



Microstructure et procédés techniques des porcelaines qinghua : une approche de type Science des Matériaux

Ariane Pinto

► To cite this version:

Ariane Pinto. Microstructure et procédés techniques des porcelaines qinghua : une approche de type Science des Matériaux. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Toulouse 3 - Paul Sabatier, 2019. Français. \langle NNT : \rangle . \langle tel-02427084 \rangle

HAL Id: tel-02427084

<https://hal.science/tel-02427084v1>

Submitted on 3 Jan 2020

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.



HAL Authorization



THÈSE

En vue de l'obtention du
DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Université Toulouse 3 - Paul Sabatier

Présentée et soutenue le *10 Octobre 2019* par :

Ariane PINTO

**Microstructure et procédés techniques des porcelaines *qinghua* :
une approche de type Science des Matériaux**

Ecole doctorale : SDM - Science De la Matière

Spécialité : Physique de la matière

Unité de recherche :

CEMES, Université de Toulouse, CNRS (UPR 8011)

Thèse dirigée par

Philippe SCIAU et Jesse GROENEN

JURY

M. Ludovic BELLOT-GURLET, Rapporteur

Mme Pauline MARTINETTO, Rapporteur

Mme Sophie DUHEM, Examinatrice

Mme Bing ZHAO, Examinatrice

Mme Ina REICHE, Examinatrice

M. Philippe SCIAU, Directeur de thèse

A la mémoire de mon grand-père

« [Les matériaux anciens] racontent une histoire, témoignent des métaux qui les ont formés,
des feux ou des eaux qui ont jadis précipités leur matière ou coagulé leur forme »

L'oeuvre au noir, Marguerite Yourcenar

Remerciements

Ce travail de recherche a été mené dans le cadre d'un doctorat de troisième cycle au sein de l'Ecole doctorale Science de la Matière (ED 482) de l'Université Toulouse Paul-Sabatier. Il a été réalisé sous la direction de Philippe SCIAU (CEMES-CNRS) et Jesse GROENEN (CEMES – Université Paul Sabatier), au Centre d'Elaboration des Matériaux et d'Etudes Structurales (CEMES, CNRS, UPR 8011) dirigé par Etienne SNOECK. Ce travail a pu voir le jour grâce au soutien financier du Ministère de l'Enseignement Supérieur, de la Recherche et de l'Innovation (bourse ministérielle, 2016-2019).

Mes remerciements les plus chaleureux vont tout d'abord mes directeurs. En premier lieu, Philippe SCIAU pour avoir su voir, au-delà l'étudiante un peu maladroite avec le polissage, une personne curieuse à qui il voulait donner sa chance. Il m'a fait découvrir l'infinie richesse des matériaux du patrimoine et pour cela je ne l'en remercierais jamais assez. Je lui suis également gré pour son encadrement, son soutien, sa curiosité, et les longues discussions qui ont nourries aussi bien mon manuscrit que ma culture personnelle. Ma gratitude va également à Jesse GROENEN pour ses relectures bienveillantes et ses conseils toujours pertinents, ainsi que sa présence et son soutien indéfectible tout au long de ce marathon. J'ai découvert grâce à lui les méandres de la spectroscopie Raman et le gros de ce travail n'aurait pu voir le jour sans le temps qu'il a dédié à ma formation. Merci à tous deux de m'avoir accordé leur confiance au cours de cette thèse en me laissant la latitude et l'autonomie nécessaire pour me lancer dans de multiples directions qui n'étaient pas originellement attendues.

Cette étude n'aurait pu également voir le jour sans le programme d'échange franco-chinois PHC CAI YUANPEI 2016-2018 (Bourse 36708RD) qui nous a permis de nous rendre en Chine à deux reprises pour rencontrer nos partenaires du Laboratoire d'Archéométrie de l'Université Sun Yat-Sen (Guangzhou). Tiequan ZHU nous a cordialement accueillis et nous a permis de sélectionner les échantillons qui allaient devenir le cœur de ce travail de thèse.

Je remercie également, les rapporteurs de cette thèse, Ludovic BELLOT-GURLET et Pauline MARTINETTO, pour leur lecture attentive et leurs rapports riches en pistes de réflexion, ainsi que les examinateurs, Ina REICHE, Sophie DUHEM et Bing ZHAO, pour les

discussions fécondes durant la soutenance et leur judicieuses remarques concernant notamment le contexte historique.

Le centre d'Elaboration des Matériaux et d'Etudes Structurales a été durant trois ans ma deuxième maison et j'y ai rencontré nombre de personnes sans qui cette thèse n'aurait pu connaître cet achèvement :

- Je remercie en premier lieu l'équipe M3 qui m'a accueilli et les membres de l'équipe « Matériaux du Patrimoine » pour leur intérêt pour mon sujet et leurs retours tout au long de la thèse. Mes premiers remerciements vont ainsi à Magali BRUNET et Chantal BROUCA-CABARRECQ.
- J'adresse une pensée particulière à Monsieur Christophe DESHAYES qui non content de me former au MEB-EDS, m'a également accompagné et conseillé tout au long de ce travail. Il a également su m'assurer de sa confiance à des moments où il était difficile pour moi de la retrouver. Nos discussions sur l'archéologie, les trajectoires électroniques et l'éléphant bleu resteront gravées dans ma mémoire.
- Je remercie ensuite Sébastien JOULLIE sans qui les mesures par MET n'auraient pu être réalisées et Nicolas RATEL-RAMOND pour ses conseils et son aide concernant les mesures DRX.
- Au niveau de la préparation des échantillons, je tiens à remercier Robin COURTS pour les préparations par FIB sur des échantillons compliqués et particulièrement sujets à la charge, David NEUMEYER pour la préparation des pastilles et les recuits des répliques de céramiques. Enfin, j'adresse une pensée particulière à Christine VIALA pour son aide pour la préparation des mélanges cobalt/glaçure et surtout pour sa disponibilité, sa gentillesse et son implication constante. (Mon déménagement la remercie également pour le nombre dantesque de cartons qu'elle a pu fournir).

J'ai eu le plaisir lors de ces trois années de découvrir d'autres institutions qui m'ont accueillies :

- Au laboratoire TRACES (Université Toulouse II –Jean Jaurès) je remercie tout d'abord Luc ROBBIOLO pour son accueil enthousiaste à la plateforme technique, et Guibert OLLIVIER pour l'accès au spectrophotomètre.
- A l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble), je remercie Marine COTTE pour son accueil sur la ligne ID21 alors que je n'étais encore qu'une jeune Padawan ayant à peine débuté sa thèse. Je remercie également Catherine DEJOIE pour son accueil sur la ligne ID22 et sa disponibilité pour le traitement des données.
- Je remercie Josep ROQUE-ROSELL pour nous avoir proposé des mesures à ALBA (Synchrotron catalan) et nous avoir accueilli dans les meilleures conditions.
- J'adresse enfin mes remerciements à Hélène CHOLLET et Bing ZHAO pour leur étude de certains tessons qui nous ont permis d'en affiner la datation et l'identification.

Au quotidien, cette thèse aurait sans doute été beaucoup moins colorée sans la présence de tous les doctorants et post-doctorants du CEMES. Mes pensées vont d'abord à Laureen M. et Tawfa O. mes partenaires officielles (ou non) de bureau, pour la joie des pauses tarot et leurs goûts musicaux plus ou moins avouables. Julien D., dealer de M&M's officiel depuis mai 2019. Guillaume E. pour ses gâteaux (très souvent sans gluten), Katherine S. pour

sa gentillesse, et en vrac Rémi A., Mia A., Segolène C., Guillaume N., Melvyn L., Nicolas B., Xavier F., Nathan D., Tian W., Wenxuan W., Yanrong W., et tous ceux que j'oublie probablement...

Je conclurais ces remerciements en exprimant ma plus grande reconnaissance à mes proches. Audrey et Julien pour m'avoir récupérée tous les mercredis soirs et Laureen et Lucas pour avoir pris la suite après la désertion des deux premiers en Ardèche. Merci à Zoé, Gaël, Marie, Marc et Sébastien pour le soutien moral indéfectible. J'exprime également ma gratitude à mes parents pour avoir soutenu mes loooongues études avec la plus grande des fiertés. Et je finirais avec une pensée très personnelle pour mon grand-père qui a attendu la fin de la délibération du jury pour nous quitter. Tu auras vu la première docteure de la famille.

Table des matières

Avertissement.....	7
Avant-propos.....	9
Introduction générale.....	11
I. Introduction.....	15
I.1 Caractéristiques des porcelaines chinoises.....	16
I.1.1 Définition de la porcelaine.....	16
I.1.2 Composition et fabrication.....	17
I.1.2.1 Préparation de la pâte et de la glaçure.....	17
I.1.2.2 Fours et cuisson.....	20
I.1.2.3 Organisation du travail.....	22
I.1.3 Fonctions et usages.....	23
I.2 Décors des porcelaines.....	25
I.2.1 La porcelaine à décor bleu et blanc.....	25
I.2.1.1 Définition, origine et développement.....	25
I.2.1.2 Pigment bleu et origine du cobalt.....	26
I.2.1.3 Phénomène physique de coloration.....	28
I.2.1.4 Paramètres influant sur la couleur.....	30
I.2.2 Présentation du corpus étudié.....	31
I.3 Objectifs et méthodologie.....	34
I.3.1 État de la recherche.....	34
I.3.1.1 Sources historiques et premières études européennes.....	34
I.3.1.2 Approches en histoire de l'art et archéologie.....	34
I.3.1.3 Etudes archéométriques.....	35
I.3.2 Approche méthodologique et objectifs.....	37
I.3.2.1 Microstructure et rétro-ingénierie.....	37
I.3.2.2 Approche systémique et analyses multi-échelles.....	38
I.3.2.3 Objectifs de l'étude.....	40
I.4 Approche expérimentale et techniques analytiques.....	41

TABLE DES MATIÈRES

I.4.1 Stratégie analytique.....	41
I.4.1.1 Analyses sans prélèvement.....	41
I.4.1.2 Analyses avec prélèvement.....	42
I.4.2 Préparation des échantillons.....	45
I.4.2.1 Analyse en surface des tessons.....	45
I.4.2.2 Coupes-transverses.....	45
I.4.2.3 Lames FIB pour microscopie électronique en transmission.....	45
I.4.2.4 Sections fines (<i>thin-sections</i>) pour analyses synchrotron.....	46
I.4.3 Observations.....	47
I.4.3.1 Microscopie optique (MO).....	47
I.4.3.2 Microscopie électronique à balayage (MEB).....	48
I.4.3.3 Microscopie électronique en transmission (MET).....	51
I.4.4 Colorimétrie.....	52
I.4.5 Composition chimique.....	52
I.4.5.1 Microscopie électronique à balayage couplée à un analyseur X à dispersion d'énergie (MEB-EDS).....	52
I.4.5.2 Microscopie électronique en transmission couplée à un analyseur X à dispersion d'énergie (MET-EDS).....	53
I.4.6 Composition minérale et analyse structurale.....	53
I.4.6.1 Diffraction des rayons X sur installation classique (DRX).....	53
I.4.6.2 Micro-spectroscopie Raman.....	53
I.4.7 Analyses par rayonnement synchrotron.....	54
I.4.7.1 SR- μ XRF, μ XANES et FF-XANES sur ID21 (ESRF, Grenoble).....	54
I.4.7.2 Diffraction sur poudre haute résolution sur ID22 (ESRF, Grenoble).....	57
II. Étude des systèmes constituant les porcelaines <i>qinghua</i>.....	59
II.1 La glaçure.....	60
II.1.1 Observation.....	60
II.1.2 Composition chimique des glaçures.....	62
II.1.2.1 Composition chimique des zones blanches.....	62
II.1.2.2 Composition chimique des zones de décor bleu.....	64
II.1.3 Analyse structurale des glaçures.....	66
II.1.3.1 Spectres Raman et degrés de polymérisation.....	66
II.1.3.2 Phases en présence dans la glaçure.....	68
II.1.4 Synthèse de l'étude des glaçures.....	69
II.2 La zone pigmentaire.....	71
II.2.1 Observation.....	71
II.2.2 Zone pigmentaire de type A.....	74
II.2.3 Zone pigmentaire de type B.....	76
II.2.4 Zone pigmentaire de type C.....	78
II.2.4.1 Analyse chimique des zones pigmentaires de type C.....	78
II.2.4.2 Cristaux brillants de type C.....	82
II.2.4.3 Cristaux aciculaires de type C.....	86
II.2.5 Zone pigmentaire sans structure cristalline.....	88
II.2.6 Synthèse de l'étude de la zone pigmentaire.....	90
II.3 La pâte.....	91
II.3.1 Observation.....	91
II.3.2 Composition chimique des pâtes.....	91
II.3.3 Composition minéralogique des pâtes.....	95

TABLE DES MATIÈRES

II.4 L'interface pâte-glaçure.....	97
II.4.1 Observation.....	97
II.4.2 Phases en présence à l'interface.....	98
II.5 Étude synchrotron des échantillons Yuan.....	100
II.5.1 Analyse par SR- μ XRF.....	100
II.5.2 Spéciation des oxydes métalliques par SR- μ XANES.....	102
II.5.2.1 Pointés μ XANES au seuil K du cobalt.....	103
II.5.2.2 Micro-XANES et FF-XANES au seuil K du fer.....	106
II.5.3 Comparaison avec l'étude de Wang 2016a.....	108
II.6 Conclusions du Chapitre II.....	110
III. Couleur et formation des décors.....	113
III.1 Microstructure et couleur des décors.....	114
III.1.1 État de la recherche.....	114
III.1.2 Colorimétrie.....	115
III.1.2.1 Décors bleus.....	116
III.1.2.2 Zones blanches.....	118
III.1.3 Paramètres influant sur la couleur.....	119
III.1.3.1 Composition chimique du pigment.....	120
III.1.3.2 Structure du pigment.....	121
III.1.3.3 Taille, distribution et environnement des particules colorantes.....	123
III.1.3.4 Etude de cas : échantillon TZ10.....	127
III.1.3.5 Impact de la glaçure.....	130
III.1.4 Conclusions sur la couleur.....	132
III.2 Approche expérimentale des réactions chimiques durant la cuisson.....	134
III.2.1 État de la recherche et problématique.....	134
III.2.2 Préparation des échantillons et paramètres de recuit.....	135
III.2.2.1 Préparation des échantillons.....	135
III.2.2.2 Conditions de la montée en température.....	135
III.2.3 Évolution en température de la glaçure.....	136
III.2.3.1 Composition de la glaçure.....	136
III.2.3.2 Transformations de phases en fonction de la température.....	137
III.2.4 Évolutions en température des mélanges glaçure/cobalt.....	139
III.2.4.1 Mélange glaçure/ Co_3O_4	139
III.2.4.2 Mélange glaçure/ CoAl_2O_4	141
III.2.4.3 Comparaison des deux mélanges.....	143
III.2.5 Évolutions en température des mélanges glaçure/cobalt/calcium.....	144
III.2.6 Conclusions de l'approche expérimentale des réactions chimiques.....	145
IV. Microstructure et formation des « points noirs » en surface.....	147
IV.1 État de la recherche et approche analytique.....	148
IV.1.1 État de la recherche.....	148
IV.1.2 Optimisation des conditions de mesure par spectroscopie Raman.....	150
IV.2 Caractérisation des « points noirs » en surface.....	156
IV.2.1 Morphologie.....	156
IV.2.1.1 Observations générales.....	156
IV.2.1.2 Morphologie des parties centrales en relief.....	157
IV.2.1.3 Morphologie des amas périphériques.....	161

TABLE DES MATIÈRES

IV.2.1.4 Conclusions préliminaires sur la morphologie.....	163
IV.2.2 Étude des « points noirs » Yuan.....	163
IV.2.3 Étude des « points noirs » Ming moyen et Qing moyen.....	165
IV.2.3.1 Phases à base de manganèse.....	165
IV.2.3.2 Phases à base de fer.....	170
IV.2.3.3 Phases à base de chrome.....	171
IV.2.3.4 Feldspaths.....	177
IV.2.3.5 Quartz.....	179
IV.3 Mécanismes de formation.....	180
IV.3.1 Composition du pigment.....	180
IV.3.2 Conditions de remontée du pigment.....	180
IV.3.3 Mécanismes de formation des dendrites.....	183
IV.4 Conclusions du Chapitre IV.....	186
V. Étude comparée de la microstructure.....	189
V.1 Microstructure et processus technique.....	190
V.1.1 Composition de la pâte et de la glaçure.....	190
V.1.1.1 Composition de la pâte.....	190
V.1.1.2 Composition de la glaçure.....	190
V.1.2 Pigment.....	191
V.1.2.1 Origine du minéral.....	191
V.1.2.2 Obtention du pigment.....	192
V.1.2.3 Préparation des couleurs.....	195
V.1.3 Conditions de cuisson.....	197
V.1.3.1 Paramètres de cuisson.....	197
V.1.3.2 Transformation de phases.....	199
V.1.3.3 Conditions d'oxydo-réduction.....	200
V.1.3.4 Durée des étapes de cuisson.....	201
V.1.4 Standardisation et variabilité du processus technique.....	203
V.1.4.1 Indices de standardisation.....	203
V.1.4.2 Variation de la qualité de la glaçure.....	204
V.2 Évolution chronologique de la microstructure.....	206
V.2.1 La microstructure : un nouvel outil de datation relative ?.....	206
V.2.2 La microstructure : un nouvel outil d'identification des faux ?.....	208
V.2.2.1 Le phénomène de copies en Chine.....	208
V.2.2.2 Exemple de deux échantillons de la collection ASET.....	211
V.3 Conclusions du Chapitre V.....	213
Conclusions générales et perspectives.....	215
Glossaire.....	221
Abréviations des techniques analytiques employées.....	225
A. Chronologie des dynasties chinoises et des innovations céramiques.....	227
B. Chaîne opératoire de la porcelaine <i>qinghua</i>.....	233

TABLE DES MATIÈRES

C. Illustrations des échantillons.....	245
D. Images en microscopie électronique des zones pigmentaires de type C.....	255
E. Zones d'analyse des cristaux de type C.....	259
F. Données colorimétriques des décors bleus et blancs (SCE).....	263
G. Zones de comptages des particules de pigment.....	267
H. Emplacements des « points noirs » à la surface des tessons.....	269
Sources anciennes et bibliographie.....	275

TABLE DES MATIÈRES

Avertissement

Dans le cadre de ce manuscrit, la notation anglaise a été adoptée pour les valeurs numériques en utilisant un point, et non pas une virgule, pour séparer les décimales.

Les termes techniques appartenant au vocabulaire de la céramique et les mots chinois désignant des matériaux bruts ou des techniques céramiques sont suivis d'un astérisque et définis dans un glossaire consultable à la fin du manuscrit. Le glossaire est suivi d'une liste des abréviations des techniques analytiques mentionnées dans le manuscrit. Une chronologie dynastique est également disponible en annexe. Nous y mentionnons notamment les dates des principaux changements et innovations relatifs à la céramique chinoise. Les dynasties Ming et Qing sont les plus développées avec notamment l'ensemble des noms et dates de règnes des empereurs.

Nous avons fait le choix de transcrire phonétiquement les caractères chinois en utilisant le *pinyin*, système officiel de romanisation de la langue chinoise que la République Populaire de Chine a mis au point en 1958. Pour faciliter la lecture nous n'avons cependant pas conservé les accents marquant les tons de la langue chinoise.

Avant propos

Cette thèse est le fruit d'une rencontre, celle d'une archéologue avec la Science des matériaux. La première partie de mes années d'étude fut dédiée à l'analyse des objets archéologiques. Qu'ils soient lithiques, céramiques, métalliques, en verre ou en matière dure animale, ces vestiges sont des témoins essentiels des connaissances techniques, des usages et des codes socio-économiques des populations qui nous ont précédées. Après l'obtention d'un master d'archéologie en 2015 à l'Université Bordeaux-Montaigne, centré sur la question du remploi des objets, j'ai décidé d'affiner l'approche des artefacts anciens en portant attention aux matériaux qui les constituent. Je me suis alors engagée dans un second master en archéométrie qui m'a permis de découvrir l'application des champs théoriques originaires des sciences physiques à des problématiques archéologiques.

