



**HAL**  
open science

# Les décors émaillés: un sommet de l'art et de la chimie du verre

Philippe Colomban

► **To cite this version:**

Philippe Colomban. Les décors émaillés: un sommet de l'art et de la chimie du verre. *L'Actualité Chimique*, 2022, 476, pp.8-13. hal-03768862

**HAL Id: hal-03768862**

**<https://hal.science/hal-03768862v1>**

Submitted on 5 Sep 2022

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

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

## Les décors émaillés: un sommet de l'art et de la chimie du verre

Philippe Colombar

**Résumé** : Il est mis en évidence que les propriétés que doivent satisfaire les émaux permettant des décors sophistiqués ont conduit les émailleurs sur verre, métal ou céramique à explorer une très grande variété de compositions et d'agents colorants, sans commune mesure avec celle utilisée pour le verre massif. L'exemple des transferts de technologie effectués par les Jésuites installés à la Cour de Chine à la fin du 17<sup>e</sup> siècle qui permirent aux artisans chinois de savoir produire des décors émaillés, peints ou cloisonnés, de haute qualité à l'image de ceux réalisés en France depuis le milieu du 17<sup>e</sup> siècle, montre qu'au 18<sup>e</sup> siècle la Chine était devenue l'atelier du Monde pour les objets émaillés, en grande partie avec des designs, recettes et ingrédients européens.

**Abstract** : It has been shown that the properties that enamels must satisfy for sophisticated decorations have led enamellers on glass, metal or ceramics to explore a very wide variety of compositions and coloring agents, disproportionate to those used for bulk glass. The example of technology transfers carried out by the Jesuits installed at the Court of China at the end of the 17th century which enabled Chinese craftsmen to know how to produce high quality enameled, painted or *cloisonné* decorations, like those made in France since the middle of the 17th century, shows that in the 18th century China had become the workshop of the World for enameled objects, largely with European designs, recipes and ingredients.

**Mots clés** : verre ; émaux peints; couleurs ; procédés ; histoire des techniques ; Europe ; Chine ; 18<sup>e</sup> siècle

**Keywords** : glass ; painted enamels ; color ; process; history of techniques; Europe; China; 18<sup>th</sup> century.

=====

En cette année du verre penchons-nous sur les décors en verre coloré. La réalisation de décors émaillés que ce soit sur un support de verre, de céramique ou de métal nécessite des savoirs et pratiques hautement sophistiqués, comme l'utilisation de nanoparticules métalliques des agents colorants datant de l'Empire Romain. Au 17<sup>e</sup> siècle les émailleurs français travaillant pour la Cour de France furent les premiers à rivaliser avec les peintres à l'huile les plus fameux. Ces objets émaillés, offerts par les Jésuites à l'Empereur de Chine Kangxi le conduisit à demander de créer en Chine des ateliers de production. C'est ainsi qu'au 18<sup>e</sup> siècle la Chine devint l'atelier de production pour l'Europe d'objets émaillés, avec une main d'œuvre chinoise, mais utilisant pour partie des recettes et des ingrédients importés d'Europe. Nous montrerons comment les processus de réalisation des décors émaillés dépendent des matières premières, des cycles de cuisson et de la chimie et de la physique imposée par l'obtention de phases complexes avec des états d'oxydation contrôlés.

## Qu'est-ce qu'un émail

Un émail est une couche de verre (un silicate) de quelques dizaines à plusieurs centaines de  $\mu\text{m}$  réalisée sur un substrat en métal (alliage d'or, de cuivre ou acier), en céramique (terre cuite, faïence, grès ou porcelaine) ou en verre (Figure 1).[1,2] Lorsque l'émail est posé sur un substrat poreux déjà cuit il est appelé glaçure ; on l'appelle couverte lorsque la poudre d'émail est posée sur une pièce non cuite (« verte ») et que la pâte et l'émail sont cuits simultanément. L'émail apparaît coloré soit parce qu'il recouvre une matière colorée, soit parce qu'il est coloré dans sa masse par des ions ayant des transitions électroniques dans le visible, soit parce que des grains colorants ont été dispersés dans l'émail. La résolution de l'œil humain étant de l'ordre de quelques microns, les grains doivent être de faible taille.

Les émaux sont des silicates amorphes, des verres. Comme la silice pure ( $\text{SiO}_2$ ) fond à très haute température ( $>1700^\circ\text{C}$ ) tout l'art des verriers et émailleurs a été de remplacer un ion silicium formant 4 liaisons covalentes très fortes (l'unité structurale, le tétraèdre  $\text{SiO}_4$ , est conservée à l'état liquide, Figure 2) par 4 ions sodium ou potassium, ou 2 ions calcium ou plomb formant des liaisons ioniques beaucoup plus faibles, et donc abaissant la température de fusion, la viscosité, etc. Ils sont qualifiés de flux. Le calcium a aussi comme l'aluminium et le zirconium un rôle bénéfique pour la tenue à la corrosion.



