



HAL
open science

Tracing the Use of European Recipes and/or Ingredients in Enameled Objects: Strategy and First Results

Philippe Colomban

► **To cite this version:**

Philippe Colomban. Tracing the Use of European Recipes and/or Ingredients in Enameled Objects: Strategy and First Results. *Artefact : techniques, histoire et sciences humaines*, 2023, pp.161 - 193. 10.4000/artefact.13945 . hal-04130611

HAL Id: hal-04130611

<https://hal.science/hal-04130611>

Submitted on 16 Jun 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.



Artefact

Techniques, histoire et sciences humaines

18 | 2023

L'émail peint entre France et Chine, XVII^e-
XVIII^e siècles : acteurs, objets et techniques

Tracer l'utilisation de recettes et/ou d'ingrédients européens dans les objets émaillés : stratégie et premiers résultats

Tracing the Use of European Recipes and/or Ingredients in Enameled Objects: Strategy and First Results

Philippe Colomban



Édition électronique

URL : <https://journals.openedition.org/artefact/13945>

DOI : 10.4000/artefact.13945

ISSN : 2606-9245

Éditeur :

Association Artefact. Techniques histoire et sciences humaines, Presses universitaires de Strasbourg

Édition imprimée

Date de publication : 15 juin 2023

Pagination : 161-193

ISBN : 979-10-344-0167-3

ISSN : 2273-0753

Référence électronique

Philippe Colomban, « Tracer l'utilisation de recettes et/ou d'ingrédients européens dans les objets émaillés : stratégie et premiers résultats », *Artefact* [En ligne], 18 | 2023, mis en ligne le 15 juin 2023, consulté le 15 juin 2023. URL : <http://journals.openedition.org/artefact/13945> ; DOI : <https://doi.org/10.4000/artefact.13945>



Creative Commons - Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale - Pas de Modification 4.0 International
- CC BY-NC-ND 4.0

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

Tracer l'utilisation de recettes et/ou d'ingrédients européens dans les objets émaillés : stratégie et premiers résultats

Philippe Colomban

Résumé

Différentes recettes d'émaillage peuvent donner un même résultat visuel. Identifier les agents colorants et la matrice silicatée des émaux est nécessaire pour comparer les techniques de production des porcelaines et objets métalliques, émaillés, produits spécifiquement pour l'Empereur et sa cour. L'analyse doit être non-invasive et conduite dans les lieux de conservation des objets. Notre expérience de vingt ans d'étude non-invasive des verres, céramiques et objets métalliques anciens a conduit à focaliser les analyses sur les couleurs bleu, blanc, jaune, vert et rouge/rose en utilisant deux techniques d'analyse mobile : la fluorescence des rayons X et la micro-spectroscopie Raman. Ces méthodes complémentaires identifient les éléments (ou les phases) colorants/opacifiants (jaune et vert : pyrochlore à base de plomb, d'étain ou d'antimoine; rose : nanoparticules d'or; blanc : arséniate de plomb-calcium; bleu : cobalt, asiatique ou européen; rouge : hématite ou nanoparticules de cuivre). Le but est de comparer les dates d'innovation en Europe et en Chine.

161

Mots-clés

analyse, Chine, Europe, couleur, émail, préparation, porcelaine, XVIII^e siècle

” Philippe Colomban, « Tracer l'utilisation de recettes et/ou d'ingrédients européens dans les objets émaillés : stratégie et premiers résultats », *Artefact*, n° 18, 2023, p.161-193.

Tracing the Use of European Recipes and/or Ingredients in Enameled Objects: Strategy and First Results

Abstract

Different enameling recipes can give the same visual appearance. The identification of the coloring agents and the silicate matrix of the glazes is necessary to compare artifacts. Our questions concern porcelain and enameled metal objects, produced specifically for the Emperor and his court. The analysis must be non-invasive and be carried out in the places of conservation of the objects. Our 20-year experience of studying ancient glass, ceramics and metal objects in a non-invasive way has led to focus analyzes on blue, white, yellow, green and red/pink enamels using two mobile analysis techniques, X-ray fluorescence and Raman micro-spectroscopy. These complementary methods identify specific coloring/opacifying elements and phases (yellow and green: pyrochlore based on lead, tin or antimony; pink: gold nanoparticles; white: lead-calcium arsenates; blue: cobalt, Asian or European; red: hematite or copper nanoparticles). The effort focuses on the comparison of innovation dates in Europe and in China.

162

Keywords

analysis, China, Europe, color, enamel, preparation, porcelain, 18th century

Ce travail a été en partie financé par l'Agence nationale de la recherche, ANR EnamelFC, projet 19-CE27-0019-02. L'auteur remercie les musées et leurs équipes pour l'accès aux objets ainsi que toutes les personnes ayant participé aux travaux.

Objectif

Les relations entre les différents aires chrono-culturelles se traduisent par des échanges physiques de diverses natures (objets), mais aussi par des échanges concernant les formes et décors et les savoir-faire conduisant à produire sur place des objets imitant, ou dans le goût de ceux importés. L'aspect visuel et certaines caractéristiques externes comme le poids, la sonorité, etc., sont utilisés par « l'expert » pour distinguer les objets, attribuer une origine, etc. Or l'essentiel de l'histoire concernant le processus de fabrication reste inscrit dans la matière d'un objet, et des analyses peuvent le révéler : composition élémentaire des différentes phases, impuretés associées aux matières premières et à leurs préparations, micro- et nano-structure, cristallinité, etc.¹. René-Antoine Ferchault de Réaumur fut le premier au début du XVIII^e siècle à conduire des analyses « scientifiques » d'objets d'art, en particulier de porcelaines chinoises². Ce type d'analyses chimiques pondérales, pratiquées jusqu'aux années 1960, requéraient la destruction des objets ou au mieux d'une partie importante. Le développement des spectroscopies et des microscopies dans les années 1970 réduisit le volume des prélèvements. Mais ces techniques d'analyse (micro) destructives, possibles pour les objets archéologiques de faible valeur et disponibles en grande quantité, sont inapplicables pour les objets rares de grande valeur. Cela est particulièrement vrai pour les objets émaillés, fragiles, produits en faible quantité en raison des difficultés techniques de réalisation. Ce n'est qu'à partir des années 2000 que le développement de deux techniques non-invasives et mobiles, pouvant être mises en œuvre sur le lieu de conservation des objets, a permis l'étude d'objets exceptionnels : la micro-spectroscopie Raman, une spectroscopie optique identifiant la structure « moléculaire » (c'est-à-dire l'arrangement des liaisons chimiques caractéristique d'une phase, que la matière soit cristalline ou amorphe)³ et la fluorescence des rayons X (XRF), une spectroscopie identifiant les éléments chimiques constitutifs de la surface d'un objet⁴.

Nous nous intéressons ici aux objets émaillés, sur métal ou sur porcelaine, produits sous la première moitié de la dynastie Qing (1644-1912), c'est-à-dire sous les règnes de Kangxi (1661-1722), Yongzheng (1722-1735)

1. Colomban, 2020, 2021.

2. Ferchault de Réaumur, 1727, 1729, 1739.

3. Colomban, 2012.

4. Demirsar Arli *et al.*, 2020.

et Qianlong (1735-1796), contemporains de ceux de Louis XIV (1651-1715), la Régence (1715-1723), Louis XV (1723-1774) et Louis XVI (1774-1792). Les études d'archives tant européennes que chinoises indiquent la venue entre 1655 et 1688 de délégations européennes, envoyées par Louis XIV (constituées principalement de jésuites) et par la Compagnie hollandaise des Indes orientales (VOC) apportant à la Cour mandchoue des cadeaux dont des objets émaillés. À partir de 1669, les jésuites sont présents à la cour, et en 1689 Joachim Bouvet et Jean-François Gerbillon donnent, en langue mandchoue, des cours de mathématiques à l'empereur. Si la production en Chine de porcelaines émaillées et d'objets métalliques décorés d'émaux cloisonnés a atteint un très haut degré technique et artistique, les décors utilisent soit une technique mono-couleur (monochromes ou décor « dessiné » des porcelaines bleu-et-blanc), soit des techniques comparables à l'aquarelle, la réalisation d'aplats colorés dans les décors polychrome *wucai* ou les émaux cloisonnés. La couleur ne peut être ajustée qu'en variant la concentration en agent colorant ou en superposant deux couches. Les cuissons sont conduites en atmosphère réductrice. En effet, la technique de coloration utilisée par les artisans chinois, la dissolution dans le réseau vitreux d'ions colorants, a un pouvoir colorant faible, n'a pas ou peu de pouvoir opacifiant et donc ne permet pas par mélange d'obtenir une large palette de couleurs. Pour réaliser des décors complexes émaillés, réalistes, analogues à ceux que permet la peinture à l'huile, à l'image de ceux présents sur les objets émaillés produits en Europe⁵ et offerts à l'empereur et à sa cour par les jésuites et émissaires européens, il est nécessaire de disposer de pigments stables chimiquement pouvant être cuits en atmosphère oxydante. Les correspondances des jésuites, en particulier de Fontenay et de Gerbillon, rapportent la demande explicite de l'empereur Kangxi pour qu'ils aident à produire en Chine de tels articles⁶. En 1696, un atelier impérial produisant des objets en verre, puis émaillés, est installé près de la résidence des jésuites (*Beitang*) sous la direction du jésuite allemand Kilian Stumpf, expert en production de verre. En 1698, une dizaine de praticiens européens arrive, puis en 1715 et 1716, les fameux peintres jésuites Castiglione et Gravereau. Les documents tant européens que chinois rapportent l'importation d'ingrédients pour que les artisans

5. ⁵Kingery, 1986; Shih, 2007; Lili, 2011; Xu, 2015; Zhao *et al.*, 2016; Curtis, 2020.

6. Colomban *et al.*, 2020a, 2004a; Colomban et Milande, 2006; Colomban, 2008; Kirmizi *et al.*, 2010a, 2010b.

disposent de la palette étendue de couleurs mélangeables requise pour la réalisation des décors émaillés. Il est mentionné que la palette passe de six à plus de trente couleurs⁷. Les archives du Palais impérial contiennent les demandes des empereurs, leur appréciation sur les objets produits et des informations sur les résultats des artisans. Les échanges d'informations et de personnels entre les différents ateliers impériaux (Pékin et Jingdezhen) et privés (« douane » de Canton) sont aussi relatés.