Les sciences physiques ont évidemment énormément à apporter aux problématiques archéologiques. Un matériau travaillé par l'homme conserve dans sa structure même des traces des matières premières employées, des méthodes de traitement et de mise en forme qu'il a pu subir, des usages et ré-usages qu'il a connu, et son vieillissement pose aujourd'hui de grands problèmes aux acteurs de la conservation muséale. Néanmoins, l'analyse de ces indices présents à l'échelle millimétrique, micrométrique ou nanométrique, nécessite des techniques d'analyses et des connaissances qui dépassent les connaissances historiques de l'archéologue. Les analyses physico-chimiques permettent ainsi d'analyser la matière à une échelle permettant la mise en évidence des indices de fabrication, de transformations, d'usage et d'altération. Les sciences physiques apportent également des outils de datation qui ont révolutionné notre approche des sociétés anciennes (radiocarbone, thermoluminescence...).

Cette thèse se concentre plus particulièrement sur les céramiques anciennes, matériau que j'ai commencé à étudier en 2016, lors du stage de validation de mon master d'archéométrie. Les céramiques anciennes de par leur forte présence sur les sites archéologiques et leur indestructibilité font l'objet de nombreuses études. L'étude de l'objet en lui-même permet d'avoir accès aux matières premières utilisées, de questionner leur provenance et l'exploitation des ressources naturelles. Elle permet également de nous renseigner sur les techniques de fabrication et le niveau de maîtrise technologique. Du fait de leurs usages les céramiques anciennes peuvent également contenir des résidus qui sont à même de nous informer sur les modes de consommations des populations anciennes ou sur

des usages non culinaires. Au sein d'un site archéologique, les céramiques permettent de caractériser le type d'habitation (élitaires ou communes) et sont de très bons marqueurs chronologiques des différentes couches stratigraphiques. Enfin, à une autre échelle, les céramiques anciennes nous renseignent sur la diffusion des matières premières, des techniques et des objets dans le cadre d'une zone d'influence culturelle ou d'échanges commerciaux.

Cependant, il serait réducteur d'envisager l'apport des sciences physiques à l'archéologie de manière unilatérale. Les matériaux des sociétés anciennes sont également des objets d'étude extrêmement intéressants pour nos sociétés actuelles (*Cavaillé-Fol* 2018). Les bétons actuels, par exemple, ont une durabilité ne dépassant pas les 150 ans sans réparations majeures alors que les bétons romains peuvent supporter plusieurs milliers d'années et que, du fait d'une composition particulière, certains continuent même de se solidifier dans l'eau de mer. L'étude des poteries chinoises Song (960-1279), quant à elle, a permis la mise en évidence dans des glaçures noires d'une phase rare d'oxyde de fer, la phase epsilon (ϵ -Fe₂O₃). Cette phase est extrêmement prometteuse pour la fabrication de supports d'enregistrement de part son puissant champ magnétique coercitif mais les conditions de synthèses actuelles font qu'elle se retrouve souvent mélangée à d'autres oxydes de fer alors qu'elle apparaît pure dans les poteries chinoises. L'étude des matériaux anciens est donc une voie intéressante pour la redécouverte de techniques perdues et l'élaboration de nouveaux matériaux.

C'est dans cette optique interdisciplinaire, à la croisée des chemins, que se situe ce travail de thèse.

Introduction générale

La porcelaine est, avec la soie et le thé, l'un des symboles de la Chine. La tradition céramique chinoise est fort ancienne et remonte à 20 000 ans avec des poteries mises au jour dans les cavernes de Xianrendong (province du Jiangxi) (Wu *et al.* 2012). Les populations chinoises maîtrisent dès le II^e millénaire av. J.-C. les premières glaçures* et les premiers grès* porcelaineux à base de kaolin* cuits à relativement haute température. C'est donc naturellement qu'apparaissent quelques siècles plus tard les premières porcelaines au monde, au X^e siècle de notre ère, dans la ville de Jingdezhen (province du Jiangxi). Au XIII^e siècle, sous la dynastie Yuan (1279-1368), la mise en place du bureau de la porcelaine de Fuliang permet le développement d'une véritable industrie sérialisée qui participe activement à l'exportation de la porcelaine dans le monde, notamment des fameuses porcelaines à décor bleu et blanc*. Aux XIV^e et XV^e siècles, le Moyen-Orient et l'empire Ottoman commencent à imiter ce type de porcelaine. Aux XV^e et XVI^e siècles, la Corée et le Vietnam imitent les bleu et blanc ainsi que les émaux chinois, tandis qu'en 1605 se crée la première fabrique japonaise de porcelaine. Du côté européen, après 1498, avec l'ouverture de la route des Indes par Vasco de Gama, les marchands européens se disputent le monopole des importations de porcelaines : les Portugais au XVI^e siècle, puis les Hollandais, les Anglais et les Français aux XVII^e et XVIII^e siècles. En parallèle des exportations, se développent dès le XVI^e siècle des expérimentations pour imiter les productions porcelainières chinoises : la faïence de Delft, la porcelaine tendre* des Médicis, de Saint-Cloud, de Sèvres et de Vincennes puis dès le début du XVIII^e siècle la porcelaine dure* de Saxe et de Sèvres.

Les informations techniques concernant le processus technique à l'origine des porcelaines chinoises sont encore mal connues. Les structures qui ont permis de les fabriquer ont le plus souvent été détruites et les vestiges découverts en fouille sont souvent trop dégradés pour que l'on puisse en tirer des informations précises sur certaines étapes de la chaîne opératoire. Du fait du secret pesant sur les ateliers de potiers chinois, la littérature ancienne ne permet pas non plus de reconstituer précisément le processus de fabrication. Les documents sont souvent lacunaires et peu détaillés concernant certains procédés importants et le plus souvent ils sont le fruit de lettrés ou de fonctionnaires et non pas des artisans eux-mêmes. Pour être vraiment efficace, l'étude des documents doit être associée à une étude physico-chimique des productions céramiques. L'analyse du matériau en lui-même est source

d'informations puisque les matières premières utilisées, leur traitement, la mise en forme des objets et la transformation en porcelaine par la cuisson, sont autant d'étapes qui peuvent laisser une trace dans la microstructure de l'objet fini. Il s'agit ensuite par un processus de « rétro-ingénierie » de tirer de cette caractérisation des informations concernant différentes étapes du processus technique.

De part son procédé de fabrication, la porcelaine est l'un des matériaux céramiques les plus complexes. C'est un matériau que l'on peut qualifier de composite car il est formé de phases à la fois cristallines et vitreuses, de taille, de composition et de forme variable. La distribution des phases est également plus hétérogène que dans les équivalents modernes. Les analyses scientifiques sont donc le meilleur moyen d'appréhender en profondeur ce matériau, puisque les outils analytiques à notre disposition permettent de le caractériser à plusieurs échelles (micrométrie à nanométrie).

Notre objet d'étude est un type de porcelaine chinoise particulier, la porcelaine à décor bleu et blanc, ou porcelaine *qinghua**. Produite dès le XIII^e siècle dans les fours de Jingdezhen (province du Jiangxi), elle se caractérise par l'usage d'un décor sous glaçure à base de métaux de transition (cobalt principalement mais également fer ou manganèse). Ce type de porcelaine à décor sous glaçure est constitué d'une structure en couche qui se prête particulièrement bien à une décomposition en différents systèmes : glaçure, zone pigmentaire, pâte et interface entre la pâte et la glaçure dans les zones sans décor. Au cours de ce travail de thèse nous avons réalisé une étude approfondie de la microstructure de 33 échantillons de porcelaine *qinghua* datés des dynasties Yuan (1279-1368), Ming (1368-1644) et Qing (1644-1911). L'étude fine de la microstructure d'échantillons datés de plusieurs périodes a permis de mettre en évidence des moments de changements technologiques. Cette étude ne prétend pas à l'exhaustivité, mais a pour objectif de montrer comment l'étude fine du matériau céramique est porteuse d'informations cruciales.

Ce manuscrit est organisé en cinq chapitres :

- **Le Chapitre I** a pour objectif d'introduire le contexte historique et culturel des porcelaines chinoises, de présenter les concepts derrière la coloration des décors, de dresser un état de la recherche et de préciser notre approche méthodologique et nos problématiques. Nous y présentons également la stratégie analytique mise en place ainsi que les techniques d'analyse physico-chimiques et les paramètres expérimentaux employés.
- **Le Chapitre II** est l'occasion de caractériser les différents systèmes des porcelaines *qinghua* (pâte, zone pigmentaire, glaçure, interface entre la pâte et la glaçure dans les zones sans décor). Il présente également les résultats d'une étude des différents systèmes réalisée sur la ligne ID21 du *European Synchrotron Radiation Facility* (ESRF, Grenoble) par micro-fluorescence des rayons X et XANES.
- **Le Chapitre III** se concentre plus particulièrement sur les décors bleus et se divise en deux parties distinctes. La première est dédiée au mécanisme chromogénique à l'origine des variations de teinte des décors bleu et se concentre sur six paramètres clés. La seconde est une partie expérimentale qui a pour objectif de comprendre les réactions chimiques ayant lieu au niveau de la zone pigmentaire durant la cuisson à l'aide de répliques.
- **Le Chapitre IV** se concentre sur un sous-système particulier de la glaçure : les « points noirs » en surface. Il comprend une étude des différentes phases en présence et questionne leur mécanisme de formation.

- **Le Chapitre V** est un chapitre conclusif qui est l'occasion d'une étude croisée des différentes informations techniques que l'on peut obtenir de l'étude fine de la microstructure. Ces informations techniques sont également remises en perspective d'un point de vue historique afin d'identifier des moments de changement technologique. L'usage de ces critères pour identifier de possibles « faux » est également abordé.

Chapitre I :

Introduction

Ce chapitre introductif débutera par une définition de ce qu'est la porcelaine suivie d'une présentation des techniques de fabrication et des différents usages des porcelaines chinoises. Nous préciserons ensuite notre objet d'étude en introduisant le type de porcelaine étudié – la porcelaine *qinghua* –, les caractéristiques techniques et physiques de ce type de décor et le corpus analysé dans le cadre de cette thèse. La troisième partie débutera par un état de la recherche qui nous permettra d'exposer les différentes problématiques à développer et la méthodologie mise en place afin de permettre leur résolution. Enfin, la stratégie analytique et les techniques physiques d'observation et d'analyse utilisées dans le cadre de cette thèse seront présentées. Ce chapitre introductif permettra ainsi de définir les différents termes du sujet et de situer notre travail dans le cadre plus général des recherches sur le processus de fabrication des porcelaines chinoises.

I.1 Caractéristiques des porcelaines chinoises

I.1.1 Définition de la porcelaine

La porcelaine fait parti des matériaux céramiques. Du point de vue des sciences des matériaux, le terme « céramique » désigne un matériau composite, solide, inorganique, non métallique, polyphasé (présence de phases cristallines et parfois amorphes) (Heimann 2010, p. XV) et obtenu intentionnellement par la transformation thermique de matière silicatées. Le groupe des céramiques englobe donc une vaste gamme de matériaux comme les ciments, les verres ou les céramiques traditionnelles faites d'argile. En archéologie, la définition diffère et le terme céramique désigne « toute pièce faite d'argile et d'eau ayant subi une modification par le feu entraînant une transformation physique par la perte de l'eau de constitution » (Van Lith 2000). Il peut donc aussi bien désigner des céramiques de « petit feu » (terre cuite, faïence) que de « grand feu » (grès*, porcelaine) et aussi bien des éléments de vaisselle que des terres cuites architecturales (briques, tuiles...). Néanmoins, le terme est souvent improprement utilisé par les archéologues dans un sens restrictif, synonyme de celui de « poterie » et désigne alors exclusivement les récipients réalisés à base d'argile cuite.

En Occident, le terme « porcelaine » désigne un matériau céramique particulier qui présente une pâte blanche, fine, fermée*, vitrifiée, homogène et translucide, cuite entre 1250°C et 1460 °C (Van Lith 2000, p. 306). La pâte fine, serrée et compacte est due à l'usage d'une argile kaolinique. Cette argile siliceuse, friable et peu plastique*, est composée principalement de kaolinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), un silicate d'aluminium qui provient de la décomposition de roches feldspathiques. Elle a pour particularité de ne présenter que très peu de fondants* (K, Na, Mg), ce qui en fait une argile réfractaire*. Les pièces mises en forme subissent ainsi peu de retrait à la cuisson et possèdent une bonne tenue au feu. L'absence ou la très faible quantité d'oxydes de fer lui confère, en outre, une coloration blanche caractéristique après cuisson (D'Anna *et al.* 2011, p. 10). La pâte cuite formée à partir de kaolin est également partiellement vitrifiée et acquiert de ce fait une translucidité. L'usage d'une argile particulière, la plus grande vitrification et la translucidité permettent de distinguer la porcelaine d'une autre catégorie de céramique de grands feux : le grès. Ce dernier désigne une céramique fermée, très dure et opaque présentant une pâte dense, serrée et légèrement vitrifiée dont la cuisson se déroule entre 1150° et 1350°C (D'Anna *et al.* 2011, p. 42 ; Blondel 2001). Ces objets céramiques peuvent être recouverts d'une fine couche vitreuse dans le but d'augmenter leur imperméabilité, leur résistance mécanique ou à des fins esthétiques. Cette couverte vitreuse est appelée glaçure* et peut être aussi bien transparente qu'opaque.

Selon Hélène CHOLLET (2006), les premières véritables porcelaines chinoises apparaissent sous la dynastie des Sui (589-618) dans les provinces du Hebei (fours de Xing) et du Henan (fours de Gongxian). Maria Antonia PINTO DE MATOS (1996, p. 12) estime de son côté que la véritable porcelaine apparaît à Jingdezhen, dans la province du Jiangxi, avec les *qingbai**. Cette opinion est partagée par Michael TITE et Nigel WOOD pour qui la vraie porcelaine apparaît à Jingdezhen, au X^e siècle (Tite, Wood 2005). Cependant, le terme « porcelaine » n'a pas d'équivalent en Chine, où on utilise le caractère *ci* pour désigner à la fois les productions de grès et de porcelaine. Ainsi, les grès céladon, à pâte plus massive et moins blanche que nos porcelaines européennes, sont pourtant appelés « porcelaine verte » (*qingci*) dans les sources chinoises. De ce fait, l'apparition des premières « porcelaines », telles qu'on les définit en Occident, est difficile à dater et la distinction occidentale entre grès et porcelaine ne semble pas adaptée aux productions céramiques de la Chine impériale.

I.1.2 Composition et fabrication

Ce chapitre se veut une brève présentation du contexte historique et productif, et non une synthèse approfondie. Il s'appuie donc principalement sur des catalogues d'exposition généralistes (ex : Beurdeley 2005 ; Collectif 2006 ; Hougron 2015) et des articles archéométriques. Pour faciliter la lecture, la chronologie des dynasties chinoises est présente en **Annexe A**. L'ensemble de la chaîne opératoire de la porcelaine, présentée ci-dessous, est illustrée et développée dans l'**Annexe B**.

I.1.2.1 Préparation de la pâte et de la glaçure

Avant le XX^e siècle, il est difficile de transporter la matière brute d'une région à l'autre de la Chine, et les potiers privilégient l'usage de matière première locale (Wood 1999 ; Leung, Luo 2000). Les pâtes des porcelaines de Chine du Nord et de Chine du Sud sont donc fabriquées à partir de deux matières premières dont la différence de nature a été mise en évidence par plusieurs études (Pollard, Hatcher 1994, pour la plus récente).

Au nord du fleuve Bleu, dans les provinces du Henan, du Hebei, du Shanxi et du Shandong, les potiers emploient une argile plastique constituée de kaolin secondaire, souvent associée à des dépôts de charbon, dont la cuisson permet d'obtenir une vaisselle blanche (Tite *et al.* 2012). Ces céramiques sont en général cuites à plus haute température que celles du Sud, en raison d'une plus importante teneur en alumine qui augmente la température de fusion (Besse 2004, p. 16). Sous la dynastie des Qi du Nord (550-577), cette matière première permet la production d'une protoporcelaine, terre cuite caractérisée par un tesson blanc, dur, présentant une texture fine et recouverte d'une glaçure laiteuse et brillante (Chollet 2006, p. 2).



Figure I.1 : Carte de la Chine actuelle avec les noms des différentes provinces. L'étoile jaune indique l'emplacement de Jingdezhen dans l'actuelle province du Jiangxi. Fond de carte : http://d-maps.com/carte.php?lib=chine_carte&num_car=17499&lang=fr.

Au sud du fleuve Bleu, les artisans emploient la « pierre à porcelaine »* (*cishi*), plus connue en Occident sous le nom de *petuntse*. Cette roche issue de la compression de cendres volcaniques est composée essentiellement de quartz (~58-62%) et de mica sous forme de séricite ($K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$) (~25-28%) et d'un peu de kaolinite (Fischer, Hsieh 2017). L'utilisation de la « pierre à porcelaine » a été décisive dans le développement de la porcelaine chinoise car la séricite réagit très facilement à haute température avec les feldspaths et le kaolin, ce qui favorise la formation d'une matrice vitreuse uniforme et une meilleure translucidité (Yanyi 1987). A la différence des provinces de Chine septentrionale, les porcelaines à pâte blanche du Sud ne sont fabriquées qu'à partir du X^e siècle et plus particulièrement à Jingdezhen (province du Jiangxi), ce qui vaut au site le surnom de « Capitale de la porcelaine » à partir de la dynastie Yuan (1279-1368). La ville devient rapidement célèbre pour sa porcelaine raffinée décrite comme « brillante comme un miroir, mince comme du papier, sonore comme un instrument de musique, d'un lustre et d'une finesse charmante » (Lan *et al.* 1856).

Les environs de Jingdezhen livrent une « pierre à porcelaine » de très bonne qualité naturellement mêlée à du kaolin secondaire. Elle est employée pour la production des porcelaines *qingbai* (**Fig. I.2**) sous les dynasties Song (960-1279) et Yuan (1279-1368). Au XIV^e siècle, sous les Yuan, on observe un changement technologique avec l'apparition d'une recette mixte utilisée notamment pour produire les porcelaines *luanbai** (**Fig. I.3**) et les porcelaines à décor bleu et blanc (**Fig. I.4**). Cette nouvelle recette consiste en l'usage d'une « pierre à porcelaine » différente à laquelle on ajoute du kaolin (Wood 1983 ; Tite *et al.* 1984 ; Tite *et al.* 2012). Les analyses par diffraction des rayons X ont permis d'établir que cette nouvelle « pierre à porcelaine » est composée d'un mélange de quartz, de micas secondaires et de feldspaths sodiques (albite) (Tite *et al.* 1984). Principalement du fait de sa plus haute teneur en alcalins, les pâtes fabriquées à partir d'une « pierre à porcelaine » riche en albite sont moins réfractaires, ce qui pouvait améliorer la fusibilité de la pâte et ainsi en faciliter la cuisson (Tite *et al.* 2012). Le mélange de la « pierre à porcelaine » et du kaolin permet d'augmenter la concentration en Al_2O_3 dans la pâte des porcelaines (plus de 19%). Ceci assure à la pâte des porcelaines une plus grande plasticité qui permet un façonnage et un moulage plus aisé de la vaisselle (Tite *et al.* 1984). Ce mélange procure également une meilleure tenue à la cuisson et permet donc une température de cuisson plus élevée qu'avec de la « pierre à porcelaine » seule.