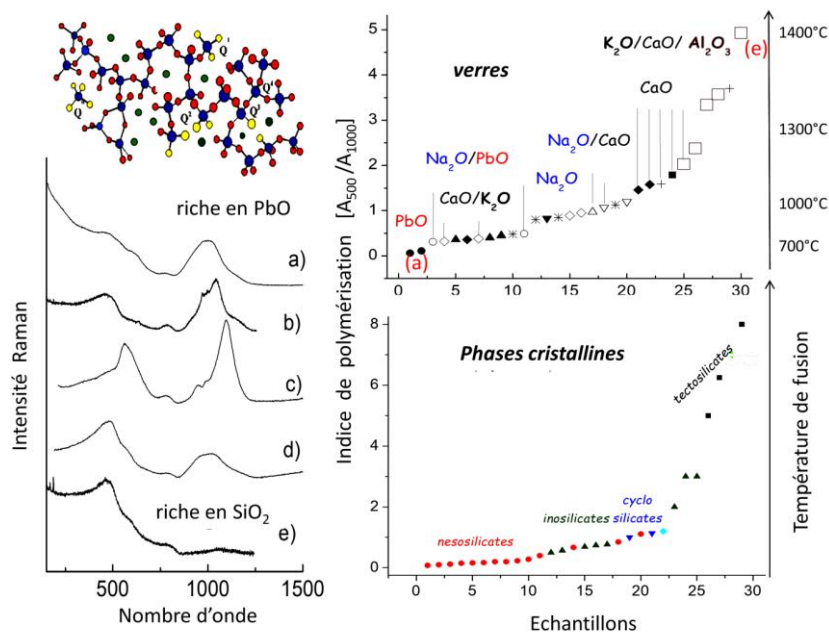
**Figure 1.** Variété technique des émaux : a) émail sur couverte de style Régence, plat portant les armes de Philibert Orry, réalisé en Chine, 18<sup>e</sup> s. ; l'émail bleu est un borosilicate réalisé selon la recette de Jean Hellot ; centre, section d'une céramique d'Iznik (16<sup>e</sup> s.) avec plusieurs couches d'émaux colorés en rouge et bleu sur un engobe de grains de quartz, lui-même sur une pâte siliceuse et section d'une porcelaine 'bleu-et-blanc' où le décor bleu est peint sous couverte sur la pâte (Chine, 16<sup>e</sup> s., échelle : 500  $\mu\text{m}$ ); b) décor d'une couverte à la cendre de plante où la nucléation de petits cristaux forme le décor (Fr. Daniel de Montmollin) ; c) plat de porcelaine produite en Chine sur commande portant les armes d'une famille hollandaise (18<sup>e</sup> s.) ; soucoupe de tasse à café (Rosenthal, 20<sup>e</sup> s.) (Collections privées).

## Réaliser un émail – cahier des charges

La composition des verres utilisés dans la vie courante (vitres, flacons et bouteilles) est restée très proche de celle du verre romain, sodo-calcique (Tableau 1) préparé principalement au Levant à partir de sable et d'un fondant, une évaporite, le trona (appelé improprement natron) ou de la cendre de plantes halophiles. Dès le Moyen-âge, poussé par la rupture des filières d'importation avec la fin de l'Empire byzantin, et les affrontements avec le Monde islamique, le remplacement du fondant, des cendres de plantes halophiles (la 'soude d'Alicante') par celles de plantes forestières (fougères, bois) ou d'algues conduisit aux compositions potassiques, contenant aussi un peu de phosphore. Au 17<sup>e</sup> siècle le 'cristal' à base d'oxyde de plomb appelé aussi flint fut breveté par George Ravenscroft. Fin 19<sup>e</sup> siècle, Ernst Abbe et Otto Schott mirent au point le boro-silicate. Le pyrex<sup>®</sup> fut créé par Corning en 1915. Le Tableau 1 présente les compositions représentatives de ces verres. D'autres types de verre correspondent à des spécialités très particulières.

