



HAL
open science

Le laboratoire mobile au chevet des oeuvres d'art

Philippe Colomban, Ludovic Bellot-Gurlet

► **To cite this version:**

Philippe Colomban, Ludovic Bellot-Gurlet. Le laboratoire mobile au chevet des oeuvres d'art. L'Actualité Chimique, 2017, Chimie & Miniaturisation. Une révolution en marche, 418-419, pp.13-16. hal-03940307

HAL Id: hal-03940307

<https://hal.science/hal-03940307>

Submitted on 16 Jan 2023

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.

Le laboratoire mobile au chevet des œuvres d'art

Ph. Colomban, L. Bellot-Gurlet

Résumé

L'étude des œuvres d'art, de part les contraintes inhérentes à ce type d'analyse (rareté et/ou caractère unique des objets, pas ou très peu de prélèvement, fragilité et impossibilité de déplacer les objets, variété des matières, etc.) a été un des premiers domaines où les instruments transportables puis portables ont été utilisés. Des exemples didactiques choisis au travers des campagnes d'analyses effectuées sur site depuis plus de 15 ans sont présentés, illustrant les difficultés et les progrès réalisés.

Mots clés : œuvres d'art, analyses, dispositif portables, spectroscopies

Abstract

The study of works of art, due to the constraints inherent in this type of analysis (rarity and / or unique character of the objects, no or little sampling, fragility and impossibility of moving objects, variety of materials, etc.) was one of the first areas where transportable and portable/handheld instruments were used. Didactic examples chosen through the on-site analysis campaigns for more than 15 years are presented, illustrating the difficulties and progress made.

Keywords : masterpieces, analyse, mobile instruments, spectroscopy

Philippe Colomban, Directeur de Recherche CNRS co-dirige le Pôle Nanomatériaux du Laboratoire MONARIS (De la Molécule au Nano-objets, Réactivité, Interactions et Spectroscopies, UMR8233), Sorbonne Universités, Université Pierre-et-Marie-Curie, Paris.

Ludovic Bellot-Gurlet, Professeur à l'UPMC, anime l'activité Matériaux et Objets du Patrimoine au Laboratoire MONARIS.

1. Introduction

Si les premières analyses d'objets d'art remontent au début du 18^e siècle avec les travaux de R.A. Ferchault de Réaumur (encadré n°1) sur les porcelaines et les aciers [1], l'analyse des objets du patrimoine se développe à partir des années 1950-1960 avec l'essor des méthodes analytiques et des instruments associés [2]. Les analyses des compositions chimiques et/ou des structures de la matière sont alors employées afin d'identifier les matériaux, les matières premières et de documenter les techniques anciennes. Les premières techniques analytiques dont l'usage s'est développé dans le domaine sont d'une part pour les analyses élémentaires, les spectroscopies d'émission atomique (dites aussi « de flamme »), la spectroscopie de fluorescence X (XRF : *X-ray Fluorescence*) et l'activation neutronique (NAA : *Neutron Activation Analysis*), et d'autre part pour les analyses structurales la diffraction des rayons X (XRD : *X-ray Diffraction*). Par rapport aux méthodes chimiques en voie humide ces nouvelles approches pour l'analyse élémentaire permettent de doser simultanément et très efficacement de nombreux éléments chimiques en limitant la quantité de matière consommée. Mis à part l'analyse par activation neutronique qui est parfois réalisée directement sur un objet (ce qui implique ensuite un isolement de celui-ci le temps que son activité radioactive revienne à un niveau autorisant sa manipulation), l'ensemble de ces mesures sont alors réalisées sur prélèvements. Les aspects micro-analyse sont eux très largement associés à la microscopie électronique avec, au-delà des études morphologiques, des analyses élémentaires réalisées grâce au couplage avec l'analyse EDS (*Energy Dispersive (X-ray) Spectroscopy*). Dans les années 1990 le développement des faisceaux extraits pour les analyses utilisant les accélérateurs d'ions, PIXE (*Particle Induced X-ray Emission*) et/ou PIGE (*Proton Induced Gamma Emission*) ont permis d'étendre les micro-analyses non-invasives sans limitations importantes sur la géométrie des objets, en particulier avec l'accélérateur AGLAE du CR2MF (Palais du Louvre, Paris), longtemps le seul dispositif de cette nature consacré à l'analyse des objets d'art. C'est à partir des années 1990 que se sont développées les analyses micro-invasives utilisant l'ablation Laser combinée à l'analyse par plasma couplé par induction associée à la spectrométrie de masse (*Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry*, LA-ICP-MS) [2]. De larges possibilités d'application sont ainsi offertes par cette miniaturisation de la prise d'échantillon pour une analyse multi-élémentaire de très grande sensibilité, possibilités qui s'étendent encore avec les dernières générations de ces instruments donnant accès à la mesure de rapports isotopiques.

Au-delà de la démocratisation de ces appareillages analytiques (baisse des coûts, convivialité d'utilisation, robustesse, ...), qui offre des accès de plus en plus larges pour les analyses des objets anciens, la révolution suivante arrive dans les années 2000 avec la diminution en taille des instruments qui permet de développer les analyses hors des laboratoires comme le montre bien la

Figure 1 présentant le nombre de citations Web-of-Science concernant les analyses Raman ou XRF sur site. Avec au départ des prototypes, puis de plus en plus des instruments commerciaux, l'analyse élémentaire par fluorescence X (pXRF) et par LIBS (*Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, une variante de la spectroscopie d'émission atomique) [2]. Les analyses structurales par diffraction X, spectroscopies Raman et infrarouge [2,3] (voir encadrés n° 2 à 8) peuvent être effectuées sur site (bâtiments, abri sous roche, ...) ou en musée directement sur les objets sans prélèvements. Bien que certaines limites soient inhérentes à ces approches sur site sans prélèvements, comme des performances réduites pour certains instruments ou des analyses restreintes à la surface « accessible » des objets, ces approches ouvrent de nouvelles perspectives en élargissant le champ des objets étudiés et les problématiques pouvant être traitées.