Figure I.2 : Bol, porcelaine blanche à couverte *qingbai*, Chine du Sud (province du Jiangxi), dynastie des Song du sud (1127-1279), XII^e-XIII^e siècle. Kimbell Art Museum (Fort Worth, USA).



Figure I.3 : Bol, porcelaine blanche à couverte *luanbai*, Chine, dynastie Yuan (1279-1368). Collection Peter Schmidt.



Figure I.4 : Bouteille *bianhau*, porcelaine blanche à décor en bleu cobalt sous Couverte, Jingdezhen, dynastie Ming, ère Yongle (1403-1424. Musée des Arts Asiatiques Guimet (Paris)

Les pourcentages respectifs de « pierre à porcelaine » et de kaolin utilisés pour la pâte des porcelaines varient au cours des époques et pour les usages. Ainsi, selon une lettre du Père d'ENTRECOLLES écrite à Jingdezhen au début du XVIII^e siècle (Entrecolles 1843), les pâtes des meilleures porcelaines sont faites d'une part égale de kaolin et de « pierre à porcelaine » alors que les pâtes des vases les moins prestigieux sont constituées de quatre parts de kaolin pour six parts de « pierre à porcelaine ». L'augmentation de la proportion de kaolin durant la dynastie Qing (1644-1911) a également pour conséquence une augmentation des températures de cuisson qui passent d'environ 1250°C pour les dynasties Yuan (1279-1368) et Ming (1368-1644), à environ 1300°C pour la période Qing (Wu *et al.* 2000).

La « pierre à porcelaine » est un minéral qui existe sous forme de roche alors que le kaolin se trouve sous forme d'argile. De par leur composition minérale et leur origine différente, ces deux matières premières ne subissent pas les mêmes méthodes d'extraction et de traitement. Après extraction par des masses de fer, la « pierre à porcelaine » est broyée et réduite en poudre dans un moulin à eau. Elle est ensuite soumise à un processus de lévigation qui permet d'éliminer les gros grains et une partie des impuretés, ce qui augmente notamment la teneur en aluminium. Enfin, afin d'être employée la pierre réduite en poudre est agglomérée sous forme de briquettes (*baidunzi*), faciles à transporter et qui servent de mesure de base pour composer une pâte ou un émail (Bai 2005, p. 56). Le kaolin se présentant sous forme d'argile il est plus facile à extraire et ne nécessite pas d'étape de concassage avant son épuration par lévigation.

Les briquettes-*baidunzi* ne peuvent pas être utilisées directement pour tourner la porcelaine ou réaliser un émail, il faut les raffiner, les transformer, et les mélanger selon les proportions voulues. La nouvelle étape d'épuration consiste à mettre la poudre en lévigation dans des baquets en bois afin de contrôler la granulométrie de l'argile. La pâte est tamisée puis remise à raffermir dans des baquets (**Annexe B, Fig. B5**). Quand l'argile présente un degré de fermeté suffisant, elle est sortie du baquet puis soumise aux intempéries lors d'une étape de pourrissage pouvant s'étaler sur plusieurs années, durant laquelle les composantes organiques de la pâte se dégradent jusqu'à former une sorte de liant (Besse 2004, p. 17). Cette étape de pourrissage est suivie d'une phase de foulage (*cai ni*) (**Annexe B, Fig. B7**) et de malaxage (*na nigu*) (**Annexe B, Fig. B8**) toutes deux destinées à homogénéiser l'argile et à en expulser les bulles d'air. Au début de la dynastie Ming (1368-1644) un changement est observé au niveau de la préparation de cette matière première. Cette dernière présente une teneur moyenne en Fe₂O₃ moins importante que dans les porcelaines de l'époque Yuan (1279-1368) (Xie *et al.* 2009). Ce taux moins important pourrait être lié à un procédé de préparation nouveau qui consisterait à éliminer au maximum le fer et dans une moindre mesure le titane et le manganèse afin de limiter leur impact colorant. De nos jours cela est réalisé à l'aide d'un aimant posé sur le tamis lors de l'étape de tamisage (Bai 2005, p. 73).

Après mise en forme par tournage (*la pi*) ou moulage (*yin pi*) et finition par tournassage (*li pi*), et plusieurs jours en moyenne de séchage la porcelaine peut être décorée. Pour les pièces aux décors peints sous couverte il convient d'apposer ces décors avant la pose de la glaçure. Il reste enfin à recouvrir la pièce d'une glaçure (*shi you*) transparente ou colorée à l'aide d'un pinceau ou d'une brosse, par vaporisation ou en plongeant la pièce dans la couverte.

Du X^e au XIV^e siècle, la production de Jingdezhen est dominée par les *qingbai* (**Fig. I.2**). Il s'agit de porcelaines dont la pâte est recouverte d'une glaçure transparente aux reflets bleutés composée de « pierre à porcelaine » et de « cendre à glaçure »* (*youhui*) – terme désignant du calcaire réduit en poudre par calcination avec plus ou moins de cendres végétales. De même nature que la pâte des poteries et cuisant à la même température que celle-ci, la glaçure à base de « pierre à porcelaine » a pour avantage d'y adhérer parfaitement. Cependant, l'usage d'une glaçure *qingbai* associée à des décors sous glaçure présente deux

défauts : « une trop grande fluidité qui encourage les oxydes métalliques à diffuser dans la glaçure – et nuit par là même à une bonne définition des motifs –, et une ombre bleutée voilant légèrement le décor » (Chollet 2006, p. 11). Selon Hélène CHOLLET, cette difficulté pourrait avoir motivé le développement d'une nouvelle glaçure pour les bleu et blanc. Il s'agit d'une glaçure incolore et transparente associant à la « cendre à glaçure » (*youshui*), de la « pierre à glaçure »* (*youshi*), une roche micacée riche en albite proche en composition de la « pierre à porcelaine ». La composition standard semble avoir été de 10 à 20% de « cendre à glaçure » pour 80 à 90% de « pierre à glaçure » (Tite *et al.* 1984 ; Kerr *et al.* 2004) mais la proportion des deux matériaux varie au cours du temps. Ainsi, à l'époque Yuan (1279-1368), le ratio $\text{CaO}/(\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O})$ est plus élevé qu'au début de la période Ming permettant d'attester l'usage d'une plus haute proportion de « cendre à glaçure » dans les glaçures de l'époque Yuan (Wu *et al.*, 2004). De même, plusieurs études ont mis en évidence une variation de proportion de « pierre à glaçure » et « cendre à glaçure » en fonction des ateliers. A Jingdezhen il apparaît que certains fours dont la production n'est pas destinée à la cour, ajoutent de plus hautes proportions de « cendre à glaçure » afin de réduire les coûts de cuisson en permettant la fusion de la glaçure à des températures légèrement plus basses (Wood 1999 ; Fischer, Hsieh 2017).

1.1.2.2 Fours et cuisson

La première description détaillée du processus de fabrication des porcelaines de Jingdezhen provient du *Taoji* (« Notes sur la céramique »), un texte rédigé par Qi JIANG à la sous les Song du Sud (1127-1279). L'auteur y décrit de manière sommaire l'ensemble de l'organisation de l'industrie céramique à Jingdezhen, depuis l'approvisionnement en matières premières jusqu'au commerce des céramiques en passant par les différentes étapes de préparation et de cuisson et en mentionnant l'encadrement administratif (Jiang 1322).

Selon cet écrit, lors de la cuisson les pièces façonnées sont empilées dans des casettes* (*xia*), afin de les protéger des fumées du four et de la poussière (**Annexe B, Fig. B18**) ; c'est ce qu'on appelle, selon le *Taoji*, « organiser le four » (*zhuangyao*). Quelques joints de terre assurent la solidité de l'ensemble. Les porcelaines pouvaient être empilées à l'endroit (cuisson *yangshao*), ou à l'envers (cuisson renversée ou *fushao*). La cuisson renversée permet de réduire les déformations lors de la cuisson, d'augmenter la productivité et donc de réduire les coûts de production. La chaleur n'étant pas la même dans chaque partie du four, les rangées de casettes sont disposées dans la chambre en tenant compte de la quantité de pièces et des mouvements de chaleur dans le four. Généralement, les pièces les plus fines sont placées au centre du four, tandis que les pièces les plus épaisses et volumineuses sont placées à l'avant et à l'arrière (Zhou 2004, p. 70). Avec le temps les potiers finissent par définir au sein du four des gradients de température ce qui permet également d'organiser les pièces en fonction de leur décor.

Bien que la cuisson des porcelaines chinoises montre une certaine continuité à travers les époques, certaines modalités peuvent varier avec le temps, c'est le cas notamment des températures de cuisson qui tendent à augmenter avec les améliorations technologiques (fours, composition des vases). Le Père d'ENTRECOLLES, dans une ces lettres écrites depuis Jingdezhen, décrit une montée en température du four qui respecte plusieurs paliers afin d'éviter les augmentations de pression qui pourraient mener à l'éclatement des pièces (Entrecolles 1843). La cuisson commence d'abord par le petit feu qui dure vingt-quatre heures en atmosphère oxydante jusqu'à 900-1000°C environ, puis commence l'étape de grand feu qui permet d'atteindre entre 1280 et 1310°C en atmosphère réductrice. Le grand feu nécessite la présence constante de deux hommes pour alimenter le foyer. L'usage d'une atmosphère

réductrice permet notamment de minimiser l'influence des rares traces d'oxydes métalliques (essentiellement Fe et Ti) responsables de la coloration du tesson et de la glaçure (Chollet 2006, p. 5). Le bois est une ressource abondante autour de Jingdezhen et son usage dans les fours permet d'obtenir une atmosphère pauvre en oxygène plus aisément qu'avec le charbon utilisé à la même époque dans le Nord (Chollet 2006, p. 5).

Durant la cuisson, il est impossible d'examiner les céramiques enfournées. A partir de la dynastie Song (960-1279) on ménage alors dans les parois du four, des orifices d'observation, par lesquels on introduit et récupère un échantillon céramique permettant de vérifier la cuisson ; cet échantillon est appelé « miroir de la cuisson » *huozhao* (Jiang 1322). Si la cuisson est jugée satisfaisante, « les couleurs paraissent dans tous leur éclat », précise le Père d'ENTRECOLLES. On arrête alors le feu, puis on mure toutes les ouvertures. On ne défourne que trois à sept jours après l'extinction des feux selon la taille du four et le volume des pièces.

Sous la dynastie Song (960-1279), on développe à Jingdezhen, des fours plus élaborés que leurs prédécesseurs qui peuvent atteindre une température de 1300°C. Puis, à la fin de la dynastie Song, les ateliers de Jingdezhen adoptent les fours dragons (*longyao*), apparus en Chine du Sud dès l'époque des Royaumes Combattants (475-221 av. J.-C.) (Wood 1999, p. 33) (**Fig. I.5**). Construits à flanc de colline, ces longs fours possèdent une grande chambre de cuisson légèrement montante, favorisant le tirage, et s'achèvent par une cheminée. Cette disposition est particulièrement efficace pour obtenir de hautes températures et permet un contrôle plus économique de la chaleur. A Jingdezhen, les fours dragons peuvent mesurer plusieurs dizaines de mètres de long (avec une moyenne de 40 mètres de long), permettant l'enfournement de milliers de pièces en une seule fournée (Besse 2004, p. 24). Les fours présents à Jingdezhen se diversifient avec notamment les fours en formes de gourdes (*guayao*) puis le four en forme d'œuf (*jidanyao*) à la fin du XVI^e siècle. Les fours en forme d'œuf permettent d'atteindre des températures de 1350°C et le choix d'une atmosphère de cuisson aussi bien réductrice qu'oxydante (Carter *et al.* 2017). Ces nouveaux types de fours prennent souvent le relais des fours dragons pour faire face aux importantes commandes destinées à l'exportation et continuent à être utilisés sous la dynastie Qing (1644-1911) (Besse 2004, p. 25).

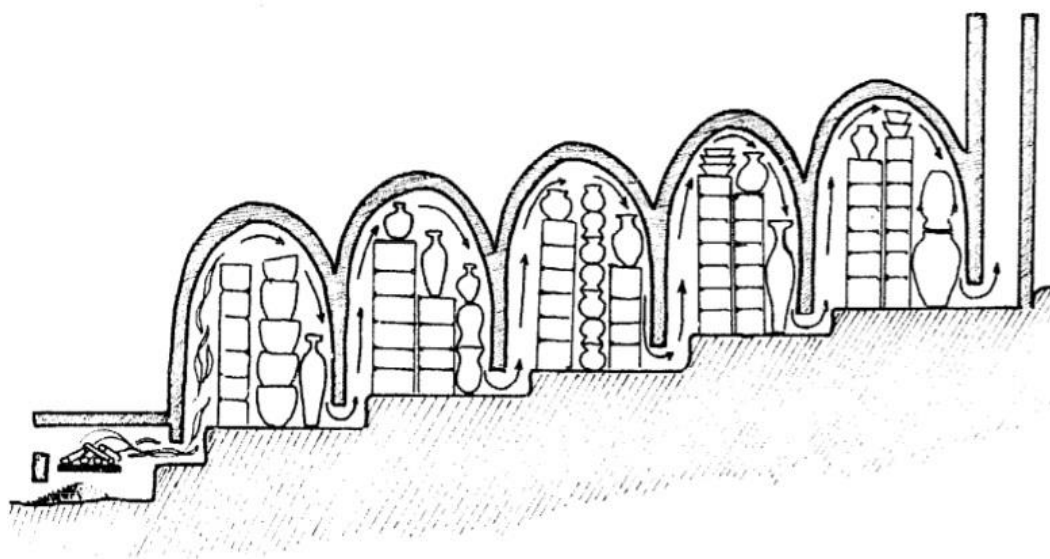


Figure I.5 : Dessin d'une coupe transverse d'un four dragon. La position des pièces et la circulation de la chaleur sont représentées.

1.1.2.3 Organisation du travail

A partir de la dynastie Yuan (1279-1368), Jingdezhen devient un centre de production officiel à destination de la cour dont le processus de fabrication est supervisé par le directeur du Bureau de la porcelaine de Fuliang (*Fuliang ciju*), créé en 1278. Le directeur prélève un impôt et veille notamment à la qualité de la porcelaine fabriquée dans les fours officiels de Jingdezhen. Dans le même temps, le système de distinction entre fours sous le contrôle d'administration centrale (*guanyao*) et fours privés (*minyao*) apparaît et se développe. Les fours officiels sont dédiés aux productions à destination de la cour impériale, la provenance du pigment, la procédure de sélection de la matière première et le processus de fabrication des porcelaines y sont soumis à une stricte régulation ; alors que les productions des fours communs sont principalement dédiées à l'exportation et la consommation locale. Durant la période Ming tardive (1522-1644), les fours privés prospèrent et innovent suffisamment pour rivaliser en qualité avec les fours officiels. Durant la période de transition entre les dynasties Ming et Qing (1620-1683), les fours officiels de Jingdezhen perdent le patronat impérial permettant un développement extrêmement important des fours privés qui se tournent vers l'exportation internationale.

Dès la dynastie Song (960-1279), la hausse des exportations et de la production, mène à la création d'une véritable industrie organisée et rationalisée. Ainsi, selon le *Taoji*, les tâches au sein des ateliers doivent être minutieusement divisées et parcellisées selon différents secteurs. Même au sein d'une même activité comme la pose du décor, les peintres sont spécialisés dans une gamme de motifs donnés et la peinture du décor d'une pièce est sérialisé au sein d'une équipe de professionnels travaillant vite dans le but de produire davantage (Desroches 1987). La marge d'interprétation reste très limitée et un maître d'œuvre veille à la standardisation du décor (Besse 2004, p. 20).

Cette division du travail se renforce durant les dynasties Ming (1368-1644) et Qing (1644-1911). Sous la dynastie Ming, la production est centralisée à Jingdezhen où se trouvent déjà une manufacture impériale et quelques ateliers privés. Les fours se sérialisent avec un travail presque à la chaîne. Certains fours se spécialisent dans le marché international et d'autres dans le marché intérieur. Pour les productions impériales, les œuvres font l'objet d'un contrôle de qualité stricte ce qui entraîne le rejet d'un certain nombre de pièces dans des dépotoirs où sont enfouies les pièces non sélectionnées. Dans le cadres des fours privés, un tri est réalisé à la sortie du four. Les marques impériales (*nianhao*) sont posées systématiquement sur les pièces à partir de cette époque. De la même manière sous la dynastie Qing, la production reprend sous Shunzhi (1644-1661), puis en 1683 les fours de Jingdezhen sont reconstruits de manière à renforcer la sérialisation du travail (Besse 2004, p. 85). Au début de la dynastie Qing, la même pièce de porcelaine, après cuisson, est passée par les mains de soixante ouvriers et Jingdezhen est devenue une ville-atelier immense où les étrangers ne sont pas autorisés à résider. Lorsqu'au XVIII^e siècle, le Père d'ENTRECOLLES décrit Jingdezhen il écrit :

Trois milles fours y brûlent à longueur d'année, donnant la nuit des impressions d'incendie gigantesque. La ville est sans enceinte, ce qui lui permet de s'étendre et de s'agrandir à volonté et facilite la manutention des matières premières et des marchandises entre les bateaux et les ateliers. On compte dix-huit mille familles de potiers. L'ensemble de la population représente environ un million d'âmes [Entrecolles 1843]

I.1.3 Fonctions et usages

La céramique est utilisée depuis son origine pour contenir des aliments, des liquides ou des substances cosmétiques ou thérapeutiques. La vaisselle en porcelaine, de par sa porosité moindre, représente une avancée considérable par rapport à celle en terre cuite glaçurée ou en grès et elle reste nettement moins onéreuse que ses équivalents métalliques.

Ces pièces d'usage font l'objet d'une certaine recherche esthétique afin d'être agréable à l'œil du citoyen ordinaire. Dans le cas de certaines porcelaines destinées à la Cour impériale, la recherche esthétique est néanmoins poussée plus loin, dans une volonté de créer un objet relevant des arts. Plusieurs textes chinois témoignent de la place particulière de la porcelaine. Dans le *Taoji*, Qi JIANG mentionne que la porcelaine *qingbai* de Jingdezhen est vendue ailleurs en tant que « jade de Rao », en raison de sa ressemblance avec le jade blanc (Jiang 1322). Cette comparaison est également une manière de magnifier la porcelaine car le jade, symbole de pureté, occupe, depuis les débuts de la civilisation chinoise une place extrêmement importante dans les rites sacrés et dans la vie quotidienne. Les productions porcelainières peuvent également, dans certains textes plus tardifs, être comparées aux pierres précieuses, à des œuvres d'art ou encore au ciel ou au soleil. C'est ainsi que l'empereur Qing Qianlong (1736-1795) vante les porcelaines à décor rouge dans un de ses poèmes :

Rouge tel le soleil couchant dans un ciel après la pluie,
Le travail de sa cuisson est minutieux,
Tout le vermillon du monde ne peut l'imiter,
La pierre précieuse de l'Ouest [rubis] ne peut l'égaler,
Elle fait rougir les fleurs en bouquet,
Plus encore qu'une peinture sa beauté est insaisissable.

Certains types de porcelaine sont donc naturellement l'apanage d'une élite qui trouve dans leur possession une source de prestige. Ainsi, dès l'ère Kaiyuan (713-742) de la dynastie des Tang, les protoporcelaines sont avalisées par la cour qui les accepte comme tribut (Chollet 2006, p. 2).

La porcelaine trouve également sa place dans un certain nombre de cultes, notamment dans les cérémonies sacrificielles officielles. Dès les Song du Sud (1127-1279), la porcelaine est utilisée pour rendre des cultes dans les cérémonies impériales au côté de la vaisselle en métal. En 1369, le premier empereur Ming, Hongwu (1368-1398), émet un décret impérial ordonnant l'utilisation de la porcelaine dans les cérémonies sacrificielles officielles à la place des métaux. Il stipule également qu'en temps de pénurie de bronze, elle peut être utilisée pour le culte aux ancêtres. La porcelaine entre ainsi dans les mœurs chinoises en tant qu'objet à usage culturel.

