Laura Andrey, Naïma Gutknecht, Line Pedersen, Maëlle Lhemon, Pierre Blanc, Daniel Castella, Cécile Matthey, Bernard Reymond, Andreas Schneider et Daniel Burdet, collaborateurs des SMRA, respectivement conservatrices-restauratrices, archéologues, dessinateurs, photographe et étudiant en archéologie.

Annexe

Herstellung von Repliken des eisernen Rings mit Silberfolie von Avenches / *Sur Fourches*

Fabrication de répliques de la bague en fer à paillon en argent d'Avenches / *Sur Fourches*

Markus Binggeli

Ausgangssituation

Fingerringe mit Stein- oder Glaseinlage sind aus der römischen Zeit viele erhalten. Es gibt sie aus den Metallen Gold, Silber, Bronze und Eisen, deren Bearbeitungseigenschaften sich unterscheiden. Dieses Experiment befasst sich mit der Frage nach der Herstellungstechnik eines Fingerrings mit Gemmenfassung aus Eisen, weil dabei in römischer Zeit andere Techniken zum Einsatz gekommen sind als bei der Herstellung eines solchen aus Edelmetall. Die zwei Hauptaspekte der Arbeit sind zum einen das Vorgehen beim Formen des Eisens zum Ring, im Weiteren die bei diesem Ring spezielle, mit einer Silberfolie hinterlegte Gemmenfassung.

Für die Herstellung eines Fingerrings aus Gold mit Gemmenfassung kommen zwei prinzipiell unterschiedliche Methoden in Frage, die bis heute gleich oder ähnlich geblieben sind: einerseits der Guss für einen massiven, schweren Ringkörper und andererseits die Herstellung eines hohlen Ringkörpers aus vorgeformten und verlöteten Blechen. Beide Varianten fallen für den vorliegenden Ring aus Eisen weg. Der Guss von Eisen wurde nach heutigem Kenntnisstand zur römischen Zeit nicht beherrscht. Bei einem verlöteten Ring müsste das verwendete Buntmetallot auf dem Ring bis heute sichtbar sein, da es weniger und anders korrodiert als das umgebende Eisen. Lotspuren finden sich auf dem Ring aber nirgends, sie müssten aber vorhanden sein wenn der Ring aus Blech getrieben und verbödet wäre.

Die optische Analyse von anderen eisernen Fingerringen aus Avenches ergab, dass die Korrosion bei einigen Ringen den inneren Aufbau des Eisens sichtbar gemacht hat. Er offenbart sich als faserige Struktur, die parallel um Schiene und Kopf des Ringes verläuft. Diese Schichtung liefert Hinweise zum technischen

Vorgehen und die Bestätigung, dass der Ring nicht durch Guss hergestellt worden ist. Weiter konnte bei einigen Ringen an der dem Ringkopf gegenüberliegenden Seite eine diagonal über die Ringschiene verlaufende Linie beobachtet werden, die als Schweissnaht interpretiert werden kann. Andere Ringe zeigten keine solche Naht.

Zwei Varianten für die Herstellung des Ringes von *Sur Fourches* liessen sich aus diesen Beobachtungen ableiten (s. Fig. 4, S. 40):

- A Schmieden des Rings aus einem Eisenbarren, dessen Querschnitt der Grösse des Ringkopfes entspricht. Für den Ringkopf wird der Barrenquerschnitt stehengelassen, daneben für die Schiene dünner geschmiedet und gelocht und dann vom Barren abgetrennt. Anschliessend wird der Rohling in Form geschmiedet und durch weitere Überarbeitung in seine Endform gebracht. So entsteht ein nahtloser Ring, dessen erwarteter Strukturverlauf allerdings nicht dem auf einigen römischen Ringen der Sammlung des SMRA beobachteten entspricht. Auch der Ring von *Sur Fourches* weist einen anderen Schichtungsverlauf auf.
- B Das Ende eines stabförmigen Barrens wird beidseitig von einem dick stehengelassenen Mittelstück (aus diesem entsteht der Ringkopf) dünner ausgeschmiedet, danach die dünnen Enden überlappend zum Ring gebogen und vom Barren abgetrennt. Die überlappenden Enden werden im Feuer verschweisst und der Ring in seine fertige Form gebracht. Auf diese Weise entsteht ein Ring mit um den Ringkörper laufender Faserstruktur und einer Schweissnaht bei der Ringschiene. Für die Herstellung der Ringnachbildung wurde dieses Vorgehen gewählt.