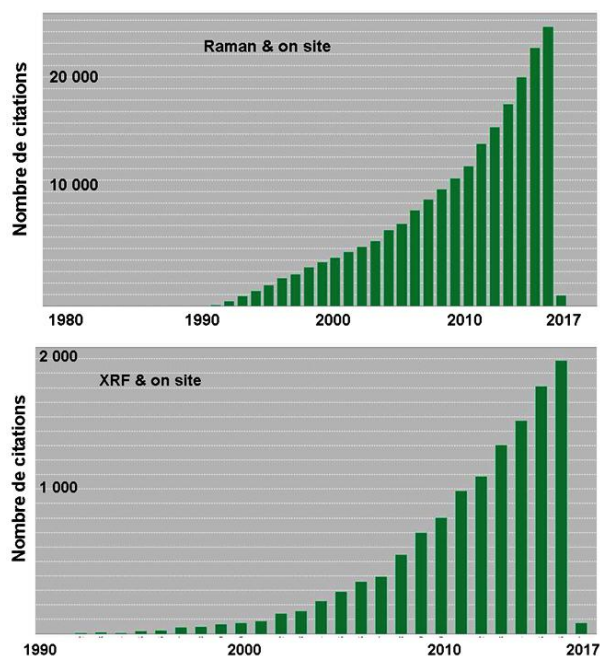


Fig. 1 : Evolution du nombre de citations Web-of-Science® pour les mots Raman & on site et XRF & on site visualisant le développement de l'usage des spectromètres mobiles XRF et Raman. Bien que les dispositifs mobiles XRF soient antérieurs aux dispositifs Raman, leur utilisation 'académique' significative est plus tardive.

Cette multiplication des possibilités analytiques permet de passer d'une analyse de quelques objets à l'étude de séries, en d'autres termes le passage d'une étude limitée de fragments d'objets ou de prélèvements à l'étude d'objets plus communs mais entier ou d'une plus large représentativité, ou même à l'analyse d'objets exceptionnels, trop précieux, fragiles ou rares pour être transportés hors de leur lieu de conservation. Ceci permet de développer des problématiques larges à l'échelle de productions, de régions, de périodes, pour documenter l'histoire des techniques et des sociétés anciennes et de leurs interactions (l'histoire 'connectée'). Ce sont aussi les études relatives à la conservation du patrimoine qui deviennent plus efficaces, pour comprendre *in situ* les mécanismes

de vieillissement/d'altération, diagnostiquer l'état des objets et évaluer des protocoles de restauration.

Suite à la multiplication des données ainsi disponibles (nombre d'éléments/paramètres mesurés et nombre d'objets concernés) l'utilisation des approches d'analyses multivariées pour le traitement des données (chimométrie) s'est développée parfois en avance de phase avec l'analyse industrielle, grande utilisatrice de la Chimométrie, que ce soit pour des protocoles d'étalonnage de données ou pour l'identification de groupes (ensembles d'objets), ou de l'appartenance à ces groupes, représentatifs de productions ou de matières premières identiques. Les problématiques analytiques actuelles s'orientent vers des stratégies permettant d'intégrer l'ensemble des caractérisations réalisées (multi-techniques) depuis le laboratoire jusqu'au site.

Nous présentons ici au travers des différents encadrés une illustration de cette démarche avec une sélection des travaux du LADIR (ex LASIR) et de son successeur MONARIS, laboratoires engagés dans l'étude des œuvres/objets d'art et des matériaux du Patrimoine depuis près de 50 ans. L'origine de cette activité remonte à l'invention de la MOLE (Molecular examiner : le microscope Raman) par le LASIR en étroite collaboration avec la société Dilor [4]. Actuellement quatre types d'instruments mobiles sont utilisés à MONARIS : des spectromètres Raman excités par des lasers vert (532 nm) ou proche infrarouge (785 nm), des spectromètres de Réflectance UV-visible à fibre optique (FORS), des spectromètres de fluorescence X portables (pXRF) et des spectromètres de réflectance/absorption (ATR) Infrarouge. Toutes ces techniques optiques permettent une analyse non-invasive, sans ou quasi-sans contact avec l'objet. La miniaturisation des dispositifs permet leur transport sur le lieu de conservation des objets, mais offre aussi une approche « non agressive » de l'analyse facilitant l'accès aux œuvres en rassurant les personnes en charge de leur conservation. Au-delà, transporter les mesures hors du laboratoire facilite la possibilité de rassembler les différents acteurs impliqués dans ces études interdisciplinaires. La Fig. 2 montre l'un des tous premiers dispositifs mobiles d'analyse Raman issu de l'assemblage des parties développées pour l'analyse en milieu industriel : rack contenant un spectromètre sans partie mobile, donc sans besoin de réglage, fibre optiques de plusieurs mètres de longueur et tête de mesure déportée pour aller au plus près de l'objet [5].



Fig. 2 : En haut, premier dispositif mobile montrant le rack sur roulette comprenant le spectromètre (flèche noire), le laser YAG refroidi par air (flèche verte), les fibres optiques (flèche rouge) et la tête de mesure déportée analysant une porcelaine de Médicis (flèche mauve) au musée national de la Céramique (Cité de la Céramique, Sèvres). En bas, les différentes composants (spectromètre, laser et dispositifs électroniques de commande) d'un système de dernière génération à haute détectivité tiennent sur les couvercles des caisses de transport ; noter le spectre (raies « fines » Raman sur le fond croissant de fluorescence) mesuré sur un bol de porcelaine émaillé produit pour un empereur Qing au musée national des arts asiatiques-Guimet, un tissu noir doit recouvrir l'objet et la tête pendant la mesure pour éviter la « pollution lumineuse » des éclairages et protéger les opérateurs (photos Ph. Colomban DR).

2. État de l'art et perspectives

Combiner analyses élémentaires et structurales permet non seulement d'obtenir un maximum d'informations sur les objets étudiés (composition élémentaire et nature des phases caractéristiques de la technologie de fabrication, traces signant l'origine de certaines matières premières, ...), mais aussi souvent d'assister et d'approfondir les interprétations de l'une et l'autre approche. Actuellement, en considérant des appareillages mobiles et commerciaux, ceci peut être efficacement réalisé avec les microspectroscopies optiques (Raman, infrarouge, FORS) pour les analyses structurales/moléculaires et la fluorescence X pour les analyses élémentaires. Cependant la géométrie des objets du patrimoine limite souvent la possibilité d'approcher la partie active des appareillages de certaines zones d'intérêt, même avec des optiques performantes.

Une spectroscopie optique comme la diffusion Raman permet d'identifier les liaisons chimiques et leur arrangement structural (on la qualifie de microscopie moléculaire)[2,3]. L'analyse Raman est une diffusion et de ce fait aucune préparation autre qu'un dépoussiérage de l'objet d'étude n'est nécessaire. Mis à part certaines différences issues de la compacité et des spécificités des spectromètres (gamme spectrale réduite, moins bonne résolution), les signaux obtenus avec des systèmes mobiles sont assez comparables à ceux obtenus au laboratoire. Comme c'est une microscopie optique, des analyses à l'échelle du micron sont possibles et l'utilisation d'objectifs à grande distance de travail (15 mm et plus) garantit l'intégrité des objets.