CHAPITRE I : Introduction

Par ailleurs, une partie de la production porcelainière, notamment une partie des « bleu et blanc », n'est pas destinée à la consommation locale mais au commerce international. A partir de la dynastie Yuan (1279-1368) et principalement sous la dynastie Ming (1368-1644), les « bleu et blanc » sont massivement exportés en Asie du Sud-est, en Inde, en Iran, au Proche-Orient et sur la côte orientale de l'Afrique. Après 1498, avec l'ouverture de la route des Indes par Vasco de Gama, les marchands européens se disputent le monopole des importations des porcelaines à destination de l'Europe : les Portugais au XVI^e siècle, puis les Hollandais, les Anglais et les Français aux XVII^e et XVIII^e siècles. Certaines pièces ont ainsi pu voir leur esthétique modifiée pour répondre au goût d'un autre type de population, c'est le cas, par exemple, des pièces destinées à l'Europe présentant des navires occidentaux (**Fig. I.6**).



Figure I.6 : Plat à décor de navire, porcelaine blanche à décor sous couverte, Chine, XVIII^e siècle. Musée de Shanghai. Photographie : N. Balard (Balard 2012).

Cette diffusion n'a pas seulement enrichi le marché céramique de nombreux pays mais a également encouragé le développement mondial de l'industrie céramique ; d'abord au Moyen-Orient aux IX^e et X^e siècles, puis en Corée, au Japon et au Vietnam aux XV^e et XVI^e siècles, et enfin en Europe où se développent dès le XVI^e siècle des expérimentations pour imiter les productions chinoises (faïence, porcelaine tendre etc.).

I.2 Décors des porcelaines

Notre étude concerne plus spécifiquement les porcelaines chinoises à décors sous glaçure. Le décor sous glaçure, nommés *hua pi*, est un type de décoration qui consiste à peindre un motif à base d'oxydes directement sur la pâte crue du vase. Le tout est ensuite recouvert d'une glaçure translucide et cuit lors d'une cuisson unique. Les décors sous glaçure peuvent être à base de cobalt (décors bleus), de fer (décors bruns ou rouges) ou de cuivre (décors rouges ou verts). Dans le cadre de cette thèse nous nous focaliserons sur la porcelaine à décor bleu sous glaçure, aussi nommée porcelaine à décor bleu et blanc ou porcelaine *qinghua*.

I.2.1 La porcelaine à décor bleu et blanc

I.2.1.1 Définition, origine et développement

La porcelaine à décor bleu et blanc, se caractérise par l'usage d'un décor bleu à base de cobalt peint directement sur la pâte crue du vase. Le tout est ensuite recouvert d'une glaçure translucide et cuit lors d'une cuisson unique à haute température (1280-1350°C).

Les découvertes archéologiques tendent à montrer que les premiers bleu et blanc seraient apparus vers la fin de la dynastie Tang (fin du VIII^e voire début du IX^e siècle) dans les fours des sites de Baihe et Huangye à côté de la ville de Gongyi dans la province du Henan (Chen *et al.* 1995 ; Feng 2006 ; Sun *et al.* 2007). L'exploitation des décors à base de bleu cobalt semble même apparaître de manière encore plus précoce dans les fours de Gongxian (province du Henan), au début du VIII^e siècle, où ils jouent un rôle mineur dans les glaçures des céramiques *sancai* (Li, Zhang 1986).

La technique ne connaît pas de véritable développement durant l'époque Song (960-1279). Le décor polychrome est alors considéré comme vulgaire et indigne du lettré, ce qui motive les potiers Song à privilégier l'usage de glaçures monochromes pour les porcelaines à destination de la Cour et des classes aristocratiques (Besse 2004, p. 161). Il faut ainsi attendre la dynastie mongole des Yuan (1279-1368) pour que la technique de fabrication des bleu et blanc arrive à maturité. Les empereurs mongols se montrent curieux de tout ce qui touche aux objets et aux techniques, et donnent aux artistes et artisans la liberté de multiplier les expérimentations dans les nouvelles formes de décoration. Le développement des bleu et blanc est également facilité par la vaste extension de l'Empire mongol, en particulier au travers de l'empire Ilkhanide, qui permet aux potiers chinois d'accéder au précieux pigment de cobalt persan auprès des marchands musulmans (Kerr *et al.* 2004). On estime que les fours de Jingdezhen ont été les pionniers dans le développement de cette nouvelle technique notamment grâce à la disponibilité locale de « pierre à porcelaine » et de kaolin de qualité.

La porcelaine bleu et blanche connaît ensuite son âge d'or stylistique et technologique sous la période Ming (1368-1644). A la suite des sept voyages de Zheng He dans l'Océan Indien et en Afrique (1405-1433), les exportations de bleu et blanc connaissent un essor sans précédent à destination de l'Asie du Sud-Est, du Japon, de l'Afrique Orientale et du Proche-Orient. Les bleu et blanc continuent à être produits sous les Qing (1644-1911) mais le développement des techniques d'émaux sur glaçure leur fait concurrence dans les productions à destination de la cour impériale. Ils sont néanmoins acheminés vers l'Europe grâce aux navires des Compagnies des Indes orientales. La forme des pièces et leur décor s'inspirent

alors le plus souvent de modèles occidentaux mais elles se distinguent des productions destinées au marché intérieur par une qualité moindre.

1.2.1.2 Pigment bleu et origine du cobalt

Les décors sous glaçure des bleu et blanc sont réalisés à partir d'un pigment*, c'est à dire « une substance chimique colorante insoluble dans le milieu qu'elle colore » (Petit *et al.* 2005, p. 181). La préparation du pigment consiste en une première étape de purification du minerai : sélection, broyage, sélection de la granulométrie souhaitée, calcination à environ 800°C, sélection finale, réduction en poudre. Puis, les oxydes sont mêlés à un fondant pour lier la couleur à la surface de la céramique (Colomban *et al.* 2001). Le pigment ainsi obtenu, se présente sous forme de poudre et peut être finement broyé et mis en suspension dans un liant liquide afin d'obtenir une peinture ou une encre. En Chine, le pigment obtenu à partir du cobalt peut être délayé avec du thé afin de réaliser une suspension colloïdale (Bai 2005, 190). Il est ensuite appliqué au pinceau sur la pâte crue du vase. Il s'agit d'une phase délicate du fait de la porosité de la pâte qui fait l'effet d'un buvard et n'autorise aucun repentir. Les retours du pinceau sont à éviter car ils forment des surcharges qui éclateront à la cuisson, occasionnant des points noirs en surface (Besse 2004, p. 23) (cf. **CHAPITRE IV**).

Aux époques anciennes, les sources de cobalt sont limitées. Des gisements existent en Espagne, en Egypte (Naef-Galuba 1993), en Iran (Porter 2000), à Oman et au nord du Hedjaz, dans les Monts métallifères d'Europe centrale (Gratuze *et al.* 1996), et certains minerais de cobalt riches en manganèse existent en Asie (Liem *et al.* 2003). Les analyses de composition ont permis de montrer que le cobalt utilisé dans la fabrication des bleu et blanc de l'époque Yuan (1279-1368) est importé. Ses teneurs élevées en fer et arsenic ont permis d'identifier un minerai de cobalt perse, extrait notamment dans le village de Qamsar dans la région de Kâshân (Porter 2000, p. 8). Selon des études géologiques, le minerai de cobalt extrait à Qamsar, serait composé en majorité de cobaltite (CoAsS) et d'erythrite ($\text{Co}_3(\text{AsO}_4)2.8\text{H}_2\text{O}$) mêlées à des veines de magnétite (Fe_3O_4), ce qui expliquerait sa haute teneur en fer (Mohammaddoost *et al.* 2010 ; Matin, Pollard 2016). Dans les sources chinoises on désigne sous le nom de *Sum Ma Li Qing*, *Sumali*, ou *Sumani Po* (bleu de Samarra) ce minerai importé du Moyen-Orient (Wang 1589 ; Yu, Miao 1996 ; Du, Su 2008). Des études de composition ont permis de montrer qu'il s'agit du même minerai qu'on retrouve sur des céramiques islamiques produites entre le IX^e et le XVIII^e siècle (Cowell, Zhang 2001 ; Wen, Pollard 2016).

A la fin du XIV^e siècle, plusieurs rébellions chinoises entraînent l'effondrement de la dynastie Yuan, d'origine mongole. Durant la dynastie Ming précoce (1368-1435), le minerai de cobalt particulièrement rare et précieux, du fait de son importation, est réservé aux fours impériaux (Chinese Silicate Society 1996). Puis, dans le premier quart du XV^e siècle, on observe un changement dans la provenance du cobalt employé. Le cobalt importé cesse d'être utilisé et les potiers se tournent vers un minerai de cobalt local, l'asbolane, de formule générale $(\text{Co},\text{Ni})_{1-y}(\text{MnO}_2)_{2-x}(\text{OH})_{2-2y+2x}$, riche en manganèse (MnO : 16 – 30%), et pauvre en oxyde ferrique (Fe_2O_3 : 2,6 – 6,9%) (Wen *et al.* 2007 ; Figueiredo *et al.* 2012b). Ce minerai est le fruit de l'altération de roches sédimentaires riches en manganèse (Watt 1979) et fut exploité dans les provinces du Yunnan, du Jiangxi et du Zhejiang (Kerr *et al.* 2004). Les sources chinoises mentionnent notamment un bleu *Po Tang* produit dans la préfecture de Leping (province du Jiangxi) (Yu, Miao 1996) et un bleu *Shi* produit à Ruizhou dans la préfecture de Shanggaon (province du Jiangxi) (Tian 1600). La présence du manganèse est supposée donner au bleu un ton moins pur que la formule arsenic-cobalt et avoir notamment pour conséquence l'apparition sur certaines pièces d'une couleur bleue plus pâle tournant au

gris (Besse 2004, p. 66 ; Beurdeley 2005, p. 176). En outre, le plus faible coût et la disponibilité locale de ce minerai de cobalt permettent aux fours de Jingdezhen un développement important de leur production de bleu et blanc.

Plusieurs hypothèses ont été proposées quant à la date précise de cette transition entre cobalt importé et cobalt local. Au début de l'époque Ming, entre les ères Hongwu et Yongle (1368-1424), le cobalt importé semble toujours employé comme le précisent notamment les sources du milieu de la dynastie Ming citant le bleu *Sumali* (Wang 1589). Selon certaines études, la transition se serait effectuée sous l'ère Xuande (1425-1435), mais le changement n'a sans doute pas été soudain et certaines porcelaines Xuande paraissent contenir du minerai importé ou un mélange de minerai importé et de minerai local (Banks, Merrick 1967 ; Wen *et al.* 2007 ; Du, Su 2008). Les grandes expéditions maritimes de l'amiral Zheng He (1371-1435) s'achèvent et un édit impérial interdit de faire commerce avec les étrangers sauf dans le cas de tributs ou dans le cadre d'expéditions maritimes chinoises officiellement mandatées par l'Empereur ; bien que dans les faits le commerce maritime continu. Le contexte politique semble cependant avoir joué un rôle concernant l'interruption des importations maritimes de cobalt. Par ailleurs, les fours privés semblent avoir commencé à utiliser le cobalt local plus tôt, dès l'ère Hongwu (1368-1398), alors que les fours impériaux ont pu exercer un monopole sur le cobalt importé au moins jusqu'à l'ère Xuande (1425-1435) (Wen *et al.* 2007). L'ensemble de ces éléments, rend difficile la distinction des productions faites à partir de cobalt importé, de cobalt local ou d'un mélange des deux cobalts, entre les années 1350 et 1435 à Jingdezhen (Beurdeley 2005, p. 176).

Durant la période Ming tardive on observe un déclin de la qualité et de la technologie de la porcelaine bleu et blanche. A partir de l'ère Zhengde (1506-1521), un nouveau pigment importé, le bleu *Hui*, est largement utilisé (Tian 1600), il s'agit d'un minerai de cobalt probablement riche en arsenic (Watt 1979). Ce second changement reflète de nouveau une transition entre une dynastie Ming forte et une dynastie Ming faible (Wen *et al.* 2007). Une source ancienne, cite le « bleu *hui-hui* » parmi les tributs en provenance de Sumatra (Huang 1520), ce qui semblerait indiquer que ce pigment est importé d'Indonésie. Cela pourrait coïncider avec le nom de « bleu Mahommedan » ou « bleu Islamique » qui lui est également donné (Yu, Miao 1996), et qui serait une référence à la confession musulmane majoritaire en Indonésie. Ce nouveau pigment semble être utilisé pur ou en mélange avec le pigment local, notamment le bleu *Shi*, selon les besoins du décor. Les textes chinois du XVI^e siècle nous apprennent que le mélange des deux types de cobalt (asbolite et riche en arsenic) permet une meilleure définition du décor (Wen *et al.* 2007) :

Quand du bleu *Hui* était utilisé seul, la couleur diffusait et ne se concentrait pas, et quand trop de bleu *Shi* était ajouté, la couleur était plus terne. Le « meilleur bleu » était obtenu en ajoutant un *qian* [5 grammes] de bleu *Shi* pour une *liang* [50 grammes] de bleu *Hui*. Lorsque la proportion était de quatre pour six [20 grammes de bleu *Shi* pour 300 grammes de bleu *Hui*] on parle de « bleu moyen ». Lorsque le « bleu moyen » est utilisé pour peindre, les coups de pinceaux sont bien définis, lorsque le « meilleur bleu » est mélangé à de l'eau, la couleur est claire et brillante. [Wang 1556, traduction et conversion de l'auteur].

En outre, selon Rui WEN *et al.* (2007) les ratios Fe/Mn pour le pigment utilisé durant la période Ming tardive, est compris entre 3 et 10, soit entre ceux de la période Ming précoce et de la période Ming moyenne, ce qui appuie l'hypothèse d'un mélange de cobalt importé et domestique. Selon certains auteurs, la préparation du pigment de cobalt change à la toute fin de la dynastie Qing. Un beau bleu roi est obtenu par un nouveau processus de chauffage du minerai et non plus de lavage (Hougron 2015).

Pour la dynastie Qing (1644-1911), un contrôle plus aigu des matières premières se met en place et entraîne notamment la production d'un minerai de cobalt le plus pur possible, extrait et purifié en Chine (Hougron 2015). Les sources chinoises contemporaines mentionnent l'usage de différents cobalts chinois provenant des provinces du Zhejiang (possiblement de l'erythrite des préfectures de Shaoxing et Jinhua), du Yunnan, du Jiangxi (préfectures de Yunzhou et Fengcheng), du Guangdong et du Guangxi (Giannini *et al.* 2017). Les cobalts du Zhejiang et du Yunnan étaient considérés de meilleure qualité, alors que celui du Jiangxi était considéré comme supérieur à ceux du Guangdong et du Guangxi (Wang *et al.* 1993). Pour le début du XX^e siècle, il semble que le meilleur bleu était le bleu *chu-ming* ou *chu-ming-liao* qui provenait du Yunnan. Les analyses montrent qu'il s'agit de cobalts riches en manganèse, avec un ratio Mn/Co compris entre 4 et 8 (Yap, Tang 1984 ; Yu, Miao 1996 et 1997 ; Cheng *et al.* 2002 ; Wen *et al.* 2007 ; Wen, Pollard 2016 ; Giannini *et al.* 2017). Du nickel et du zinc étaient également présents sous forme d'impuretés (Giannini *et al.* 2017). En outre, sous la dynastie Qing (1644-1911), du kaolin était ajouté dans le pigment bleu cobalt pour accroître la teneur en alumine (Al_2O_3) (Qu *et al.* 2014).

1.2.1.3 Phénomène physique de coloration

La perception de la couleur résulte des différents phénomènes qui conduisent notre œil à recevoir de la lumière réfléchi par un objet éclairé ou plus rarement émise par ledit objet (Colomban, 2004). Les couleurs apparaissent du fait d'une séparation des différentes longueurs d'ondes présentes dans la lumière blanche, notamment grâce à l'absorption* de certaines de ses composantes par un processus dissipatif moléculaire (Zuppiroli *et al.* 2003, p. 278). Si une lumière assimilée à une lumière blanche traverse un milieu contenant des atomes dont les liaisons interagissent avec certaines de ses longueurs d'onde, ces dernières vont être en partie absorbées et seule les fréquences lumineuses non absorbées par le matériau seront réémises et perçues par notre œil. Les molécules, par absorption sélective et résonante de la lumière, sont donc capables de sélectionner une teinte (Zuppiroli *et al.* 2003, p. 96).

La couleur perçue d'un objet coloré va ainsi être directement dépendante de la matière de cet objet et de ses caractéristiques en termes de réflexion de la lumière (revêtement transparent, mat ou comportant une composante spéculaire) (Perraud 2004). Les milieux opaques, peuvent absorber l'énergie lumineuse, à la différence des milieux transparents comme les verres, qui ne font que diffuser les photons visibles sans changement d'énergie, du fait de l'existence d'une bande d'énergie interdite qui empêche l'absorption (Zuppiroli *et al.* 2003, p. 26). Cependant, dans toutes les réponses colorées de la matière, la diffusion* de la lumière par les irrégularités de la surface joue presque toujours un rôle aussi important que l'absorption de cette même lumière dans la matière (Zuppiroli *et al.* 2003, p. 63). La granularité des surfaces, leurs défauts, les tailles des petits grains ou des cristaux qui les composent sont autant d'irrégularités qui créent de la diffusion* et modifient la couleur. On pourrait dire que l'absorption définit la teinte de fond et la diffusion par la surface donne le fini (mat, satiné, brillant).

Dans les céramiques la coloration de la glaçure par un pigment est liée à l'existence dans ce pigment d'un groupement d'atomes, appelés chromophores, ayant la capacité d'absorber certaines fréquences lumineuses du fait de transitions électroniques. Les éléments chimiques employés dans la coloration des couvertes de céramiques doivent présenter une stabilité sous haute température, ce qui limite les couleurs disponibles à un petit nombre de métaux de transition notamment le fer, le cobalt, le cuivre, le chrome, le manganèse, l'antimoine et le titane. Les métaux de transition sont des éléments chimiques dont les atomes ont une sous-couche électronique *d* incomplète. Ils peuvent former des ions avec une grande

variété d'états d'oxydation, de -III à +VIII. La possibilité de transitions électroniques entre les orbitales d des ions de transition leur permet d'absorber la lumière dans le domaine du visible. Ces métaux de transition peuvent aisément former des complexes dans une solution. Pour se faire ils s'associent à plusieurs ions de charges opposés, parfois nommés ligand, afin de former un complexe dont les propriétés peuvent être différentes de l'ion métallique initial. L'environnement chimique peut également modifier les niveaux d'énergie caractéristiques, au point de complètement changer la couleur. Les métaux de transition peuvent ainsi fournir un large champ de teintes en fonction de leur état d'oxydation et de leur environnement chimique (Colomban *et al.* 2001).

