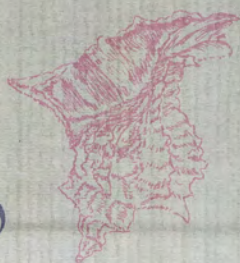


JOSEPH DOUMET

Tyr

Etude sur
la couleur pourpre
ancienne



A Study on ancient
purple



JOSEPH DOUMET

Étude sur
la Couleur Pourpre
Ancienne

et tentative de reproduction
du procédé de teinture
de la ville de Tyr décrit par
Pline l'Ancien

*En hommage à la mémoire
de Pierre Ducret,
ingénieur licencié ès Sciences
E.N.S.I.C., Nancy.*

...«Hiram roi de Tyr répondit par une lettre qu'il envoya à Salomon...»

«J'envoie aussi un fin artiste Hiram Abi fils d'une Danite et de père Tyrien. Il sait travailler l'or, l'argent, le bronze, le fer, la pierre, le bois, l'écarlate, la pourpe violette, le byssus, le cramoisi, graver n'importe quoi et tout inventer»

La Bible de Jérusalem, Paris, 1955
Deuxième Livre de Chroniques III-2-10

(Letter of Hiram, king of Tyre to Solomon)

"Now I have sent a skilled man, endued with understanding, Hiram Abi, the son of a woman of the daughter of Dan, and his father was a man of Tyre. He is trained to work in gold, silver, bronze, iron, stone and wood, and in purple, blue, and crimson fabrics and fine linen..."

2 Chronicles 2.13-15

...«Il fit le voile de pourpre violette, d'écarlate, de cramoisi et de byssus, il y dressa des chérubius».

La Bible de Jérusalem, Paris, 1955,
Deuxième Livres de Chroniques II-3-14

"And he made the veil of blue and purple and crimson fabrics and fine linen, and worked cherubim on it."

2 Chronicles 3.14

Le byssus du «Pinna Nobilis» (Méditerranée), abondant et très fin, produit un tissu soyeux (brun doré); on croit que ce byssus était la «Toison d'or» des Anciens.



L'étude sur la couleur pourpre parue en 1980, a démontré l'existence de l'enzyme du Murex Tronculus.

Depuis cette publication une étude a été entreprise par le Professeur Elmon Coe au Département de Biochimie de l'Université Américaine de Beyrouth pour isoler cet enzyme.

Cette deuxième édition de l'étude sur la couleur pourpre reproduit le rapport d'Elmon Coe tel qu'il nous est parvenu.

ABSTRACT FORM

THE VII SCIENCE MEETING OF THE LEBANESE ASSOCIATION FOR THE ADVANCEMENT OF SCIENCE (LAAS) WITH THE SUPPORT OF THE C.N.R.S.

Beirut, Lebanon, April 8-11, 1981

Title of Paper: Biochemistry of Tyrian Purple Synthesis.
II. Murex Bromoperoxidase Activity

Authors: Randa Jannun and Elmon Coe

BIOCHEMISTRY OF TYRIAN PURPLE SYNTHESIS: BROMO-PEROXIDASE AND PURPURASE ACTIVITIES OF MUREX. E.I. Coe, R. Jannun, W.S. Ward, C. Chen, and J. Doumet. Biochemistry Dept., American Univ. of Beirut, Lebanon.

Murex sea snails have been known for their production of the dye "Tyrian Purple" since ancient times. Intermediates are known to include a bromoindoxyl sulfate derivative which dimerizes after hydrolysis by an aryl sulfatase ("purpurase"). Bromoperoxidase activity has now been identified in extracts of the dye-producing gland of *M. Trunculus*. Generation of Br_2 from Br^- in the presence of H_2O_2 is detected by conversion of cresol red to bromocresol purple. Activity is localized in the particulate fraction but is solubilized in 1% Triton X-100 and differs from bacterial chloroperoxidase in its high pH optimum (8) and its low activity with Cl^- . Aryl sulfatase activity, which is present in the soluble fraction of the gland extract, shows a K_M of 10^{-4}M with *p*-nitrophenyl sulfate at pH 7.5 and is competitively inhibited by phosphate. Its high pH optimum distinguishes it from digestive aryl sulfatases of other molluscs (The authors thank the D.T. Sabbagh Fund and the A.U.B. Medical School for support.)

Table des Matières

	1
Page 11	Exposé du problème
	2
12	Renseignements anciens et modernes
	3
13	Premières constatations sur le mécanisme de la teinture
	3.1 Inventaire des moyens à la disposition des anciens
	3.2 Premières constatations et premières tentatives de teinture
	4
15	Divergences entre les premières constatations et les affirmations de Pline
	5
17	Produits alcalins à la disposition des habitants de Tyr au temps de Pline
	6
18	Différents essais de teinture exécutés dans le but de retrouver le procédé de la ville de Tyr décrit par Pline
	6.1 Recherche d'un réducteur
	6.2 Concentration des jus (bains de teinture)
	6.3 Essais pour l'utilisation des sucres comme réducteurs: mélasse de caroubier mélasse de raisin
	6.4 Essai pour l'utilisation de l'eau de chaux comme milieu alcalin
	7
22	Différents murex et les résultats préalables obtenus sur chacun
	8
23	Étude sur l'utilisation en teinture des Murex Brandaris et Purpura Haemastoma

Table des Matières

	9
Page 25	Les résultats positifs
	10
27	Comparaison avec le texte de Pline sur les types de coquillages employés
	11
29	Conclusion
	12
30	Références
	13
31	Échantillons de produits teints aux murex, photographies des différents murex.

Exposé du problème

Mme Nina Jidéjian, auteur de plusieurs livres traitant des villes phéniciennes (Tyr, Sidon, Byblos, Beyrouth), rassemblant les éléments nécessaires pour écrire un nouveau livre sur les industries archéologiques du Proche-Orient, s'est intéressée à la façon ancienne d'effectuer la teinture de la couleur pourpre en utilisant des gastéropodes marins du type Murex. Cette industrie était l'une des principales depuis l'âge du bronze récent et jusqu'à l'époque de l'Empire romain.

Il a été décidé de faire une étude sur ce problème en n'utilisant que les possibilités techniques à la disposition des teinturiers de l'époque.

Cette teinture de l'antiquité était commune à tout le bassin méditerranéen. La ville de Tyr s'était distinguée dans ce domaine, surtout à l'époque romaine¹.

Le but de l'étude consistera à:

a) Étudier le mécanisme de la teinture pour atteindre le procédé le plus simple possible. Ce procédé serait vraisemblablement le plus ancien à avoir été utilisé sur les côtes de la Méditerranée.

b) Étudier les divergences entre le procédé simple mis au point et les descriptions de Pline sur la teinture à Tyr. En cas de divergence, les habitants de Tyr devraient alors leur renommée à un procédé spécial à eux.

c) Si tel est le cas, retrouver le procédé spécial de la ville de Tyr.

Renseignements anciens et modernes

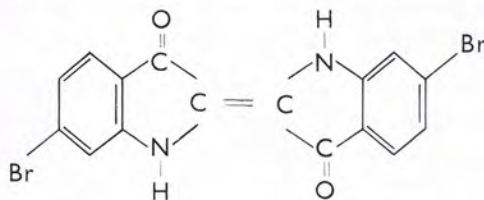
2.1 Renseignements anciens

Comme nous l'avons mentionné dans le titre de cette étude, les descriptions de Pline jouent pour nous un rôle important.

Dans les fouilles du bassin méditerranéen, on trouve des débris de Murex accumulés dès l'âge du bronze récent (cf. fouilles de Sarafand, J.B. Pritchard). L'importance de la ville de Tyr dans le domaine de la teinture pourpre est confirmée par le fait que Pline, dans son Histoire Naturelle¹, l'a spécialement mentionnée.

2.2 Renseignements modernes

En 1909 M. Friedlander, traitant 12.000 Murex, en obtint 1,40 gramme de colorant et put démontrer que le pourpre ancien était un dibromoindigo².



De plus la couleur indigo, après avoir été fabriquée synthétiquement a été brominée et plusieurs colorants synthétiques ont été produits, entre autres, par exemple, le tétrabromoindigo (CIBA Blue 2 B).

Nous savons d'après les techniques modernes que cette teinture doit être utilisée sous forme réduite (leuco) dans un milieu alcalin. La couleur apparaît par oxydation. La teinture s'effectue par précipitation du produit colorant à l'intérieur de la fibre (VAT-die):

«The principle of Vat-dyeing is to reduce the insoluble dye to a phenolic derivative, the so-called leuco-compound, which is soluble in alkali»³.