| Oxydes                         | Moderne | Romain | Moyen-âge | 17e siècle (flint) | Borosilicate (Pyrex <sup>®</sup> ) |
|--------------------------------|---------|--------|-----------|--------------------|------------------------------------|
| SiO <sub>2</sub>               | 73,6    | 67     | 48        | 55                 | 80,5                               |
| Na <sub>2</sub> O              | 16      | 18     | 0,5       |                    | 3,54                               |
| CaO                            | 5,2     | 8      | 22        | <0,1               | 0,02                               |
| K <sub>2</sub> O               | 0,6     | 1      | 21        | 9,5                | 0,64                               |
| MgO                            | 3,6     | 1      | 3,5       |                    |                                    |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1       | 2,5    | 1,5       | 0,4                | 2,5                                |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |         | 0,5    | 0,5       | 0,1                |                                    |
| MnO <sub>2</sub>               |         |        | 1,1       |                    |                                    |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  |         |        | 1         |                    |                                    |
| PbO                            |         |        |           | 35                 |                                    |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  |         |        |           |                    | 12,7                               |
| BaO                            |         |        |           |                    | 0,02                               |

Si avec ces 5 compositions il est possible de résumer les différents types de compositions verrières la variété des compositions d'émaux est beaucoup plus grande.[1,2] Quasiment toutes les 'innovations' des verriers avaient déjà été expérimentées, des siècles plus tôt, par les émailleurs et potiers : le verre au plomb est largement utilisé par les potiers romains, les borosilicates par les potiers Ottomans (Iznik) et dans le fameux bleu de Jean Hellot (Figure 1), etc. Cela provient des nombreuses contraintes qu'un émail doit satisfaire : sa température de fusion doit permettre une réaction contrôlée avec le substrat, sa viscosité et sa mouillabilité doivent permettre qu'il nappe parfaitement le substrat, avec une épaisseur constante, qu'il soit horizontal ou vertical, la surface de l'émail doit être brillante, satinée ou mate selon les besoins esthétiques. La couche d'émail étant fine, son coefficient de dilatation doit être un peu plus fort – mais pas trop – que celui du substrat qui varie du simple au double ( $\sim 50$  à  $130 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ ) pour mettre la couche de verre en légère compression et éviter écaillage ou tressillage. En outre l'émail final doit être chimiquement (lixiviation des cations K<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup> et Na<sup>+</sup> ou même dissolution du réseau Si-O) et physiquement résistant pour éviter rayures et corrosion. Une bonne tenue à la corrosion est impérative lorsque des éléments toxiques comme le plomb ou l'arsenic sont utilisés dans la composition.



**Figure 2.** Schéma du réseau d'un verre silicaté montrant le réseau polymérique des tétraèdres  $\text{SiO}_4$ , isolés ou connectés par 1, 2 3 ou 4 oxygènes, avec entre, les cations – isolés - du flux ; a) à e) exemples de spectres Raman de verres de plus en plus riches en silice ; l'indice de polymérisation calculé à partir du rapport  $A_{500}/A_{1000}$  des modes de vibrations  $\text{SiO}_4$  pour les verres (les flux sont indiqués) et pour des minéraux cristallins. Les structures des (alumino)silicates sont classifiées à partir du degré de connexion des tétraèdres  $\text{SiO}_4$  : tétraèdres isolés (néso-silicate), tétraèdres partageant 1 ou 2 oxygène pour former des chaînes (ino-silicates), tétraèdres formant des cycles (cyclo-silicates) ou des feuilletts (phyllo-silicates) et tétraèdres connectés dans les 3 dimensions (tecto-silicates). La température de fusion varie de  $\sim 700^\circ\text{C}$  pour un indice de 1 à  $\sim 1400^\circ\text{C}$  pour un indice de 5.

La Figure 2 illustre l'évolution de l'indice de polymérisation obtenu à partir du spectre Raman.[3,4] Le tétraèdre  $\text{SiO}_4$  étant une unité vibrationnelle de haute symétrie ( $T_d$ ) et constituée de liaisons très covalentes, sa signature Raman est simple, constituée principalement d'un mode d'élongation symétrique vers  $900\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ , de modes de déformation vers  $500\text{ cm}^{-1}$  et de modes de libration et translation (modes de réseau) en dessous de  $250\text{ cm}^{-1}$ , que le silicate soit cristallin ou amorphe. Dans le dernier cas, les modes sont plus larges et les modes de basse énergie fusionnent pour former le pic 'Boson'. Lorsque la polymérisation des tétraèdres est maximale ( $\text{SiO}_2$  : chaque ion oxygène appartient à 2 tétraèdres) la vibration d'élongation à  $1000\text{ cm}^{-1}$  est gênée et le pic Raman d'élongation de faible intensité (Figure 2e). Au contraire lorsque la structure silicate est peu polymérisée (beaucoup de tétraèdres sont isolés ou ne se partagent que quelques ions oxygène) la vibration d'élongation n'est pas gênée par les ions environnant et l'intensité du mode d'élongation Si-O vers  $1000\text{ cm}^{-1}$  très intense (Figure 2a). Au contraire pour un verre très riche en silice où la plupart des ions oxygènes sont partagés entre deux tétraèdres le mode d'élongation est gêné et c'est le mode de déformation (mouvement de l'oxygène central perpendiculairement à la liaison -Si-O-Si-) qui est alors facile et son intensité vers  $500\text{ cm}^{-1}$  intense (Figure 2e). Le rapport des aires des massifs respectifs de déformation  $A_{500}$  et d'élongation  $A_{1000}$  mesure le degré de polymérisation et est grossièrement proportionnel à la température de fusion comme le montre la figure 2, que la structure soit cristalline ou amorphe (verres à base de plomb, de soude, de potasse ou de baryum).

