



HAL
open science

Décors émaillés : comprendre les secrets des productions du XVIII e siècle en Chine

Philippe Colomban

► **To cite this version:**

Philippe Colomban. Décors émaillés : comprendre les secrets des productions du XVIII e siècle en Chine. Pauline d'ABrigeon. Le Secret des Couleurs, 80, Fondation Baur Musée des Arts d'Extrême-Orient, pp.10-23, 2022, Bulletin Fondation Baur. hal-03940619v1

HAL Id: hal-03940619

<https://hal.science/hal-03940619v1>

Submitted on 16 Jan 2023 (v1), last revised 19 May 2023 (v2)

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.

Décors émaillés : comprendre les secrets des productions du xviii^e siècle en Chine

Ph. Colombar, MONARIS, CNRS-Sorbonne Université, Paris.

La Fondation Baur possède une collection exceptionnelle de porcelaines émaillées de la dynastie Qing (1644-1911). Leur émaux raffinés et multicolores sont le résultat d'un transfert de technologie initié par les Jésuites à la fin du xvii^e siècle et amplifié par la fabrication à Canton des porcelaines d'exportation pour les élites européennes : la Chine était devenue l'atelier du monde pour les porcelaines. Contemporains des règnes de Louis XIV, de Louis XV et de Louis XVI, les empereurs Kangxi (1662-1722), Yongzheng (1723-1735) et Qianlong (1736-1795) ouvrirent le goût chinois aux influences européennes mais aussi tibétaines tant sur le plan stylistique que technique. Il en résulta une production multicolore, en rupture avec la tradition céramique chinoise. Une campagne d'analyses sur site, avec des instruments mobiles permet de mieux connaître les techniques de coloration, leur évolution et leurs liens avec les **recettes traditionnelles européennes et chinoises.**

Comment colorer un émail

Ce que l'on appelle émail est une couche de verre contenant généralement un ou plusieurs agents colorants. Pendant longtemps la palette des émailleurs fut réduite à celle des verriers, c'est-à-dire à quelques couleurs, que ce soit sur métal, verre ou céramique, limitant ainsi la sophistication des décors pouvant être obtenus. En Europe, jusqu'à la Renaissance les décors émaillés utilisaient des couleurs pures, non mélangeables, comme pour les vitraux. Trois techniques « physiques » de coloration étaient disponibles : a) la « dissolution » dans le réseau atomique du verre (silicate mixte de sodium et/ou potassium et/ou calcium et/ou plomb) de **quelques dixième de% à quelques %** en masse de métaux comme le fer, le cobalt, le cuivre, et le manganèse, les colorations obtenues étant respectivement jaunâtre, bleue, verte ou turquoise et aubergine ; les ions de ces métaux ont la

particularité d'absorber certaines couleurs du spectre visible du fait d'un remplissage incomplet de leur couches électroniques ; le développement de ces couleurs nécessite une cuisson oxydante; b) la formation de nanoparticules (appelées aussi « colloïdes ») de cuivre, d'or ou d'argent en surface ou dans la matrice vitreuse, donnant respectivement les couleurs rouge, rubis et jaune ; la cuisson doit être fortement réductrice (en ajoutant par exemple du bois vert ou de l'eau afin de produire de l'hydrogène dans le four) ; c) la dispersion préalable ou la formation *in situ*, lors de la cuisson de l'émail, de phases cristallines particulières colorées par un métal de transition (hématite, cuprite, Jaune de Naples, etc.). Certains procédés datent de l'Antiquité, d'autres du Moyen-Âge.