L'identification des techniques de production des objets réalisés à l'atelier impérial sous la supervision des jésuites (le corps de porcelaine étant fabriqué à Jingdezhen) nécessite de pouvoir identifier de façon non-invasive les objets obtenus, soit avec des ingrédients importés, soit avec des ingrédients « locaux » mais suivant les recettes importées. Cela nécessite une très bonne connaissance des techniques d'émaillage « européennes » et « chinoises » pour identifier les innovations utilisées par les artisans chinois. Notre équipe est à l'origine du développement des analyses non-invasives mobiles d'objets émaillés depuis les années 2000, objets européens⁸, chinois⁹, vietnamiens¹⁰ et japonais¹¹. Il est donc possible grâce à la richesse des collections françaises des musées partenaires ou associés au projet (Cité de la céramique-Sèvres et Limoges, musée des Arts décoratifs, musée du Louvre, musée national des Arts asiatiques-Guimet, Musée de l'impératrice Eugénie du château de Fontainebleau, musée d'Orléans) d'identifier les objets Qing dont les émaux présentent des caractéristiques spécifiques. Les procédures d'analyse sur-site Raman et de fluorescence X ayant été déjà largement présentées¹², nous ne présenterons dans cet article que certains des critères d'identification d'ingrédients et de recettes importés d'Europe pour la réalisation des couleurs blanche, bleue, jaune, verte, et rouge (et leurs variantes), puis nous discuterons quelques exemples illustrant les différents types d'objets (émaux peints sur porcelaine, sur métal et cloisonnés) des premiers règnes Qing.

7. Shih, 2007, 2022.

8. Colomban *et al.*, 2020a, 2004; Colomban et Milande, 2006; Colomban, 2008.

9. Kirmizi *et al.*, 2010b.

10. Simsek *et al.*, 2015.

11. Montanari *et al.*, 2018 ; Montanari *et al.*, 2020.

12. Colomban, 2008.

Agents colorants « européens » ou « chinois »

Si l'on excepte les couleurs obtenues par diffraction (céramiques lustrées), le cas du lapis lazuli (chromophore S_n) et certaines phases colorées par des terres rares ou lanthanides développées après 1950, il existe trois types d'agents colorants un émail¹³ : la coloration par dissolution des ions de métaux de transition (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} et Mn^{4+} principalement), la dispersion de nanoparticules de métal (Au^0 et Cu^0) ou de semi-conducteurs (solution solide CdS-CdSe) et l'ajout de pigments, c'est-à-dire de grains cristallins déjà colorés par des métaux de transition ou des lanthanides, préparés à part et mélangés avec de l'émail incolore ou obtenus par nucléation-croissance lors du refroidissement¹⁴. Le pouvoir de coloration du premier groupe (appelé « couleurs transparentes ») est faible (Fig. 1c et 1d) et il n'est pas possible de réaliser des décors complexes par mélange. C'était la technique chinoise traditionnelle élaborée sous la dynastie Tang (618-907), perfectionnée ensuite sous les dynasties Song (960-1279), Yuan (1371-1368) et Ming (1368-1644). De façon grossière, on peut qualifier cette technique de méthode de verrier, efficace pour des couches de verre relativement épaisses (mm). Au contraire, les pigments, du fait de leur grand pouvoir colorant et des possibilités de mélange à l'échelle des grains (-micron), donnent une palette étendue de couleurs qui permet d'obtenir un décor émaillé comparable aux peintures à l'huile (Fig. 1a et 1b). Les décors émaillés complexes sont constitués de couches de verre fines, entre quelques dizaines de microns et une centaine de micron au plus. L'observation des objets émaillés de près impose une grande précision de réalisation. Rappelons que dès la Renaissance, des pigments céramiques (comme les jaunes d'étain et d'étain-antimoine, appelé jaunes de Naples) et des « verres » colorés sont utilisés comme agents colorants en peinture : le plus connu est le smalt (un verre coloré par du cobalt préparé en dissolvant le laitier sous-produit de l'exploitation de l'argent ou du bismuth, riche en cobalt, dans du verre potassique)¹⁵. Les jaunes d'étain et de Naples (composition plus complexe que le premier) sont aussi très utilisés¹⁶.

13. Colomban *et al.*, 2001.

14. Colomban, 2020b ; Colomban, 2021 ; Epler, Epler, 2000.

15. Colomban *et al.*, 2021a.

16. Panighello *et al.*, 2016 ; Montanari *et al.*, 2018.



Fig. 1. – Comparaison entre les décors réalisés en France au xvii^e siècle

a. – Montre, boîtier en or, ca. 1640, Paris (OA8428, musée du Louvre)

b. – Première porcelaine à pâte tendre (Rouen, ca. 1673, manufacture Poterat, MNC4006, Cité de la céramique) et en Chine

c. – Bol en porcelaine dure *doucai* (G5696, musée national des Arts asiatiques-Guimet, marque *Da Qing Kangxi nian zhi*, fin xvii^e-début xviii^e siècle)

d. – Coupe en porcelaine (G4551, musée national des Arts asiatiques-Guimet, première moitié du xviii^e siècle) imitant une coupe en métal émaillé comme le prouve la présence de la signature J.L. pour J. Landin (mort en 1695, maître émailleur à Limoges)

Photographies Philippe Colombar.

Le tableau 1 compare les agents colorants utilisés par les émailleurs d'objets en verre, en céramique et en métal, en Europe et en Chine dans la seconde partie du xvii^e siècle et postérieurement. Nous allons comparer les différentes recettes. Rappelons que la préparation d'un émail se fait en mélangeant une poudre riche en agent colorant (appelée « *anima* » dans les anciennes recettes) à une base (« *corpo* ») contenant la silice et les fondants, optimisée pour satisfaire les contraintes de point de fusion, d'accord de dilatation avec le substrat, de mouillabilité et de viscosité. La première est préparée par les techniques verrières (fritte) tandis que la seconde utilise souvent des ingrédients céramiques non traités thermiquement (argile, kaolin, feldspath, borax, etc.). L'ensemble est broyé à un degré précis. Ce n'est qu'à partir du milieu du xix^e siècle que des « composés chimiques » comme des carbonates, des sulfates, voire des oxydes d'éléments métalliques sont largement utilisés pour préparer la partie colorante des émaux (« *anima* », homogénéisée par fusion préalable, trempe et broyage : la fritte) en remplacement des matières premières naturelles (minerais sélectionnés, broyés, partiellement purifiés par sélection, attaque à l'acide, lavage et traitement thermique) ou des résidus d'autres productions (déchets de métallurgie comme les battitures, les laitiers et scories, etc.)¹⁷. Pour la pâte et la couverte, comme pour l'essentiel de ce qui formera la matrice silicatée de l'émail (« *corpo* »), des matières premières naturelles, argiles, feldspaths, craie, marnes, silex, etc., sont utilisées encore aujourd'hui quasi exclusivement. Une recette liste donc les proportions des produits à mélanger (argile mais aussi pegmatite, feldspath de telle carrière, etc., chaque roche ayant sa composition spécifique), les traitements thermiques à faire préalablement pour certaines matières premières et la température et les conditions de cuisson¹⁸. L'utilisation d'une recette « importée » impose une adaptation car les compositions des matières premières équivalentes sont éminemment variables, même dans une même carrière ou mine. Plusieurs éléments chimiques sont apportés par des matières premières différentes et l'émailleur doit ajuster la balance. La cuisson élimine certains des constituants, l'eau et les composés organiques mais aussi du plomb, une grande partie du lithium et du bore, ce qui fait que les proportions relatives des éléments (la « composition finale ») mesurables dans un volume d'émail sont assez différentes de celles mentionnées dans la recette. Sous l'appellation « ingrédients » se regroupent donc des matières

17. Colomban *et al.*, 2021a.

18. Deck, 1887 ; D'Albis, 2003.

premières plus ou moins transformées, chacune pouvant apporter en plus des éléments utiles des éléments mineurs et des impuretés caractéristiques du contexte géologique ou du processus de sélection-préparation.

Si le substrat est poreux, le décor est appliqué en utilisant de l'eau (d'où la ressemblance avec l'aquarelle), si le support est étanche (émaillage sur porcelaine avec sa couverte déjà cuite), des mélanges essences/huiles-résines/colles sont utilisés, ce qui rapproche la technique de décor de la peinture à l'huile. Nous allons considérer les principales couleurs.

Blanc

Une pâte de porcelaine pauvre en oxyde de fer ($\text{Fe}_2\text{O}_3 < 3\%$ pondéral) et cuite en atmosphère réductrice est blanche. Elle constitue un support pour réaliser le décor, sur la pâte non cuite (décor peint avant dépôt de la couverte : « *underglaze decoration* »), sur la couverte non cuite (« *inglaze decoration* ») ou sur la couverte cuite (ou la pâte cuite) (« *overglaze decoration* »). Dans certains cas, comme pour les émaux sur métal ou sur verre, si le substrat n'est pas assez blanc, une couche d'opacifiant est nécessaire. Il s'agit d'une phase ayant un indice optique plus élevé que le silicate alcalinoterreux ou plombifère constituant la couche de verre appelée émail, glaçure ou couverte. En Europe, la cassitérite (SnO_2) est largement utilisée pour opacifier les verres depuis au moins la fin de l'Empire romain¹⁹; c'est aussi l'opacifiant classique des glaçures des céramiques islamiques, des majoliques, des faïences et des émaux de Limoges. La saturation d'un silicate vitreux en arsenic conduit à la précipitation d'arséniates mixtes de plomb et d'alcalins/alcalinoterreux (une phase est l'apatite $\text{Na}_{1-x}2y\text{K}_x\text{Ca}_y\text{Pb}_4(\text{AsO}_4)_3$ mais des feldspaths riches en arsenic peuvent aussi se former), recette utilisée au moins depuis le xvi^e siècle à Venise, mais pour les verres²⁰. Certains verres et émaux européens et islamiques sont aussi opacifiés à la cendre d'os ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)²¹. Au contraire, les verres chinois, massifs, sont opacifiés par la fluorite (CaF_2)²² depuis au moins la dynastie Tang, et les émaux cloisonnés Ming utilisent cet opacifiant.