Material

Für die Versuche standen zwei Sorten alten Eisens zur Verfügung: Eisen von grossen römischen Nägeln aus *Petinesca/Studen* (BE), die vom archäologischen Dienst des Kantons Bern zur Verfügung gestellt wurden sowie ca. dreihundert Jahre altes Eisen von einem Fenstergitter aus dem Tessin, das in seinem inneren Aufbau dem römischen Rennfeueisen entspricht (Fig. 30). Aus jeder Sorte wurde jeweils eine Ringnachbildung gefertigt.

Zur römischen Zeit stand Eisen in unterschiedlichen Qualitäten zur Verfügung, die je nach Verwendungszweck eingesetzt wurden. Alle Qualitäten enthalten aber in unterschiedlichem Mass mikroskopische Hohlräume und Schlackeneinschlüsse, die vom Verhüttungsprozess des Erzes im Rennofen stammen⁷⁷. Durch Ausschmieden und Kompaktieren der dabei entstandenen Rennofenluppe werden zwar die meisten dieser Verunreinigungen entfernt, vollständig wurde das aber nie erreicht. Durch das

Fig. 30

Oben ein massiver römischer Nagel, unten altes Puddeleisen, beide blank gereinigt und entrostet. Beide Stücke zeigen eine gemaserte Oberfläche, die ihren inneren, durch Verunreinigungen gestörten, Aufbau widerspiegelt.



⁷⁷ Furger 2019, S. 62-63.



Fig. 31

Feuergeschweisste, kleine Ringe aus römischem Eisen unterschiedlicher Herkunft. Beim Ring oben links ist die Schweissnaht überfeilt und nicht mehr sichtbar, rechts unten ein Ring mit einer Bruchstelle, bedingt durch rissiges Ausgangsmaterial und ein Ring, dessen Schweissung misslungen ist.

Ausschmieden werden die Verunreinigungen zu Porenlinsen in die Länge gezogen und zeigen sich an einem fertigen Stück als „faserige“ Struktur, die durch Anätzen oder eben auch durch Korrosionsvorgänge sichtbar wird.

Vorversuche

Dabei sollte getestet werden, wie gut sich derart kleine Objekte feuerschweißen lassen. Dazu wurden die Schäfte römischer Nägel aus Avenches und *Petinesca* zu Drähten mit Querschnitt von ca. 4x4 mm gewalzt. Einige Nagelschäfte sind dabei gerissen, da ihr Aufbau zu wenig homogen war und der Belastung durch Kaltwalzen nicht standhielt. Aus den gelungenen Drähten wurden Ringlein mit ca. 20 mm Durchmesser geformt, deren Enden sich überlappten. Die überlappenden Enden wurden mit Borax⁷⁸ bestreut, im Holzkohlefeuer auf Schweisstemperatur (ungefähr 1100°C) erhitzt und verschweisst. Mit einiger Übung gelang dies in den meisten Fällen. Eine gut gelungene Schweissung ist nach dem Überfeilen auf dem fertigen Ring nicht mehr sichtbar (Fig. 31).

⁷⁸ Borax ist ein Natriumborat und wird u.a. als Flussmittel beim Hartlöten von Metallen sowie beim Feuerschweißen verwendet.

Fig. 33

Ein zum Ring gebogener Rohling mit überlappenden Enden. Zum Schweissen musste die Verbindungsstelle noch blank gefeilt und dicht aufeinandergelegt werden. Längs der näher gelegenen Ringschiene verläuft ein Riss, der auch nach dem Schweissen noch sichtbar war und den Ring unbrauchbar machte.



Fig. 32

Zwei aus Nagelschäften geschmiedete Ringrohlinge. Die Mitte für den Ringkopf muss möglichst massiv stehenbleiben; beidseits davon wird die Ringschiene dünner ausgeschmiedet.

Arbeitsablauf zur Herstellung eines Ringrohlings

Nach dem oben unter Variante B beschriebenen Verfahren wurde aus einem geeigneten Nagel aus *Petinesca* die Replik des Ringes mit feuerverschwisster Ringschiene geschmiedet (Fig. 32-34). Schwierigkeiten bereitete das Finden eines „gesunden“, d.h. möglichst rissfreien, antiken Nagels mit genügend starkem Querschnitt, da der Ringkopf im roh geschmiedeten Zustand recht massiv sein musste.

Geschmiedet wurde in einer kleinen Tonesse mit seitlichem Gebläseloch im Holzkohlefeuer. Gewöhnungsbedürftig waren die geringen Dimensionen des Schmiedestücks, für dessen Handhabung während der Bearbeitung die meisten heute in einer Schmiede vorhandenen Werkzeuge zu grob sind, weshalb im Werkzeugbereich etwas improvisiert werden musste. Reizvoll wäre in diesem Zusammenhang die Durchsicht des Werkzeuginventars aus römischen Schmieden und Schmuckateliers, ob sich darunter spezifisch für solche Zwecke geeignete Utensilien befinden.