Dans les familles des complexes formés à partir de métaux de transition, la structure spinelle* est la plus commune dans les systèmes pigmentaires. Les spinelles forment une vaste série d'oxydes binaires qui ont pour propriété de supporter des hautes températures et un environnement agressif et de posséder des propriétés optiques significatives qui les rendent extrêmement intéressants dans le domaine artistique pour la fabrication de pigments (Fernandez, de Pablo 2002). La majorité présente une structure cubique qui peut être exprimée par la stœchiométrie AB_2O_4 . Elle consiste en un empilement d'atomes d'oxygène où les cations divalents A (Co^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+}) occupent les sites à coordination tétraédrique et les cations trivalents B (Co^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Ti^{3+}) les sites à coordination octaédrique (**Fig. I.7**). Dans une structure spinelle normale, les sites A correspondent à 64 tétraèdres (dont $1/8^e$ sont occupés), alors que les sites B correspondent à 32 octaèdres (dont une moitié est occupée). Dans une structure spinelle inversée, les ions A sont localisés dans les sites octaédriques. La majorité des spinelles montre un certain degré de désordre. Tout état partiellement désordonné peut être exprimé par la formule générale $(A_{1-x}B_x)[B_{2-x}A_x]O_4$, où x est le paramètre d'inversion (Fernandez, de Pablo, 2002). Ce dernier se définit comme la fraction de sites tétraédriques occupée par des cations trivalents (Sickafus *et al.* 1999). Certains spinelles ont pour particularité de ne pas présenter une structure cubique. Certains peuvent être distordus tétragonalement notamment du fait de l'effet Jahn-Keller : Mn_3O_4 , Fe_3O_4 , $CoMn_2O_4$, $ZnMn_2O_4$, $MgMn_2O_4$ (Julien *et al.* 2003). $LiMn_2O_4$ est même orthorhombique (Julien *et al.* 2003).

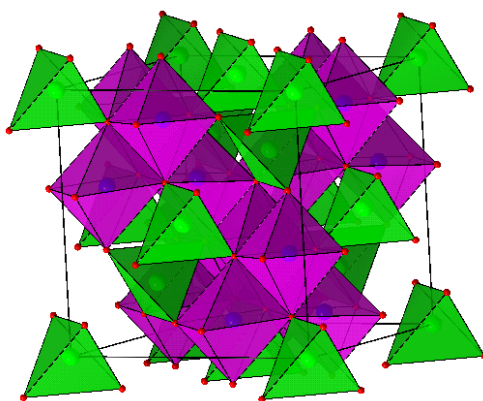


Figure I.7 : Schéma d'une structure spinelle AB_2O_4 . Les tétraèdres (en vert) partagent des sommets avec les octaèdres (en violet), alors que les octaèdres partagent des arêtes entre eux. Figure : <http://ressources.univ-lemans.fr/AccessLibre/UM/Pedago/chimie/04/mcu12/spinelle.html>.

Les propriétés chromophores de ces systèmes dépendent notamment de la distribution des cations sur les sites tétraédriques ou octaédriques. La règle de première sélection édictant que les transitions entre les orbitales d dans un complexe ayant un centre de symétrie sont interdites, les complexes tétraédriques présentent, en général, une absorption plus intense que

les complexes octaédriques (Fernandez, de Pablo 2002). En effet, l'absence d'un centre de symétrie dans les complexes tétraédriques rend les transitions entre les orbitales *d* autorisées (Fernandez, de Pablo 2002).

1.2.1.4 Paramètres influant sur la couleur

Les différents pigments à base de métaux de transition fournissent une gamme caractéristique de teintes qui dépend de la composition de la glaçure, de la taille et de la forme des particules, de la nature du liant et des températures et de l'atmosphère de cuisson :

- la structure et la composition de la matrice formant la couverte de la céramique impacte la couleur finale. Ainsi, les ions de cuivre Cu^{2+} , par exemple, donnent une couleur turquoise dans un verre alcalin mais verte dans une matrice à base de plomb (Wood 1999) ;
- dans le cas d'un pigment, la dimension et la densité des particules influent sur l'opacité, leur pouvoir colorant et leur teinte finale (Petit *et al.* 2005, p. 184). Pour l'hématite, par exemple, la diminution de la taille des particules jusqu'à l'échelle submicrométrique, entraîne un décalage dans la couleur du rouge au rouge-orangé. Cet effet physique a notamment été utilisé dans les porcelaines Meissen (Colomban 2013) ;
- la finesse et la forme des grains peuvent également changer la teinte du pigment broyé de manière assez importante. Ainsi, l'outremer véritable, obtenu par broyage du lapis-lazuli, est moins violet que sa forme synthétique, le bleu Guimet. Selon Jean PETIT *et al.* (1999) le grain d'outremer naturel a une forme irrégulière et présente des arêtes, alors que le bleu Guimet présente une forme arrondie et un aspect plus opaque, et cette différence expliquerait celle de teinte (Petit *et al.* 1999, p. 383-388).
- la nature du liant peut aussi dans certains cas transformer radicalement leur apparence, à cause des phénomènes de réfraction*.

Enfin, au sein même des molécules composant le pigment, les facteurs déterminant la couleur d'un complexe métallique autour d'un métal de transition sont :

- la nature de l'ion métallique, en particulier le nombre d'électrons de l'orbitale *d* dans la couche de valence et la coordination de l'ion. Dans les glaçures alcalines, par exemple, les ions Co^{2+} en coordination tétraédrique donnent une couleur bleu ou bleu-violette au verre alors qu'en coordination octaédrique ils confèrent une nuance rose (Weyl 1951, pp. 179-180, 182-184) ;
- la nature des ligands autour de l'ion métallique, ce qui conditionne l'effet sur les niveaux d'énergie des orbitales *d*. La force du ligand détermine la couleur du complexe, ainsi un ligand à champ fort absorbera un photon de petite longueur d'onde (donnant une couleur jaune/orange), alors qu'un ligand à champ faible absorbera un photon de grande longueur d'onde (donnant une couleur vert/bleu). Le remplacement du ligand H_2O par le ligand NH_3 dans le complexe du cuivre II, par exemple, fait passer la couleur de bleu pâle (λ environ 800 nm) à bleu foncé (λ environ 680 nm) par simple augmentation de la force des ligands.

I.2.2 Présentation du corpus étudié

La définition du corpus étudié a été progressive. Une première mission en Chine, en octobre 2016, auprès de Tiequan ZHU (Laboratoire d'Archéométrie de l'Université Sun Yat-sen, Canton), nous a permis de sélectionner une vingtaine de tessons. Il s'agit de la première série. Puis, nous avons été contactés par Eli BARJESTEH fin 2016 pour étudier certaines pièces de la collection ASET et nous avons reçu les premiers tessons en juin 2017. Il s'agit de la deuxième série. Les 33 tessons analysés sont décrits dans le **Tableau I.1** et illustrés en **Annexe C**.

La première série d'échantillons a pour intérêt de provenir de sites de fouille connus et d'ainsi bénéficier de contextes stratigraphiques bien datés (n°inventaire : YG3 à YG5, YH3 à YH6, YJ4, et TZ02 à TZ27). Les 7 échantillons datés de l'époque Yuan (1279-1368) ont été mis au jour à Jingdezhen sur les sites des fours de Luomaqiao (YJ4, YJ6) et de Shibaqiao (YG3, YG4, YG5, YH3, YH4, YH6). Luomaqiao, notamment, est un four important découvert en 1980 lors de fouilles menées par Jingdezhen Municipal Institute of Ceramic Archaeology. 1 échantillon daté de la dynastie Ming moyenne (1436-1572) et les 3 échantillons datés de la dynastie Qing (1644-1911) ont tous été mis au jour sur le site archéologique de Chongqing à Jingdezhen (TZ04, TZ23, TZ25, TZ27). 18 échantillons datés du milieu de la dynastie Ming proviennent des fouilles du site de consommation de Maojiawan, à Beijing, mais ils ont été fabriqués dans la région de Jingdezhen (TZ05 à TZ21). Ils font partis d'un lot de plus d'un million de tessons retrouvés dans un dépotoir en septembre 2005 lors des fouilles menées par le Beijing Institute of Cultural Relics (Beijing Institute of Cultural Relics 2007). La plupart des tessons mis au jour lors de cette fouille sont des fragments provenant de fours privés et non pas de fours officiels. L'échantillon TZ02, daté de la dynastie Ming précoce (1368-1436) provient d'un site de fouille inconnu mais a été vraisemblablement produits dans la région de Jingdezhen.

La deuxième série d'échantillons provient de la fondation ASET de Berlin (n°inventaire : 7.2.01, 7.9.17, 8.11.04). La collection gérée par la fondation est basée sur la collection d'art privée de la famille BOLURFURUSHAN et sur de nouvelles acquisitions comme les collections d'art des héritiers de YAMASHITA Shintaro (1881-1966) et YAMASHITA Ichiro (1913-2011), des héritiers de Rudolf WISSEL (1869-1962) and Otto F. BACH (1899-1981). Il s'agit de collections anciennes regroupant des pièces parfois acquises au XIX^e siècle. Les vases collectés disposent ainsi d'un très bon niveau de conservation et n'ont pas été soumis à un ensevelissement qui aurait pu participer à leur dégradation. Cependant, du fait de l'absence de contexte archéologique, leur datation et leur authenticité peuvent être questionnées.

Les échantillons ont été sélectionnés selon une perspective double, à la fois chronologique et thématique. L'échantillonnage avait pour objectif de couvrir la production de bleu et blanc sur plusieurs dynasties. Sur les 33 échantillons étudiés, 7 sont datés de la dynastie Yuan (1279-1368) (YG3, YG4, YG5, YH3, YH4, YH6, YJ4), 3 de la dynastie Ming précoce (1368-1436) (TZ02, 7.02.01 et 7.9.17), 20 du milieu de la dynastie Ming (1436-1572) (TZ05 à TZ21, 8.11.04) et 3 du milieu de la dynastie Qing (1736-1850) (TZ23, TZ25, TZ27). L'un des intérêts de la sérialisation grandissante de la production porcelainière chinoise est qu'elle entraîne une uniformisation des techniques de fabrication, ce qui assure à nos échantillons une représentativité de la production générale de Jingdezhen pour chaque période. D'un point de vue thématique, les échantillons ont également été sélectionnés pour couvrir différentes nuances de bleu (du gris au bleu vif) et plusieurs pièces ont été choisies parce qu'elles présentaient des « points noirs » en surface intéressants à analyser.

CHAPITRE I : Introduction

Série	ID	Description	Datation	Lieu de production	Provenance
1	YG3	Fond de bol à décor figuré	Yuan	Jingdezhen	Shibaqiao (Jingdezhen)
	YG4	Fragment de panse à décor floral et de rinceau	Yuan	Jingdezhen	Shibaqiao (Jingdezhen)
	YG5	Fragment de panse et bord (?)	Yuan	Jingdezhen	Shibaqiao (Jingdezhen)
	YH3	Fragment de panse et de bord de bol à décor de rinceau	Yuan	Jingdezhen	Shibaqiao (Jingdezhen)
	YH4	Fragment de panse et de bord de bol à décor floral	Yuan	Jingdezhen	Shibaqiao (Jingdezhen)
	YH6	Fond de bol à décor floral	Yuan	Jingdezhen	Shibaqiao (Jingdezhen)
	YJ4	Fragment de bord de bol à décor de rinceau	Yuan	Jingdezhen	Luomaqiao (Jingdezhen)
	TZ02	Fragment de fond d'assiette à décor floral	Ming précoce (1368-1436)	Jingdezhen	Inconnu
	TZ04	Bord et panse d'un bol à lèvre évasée	Ming moyen (fin XV ^e -début XVI ^e s.)	Jingdezhen	Chongqing (Jingdezhen)
	TZ05	Bord et panse d'un bol à lèvre droite décoré d'un dragon foliacé	Ming moyen Style ère Hongzhi (1488-1506)	Four privé, Jingdezhen	Maojiawan (Beijing)
	TZ06	Panse d'un bol décoré d'un dragon foliacé	Ming moyen Style ère Hongzhi (1488-1506)	Four privé, Jingdezhen	Maojiawan (Beijing)
	TZ07	Fragment de panse de bol à décor d'enroulement	Ming moyen (fin XV ^e -début XVI ^e s.)	Four privé, Jingdezhen	Maojiawan (Beijing)
	TZ08	Panse et bord d'un récipient à lèvre évasée	Ming moyen (fin XV ^e -début XVI ^e s.)	Four privé, Jingdezhen	Maojiawan (Beijing)
	TZ09	Fragment de panse et de bord d'un récipient à décor végétal	Ming moyen (fin XV ^e -début XVI ^e s.)	Four privé, Jingdezhen	Maojiawan (Beijing)
	TZ10	Fragment de panse d'un récipient (décor d'emblème bouddhique ?)	Ming moyen (fin XV ^e -début XVI ^e s.)	Four privé, Jingdezhen	Maojiawan (Beijing)
	TZ11	Fond de plat probablement décoré d'une <i>vajra</i> enrubannée	Ming moyen (fin 15 ^e -début 16 ^e s.)	Four privé, Jingdezhen	Maojiawan (Beijing)
	TZ12	Fragment de bord et panse d'un bol à lèvre évasée décoré de lotus stylisés	Ming moyen (fin XV ^e -début XVI ^e s.)	Four privé, Jingdezhen	Maojiawan (Beijing)
	TZ13	Fragment de bord d'un bol à lèvre droite décoré d'un rinceau de lotus stylisés	Ming moyen Style ère Hongzhi (1488-1506)	Four privé, Jingdezhen	Maojiawan (Beijing)
	TZ14	Bord de bol à décor floral	Ming moyen (fin XV ^e -début XVI ^e s.)	Four privé, Jingdezhen	Maojiawan (Beijing)
	TZ15	Fragment de bord et panse d'un bol décoré, sous une bordure à motif d'écailles de tortue, du thème des « trois amis de l'hiver »	Ming moyen Ère Tianshun (1457-1464)/Chenghua (1464-1487)	Four privé, Jingdezhen	Maojiawan (Beijing)

CHAPITRE I : Introduction

	TZ16	Fragment de fond (?)	Ming moyen (fin XV ^e -début XVI ^e s.)	Four privé, Jingdezhen	Maojiawan (Beijing)
	TZ17	Fragment de fond de plat	Ming moyen (fin XV ^e -début XVI ^e s.)	Four privé, Jingdezhen	Maojiawan (Beijing)
	TZ18	Fond et de panse d'un plat décoré d'un rinceau de chrysanthème	Ming moyen (fin XV ^e -début XVI ^e s.)	Four privé, Jingdezhen	Maojiawan (Beijing)
	TZ19	Fragment de panse d'un bol décoré, sous une bordure à motif d'écaille de tortue, d'un décor de jardin avec un arbre	Ming moyen Ere Chenghua (1464-1487) ou Hongzhi (1468-1505)	Four privé, Jingdezhen	Maojiawan (Beijing)
	TZ20	Fond d'un plat décoré de volutes florales et d'un motif central représentant une chimère <i>qilin</i>	Ming moyen Fin ère Hongzhi (1468-1505) – début ère Zhengde (1505-1521)	Four privé, Jingdezhen	Maojiawan (Beijing)
	TZ21	Fragment de bord et panse d'un bol à bord évasé décoré, sous une bordure de nid d'abeilles, du thème des « trois amis de l'hiver » (le pin, le bambou et le prunus)	Ming moyen Ere Tianshun (1457-1464) ou Chenghua (1464-1487)	Four privé, Jingdezhen	Maojiawan (Beijing)
	TZ22	Fond et panse de bol à décor floral	Ming moyen (fin XV ^e -début XVI ^e s.)	Four privé, Jingdezhen	Maojiawan (Beijing)
	TZ23	Fond d'assiette	Qing moyen (1736-1850)	Jingdezhen	Chongqing (Jingdezhen)
	TZ25	Fond de coupe	Qing moyen (1736-1850)	Jingdezhen	Chongqing (Jingdezhen)
	TZ27	Fragment de fond de panse de coupe	Qing moyen (1736-1850)	Jingdezhen	Chongqing (Jingdezhen)
2	7.2.01	Fragment de fond de bol à décor floral. Sur la face interne <i>shahada</i> mulsulmane	Ming précoce Marque de Xuande (1425-1435)	Jingdezhen	ASET Holdings
	7.9.17	Fragment de panse de coupe à décor de dragon en réserve sur fond de mer	Ming précoce Marque de Xuande (1425-1435)	Jingdezhen	ASET Holdings
	8.11.04	Fragment de bouteille à décor de neuf dragons	Ming moyen Marque de Chenghua (1464-1487)	Jingdezhen	ASET Holdings

Tableau I.1 : tableau récapitulatif des 33 échantillons sélectionnés pour notre étude. Les échantillons de la série 1 (provenant de sites archéologiques) et de la série 2 (provenant de la collection ASET) sont séparés.

I.3 Objectifs et méthodologie

I.3.1 État de la recherche

I.3.1.1 Sources historiques et premières études européennes

Les premières études occidentales sur les porcelaines chinoises ont pour objectif de parvenir à imiter ces productions qui restent mystérieuses jusqu'au XVIII^e siècle. Avant l'époque moderne seuls quelques textes de voyageurs européens les décrivent. Dans son *Livre des Merveilles*, paru en 1298, Marco POLO, emploie le terme de *porcellana* pour désigner les porcelaines chinoises (Polo 1924). Ce terme fait référence au cauris, un petit coquillage poli et lustré qui, on le croit alors, servirait à fabriquer la porcelaine. Au XVII^e siècle, les écrits de Nicolas TRIGAULT racontent la mission en Chine du père Matteo RICCI, entre 1583 et 1610, et nous apprennent que la meilleure porcelaine provient de la province du Jiangxi (Trigault 1616).

La première véritable étude occidentale sur la porcelaine, porte sur la production de Jingdezhen. Dans une lettre rédigée en 1712, à Jingdezhen, le père d'ENTRECOLLES, un jésuite, décrit sur plusieurs pages et de manière relativement approfondie le processus de fabrication des porcelaines et cite, en chinois, le nom des matières premières employées (Entrecolles 1843). C'est ainsi que le composé principal, le kaolin, est découvert en Occident. A sa suite, Stanislas JULIEN publie, en 1856, *Histoire et fabrication de la porcelaine chinoise* qui est une traduction d'un texte chinois paru en 1815 de Pu LAN sur la fabrication des porcelaines à Jingdezhen (Lan *et al.* 1856).

I.3.1.2 Approches en histoire de l'art et archéologie

La deuxième moitié du XX^e et le début du XXI^e siècle voient une multiplication des études scientifiques réalisées par des historiens de l'art concernant la porcelaine chinoise. Cependant, c'est moins le processus de fabrication que l'histoire de l'art céramique et les évolutions stylistiques qui intéressent ces chercheurs. Les publications dédiées au sujet sont dans leur grande majorité des catalogues de collections dédiés à la datation des pièces par le biais d'une identification stylistique. On peut notamment citer l'étude de la collection du Musée national des Arts asiatiques Guimet (Desroches 1987), de la collection Meiyintang (Krahl 1999), ou du British Museum de Londres (Harrison-Hall 2001). Si les principales étapes de fabrication de la porcelaine chinoise sont rappelées à titre de précision, elles ne sont ni remises en question ni approfondies.

Les chercheurs s'intéressent également à l'influence de la porcelaine chinoise sur les productions exogènes. Ainsi, en 1956, John GOLSMITH PHILLIPS initie les recherches sur la porcelaine d'exportation avec *China-trade porcelain: An Account of its Historical Background, Manufacture and Decoration* (Goldsmith Phillips 1956). Il est notamment suivi par Christiaan Jan Adriaan JÖRG qui aborde l'impact des porcelaines chinoises sur les productions céramiques néerlandaises (Jörg 1984), Maria Antónia PINTO DE MATOS qui publie la collection du Musée Anastácio Gonçalves de Lisbonne (Pinto de Matos 1996), ou plus récemment par John CARSWELL, en 2000, avec son ouvrage *Blue and white Chinese Porcelain around the World* (Carswell 2000). En 2004, la Société Française d'Etude de la Céramique orientale organise un colloque sur le thème « Chine - Méditerranée, Routes et

échanges de la céramique avant le XVI^e siècle » (Société française d'étude de la céramique orientale 2005). Bien que certaines communications se penchent sur les échanges technologiques, notamment celui de Michael TITE et Nigel WOOD (2005) « The technological relationship between Islamic and Chinese glazed ceramics prior to 16th century AD », la plupart se contentent d'illustrer la diffusion des productions céramiques chinoises et leur impact culturel dans le monde méditerranéen.