Pour les analyses en spectroscopie infrarouge qui permettent d'accéder à des informations similaires mais, moins précises sur le plan structural mais plus représentatives des proportions relatives des phases présentes, il est possible de s'affranchir d'un prélèvement avec des mesures en mode « réflexion totale atténuée » (ATR, *Attenuated Total Reflectance*) par contact d'un cristal à haut indice optique (diamant ou germanium) avec la surface à analyser. Si un contact correct entre le cristal et l'échantillon est obtenu (ce qui nécessite une certaine pression qui peut marquer un échantillon « malléable » ou à l'inverse user rapidement le cristal), les spectres obtenus sont alors quasiment aussi informatifs que les spectres classiquement mesurés en mode transmission. Afin d'éviter tout contact avec l'objet le mode de mesure en réflexion est aussi possible si la surface à analyser est plane. Le signal recueilli concerne soit la réflexion diffuse, soit la réflexion spéculaire, la première étant prédominante pour les échantillons « rugueux », la seconde pour les échantillons « lisses ». Comme le spectre résultant contient à la fois les informations sur l'état optique de la surface et sur la chimie de l'échantillon, calculer l'un nécessite de connaître l'autre. Puisque la qualité de surface des objets typiquement étudiés est très variable, il n'est en principe possible de calculer des spectres d'absorbance significatifs à partir des spectres de réflexion que dans le cas où l'approximation d'une surface totalement réfléchissante ou totalement diffusante est valide. Selon les situations ces mesures sans contact en mode réflexion peuvent donc donner des signatures délicates à interpréter. Généralement c'est grâce à des comparaisons avec des bases de données de spectres de composés de référence présentant des caractéristiques semblables qui sont utilisées pour les identifications. Du côté des dimensions des zones analysées en spectroscopie infrarouge, vont au mieux de quelques centaines de μm^2 pour le mode ATR, à la centaine de mm^2 pour les modes réflexion.

Pour les mesures de réflectance dans le domaine UV-visible-NIR à l'aide de sondes utilisant des fibres optiques (*Fiber Optics Reflectance Spectra* - FORS)[6-8], ici aussi les identifications de composés nécessitent de disposer de références. Les identifications des arrangements moléculaires/conformations électroniques sont très efficaces pour l'identification des chromophores (ions de transitions, plasmons, gaps,... [7,8]) mais pas toujours spécifiques/univoques pour une

interprétation structurale précise dans le cas de la chimie complexe des objets anciens. La miniaturisation et l'efficacité des dispositifs optiques pour ces longueurs d'ondes conduit à une large dissémination de ces instruments pour des analyses « multi-spectrales » à l'échelle du micron, jusqu'à des imageries plein champ métriques.

Du côté des analyses par fluorescence X (XRF), selon les dispositifs, les mesures sont effectuées avec un quasi-contact ou une distance pouvant aller jusqu'à quelques centimètres [9]. Cela dépend des compromis/choix réalisés pour garantir la reproductibilité d'une distance de travail, et/ou les éléments (énergies des rayons X) à détecter et du besoin de limiter l'absorption de la fluorescence dans l'air (utilisation d'une petite pompe à vide ou d'une mini-bouteille d'hélium pour exclure l'air de l'essentiel du chemin d'illumination et de collection des rayons X). Selon les échantillons analysés l'obtention de mesures quantitatives peut s'avérer délicate en raison des interactions entre les excitations/émissions X et l'échantillon (avec toutes ses hétérogénéités) qu'il faut correctement modéliser. Mais ces dernières années les savoir-faire se sont développés avec la multiplication des études. Les surfaces d'analyse minimales en XRF sont largement millimétriques pour les dispositifs courants, mais il faut aussi considérer les profondeurs sondées qui varient selon l'élément mesuré, les caractéristiques des objets et l'instrument utilisé.

D'une façon générale les technologies des instruments cités ici sont actuellement matures, et même si des progrès réguliers sont encore d'actualité pour encore élargir des performances ou potentialités d'application, ces nouvelles potentialités techniques de « mesures mobiles » renouvellent déjà complètement le champ des potentiels d'analyse et point important les stratégies analytiques possibles [2,10,11].

Références

1. Ferchault de Réaumur R.A., Idée général des différentes manières dont on peut faire la porcelaine et quelles sont les véritables matières de celle de la Chine, Mémoires Académie des Sciences, Paris, 1727. Second mémoire sur la porcelaine ou suite des principes qui doivent conduire dans la composition des porcelaines de différents genres et qui établissent les caractères des matières fondantes qu'on ne peut choisir pour tenir lieu de celle qu'on emploie à la Chine, ibidem (1729). Mémoire sur l'art de faire une nouvelle espèce de porcelaine par des moyens extrêmement simples et faciles ou de transformer le verre en porcelaine, ibidem, 1739.
2. Colombari Ph. (2012) Analyse non destructive des objets d'art par méthodes spectroscopiques portables, *Techniques de l'Ingénieur, Recherche*, RE217, 1-18.
3. Colombari Ph., Analyse sans contact des céramiques anciennes par diffusion Raman, *L'Actualité Chimique* février (2003) 12-16.
4. Refs mole dans Jehlicka, Analisis. Colombari Ph., Une nouvelle technique d'analyse: la microsonde Raman, *L'Industrie Céramique* 734 (1979) 815-820.