19. Neri *et al.*, 2016.

20. Gioffredi Superi *et al.*, 2000; Ricciardi *et al.*, 2009a, 2009b; Colomban, Kirmizi, 2020.

21. Ricciardi *et al.*, 2009; Colomban, Kirmizi, 2020.

Colomban *et al.*, 2004; Colomban, Kirmizi, 2020.

22. Zhou *et al.*, 2019.

Bleu

L'ion Co^{2+} est avec les ions S_n^+ (dans le lapis lazuli et son équivalent synthétique, l'ultramarine) le seul agent colorant des verres avant la découverte de nouveaux pigments dans les années 1970. Son pouvoir colorant est très fort (0.05 % pondéral d'oxyde de cobalt colore fortement un verre/émaïl) ce qui rend sa détection difficile par analyse élémentaire car cette valeur est proche (voire inférieure) de la limite de détection des principales techniques d'analyse utilisables. C'est un élément rare et ses minerais sont de trois types :

1. les dépôts « primaires » issus des nodules métalliques se formant au fond des mers par co-précipitation des métaux de transition sous forme d'oxyhydroxides²³ ;
2. les filons « secondaires » hydrothermaux résultant de la précipitation sous forme de sulfures et d'arséniures associés à 5 éléments (Ni-Co-As-Ag-Bi)²⁴ à partir de la dissolution/transformation des gisements primaires ;
3. les dépôts « tertiaires » d'efflorescences résultant de la corrosion des gisements précédents²⁵.

170

Alors que les gisements européens (et iraniens) sont de type secondaire (filons), les gisements asiatiques sont du premier type : ces minerais asiatiques sont donc très riches en manganèse (Mn) et fer (Fe) alors que les cobalts européens sont très riches en arsenic et contiennent des quantités mineures de nickel, de bismuth, etc. Les phases à base d'arsenic donnant un spectre Raman intense²⁶ et le manganèse étant facilement détecté par XRF²⁷, la différenciation des ingrédients est donc aisée, tant que le processus de sélection/purification des minerais n'a pas (trop) éliminé les éléments associés. Cette purification est générale après 1850. La comparaison des impuretés marquant l'origine des matières premières de la matrice silicatée constituant l'émaïl permet de compléter l'information et d'apprécier le niveau de mélange de diverses sources.

23. Colomban *et al.*, 2021.

24. Kissin, 1992; Colomban *et al.*, 2021a.

25. Colomban *et al.*, 2021a.

26. Colomban *et al.*, 2021b, 2017a, 2017b, 2017c, 2020c.

27. Colomban *et al.*, 2020c.

Jaune

La couleur jaune est traditionnellement obtenue aussi bien en Occident qu'ailleurs par la contribution d'ions Fe^{3+} , les ions Fe^{2+} donnant une coloration faible tirant vers le bleu. L'oxyde de plomb commun (PbO) est jaune, et dès l'Antiquité (Mésopotamie) les émaux plombifères saturés en étain conduisent à la précipitation de $\text{Pb}_2\text{Sn}_2\text{O}_6$, un beau pigment jaune²⁸. Rappelons que l'ajout d'antimoine (Sb) conduisant à la précipitation d'opacifiants (c'est-à-dire blanc CaSb_2O_6 et CaSb_2O_7) est aussi utilisé depuis l'Antiquité²⁹. Les solutions solides complexes de structure pyrochlore ($\text{Pb}_2\text{Sn}_{2-x-y}\text{Sb}_y\text{M}_x\text{O}_{7-d}$ avec $\text{M} = \text{Si}$, jaune de Naples type II), Zn et/ou Fe) offrent une variété de tons jaunes, la large non-stœchiométrie permettant à chaque atelier d'explorer des compositions et nuances spécifiques. Ces phases à base de plomb, d'étain, d'antimoine, etc., sont facilement détectées par micro-spectroscopie Raman, les spectres très intenses variant avec la composition et la température de cuisson et les proportions relatives de Sn , Sb , Fe , Zn se mesurant facilement par fluorescence XRF³⁰.

171

Vert

Les ions Cu^{2+} colorent en turquoise un verre alcalin/alcalino-terreux et en vert «jade» un verre plombifère, et cette recette est utilisée aussi bien en Occident qu'en Orient depuis l'Antiquité. Ces couleurs ne sont pas mélangées. Aussi les majoliques de la Renaissance utilisent l'ajout du pigment jaune (pyrochlore) à un verre bleu pour obtenir des variétés de verts³¹.

Rouge

La couleur rouge des sigillées romaines est obtenue par des phases cristallines de compositions similaires ($\text{Fe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_3$, $\text{M} = \text{Al}$, Ti) mais de structures différentes (hématite ou hercynite), les substitutions partielles et

28. Colomban, 2021b, 2013.

29. Colomban, 2013.

30. Kirmizi *et al.*, 2010; Colomban *et al.*, 2020a, 2020b.

31. Colomban *et al.*, 2001, 2021b, 2017, 2020a, 2020b, 2020c.

la taille des grains ajustant la couleur³². Les Romains utilisaient aussi de façon quasi industrielle la nucléation de nanoparticules de cuivre métallique (Cu^0) pour colorer le verre³³, une méthode venant des émaux celtes. Cette technique est aussi utilisée par les potiers chinois pour la coloration des émaux des porcelaines *Jun* et *Ru*, sang-de-bœuf, etc.³⁴. Le verre couleur rubis obtenu par la dispersion dans une matrice vitreuse de nanoparticules d'or (Au^0) est utilisé par le verrier italien Bernardo Perrotti francisé en Bernard Perrot (venant d'Altare et installé à Orléans) dès le milieu du xvi^{e} siècle³⁵, sans doute avec l'aide de l'alchimiste Marc-Antoine Galaup de Chastuel³⁶ qui aurait obtenu la recette (et les ingrédients?) en Italie. Certains textes supposent que des verres rubis auraient été produits par les Romains, à base d'or seul, mais du cuivre est largement observé simultanément expérimentalement³⁷. La coloration par des nanoparticules métalliques dépend non seulement de la composition de celles-ci, mais aussi de leur dimension, ce qui permet d'ajuster la couleur, du pourpre à l'orange. Si la signature intrinsèque Raman des nanoparticules métalliques ne se mesure que difficilement aux très bas nombres d'onde, la signature associée, intense, de luminescence met en évidence la présence de nanoparticules métallique dont la nature, cuivre ou or, doit être identifiée par fluorescence XRF mobile malgré un signal toujours faible.

32. Froment *et al.*, 2008; Sciau *et al.*, 2011.

33. Neri *et al.*, 2016; Ricciardi *et al.*, 2009; Colomban, 2009.

34. Yang *et al.*, 2005; Sciau *et al.*, 2016; Freestone, Barber, 1992; Kingery, Vandiver, 1983; Zhang, 1984.

35. Colomban, Kirmizi, 2020.

36. Geysant, 2013.

37. Colomban, 2008.

Tableau 1. – Comparaison des agents colorants de verres/émaux en Europe et en Chine au tournant XVII^e-XVIII^e siècles

Couleur	Europe (caractéristiques/ formule)	Date d'innovation (siècle)	Chine (caractéristiques/ formule)	Date d'innovation (dynastie)
Blanc	Cassitérite (SnO_2)	<5 ^e	<u>Importé</u>	
			Fluorite (CaF_2)	Tang (618-907)
	Arséniates de K, Ca et Pb	>16 ^e	<u>Importé</u>	
	($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)	-9 ^e	<u>Rares occurrences, importé?</u>	
Bleu	Cobalt riche en arsenic	Antiquité	<i>Cobalt riche en manganèse</i>	Yuan (1271-1368)
Jaune	Solution solide pyrochlore PbSnO_4-PbSb_2- $x\text{M}_x\text{O}_{7-d}$	Antiquité (Sn) Renaissance (sol. sol.)	$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ions	Han (206 av. J.-C.- 220 apr. J.-C.)
Vert	Cu^{2+}	Antiquité	Cu^{2+}	Han
	<i>bleu + Jaune</i>	Renaissance	<u>Importé</u>	
Rouge	Hematite ($\text{Fe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_3$)	Romain	Hematite ($\text{Fe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_3$)	<Ming (1368-1644)
	Hercynite ($\text{Fe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_3$)	Romain		
	Cu°	Celtes	Cu°	Yuan
	Au°	Romain (?) Renaissance	<u>Importé</u>	

Les phases détectées par micro-spectroscopie Raman mobile sont marquées en gras et celles dont les éléments sont détectés par fluorescence XRF mobile en italique. Les recettes européennes importées en Chine apparaissent soulignées.

Matrices silicatées

La composition de la couche de verre constituant l'émail (ou la couverte) est variable car elle doit satisfaire à différentes caractéristiques imposées par la nature du substrat, sa forme, le cycle de cuisson, ainsi que le décor. Une couverte de porcelaine dure est cuite à haute température (1300 à 1450°C) et est riche en silice et en aluminium; son fondant est sodique, potassique et calcique. Les émaux de porcelaine tendre sont cuits à plus basse température (< 1050°C, au « feu de moufle »), et contiennent une quantité de fondants supérieure (alcalin/alcalinoterreux, borax ou plomb). La composition des émaux posés sur une porcelaine déjà cuite contient encore plus de fondants (ajout de bore et de lithium) et est cuite à des températures inférieures à 900°C (« petit feu »). Il en est de même pour les émaux sur métal. La variation des compositions et du rapport fondants/silice modifie la structure du réseau silicaté formé de tétraèdres SiO_4 connectés par des ions oxygène communs. Cette connectivité détermine la température de fusion, la viscosité et la dilatation thermique, caractéristiques capitales pour la mise en œuvre et en particulier le bon accord émail-tesson. Elle détermine aussi le spectre Raman³⁸.