Schlussendlich gelang die Herstellung von sieben Rohlingen aus römischem Eisen, von denen einer einen genügend grossen Querschnitt am Ringkopf aufwies, so dass er zu einer massgetreuen Kopie des Rings von *Sur Fourches* in Form gefeilt werden konnte (Fig. 35). Bei diesem Arbeitsschritt kamen zuerst eine grobe und dann feinere Feilen zum Einsatz.

Fig. 34

Ein verschweisster Rohling mit dicker Schlackenschicht. Der Ringkopf ist genügend massiv für eine Nachbildung des Ringes von *Sur Fourches*.





Fig. 35

Mit der Feile herausgearbeitete, endgültige Form des Rings. Die Schweissnaht ist auf der Innenseite des Rings als dunkle, diagonal verlaufende Linie gegenüber dem Ringkopf sichtbar.

Mit Punzen, Stichel, Meissel und Schaber wurde im massiven Ringkopf die Vertiefung ausgehoben, in welche die Glaseinlage gefasst werden sollte (Fig. 36). Dieser Gemmensitz wurde knapp 1 mm tief mit einem Fassungsrand von 0,5 mm gearbeitet, der Boden flachgeschabt und mit einem Polierstahl geglättet (Werkzeug ganz rechts in Fig. 36) und anpoliert (Fig. 37-38).

Silberfolie

Der gesamte Grund und Rand des vertieften Gemmensitzes war am Originalring von *Sur Fourches* mit einer dünnen (ca. 7 µm dicken) Silberfolie ausgelegt (s. S. 47-48). Daraus lässt sich schliessen, dass die (nicht erhaltene) Einlage aus einem transparenten Stein oder Glas bestanden hat. Für die Nachbildung wurde ein honig- oder bernsteinfarbenes Glas gewählt, da ähnliche Glaseinlagen in Avenches gefunden wurden.

Vermutlich war die Funktion der Silberfolie als Hintergrund der Glaseinlage eine zweifache. Die Folie ist von hellerer Farbe als das Eisen, reflektiert deshalb mehr als dieses und bringt die

Fig. 37

Vom Rand her wird die Vertiefung für die Glaseinlage im Ringkopf ausgehoben.



Fig. 36

Die Werkzeuge zum Ausheben des Steinsitzes. Von links nach rechts, eine Punze zum Vertiefen des Randes, ein Stichel und zwei Meissel zum Abtragen des Materials, ein Schaber zum Egalisieren der Fläche und ein Polierstahl.

Eigenfarbe des Glases unverfälschter zur Geltung (Fig. 39). Dazu ist Feinsilber korrosionsbeständiger als Eisen, das hinter der durch den Fassungsrand nie ganz dicht abgeschlossenen Glaseinlage durch eindringende Feuchtigkeit leicht korrodieren und sich dadurch unvorteilhaft verfärben kann.

Versuche wurden mit Feinsilber Ag99,9 und kupferlegiertem Silber Ag97Cu3 gemacht. Dazu wurde jeweils eine Probe zu einer 0,04 mm dicken Folie ausgewalzt und mit einem polierten Hammer auf poliertem Amboss weiter ausgeschmiedet. Dies stiess schnell an Grenzen, weil sich das Silber auf diese Weise nicht mehr dünner schlagen liess. In Ermangelung von Goldschlägerhäutchen wurden die Versuche deshalb mit Ausschlagen zwischen Luftpostpapier⁷⁹ und dünner PVC-Folie weitergeführt. Die Kunststoffolie erwies sich als geeigneter und das Silber konnte auf eine Stärke von 10 µm und weniger ausgeschlagen werden. Abschliessendes Schlagen zwischen Luftpostpapier verlieh der Folie eine raue Oberfläche (Fig. 40).

⁷⁹ Sehr dünnes, feines Papier, Dünndruckpapier (30g/m²).

Fig. 38

Der Ring mit fertig ausgearbeiteter und polierter Vertiefung. Die Glaseinlage soll möglichst exakt passen und der Fassungsrand so dünn sein, dass er sich leicht an die Glaseinlage anlegen lässt.





Fig. 39

Die optische Wirkung der Silberfolie: Links wirkt die Glaseinlage ohne hinterlegte Folie dunkler auf dem leicht grau gefärbten Eisen, rechts bringt das diffuse Weiss der Silberfolie die Eigenfarbe der Glaseinlage besser und heller zur Geltung.

Das Silber mit 3% Kupfergehalt erwies sich für diesen Prozess gegenüber Feinsilber als weniger geeignet. Es reisst beim Ausschlagen eher ein, ist insgesamt härter und damit sperriger beim Bearbeiten.