Selon les pays les flux dominants varient, ainsi la Chine utilisa à large échelle le baryum quasi inutilisé en Occident.

### Colorer un émail

La faible épaisseur d'un émail, typiquement entre 30 et 300  $\mu\text{m}$  et le fait qu'il est généralement posé sur un support opaque et donc observé en lumière réfléchie rend sa coloration plus difficile que celle d'un objet en verre observé en transparence dont l'épaisseur est 10 à 100 fois plus grande.[5] Elle nécessite aussi une concentration en agents colorant beaucoup plus forte.[1,2] La coloration par simple dissolution d'ions colorants (ions ayant une absorption dans le visible, c'est-à-dire des couches 3d (métaux de transition) ou 4f (terres rares) incomplètes) n'est pas assez efficace sauf pour les ions cobalt au très grand pouvoir colorant. C'est pour cela que dès l'Antiquité deux voies ont été utilisées : la dispersion de pigment(s) ou de précurseur(s) de pigment (*anima*) dans une matrice de verre (*corpo*) ou la dispersion de nanoparticules de cuivre, d'or ou d'argent. Le pigment est une phase elle-même colorée par des ions colorants 3d ou 4f dont la structure magnifie la coloration et est stable chimiquement : ce sont des structures compactes comme les spinelles ( $[\text{Fe,Co,Mn,Ni,Mg}][\text{Fe,Mn,Cr,Al,Ti}]_2\text{O}_4$ ), les corindons ( $[\text{Fe,Al,Ti}]_2\text{O}_3$ ), les pyrochlores ( $\text{Pb}_2[\text{Sb,Sn,Fe,Si}]_2\text{O}_{7-8}$ ), le zircon ( $\text{ZrO}_2$ ), la cassitérite ( $[\text{Sn,M}]\text{O}_2$ ), le rutile ( $[\text{Ti,M}]\text{O}_2$ ), les grenats ( $[\text{Fe,Cr,Mg}]_3\text{Al}_2\text{SiO}_4$ ), etc.[6,7] La non-stoichiométrie de ses phases permet d'ajuster la teinte. L'intérêt des nanoparticules métalliques est leur exceptionnel pouvoir colorant du fait de la très grande absorption optique du plasmon d'électrons et de la variation de sa longueur d'onde en fonction de la dimension des particules et de la constante diélectrique de la matrice amorphe. Ainsi dans la Figure 1 le bleu du plat Regency 18<sup>e</sup> s. est obtenu avec des ions  $\text{Co}^{2+}$  dissous dans un borosilicate tandis que celui de la soucoupe moderne est réalisé avec du zircon dopé au vanadium, le zircon avec d'autres dopages donnant aussi les couleurs jaune, verte et blanche [6,7,8]. Le rouge des armes de Philibert Orry est obtenu avec de l'hématite alors que dans le décor des montres de la Figure 3 les couleurs du violet au rouge sont obtenues avec des nanoparticules d'or ou de cuivre pour les objets du 18<sup>e</sup> siècle mais avec de la cassitérite dopée pour la soucoupe du 20<sup>e</sup> siècle. Si certains pigments restent utilisés depuis des siècles, les évolutions techniques, les contraintes de coût induisent des évolutions.[6-11] Parmi les 'beaux' pigments donc l'utilisation à cesser citons le lapis lazuli utilisé avant le 19<sup>e</sup> siècle, les jaunes d'uranyle (donc radioactif) très utilisés de la fin du 19<sup>e</sup> siècle au milieu du siècle suivant, les jaunes, oranges et rouges à base de la solution solide CdS-CdSe qui permet de réaliser des couleurs très vives. Il faut noter que si la toxicité du cadmium est un réel problème dans le processus de fabrication, les émaux finaux sont insolubles. Le problème est beaucoup plus critique pour les émaux à base de plomb sur terre cuite fabriqués artisanalement dont la teneur trop élevée en plomb ne garantit pas le relâchement du plomb par contact avec un milieu acide (jus de fruit, etc.). L'arsenic est un opacifiant exceptionnel et a donc été utilisé d'abord pour la production des verres '*lattimo*' à Venise au 16<sup>e</sup> s. en vue d'imiter les porcelaines ; la production était faite sur une île éloignée (Torcello) car la toxicité de l'arsenic était connue depuis l'antiquité.