174

Les décors complexes peints nécessitent soit la superposition de différentes couches d'émail (typiquement avec une épaisseur variant de la dizaine à quelques centaines de microns), soit une juxtaposition de points colorés (de la taille du poil de pinceau, de la centaine de micron au millimètre), soit des mélanges intimes à des échelles de la taille des grains de pigments (plusieurs microns). Seule une analyse (très) locale de composition (à l'échelle du micron) est donc pertinente. La mesure précise des éléments présents doit donc être faite sur une fracture ou coupe fraîche. Sur un objet entier, dans une procédure non-invasive, vu la surface analysée ($\sim 1 \text{ mm}^2$ dans nos mesures) et les caractéristiques intrinsèques de l'interaction rayonnement-matière, les informations obtenues par fluorescence de rayons X ne sont que partielles car selon l'élément dosé dans une même mesure la profondeur analysée varie, de quelques microns pour les éléments légers (Na, K, Ca, Si, Al), à la centaine de microns pour les métaux de transitions et plusieurs millimètres comme pour l'étain ou le bismuth. La mesure est donc « polluée » soit par la corrosion de surface, soit par la couverte ou

38. Colomban, 2012, 2008.

même la pâte située sous le décor d'émaux peints. En outre, la technique ne mesure pas le sodium, le lithium et le bore. La microscopie Raman fournit des informations plus fiables car le volume analysé est petit, mieux défini et ajustable en changeant l'optique de mesure. La technique identifie les phases présentes (donc aussi la composition si les phases ne présentent pas de phénomène de non-stoechiométrie), c'est-à-dire comment sont arrangées, structurées les liaisons chimiques et pas seulement les éléments présents. Les grandeurs spectroscopiques classifient les différents types de matrices silicatées qui sont corrélés à des compositions types. L'association des deux méthodes donne une empreinte digitale de chaque type d'émail et identifie la plupart des phases présentes.

La figure 2³⁹ illustre comment l'analyse Raman classe les verres et émaux, matrices silicatées faites de tétraèdres SiO_4 plus ou moins connectés par les atomes oxygène communs. Des spectres typiques sont présentés dans la figure 3⁴⁰. Dans un verre très riche en silice, donc fortement polymérisé, le mode d'élongation Si-O du tétraèdre est à haute énergie ($\sim 1030\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$, axe Y vertical de l'abaque, Fig. 2, page suivante); au contraire, dans un verre fondant à basse température, très dépolymérisé, c'est-à-dire où les tétraèdres sont peu connectés, le mode est en dessous de 1000 cm^{-1} ⁴¹. Le mode de déformation Si-O (axe horizontal X de l'abaque, Fig. 2) est fortement modifié par les ions «fondants» (sodium, potassium, calcium ou plomb) distribués entre les tétraèdres SiO_4 . La figure 2 présente la comparaison des données obtenues sur des dizaines d'émaux de Limoges et de cloisonnés chinois de différentes couleurs, produits respectivement entre la Renaissance et le XIX^e siècle, et depuis la fin de la dynastie Ming⁴². Les émaux de Limoges sont soit sodiques (composition de type B) soit sodo-calciques (type B'), sauf dans la seconde partie du XIX^e siècle où la composition devient riche en plomb (type A), très dépolymérisée, ce qui facilite une production à plus faible température – donc à moindre coût – et l'étendue de la palette de couleurs⁴³. Au contraire, les émaux cloisonnés chinois utilisent exclusivement des compositions très dépolymérisées, à base de plomb sauf pour certaines couleurs (bleu et vert) de rares objets attribués à la fin XVII^e siècle et au

39. Plus de détails dans Colomban *et al.*, 2017b.

40. Plus de détails dans Colomban *et al.*, 2017c.

41. Colomban, 2012.

42. Colomban *et al.*, 2017a.

43. Kirmizi *et al.*, 2010b.

xviii^e siècle⁴⁴. On peut noter la très faible dispersion des paramètres mesurés pour deux objets cloisonnés du xviii^e siècle, ce qui indique une fabrication standardisée venant d'un même atelier et donne une illustration de la répétabilité des mesures. L'utilisation d'émaux alcalins pour certaines couleurs vertes dans des objets chinois (en haut du diagramme) en remplacement des compositions traditionnelles au plomb est consistante avec l'utilisation de recettes étrangères, en lien avec la présence des jésuites.

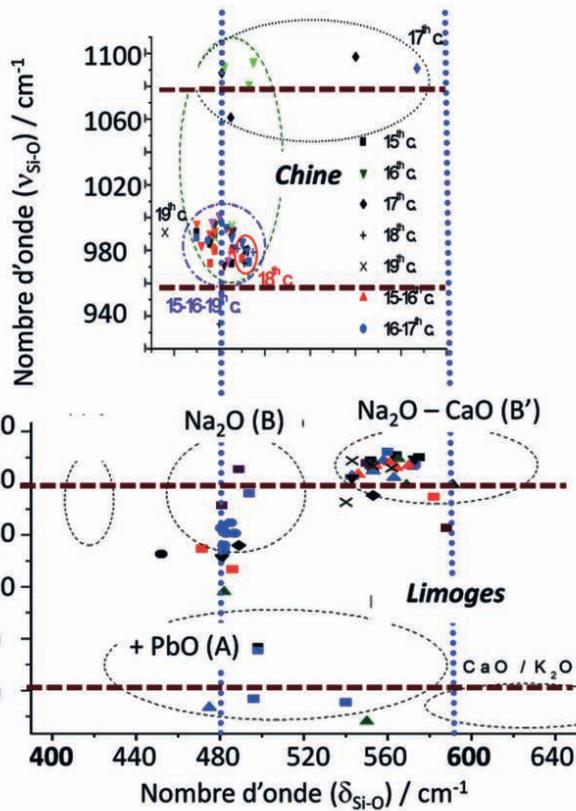


Fig. 2. – Comparaison de la position en nombre d'onde des composantes Raman des modes d'élongation (ν_{Si-O}) et de déformation (δ_{Si-O}) mesurées pour des émaux de Limoges et cloisonnés chinois de différentes couleurs produits à différentes périodes, du xvi^e au xix^e siècle

Les fondants sont indiqués.

44. Kirmizi *et al.*, 2010a.

Quelques exemples : comparaison d'objets préparés par différentes recettes

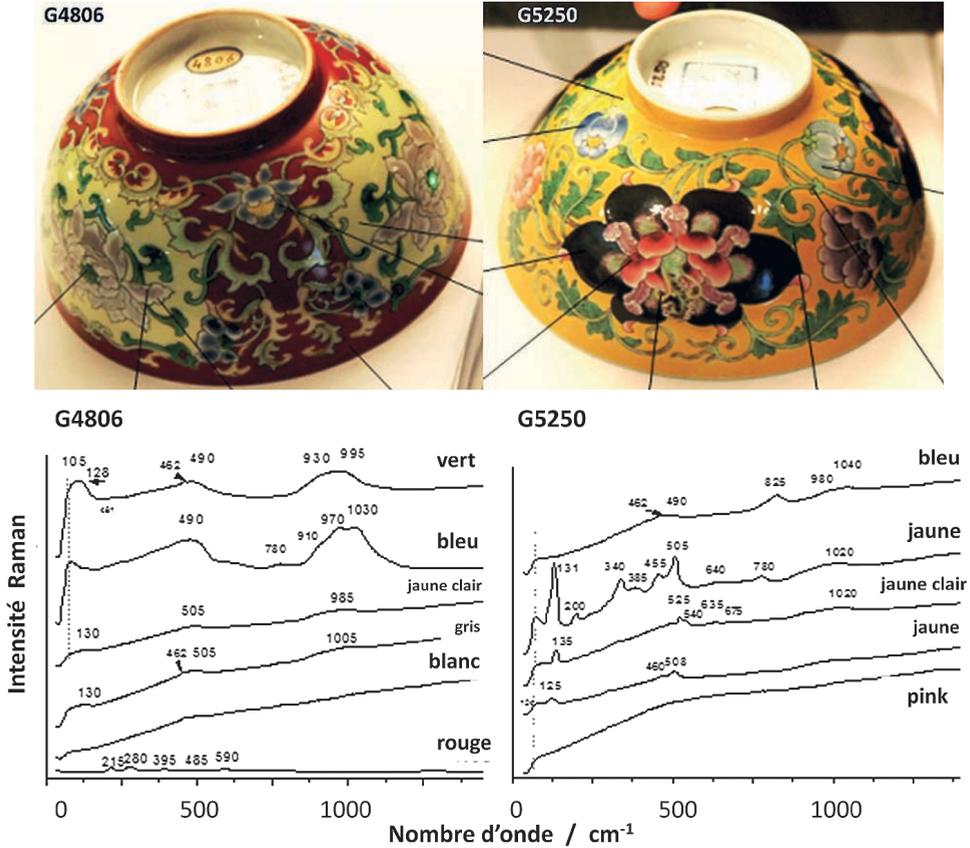
Les analyses non-invasives mobiles réalisées dans le cadre du programme de coopération CNRS-Beijing Palace Museum et de l'ANR EnamelFC ont permis d'identifier les agents colorants et les types de matrice silicatée pour de nombreux objets chinois, en métal ou porcelaine, des collections françaises mentionnées au début de cet article. Les quelques exemples présentés illustrent l'efficacité – et les limites – des analyses sur site, non-invasives, de pièces représentatives des diverses productions (décors peints sur porcelaine ou métal) et des différents règnes (Kangxi, Yongzheng et Qianlong).

La figure 3 montre deux bols aux décors assez comparables. L'analyse par micro-spectroscopie Raman, sur site, révèle que les agents colorants et les matrices silicatées diffèrent⁴⁵. Le bol G4806 n'utilise pas de pigments (sauf pour le rouge à base d'hématite) et la coloration est obtenue par des ions (« couleurs transparentes ») comme sous la dynastie Ming. Ce bol porte pourtant la marque de règne Yongzheng (1722-1735) et est qualifié de *huafalang*, c'est-à-dire fait avec des « couleurs étrangères » à l'atelier impérial de Pékin⁴⁶. La présence de traces de pigment pyrochlore ne peut être exclue (il y a peut-être un très faible pic à 130 cm^{-1}) mais leur contribution à la coloration est négligeable. Au contraire, le bol G5250 – plus ancien vers 1710-1720, d'après la marque Kangxi (1661-1722) et l'examen stylistique du décor⁴⁷ – atteste l'utilisation de recettes européennes : le spectre Raman des zones bleues montre la bande à 825 cm^{-1} caractéristique d'une phase apatite à base d'arsenic et de plomb ; les zones jaunes et vert-tendre sont colorées par un pigment pyrochlore Pb-Sn-Sb (pics caractéristiques à ~ 135 et 505 cm^{-1}) et d'autres régions jaunes par du pyrochlore Pb-Sn (pic à 125 cm^{-1}). Comme l'indique le signal de fluorescence caractéristique, les zones roses (« *pink* ») sont obtenues par des nanoparticules métalliques. L'analyse de fluorescence des rayons X identifie des traces d'or. Cette technique de coloration par une dispersion d'or colloïdal est appelée « pourpre de Cassius », et est à l'origine de l'appellation « Famille rose » donnée aux objets présentant un décor utilisant cette couleur.