5. Colomban Ph., Milande V., Lucas H., On-site Raman Analysis of Medici Porcelain, *J. Raman Spectrosc.* 35[1] (2004) 68-72.
6. Fornacelli C., Colomban Ph., Turbanti Memmi I., Toward a Raman/FORS discrimination between Art Nouveau and contemporary stained glasses from CdSxSe1-x nanoparticles signatures, *J. Raman Spectrosc.* 46[11] 2015 1129-1139.
7. Panayotova S, Jackson D., Ricciardi P., *Colour, the art & science of illuminated manuscripts*, Harvey Miller Publishers, London, 2016.
8. Vieira Ferreira L.F., Casimiro T. M., Colomban Ph., Portuguese tin-glazed earthenware from the 17th century: pigments and glazes characterization, *Spectrochimica Acta Part A* 104 (2013) 437-444.
9. Simsek G, Casadio F, Colomban Ph, Faber K, Bellot-Gurlet L, Zelleke G, Milande V, Moinet E (2014) On-site identification of earlier Meissen Böttger red stonewares using portable XRF: 1, body analysis, *J. Am. Ceramic Society* 97[9]: 2745-2754. Simsek G, Colomban Ph, Casadio F, Bellot-Gurlet L, Faber K, Zelleke G, Milande V, Tilliard L (2015) On-site identification of early Böttger red stonewares using portable XRF/Raman instruments: 2, glaze and gilding analysis, *J Am Ceram Soc* 98[10]: 3006-3013.
10. Colomban Ph., The on-site/remote Raman analysis with portable instruments - A review of drawbacks and success in Cultural Heritage studies and other associated fields, *J. Raman Spectrosc.* 43[11] (2012) 1529-1535.
11. Casadio F., Daher, C., Bellot-Gurlet L. n Raman Spectroscopy of Cultural Heritage materials: overview of applications and new frontiers in instrumentation, sampling modalities, and data processing, *Topics in Current Chemistry* 374 (2016) 62_1-51.
12. Colomban Ph., Milande V., On Site Analysis of the earliest known Meissen Porcelain and Stoneware, *J. Raman Spectrosc.* 37 [5] (2006) 606-613.
13. Prinsloo L.C., Tournié A., Paris C., Ph. Colomban, Smith B., The first *in-situ* Raman spectroscopic study of Bushman/San rock art in South Africa; procedures and preliminary results, *J. Raman Spectrosc.* 42[3] (2011) 399-406.
14. Colomban Ph., *La Sainte-Chapelle au Laser*, *La Recherche*, 398, Mai 2006, portfolio pp 68-73. Colomban Ph., Tournié A., On-site Raman Identification and Dating of Ancient/Modern Stained Glasses at the Sainte-Chapelle, Paris, *J. Cultural Heritage* 8[3] (2007) 242-256.
15. Colomban Ph., Tournié A., Caggiani M.C., Paris C., Pigments and enamelling/gilding technology of Mamluk mosque lamps and bottle, *J. Raman Spectrosc.* 43[12] (2012) 1975-1984.
16. Caggiani M.C., Valloteau C., Colomban Ph., Inside the glassmaker technology: Search of Raman criteria to discriminate between Emile Gallé and Philippe-Joseph Brocard Enamels and Pigment Signatures, *J. Raman Spectroscopy* 45[6] (2014) 456-464.
17. Colomban Ph., The use of metal nanoparticles to produce yellow, red and iridescent colour, from Bronze Age to Present Times in Lustre pottery and glass: Solid state chemistry, spectroscopy and nanostructure, *J. Nano Research* 8 (2009) 109-132.
18. Colomban Ph., Nano-optique, céramiques et verres nano-structurés, des pratiques millénaires, in M. Balasse & Ph. Dillmann (Dir.), *Regards croisés: quand les sciences archéologiques rencontrent l'innovation*, Editions des Archives Contemporaines (eac), Sciences Archéologiques, Paris, pp. 99-122, 2017.

19. Stanzani E., Bersani D., Lottici P.P., Colomban Ph., Analysis of artist's palette on a 16th century wood panel painting by portable and laboratory Raman instruments, *Vibrational Spectroscopy* 85 (2016) 62-70.
20. Caggiani M.C., Colomban Ph., Testing of Raman spectroscopy as a non-invasive tool for the investigation of glass-protected pastels, *J. Raman Spectrosc.* 42[4] (2011) 790-798.
21. Mancini D., Colomban Ph., Bellot-Gurlet L., en rédaction.

Encadré n°1

Les origines de l'archéométrie

Les travaux de R.-A. Ferchault de Réaumur (1683-1757) sur l'analyse des porcelaines et la transformation du verre en porcelaine, comme ceux sur l'acier [1], peuvent être considérés comme les premières analyses scientifiques d'objets d'art. Quelques années auparavant à Dresde et Meissen en Saxe, E. W. von Tschirnhaus (1651-1708) et J. F. Böttger conduisirent une recherche systématique des matières premières (kaolins, sables, fondants) et développèrent les technologies de cuisson à très haute température nécessaires à la réalisation des premières porcelaines dures européennes, mais aucun recueil de leurs travaux ne nous est parvenu. La démarche de Réaumur s'épanouit pour les céramiques et le verre avec des personnalités marquantes comme avec A. Brongniart (1770-1847), le duc H.-Th. d'Albert de Luynes (1802-1867), L. A. Salvétat (1820-1882), T. Deck (1823-1891), ... qui analysèrent les compositions d'une grande variété d'objets céramiques ou en verre [2]. Ces analyses étaient totalement destructives : par exemple, en 1815, H. Davy (1778-1829) demandait de larges fragments de peintures murales trouvées à Pompéi et de pigment de bleu égyptien pour les analyser. Plus de cent ans plus tard, en 1922, H.A. Eccles et B. Rackham réclamaient encore plusieurs pièces d'un service de porcelaine pour en analyser la composition de la pâte et de l'émail. Les analyses étaient faites selon les techniques chimiques de mise en solution par broyage, attaque acide ($\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$ et/ou eau régale) et solubilisation en creuset de platine, précipitation et pesage sélectivement pour chaque élément. L'analyse des quelques dixièmes de millimètre de couches d'émail nécessitait donc de très grande quantité d'objets ! Ces approches ont été utilisées jusque dans les années 1960.

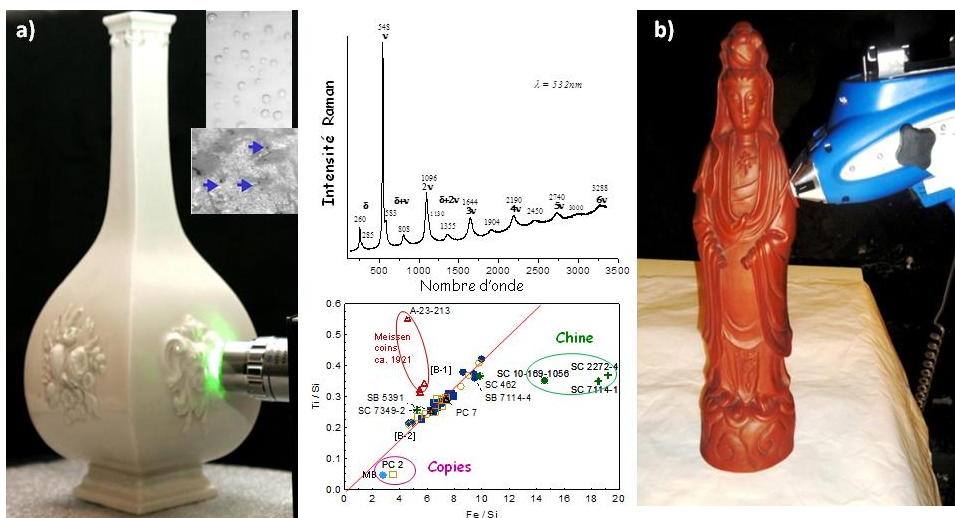
Encadré 2

Originaux & copies de porcelaines et grès de l'époque Moderne

Avec le développement des Cabinets de Curiosités, les souverains des différentes cours fascinés par les porcelaines et grès chinois (« *boccario* ») collectionnèrent ses objets de grand prix, alors inimitables. A Meissen au tournant du 17^e/18^e siècles les premières porcelaines blanches et rouges concurrençant les productions chinoises. Le succès de ces céramiques auprès des amateurs fit qu'au 19^e et au 20^e siècle de nombreuses imitations furent fabriquées et de nombreux musées et collectionneurs se posent la question de leur authenticité [9,12]. Pour cela des critères analytiques permettant de distinguer les régions et périodes de production sont recherchés.