Si la coloration d'un émail repose sur les mêmes principes que celle du verre, la nature de l'émail – couche fine sur un support généralement opaque – impose des spécificités : l'épaisseur réduite (quelques centièmes à dixièmes de millimètres) impose une concentration en agent colorant bien plus forte que dans un verre. Pour obtenir une belle couleur, un opacifiant, c'est-à-dire une phase rendant l'émail opaque et blanc doit être ajoutée. Les compositions d'émaux sont très variables, tandis que les compositions des verres sont de deux types : le verre à vitre (déjà employé à l'époque romaine, un silicate sodo-calcique) et le « cristal » au plomb. La variété de composition des émaux résulte des nombreuses contraintes imposées : la dilatation thermique de l'émail doit s'accorder avec celle des différents supports sur lesquels il est apposé ; la viscosité doit permettre d'avoir une épaisseur quasi-identique sur les faces horizontales ou verticales d'un objet et les couleurs ne doivent pas « baver » pendant la cuisson ; plusieurs couches d'émail doivent pouvoir être superposées pour ajuster la couleur, la surface doit rester brillante malgré l'usage, non-toxique, etc.

Pour obtenir une large palette de couleurs, il convient de disposer de couleurs de base et pouvoir les superposer ou les mélanger : c'est ce que permettent largement la peinture à l'huile sur toile ou bois, le pastel, de façon plus limitée la gouache ou la tempera et quasiment pas l'aquarelle ni la peinture sur soie. La peinture requiert une couche de fond, généralement blanche. Il en est de même pour la plupart des émaux. À l'exception de la porcelaine, naturellement blanche par la qualité des matières

premières, les autres supports, tels que la terre cuite, le cuivre ou l'or, imposent la pose d'une couche « opacifiée » en blanc par la dispersion d'une phase ayant un indice optique plus élevé que la matrice vitreuse : la phase la plus utilisée en Occident est la cassitérite (SnO_2), une innovation des Celtes et des Romains qui sera la base du développement de la céramique islamique (à partir du IX^e siècle), puis des majoliques (à partir du XIV^e siècle) et des faïences (XVI^e siècle et postérieurement) ; le second opacifiant, les arséniates de plomb sont utilisés à partir du XVII^e siècle par les verriers vénitiens pour produire certains verres *lattimo* imitant la porcelaine ; une troisième solution, l'opacification à la cendre d'os (permettant la formation de phosphate de calcium) se rencontre dans des productions levantines et islamiques. Le monde chinois utilise la fluorite (CaF_2) pour opacifier le verre depuis au moins le X^e siècle (dynastie Liao). En effet, jusqu'à la globalisation des technologies d'émaillage initiée par les Jésuites au Japon (fin XVI^e siècle) et en Chine (fin XVII^e siècle) les développements techniques en Occident et en Orient étaient fortement disjoint¹ [1,2].



Fig. 1. À gauche, analyse sur site par fluorescence de rayons X (instrument sur son pied motorisé) ; la zone sondée est visible sur l'écran via une mini caméra. À droite, vue du spot Raman (très fortement grossi par le halo de faible intensité l'entourant) au point de focalisation de l'objectif de microscope de la tête de mesure. Dans les deux techniques la mesure est à ~ 10 mm de l'instrument.