45. Colomban *et al.*, 2017c.

46. Colomban *et al.*, 2017b.

47. Colomban *et al.*, 2017c.



178

Fig. 3. – Bols de la collection du musée national des Arts asiatiques-Guimet avec les marques *Yongzheng yu zhi* (G4806, décor *huafalang/yangcai*) et *Kangxi yu zhi* (G5250, décor *huafalang*) et spectres Raman correspondants pour les différentes couleurs

Les traits indiquent les points de mesure.

Photographies Philippe Colomban.

La figure 4⁴⁸ représente un décor sur porcelaine attribué à l'époque Qianlong particulièrement caractéristique de la virtuosité technique acquise par les artisans chinois. La finesse du décor s'ajoute à la large palette déjà acquise dans les décors présentés dans la figure 3.

48. Colomban *et al.*, 2020b.

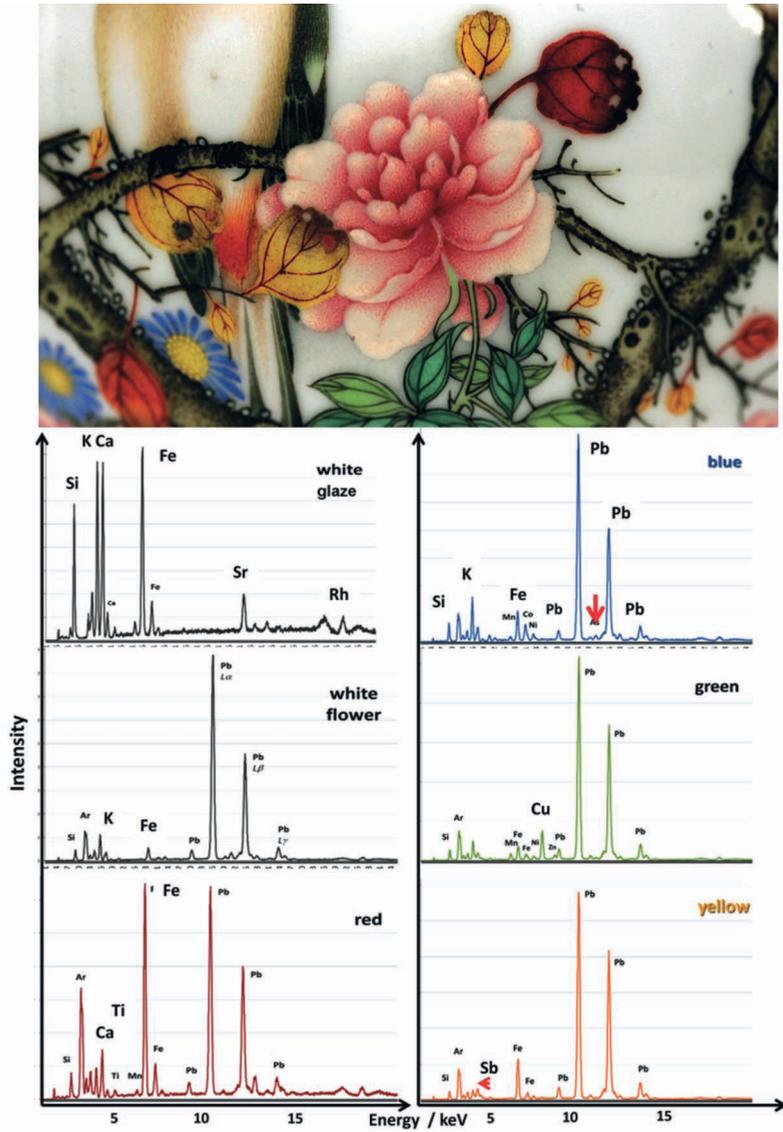


Fig. 4. – Décor peint émaillé sur porcelaine (musée du Louvre, TH457, époque Qianlong) et spectres de fluorescence des rayons X obtenus sur la couverte (« white glaze »), un pétale bleu (« blue »), le pétale blanc de la fleur rose (« white flower »), la feuille rouge (« red »), un pétale vert (« green ») et une feuille jaune (« yellow »)

Les flèches indiquent les pics As et Sb.

Photographie Philippe Colombar.

Les spectres de fluorescence de rayons X obtenus avec le dispositif mobile sur site sur les différentes couleurs donnent une vue des informations procurées par ces spectres. Rappelons que l'intensité relative des pics n'est pas directement fonction de la teneur en chaque élément mais dépend du processus d'interaction lumière-matière. Ainsi le pic de l'élément le plus abondant, le silicium (Si) est peu intense alors que ceux d'impuretés comme le rubidium (Rb) ou le strontium (Sr), dont les teneurs sont plus de mille fois plus faibles, sont intenses (Fig. 4). La différenciation entre le spectre de la couverte présentant des pics intenses pour les éléments Si, K, et Na (et aussi Fe) et ceux des émaux de « petit feu », plombifères est évidente, comme l'atteste la forte intensité des pics du plomb et, en particulier, les deux pics intenses des transitions $L\alpha$ et $L\beta$ ⁴⁹. De même les spectres Raman (non montrés) sont différents : celui de la couverte est très peu intense (analogue à celui du spectre « *white* », G4806, Fig. 2) ; au contraire le spectre des émaux au plomb de « petit feu », est intense (analogue au spectre « *blue* » et « *green* » du G4806, Fig. 2). Noter que les intensités XRF ne sont pas comparables directement aux teneurs, et un calcul doit être fait pour les comparer, mais ces comparaisons ne peuvent se faire qu'élément par élément en supposant que les épaisseurs des émaux peints soient comparables. En effet, de par la loi de Beer-Lambert, la profondeur explorée varie selon l'élément étudié (sa position sur l'échelle X des énergies)⁵⁰ : la mesure des éléments légers se fait donc dans la couche près de la surface (quelques μm), celle des métaux de transition sur 100 à 200 μm de profondeur (valeur généralement comparable à l'épaisseur de l'émail) et celle des éléments lourds (plomb, étain, bismuth) sur plusieurs centaines de μm , voire plusieurs millimètres. Le substrat contribue alors fortement. De plus, le concept de composition d'émail n'a pas de sens pour des émaux peints du fait de leur hétérogénéité intrinsèque multi-échelles. Les pics XRF des métaux de transition étant observés dans une gamme d'énergie limitée, ils visualisent relativement bien les teneurs, mais la superposition du pic du cobalt ($K\alpha$) avec l'un des pics du fer ($K\beta$) limite l'information visuelle et un calcul doit être fait pour comparer les teneurs en cobalt.

Les signaux des métaux associés au cobalt (Mn, Fe, Ni, Zn, Ag, Bi) sont facilement comparés. L'intensité du pic potassium (K) en association avec

49. Colomban *et al.*, 2020b.

50. Demisar Arli *et al.*, 2020.

le cobalt (Co) dans le bleu indique l'utilisation de smalt⁵¹, la matière qui est utilisée en Europe, comme source de cobalt. Le pic principal de l'arsenic (K α) est à la même énergie que celle du pic L α du plomb, et seul le second pic, situé entre les deux pics intenses du plomb, plus faible, permet d'évaluer le niveau d'arsenic. L'arsenic apporté par le cobalt (il peut y avoir quatre fois plus d'arsenic que de cobalt dans le minerai) réagit avec le plomb et les fondants (Ca et K) pour donner différentes phases, opacifiantes, magnifiant la couleur. La signature intense des phases de type arséniate en micro-spectroscopie Raman détecte sans ambiguïté la présence d'arséniate⁵². L'étain et l'antimoine se détectent aussi facilement dans le domaine d'énergie 22-28 keV, non représenté dans la figure⁵³.

Les instruments mobiles XRF de dernière génération permettent, si la surface à étudier est plate, de réaliser des cartographies comme dans la figure 5⁵⁴. L'analyse est plus lente mais permet de contrôler la représentativité des mesures ponctuelles. La figure 5 présente une verseuse en or, d'une paire, portant la marque impériale Qianlong, au décor raffiné associant émaux cloisonnés, émaux peints et gemmes. Cet objet, provenant du sac du Palais d'été (Pékin) par l'expédition franco-anglaise, a été acheté par Napoléon III et offert à son épouse, l'impératrice Eugénie. La comparaison des intensités des signaux relatifs au cobalt et au manganèse (le manganèse est aussi utilisé dans la ceinture marron) montre qu'il n'y a pas de corrélation pour la zone bleue entre les présences de Mn et de Co, ce qui exclut l'usage de minerais de cobalt provenant des sites asiatiques utilisés sous les Ming (<1644) et pendant l'essentiel du règne de Kangxi, et conforte l'utilisation de cobalt importé d'Europe (smalt).

En effet les gisements de cobalt asiatiques sont des sites primaires où les teneurs en manganèse et fer sont comparables à celles en cobalt, tandis que les mines européennes exploitent des sites secondaires, des filons hydrothermaux quasiment sans manganèse mais riches en arsenic, soufre, argent et bismuth. La distribution de l'élément étain dans la zone verte est évidente par le haut niveau du signal Sn, comme sa non-utilisation pour la ceinture blanche obtenue par un arséniate (cartographie non montrée).