L'analyse des toutes premières porcelaines blanches réalisées par Böttger vers 1710 montre une pâte très riche en mullite (seule phase stable du diagramme Alumine-Silice) mais un peu grise. L'émail n'est opacifié que par des microbulles ce qui ne permet pas d'avoir une porcelaine blanche pouvant rivaliser avec les productions Ming. L'analyse Raman montre que Böttger utilisait une astuce que sa formation de lapidaire lui suggérait : il dispersa sur le tesson avant dépôt et cuisson de l'émail des grains de *lapis lazuli*, bleus, qui en azurant donnent la blancheur à ses pièces.

Au-delà dans le cadre d'une collaboration avec la Cité de la Céramique de Sèvres et l'Art Institut de Chicago, une étude d'un large corpus (70 pièces, « blanches » et « rouges » dites « *boccario* ») de collections françaises et américaines de porcelaines de Böttger a été réalisée en combinant des analyses portables par fluorescence X et spectroscopie Raman. Sachant que la plupart des pièces de la collection de Sèvres ont été obtenues au début du 19^e siècle par échange entre les Manufactures de Sèvres et de Meissen elles constituent des références de choix. La Figure 2 montre par exemple que les intensités normalisées au silicium des signaux XRF du titane et du fer (comme aussi ceux du manganèse, du rubidium et du strontium) permettent de différencier les objets réalisés par Böttger de ses modèles chinois ou des copies plus récentes. D'un autre côté l'étude par XRF des « dorures » décorant une partie des pièces montre qu'en fait la plupart ne sont pas à base d'or mais à base de poudre de laiton ou bien de sels de mercure. Les contraintes inhérentes à l'analyse non-invasive sur site nécessitent de développer des procédures adaptées (mesures d'objets ou d'échantillons référence, travail sur signaux bruts et traitement avancés des données).



Exemples de premières porcelaines blanches (a)[9] et rouges '*boccario*' (b) [12] réalisées par J.F. Böttger à Meissen au tout début du 18^e siècle analysées au musée national de Céramique (Sèvres) avec un microspectromètre Raman (a) et un spectromètre XRF (b); les inserts montrent en (a) les micro-bulles opacifiant l'émail et la dispersion de grains de lapis lazuli (flèches); un spectre Raman résonnant

caractéristique du lapis lazuli est montré ainsi qu'un exemple de diagramme binaire (signaux des éléments Ti et Fe normalisés par rapport à celui de l'élément Si) identifiant les productions Böttger (alignées sur une droite à l'origine car faites avec les mêmes matières premières) parmi des productions chinoises, des copies ou des productions de Meissen du 20^e siècle (photos Ph. Colomban DR).

=====

Encadré 3

Art rupestre San : Analyse & conservation

Le peuple San, appelé aussi Buschmann ou Boschiman, a vécu pendant des millénaires sur une grande partie de l’Afrique du Sud et de la Namibie. Depuis plus de 70 000 ans et jusqu’au milieu du 20^e siècle il a réalisé des peintures rupestres d’abord non-figuratives puis figuratives sur les parois de nombreux abris sous roche. Dans le cadre d’une collaboration avec l’Université de Pretoria et le RARI (Rock Art Research Institute) de l’Université de Witwatersrand (Johannesburg) plusieurs sites de peintures rupestres, à Giant’s Castle dans les Montagnes de l’uKhahlamba-Drakensberg Park, province du KwaZulu-Natal, un site patrimoine mondial de l’UNESCO (RSA, BUF1, les sites non-gardés portent un nom codé pour leur protection) ont été étudiés *in situ*. Les objectifs étaient d’identifier les pigments et d’évaluer le degré de conservation des peintures par investigation de la couche minérale recouvrant les pigments. Ceci a nécessité un transport à dos d’hommes sur près de 5km par un sentier de montagne de l’instrumentation scientifique (lasers, spectromètres, optiques et pied, environ 75 Kg) et du générateur électrique (75 Kg). La configuration du terrain rendait difficile le positionnement et la mise au point au micron près, avec en plus la difficulté de se protéger de lumière ambiante. Cependant la comparaison des spectres obtenus avec ceux enregistrés sur des répliques faites par un artiste Sud-Africain (Steve Bassett) selon les recettes recueillies auprès de peintres San a permis d’identifier les pigments et les problèmes de conservation. Un film relatant le travail (disponible à l’adresse : <http://videotheque.cnrs.fr/doc=2223>) a été réalisé par CNRS Image et primé au festival international du film archéologique de Bruxelles.



Transport par porteurs de l’équipement de l’équipement Raman sur un sentier de montagne pour accéder aux peintures rupestres de Giant’s Castle, Afrique du Sud [13]. La tête déportée analyse les pigments d’un théranthrope (personnage fantastique mi-homme mi-animal) ainsi que les couches d’efflorescence se formant sur la peinture (Photos C. Paris & A. Tournié, DR).

Encadré 4

=====

Distinguer vitraux originaux et restaurations : des productions médiévales à celles de l'Art Nouveau

Le vitrail est certainement l'innovation la plus importante de l'art médiéval en Occident. Comme tout objet réalisé par une technologie complexe, il conserve en son sein de multiples informations sur son cycle de vie, depuis sa fabrication, son histoire et sa dégradation. Au-delà des analyses pouvant être réalisées en laboratoire à l'occasion de démontages/restauration des vitraux, effectuer des analyses sur site élargit les possibilités d'une connaissance analytique de des objets immobiliers.