Premières constatations sur le mécanisme de la teinture

3.1 Inventaire des moyens à la disposition des anciens

Avant d'essayer de teindre en utilisant du Murex, il a été procédé à l'inventaire des moyens (peu nombreux) qui pouvaient être à la disposition des Anciens.

En voici une liste restreinte:

a) L'eau de mer est légèrement alcaline (PH 7,9), elle pouvait, au moment de la découverte de la pourpre, être utilisée en tant que milieu alcalin.

b) L'alcalinité pouvait aussi, à une certaine époque, provenir de la fermentation de l'urine, de l'eau mélangée à la cendre puis décantée, ou bien de l'eau de chaux.

c) Les Anciens utilisaient des ustensiles en plomb; la surface du plomb, facilement décapable, pouvait servir de surface réductrice. Les sucres pouvaient aussi servir d'agents réducteurs.

d) Le vinaigre pouvait servir d'agent acide.

e) L'air était l'élément oxydant.

3.2 Premières constatations de laboratoire et premières tentatives de teinture (utilisation du Murex Tronculus)

Les coquillages (Murex Tronculus) une fois écrasés, rejettent un produit en principe incolore mais légèrement brunâtre à cause des fines particules de chair. Ce produit commence assez rapidement à virer à la couleur pourpre tout en précipitant. suite à l'oxydation au contact de l'air. Il ne semble pas que la lumière joue un rôle car même à l'abri de la lumière le produit colorant précipite.

L'alcalinité du bain retarde la précipitation de la couleur.

L'acidité accélère la précipitation de la couleur.

L'acidité et la chaleur provoquent l'apparition et la précipitation instantanée de la couleur.

Il a été possible de teindre avec le Murex Tronculus sur tissu de soie et bourre de laine écriue, de la façon suivante:

Cinq cents centimètres cubes d'eau de mer (PH 7,9) bouillis et refroidis ont été utilisés pour 1000 grammes de coquillages. (Cette eau de mer bouillie, donc dégazée, est ainsi débarrassée de l'air qui s'y trouve dissous; (elle est alors moins oxydante). Les coquillages (genre Murex Tronculus) ont été écrasés, l'ouverture vers le bas, et mélangés à cette eau pour dégorgement du produit colorant. Toutes les quinze minutes, le bain a été remué énergiquement et ceci pendant deux heures. L'opération a eu lieu à température ambiante, dans un récipient en plomb. Après les deux heures, le liquide commençait à se teinter en violet. Il a été décanté puis passé sur tissu fin afin d'éliminer autant que possible les morceaux de chair en suspension. Dans le liquide provenant de la décantation, auquel ont été ajoutés cent centimètres cubes d'eau de rinçage (le tout faisant cinq cent quarante centimètres cubes), trente grammes de laine ont été immergés pendant trois jours.

Après les trois jours la laine a été retirée et immergée dans du vinaigre à température ambiante pendant une heure. Les résultats furent encourageants mais les couleurs plutôt pâles. Toute l'opération a été recommencée sur la même laine déjà teinte. Les résultats ont été satisfaisants.

On peut résumer ainsi la première expérience réussie: Trente grammes de produit à teindre ont été immergés pendant trois jours à température ambiante, dans un bain de 540 cm³. Cette opération a été répétée une seconde fois.

Le bain de teinture après les trois jours était devenu d'une belle couleur pourpre mais ne pouvait plus servir à teindre car la précipitation du produit colorant avait déjà eu lieu complètement et sous forme colloïdale impossible à filtrer. Dans ce bain de teinture rendu acide avec du vinaigre et bouilli, la matière colorante a pu être filtrée, recueillie et séchée. Ce précipité est de couleur violette. Il est insoluble dans les solvants connus (benzène, acétone, chloroforme, sulfure de carbone, alcool éthylique, alcool méthylique, etc...). Pour la précipitation du produit colorant et l'analyse du précipité, voir la référence n° 11.

Les planches I, II, III et IV présentent les échantillons suivants:

Laine écriue

Laine première teinture

Laine deuxième teinture

Précipité colorant

Divergences entre les premières constatations, les premiers essais de teinture et les affirmations de Pline l'Ancien

Pline nous dit¹ :

«On laisse macérer trois jours, pas plus car la préparation a d'autant plus de force qu'elle est plus fraîche; on la fait chauffer dans des bassins de plomb. Pour cent amphores de liquide on compte cinq cents livres de produits, l'évaporation se fait par chaleur modérée, à cet effet on utilise le tuyau d'un foyer éloigné.

Après avoir écumé souvent pour ôter les chairs qui adhéraient forcément aux veines et après avoir, le dixième jour environ, filtré le contenu du bassin, on y plonge, à titre d'essai, une laine dégraissée, et, jusqu'à ce que la teinte souhaitée soit obtenue, on fait chauffer le liquide, le rouge vif est moins prisé que le rouge foncé. La laine trempe cinq heures, après avoir été saturée. Le buccin seul n'est pas recommandé, parce qu'il donne un rouge qui passe, on le mêle à la pourpre pélagienne en dosant les parties et il donne à la teinte trop sombre de la pourpre le brillant foncé de l'écarlate qu'on recherche.

En combinant ainsi les propriétés des deux produits l'on réveille ou l'on assombrit l'un par l'autre.

Ainsi on obtient l'améthyste, la couleur remarquable.

Pour la teinture tyrienne on trempe d'abord dans un bain de pourpre pélagienne, alors que la cuisson est incomplète et le liquide encore cru, ensuite on fait passer dans un bain de buccin. On l'apprécie surtout quand elle a la couleur du sang figé : foncée vue de face; avec reflets brillants vue de biais; d'où l'épithète de pourpre qu'Homère donne au sang».

Vu les expériences faites, les résultats obtenus, et les constatations de laboratoire, il semble que Pline parle d'un procédé différent de celui décrit au chapitre 3.

Il n'est pas possible de laisser les coquillages macérer pendant trois jours dans un récipient en plomb pur, sans précipiter la matière

colorante, ni de concentrer le liquide pendant dix jours sans provoquer la précipitation de la couleur. Nous pouvons donc supposer que le procédé décrit par Pline l'Ancien est un procédé spécial développé à Tyr. Ce procédé devait permettre de produire des nuances jusqu'au très foncé par la concentration des bains, donc d'avoir un choix de nuances.

Comme on l'a dit, la matière colorante précipite par oxydation. Si les habitants de Tyr ont pu concentrer les bains de teinture, ils ont donc pu mettre au point un réducteur pour empêcher cette précipitation.

Trouver le, ou les réducteurs empêchant la précipitation de la couleur et pouvant être à la disposition des habitants de Tyr à l'époque romaine, permettrait de teindre avec le Murex selon les descriptions de Pline et, par le fait même, de tenter de découvrir le procédé qui rendit Tyr célèbre dans l'antiquité. (Voir paragraphe 6).

Produits alcalins de l'époque à la disposition des habitants de Tyr

Comme mentionné dans le paragraphe 2.2, la pourpre est une teinture du type «vat die» (leuco) et il faut teindre en milieu alcalin. On peut en outre mentionner que les tissus teints au «vat die» par l'industrie chimique moderne sont traités, après teinture, dans un bain d'acide acétique pour mieux fixer la couleur (d'où l'emploi du vinaigre dans le paragraphe 3.2).

Les habitants de Tyr avaient à leur disposition, à l'époque romaine, les produits alcalins suivants (à part l'eau de mer):

- a) Les cendres de bois (alcalinité potassique)
- b) L'urine fermentée (alcalinité ammoniacale)
- c) L'eau de chaux (alcalinité provenant de la solubilité de l'hydroxide de calcium dans l'eau).

Alcalinité potassique: Une fois les cendres de bois mélangées à l'eau, et après sédimentation, le liquide décanté a une fonction alcaline et peut facilement atteindre un pH de 12. Cette alcalinité est due à la potasse contenue dans le bois et concentrée dans les cendres.

Alcalinité ammoniacale: L'urine mise en fermentation à température ambiante atteint après une semaine une alcalinité d'un pH de 9,50. Ceci est dû à la transformation de l'urée en ammoniaque.

Il y a lieu de mentionner que la ville de Tyr pratiquait surtout la teinture de la laine¹. La laine est attaquée par les bases fortes mais ne l'est pas par l'alcalinité ammoniacale^{4,5}. L'alcalinité potassique mentionnée plus haut n'est pas assez forte pour nuire à la laine.

Alcalinité due à l'hydroxyde de Calcium: Si on dissout de la chaux vive ou de la chaux éteinte dans l'eau, on obtient une solution alcaline due à la solubilité faible de la chaux dans l'eau (un gramme par litre environ).