51. Colomban *et al.*, 2021a.

52. Colomban *et al.*, 2017a, 2020b.

53. Colomban *et al.*, 2020b, 2020c.

54. Colomban *et al.*, 2022.

Une analyse approfondie des spectres Raman (Fig. 5) donne des informations sur les différentes phases, cristallines ou amorphes, et leur association pour obtenir une couleur particulière. L'analyse Raman est effectuée sur un spot de quelques μm^2 . Les composantes larges des massifs vers 500 et 1000 cm^{-1} , dominantes dans le spectre de la zone bleue sont celles de la signature des tétraèdres (SiO_4) constituant la matrice vitreuse (Fig. 2). Les intensités des massifs de déformation et d'élongation Si-O sont typiques d'un verre dépolymérisé cuit à une température $<1000^\circ\text{C}$ ⁵⁵. Le pic à $\sim 825 \text{ cm}^{-1}$ est celui de cristaux d'arséniate de plomb-calcium/potassium; le pic fin à 975 cm^{-1} est caractéristique de la wollastonite (CaSiO_3), ce qui indique un verre saturé en calcium (en plus du plomb)⁵⁶. Sur le spectre de la zone verte, on observe à la fois les contributions larges de la matrice silicatée, les pics fins à $\sim 135, 345, 450$ et 505 cm^{-1} de la phase pyrochlore riche en antimoine (jaune de Naples), le doublet de la cassitérite (SnO_2 , $\sim 635\text{-}775 \text{ cm}^{-1}$), le pic principal de l'arséniate de plomb-calcium-potassium ($\sim 825 \text{ cm}^{-1}$), celui de la wollastonite ($\sim 975 \text{ cm}^{-1}$) et celui de l'hématite (1320 cm^{-1} , Fe_2O_3) ainsi qu'un peu de carbone (doublet 1350-1590 cm^{-1}). La présence de ces huit différentes phases (deux amorphes et six cristallines) dans un volume analysé de l'ordre du μm^3 est typique d'un décor réalisé par mélange de pigments, démontrant l'hétérogénéité à une échelle inférieure à la résolution de l'œil humain. C'est cette possibilité de mélange intime d'agents colorants qui permet la sophistication du décor émaillé peint.

L'identification des premiers objets utilisant des recettes importées d'Europe est un objectif important du travail. Par exemple, la figure 6 présente un bronze doré cloisonné de la collection du Musée de l'impératrice Eugénie du château de Fontainebleau, constituée par Napoléon III et l'impératrice Eugénie⁵⁷. L'analyse identifie l'usage novateur de deux types de pigment pyrochlore, un de composition proche de $\text{Pb}_2\text{Sn}_2\text{O}_6$ pour le jaune, pigment apparu sous le règne de Wanli (1573-1620, dynastie Ming) et une composition plus complexe pour le vert-jaune. Les autres couleurs utilisent des techniques classiques « chinoises » : le blanc à la fluorite (pic à $\sim 315 \text{ cm}^{-1}$), le turquoise par coloration d'ions Cu^{2+} dans un verre alcalino-plombifère et le bleu par des ions Co^{2+} d'un minerai sans arsenic (donc asiatique)⁵⁸.

55. Colomban, 2012.

56. Colomban *et al.*, 2021b.

57. Colomban *et al.*, 2020a.

58. Colomban *et al.*, 2020a, 2022b, 2022c.

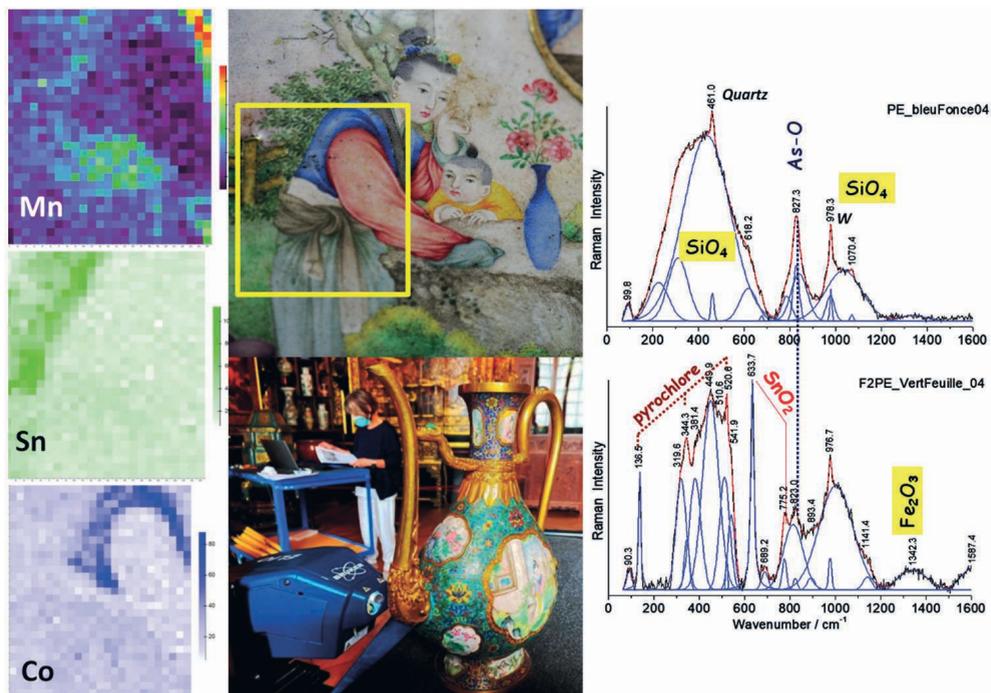
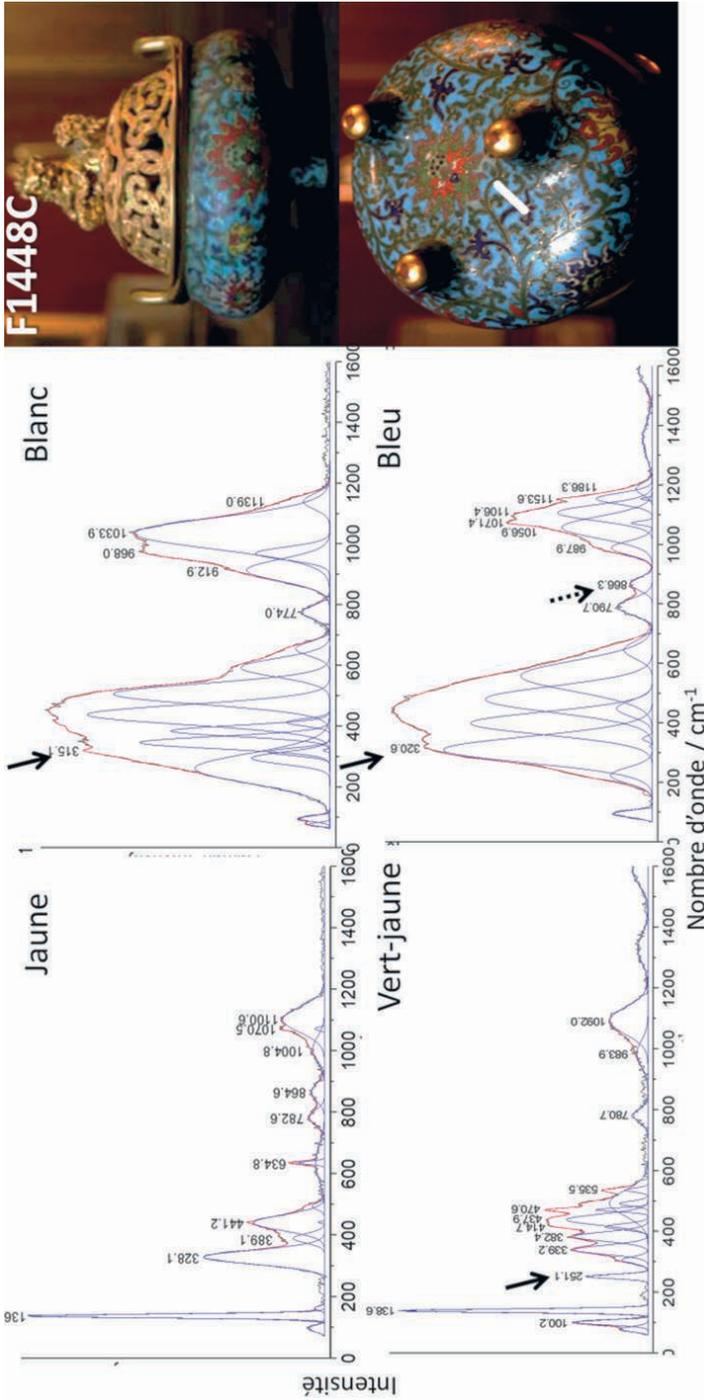


Fig. 5. – Analyse par XRF d'une aiguïère en or décorée par des émaux cloisonnés et peints (Musée de l'impératrice Eugénie du château de Fontainebleau, F1467C, époque Qianlong, 1735-1796)

Exemples de spectres Raman après soustraction du fond continu et simulation des différentes composantes pour les régions bleue (gilet, PE_bleuFonce04) et verte (feuille, F2PE_VertFeuille_04) du décor peint. À gauche, comparaison des cartographies pour les éléments Mn, Sn et Co obtenu par fluorescence des rayons X mobile. À droite, la zone analysée en émail peint est délimitée par le carré jaune.

Photographies Philippe Colombar.



F1448C



Fig. 6. – Exemples de spectres Raman après soustraction du fond continu et simulation des différentes composantes pour les régions jaune, vert-jaune, blanche et bleu démaux cloisonnés d'un brûleur d'encens (Musée de l'impératrice Eugénie du château de Fontainebleau, F1448C) attribué à la fin du règne de Kangxi

Le pigment jaune est un jaune d'étain classique avec des traces de cassitérite, le pigment vert-jaune est plus complexe (bande supplémentaire). Pour l'émail blanc, le pic faible à 315 cm^{-1} est le principal de l'opacifiant fluorite ; noter des traces d'arséniate dans l'émail bleu (~830-850 cm^{-1}).

Photographies Philippe Colomban.

Perspectives

Cette présentation succincte de la démarche d'analyse sur-site illustrée de quelques exemples montre l'efficacité de la combinaison des spectroscopies de fluorescence des rayons X et Raman pour identifier de façon parfaitement non-invasive les techniques de coloration d'objets exceptionnels. Des centaines d'objets émaillés européens et islamiques (porcelaines, faïences, verres, émaux sur métal) et des dizaines d'objets chinois de différents types (porcelaines, émaux sur métaux), ainsi que quelques objets japonais⁵⁹ ont été ainsi analysés. L'utilisation de recettes européennes ainsi que celle du cobalt importé d'Europe ont été mises en évidence pour certains objets chinois (et japonais). Les différents contextes géologiques européens et asiatiques concernant les sources de cobalt permettent une identification sans ambiguïté de l'utilisation de cobalt européen. La comparaison de certains niveaux d'impuretés comme le strontium, le rubidium, l'yttrium, le zirconium et l'uranium distingue l'usage d'ingrédients européens ou asiatiques⁶⁰.