Les outils d'analyses

La qualité et la valeur des objets imposent des techniques d'analyses sans prélèvement et même sans contact (fig. 1), c'est-à-dire par rayonnement. La spectroscopie de fluorescence des rayons X (FRX) identifie la plupart des éléments chimiques présents tandis que la spectroscopie optique Raman (du nom du chercheur indien Chandrasekhara Venkata Râman [1888-1970] qui l'a initiée) identifie les phases constituantes de la matière. Les deux techniques utilisent l'interaction entre les niveaux électroniques des atomes, les niveaux de cœur (les plus énergétiques, caractéristiques du type d'atome) pour la fluorescence X (FRX) et les niveaux extérieurs (caractéristiques des liaisons chimiques que forment entre eux les atomes) pour l'analyse Raman. Dans le premier cas, la source de « lumière » est un tube à rayons X, et dans le second cas un laser. Les détecteurs sont assez semblables, des capteurs de photons appelés Charge Coupled Device (CCD) comme dans les caméras, les smartphones et les appareils photos. La physique des interactions lumière /matière étant complexe, et le matériau coloré étant hétérogène à différentes échelles, les mesures ne répondent qu'imparfaitement aux questions. Le volume de matière effectivement sondé varie selon l'énergie du phénomène : par exemple en FRX, on va mesurer la concentration en silicium dans la fine couche supérieure de l'émail (quelques microns), mais la teneur en cobalt ou en fer sera mesurée sur une épaisseur de plusieurs dizaines de microns et celle en plomb ou en étain sur une profondeur de plusieurs millimètres : dans le premier cas la mesure sera perturbée par les imperfections et la (faible) corrosion de la surface tandis que dans le dernier cas la mesure sera faussée par les variations d'épaisseur de l'émail et une contribution variable du support. En analyse Raman, si la focalisation du laser est possible à l'intérieur d'un verre « transparent » sur plusieurs centimètres, pour un verre fortement coloré, donc absorbant la lumière, la profondeur analysée sera réduite à quelques microns. L'étendue de la zone analysée dépend de l'instrument : de l'ordre du millimètre carré (mm^2) en fluorescence X, elle varie selon l'optique en spectroscopie Raman d'une fraction de micron carré (μm^2) à 25 ou 50 μm^2 . L'hétérogénéité de couleur du décor varie (fig. 2) à différentes échelles. Elle peut être inférieure aux points de couleur visibles à l'œil nu et l'utilisation d'un instrument sondant une très petite surface permet une analyse grain-par-grain du pigment.



Fig. 2. Détails montrant l'hétérogénéité des émaux : superposition de couches, distribution de « points » de couleur, densité de coloration, utilisation de ligne noire pour bien séparer les zones colorées, etc.

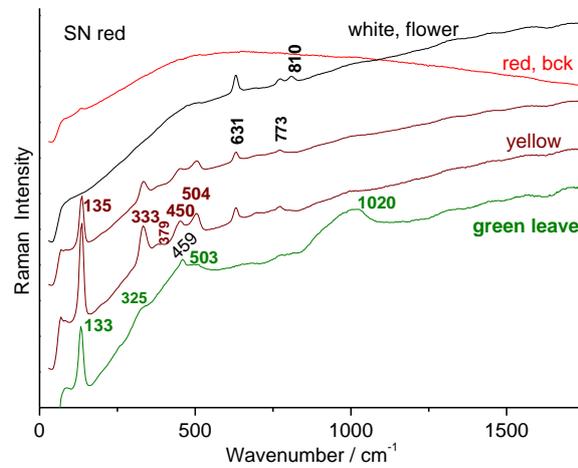
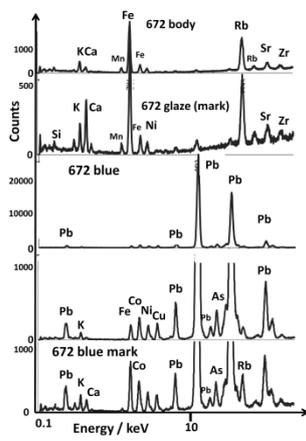


Fig. 3. Exemples de spectres de fluorescence RX (gauche) et Raman (droite). L'échelle horizontale est en énergie (de domaines très différents et donc d'unités différentes) et l'échelle verticale l'intensité en nombre de photons reçus. Pour le bol 672 portant la marque de règne Kangxi yuzhi 康熙御製 la mesure a été faite sur la pâte de porcelaine (body), la couverte incolore (glaze) à côté des traits bleu sur la fleur bleue (blue) et sur un trait bleu de la marque (blue mark). Le symbole chimique de l'élément à l'origine du pic est indiqué. Les spectres de droite (analyse Raman) ont été enregistrés sur le bol #676 portant aussi la marque Kangxi yuzhi : le fond rouge (red, bck), la partie blanche de la fleur (white, flower), la partie jaune (2 spectres, yellow) et une zone vert-jaune de feuille (green leaf). L'utilisation de filtres optiques et les connections par fibres optiques entre la source laser, la tête d'illumination et de collection du (très faible) signal Raman diffusé induit un « fond » de diffusion qui croît vers la droite. Les pics fins et larges sont les composantes du spectre Raman des phases cristallines (pigments, opacifiants) et de la matrice amorphe silicatée.