Dans ce contexte, Margaret MEDLEY s'intéresse à l'aspect technique de ces céramiques en présentant l'évolution de la céramique chinoise à travers les avancées technologiques (Medley 1976). On peut également citer l'ouvrage de Rose KERR et Nigel WOOD qui regroupent une bibliographie conséquente (Kerr, Wood 2004). Au début du XXI^e siècle, certains ouvrages de synthèses se font les héritiers de ses travaux en présentant les évolutions technologiques des céramiques chinoises (Besse 2004 ; Beurdeley 2005 ; Collectif 2006). Ils s'appuient notamment sur les rapports des fouilles archéologiques chinoises, qui depuis les années 1990 réactualisent entièrement les connaissances sur la céramique chinoise, et également sur les études ethnographiques portant sur les savoir-faire potiers traditionnels. De ce point de vue la traduction française de l'ouvrage de Ming BAI, sur le processus traditionnel de fabrication de la porcelaine à Jingdezhen, est particulièrement importante (Bai 2005).

1.3.1.3 Etudes archéométriques

Parallèlement à ces travaux, les recherches sur les techniques de production sont principalement dues à l'essor des études archéométriques dès les années 1960. Jusqu'à aujourd'hui ces études ont été essentiellement menées afin de dater les porcelaines et de différencier les productions des différents fours. Les principales méthodes d'analyse employées sont élémentaires et permettent la détermination d'éléments majeurs, mineurs et traces, afin de dégager des groupes de composition. Ces études s'appuient sur le fait que les porcelaines provenant de différents fours, ou d'un même four mais datées de périodes différentes, sont fabriquées à partir de matières premières ou de mélanges de matières premières distincts. Chaque production posséderait ainsi sa propre composition chimique (Li *et al.* 2003b). Les techniques employées sont alors principalement basées sur la fluorescence des rayons X (XRF) avec des analyses dispersives en énergie (EDXRF) (Yap, Tang 1984 ; Pollard, Hatcher 1986 ; Yu, Miao 1996 ; Yu, Miao 1997 ; Yu, Miao 1998 ; Leung, Luo 2000 ; Wu *et al.* 2000 ; Coutinho *et al.* 2014 ; De Pauw *et al.* 2018 ; Wen *et al.* 2019) ou la fluorescence des rayons X induite par radio-isotope (RIXRF) (Mazo-Gray, Alvarez 1992). Plus récemment, le PIXE (*Particle induced X-ray Emission*) (Cheng *et al.* 2002 ; Chen *et al.* 2005), les analyses par activations neutroniques (INAA) (Xie *et al.* 2009 ; Dias *et al.* 2013), par microsonde électronique (Qu *et al.* 2014) ou par spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS) (Li *et al.* 2003b ; Zhu *et al.* 2015) sont également utilisés afin d'avoir accès aux éléments traces notamment. La XRF, le PIXE et l'INAA ont également pour avantages d'être non destructives ce qui est un élément fondamental pour l'analyse de vases rares ou précieux.

Néanmoins, la comparaison seule des résultats d'analyse élémentaire présente vite des limites, c'est pourquoi certains chercheurs développent des techniques de traitement de données plus complexes reposant sur les principes de « correspondance analysis », « discriminate analysis », « fuzzy analysis » ou PCA (*Principal Component Analysis*) (Leung, Luo 2000). Dans ce dernier cas, les composantes principales sont projetées dans des graphiques en 2D ou 3D afin de réduire le nombre de variables. Enfin, les ratios élémentaires ont été utilisés afin de distinguer des périodes de productions en s'appuyant sur des

changements technologiques notamment au niveau du minerai de cobalt employé. D'abord focalisés sur le ratio Mn/Co (Garner 1956 ; Yap, Tang 1984 ; Yap 1988 ; Zhang, Cowell, 1989 ; Cheng *et al.* 2002 ; Giannini *et al.* 2017), les chercheurs s'intéressent ensuite au ratio Fe/Co (Zhang, Cowell 1989 ; Cheng *et al.* 2002) puis Mn/Fe (Yu, Miao 1999) ou Fe/Mn (Wen *et al.* 2007).

Certaines de ces études ont également permis d'apporter des réponses concernant les techniques de fabrication de ces porcelaines, notamment sur la question des matières premières employées, des compositions de la pâte et de la glaçure et des changements de recettes selon les époques. Les études pionnières de Nils SUNDIUS (1959) et de CHOU et LI (1960) ont ainsi montré que des argiles très différentes ont été employées au Nord et au Sud de la Chine. L'analyse des matières premières utilisées pour la pâte et la glaçure des *qingbai* et des bleu et blanc de la dynastie Yuan (1279-1368) a mis en évidence une différence de composition pour la pâte et pour la glaçure (Wood 1978 ; Wood 1984 ; Tite *et al.* 1984). D'autres analyses chimiques ont également suggéré des changements de recettes au cours du temps : un ajout de kaolin à la « pierre à porcelaine » pour la fabrication des pâtes des porcelaines au XII^e siècle (Addis 1981 ; Tite *et al.* 1984), ou une amélioration importante de la technique de préparation, entre la fin du XV^e et le XVII^e siècle, avec un processus d'épuration du matériau brut (Dias *et al.* 2013). L'un des sujets privilégiés de ces études est notamment l'identification du minerai de cobalt employé et de ses différentes provenances selon les époques (Wen *et al.* 2007, pour les analyses les plus récentes ; Du, Su 2008 pour une revue historiographique de la question).

Il faut attendre les années 2000 pour que des avancées assez significatives soient réalisées concernant les techniques de production. Elles sont dues à un déploiement de nouvelles techniques analytiques afin d'analyser la microstructure, les phases cristallines en présence ou la valence des oxydes chromophores employés. L'étude de la microstructure est une problématique relativement récente permise par l'usage de nouvelles techniques analytiques. En premier lieu on assiste à l'usage de technique de microscopie électronique : microscopie électronique à balayage (MEB) (Tite *et al.* 2012 ; Coutinho *et al.* 2014 ; Qu *et al.* 2014), microscopie électronique équipée d'un canon à émission de champ (FESEM) et microscopie électronique en transmission (MET) (Li *et al.* 2003a ; Li *et al.* 2005 ; Wu *et al.* 2007 ; Qu *et al.* 2014). L'étude récente de Yannan QU *et al.* (2014) a ainsi permis de montrer que le quartz et la mullite sont les principales phases présentes dans la pâte des porcelaines et que le pigment bleu, identifié comme de l'aluminate de cobalt (CoAl_2O_4), est principalement concentré à l'interface entre pâte et glaçure et entouré par de denses cristaux d'anorthite de forme aciculaire. Les années 2000 sont aussi l'occasion des premières utilisations de techniques d'analyse structurales afin d'identifier les phases cristallines en présence, en particulier la diffraction des rayons X (DRX) (Li *et al.* 2003a ; Li *et al.* 2005 ; Tite *et al.* 1984 ; Tite *et al.* 2012, Qu *et al.* 2014) et la micro-spectroscopie Raman (De Waal 2004 ; Kock, De Wall 2007 ; Widjaja *et al.* 2010 ; Wen *et al.* 2019). Dans le cas de l'étude de Michael TITE *et al.* (2012), l'usage conjoint du MEB et de la DRX a permis de mettre en relation la matière première utilisée et la microstructure des porcelaines et grès de l'époque Tang (618-907) à l'époque Ming (1368-1644). Enfin, il faut attendre les années 2010 pour que le rayonnement synchrotron (XANES, EXAFS) soit employé afin d'identifier l'origine de la coloration par l'étude de la valence et de la coordination du cobalt dans les anciennes glaçures (Wang, Wang 2011 ; Figueiredo *et al.* 2012a et 2012b ; Wang *et al.* 2016a ; De Pauw *et al.* 2018).

La porcelaine bleu et blanche a ainsi très vite suscité l'intérêt des chercheurs. Néanmoins, ces derniers se sont particulièrement focalisés sur les analyses chimiques, négligeant les analyses microstructurales qui nécessitent souvent des procédures destructives. Ainsi, très peu d'études ont porté sur des coupes transverses (à l'exception de Figueiredo *et al.* 2012 a et b ; Qu *et al.* 2014 ; Zhu *et al.* 2015 et 2016 ; Jiang *et al.* 2018). Nos échantillons

pouvant subir des prélèvements nous avons été en mesure de mener une étude de la microstructure plus approfondie.

I.3.2 Approche méthodologique et objectifs

I.3.2.1 Microstructure et rétro-ingénierie

Dans le cadre de ce travail de thèse nous souhaitons obtenir des informations concernant le processus de fabrication des porcelaines anciennes à partir de l'étude de leur microstructure. Nous nous interrogeons tout particulièrement sur l'origine du minerai de cobalt employé et les techniques de préparation du pigment, ainsi que sur l'origine des différentes nuances colorées des décors bleus des porcelaines d'une même période (entre le gris clair et le bleu vif). La problématique générale s'inscrit ainsi dans le domaine de l'histoire des techniques.

Selon André LEROI-GOURHAN (1964), la technique repose sur trois phénomènes : les objets produits, le processus de production (la chaîne-opératoire) et les connaissances qui s'y rattachent. Nous étudions des productions de populations anciennes dont les recettes et secrets de fabrication ont pendant mille ans été entouré d'un grand mystère, pour les étrangers comme pour les chinois. Du point de vue des sources écrites, la volonté de garder les techniques de fabrication de la porcelaine secrète afin de maintenir un monopole, ont empêché la mise par écrit des processus techniques. Les nombreuses informations sur le sujet se transmettaient ainsi essentiellement de manière orale dans le cadre de l'apprentissage au sein de l'atelier. Si de nombreuses légendes, lithographies et textes plus ou moins anciens nous sont parvenus, la plupart ne sont ni suffisamment détaillés ni suffisamment compréhensibles pour pouvoir être utilisés comme des sources fiables, notamment quant à la provenance du minerai, à son traitement et à la synthèse du pigment. Les vestiges archéologiques sont plus riches, avec de nombreux ateliers fouillés à Jingdezhen dès les années 1970 et de très nombreux rebuts de cuissons retrouvés, et la fouille de nombreux sites de consommation. Notre objectif est donc d'analyser ces objets produits – les porcelaines – afin de tenter d'identifier certaines étapes du processus de fabrication. Dans un second temps la comparaison avec les sources écrites permettra de préciser, nuancer ou valider les informations obtenues. Nous ne pourrons évidemment pas reconstituer l'ensemble de la « chaîne opératoire » des bleu et blanc mais certains gestes ou certaines évolutions techniques pourront être restitués.

Comme nous l'avons vu précédemment, la microstructure des porcelaines anciennes renferme des informations concernant leur provenance et leur procédé de fabrication mais elle n'a été que peu étudiée. En effet, les différentes étapes de la chaîne opératoire céramique conditionnent la composition et la structure des matériaux constituant l'objet fini. Lors de la cuisson, par exemple, les matériaux bruts employés se transforment sous l'action de réactions chimiques qui dépendent de la température, de la durée et de l'atmosphère de cuisson. De nouvelles phases peuvent apparaître, tandis que d'autres présentes dans le matériau avant cuisson, disparaîtront. Certaines phases de préparation des matières premières font aussi appel à des transformations physico-chimiques et entraînent des modifications des matériaux. Ainsi l'étude des phases en présence dans le matériau et la connaissance physique de leurs conditions de formation peut permettre de remonter aux matières premières employées, à leur préparation et aux conditions de cuisson. Cette approche appelée « rétro-ingénierie » ou « reverse engineering » est employée avec succès depuis plusieurs années pour étudier les

processus de fabrication des céramiques anciennes à partir de leur microstructure (Sciau *et al.* 2001 ; Sciau *et al.* 2011 ; Sciau, Goudeau 2015 ; Sciau *et al.* 2016).

Les procédés techniques de fabrication sont des processus dynamiques qui évoluent avec le temps en fonction des goûts des élites, des échanges technologiques, des contraintes techniques, de la disponibilité des matières premières et de la main-d'œuvre. Comme nous l'avons vu, la porcelaine *qinghua* n'a pas été fabriquée de la même manière aux différentes époques : l'origine du pigment a changé plusieurs fois au cours de la dynastie Ming, la proportion de « pierre à porcelaine » et de kaolin dans la pâte a évolué de même que les structures et les températures de cuisson. On observe, également, dès la dynastie Ming, des copies de productions Yuan. Ce processus de copie se poursuit jusqu'à la dynastie Qing, avec l'empereur Qianlong (1736-1795) qui par goût des antiques encourage la copie de pièces plus anciennes. S'il peut être relativement aisé de reproduire des formes de vases ou des décors plus anciens, le processus technique à l'origine des pièces ne peut pas être imité avec la même facilité. La microstructure des copies pourra donc être différente de celle des originaux qui ont été produits avec des matières premières et des conditions de préparation et/ou de cuisson différentes. Dans le contexte de l'authentification des objets, la rétro-ingénierie permet alors de relier une microstructure à un procédé technique spécifique et, en identifiant les moments de changement technologique, à considérer des microstructures singulières (rapport entre éléments chimiques, phases en présence etc...) comme des indices de datation relative.

1.3.2.2 Approche systémique et analyses multi-échelles

L'une des difficultés dans la mise en œuvre de cette approche méthodologique est le matériau d'étude en lui-même. Les céramiques anciennes sont en effet constituées de matériaux composites présentant à la fois des phases cristallines et amorphes. L'hétérogénéité de leur structure les rend beaucoup plus difficiles à appréhender que leurs équivalents contemporains. L'une des approches analytiques possible consiste à décomposer ces matériaux complexes en systèmes et sous-systèmes qu'il convient d'analyser à plusieurs échelles (Sciau, Goudeau 2015). De part leur décor sous glaçure, les porcelaines bleu et blanc ont la particularité de présenter une structure en couche que l'on peut décomposer en trois systèmes principaux : la pâte, la zone pigmentaire et la glaçure (**Fig. I.8**). Dans les zones sans décors, un quatrième système peut être défini : l'interface entre la pâte et la glaçure. Ces systèmes peuvent eux-mêmes être décomposés en sous-systèmes qui se définissent par la distribution spatiale des hétérogénéités et le fait que les atomes formant le noyau d'un sous-système peuvent interagir entre eux (Sciau, Goudeau 2015). La zone pigmentaire notamment, particulièrement complexe, présente plusieurs sous-systèmes avec des formations cristallines dont la composition et les conditions de formation peuvent varier. De prime abord chaque sous-système peut être analysé de manière indépendante, puis il s'agira d'étudier les interfaces entre ces systèmes et la manière dont ils interagissent les uns avec les autres. Malgré l'hétérogénéité des céramiques anciennes, des diagrammes de phases sont applicables à certains sous-systèmes. Lors du processus de cuisson par exemple, certains paramètres, comme la température, sont communs aux différents sous-systèmes et peuvent être déduits des systèmes pour lesquels des diagrammes de phases sont connus.

La principale difficulté consiste à être capable de sélectionner les zones d'analyse pertinentes sur l'échantillon et de procéder à leur étude avec la résolution spatiale et analytique requise. Des techniques d'analyse de faible résolution ont permis de cibler les zones d'intérêt qui ont été ensuite étudiées avec des techniques à plus haute résolution. Cette approche analytique multi-échelle a été développée dans une thèse récente (Wang 2016). Du

fait de la diversité des microstructures et des problématiques abordées, le protocole analytique n'a pas été appliqué à chaque zone d'intérêt de manière systématique. Une partie méthodologique est donc introduite au début de chaque chapitre de manière à présenter les outils analytiques appliqués à la problématique ou à l'objet d'étude spécifiquement abordé dans le chapitre.

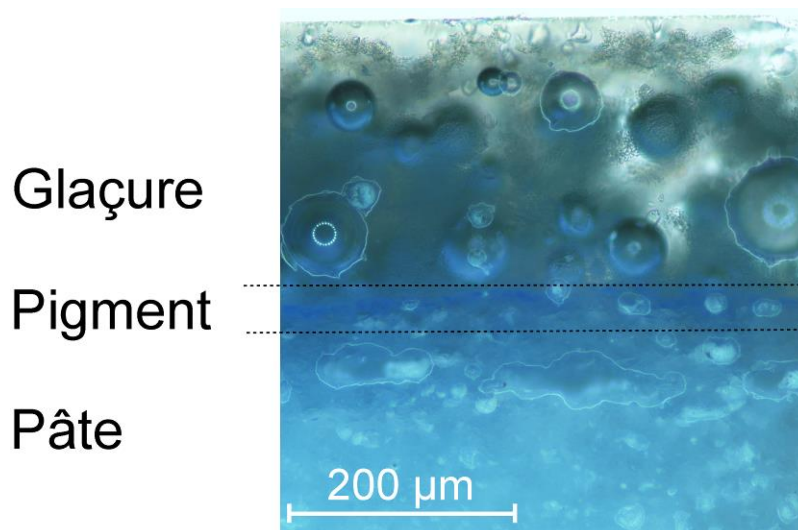


Figure I.8 : Vue en coupe présentant les principaux systèmes des porcelaines « bleu et blanche » : glaçure, zone pigmentaire (pigment) et pâte. Coupe transverse polie de l'échantillon TZ10 observées par microscopie optique en champs sombre.

La pâte des porcelaines est considérée comme homogène et a été étudiée par des techniques analytiques possédant une résolution spatiale millimétrique afin de définir sa composition élémentaire et structurale et d'obtenir des informations concernant les conditions de cuisson. La glaçure présente sur les zones sans décor peut également être considérée comme homogène. Sa composition élémentaire, les quelques phases cristallines en présence et son degré de polymérisation ont été étudiés par le biais de techniques d'analyses millimétriques et micrométriques. Les zones de glaçure présentant des cristaux en surface ont été étudiées comme un sous-système à part entière (cf. **CHAPITRE IV**). Enfin la zone de décors est fortement hétérogène et a été décomposée en sous-systèmes. Des informations globales concernant le décor bleu ont été obtenues en employant des techniques millimétriques comme la diffraction des rayons X (DRX) ou la colorimétrie, tandis que des techniques micrométriques (microscopie optique, MEB-EDS, spectroscopie Raman) ont été utilisées pour déterminer la distribution spatiale des composés dans chaque sous-système.

Cette approche systémique s'appuie sur des méthodes analytiques développées dans le cadre des sciences des matériaux. Les sciences des matériaux désignent un champ interdisciplinaire dédié à la découverte et à la conception de nouveaux matériaux. Elles sont basées sur l'étude de différentes classes de matériaux à travers leurs propriétés (leur synthèse, structure, et performance) (Sciau, Goudeau 2015). Les sciences des matériaux impliquent ainsi l'étude de la microstructure, des phases cristallines en présence et des défauts des matériaux en lien avec leurs propriétés. Cette discipline a également pour avantage d'avoir développé des techniques d'analyse spécifiques particulièrement utiles pour l'étude de nos porcelaines. D'une part, des techniques ont été développées pour l'étude de matériaux à petite échelle, d'autre part, nous pouvons tirer parti de l'élaboration de méthodes de nano-analyse qui permettent l'étude de très petits échantillons (Sciau, Goudeau 2015). Les porcelaines chinoises anciennes sont des biens patrimoniaux de valeur, les méthodes d'analyse destructives ont donc tout intérêt à pouvoir être réalisées sur de petits échantillons.