Einbringen der Folie und Fassen der Glaseinlage

Mit einem zurechtgeschnittenen Stück der Feinsilberfolie sollte nun der Fassungsraum ausgelegt werden. Etwas Eiweiss sollte sie dabei soweit fixieren, dass sie sich sauber in die Ecke zwischen

⁸⁰ Es hätte den Rahmen des Experiments gesprengt, die römischen Verfahren zum Schleifen und Polieren von Eisenschmuck eingehender zu untersuchen. Diese Arbeitsschritte wurden deshalb mit modernen Arbeitsverfahren vorgenommen. Ein römischer Feinschmied benutzte zum Schleifen wohl geeignete Steine und zum Polieren pulverförmige Substanzen oder, effizienter, Poliersteine z.B. aus Achat, möglicherweise auch Polierstähle. Zu antiken Schleif- und Poliermitteln siehe Furger 2020.

Fig. 41

Die Fassung mit eingelegter Silberfolie. Wir haben für die Nachbildung eine Folie mit matter Oberfläche gewählt, da diese das einfallende Licht diffus reflektiert. Das Licht wird so unabhängig von seinem Einfallswinkel gleichmässig hell durch die Glaseinlage reflektiert. Allerdings wissen wir nicht, ob das beim Originalring auch so gemacht wurde.



Fig. 40

Mit behelfsmässigem Werkzeug gelang das Ausschlagen des Feinsilbers zur knapp 10µm dünnen Folie nicht rissfrei. Dem römischen Feinschmied stand dafür bestimmt eine spezifisch geeignete Infrastruktur zur Verfügung, eventuell gab es spezialisierte Handwerker. Das Aussehen der Folienoberfläche wird von den beim Ausschlagen verwendeten Zwischenlagen beeinflusst. Das matte Aussehen des abgebildeten Beispiels ist zwischen dünnem Papier entstanden.

Rand und Boden der Fassung einreiben lassen würde. Dies gelang nur bedingt, da das Eiweiss unter der Folie schlecht antrocknete und deshalb kaum Klebekraft entwickelte. Für weitere Versuche würde sich deshalb Wachs als Haftmittel anbieten. Die matte Oberfläche der Silberfolie wurde bei diesem Schritt so wenig wie möglich berührt. Nur in die Ecken der Fassung wurde sie mit einem Holzstäbchen vorsichtig hineingedrückt. Schliesslich sass die Folie korrekt in der Fassung und war bereit zum Einsetzen der Glasgemme (Fig. 41). Dazu wurde der Fassungsrand mit Punzen und kleinem Hammer dicht ans leicht konisch zugeschliffene Glas gedrückt.

Abschliessendes Feinschleifen und Polieren⁸⁰ verlieh dem Ringkörper Glanz. Die Politur der Eisenoberfläche verringert dazu auch die Rostanfälligkeit des fertigen Ringes (Fig. 42).

Fig. 42

Der fertige Ring. Poliertes Eisen kann ästhetisch durchaus mit Edelmetall mithalten. Allerdings wird sich seine Oberfläche beim Tragen durch Hautausscheidungen und mechanische Beanspruchung verändern. Es wäre interessant zu sehen, wie ein solcher Ring damals im Alltag ausgesehen hat.





Fig. 43

Zwei Ringe aus verschiedenen Stücken von römischem Eisen. Beim linken sind auf der Platte deutlich dunkle Schlackeneinschlüsse sichtbar, auf der Ringschiene rechts der Mitte der nicht ganz verschweisste Ansatz der Schweissnaht. Am rechten Ring ist nur ganz aussen an der rechten Seite eine kleine, dunkle Linie erkennbar sowie ein dunkler Punkt links auf der Oberseite der Ringschiene, dort wo die Schweissnaht ansetzt.

Schlussfolgerungen

Das Experiment zeigt eine Variante der Herstellung eines Rings wie dem von *Sur Fourches* auf. Andere Möglichkeiten sind denkbar und es ist davon auszugehen, dass in römischer Zeit verschiedene Varianten der Ringherstellung parallel existiert haben und jeder Schmuckhandwerker seine eigenen Vorgehensweisen hatte.

Generell lässt sich auch sagen, dass – Vorliegen von Rohmaterial in geeigneter Form vorausgesetzt – für die Anfertigung eines Ringes aus Eisen, mit vergleichbarem Arbeitsaufwand gerechnet werden kann wie für einen Ring aus Edelmetall. Das Schmieden des Rohlings aus dem Ende eines stabförmigen Barrens braucht nicht viel Zeit, ebenso die Feuerschweissung. Einfacher für die Feuerschweissung ist es, den Ringrohling recht massiv zu belassen um ihm nach dem Abkühlen mit der Feile seine Endform zu geben. Zu filigrane Teile verbrennen in der grossen Hitze beim Schweissen leicht.