Différents essais effectués pour retrouver le procédé de teinture de la ville de Tyr

6.1 Recherche d'un réducteur

a) En revenant à la teinture moderne utilisant l'indigo, les divers bromoindigos et thioindigos, nous constatons que ces teinturiers modernes utilisent, pour la réduction, ce que, dans le métier, l'on appelle «hydro»: l'hydrosulfite de sodium ou la dithionite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), dans un bain alcalin.

Le précipité colorant obtenu expérimentalement (paragraphe 3.2) a pu être réduit, dissous et réutilisé par l'action de la dithionite de sodium (produit de laboratoire «Baker») en milieu alcalin.

Il a été procédé à des expériences simples pour essayer de produire de la dithionite de sodium dans les cendres mêmes du bois et ceci dans un foyer à grille.

Durant la combustion du bois, dans les cendres chaudes tombant de la grille, on a mis du soufre à brûler, dans l'espoir que le gaz sulfureux (SO_2) se combinerait à la potasse des cendres en formation sur la grille pour obtenir d'abord du sulfite de potassium (K_2SO_3). Ce dernier en contact avec le bois porté au rouge, serait réduit en perdant de l'oxygène. Ainsi il aurait été possible d'obtenir de la dithionite de potassium dans les cendres mêmes ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_4$). Cette expérience a été un échec, la présence de dithionite n'ayant pu être constatée.

b) En poursuivant les recherches dans la littérature traitant des teintures et colorants, il a été trouvé le texte suivant concernant l'indigotine blanche⁶.

«La propriété la plus intéressante de l'indigotine, celle dont l'industrie tire le parti le plus avantageux, est la faculté que possède ce corps de fixer de l'hydrogène pour se convertir en un corps incolore (indigotine blanche ou indigo blanc) soluble dans les alcalis, les terres alcalines et susceptible de reproduire l'indigotine par oxydation.

Ce sont les réducteurs alcalins qui agissent le mieux; cependant on obtient aussi de l'indigo blanc par l'action de la solution de zinc dans

l'acide sulfureux (acide hydrosulfureux).

Nous donnons ici la liste des corps qui sont susceptibles de réduire l'indigo.

1° Métaux alcalins, amalgame de sodium. Ces corps agissent en décomposant l'eau et en fournissant l'hydrogène naissant en même temps que se forme l'alcali nécessaire à la dissolution de l'indigotine hydrogénée.

2° Métaux et métalloïdes qui décomposent l'eau en présence d'une base alcaline: Etain, antimoine, aluminium, phosphore. Ils n'agissent qu'en présence d'un alcali et à une température voisine de l'ébullition.

3° Acides oxygénés susceptibles de passer à un degré supérieur d'oxydation, acides phosphoreux, hypophosphoreux. Ils n'agissent également qu'en présence d'un excès d'alcali ou de bases alcalino-terreuses.

4° Certains sulfures, phosphures, arsenieures: Sulfure d'arsenic.

5° Quelques matières organiques oxydables en présence des alcalis: Glucose, acide gallique, acide pectique.

6° Fermentations réductrices et alcalines: Fermentation butyrique». Et³

«The reduction of the dye is carried out in sodium, calcium or potassium hydroxyde solution. The type of reducing agent used depends on the nature of the fabric which is to be dyed, and on the dye itself. Sodium hydrosulfite ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$). $2\text{H}_2\text{O}$ and formaldehyde sulphonylate $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{OSO Na}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ are largely used. However, zinc dust, stannous salts, reducing sugars and ferrous compounds will serve under certain circumstances.»

Devant ces textes discutant de l'indigo, il a été retenu, pour de nouvelles expériences les faits suivants:

Les habitants de Tyr disposaient de produits alcalins (chapitre 5). Ils connaissaient l'étain et l'antimoine ainsi que le plomb.

Pline¹ mentionne expressément, en décrivant le procédé de teinture de Tyr, l'emploi d'ustensiles en plomb (pour la teinture ainsi que pour la concentration des jus).

Pour garder le produit colorant sous forme réduite (leuco) pendant la macération et la concentration, les références précédentes nous amènent à utiliser des ustensiles en alliage de plomb et en étain.

Trois essais ont eu lieu dans trois récipients.

— Le 1^{er} récipient était en étain pur.

— Le 2^{ème} récipient était en plomb à 25% d'étain.

— Le 3^{ème} récipient était en plomb à 25% d'antimoine.

Il a été procédé de la façon suivante:

L'eau alcaline (alcalinité potassique PH 12), avec 40 grammes de sel par litre¹, a été versée dans les récipients puis chauffée à ébullition afin de dégager l'air dissous et amorcer la production de l'hydrogène naissant⁶. Ensuite cette eau a été refroidie.

Les Murex cassés (1000 g pour 600 cm³ d'eau) ont été immergés dans ces trois récipients. Aucun précipité n'est apparu après trois jours.

Les trois essais peuvent être considérés comme un succès. Le maintien du produit dégorgé par les Murex sous forme non oxydée est en principe dû au dégagement d'hydrogène provoqué par la combinaison de l'étain et de l'alcali avec décomposition de l'eau et formation de stannate de potassium K₂Sn (OH)₆:



ou, en cas de présence d'ammoniaque, formation de stannate d'ammonium.

Avec l'antimoine il se forme des antimoniates. De plus il y a formation de protoxydes d'étain et d'antimoine qui sont des réducteurs puisqu'ils ont tendance à passer à une forme supérieure d'oxydation.

6.2 Concentration des jus

Les jus ont été concentrés dans l'étain pur, dans l'alliage plomb à 25 % d'étain et dans l'alliage plomb à 25 % d'antimoine.

La concentration a eu lieu à une température ne dépassant pas 45°C.

Il a été constaté que durant la concentration l'alcalinité du bain baissait suite à la formation de stannates. Alors apparaissait, à la surface du bain, la couleur pourpre. Ceci a été une indication pour ajouter de l'alcali. La concentration a réussi dans l'étain pur mais non dans l'alliage plomb étain et plomb antimoine.

C'est pourquoi, dans l'expérience qui suit, la macération a eu lieu dans des récipients en alliage plomb étain et plomb antimoine (6.1) mais la concentration n'a eu lieu que dans un récipient d'étain. (6.2)

Dans deux récipients en alliage plomb à 25 % d'étain, on a mis à macérer 1000 grammes de Murex (type Tronculus) dans 500 cm³ d'eau alcaline potassique (provenant de cendres). Aucun précipité n'est apparu. Après trois jours les jus ont été décantés. Trente grammes de laine ont été teints durant six heures dans l'un des récipients et ceci à température ambiante. Après cette première teinture, le reste du bain, additionné avec le bain non encore utilisé, le tout faisant 830 cc, a été mis à concentrer dans un récipient *en étain* à une température de 40° centigrades. La concentration a été arrêtée après 72 heures, le bain ne faisait plus que 310 cm³. Trente grammes de laine déjà teints la première fois ont été immergés durant six heures. Il a été procédé de même pour la soie.

Durant la teinture de la laine, la dernière addition d'alcali jugée nécessaire durant la concentration a été d'urine fermentée (PH 9,50), ainsi l'alcalinité potassique fut réduite au minimum afin de ne pas détériorer la laine^{4,5}. Au moment de la teinture le PH était réglé à 9 (voir planche V pour la soie et planches VI, VII, VIII).

Ainsi on constate que dans un alliage plomb étain et plomb antimoine on peut empêcher la couleur de précipiter, sauf dans le cas d'une concentration. Pour cette dernière opération, seul l'étain sans alliage a donné le résultat escompté. On peut donc concentrer dans l'étain un bain non précipité (leuco). Mais il a été impossible dans les mêmes conditions de réduire c'est-à-dire de ramener à l'état de leuco un bain dont la couleur a déjà précipité. Ainsi le dégagement d'hydrogène empêche la précipitation (l'oxydation) de la matière colorante mais ne réduit pas le produit déjà précipité.

La matière à colorer (laine ou soie etc...) ne prend sa couleur qu'au moment de son exposition à l'air, à la sortie du bain.

La couleur obtenue a une nuance bleu-violet. Si les produits teints sont traités dans un bain de vinaigre à 70°C, la nuance change alors devenant plus rouge. Ce changement de nuance par traitement dans le vinaigre est très marqué en teinture sur soie naturelle. (Planche V).

6.3 Essais pour l'utilisation des sucres comme réducteurs

(mélasse de caroubier, mélasse de raisin).

Comme les Anciens connaissaient le caroubier et le raisin, il était impératif d'essayer l'utilisation des sucres provenant de leurs mélasses respectives comme réducteurs^{3,6}.