L'analyse approfondie des données doit permettre de préciser de nombreux points. Par exemple, des spectres intenses et fins de pigment indiquent une bonne cristallinité, donc une préparation préalable optimisée et donc des informations sur la recette. Une étude reste à faire pour comparer sur un nombre d'objets statistiquement plus représentatif l'évolution temporelle des fréquences d'usage des différentes recettes. La difficulté de disposer de tessons semblables aux objets limite le champ des analyses : ainsi des analyses destructives par microscopie électronique en transmission ou la détermination des traces, en particulier des signatures isotopiques de certains éléments par LA-ICP-MS, apporteraient des informations complémentaires sur les similitudes de production, l'identification d'ateliers utilisant les mêmes ingrédients, etc.

Sur la base du corpus étudié (près d'une centaine de pièces), il apparaît que les porcelaines à décor peint avec marques ou attribuées au règne de Yongzheng réutilisent des techniques « Ming », alors que les productions précédentes sous Kangxi et postérieures (Qianlong) utilisent plus fortement les recettes/ingrédients européens. Les couleurs européennes (jaune, vert) apparaissent

59. Montanari *et al.*, 2020; Montanari *et al.*, 2022.

60. Colomban, 2022a; Colomban *et al.*, 2022b, 2023; Bellemare, 2022.

si l'on s'appuie sur des datations sur critères stylistiques sur des objets de lettrés (pots-à-eau du musée Guimet⁶¹ et de la fondation Baur⁶², tripode à encens de Fontainebleau, etc.) sans marque impériale. Cela indique-t-il que les ingrédients importés ont d'abord été « testés » sur ce type d'objet avant d'être mis en œuvre pour réaliser des bols et plats plus sophistiqués destinés à l'empereur comme ceux présents sur la figure 2 ? D'autres questions plus précises se posent : à partir de quand des pigments équivalents à ceux importés sont-ils préparés en Chine, etc. ? Il serait nécessaire de mener une étude statistique par type d'objet, par couleur, par période des proportions d'usage des différentes techniques, à l'atelier impérial de Pékin mais aussi dans les autres ateliers impériaux et dans les fours privés de Canton.

Bibliographie

BELLEMARE Julie, « A New Palette: Reassessing the Development of Enamel Colors in Early-Eighteenth-Century China », *Journal of Glass Studies*, n° 64, 2022, p. 147-167.

BORSOOK Eve, GIOFFREDI SUPERBI E. Fiorella, PAGLIARULO Giovanni (dir.), *Medieval Mosaics: Light, Color, Materials*, Florence, Silvana Editoriale, 2000.

COLOMBAN Philippe, « Décors émaillés : comprendre les secrets des productions du XVIII^e siècle en Chine », *Le secrets des couleurs. Bulletin Fondation Baur*, n° 80, 2022, p. 11-23.

COLOMBAN Philippe, « Glass, Ceramics and Enamelled Objects », dans GARSIDE Paul, RICHARDSON Elisabeth (dir.), *Conservation Science: Heritage Materials*, Londres, Royal Society of Chemistry, 2021, p. 200-247.

COLOMBAN Philippe, « Glaze and Enamels », dans RICHEL Pascal (dir.), *Encyclopedia of Glass Science, Technology, History and Culture*, Hoboken, John Wiley and Sons Inc., 2020, p. 1309-1326.

COLOMBAN Philippe, « The Destructive/Non-Destructive Identification of Enamelled Pottery and Glass Artifacts and Associated Pigments. A Brief Overview », *Arts*, n° 2, 2013, p. 77-110.

61. Colomban *et al.*, 2022a.

62. *Ibid.*

COLOMBAN Philippe, « Non-Destructive Raman Analysis of Ancient Glasses and Glazes », dans JANSSENS Koen (dir.), *Modern Methods for Analysing Archaeological and Historical Glass*, Londres, John Wiley and Sons Ltd., 2012, p. 275-300.

COLOMBAN Philippe, « 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 », *Journal of Nano Research*, n° 8, 2009, p. 109-132.

COLOMBAN Philippe, « On-site Raman Identification and Dating of Ancient Glasses : Procedures and Tools », *Journal of Cultural Heritage*, n° 9 (Suppl.), 2008, p. 55-e60.

COLOMBAN Philippe, SIMSEK FRANCI Gulsu, BURLLOT Jacques, ZHAO Bing, CLAIS Jean-Baptiste, DELERY Claire, « Non-Invasive On-Site pXRF Analysis of Coloring Agents, Marks and Enamels of Qing Imperial and Non-Imperial Porcelain », *Ceramics*, 2023, p. 447-474.

COLOMBAN Philippe, GIRONDA Michele, EDWARDS Howell G.M., MESQUI Viviane, « The Enamels of the First (Soft-Paste) European Blue-And-White Porcelains: Rouen, Saint-Cloud and Paris Factories. Complementarity of Raman and X-Ray Fluorescence Analyses with Mobile Instruments to Identify the Cobalt Ore », *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 52, n° 12, 2022a, p. 2246-2261.

COLOMBAN Philippe, SIMSEK FRANCI Gulsu, GIRONDA Michele, D'ABRIGÉON Pauline, SCHUMACHER Anne-Claire, « PxrF Data Evaluation Methodology for On-Site Analysis of Precious Artifacts. Cobalt Used in the Blue Decoration of Qing Dynasty Overglazed Porcelain Enamelled at Customs District (Guangzhou), Jingdezhen and Zaobanchu (Beijing) Workshops », *Heritage*, n° 5, 2022b, p. 1752-1778.

COLOMBAN Philippe, SIMSEK FRANCI Gulsu, GIRONDA Michele, D'ABRIGÉON Pauline, « Distinguishing Genuine Imperial Qing Dynasty Porcelain from Ancient Replicas Y On-Site Non-Invasive XRF and Raman Spectroscopy », *Materials*, n° 15, 2022c, p. 5747.

COLOMBAN Philippe, KIRMIZI Burcu, SIMSEK FRANCI Gulsu, « Cobalt and Associated Impurities in Blue (and Green) Glass, Glaze and Enamel: Relationships between Raw Materials, Processing, Composition, Phases and International Trade », *Minerals*, n° 11, 2021a, p. 633.

COLOMBAN Philippe, GIRONDA Michele, VANGU Divine, KIRMIZI Burcu, ZHAO Bing, COCHET Vincent, «The Technology Transfer from Europe to China in the 17th-18th Centuries: Non-Invasive On-Site XRF and Raman Analyses of Chinese Qing Dynasty Enamelled Masterpieces Made Using European Ingredients/Recipes», *Materials*, n° 14, 2021b, p. 7434.

COLOMBAN Philippe, KIRMIZI Burcu, «Non-Invasive On-Site Raman Study of Polychrome and White Enamelled Glass Artefacts in Imitation of Porcelain Assigned to Bernard Perrot and his Followers», *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 51, n° 1, 2020, p. 133-146.

COLOMBAN Philippe, KIRMIZI Burcu, ZHAO Bing, CLAIS Jean-Baptiste, YANG Yong, DROGUET Vincent, «Non-Invasive On-Site Raman Study of Pigments and Glassy Matrix of 17th-18th Century Painted Enamelled Chinese Metal Wares : Comparaison with French Enamelling Technology», *Coatings*, n° 10, 2020a, p. 471.

COLOMBAN Philippe, KIRMIZI Burcu, ZHAO Bing, CLAIS Jean-Baptiste, YANG Yong, DROGUET Vincent, «Investigation of the Pigments and Glassy Matrix of Painted Enamelled Qing Dynasty Chinese Porcelains by Noninvasive On-Site Raman Microspectroscopy», *Heritage*, vol. 3, n° 3, 2020b, p. 915-940.

COLOMBAN Philippe, KIRMIZI Burcu, GOUGEON Catherine, GIRONDA Michele, CARDINAL Catherine, «Pigments and Glassy Matrix of the 17th-18th Century Enamelled French Watches: A Non-Invasive On-Site Raman and PxrF Study», *Journal of Cultural Heritage*, n° 44, 2020c, p. 1-14.

COLOMBAN, Philippe, AMBROSI Florian, NGO Anh-Tu, LU Ting-An, FENG Xiong-Lin, CHEN Stephen, CHOI Chung-Lit, «Comparative Analysis of *Wucai* Chinese Porcelains Using Mobile and Fixed Raman Microspectrometers», *Ceramics International*, vol. 43, n° 16, 2017a, p. 14244-14256.

COLOMBAN Philippe, ARBERET Lucie, KIRMIZI Burcu, «On-Site Raman Analysis of 17th and 18th Century Limoges Enamels: Implications on the European Cobalt Sources and the Technological Relationship between Limoges and Chinese Enamels», *Ceramics International*, vol. 43, n° 13, 2017b, p. 10158-10165.

COLOMBAN Philippe, ZHANG Yizheng, ZHAO Bing, « Non-Invasive Raman Analyses of *Huafalang* and Related Porcelain Wares. Searching for Evidence for Innovative Pigment Technologies », *Ceramics International*, vol. 43, n° 15, 2017c, p. 12079-12088.

COLOMBAN Philippe, MILANDE Véronique, « On Site Analysis of the Earliest Known Meissen Porcelain and Stoneware », *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 37, n° 5, 2006, p. 606-613.

COLOMBAN Philippe, MILANDE Véronique, LE BIHAN Lionel, « On-Site Raman Analysis of Iznik Pottery Glazes and Pigment », *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 35, n° 7, 2004a, p. 527-535.

COLOMBAN Philippe, MILANDE Véronique, LUCAS Hervé, « On-site Raman Analysis of Medici Porcelain », *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 35, n° 1, 2004b, p. 68-72.

COLOMBAN Philippe, SAGON Gérard, FAUREL Xavier, « Differentiation of Antique Ceramics from the Raman Spectra of their Coloured Glazes and Paintings », *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 32, n° 5, 2001, p. 351-360.

CURTIS Emily B., « Aspects of a Multi-Faceted Process: The Circulation of Enamel Wares between the Vatican and Kangxi's Court », dans ZHAO Bing, LANDRY-DERON Isabelle, SIMON Fabien (dir.), *Des arts diplomatiques. Les cadeaux diplomatiques entre la Chine et l'Europe aux XVII^e-XVIII^e siècles. Pratiques et enjeux*, n° 43 de *Extrême-Orient, Extrême-Occident*, 2020, p. 29-39.

D'ALBIS Antoine, *Traité de la porcelaine de Sèvres*, Dijon, Éditions Faton, 2003.