Fig. 44

Die gleichen Ringe zeigen nach dem Anätzen in Säure klare Unterschiede in Farbe und Struktur. Deutlich sind auch die Schweissnähte jeweils auf der Ringschiene sichtbar: links als Unterbruch im «Faserverlauf», während die Schweissnaht rechts als dunkle Linie über die Ringschiene verläuft.



Schwierigkeiten verursachte bei den Versuchen die Qualität des römischen Eisens, die sehr unterschiedlich war. Teils wies es Risse auf, die sich beim Schmieden verstärkten, teils war es brüchig, so dass nur sehr warm geschmiedet werden konnte, wollte man keine Brüche im Stück riskieren. Das mag in der langen Bodenlagerung begründet sein, wodurch die Korrosion Zeit hatte, in tiefe Schichten des Eisens einzudringen und so die Materialqualität zu verschlechtern. Andererseits wurde, wie oben erwähnt, in römischer Zeit Eisen in unterschiedlicher Qualität gehandelt und es ist anzunehmen, dass für die Nägel, die zur Herstellung der Nachbildungen zur Verfügung standen, eher schlechtere Qualitäten mit vielen Schlackeneinschlüssen zum Einsatz kamen. Für die Fabrikation von Ringen aus Eisen wird der römische Schmuckhersteller aber möglichst homogenes Eisen ohne Verunreinigungen verwendet haben. Eisen dieser Qualität wäre dann auch kalt noch schmiedbar, was zusätzliche Erleichterung bei der Herstellung derartiger Ringe bedeutet.

Ein paar Bilder sollen dies illustrieren: Zwei Ringe, Nr. 1 geschmiedet aus einem römischen Eisenstück aus Port (BE), Nr. 2 aus Eisen von *Petinesca* (Fig. 43), wurden zusammen während etwa 30 Minuten in leicht erwärmter, 38%iger Schwefelsäure angeätzt. Das Ergebnis fiel sehr unterschiedlich aus. Die Farbe des Ringes Nr. 1 ist dunkler, sein Aufbau ist sehr inhomogen und durchzogen von ausgeätzten Schlackenlinien, währenddem das Eisen von Ring Nr. 2 viel homogener ist und deshalb auch das Ätzbild viel undeutlicher und gleichmässiger ausfällt (Fig. 44-45). Zwar sind ebenfalls eine Maserung und feine Schlackenlinien sichtbar, aber deutlich weniger ausgeprägt. Es liegen hier somit zwei unterschiedlich stark ausgeheizte und verdichtete Qualitäten⁸¹ von römischem Schweisseisen vor, deren unterschiedlicher Aufbau durch das Anätzen sichtbar wird. Daher werden sie sich auch hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung und ihren mechanischen Eigenschaften unterscheiden, was hier aber nicht weiter untersucht werden konnte.

⁸¹ S. Furger 2019, S. 62-63.

Fig. 45

Der gerichtete Strukturverlauf, parallel zur Rundung, lässt Rückschlüsse auf den Herstellungsvorgang des Ringes zu. Auch auf diesem Bild ist die Schweissstelle anhand der Störung des Strukturverlaufs deutlich zu erkennen.



Bibliographie

Revue, séries et sigles

AF

Archéologie fribourgeoise, Fribourg.

AS

Archéologie suisse, Bâle.

BPA

Bulletin de l'Association Pro Aventico, Avenches.

CAR

Cahiers d'archéologie romande, Lausanne.

DAF

Documents d'archéologie française, Paris.

Doc. MRA

Documents du Musée romain d'Avenches, Avenches.

EPFL

École Polytechnique Fédérale, Lausanne.

ETHZ, ETH Zürich

Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich.

He-Arc

Haute-École Arc Neuchâtel Berne Jura.

MRA

Musée romain d'Avenches.

SMRA

Site et Musée romains d'Avenches.

Monographies et articles

Amoroso/Castella 2014/2015

H. Amoroso, D. Castella, Un habitat gaulois aux origines d'*Aventicum*. Les fouilles de *Sur Fourches* (2009/2015), *BPA* 56, 2014/2015, p. 7-72.

Anderson *et al.* 2003

T.J. Anderson, C. Agustoni, A. Duvauchelle, V. Serneels, D. Castella *et al.*, *Des artisans à la campagne. Carrière de meules, forge et voie gallo-romaines à Châbles (FR)* (AF 19), Fribourg, 2003.

Arminjon/Bilimoff 2010

C. Arminjon, M. Bilimoff, *Métal: vocabulaire technique (Principes d'analyse scientifique 7; Inventaire général des monuments et richesses artistiques de la France)*, Paris, 2010.