En utilisant ces deux mélasses, c'était un sucre sous forme de saccharose et un autre sous forme de glucose, que les Anciens avaient à leur disposition. L'utilisation de ces deux sucres comme réducteurs pour empêcher la précipitation a été un échec.

6.4 Essai pour l'utilisation de l'eau de chaux comme milieu alcalin

L'eau de chaux était un milieu alcalin à la portée des Anciens, car connaissant la poterie ils ne pouvaient pas ne pas connaître la chaux.

Le problème de la chaux est sa faible solubilité dans l'eau (1 g par litre environ). Cette chaux devient plus soluble quand l'eau contient du sucre en dissolution. Il se forme alors du saccharate de chaux conservant tous les caractères d'alcalinité de la chaux⁹.

Une tentative de teinture au Murex Tronculus avec un bain alcalin à base de chaux et contenant du sucre (mélasse de caroubier) comme réducteur s'imposait.

Les résultats ont été décevants, surtout lors de la concentration du jus. Au fur et à mesure de la concentration, la chaux précipite. Cette chaux précipitée absorbe le produit colorant.

Différents murex et les résultats préalables obtenus pour chacun

On a essayé plusieurs gastéropodes (appelés Murex), qui pourraient être classés en deux catégories:

Le premier type de gastéropodes est celui ressemblant au Murex Tronculus.

Ce type est formé de trois différents individus assez ressemblants représentés par photographie dans les planches XIII, XIV et XV.

Avec les Murex représentés dans les planches XIII et XIV on a pu produire de la teinture pourpre de la manière décrite dans les paragraphes précédents. Ces deux Murex semblent être des Murex Tronculus. Avec le Murex de la planche XV il n'a pas été possible d'obtenir une teinture. Ce Murex semble être le Purpura Haemastoma.

Le second type de gastéropodes à long bec est représenté par un Murex Brandaris (voir planche XVI). Il n'a pas été possible de produire un bain de teinture avec le Murex Brandaris.

Il a donc fallu étudier le problème posé par l'utilisation du Murex Brandaris et du Murex Purpura Haemastoma dans la teinture puisque ces deux Murex étaient ceux utilisés surtout par les habitants de Tyr. (Communication de G. Dardaud et N. Jidéjian).

Étude sur l'utilisation en teinture des Murex Brandaris et Purpura Haemastoma

N'ayant pas pu obtenir de la teinture avec ces deux types de Murex, il a été décidé de procéder à l'incision du dos du gastéropode en longueur après avoir brisé la coquille. Cette incision devait en principe couper la paroi protectrice et permettre au produit colorant de se dissoudre dans le bain alcalin. Cette opération n'a pas été concluante, aucune teinture n'ayant pu être obtenue.

En se référant aux travaux de R. Dubois qui a démontré l'existence d'une action enzymatique dans l'apparition de la couleur pourpre⁸ et sachant qu'en employant le Murex Tronculus, la couleur apparaissait sans difficulté, il a été décidé de procéder à la préparation des bains de teinture en utilisant des Murex Purpura Haemastoma et Brandaris avec dix pour cent seulement de Murex Tronculus espérant ainsi introduire dans le processus les enzymes du Murex Tronculus.

Cette expérience effectuée selon le paragraphe 6.2, a été un succès.

Le premier échantillon représenté dans la planche IX est un échantillon teint au Murex Purpura Haemastoma à 90% et au Murex Tronculus à 10%.

Le second échantillon de la planche X a été teint de la même façon mais au Murex Brandaris.

Vu les résultats positifs obtenus, et puisque les bains de Murex Purpura Haemastoma et Brandaris restent incolores avant l'addition d'une petite quantité de Tronculus, il devenait possible d'imaginer que les anciens avaient là un moyen de concentrer le produit de la macération: Préalablement à l'addition de Tronculus, le liquide contenant les Murex Purpura et Brandaris macérés pendant trois jours¹ était chauffé à température adéquate¹ pendant un certain temps! On a décidé d'en faire l'expérience:

Dans un récipient en plomb blanc (Etain Réf.12) avec un bain alcalin potassique (cendres de bois) déjà mentionné (6.1), de trois litres avec 40 grammes par litre de sel marin a été employé. Le bain a été bouilli et refroidi dans le même récipient. On y a laissé macérer

pendant trois jours un kilogramme de Murex Purpura Haemastoma. Aucune couleur n'est apparue même après concentration du bain à 40°C jusqu'environ le dixième de son volume initial.

A une température de 35°C, on a alors ajouté un bain provenant de la macération de 100 grammes de Murex Tronculus dans de l'eau de mer.

Quarante-huit heures après l'inoculation du Tronculus, l'ensemble du bain a servi à la teinture.

La réussite de l'expérience a été complète. La constatation suivante s'impose: Dans les expériences au Murex Tronculus (chapitre 6), la concentration des bains n'avait pu avoir lieu que dans l'étain car la couleur précipitait dans le récipient en plomb à 25% d'étain ou d'antimoine. Ici, comme l'on vient de le voir, l'étain est toujours nécessaire.

En recherchant dans l'Histoire Naturelle de Pline l'Ancien, ce qui dans cet ouvrage pouvait se rapporter au plomb blanc, il a été constaté que le plomb du temps des Romains était divisé en deux qualités distinctes. Le plomb noir, ce qu'aujourd'hui nous connaissons comme plomb, et le plomb blanc, ce qu'aujourd'hui nous connaissons comme étain. Dans sa description du procédé de teinture de la ville de Tyr, Pline a omis de spécifier de quel genre de plomb il s'agissait. (12 - Histoire Naturelle. Pline l'Ancien, livre XXXIV, 156, p. 160, Collection des Universités de France, Paris).

Les résultats positifs

Ils ont été obtenus par trois méthodes :

Les deux premières méthodes s'appliquent au Murex Tronculus ou au mélange en petite quantité du Murex Tronculus, au Murex Brandaris ou au Purpura Haemastoma.

La première et la plus simple a été d'immerger les coquillages écrasés dans l'eau de mer, d'en produire un bain de teinture et de l'utiliser avant la précipitation de la couleur, ce dernier processus commençant assez rapidement. La couleur n'ayant pas précipité à l'intérieur même des fibres du tissu est alors perdue. On peut foncer la couleur du tissu en le reteignant plusieurs fois.

La seconde méthode a été d'empêcher la précipitation du bain de teinture en utilisant des récipients en étain et en alliage plomb étain ou plomb antimoine. Le bain doit être franchement alcalin. Dans le cas de non-concentration du bain par chauffage et évaporation, les alliages plomb étain et plomb antimoine suffisent à empêcher la précipitation de la couleur. Dans les ustensiles d'étain (et seulement dans ceux-là) il a été possible de concentrer le bain de teinture, mais seulement à basse température (inférieure à 50° centigrades). La réduction dans l'étain n'a pas permis de redissoudre un bain précipité.

La troisième méthode s'applique exclusivement au mélange en petite quantité de Murex Tronculus aux Murex Brandaris ou Purpura Haemastoma; elle permet l'utilisation des récipients alliés à l'étain et à l'antimoine pour la macération des coquillages Brandaris ou Haemastoma. Pour la concentration au moment de l'inoculation de l'enzyme par adduction du Murex Tronculus, un récipient en étain (plomb blanc) est nécessaire. Comme l'écrit Pline¹ (au chapitre 4), on peut donc de cette manière laisser «macérer trois jours» les coquillages, «chauffer dans des bassins de plomb», évaporer «par chaleur modérée» sans que la couleur ne précipite et ne commencer à teindre que «le dixième jour». Pline n'omet que l'addition d'une petite

quantité de Murex Tronculus quelques heures avant la teinture ou dans le mélange initial dans le plomb blanc.

On a constaté que la couleur est variable suivant l'espèce du Murex employé.

Le Murex Tronculus donne une couleur rouge violacée (planche XI).

Le Murex Brandaris donne une couleur violet rose très délicate (planche X).

Le Purpura Haemastoma donne une couleur violette (planche IX).

Quand les bains sont dilués ou presque épuisés, on obtient avec tous les Murex un violet azuré qui vire à la couleur propre à chaque Murex à la suite d'une seconde ou troisième teinture. Après cela on ne peut plus accentuer la couleur obtenue de façon significative.

Avant le traitement au vinaigre toutes les teintures, malgré leurs nuances propres, sont plus violettes. Le traitement au vinaigre éclaircit et ravive la teinture.