**Figure 3.** Emaux peints : a) décor d'une montre de gousset attribué à Robert Vauquer représentant la bataille de l'Empereur Constantin (Blois, milieu du 17<sup>e</sup> s.) ; b) décor représentant Persée délivrant Andromède, mouvement de Robert Chevallier (Blois, circa 1630-1640) [9] ; c) décor d'un vase de porcelaine, Chine, 18<sup>e</sup> s. [10] (Collections du Musée du Louvre, la dimension des zones montrées est de quelque cm).

### Elargir la palette

Les émaux cloisonnés déposés sur métal se rattachent encore à la technologie de coloration verrière [12] : la couche de verre est épaisse, plusieurs millimètres et des couches de couleurs différentes peuvent être superposées. La technique de production (Figure 4) impose la réalisation de plusieurs cycles de remplissage des vides entre cloison par la poudre de verre – cuisson ; après la dernière cuisson un polissage mécanique est effectué pour homogénéiser l'épaisseur d'émail dans chaque partie du décor ce qui conduit à une perte de brillance naturelle **et la tranche des cloisons est dorée**. Le décor cloisonné ne permet pas de faire des décors sophistiqués comme la peinture à l'huile, chaque zone ayant la même couleur sur une large surface. Il est impossible d'obtenir les dégradés comme pour les carnations ou le modelé d'un plumage ou d'un pétale de rose (Figure 3). Pour cela à la fois la technique de pose de l'émail et la nature des agents colorants ont dû être optimisées. Sur métal ou support coloré, une couche opacifiée en blanc est posée et généralement cuite ; des touches de couleurs sont superposées et cuites simultanément ou successivement; cependant cette technique ne permet pas une très grande finesse de décor.

Pour comprendre l'évolution il faut prendre en compte les contraintes résultant de la porosité ou non-porosité du substrat : peindre sur un substrat poreux comme le papier ou une céramique 'verte' (non-cuite) est facile et se fait avec un medium aqueux. Par contre pour peindre sur un support étanche (métal, porcelaine, verre) un medium de forte viscosité est requis, généralement de l'huile

ou des essences fortement chargées en colle. Le mélange de poudres chargées en différents agents colorants, à la manière du peintre de chevalet mélangent la matière de différents tubes permet une grande palette de teintes mais au 17<sup>e</sup> siècle les émailleurs de montres 'copieraient' la technique des miniaturistes : au 17<sup>e</sup> et surtout au 18<sup>e</sup> s. des peintres comme J.-. Massé, C.-N. Cochin, H. Drouais, etc. réalisaient à la loupe en utilisant la plume (dessin) ou des pinceaux très fins (quelques poils) des images sophistiquées à partir de 'points' colorés. Comme montré sur les figures 3 et 4 cette technique est utilisée par les peintres d'émail sur porcelaine ou sur métal. La dimension limitée des objets et leur forme impose une restructuration de la mise en page.



**Figure 4.** Réalisation d'un décor d'émaux cloisonnés : a) la poudre de verre coloré remplit le volume entre les cloisons collées/soudées sur le support ; b) après une première cuisson le verre ayant réduit de volume, un nouveau remplissage est effectué ; ces opérations sont faites plusieurs fois ; noter que la couleur avant cuisson est différente de celle de l'émail final ; c) aiguière en or (Musée chinois, Château de Fontainebleau)[12] offerte par Napoléon III à son épouse l'Impératrice Eugénie associant un décor en émaux cloisonnés et en émaux peints (diamètre ~20 cm) ; d) noter la technique de peinture par points de couleurs ; l'analyse Raman montre que dans un point, à l'échelle micronique la teinte est obtenue par l'association de plusieurs pigments.