Azoulay *et al.* 2013

I. Azoulay, E. Conforto, P. Refait, C. Rémazeille, Study of Ferrous Corrosion Products on Iron Archaeological Objects by Electron Backscattered Diffraction (EBSD), *Applied Physics A, Materials Science & Processing* 110, 2013, p. 379–388.

<<https://doi.org/10.1007/s00339-012-7174-1>>

Barbau 2019

C. Barbau, *Romanisation et vie quotidienne: l'instrumentum de type italique en Gaule interne* (II^e s. av. J.-C. - I^{er} s. ap. J.-C.) (*Monographies Instrumentum* 58), Drémil-Lafage, 2019.

Berranger/Fluzin 2012

M. Berranger, Ph. Fluzin, From Raw Iron to Semi-product: Quality and Circulation of Materials during the Iron Age in France, *Archaeometry* 54, 2012.

<<https://doi.org/10.1111/j.1475-4754.2011.00641.x>>

Berranger *et al.* 2019

M. Berranger, Ph. Dillmann, Ph. Fluzin, E. Vega, S. Leroy, M. Aubert, E. Delqué-Kolic, Du produit d'échange à l'objet symbole: de nouvelles données sur les demi-produits de type *currency-bar* du Val de Saône et de l'Arc jurassien. From Exchange Products to Symbolic Objects: New Data on Currency-Bar Type Semi-finished Products from Val de Saône and the Jura Arc, *Gallia* 76.2, 2019.
<<https://doi.org/10.4000/gallia.4870>>

Bertholon 2000

R. Bertholon, *La limite de la surface d'origine des objets métalliques archéologiques. Caractérisation, localisation et approche des mécanismes de conservation*, Sciences de l'Homme et Société, Université Panthéon-Sorbonne - Paris I, 2000.

Bertholon/Relier 1990

R. Bertholon, C. Relier, Les métaux archéologiques, in: M.C. Berducou (dir.), *La conservation en archéologie*, Paris, 1990, p. 163-221.

Bertolini *et al.* 2013

L. Bertolini, B. Elsener, P. Pedferri, E. Redaelli, R. Polder, *Corrosion of Steel in Concrete: Prevention, Diagnosis, Repair*, Weinheim, 2013.

Bündgen *et al.* 2008

S. Bündgen, P. Blanc, A. Duvauchelle, S. Frey-Kupper, A. Mazur, P. Méniel, M.-F. Meylan Krause, P. Vandorpe, Structures et mobilier de La Tène finale à Avenches-Sur Fourches, *BPA* 50, 2008, p. 39-176.

Crausaz 2016

A. Crausaz, Les bagues, anneaux et intailles d'Avenches, *BPA* 57, 2016, p. 7-82.

Darque-Ceretti/Aucouturier 2012

E. Darque-Ceretti, M. Aucouturier, *Dorure: décor et sublimation de la matière*, Paris, 2012.

Demierre/Luginbühl/Montandon 2015

M. Demierre, Th. Luginbühl, M. Montandon, *Militaria tardo-républicains au Col des Étroits* (Jura vaudois, Suisse). Données et essai d'analyse, in: G.A. Lehmann, R. Wiegels (Hrsg.), «Über die Alpen und über den Rhein...». Beiträge zu den Anfängen und zum Verlauf der römischen Expansion nach Mitteleuropa (*Abhandlungen der Akademie der Wissenschaften zu Göttingen. Neue Folge* 37), Berlin, 2015, p. 284-297.

Dillmann *et al.* 2005

Ph. Dillmann, R. Aranda, M. L'Héritier, Ph. Fluzin, Forging of Iron-Steel Artifacts: Archaeology, Experiments and Archaeometry, in: *1st International Conference of Paleosiderurgy and Industrial Heritage Recovery. Iron, History and Heritage*, San Sebastian, 2005.
<https://www.researchgate.net/publication/252322046_Forging_of_iron-steel_artifacts_archaeology_experiments_and_archaeometry>

Dillmann/Neff/Féron 2014

Ph. Dillmann, D. Neff, D. Féron, Archaeological Analogues and Corrosion Prediction: From Past to Future. A Review, *Corrosion Engineering, Science and Technology* 49, 2014, p. 567-576.
<<https://doi.org/10.1179/1743278214Y.0000000214>>

Douin *et al.* 2010

J. Douin, O. Henry, F. Dabosi, P. Sciau, TEM Characterization of the Fine Scale Microstructure of a Roman Ferrous Nail, *The European Physical Journal-Applied Physics* 51.1, 2010.
<<https://doi.org/10.1051/epjap/20100074>>

Eluère 1990

Ch. Eluère, *Les secrets de l'or antique*, Paris, 1990.

Furger 2019

A.R. Furger, *Antike Stahlerzeugung. Ein Nachweis der Aufkohlung von Eisen aus Augusta Raurica (Beiträge zur Technikgeschichte 2; Studies in the History of Technology 2)*, Basel/Frankfurt, 2019.