Comparaison avec le texte de Pline sur les types de coquillages employés

Pline nous dit¹ :

«Il y a deux sortes de coquillages qui fournissent la pourpre et les couleurs conchyliennes (la matière première est la même mais la différence vient du mélange), le plus petit est le buccin ressemblant à l'instrument qui émet un son de trompe d'où son nom. Son ouverture arrondie est échancrée sur le bord. L'autre se nomme pourpre; son bec s'allonge, orné de cannelures, et la paroi porte intérieurement un canal, pour laisser passer la langue. En outre, la coquille est hérissée d'aiguilles jusqu'à la pointe de la spire; il y en a ordinairement sept, disposées en rond; le buccin n'en a point; mais l'un et l'autre ont autant de spirales que d'années. Le buccin ne se trouve pas collé aux pierres et on le cueille autour des rochers».

«Les pourpres vivent généralement sept ans. Ils restent cachés comme les Murex, pendant trente jours, vers le lever de la canicule.

Ils s'assemblent au printemps et se frottant les uns contre les autres, ils secrètent une espèce de cire visqueuse. Les Murex font de même, mais les pourpres ont au milieu du gosier, la fleur fameuse, recherchée pour la teinture des étoffes».

Pline dit :

«Il y a deux sortes de coquillages qui fournissent la pourpre et les couleurs conchyliennes.»

Il a en fait été possible de teindre en pourpre en utilisant quatre sortes de coquillages représentés par les planches XIII, XIV, XV et XVI.

La planche XIII représente un coquillage (identifié comme une sorte de Murex Tronculus¹⁰) qui pourrait être le buccin dont parle Pline. On remarque que sa forme ressemble à «l'instrument qui émet un son de trompe». L'ouverture est arrondie avec un canal que Pline appelle échancrure.

La planche XIV représente un coquillage qui a été identifié comme

une autre sorte de Murex Tronculus¹⁰, dont l'ouverture a deux canaux (ou échancrures). La coquille est «hérissée d'aiguilles jusqu'à la pointe de la spire». Le reste de la description de Pline coïncide surtout avec le Murex Brandaris (planche XVI)¹⁰. En outre c'est le Murex Brandaris qui s'assemble au printemps comme le déclare Pline. Normalement, ce Murex vit enfoui dans le sable.

Il est difficile de par la description de Pline d'identifier le Murex Purpura Haemastoma. Ce Murex vit sur les fonds rocheux. Il est représenté dans la planche XV.

Conclusion

Comme on l'a vu au chapitre 9, cette étude a permis de teindre la laine et la soie par trois méthodes, les deux premières s'appliquant au Murex Tronculus ou au mélange en petite quantité du Murex Tronculus aux Murex Brandaris ou Purpura Haemastoma. La dernière méthode ne s'applique qu'en cas d'utilisation de ce mélange avant l'introduction de l'enzyme du Murex Tronculus.

On a employé des récipients en plomb blanc ou étain et en plomb allié à l'étain ou bien à l'antimoine. La teinture devant se faire en milieu alcalin, les cendres de bois mélangées à l'eau ont servi de base potassique.

La précipitation de la couleur devant être empêché par réduction, c'est l'hydrogène naissant produit par l'attaque de l'étain (plomb blanc) qui fait le réducteur.

Pour terminer, et si l'on emploie la troisième méthode de teinture citée au chapitre 9, l'on peut reprendre le texte de Pline ⁽¹⁾ au chapitre 4) en y ajoutant les remarques suivantes: «On laisse macérer trois jours, pas plus, car la préparation a d'autant plus de force qu'elle est plus fraîche, on la fait chauffer dans des bassins de plomb» (plomb blanc). A l'époque Romaine, l'étain étant dénommé plomb blanc (Pline l'Ancien), Histoire naturelle, XXXIV, p. 156, p. 160, collection des Universités de France, Paris. «Pour cent amphores de liquide, on compte cinq cents livres de produits» *l'excès d'eau alcaline potassique devait permettre d'avoir assez d'alcali pour ne pas avoir à en rajouter durant l'opération.* «L'évaporation se fait par chaleur modérée, à cet effet on utilise le tuyau d'un foyer éloigné» *(comme nous l'avons vu, la température ne devait pas dépasser 50°C).* «Après avoir écumé souvent pour ôter les chairs qui adhéraient forcément aux veines et après avoir, le dixième jour environ, filtré le contenu du bassin», *l'on ajoute au bain de Murex Brandaris ou Purpura Haemastoma un bain produit par une petite quantité de Murex Tronculus macérée dans de l'eau de mer. Si ce Murex Tronculus apportant l'enzyme nécessaire pour l'apparition de la couleur n'a pas été ajouté au début de l'opération, «on y plonge, à titre d'essai, une laine dégraissée», etc...*

Les Murex qui ont servi à cette étude ont été fournis par les pêcheurs d'éponge de la région de Batroun; l'intérêt exprimé par ces derniers dans les méthodes artisanales de teinture de leurs ancêtres a été une source d'encouragement tout au long de ce travail.

Références

1. *Histoire Naturelle*, Pline l'Ancien, Livre IX, Collection des Universités de France, pp. 77 à 82, paragraphes 124 à 139.
2. *Encyclopedia of Chemical Technology*, Kirk-Othmer, second edition, Interscience, vol. 7, p. 627.
3. *Organic Chemistry*, Paul Karrer, 1938, Elsevier, Amsterdam, New York, p. 527.
4. *Encyclopedia of Chemical Technology*, Kirk-Othmer, second edition, Interscience, vol. 7, p. 560.
5. *Dictionnaire de Chimie Pure et Appliquée*, A. D. Wurtz, Hachette, Paris, tome II, première partie (H-P), p. 190.
6. *Dictionnaire de Chimie Pure et Appliquée*, A. D. Wurtz, Hachette, Paris, tome II, première partie (H-P), p. 103.
7. *Dictionnaire de Chimie Pure et Appliquée*, A. D. Wurtz, Hachette, Paris, tome III (S-Z), p. 293.
8. *Arch. Zool. Exp.*, R. Dubois, (5), 2, 499 (1909).
9. *Dictionnaire de Chimie Pure et Appliquée*, A. D. Wurtz, Hachette, Paris, tome I, deuxième partie (C-G), p. 703.
10. *Tyre Through The Ages*, N. Jidéjian, Dar-el-Machreq, Beirut, pp. 238 et 239.
11. *American University of Beirut Festival Book*, F. Bruin, «Royal Purple and the Dye Industries...».
12. *Histoire naturelle*, Pline l'Ancien livre XXXIV 156, p. 160, Collectio. des Universités de France, Paris.

Échantillons de produits teints aux Murex

Planches (paragraphe 3.2)	I Laine écrue.
	II Laine première teinture.
	III Laine deuxième teinture.
	IV Précipité colorant.

Planche (paragraphe 6.2)	V Soie écrue.
	Soie première teinture (liquide encore cru ¹ , c'est-à-dire avant concentration).
	Soie première teinture (liquide encore cru mais l'échantillon est traité au vinaigre).
	Soie seconde teinture (liquide concentré dans l'étain).
	Soie seconde teinture (liquide concentré dans l'étain mais l'échantillon est traité au vinaigre).

Planches (paragraphe 6.2)	VI Laine première teinture.
	VII Laine seconde teinture (double bain ¹).
	VIII Laine seconde teinture (double bain mais l'échantillon est traité au vinaigre).

Planches	IX a) Échantillon de laine teint au Purpura Haemastoma.
	X b) Échantillon de laine teint au Murex Brandaris.

Planches (paragraphe 8)	XI a) Échantillon de laine teint au Murex Trunculus.
	XII b) Échantillon du produit colorant concentré par dissolution en milieu alcalin avec l'hydrosulfite de sodium. Le produit après filtration de la solution a été précipité par l'acide acétique.

Planche XIII	Photographies de face et de dos d'un murex identifié comme une sorte de Murex Trunculus ¹⁰ .
Planche XIV	Photographies de face et de dos d'un murex identifié comme une sorte de Murex Trunculus ¹⁰ .
Planche XV	Photographies de face et de dos d'un Coquillage identifié comme le Purpura Haemastoma ¹⁰ .
Planche XVI	Photographies de face et de dos du Murex Brandaris ¹⁰ .