Agents colorants : quelques exemples

Le type d'émail est évident à partir du spectre FRX, par exemple la couverte cuite avec la pâte de porcelaine, dont le flux est un mélange de sodium (Na, non détecté par l'instrument FRX), de potassium (K) et calcium (Ca), est exempte de plomb (Pb). En analyse Raman les composantes larges caractérisent la phase silicatée amorphe, en d'autres mots la matrice vitreuse constituant à près de 95 % (ou plus) la couche d'émail, et les pics fins proviennent des phases cristallines, pigment(s) ou opacifiant ou résidus de matières premières incomplètement digérés lors de la préparation (grains de quartz, d'anatase ou de rutile, voire de zircon). Le spectre d'une phase comporte plusieurs pics, d'autant plus que la symétrie de la structure cristalline est basse.

La figure 3 montre les spectres de FRX et Raman obtenus sur deux bols (#672 et #676). Nous prendrons ces exemples pour illustrer comment l'examen des spectres donnent des informations sur la technique d'émaillage. Une simple observation à l'œil nu permet d'affirmer que la marque bleue

(*Kangxi yuzhi* 康熙御製造) est réalisée par un émail posé sur la couverte (« overglaze » donc probablement riche en plomb), et non peinte sur la pâte, sous couverte, avant cuisson (« underglaze ») comme il était jusqu'alors de coutume². On constate que la couverte (« glaze ») est légèrement contaminée par du plomb. On voit aussi que la couverte contient davantage de calcium que la pâte. Un calcul est nécessaire pour estimer les « compositions », la proportion d'un élément n'étant pas directement proportionnelle à la hauteur du pic : ainsi l'élément dominant est le silicium (60 à 70% en masse) tandis que le rubidium au pic beaucoup plus intense sur le spectre n'est qu'une impureté (<0.1%) !

La comparaison des spectres du bleu de la marque et de la fleur montre des intensités très différentes pour les pics des éléments manganèse (Mn), fer (Fe) et cobalt (Co) ainsi que pour le calcium (Ca). Dans les deux cas, le cobalt est associé à de l'arsenic (As) et le pic du manganèse est nul ou très faible. Il est maintenant bien établi que les sources asiatiques de cobalt (Chine, Vietnam et Indonésie) utilisées par les potiers Ming étaient aussi riches en fer et manganèse qu'en cobalt alors que le cobalt européen du XVIII^e siècle est lui riche en arsenic³. C'est donc du cobalt européen qui est ici exclusivement utilisé pour la fleur. La marque présente un faible pic Mn. En revanche, le pic du fer est aussi plus élevé, ce qui correspondrait à un mélange des cobalts européen et asiatique pour la marque. Mais la comparaison avec la mesure de la partie blanche non émaillée (couverte, montre des niveaux de fer, de manganèse – et de calcium (comme dans le trait bleu) plus élevés. On attribue donc plutôt la différence entre les signatures de la marque et de la fleur à la contamination de la mesure FRX par la couverte, le faisceau RX étant plus gros (diamètre ~1 mm) que le trait bleu de la marque.