Furger 2020

A.R. Furger, *Abrasiva. Schleif- und Poliermittel der Metallverarbeitung in Geschichte, Archäologie und Experiment (Beiträge zur Technikgeschichte 4; Studies in the History of Technology 4)*, Basel/Frankfurt, 2020.

GSAF 1997

Groupe de travail suisse d'archéologie du fer, Minerai, scories, fer: cours d'initiation à l'étude de la métallurgie du fer ancienne et à l'identification des déchets de cette industrie = Erze, Schlacken, Eisen: Einführungskurs zum Studium der frühen Eisenmetallurgie und der Bestimmung der Abfälle dieser Industrie, 2^e éd. renouvelée, Bâle, 1997.

Grevey et al. 2020

A.-L. Grevey, V. Vignal, H. Krawiec, P. Ozga, K. Peche-Quilichini, A. Rivalan, F. Mazière, Microstructure and Long-Term Corrosion of Archaeological Iron Alloy Artefacts, *Heritage Science* 8, 2020.
<<https://doi.org/10.1186/s40494-020-00398-9>>

Guiraud 1989

H. Guiraud, Bagues et anneaux à l'époque romaine en Gaule, *Gallica* 46, 1989, p. 173-211.

Hazeltine/Bull 2003

B. Hazeltine, C. Bull, *Field Guide to Appropriate Technology*, Amsterdam/Boston, 2003.

Ignatiadou 2017

D. Ignatiadou, Gold in Glass, in: S. Wolf, A. de Pury-Gysel (éd.), *Annales du 20^e congrès de l'Association internationale pour l'histoire du verre*, Fribourg/Romont 7-11 septembre 2015, Rahden, 2017, p. 61-67.

Kastner et al. 2007

J. Kastner, D. Salaberger, M. Grabner, M. Mehofer, Mikro-Röntgencomputertomografie: Eine zerstörungsfreie Methode für die Archäologie, *Archäologie Österreichs* 18, 2007, p. 60-65.

Kozáková 2016

R. Kozáková, Analytical Report on a Selection of Finger-Rings from Late Iron Age Context in Bohemia, *Studia Hercynia* 20.1, 2016, p. 68-82.

Kysela 2016

J. Kysela, *Vitreae gemmae, volgi anuli*. Bagues et intailles méditerranéennes en Bohême à l'époque de La Tène, *Studia Hercynia* 20.1, 2016, p. 33-67.

Lang 2017

J. Lang, Roman Iron and Steel: A Review, *Materials and Manufacturing Processes* 32 (7-8), 2017, p. 857-866.

Lemire et al. 2013

R.J. Lemire, U. Berner, C. Musikas, D.A. Palmer, P. Taylor, O. Tochiyama, J. Perrone, Chemical Thermodynamics of Iron - Part 1, Chemical Thermodynamics, *Nuclear Energy Agency of the OECD (NEA)* 13a, 2013.

Lhemon et al. 2018

M. Lhemon, D. Castilla, A. Duvauchelle, N. Reynaud Savioz, N. Wolfe-Jacot, L'habitat gaulois d'Avenches/Sur Fourches. Les fouilles de 2016 et 2017, *BPA* 59, 2018, p. 55-149.

Machado et al. 2019

A.S. Machado, A.S.S. Silva, G.N. Campos, C.S. Gomes, D.F. Oliveira, R.T. Lopes, Analysis of Metallic Archaeological Arti-

facts by X-Ray Computed Microtomography Technique, *Applied Radiation and Isotopes* 151, 2019, p. 274-279.

<<https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2019.06.016>>

Neff 2003

D. Neff, *Apport des analogues archéologiques à l'estimation des vitesses moyennes et à l'étude des mécanismes de corrosion à très long terme des aciers non alliés dans les sols*, Matériaux, Université de Technologie de Compiègne, 2003 (thèse).

Neff et al. 2004

D. Neff, S. Réguer, L. Bellot-Gurlet, Ph. Dillmann, R. Bertholon, Structural Characterisation of Corrosion Products on Archaeological Iron: an Integrated Analytical Approach to Establish Corrosion Forms, *Journal of Raman Spectroscopy* 35, 2004, p. 739-745.

<<https://doi.org/10.1002/jrs.1130>>

Neff et al. 2005

D. Neff, Ph. Dillmann, L. Bellot-Gurlet, G. Beranger, Corrosion of Iron Archaeological Artefacts in Soil: Characterisation of the Corrosion System, *Corrosion Science* 47, 2005, p. 515-535.