## Atmosphère de cuisson

L'atmosphère de cuisson, réductrice ou oxydante doit être contrôlée finement à la température maximale de cuisson et lors du refroidissement. Une porcelaine acquiert une belle blancheur qu'en atmosphère très réductrice pour convertir les traces de fer en ions  $Fe^{2+}$  ; de même les émaux utilisant du 'cobalt' des mines asiatiques, très riches en autres métaux de transition comme le manganèse et le fer au four pouvoir colorant en milieu oxydant ( $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{4+}$ )[13] doivent impérativement être cuits en atmosphère réductrice pour donner la couleur bleue. Au contraire les émaux utilisant du minerai de 'cobalt' Européen ou Iranien provenant de sites secondaires (filons hydrothermaux), pauvres en manganèse et fer mais riche en arsenic non-seulement permettent une cuisson oxydante et leur impureté principale, l'arsenic est même un atout pour magnifier la coloration par la formation de phases opacifiantes blanches. Il en est de même pour les phases pyrochlores (jaune de plomb-étain, jaune de plomb-antimoine et leurs solutions solides avec ajout de fer, silicium, ou zinc, appelés Jaune de Naples) dont les variétés de composition et de distorsion structurale en fonction de la température et de l'atmosphère de cuisson donnent une grande gamme de teintes.

Une atmosphère réductrice est aussi indispensable pour les rouges obtenus avec des nanoparticules de  $Cu^0$ . Le contrôle redox en phase oxyde solide ou liquide visqueux, en particulier en phase silicate est un processus délicat et subtil : l'oxygène gaz diffuse pas ou très mal car les liaisons Si-O sont très covalentes. L'équilibre redox se fait en surface et il faut des go-between multivalents pour aller réduire ou oxyder les éléments 'dissous' dans un verre : les ions petits et très chargés diffusent vite ; ainsi l'étain ( $Sn^{3+/4+}$ ), le fer ( $Fe^{2+/3+}$ ), l'arsenic ( $As^{4+/5+}$ ), l'antimoine ( $Sb^{5+/3+}$ ) ou le manganèse ( $Mn^{4+/2+}$ ) après équilibrage avec l'atmosphère diffusent au cœur du verre et contrôlent l'état d'oxydation du cuivre. Seul l'hydrogène diffuse facilement et très tôt les potiers et émailleurs savaient régler l'atmosphère réductrice en utilisant du bois vert ou à partir du 18<sup>e</sup> siècle en Europe, et du 11<sup>e</sup> siècle en Chine du charbon pour obtenir dans le four un mélange  $CO + CH_4 + H_2$  très efficace (le 'gaz à l'eau' du 20<sup>e</sup> siècle).

## Evolution des technologies d'émaillage

Rappelons qu'encore aujourd'hui la préparation d'une matrice silicatée se faisait en utilisant des matières naturelles, des roches, argile, feldspath, craie et marne, et sables, sélectionnées, broyées, lavées. La préparation des agents colorants se faisait jusqu'au début du 19<sup>e</sup> siècle avec des matières premières naturelles (lapis lazuli, grès de Thiviers contenant de l'hématite, minerais d'éléments colorants) ou des résidus d'autres productions : battitures de fer (forge), laitier de production d'argent et/ou de bismuth pour le cobalt (le 'saffre'), etc. Les précurseurs d'émaux sont fondus au creuset puis versés liquides dans l'eau ce qui les fragmente pour donner la 'fritte'. Le broyage final du précurseur coloré ('*anima*') et de la matrice ('*corpo*') pour obtenir des grains de quelques microns jusqu'au 19<sup>e</sup> -20<sup>e</sup> siècle était fait dans des tonneaux chargés d'eau et de galets de quartz ou de silex ; la pollution résultante est un léger ajout de silice sans effet sur la couleur mais l'opération est lente. Au 20<sup>e</sup> siècle des billes d'aciers, plus efficaces, sont utilisées ce qui nécessite une élimination (lavage acide) ou une prise en compte de la pollution dans le calcul de la composition.

L'industrialisation et le développement de la chimie au 19<sup>e</sup> siècle ont profondément transformé les compositions (utilisation de sels : sulfates, carbonates, oxydes, etc. en remplacement des matières naturelles) et les techniques d'émaillage (dépôt transfert par décalcomanie, impression, etc.).[1,2,6,7] De nouveaux pigments ont été créés (bleu Guimet, jaune d'uranyle, pigments CdS-

CdSe, Vert Victoria/grenats, pink/sphère, spinelles, etc.). Une seconde révolution technique date des années 1960 avec l'utilisation de la zircone, du zircon, de la cassitérite et du rutile, colorés et non comme opacifiant blanc, qui dopés par le vanadium, le praséodyme, le chrome, l'antimoine, ou le fer offrent les couleurs bleue, jaune, pink ou grise. Les techniques de broyage ont aussi évoluées : les billes de zircone électrofondues, lourdes et dures, peu couteuses permettent un broyage très efficaces, la pollution en zirconium étant sans effet pour la plupart des pigments [6]. Les phases et la composition d'un émail, les impuretés associées et leur niveau signent la technologie de production et donc la date.