Planches Plates

Planche I

Laine écrue

Raw wool

Planche II

Laine première teinture

Wool after the first dyeing



Planche III

Laine deuxième teinture

Wool after the second dyeing





Planche IV

Précipité colorant

The precipitated dye



Planche V

Soie écru

Natural silk

Soie première teinture

(liquide encore crue¹)

Silk after the first dyeing

(bath before concentration)

Soie première teinture

(liquide encore cru mais l'échantillon
est traité au vinaigre)

Silk after the first dyeing

(bath before concentration, but
the sample is dipped in vinegar)

Soie seconde teinture

(liquide concentré dans l'étain)

Silk after the second dyeing

(bath concentrated in tin vessel)

Soie seconde teinture

(liquide concentré dans l'étain avec
traitement au vinaigre)

Silk after the second dyeing

(bath concentrated in tin vessel, but
the sample is dipped in vinegar)



Planche VI

Laine première teinture

Wool after the first dyeing



Planche VII

Laine seconde teinture
(double bain¹)

Wool after the second dyeing
(double bath¹)



Planche VIII

Laine seconde teinture
(double bain mais l'échantillon
est traité au vinaigre)

Wool after the second dyeing
(double bath but, the sample
is dipped in vinegar)



Planche IX

Échantillon de laine
teint au *Purpura Haemastoma*

Wool sample dyed
with *Purpura Haemastoma*



Planche X

Échantillon de laine
teint au Murex Brandaris

Wool sample dyed
with Murex Brandaris

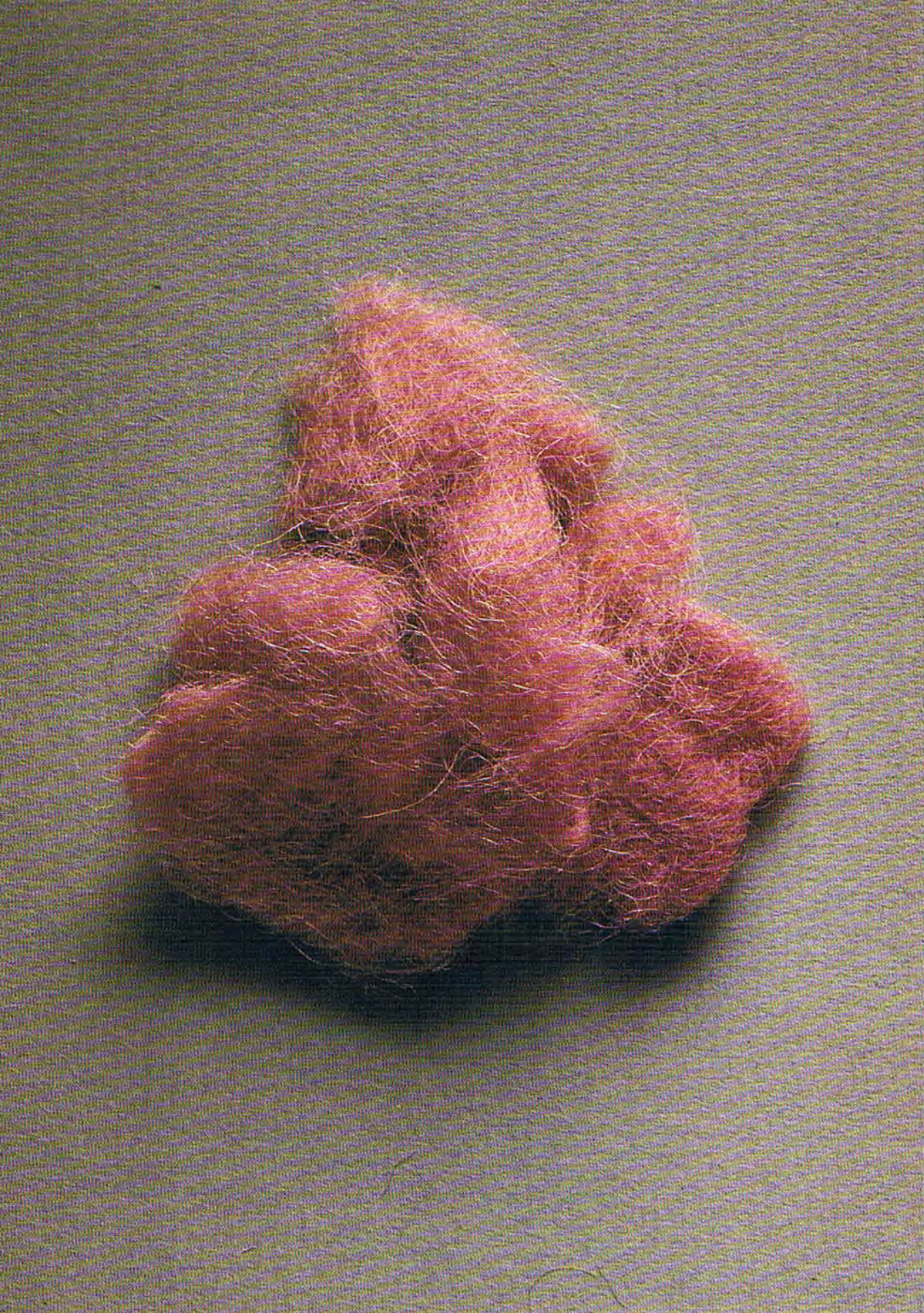


Planche XI

Échantillon de laine
teint au Murex Trunculus

Wool sample dyed with
Murex Trunculus

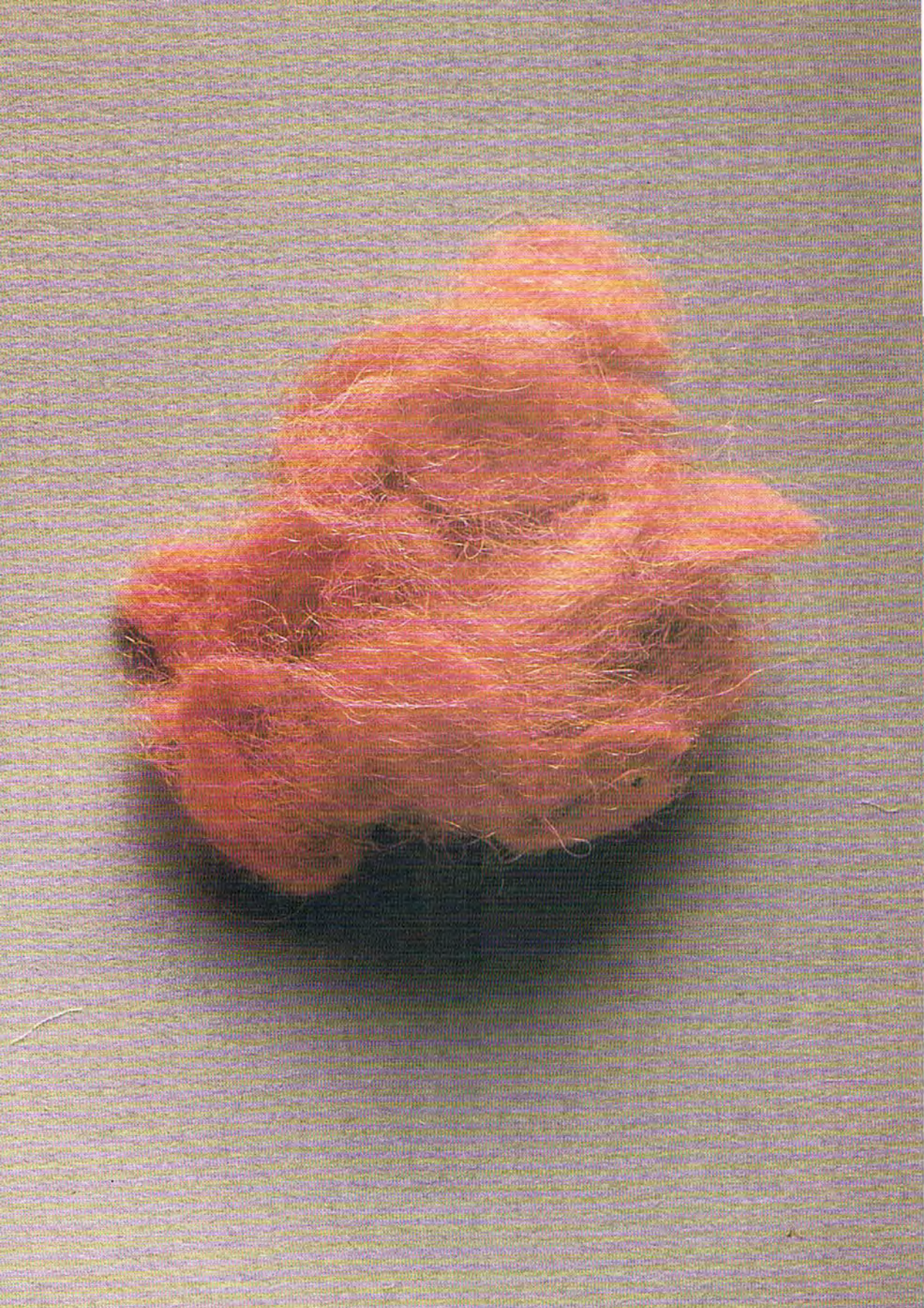
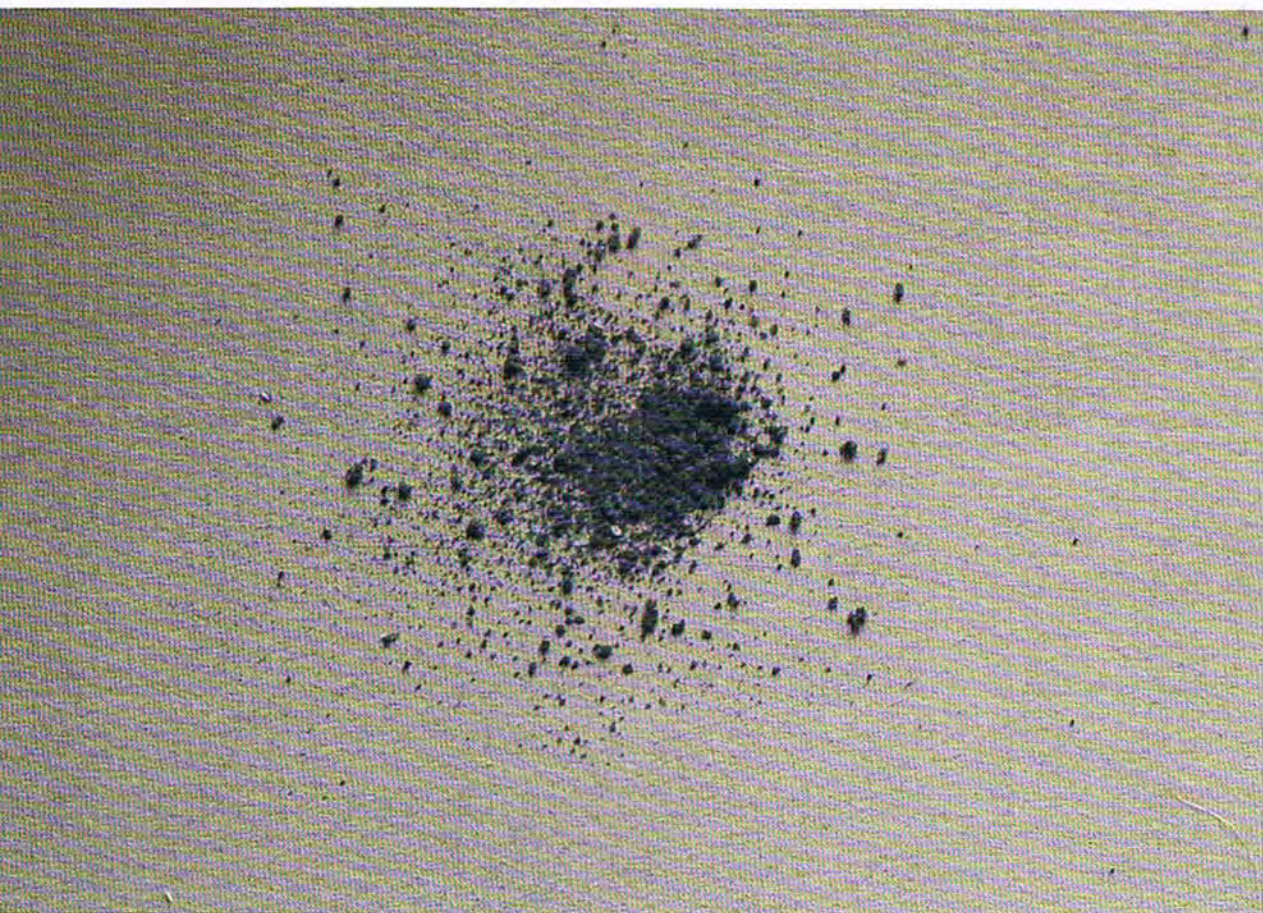


Plate XII

Échantillon du produit
colorant concentré par dissolution
au milieu alcalin
avec l'hydrosulfite de sodium.
Le produit après filtration
de la solution a été précipité par
l'acide acétique.

Sample of the coloring product
concentrated by dissolution in alkaline
medium with sodium hydrosulfite.
The bath is filtered
and the dye is precipitated
with acetic acid.



Photographies de face et de dos d'un Murex
identifié comme une sorte de Murex Trunculus¹⁰.

Picture of both sides of a Murex known as
Murex Trunculus¹⁰.

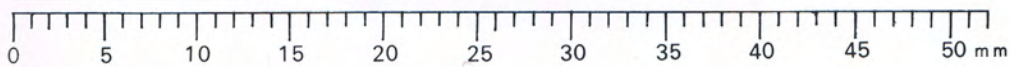
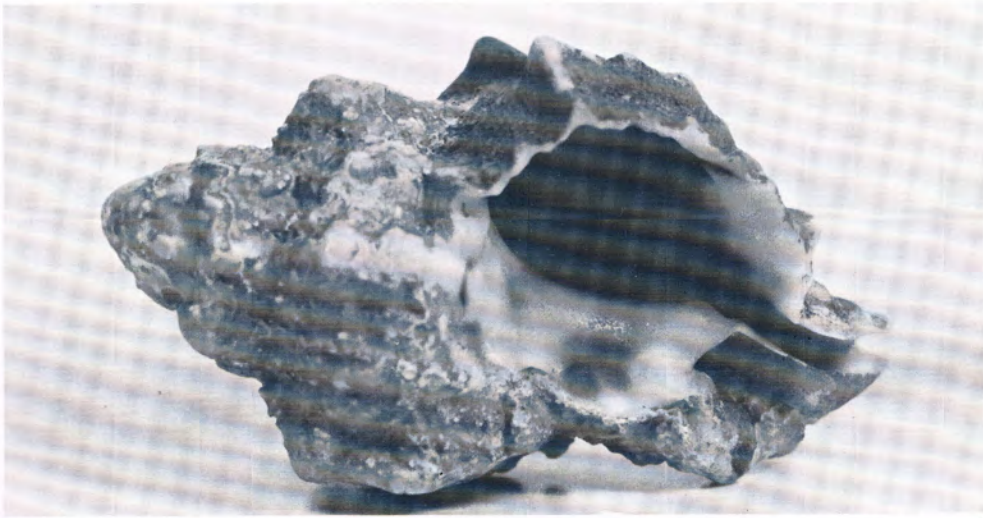
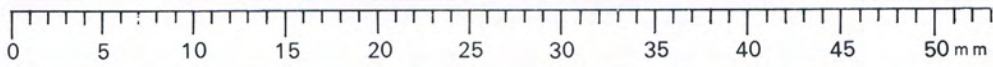
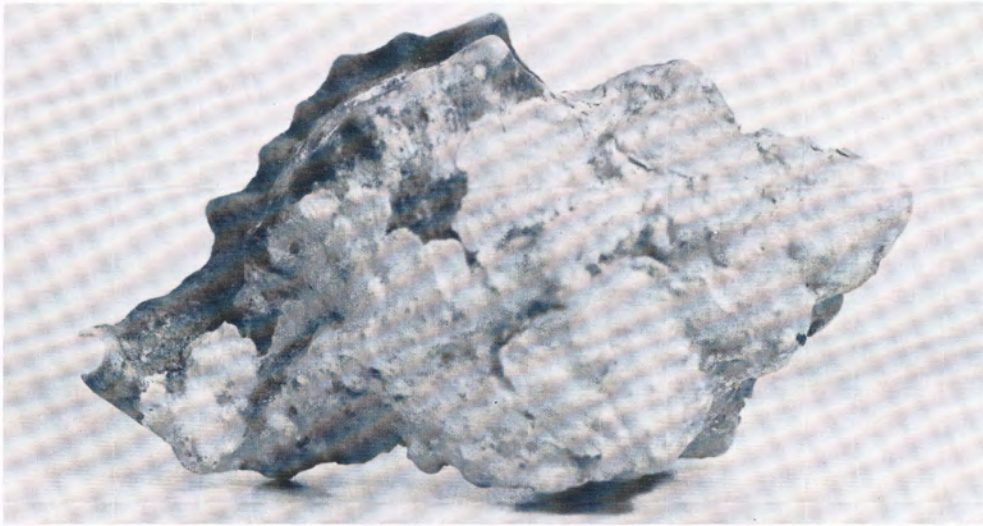
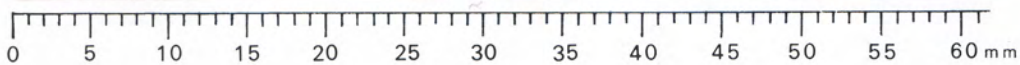
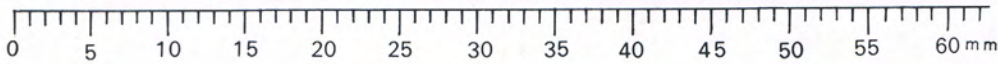
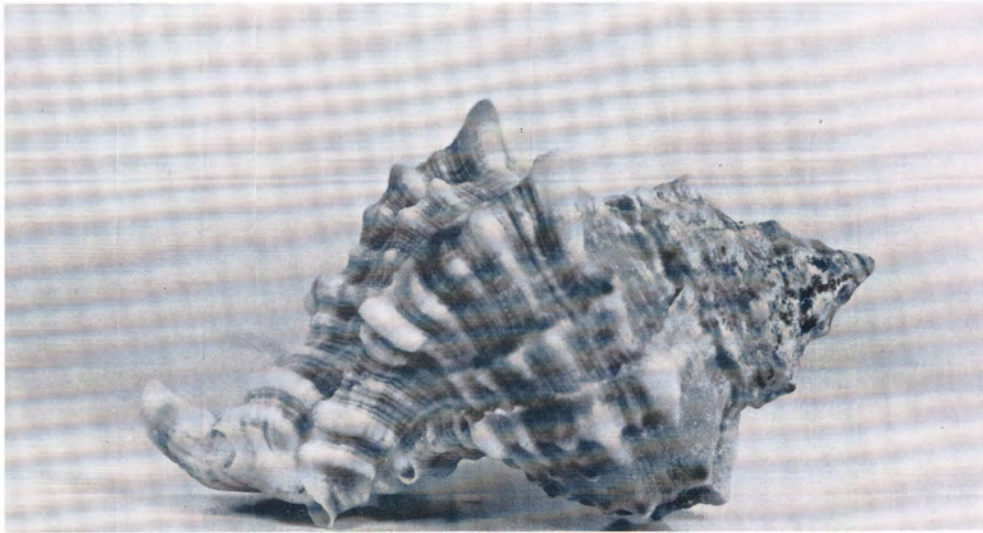