DECK Théodore, *La Faïence*, Paris, Maison Quantin, 1887.

DEMIRSAR ARLI Belgin, SIMSEK FRANCI Gulsu, KAYA Sennur *et al.*, « Portable X-Ray Fluorescence (P-XRF) Uncertainty Estimation for Glazed Ceramic Analysis: Case of Iznik Tiles », *Heritage*, n° 3, 2020, p. 1302-1329.

EPLER, Richard A., EPLER, Douglas R., *Glazes and Glass Coatings*, Westerville, The American Ceramic Society, 2000.

FERCHAULT DE RÉAUMUR René-Antoine, « Art de faire une nouvelle espèce de porcelaine par des moyens extrêmement simples & faciles ou de transformer le verre en porcelaine », *Mémoires de l'Académie royale des sciences*, Paris, 1739, p. 370, https://www.academie-sciences.fr/pdf/dossiers/Reaumur/Reaumur_pdf/p370_388_vol3536m.pdf.

FERCHAULT DE RÉAUMUR René-Antoine, « 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 », *Mémoires de l'Académie royale des sciences*, Paris, 1729, p. 325, https://www.academie-sciences.fr/pdf/dossiers/Reaumur/Reaumur_pdf/p325_344_vol3527m.pdf.

FERCHAULT DE RÉAUMUR René-Antoine, « Idée générale des différentes manières dont on peut faire la porcelaine & quelles sont les véritables matières de celle de la Chine », *Mémoires de l'Académie royale des sciences*, Paris, 1727, p. 185, https://www.academie-sciences.fr/pdf/dossiers/Reaumur/Reaumur_pdf/p185_203_vol3589m.pdf.

FREESTONE Ian C., BARBER Daniel J., « The Development of the Colour of Sacrificial Red Glaze with Special Reference to a Qing Dynasty Saucer Dish », dans SCOTT Rosemary E. (dir.), *Chinese Copper Red Wares*, Londres, Percival David Foundation of Chinese Art/University of London/School of Oriental and African Art, 1992, p. 53-62.

FROMENT Françoise, TOURNIÉ Aurélie, COLOMBAN Philippe, « Raman Identification of Natural Red to Yellow Pigments: Ochre and Iron-Containing Ores », *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 39, n° 5, 2008, p. 560-568.

GEYSSANT Jeanne (dir.), *Bernard Perrot (1640-1709). Secrets et chefs-d'œuvre des verreries royales d'Orléans*, Paris, Musée des Beaux-Arts d'Orléans/SOMOGY Éditions d'Art, 2013.

KINGERY Walter D., VANDIVER Pamela B., « The Eighteenth-Century Change in Technology and Style from the *Famille-Verte* Palette to the *Famille-Rose* Palette », dans KINGERY Walter D. (dir.), *Technology and Style*, Columbus, The American Ceramic Society (Ceramics and Civilization), 1986, vol. 2, p. 363-381.

KINGERY Walter D., VANDIVER Pamela B., « Song Dynasty Jun(Chung) Ware Glazes », *American Ceramic Bulletin*, n° 62, 1983, p. 1269-1274.

KIRMIZI Burcu, COLOMBAN Philippe, QUETTE Béatrice, « On-Site Analysis of Chinese *Cloisonné* Enamels from Fifteenth to Nineteenth Centuries », *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 41, n° 7, 2010a, p. 780-790.

KIRMIZI Burcu, COLOMBAN Philippe, BLANC Monique, « On-Site Analysis of Limoges Enamels from Sixteenth to Nineteenth Centuries: An Attempt to Differentiate between Genuine Artefacts and Copies », *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 41, n° 10, 2010b, p. 1240-1247.

KISSIN Stephen A., « Five-Element (Ni-Co-As-Ag-Bi) Veins », *Geoscience Canada*, vol. 19, n° 3, 1992, p. 113-124.

LILI Fang, *La céramique chinoise*, Pékin, China Intercontinental Press, 2011.

MONTANARI Riccardo, ALBERGHINA Maria Francesca, CASANOVA MUNICCHIA A., MASSA Emilio, PELAGOTTI Alberto, PELOSI Claudia, SCHIAVONE Salvatore, SODO Alberto, « A Polychrome Mukozuke (1624-1644) Porcelain Offers a new Hypothesis on the Introduction of European Enameling Technology in Japan », *Journal of Cultural Heritage*, n° 32, 2018, p. 232-237.

MONTANARI Riccardo, ALBERGHINA Maria Francesca, SCHIAVONE Salvatore, PELOSI Claudia, « The Jesuit Painting Seminario in Japan: European Renaissance Technology and its Influence on Far Eastern Art », *X-ray Spectrometry*, vol. 51, n° 1, 2022, p. 64-85.

MONTANARI Riccardo, MURAKAMI Nobuyuki, COLOMBAN Philippe, ALBERGHINA Maria Francesca, PELOSI, Claudia, SCHIAVONE, Salvatore, « 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*, n° 8, 2020, p. 48.

NERI Elisabeth, MORVAN Cédric, COLOMBAN Philippe, GUERRA Maria F., PRIGENT Vincent, « Late Roman and Byzantine Mosaic Opaque "Glass-Ceramics" Tesserae (5th-9th Century) », *Ceramics International*, vol. 42, n° 16, 2016, p. 18859-18869.

PANIGHELLO Serena, KAVCIC Anja, VOGEL-MIKUS Katarina, TENNENT Norman H., WALLERT Arie, HOCEVAR Samo B., VAN ELTEREN Johannes T., « Investigation of Smalt in Cross-Section of 17th-Century Paintings Using Elemental Mapping by Laser Ablation ICP-MS », *Microchemical Journal*, n° 125, 2016, p. 105-115.

RICCIARDI Paola, COLOMBAN Philippe, TOURNIÉ Aurélie, MACCHIAROLA Michele, AYED Naceur, « A Non-Invasive Study of Roman Age Mosaic Tesserae Bt Mean of Raman Spectroscopy », *Journal of Archaeological Science*, n° 36, 2009, p. 2551-2559.

RICCIARDI Paola, COLOMBAN Philippe, TOURNIÉ Aurélie, MILANDE Véronique, « Non-Destructive On-Site Identification of Ancient Glasses: Genuine Artefacts, Embellished Pieces or Forgeries? », *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 40, n° 6, 2009, p. 604-617.

SCIAU Philippe, LEON Yoanna, GOUDEAU Philippe, FAKRA Sirine C., WEBB Sam, MEHTA Apurva, « Reverse Engineering the Ancient Ceramic Technology Based on X-Ray Fluorescence Spectromicroscopy », *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 26, n° 5, 2011, p. 969-976.

SCIAU Philippe, NOÉ Léa, COLOMBAN Philippe, « Metal Nanoparticles in Contemporary Potters' Masterpieces: Lustre and Red "Pigeon Blood" Potteries as Models to Understand the Ancient Pottery », *Ceramics International*, vol. 42, n° 14, 2016, p. 15349-15357.

SIMSEK Gulsu, COLOMBAN Philippe, WONG Stéphanie, ZHAO Bing, ROUGEULLE Axelle, LIEM Nguyen Quang, « Toward a Fast Non-Destructive Identification of Pottery : The Sourcing of 14th-16th Century Vietnamese and Chinese Ceramic Shards », *Journal of Cultural Heritage*, vol. 16, n° 2, 2015, p. 159-172.

SHIH Ching-Fei, « L'avènement d'une nouvelle palette de couleurs à Jingdezhen au XVIII^e siècle », dans D'ABRIGÉON Pauline (dir.), *Le secret des couleurs. Céramiques de Chine et d'Europe du XVIII^e siècle à nos jours*, Genève, Foundation Baur, Musée des arts d'Extrême-Orient, 2022, p. 21-59.

SHIH Ching-Fei, « Evidence of East-West Exchange in the Eighteenth Century: The Establishment of Painted Enamel Art at the Qing Court in the Reign of Emperor Kangxi », *National Palace Museum Research Quarterly*, vol. 24, n° 3, 2007, p. 45-94.

XU Xiaodong, « Europe-China-Europe: The Transmission of the Craft of Painted Enamel in The Seventeenth and Eighteenth Centuries », dans BERG Maxine (dir.), *Goods from the East, 1600-1800. Trading Eurasia*, Londres, Palgrave Macmillan, 2015, p. 92-106.

YANG Yimin, FENG Min, LING Xue, MAO Zhenwei, WANG Changsui, SUN Xinmin, GUO Musen, « Micro-Structural Analysis of the Color-Generating Mechanism in Ru Ware, Modern Copies and its Differentiation with Jun Ware », *Journal of Archaeological Science*, n° 32, 2005, p. 301-310.

ZHANG Fukang, « The Origin and Development of Traditional Chinese Glazes and Decorative Ceramic Colors », dans KINGERY Walter D. (dir.), *Ancient Technology to Modern Science, Ceramics and Civilization*, Westerville, American Ceramic Society, 1984, p. 163-180.

ZHAO Bing, WANG Guangyao, BIRON Isabelle *et al.*, « La circulation des techniques de l'émail entre la France et la Chine du XVII^e au XIX^e siècle », *Le CNRS en Chine. Bulletin*, n° 21, 2016, p. 20-25.

ZHOU Yiyang, JIN Yuewen, WANG Kai, SUN Jian, CUI Yong, HU Dongo, « Opaque Ancient K_2O -Pbo- SiO_2 Glass of the Southern Song Dynasty with Fluorite Dendrites and its Fabrication », *Heritage Science*, n° 7, 2019, p. 56.

L'auteur

Philippe Colomban est directeur de recherche émérite à Sorbonne Université depuis 2018. Formé comme ingénieur céramiste (ENSCI-Sèvres), il a appris les techniques de synthèse et d'émaillage. Il a fondé, au Laboratoire de physique de la matière condensée de l'École polytechnique, un groupe de chimie du solide. De 1989 à 1992, il a été chargé, comme maître de recherche à l'ONERA, des nouveaux matériaux pour l'espace et l'aéronautique. Nommé directeur de recherche, il a développé les spectroscopies vibrationnelles non-invasives (*in situ/operando*) pour l'étude des relations structure-propriétés électriques ou mécaniques et a appliqué ces spectroscopies aux objets du patrimoine. Il est l'un des éditeurs de *Journal of Raman Spectroscopy* et membre des comités éditoriaux de revues concernant l'étude du patrimoine.