L'analyse Raman du bol #676 montre une courbure particulière du spectre enregistré sur le fond rouge caractéristique d'une coloration par nanoparticules métalliques. Ceci est confirmé par les analyses FRX qui détecte de l'or et des traces d'étain (l'étain étant utilisé pour préparer l'or colloïdal)⁴. Les zones blanches montrent l'emploi simultané de deux opacifiants, la cassitérite (SnO₂,

doublet à 635 et 775 cm^{-1}) et un arséniate de plomb (pic à 830 cm^{-1}). L'utilisation de la cassitérite, un procédé typiquement occidental bien que rare a déjà été observée sur un bol similaire de la collection du musée national des Arts asiatiques – Guimet (G5250) mais pour des zones jaune et vert-jaune⁵. La cassitérite est aussi présente dans l'émail jaune coloré par un pigment de type $\text{Pb}_2\text{Sn}_2\text{O}_6$, de structure pyrochlore, appelé aussi jaune de Naples ou jaune d'étain, à la signature caractéristique (pics intenses à $\sim 133 \text{ cm}^{-1}$ et plus faibles à 333, 450 et 505 cm^{-1}). Ce pigment typique de l'Antiquité en Méditerranée est utilisé pour sa variété à base d'étain en Chine depuis au moins l'époque Wanli (1573-1620) de la dynastie Ming (1368-1644). L'intensité moyenne du pic à 505 cm^{-1} est cohérente avec la présence d'un peu d'antimoine dans la phase pyrochlore, ce qui est une innovation en Chine. Il n'est pas exclu qu'une réaction du pigment avec la matrice silicatée ait entraîné la formation de cassitérite. Un ajout volontaire n'est donc pas certain, contrairement aux zones blanches.

#677



#613

Fig. 4. Deux fonds colorés aux caractéristiques particulières

La Figure 4 montre 2 objets pour lequel l'analyse a levé des ambiguïtés.

L'analyse Raman du bol #677 indique que le fond bleu est une couverte colorée par des ions Co^{2+} avec quelques grains de quartz ce qui est habituel des couvertes de porcelaine. Ce n'est pas un émail (« overglaze » à base de plomb) comme les fonds rouge et jaune des bols précédents. L'opacification des zones blanches est obtenue par une phase à base d'arséniate de plomb. Seule cette opacification

à l'arsenic correspond à un procédé européen, ce qui conduit à considérer ce bol soit comme un des premiers essais d'utilisation des recettes importées, soit comme une fabrication de la seconde moitié du XIX^e siècle voire postérieure. L'analyse FRX indique que la couleur rose est obtenue avec des nanoparticules d'or (communément appelée pourpre de Cassius). L'absence d'arsenic et de manganèse en association avec le cobalt des zones bleues est en accord avec l'utilisation d'un cobalt, contenant très peu d'impuretés associées, « raffiné » : ce bol serait donc une production postérieure à ~1850. En effet, ce n'est qu'à partir du milieu du XIX^e siècle que les processus de purification des minerais ont permis la production industrielle de métaux purs et de leurs sels et oxydes.

Le fond couleur dorée ou miel du bol #613 est unique. Le spectre Raman est dominé par la fluorescence caractéristique de la présence de nanoparticules métalliques, identifiée comme de l'or par FRX. L'opacification en blanc est obtenue à l'arséniate de plomb et cette phase est plus intense dans les zones bleu foncé des fleurs ce qui indique une utilisation de cobalt importé d'Europe. Au contraire le bleu de la marque est obtenu avec un cobalt ne présentant pas de signature spécifique en diffusion Raman, comme pour le bleu des porcelaines Ming provenant de mines asiatiques, ce qui est cohérent avec une production – et apposition de la marque – du bol de porcelaine à Jingdezhen, puis de sa décoration ultérieure dans un atelier d'émaillage (et de cuisson) : en fait, l'analyse FRX montre que le cobalt utilisé contient un peu d'arsenic mais la composition de la couverte, exempte de plomb ne permet pas la précipitation d'arséniate de plomb. Il est aussi possible qu'un mélange de cobalt importé d'Europe et asiatique ait été utilisé, ce qui a diminué le niveau d'arsenic. Deux compositions différentes de type pyrochlore jaune de Naples sont utilisées : l'une pour les verts (un jaune « simple » de plomb-étain) et l'autre, plus complexe, pour les jaunes et oranges (cœur des fleurs). Les traits noirs sont à base d'oxyde de manganèse. L'or contient un peu de mercure, utilisé pour une application à froid d'or, sans doute une pollution lors de la réparation à la laque d'or. Si ce n'est la réalisation au rendu hétérogène et mat mais ambitieuse d'un fond large doré (il n'y pas d'exemples contemporains en Europe, les surfaces des décors dorés étant réduites, aussi bien à Saint-Cloud qu'ensuite à Meissen) le décor témoigne d'une grande maîtrise aussi bien dans la