### **Etude et authentification des chefs d'œuvre**

La valeur d'un objet émaillé, verre, objet métallique ou porcelaine, peut atteindre plusieurs millions d'€, ce qui incite à la réalisation de faux. Depuis des siècles les potiers chinois ont créés des copies d'objets anciens et déterminer la date de production est difficile, mais nécessaire car elle détermine la valeur des objets. En outre en Asie et maintenant aussi en Occident, le fait d'avoir appartenu à une personne célèbre influe fortement sur la valeur. Enfin un fort intérêt est maintenant porté à l'histoire comparée des différents pôles et mondes culturels pour dépasser les histoires euro- ou sino-centrées. Tracer l'histoire des techniques et de leur circulation constitue une activité en plein développement. Or de nombreuses informations sur les matières premières utilisées (éléments et phases minoritaires), sur les processus de production (température, atmosphère, etc.) restent inscrites dans la matière.[1,2] La comparaison 'statistique' de la dispersion de certains paramètres pour des objets similaires donne une information sur la variabilité et le contrôle de productions. La rareté et valeur des objets imposent des études parfaitement non-invasives, sans contact, en d'autres termes de recourir aux spectroscopies optiques ; fluorescence X, réflectivité de l'ultra-violet à l'infrarouge et diffusion Raman.[13] Toutes ces techniques utilisent les informations provenant de l'interaction avec les couches électroniques, profondes pour identifier les éléments chimiques (fluorescence X) ou moins énergétiques pour l'analyse Raman et l'absorption/réflexion UV-visible-IR. Les projets des dernières décades dans la miniaturisation des sources de rayonnement et des détecteurs de rayonnement permettent de disposer d'instruments portables de haute sensibilité (Figure 5).

La mesure sans contact depuis la surface complexifie le processus et l'interprétation des analyses : le volume effectivement analysé varie avec l'énergie des photons, la composition et la densité de la matière : ainsi les éléments comme le silicium, l'aluminium, le potassium sont mesuré en XRF dans les quelques microns de surface, les métaux de transitions sont mesurés dans une épaisseur de 200 à 300  $\mu\text{m}$  mais les éléments lourds comme le plomb et l'étain le sont sur plusieurs mm. Comme le montre la figure 1 un décor émaillé est hétérogène dans les 3 dimensions. Des procédures particulières permettent de travailler. Le nombre de photons caractéristiques de chaque élément est calculé après modélisation et normalisation du spectre vis-à-vis du signal de l'anticathode afin de permettre la comparaison de différentes campagnes de mesures. Comme l'intensité des signaux n'est pas directement proportionnelle aux teneurs relatives, le ternaire en nombre de photons comme illustré Figure 6, par rapport à un ternaire de composition déforme la 'image' comme le fait le remplacement d'une carte géographique par celle construite en remplacement par exemple la distance par le temps de transport. L'image est déformée mais les corrélations sont conservées : un cluster indiquera une similarité de composition ; les compositions différentes seront séparées.

L'analyse de la couleur bleue est particulièrement informative (Figure 6) car la matière colorante, obtenue à partir des minerais de cobalt des mines en Asie et de celles en Europe est très dissemblable car les minerais sont issus de contextes géologiques différents.[12] En Asie ces minerais constitués d'oxyhydroxides ont des teneurs comparables en Co, Mn et Fe. Aussi les données sont alignées sur la ligne Mn-Fe. Les cobalts européens sont issus de filons hydrothermaux formés d'arséniures et de sulfures, riches en argent, bismuth et nickel. Les données correspondant aux émaux chinois produits sous la Dynastie Qing (règnes de Kangxi, Yongzheng et Qianlong) utilisant totalement ou en partie des cobalts importés d'Europe ont ainsi des teneurs en nickel significatives.

La comparaison des signaux XRF des impuretés caractéristiques de la matrice de l'émail, c'est-à-dire le 'verre' constituant l'émail donne aussi des informations. L'yttrium, le rubidium et le strontium sont des impuretés associées au calcium, sodium et aux argiles utilisés pour faire la matrice de l'émail contenant les agents colorants. Leur examen sépare bien les productions des Dynasties Yuan (1271-1368) et Ming (1368-1644) (Vietnam et Chine, pauvre en Y), les productions de porcelaines françaises des 17<sup>e</sup> et 18<sup>e</sup> siècles (riche en Y) et entre les deux celles chinoises de la dynastie Qing (1644-1912) réalisées avec un mélange d'ingrédients européens et chinois selon l'enseignement des Jésuites, français mais aussi allemands et italiens, présents à la cour de Chine. Au 18<sup>e</sup> siècle, principalement à Canton, les ateliers chinois produisent sur commande, avec des designs prescrits depuis l'Europe, des objets émaillés sur métal ou sur porcelaines avec des recettes en grande partie européennes pour leur exportation vers l'Europe.[8,10,11,14] La Chine était alors l'atelier du monde pour ces productions, comme aujourd'hui pour de nombreux produits.