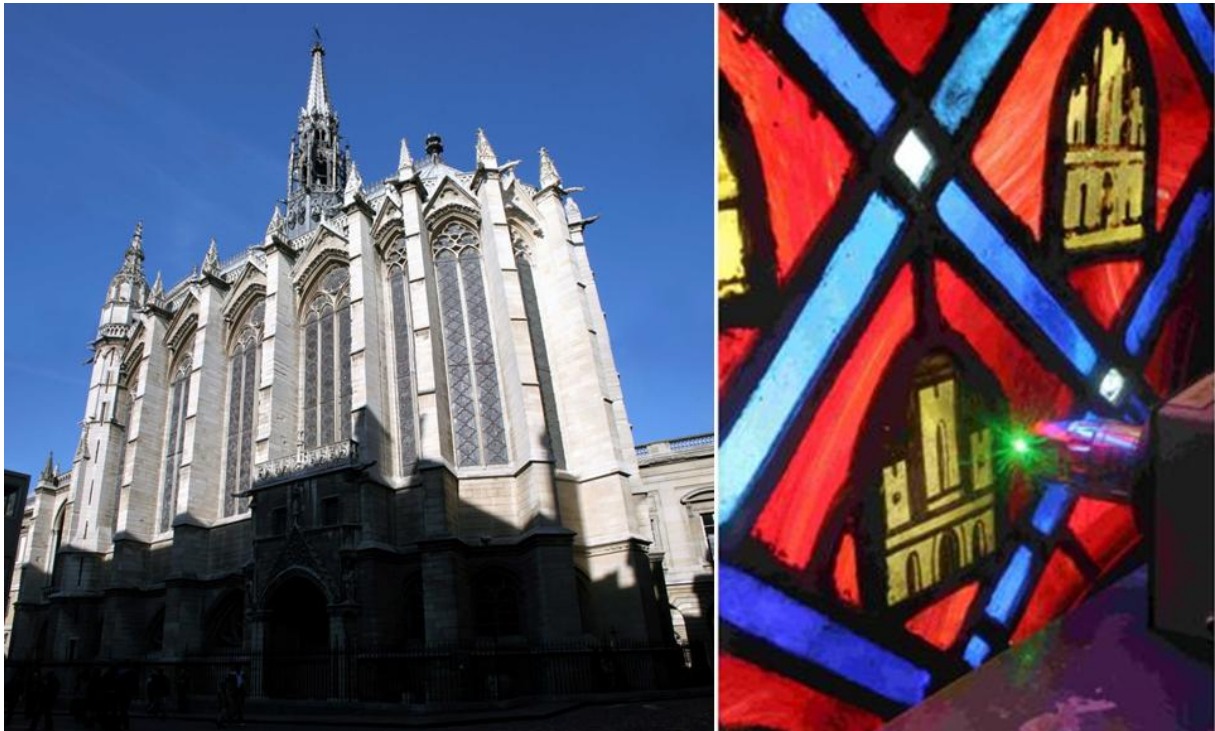
La Sainte-Chapelle sise dans l'enceinte du Palais de Justice (Paris, Île-de-la-Cité) fut édifiée par Louis IX (Saint-Louis) de 1240 à 1248 pour héberger les reliques de la passion achetées en Orient (la Couronne, la Lance, des morceaux de la Croix, etc.) aujourd'hui en partie conservées à Notre Dame. Mis à part la Rosace plus tardive (15^e s.) l'ensemble des vitraux des 15 baies ont été réalisés au 13^e siècle. Après la Révolution, l'utilisation de la Sainte-Chapelle comme local d'archives conduit à la destruction des verres de la partie basse des 600m² de verrières médiévales représentant des épisodes de l'Ancien Testament. Deux restaurations, peu ou pas documentées furent conduites en 1765 et entre 1846 et 1855 sous la direction de collaborateurs de Viollet-le-Duc. Ces derniers prélevèrent des morceaux des parties hautes pour, avec l'apport de morceaux de verre « modernes », refaire les parties basses. Dans les années 1950 Louis Grodecki et coll., dans le cadre du *Corpus Vitraerum Medii Aevi*, « identifièrent » les parties médiévales sur la base d'un examen aux jumelles des verrières. En prélude au nettoyage et à la pose de vitrages de protection une campagne d'analyse des vitraux avec le soutien du LRMH (Laboratoire de Recherche des Monuments Historique) a concerné 3 baies du chœur (analyse coté intérieur) et la Rosace (analyse coté intérieur et coté extérieur) [14].

Au 9^e siècle les difficultés d'approvisionnement en soude produite au Levant conduisirent au remplacement de la composition sodocalcique du verre romain au profit d'une composition potassocalcique préparée à partir de cendres de plantes (fougères, de chêne ou d'algues). A la fin du Moyen-âge, la soude produite en Espagne et dans le sud de la France à partir de plantes permit le retour à une composition sodique. A la fin du 18^e siècle la soude chimique, Leblanc puis Solvay, contribua au développement de la production vitrière. Chacun de ces types de verre a une signature Raman spécifique. La composition des éléments constitutifs d'un vitrail permet ainsi d'identifier les parties médiévales sans ambiguïté. La surface du verre étant lentement attaquée par une atmosphère humide et polluée, l'intensité du signal Raman mesuré est aussi affectée par cette dégradation et le signal « brut » permet de comparer l'ancienneté des éléments. Les résultats analytiques permettent une attribution fiable des pièces à l'une des périodes de réalisation au 13^e ou au 19^e siècle.

Au Moyen-âge la réalisation de certaines couleurs était très délicate, comme le rouge et le jaune des armes de la mère de Saint-Louis, Blanche de Castille. Le rouge est ici obtenu par du verre flashé alternant des couches de quelques dizaines de microns contenant ou non une dispersion de nanoparticules de cuivre (Cu⁰) sur un support transparent « épais » [2]. Cette couleur rouge est due principalement à l'absorption à la résonance plasmon des électrons à la surface des nanoparticules de cuivre. La couleur jaune est de même nature, mais du fait de nanoparticules d'argent créées par diffusion au travers d'une face du morceau de verre à partir d'une pâte argileuse contenant différents ingrédients.

Ce n'est qu'au 19^e siècle que le développement de la synthèse des sulfures et séléniures fournit aux artistes une gamme de couleur complète et vive allant du rouge (séléniure) au jaune (sulfure). L'incorporation à une matrice vitreuse, brevetée par Welz en 1892, se développa avec les créations Art Nouveau. Dans ce contexte, des analyses peuvent aussi permettre de caractériser les productions Art Nouveau et les différencier des répliques ou réparations modernes. En effet les rouges/oranges/jaunes sont obtenus par la dispersion de quelques % de nanoparticules de la solution solide Cd_{1-x}M_xS_{1-y}Se_y (M = Ba, Zn, ...), la taille et la composition ajustant la couleur [6]. La

signature résonnante Raman, le gap et le seuil d'Urbach (dédit des mesures de réflectance UV-visible) identifient la composition des nanoparticules et caractérisent les techniques et les périodes de production.



Vue extérieure des grandes verrières de la Sainte-Chapelle et détail d'un vitrail aux armes de Blanche de Castille en cours d'analyse. La couleur rouge est obtenue par la dispersion de nanoparticules de cuivre tandis que la couleur jaune vient de la dispersion de nanoparticules d'argent [17,18] (photos Chr. Lebedinsky, CNRS Photothèque).

=====

Encadré 5

Le *Lapis lazuli*, un pigment plus commun qu'on ne croyait !