Planche XIV

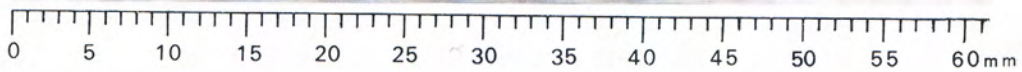
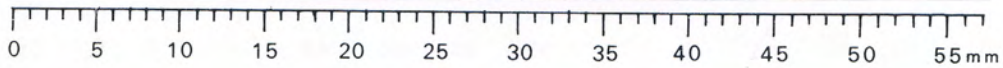
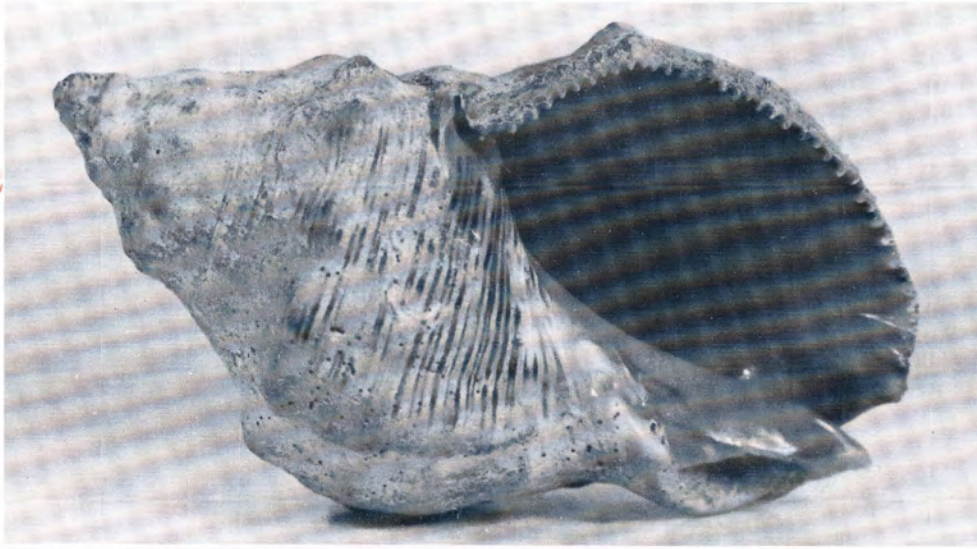
Photographies de face et de dos d'un Murex
identifié comme une sorte de Murex Trunculus¹⁰. («la pourpre» selon Pline)

Picture of both sides of a Murex known as
Murex Trunculus¹⁰. ("the purple" according to Pliny)



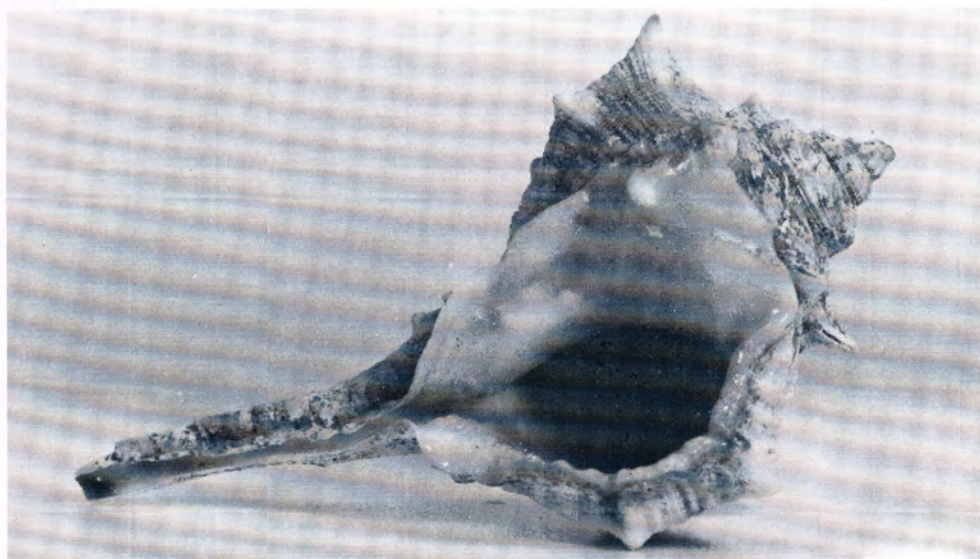
Photographies de face et de dos d'un coquillage
identifié comme le *Purpura Haemastoma*¹⁰.

Picture of both sides of a shellfish known as
*Purpura Haemastoma*¹⁰.

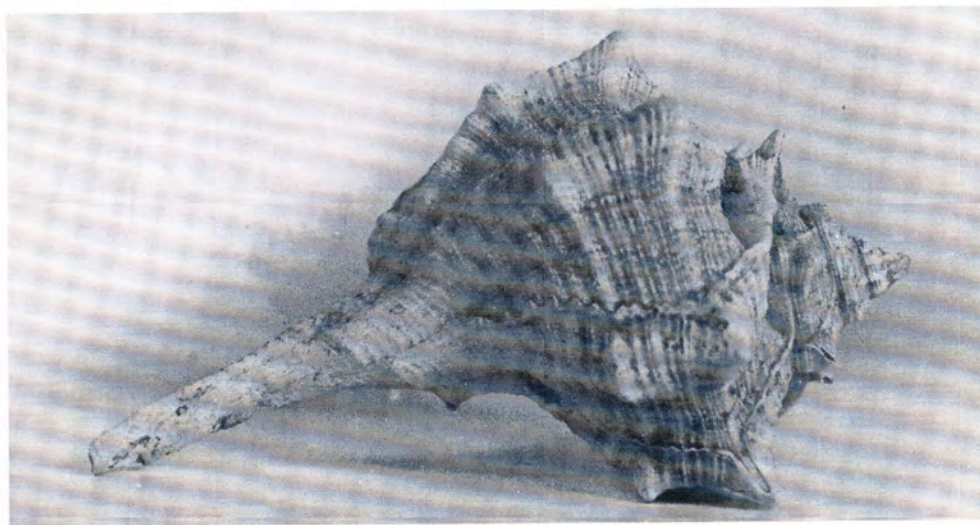


Photographies de face et de dos du
Murex Brandaris¹⁰.

Picture of both sides of a Murex Brandaris.



0 5 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 mm



0 5 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 mm