**Figure 5.** *Mesure sur site, non-invasive, sans contact de bols impériaux (Dynastie Qing): haut, analyse par fluorescence des rayons X d'un bol du règne de Daoguang, 19<sup>e</sup> s., Fondation Baur Genève) ; bas, analyse par microspectroscopie Raman d'un bol du règne de Yongzheng, 18<sup>e</sup> s., Musée national des arts asiatiques-Guimet).*



3. Colomban, P. Analyse sans contacts des céramiques anciennes par diffusion Raman, *L'Act. Chim. Fév.* 2003, 263, p.12.
4. Edwards, H.G.M., Colomban, P., Vandenabeele, Raman Spectroscopy in Cultural Heritage Preservation, Springer Nature, 2022
5. Livage, J. Comment jouer avec le feu et la lumière pour colorer les verres et les céramiques, *L'Act. Chim. Mai.* 2015, 396, p.25.
6. Colomban, P. Full spectral range Raman signatures related to changes in enameling technologies from the 18th to the 20th centuries: Guidelines, effectiveness and limitations of the Raman analysis, *Materials*, 2022, 15, 3158. <https://www.mdpi.com/1996-1944/15/9/3158>
7. Epler, R.A; Epler, D.R. Glazes and glass coatings, The American Ceramic Society: Westerville, OH, USA, 2000.
8. Colomban, P.; Ngo, A.-T.; Fournery, N. Non-invasive Raman Analysis of 18<sup>th</sup> Century Chinese Export/Armorial Overglazed Porcelain: Identification of the Different Enameling Technology. *Heritage* 2022, 5(1), 233-259. <https://doi.org/10.3390/heritage5010013>
9. Colomban, P.; Kirmizi, B.; Gougeon, C.; Gironda, M.; Cardinal, C. Pigments and glassy matrix of the 17th–18th century enamelled French watches: A non-invasive on-site Raman and pXRF study. *J. Cult. Herit.* 2020, 44, 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2020.02.001>
10. Colomban, P.; Kirmizi, B.; Zhao, B.; Clais, J.-B.; Yang, Y. Droguet, V. Investigation of the Pigments and Glassy Matrix of Painted Enamelled Qing Dynasty Chinese Porcelains by Noninvasive On-Site Raman Microspectrometry. *Heritage* 2020, 3, 915–941; doi:10.3390/heritage3030050
11. Colomban, P.; Kirmizi, B.; Zhao, B.; Clais, J.-B.; Yang, Y. Droguet, V. Non-invasive on-site Raman study of pigments and glassy matrix of the 17th–18th century painted enamelled Chinese metal wares: Comparison with French enamelling technology. *Coatings* 2020, 10, 471. ; <https://doi.org/10.3390/coatings10050471>
12. Colomban, P.; Simsek Franci, G.; Kirmizi, B. Cobalt and Associated Impurities in Blue (and Green) Glass, Glaze and Enamel: Relationships between Raw Materials, Processing, Composition, Phases and International Trade. *Minerals* 2021, 11(6), 633. <https://doi.org/10.3390/min11060633>.
13. Colomban, P. ; Bellot-Gurlet, L. Le laboratoire mobile au chevet des œuvres d'art : quelques exemples, *L'Act. Chim.*, mai-juin 2017, 418-419, p. 82.
14. Shih, C.F. Radiant Luminance: The Painted Enamelware of the Qing Imperial Court, The National Palace Museum of Taipei: Taipei, Taiwan, 2012.
15. Xu, X.D. Europe-China-Europe: The Transmission of the Craft of Painted Enamel in the Seventeenth and Eighteenth Centuries. In *Goods from the East, 1600–1800 Trading Eurasia*; Berg, M., Ed.; Palgrave Macmillan: London, UK, 2015; pp. 92–106.
16. D. Norris, D. Braekmans, A. Shortland, Technological connections in the development of 18<sup>th</sup> and 19<sup>th</sup> century Chinese painted enamels, *J. Archaeol. Sci. Rep.* 42, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2022.103406>
17. Montanari, R.; Murakami, N.; Colomban, P.; Alberghina, M.F.; Pelosi, C.; Schiavone, S. European ceramic technology in the Far East: Enamels and pigments in Japanese art from the 16th to the 20th century and their reverse influence on China. *Herit. Sci.* 2020, 8, 48. <https://heritagesciencejournal.springeropen.com/articles/10.1186/s40494-020-00391-2>