La couleur bleue est difficilement obtenue dans les verres, l'ion Co^{2+} étant souvent considéré comme le seul colorant donnant un véritable bleu. Peu de minéraux présentent en effet cette couleur, le principal est le *lapis lazuli*, une roche riche en lazurite ($(\text{Na,Ca})_8[(\text{SO}_4, \text{S,Cl})(\text{AlSiO}_4)_6]$), un feldspathoïde rare hébergeant quelques ions sulfures à l'origine de sa couleur : bleu outremer pour l'ion S^{3-} et tirant sur le violet pour l'ion S^{2-} . Jusqu'à la découverte des mines chiliennes au 17^e siècle, la principale source de *lapis lazuli* se trouvait dans les montagnes du Badakhshan en Afghanistan. La céramique étant considérée en Europe comme un art mineur, de nombreux auteurs ont considéré que ce minéral était trop rare pour être utilisé comme pigment d'émail, l'approvisionnement étant difficile à certaines périodes du Moyen-âge et de la Renaissance. Ce pigment était alors réservé aux parties les plus nobles des tableaux destinés à de grands commanditaires. Cependant en Arménie et le long de la Route de la Soie des centaines de m² de fresques sont à base de *lapis lazuli*. L'étude d'un objet commun, une verreuse Lajvardina iranienne du 13^e s., qui s'est avérée colorée en bleu à la fois par des ions cobalt et par des grains de *lapis lazuli*, nous incita à étudier les chromophores bleu de céramiques et de verres émaillés. En effet la lazurite étant un silicate de composition très proche de celle du verre, les méthodes d'analyse élémentaire (XRF, LA-ICP-MS, SEM-EDS) faites sur tesson ou micro-prélèvement ne peuvent que noter la présence ou l'absence de cobalt sans discriminer dans la matrice vitreuse la présence du *lapis lazuli*. Or, excitée par un laser vert le spectre Raman de la lazurite est résonant et donc la signature des chromophores S^{n+} est remarquablement intense (cf encadré n° 2). Ainsi nous avons montré l'utilisation du *lapis lazuli* pour colorer des verres bleus d'objets de régions et contextes variés, la lazurite étant stable jusqu'à près de 900°C. C'est le cas de l'émail bleu des verres Ptolémaïques du Trésor de Begram du 1^{er} siècle (Musée national des arts asiatiques-Guimet), de rares fragments émaillés de la cour Normande/Souabe (château de Melfi, Soprintendenza ai Beni archeologici della Puglia) et les fameuses lampes émaillées Mamelouk (13^e/14^e s., musées du Louvre & musée des arts décoratifs) [15,16]. Dans certains cas, associé à un pigment jaune (pyrochlores Pb-Sb-Sn-Fe aussi appelé Jaune de Naples) le *lapis lazuli* est aussi utilisé pour produire la couleur verte. La très grande rareté des objets émaillés et leur grande fragilité qui excluait tout prélèvement et déplacement pour des analyses ne sont plus des obstacles pour les méthodes mobiles non-invasives qui viennent à l'objet.



Détails d'objets en verre émaillé, à gauche une bouteille Mamelouk (milieu du 14^e siècle, Syrie ou Egypte, Collection Département Islam, Musée du Louvre) et à droite une lampe de mosquée (fin du 19^e siècle, attribuée à Philippe-Joseph Brocard, Coll. Privée ; photos Ph. Colombar DR).

=====

Encadré 6

Porcelaines des Médicis. L'Europe réinvente la porcelaine

La découverte de la voie maritime vers l'Inde et la Chine par les Portugais provoqua l'arrivée de la porcelaine de Chine en Europe et la beauté de cette nouvelle matière incita les Cours d'Europe à collectionner ces objets. Les textes rapportent qu'à Venise (1519) et qu'à Ferrare (vers 1570) des tentatives de production de porcelaines furent faites mais aucun objet ne nous est parvenu. De 1575 à 1587, au château de San Marco à Florence, sous la direction du Duc Francesco 1^{er} de Medici une soixantaine de porcelaines furent produites d'après les sources textuelles, 45 restent actuellement attribuées à cette production. Il est possible que la production continua épisodiquement à Florence et à Pise jusque vers 1620. Cette production est contemporaine des faïences de Bernard Palissy en France et des *fritwares* d'Iznik en Turquie. Il faudra attendre plus d'un siècle pour que la porcelaine tendre (une *fritware* très bien densifiée) soit inventée à Rouen, Saint-Cloud, Chantilly à la fin du 17^e s. et que vers 1710 la première porcelaine dure européenne obtenue en Saxe. Les connaissances concernant la porcelaine de Médicis restaient très limitées car seuls quelques tessons étaient conservés, au Musée de Faenza (Italie) et au British Museum. Le grand céramiste W.D Kingery réalisa la première analyse. Témoins de ces productions, le Musée national de Céramique de Sèvres possède 10 pièces et 2 pièces sont au Musée Adrien Dubouché à Limoges. Ces pièces décorées en bleu dans le style des porcelaines Ming présentant des variations de couleurs de pâte et d'émail ont fait l'objet de la première analyse avec dispositif Raman portable [5]. On observe dans la pâte la présence de quartz et de feldspath, comme dans les porcelaines dures, mais aussi de wollastonite (CaSiO_3), comme dans les porcelaines tendres et les *fritwares*. On observe aussi la présence d'anatase ce qui indique une température de cuisson inférieure à 1200°C. L'émail est opacifié par des précipités de phosphates de calcium (apatites), une technique utilisée pour opacifier les verres islamiques. Le décor bleu est obtenu par du silicate de cobalt en accord avec l'utilisation d'un émail au plomb. Aucune différence notable est observée entre les 4 objets analysés à Sèvres et celui analysé à Limoges, malgré les différences de teintes observées visuellement. La porcelaine de Médicis apparaît donc être une pâte hybride entre la porcelaine dure (utilisation de feldspath) et la porcelaine tendre (formation de wollastonite), en accord avec les textes rapportant l'usage d'une terre blanche de Vicenze et l'aide d'un artisan Levantin (l'émail est proche de ceux utilisés pour certains verres mamelouk).



Assiette et flacon en porcelaine de Médicis en cours d'analyse (Coll. Cité de la Céramique, Sèvres & Limoges, photo Ph. Colomban DR).