I.3.2.3 Objectifs de l'étude

L'objectif de ce travail est donc triple :

1. Etudier la microstructure des porcelaines chinoises. C'est-à-dire analyser les différents systèmes et sous-systèmes constituant la porcelaine et identifier les conditions chimiques de formation des différentes phases en présence. Une attention particulière sera portée aux éléments chromophores : leur nature élémentaire et structurale, leur morphologie cristalline et leur distribution dans la glaçure et la valence des ions chromophores impliqués.
2. Identifier et développer des outils analytiques à haute résolution adaptés à l'analyse fine de cette microstructure. Une partie du manuscrit sera également dédiée aux techniques d'analyse non destructives qui permettent l'étude d'objets patrimoniaux rares et précieux.
3. Déterminer les informations que l'on peut obtenir de l'analyse fine de la microstructure concernant les procédés de fabrication des porcelaines chinoises : la composition de la pâte et de la glaçure, l'origine et la préparation du pigment de cobalt employé, l'origine de la variation de couleur entre les échantillons et les paramètres de cuisson. La mise en commun de ces informations permettra dans un second temps la mise en évidence d'une évolution de la microstructure en lien avec une évolution technologique entre les différentes périodes chronologiques étudiées. Cette évolution de la microstructure pourra également être théorisée de manière à servir d'outils relatifs de datation et d'identification pour les porcelaines bleu et blanche dont le contexte de découverte est inconnu.

La source première de ce travail de thèse est l'objet -le tesson- son étude, son contexte. Les thématiques de recherche ont donc été amenées à évoluer au cours de la thèse en fonction des résultats préliminaires et au vu des thématiques actuelles archéométriques et historiques. De nouvelles problématiques ont émergé en cours de travail comme la question de l'authenticité des objets.

I.4 Approche expérimentale et techniques analytiques

I.4.1 Stratégie analytique

Ce travail de thèse a été l'occasion d'élaborer une stratégie analytique dédiée à l'étude de la couleur et des procédés de fabrication des porcelaines chinoises à décor bleu et blanc. L'élaboration d'une stratégie analytique doit non seulement prendre en considération la rareté et le caractère parfois unique des vestiges, mais également le type de question posée, les spécificités propres aux matériaux qui les constituent, la quantité de matière disponible et l'état de conservation (Regert *et al.* 2015). Une attention particulière a été ainsi portée à la mise en place de méthodes d'analyse non-invasives et sans prélèvement qui pouvaient être couplées, lorsque les échantillons le permettaient, avec des méthodes d'analyses invasives et/ou avec prélèvement. Les différentes étapes de la stratégie analytique mise en place sont présentées sur la **Fig. I.9**. A côté de chaque technique sont indiqués le nombre d'échantillons ayant pu être analysés.

Le corpus de cette thèse a une histoire complexe et de ce fait tous les échantillons n'ont pas pu être étudiés dans les mêmes conditions :

- Les échantillons du Ming moyen et de la dynastie Qing ont tous pu être nettoyés, photographiés et dessinés par nos soins et subir à la fois des analyses de surfaces et des prélèvements.
- Les échantillons Yuan ne devaient originellement pas faire partie de notre corpus, mais de celui de la thèse de Yanrong WANG (thèse sous la tutelle de Tiequan ZHU). Nous avons finalement eu droit d'étudier ces échantillons en 2018 mais la majorité des tessons étaient retournés en Chine. Nous n'avons pu ainsi baser notre étude que sur les résultats μ XRF et XANES obtenu sur la ligne ID21 (2016), sur deux tessons (YG3 et YH3) et sur des coupes transverses préalablement réalisées sur YH4 et YJ4.
- Les échantillons de la collection ASET ne nécessitaient aucun nettoyage préalable et leur étude iconographique et stylistique avait déjà été réalisée par Eli BARJESTEH (responsable de la collection ASET). Ils n'ont pu être étudiés qu'à partir de 2018.

I.4.1.1 Analyses sans prélèvement

Dans un premier temps, nous avons privilégié des méthodes d'analyse physico-chimiques non invasives et ne nécessitant pas de prélèvement et pouvant être réalisées directement sur le tesson.

En amont de toute analyse physico-chimique, la majorité des fragments sélectionnés ont fait l'objet d'une étude archéologique qui a permis de mieux identifier les tessons, de préciser leur décor et d'affiner leur datation. L'étude archéologique s'est déroulée sur un des plateaux techniques de la plate-forme ArchéoSciences du laboratoire de Travaux et Recherches Archéologiques sur les Cultures, les Espaces et les Sociétés (TRACES – UMR 5608) à l'Université Toulouse Jean-Jaurès. A cette occasion, les échantillons ont pu être lavés et photographiés. Les profils des tessons ont ensuite été dessinés à l'échelle 1/1 à l'aide d'un conformateur et d'un pied à coulisse et leur diamètre a été estimé à l'aide d'un compas. L'ensemble des dessins a été numérisé et repris grâce à un logiciel de Dessin Assisté par

Ordinateur (Adobe Illustrator). Des identifications iconographiques et stylistiques ont ensuite été précisées avec l'aide notamment de Mme Bing ZHAO, historienne chargée de recherche au CNRS (CNRS CRCAO / UMR 8155).

Nous avons débuté notre étude par l'analyse des « points noirs » présents à la surface de 13 tessons. Leur emplacement nous a permis de réaliser une étude sans prélèvement et de manière presque exclusivement non-invasive. Pour commencer, la microscopie optique s'est avérée une étape nécessaire pour localiser les « points noirs » en surface et déterminer leur morphologie. Par la suite, la diffraction des rayons X (DRX) a permis d'obtenir une composition globale, alors que la spectroscopie Raman a permis des analyses locales mieux adaptées à l'hétérogénéité des « points noirs ». Sur la base des spectres Raman obtenus, 5 tessons ont été sélectionnés pour être étudiés par microscopie électronique à balayage couplée à la spectrométrie à dispersion d'énergie (MEB-EDS).

Le MEB-EDS est une technique complémentaire à la spectroscopie Raman qui permet de corréler les spectres Raman à des compositions chimiques précises. Les analyses par MEB-EDS devaient être réalisées dans un deuxième temps car elles nécessitent de carboner en partie l'échantillon afin de rendre la céramique conductrice. La couche de carbone déposée peut être enlevée par un bain d'acétone mais de petites quantités de carbone peuvent rester sur l'échantillon du fait des irrégularités de surface. Il existe également des MEB environnementaux qui permettent une analyse sans dépôt de carbone préalable mais auquel nous n'avons pas eu accès dans le cadre de cette thèse.

Nous nous sommes également intéressés à la question de la variation chromatique. Pour ce faire, nous avons réalisé des mesures colorimétriques à la surface de 22 échantillons sur les zones bleues et blanches. La colorimétrie est une technique d'analyse non destructive qui peut être réalisée sur l'ensemble d'un corpus de manière rapide, non-invasive et sans avoir à bouger les objets. Elle permet de diviser les productions en plusieurs groupes en fonction de la couleur de leur décor bleu.

1.4.1.2 Analyses avec prélèvement

Dans un deuxième temps, des micro-prélèvements ont pu être réalisés sur 23 échantillons du corpus. Les échantillons étant des prêts du Laboratoire d'Archéométrie de l'Université Sun Yat-Sen (Guangzhou, Chine) ou de la fondation ASET (Berlin), nous avons des contraintes concernant les prélèvements. Ces derniers devaient être les plus petits possibles et limités au bord des échantillons.

Tout d'abord, en amont de ma thèse, les 7 échantillons Yuan ont bénéficiés de micro-prélèvements afin de réaliser les sections fines destinées à être analysées au synchrotron (μ XRF, μ XANES, Full-Field XANES).

Des micro-prélèvements réalisés sur 18 échantillons ont également permis d'obtenir des coupes-transverses. Les échantillons à découper ont été sélectionnés parmi les groupes colorimétriques déterminés de manière non-invasive, et parmi les « points noirs » précédemment étudiés. Les coupes transverses obtenues ont été observées par microscopie optique afin de localiser les zones d'intérêt (différentes zones de décor, grains de pigments sous glaçure, remontée de pigment, cristallisation en surface etc.). Les coupes transverses ont été analysées par DRX afin d'obtenir la composition minéralogique des pâtes et dans certains cas d'identifier les phases présentes dans la zone pigmentaire.

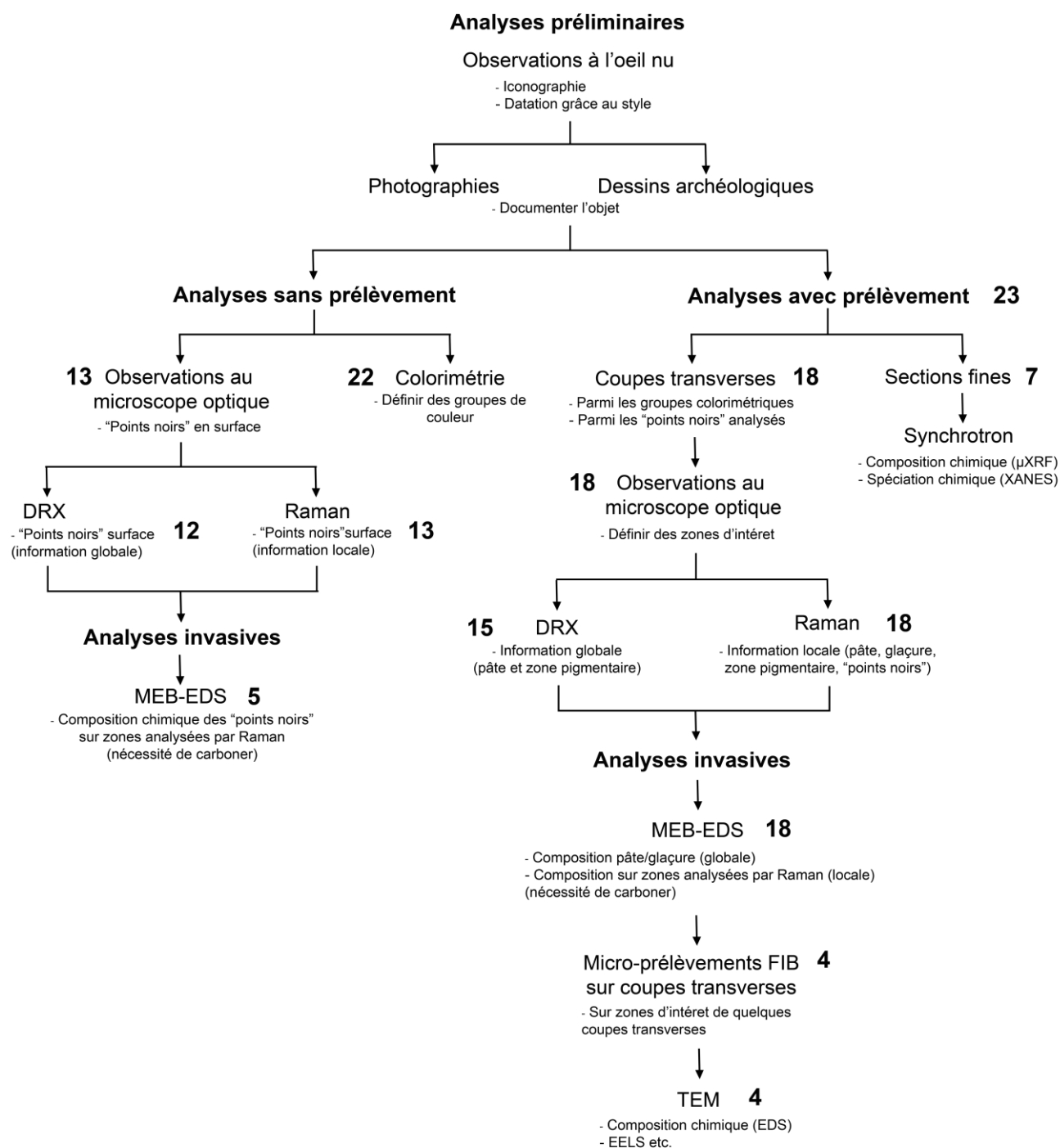


Figure I.9 : Démarche analytique mise en œuvre pour analyser nos échantillons.

Elles ont également été analysées par spectroscopie Raman afin d'obtenir des informations locales sur la composition de la pâte, les différents sous-systèmes de la zone pigmentaire ou le degré de polymérisation de la glaçure. Comme dans le cas des analyses sans prélèvement, les mesures par DRX et spectroscopie Raman ont dû être réalisées en amont de toutes analyses chimiques par MEB-EDS. Dans le cas des analyses de coupes transverses l'étude par MEB-EDS est extrêmement importante puisqu'elle permet d'obtenir la composition chimique de la pâte et de la glaçure, de cartographier les zones pigmentaires afin de différencier clairement les différents sous-systèmes et de déterminer la composition chimique précise des grains de pigments et des cristaux aciculaires les entourant.

La **Fig. 10** présente les différentes étapes nécessaires pour repérer les zones d'intérêt, repositionner les échantillons d'une expérience à l'autre et ainsi s'assurer que les pointés réalisés par micro-spectroscopie Raman et MEB-EDS ont été mesurés au même emplacement. Dans un premier temps, des images de la coupe transverse ont été enregistrées par microscopie optique avec un objectif x5 afin d'obtenir une vue d'ensemble de la coupe. Puis, des photos de détails (x10, x50) ont été enregistrées afin de cartographier la zone pigmentaire et d'identifier les différentes structures intéressantes. Sur la **Fig. 10** nous avons présenté la photo de grains de pigment sous glaçure. En micro-spectroscopie Raman nous avons pu retrouver ces grains de pigments à l'aide de différents objectifs (x10, x50, x100) et des différentes images obtenues par microscopie optique. De même, en MEB-EDS, les cartographies obtenues par microscopie optique et les images enregistrées pour chaque point mesuré par spectroscopie Raman nous ont permis de réaliser des pointés EDS aux mêmes emplacements.

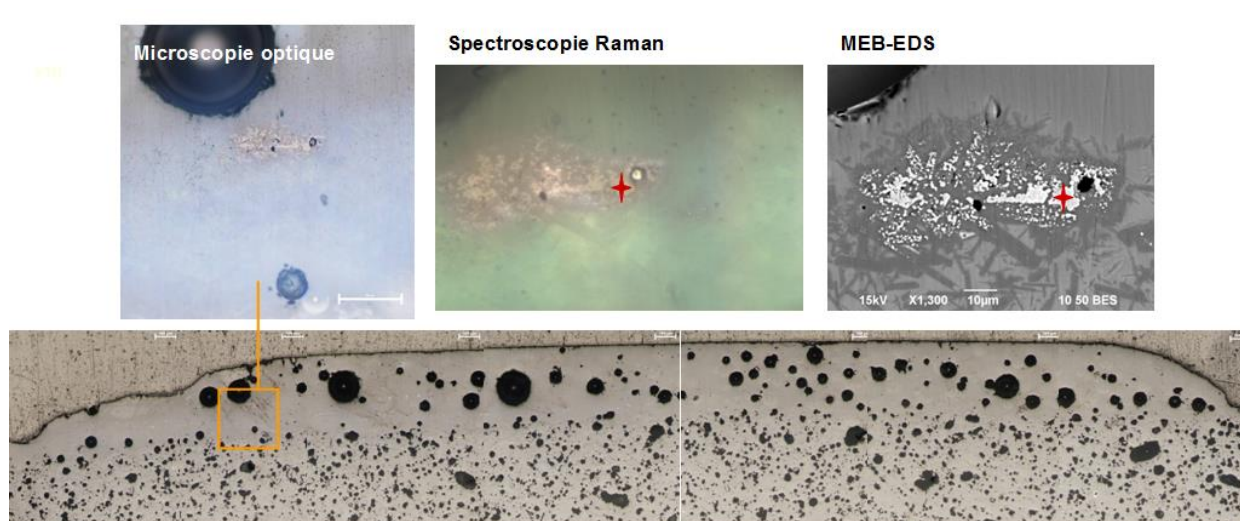


Figure I.10 : Illustration de la démarche de repérage des zones d'intérêt et de repositionnement des échantillons d'une expérience à l'autre. La partie basse représente la vue globale de la coupe-transverse de TZ08. Elle est composée de 7 images enregistrées par microscopie optique. La zone en orange est illustrée par trois images : à gauche une enregistrée sur le microscope optique, au centre une enregistrée sur le microscope du spectromètre Raman et à droite une enregistrée sur le microscope électronique à balayage. L'étoile rouge indique l'emplacement des pointés Raman et EDS.

L'étude de 4 échantillons, précédemment étudiés par spectroscopie Raman et MEB-EDS, a enfin été approfondie par microscopie électronique en transmission (TEM).

I.4.2 Préparation des échantillons

I.4.2.1 Analyse en surface des tessons

Les analyses de surface par DRX, micro-spectroscopie Raman et MEB-EDS ont été réalisées directement sur les tessons. Dans le cadre des analyses par MEB-EDS les fragments entiers ont été protégés par une couche d'adhésif puis la zone d'intérêt a été recouverte d'une fine couche de carbone amorphe. Cette couche avait pour fonction de rendre l'échantillon conducteur, d'assurer l'écoulement des charges apportées par le faisceau d'électrons et de réduire la chauffe de l'échantillon. La colle de l'adhésif et le carbone ont pu être ôtés après analyse en utilisant de l'acétone.

I.4.2.2 Coupes-transverses

18 tessons ont été découpés perpendiculairement à la surface du vase afin de pouvoir observer la structure stratigraphique des décors (YG4, YH4, YJ4, 7.2.01, 7.9.17, 8.11.04, TZ02, TZ04, TZ05, TZ07, TZ08, TZ09, TZ10, TZ12, TZ16, TZ19, TZ20, TZ27). Les prélèvements devaient être petits et précis afin de limiter la destruction du tesson. Les échantillons fixés sur un porte-échantillon grâce à de la résine ont été découpés à l'aide d'une scie à diamant Well 3242 - Diamond Wire Saw, puis nettoyés à l'acétone afin d'éliminer les résidus de résine. Les coupes transverses obtenues ont été placées dans des moules « KM » acrylique de 25 mm de diamètre. Elles ont ensuite été enrobées à froid dans une résine Epoxy Ma²⁺ mélangée à un durcisseur (12% de la masse de la résine). Les observations par microscopie électronique à balayage nécessitent l'obtention d'une surface polie. Une fois secs, les échantillons ont donc été polis manuellement à l'aide de trois disques de carbure de silicium d'un diamètre moyen de grains décroissant allant de 14 µm (papier SiC P1200) à 5 µm (papier SiC P4000). La finition jusqu'au poli miroir a été réalisée par un polissage avec de la pâte diamantée de 3 µm à 1/4 µm sur disques de feutre.

Dans le cadre des analyses par MEB-EDS, les échantillons ont été métallisés au carbone.

I.4.2.3 Lames FIB pour microscopie électronique en transmission

L'étude par microscopie électronique en transmission nécessite un échantillon de très faible épaisseur. Des lames ont donc été découpées sur un MEB équipé d'un dispositif FIB Helios NanoLab 600i. Ce dernier est équipé d'un détecteur d'électrons secondaires et rétrodiffusés et permet d'observer l'échantillon tout en découpant et prélevant la lame. Il est également équipé d'un système pour orienter et manipuler le prélèvement.

Le principe de la découpe est illustré sur la **Fig. I.11**. La zone d'intérêt **(a)** est recouverte d'un dépôt de platine pour protéger la surface, puis l'échantillon est creusé par faisceau d'ions de part et d'autre du dépôt de platine de manière à excaver la lame **(b)**. La lame est ensuite découpée sur trois côtés et l'échantillon est réorienté pour couper le fond de lame. La lame ainsi découpée est soudée au micromanipulateur et extraite pour être soudée à une grille TEM en cuivre **(c)**, puis affinée par faisceau d'ion pour atteindre une épaisseur moyenne de 100 nanomètres **(d, e)**.