<<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.05.029>>

Neff et al. 2006

D. Neff, Ph. Dillmann, M. Descostes, G. Beranger, Corrosion of Iron Archaeological Artefacts in Soil: Estimation of the Average Corrosion Rates Involving Analytical Techniques and Thermodynamic Calculations, *Corrosion Science* 48, 2006, p. 2947-2970.

<<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.11.013>>

Nicolas et al. 2016

Th. Nicolas, R. Gaugne, C. Tavernier, V. Gouranton, B. Arnaldi, La tomographie, l'impression 3D et la réalité virtuelle au service de l'archéologie, *Les Nouvelles de l'archéologie* 146, déc. 2016, p.16-22.

<<https://doi.org/10.4000/nda.3823>>

Pages et al. 2011

G. Pages, Ph. Dillmann, Ph. Fluzin, L. Long, A Study of the Roman Iron Bars of Saintes-Maries-de-la-Mer (Bouches-du-Rhône, France). A Proposal for a Comprehensive Metallographic Approach, *Journal of Archaeological Science* 38(6), 2011, p. 1234-1252.

<<https://doi.org/10.1016/j.jas.2010.12.017>>

Pieters 2013

M. Pieters, *Les outils comme traceurs des activités de transformations des métaux? Supports de frappe, abrasifs et brunissoirs, outils d'aiguisage et outils de broyage*. Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, décembre 2013, inédit.

Pourbaix et al. 1963

M. Pourbaix, N. de Zoubov, J. Van Muylder, *Atlas d'équilibres électrochimiques: à 25°*, Paris, 1963.

Raub 1993

C. Raub, How to Coat Objects with Gold - Pliny, Leyden Papyrus X, Mappae Clavicula and Theophilus Seen with a Modern Chemist's Eyes, in: Ch. Eluère (éd.), *Outils et ateliers d'orfèvres des temps anciens*. Actes du colloque international, Musée des antiquités nationales, 17-19 janvier 1991 (*Antiquités nationales, mémoire* 2), Saint-Germain-en-Laye, 1993, p. 101-110.

Schenk/Amoroso/Blanc 2014/2015

A. Schenk, H. Amoroso, P. Blanc, Chronique des fouilles archéologiques 2014-2015. 2014.01 – Route du Faubourg, *BPA* 56, 2014/2015, p. 190-230.

Schmidt-Ott 2009

K. Schmidt-Ott, *Erhaltung von Kulturgütern. Das Plasma in der Metallkonservierung-Möglichkeiten und Grenzen (Collectio Archaeologica 7)*, Zürich, 2009.

Spier 1992

J. Spier, *Ancient Gems and Finger Rings, Catalogue of the Collections. The J. Paul Getty Museum*, Malibu, 1992.

Stefanoni et al. 2018

M. Stefanoni, Z. Zhang, U.M. Angst, B. Elsener, The Kinetic Competition Between Transport and Oxidation of Ferrous Ions Governs Precipitation of Corrosion Products in Carbonated Concrete, *RI-LEM Technical Letters* 3, 2018, p. 8-16.

Vaginay/Guichard 1988

M. Vaginay, V. Guichard, *L'habitat gaulois de Feurs (Loire) : fouilles récentes (1978-1981) (DAF 14)*, Paris, 1988.

Vogler 2021

A. Vogler, *Corrosion of an Archaeological Roman Ring*, IfB Institut für Baustoffe, ETH Zürich, travail de bachelor, 2021 (non publié).

Crédit des illustrations

Fig. 1

Plan SMRA.

Fig. 2

Photo Laboratoire de conservation-restauration, SMRA.

Fig. 3

Dessin Cécile Matthey, SMRA; photos Andreas Schneider, SMRA.

Fig. 4 et encadré p. 39

Dessins Bernard Reymond, SMRA.

Fig. 5

Photo Line Pedersen, SMRA.

Fig. 6, 8

Photos Andreas Schneider, SMRA.

Fig. 7

Photo Myriam Krieg, SMRA.

Fig. 9-18, 23, 24, 29

Département des Sciences de la Terre de l'Université de Fribourg (fig. 23 et 24 modifiées par les auteurs).

Fig. 19, 21, 22

Laboratoire de recherche en conservation, Centre des Collections, Musée national suisse, Affoltern am Albis.

Fig. 20

D. Neff, Ph. Dillmann, L. Bellot-Gurlet, G. Beranger, Corrosion of Iron Archaeological Artefacts in Soil: Characterisation of the Corrosion System, *Corrosion Science* 47, 2005, p. 521.

Fig. 25, 26, 28

Dessins Bernard Reymond, SMRA, d'après Ueli Angst et Fabio Furcas, ETH Zürich.

Fig. 27

Graphique Ueli Angst et Fabio Furcas, ETH Zürich.

Fig. 30-45

Photos Markus Binggeli.