Encadré n°7

=====

La palette du peintre gothique

Les études des pigments utilisés dans les peintures sur panneau de bois restent rares et en particulier celles concernant le 16^e siècle et les périodes antérieures. La quasi absence de liant organique dans les manuscrits illuminés font que les pigments de ces ouvrages sont beaucoup mieux connus. Longtemps les analyses ont été réalisées par fluorescence X mais ces analyses élémentaires ne permettent pas toujours d'identifier l'ensemble des phases colorantes (comme les organiques) et de préciser la nature exacte des phases utilisées. La possibilité offerte par un collectionneur d'analyser un panneau d'une Lamentation du Christ Mort du début du 16^e siècle a permis l'identification complète de la palette utilisée par l'artiste : blanc de plomb ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$), calcite (CaCO_3), gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et pour les tons blancs, vermillon (HgS), rouge de plomb (minium Pb_3O_4), litharge (PbO), hématite (Fe_3O_4) pour les rouges, azurite ($2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$), indigo ($\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$), lapis lazuli ($(\text{Na,Ca})_8(\text{SO}_4, \text{S,Cl})(\text{AlSiO}_4)_6$) pour le bleu, ces pigments étant identifiés avec des spectromètres Raman soit portables, soit transportables, excités par différents lasers [19]. Les lasers proche-infrarouge (785 nm) et rouge (633 nm) apparaissent les plus efficaces car ils permettent d'identifier respectivement 10 et 12 agents colorants tandis que seuls 3 sont identifiés avec un laser vert. Des examens complémentaires ont aussi été effectués par spectrométrie infrarouge en mode ATR et par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS). La spectrométrie infrarouge identifie plus de 7 ingrédients, des pigments comme le smalt (verre contenant ~0,5 % en poids de cobalt), le gypse, la calcite, le blanc de plomb, le minium, l'(hydro)cérusite mais aussi des liants (triglycérides, protéines, oxalates, acides gras) indiquant l'utilisation d'œufs -technique tempera- et de résine terpénique, attribution confirmée par GC-MS. Comme à cette époque les peintres préparaient eux-mêmes leur matière picturale, l'utilisation de plusieurs agents donnant des couleurs similaires est une signature de la palette de l'artiste.





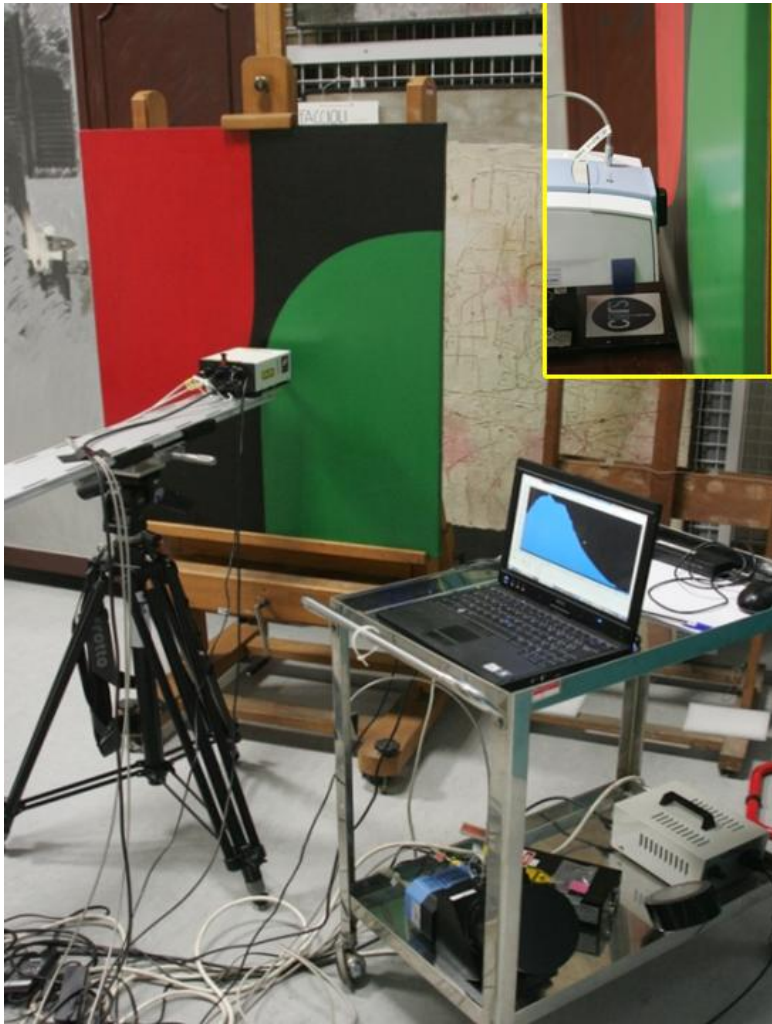
Coupe d'un micro-fragment (en haut à gauche) montrant la stratigraphie dans une zone peinte en rouge du tableau 16^e siècle dont le détail est présenté (Coll. Privée) [19]. L'utilisation d'objectif de haute qualité à très longue distance de travail comme ici un objectif x200 à grande ouverture donnant un spot au diamètre inférieur au micron, permet d'analyser un grain de pigment d'un dessin Renaissance (Coll. Privée) sans que le spectre soit trop contaminé par la forte fluorescence du support papier [20]. Analyse d'un manuscrit illuminé avec une camera hyperspectrale et par diffusion Raman (Bibliothèque Nationale, Paris, photo Ph. Colombar).

=====

Encadré n°8

Techniques mixtes en Art moderne

Dans les années 1960, de nouveaux matériaux polymères (acryliques, vinyliques) font leur apparition comme liants dans les peintures destinées initialement à des usages industriels. Néanmoins les artistes s'emparent rapidement de ces nouveaux produits pour leurs œuvres. Avec des caractéristiques techniques et esthétiques nouvelles, ils offrent des alternatives aux peintures à base de liants traditionnels : huile et gomme arabique (gouache). L'image de ces matériaux « modernes » est parfois en résonance avec les démarches des artistes souhaitant renouveler l'art. Ces liants synthétiques sont associés à des charges (souvent des oxydes de titane comme le rutile) et des pigments à base notamment de phtalocyanines ou de Naphtol AS. Reconnaître les types de peintures utilisés, c'est-à-dire des liants, n'est pas toujours trivial par une observation visuelle, ce qui impose le recours à des approches analytiques. Au-delà, ceci peut aussi permettre de préciser les charges et les pigments associés pour définir plus précisément les produits mis en œuvre. Un des premiers enjeux de ces études est analytique pour réussir à caractériser les différents composants des peintures avec des mesures réalisées en musée ou en réserves, avec des instruments portables, et ceci sans aucuns contact avec les œuvres. Ensuite deux problématiques complémentaires sont le moteur de ces recherches. D'un côté préciser l'histoire de l'usage de ces matériaux nouveaux en regard des démarches et des pratiques des artistes. D'un autre côté, la nature des composants des tableaux est une information nécessaire pour préciser d'éventuelles adaptations des conditions de conservation ou pour proposer des protocoles de nettoyage ou restauration adaptés à la nature des matériaux.



Étude par spectroscopies Infrarouge et Raman de peintures des années 1960 (ici une œuvre de Lia Drei, 1922-2005) à la Galleria Nazionale d'Arte Moderna, Rome [21]. Le spectre infrarouge est recueilli en mode réflexion spéculaire (encart) (photos Ph. Colombari DR).

=====