préparation des pigments – le signal Raman fin et intense des pigments pyrochlore indique leur très bonne cristallinité et le nombre d’onde du mode le plus intense, observé à un nombre d’onde inférieur à celui du bol à fond rouge # 676 indique une préparation à relativement haute température – que dans la maîtrise de la pose du dessin. Ceci est en accord avec une production d’atelier impérial cherchant les innovations technologiques.

Ces quelques exemples montrent la variété d’informations obtenues par analyse non-invasive sur site, de même que les contraintes résultant d’une analyse sans prélèvement, limitée à une certaine épaisseur de matière près de la surface : en effet il y a l’impossibilité de faire des prélèvements et d’accéder à la visualisation de la stratigraphie comme dans l’étude de tessons. Cependant les performances des instruments mobiles et l’exploitation mathématiques des données offrent la possibilité d’étudier de nombreuses pièces exceptionnelles et d’accéder ainsi à une vue vraiment représentative des savoir-faire des meilleurs créateurs. Les informations obtenues peuvent être déterminantes dans l’authentification d’objets dont l’histoire est mal ou non documentée.

Philippe Colomban, Directeur de Recherches CNRS émérite, ingénieur céramiste (ENSCI-Sèvres) et Docteur *es Sciences Physiques* a étudié et développé des matériaux pour l’électronique, le stockage et la production d’énergie et pour la propulsion aéronautique et spatiale et, depuis 20 ans, applique une démarche similaire à la compréhension des anciennes technologies céramiques. En collaboration avec le Palace Museum (Cité Interdite, Pékin) il s’intéresse particulièrement aux échanges de technologie Europe-Chine.

¹ Voir Riccardo Montanari, Nobuyuki Murakami, Philippe Colomban, Maria-Francesca Alberghina, Claudia Pelosi, Salvatore Schiavone, « 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 ». *Heritage Science* 2020, 8, 48. <https://heritagesciencejournal.springeropen.com/articles/10.1186/s40494-020-00391-2>

et

Philippe Colomban, Gulsu Simsek Franci, Burcu Kirmizi, « 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, 633. <https://doi.org/10.3390/min11060633>

² Sur la spécificité de ces marques sur couverte dans le tournant du xviii^e siècle en Chine voir Shih Chingfei 施靜菲. « Wenhua jingzhi : chaoyue shidai pimei xiyang de Kangxi chao qinggong huafalang 文化競技：超越時代媲美西洋的康熙朝清宮畫琺瑯 Cultural Contending: Kangxi Painted Enamelware as Global Competitor », 民俗曲藝, n° 182 (2013), p. 149-219.

³ Montanari et al., art. cit.

⁴ Voir dans ce volume l'article de Wang Chu-Ping Meg.

⁵ Voir Philippe Colombar, Yizheng Zhang, Bing Zhao, « Non-invasive Raman analyses of huafalang and related porcelain wares. Searching for evidence for innovative pigment technologies », *Ceramic International*, 2017, 43, p. 12079-12088. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.06.063>

et

Philippe Colombar, Burcu Kirmizi, Bing Zhao, Jean-Baptiste Clais, Yong Yang, Vincent Droguet, « Investigation of the Pigments and Glassy Matrix of Painted Enamelled Qing Dynasty Chinese Porcelains by Noninvasive On-Site Raman Microspectrometry », *Heritage* 2020, 3, p. 915-941. <https://doi.org/10.3390/heritage3030050>