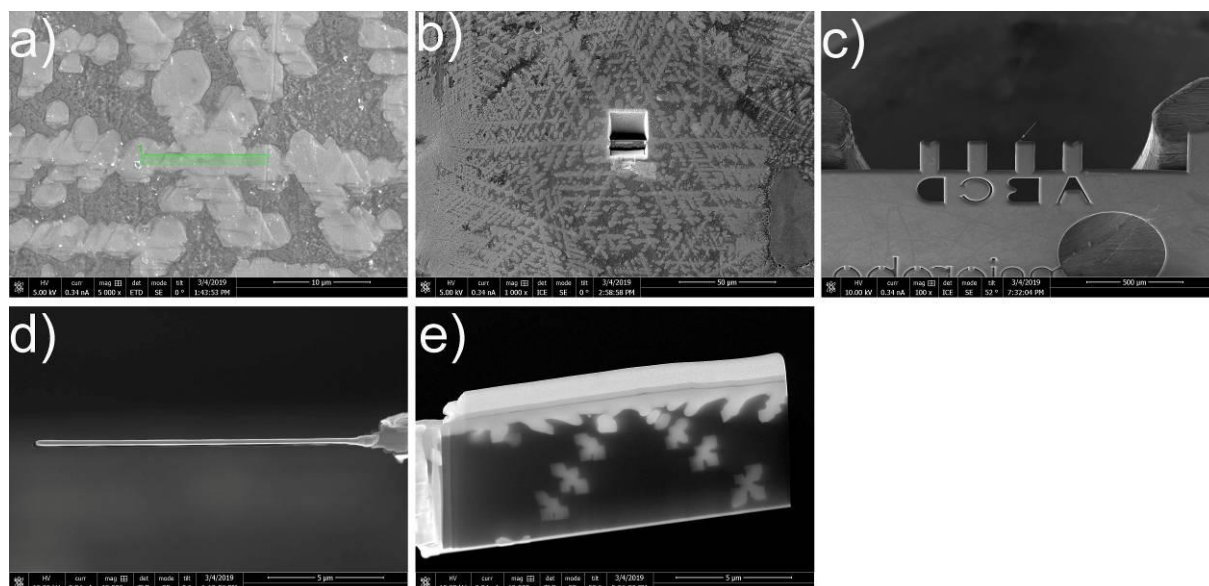


Figure I.11 : Principe de la découpe d'une lame par FIB.

(a) Image de la surface avant découpe ; (b) découpe de la lame ; (c) collage de la lame sur la grille TEM en cuivre ; (d) lame affinée ; (e) vue de la lame affinée.

I.4.2.4 Sections fines (thin-sections) pour analyses synchrotron

Les analyses par FF-XANES sur synchrotron impliquent des échantillons transparents aux rayons X. La technique inspirée de celles de la préparation d'échantillons TEM est présentée sur la **Fig. I.12** et développée de manière plus approfondie dans la littérature (Wang 2016, p. 21-22 ; Wang *et al.* 2016a, Fig. S1).

Après plusieurs étapes de découpe (1-3) afin d'obtenir deux sections fines de décor bleu (4). Les deux sections fines sont collées ensemble, glaçure contre glaçure, avec de la résine époxy pour former un sandwich (5). Le sandwich est découpé en plusieurs tranches d'environ 500 μm d'épaisseur qui sont chacune prise dans la résine et collée sur une lame en verre (6). Les tranches sont temporairement fixées sur un support en laiton avec de la cire (7). Après avoir polis la première face, le support est chauffé afin de faire fondre la cire, puis l'échantillon est retourné et de nouveau collé avec la cire. La seconde face de la tranche est polie jusqu'à la finesse requise (entre 40 et 60 μm d'épaisseur). Pour finir, une rondelle de cuivre (8) est collée sur la section fine afin de protéger l'échantillon et d'en faciliter le transport (9) et l'installation sur les portes échantillons de la ligne ID21 de l'ESRF (Grenoble).

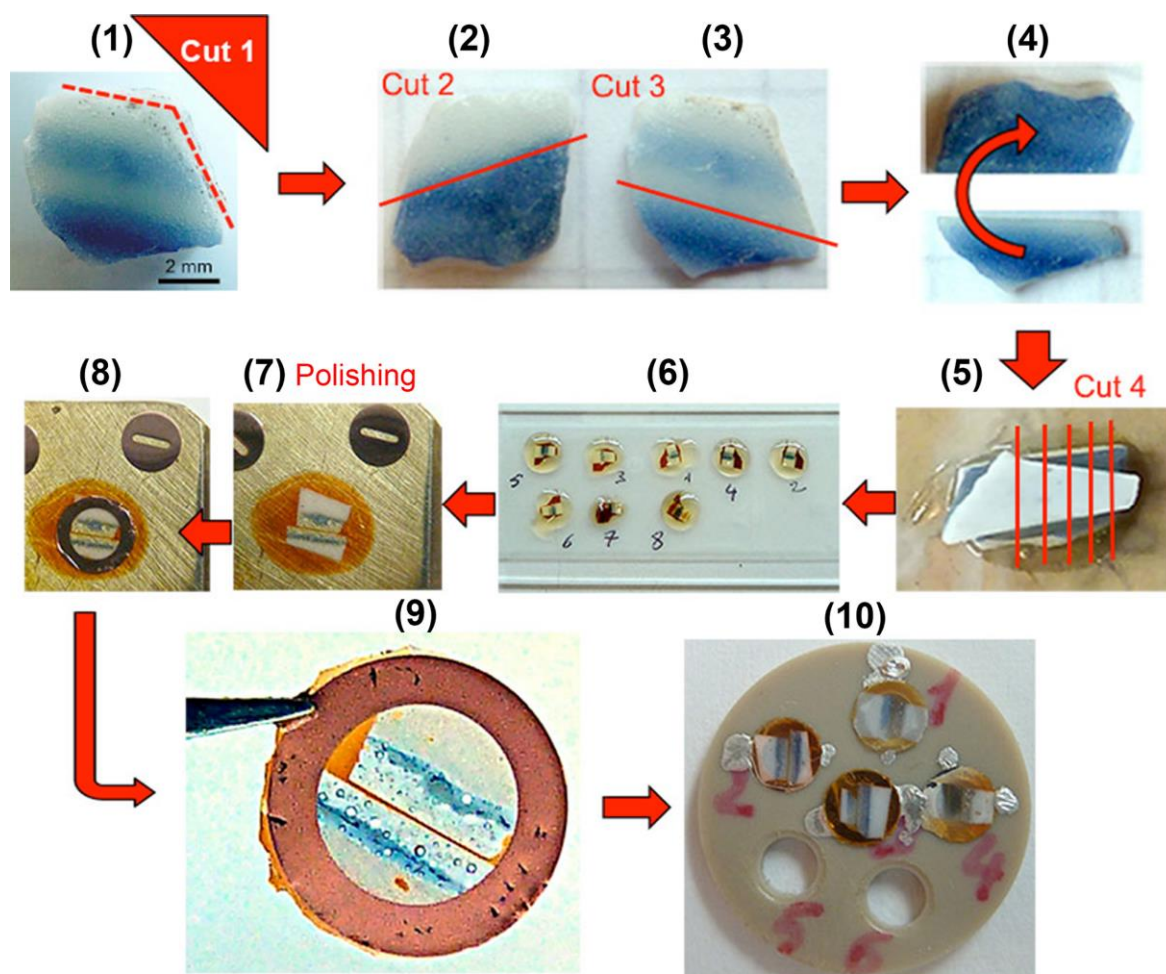


Figure I.12 : Principales étapes de la préparation des sections fines (*thin sections*) pour les analyses synchrotron.

(1-2-3) découpe de l'échantillon ; (4-5) fabrication d'un sandwich glaçure contre glaçure avec des fragments de décor bleu ; (5) découpe en tranches ; (6) collage des tranches sur une lame en verre ; (7) polissage sur un support en laiton ; (8) collage d'une rondelle de cuivre pour protéger l'échantillon ; (9) transport de l'échantillon ; (10) positionnement sur le porte-échantillons spécifique à la ligne ID21. (*Figure : Wang 2016, p. 22, Fig.2.B.1*).

I.4.3 Observations

I.4.3.1 Microscopie optique (MO)

Les tessons et les coupes transverses ont été observés en champ clair et en champ sombre et photographiés sous un microscope (Nikon Eclipse LV100) à différent grossissements (x5, x10, x20, x50).

Sur les tessons entiers, la microscopie optique a permis une première observation des « points noirs » en surface : leur localisation, leur taille et leur morphologie. Sur les coupes transverses, la glaçure, la zone pigmentaire et la pâte ont des épaisseurs suffisantes pour être observées par microscopie optique (jusqu'à x1000). Ces grossissements nous ont permis d'obtenir une première observation de la structure en couche du décor et de localiser les sous-

systèmes présents dans la glaçure (cristaux en surface, cristallisation au niveau de la zone pigmentaire, grains dans la pâte).

I.4.3.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Alors que la microscopie optique permet l'observation de détails de l'ordre du micromètre, la résolution d'un microscope électronique, utilisant un faisceau d'électrons pour faire une image, est mille fois meilleure. Les analyses MEB ont été réalisées sur un microscope JEOL JSM 6490 à filament tungstène (chauffé à 2700 K). L'échantillon a été placé dans une chambre sous vide et les analyses ont été effectuées en mode HV (*high vacuum*).

L'image MEB est une image reconstituée. Le faisceau d'électrons incidents balaye la surface de l'échantillon et génère des électrons secondaires, qui proviennent des premiers nanomètres, et des électrons rétrodiffusés, qui proviennent des quelques premiers microns du matériau. Ces derniers sont le résultat des collisions élastiques ou quasi-élastiques qui se produisent entre un électron incident et le nuage électronique des atomes. Les échantillons ont été principalement observés en mode électrons rétrodiffusés afin d'avoir accès à leur densité électronique. Une concentration d'atomes lourds se traduit par une brillance de l'image alors que les atomes légers sont identifiables par des niveaux de gris plus sombres, c'est ce qu'on appelle le « contraste chimique ». Le JEOL JSM 6490 est équipé d'un détecteur d'électrons secondaires et d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés à semi-conducteur (silicium) à trois quadrants (A, B et C). Les quadrants A et B sont arrangés symétriquement à l'axe optique et le quadrant C est positionné latéralement par rapport au faisceau incident **Fig. I.13**.

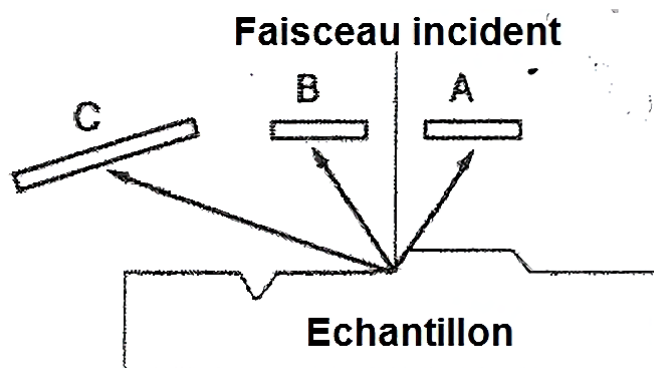


Figure I.13 : Schéma de la position des quadrants du détecteur d'électrons rétrodiffusés à semi-conducteur par rapport à l'échantillon et au faisceau incident.

Ce mode de fonctionnement est riche de possibilités pour l'analyse d'échantillons de composition hétérogène, notamment en utilisant les différents modes COMPO, TOPO et SHADOW. Le mode COMPO, s'obtient en additionnant les signaux des détecteurs A et B. En mode TOPO, la soustraction des signaux provenant des deux détecteurs A et B assure la prise en compte d'un contraste topographique. Enfin, le mode SHADOW obtenu par addition des signaux des détecteurs A, B et C, est particulièrement intéressant puisqu'il permet d'obtenir un contraste chimique qui prend en compte les informations topographiques. Cela est particulièrement visible dans la **Fig. I.14** qui compare l'image obtenue en mode TOPO, COMPO et SHADOW de remonté de pigment en surface, aussi appelé « point noir ». En mode TOPO, ce sont les reliefs qui sont mis en avant et on observe l'aspect globulaire du

« point noir ». En mode COMPO ce sont les contrastes chimiques qui sont mis en évidence. Les zones les plus brillantes sont constituées des éléments les plus lourds et on distingue la différence de nature chimique entre les dendrites et la matrice dans laquelle elles se sont formées. En mode SHADOW la différence de contraste est toujours observable bien que moins visible et l'aspect topographique apparaît, notamment sur la partie droite du « point noir » dont l'aspect globulaire est mis en évidence.

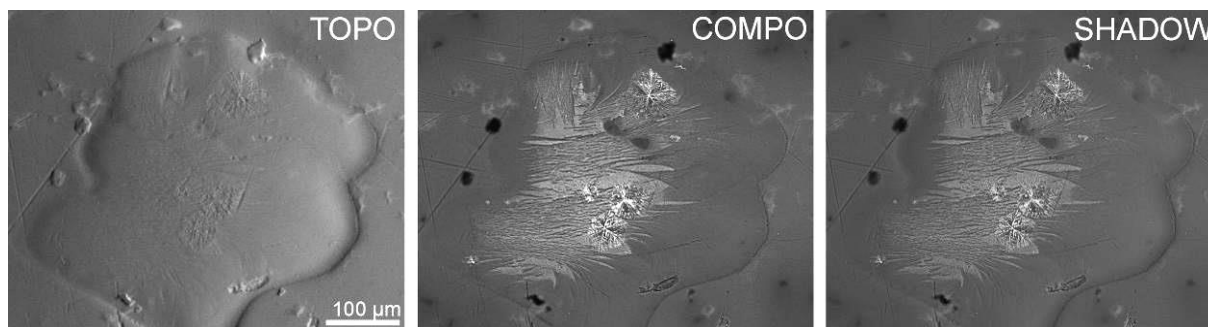


Figure I.14 : Vue du « point noir » TZ19-C2 observé en surface par microscopie électronique en mode électrons rétrodiffusés avec les modes TOPO, COMPO et SHADOW.

Par ailleurs, la résolution d'une image est fonction de plusieurs paramètres comme la tension d'accélération, le courant du faisceau, sa taille, ainsi que la nature de l'interaction électron-matière. Le faisceau d'électron pénétrant dans l'échantillon est diffusé par une succession d'interactions élastiques et inélastiques avec les atomes dans un volume ayant la forme générale d'une poire et nommé « poire d'interaction ». Le volume moyen de cette poire varie selon la tension d'accélération et la composition chimique du matériau étudié. La poire d'interaction est fortement dépendante du numéro atomique (Z) et sa taille réduit considérablement avec l'augmentation du Z . Pour l'étude de nos matériaux, des poires d'interaction ont été estimées en utilisant le logiciel CASINO (monte Carlo Simulate of electron trajectory in sOLids). Nous avons simulé la trajectoire des électrons dans le matériau en fonction de sa composition et de l'énergie incidente des électrons entre une zone composée d'un gros cristal (**Fig. I.15, poires inférieures**) et une zone composée de petits cristaux pris dans la matrice vitreuse (**Fig. I.15, poires supérieures**). La matrice vitreuse étant principalement composée d'éléments légers (Na, Si, Al...), le volume de la poire d'interaction y est plus important que pour le gros cristal.

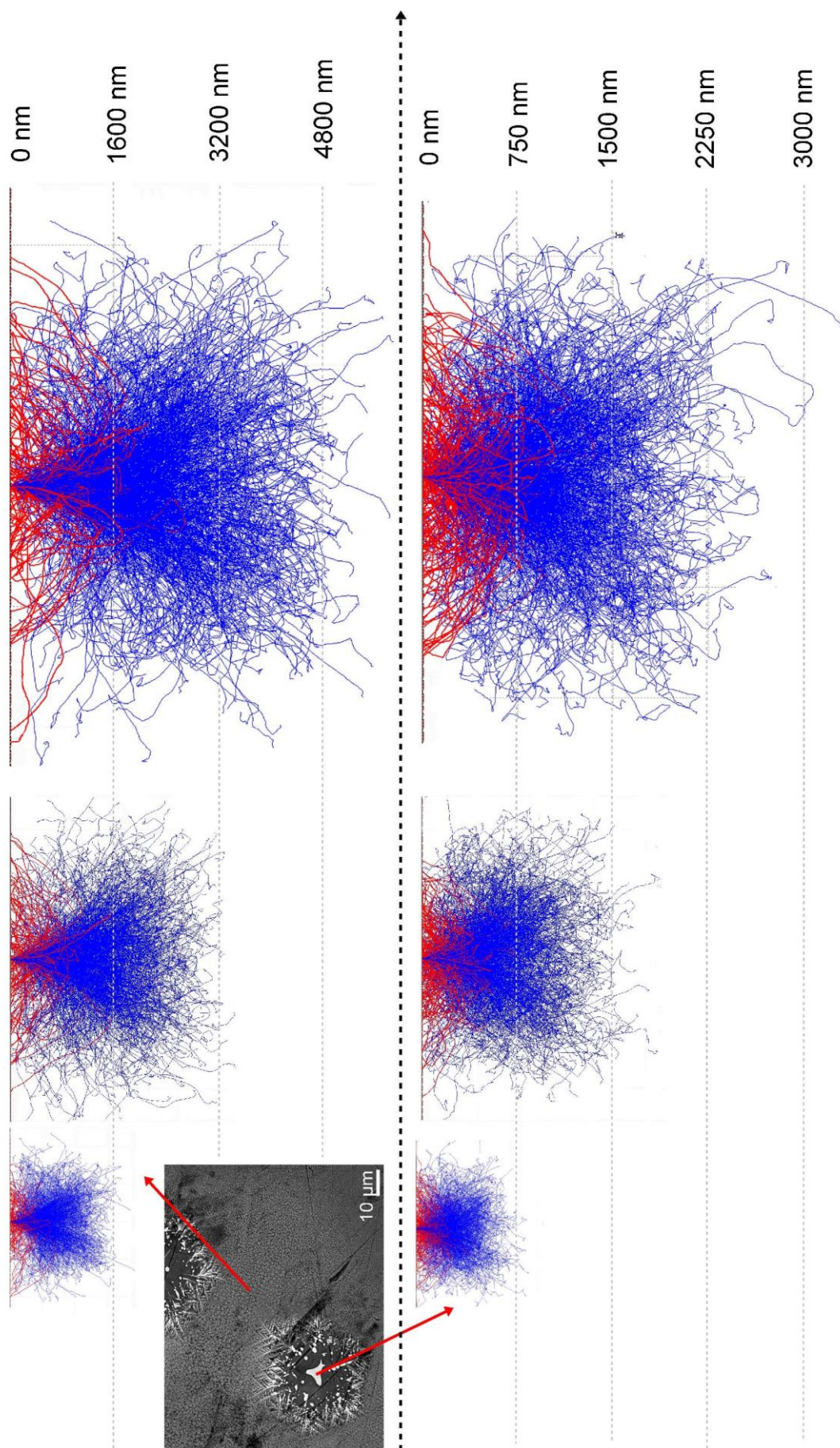


Figure I.15 : Paires d'interactions simulées sur CASINO à 10 keV, 15keV et 20 keV sur le « point noir » TZ19-C5 pour le gros cristal central (poires inférieures) et les petits cristaux dans la matrice (poires supérieures). En rouge le volume d'interaction des électrons rétrodiffusés et en rouge celui des photos X générés.

Nous avons su tirer profit de cette différence de résolution permise par le changement de la tension d'accélération, comme nous pouvons le voir sur la **Fig. I.16**. A 10 keV, et à fort grossissement, les « flocons de neige » de l'amas sont beaucoup mieux définis du fait d'une tension d'accélération basse qui permet l'obtention d'une poire d'interaction plus petite. L'image à 20 keV présente une moins bonne résolution à fort grossissement mais est néanmoins porteuse d'informations intéressantes à moins fort grossissement. Les électrons rétrodiffusés détectés viennent des couches plus profondes puisque la tension d'accélération est plus grande. Ceci permet de voir que la zone autour du triangle central du flocon de neige n'est pas vide, comme on pouvait le croire sur l'image à 10 keV, mais que des branches dendritiques existent à plus grande profondeur. Une analyse à 15 keV a été un bon compromis pour débiter l'étude des porcelaines *qinghua*.

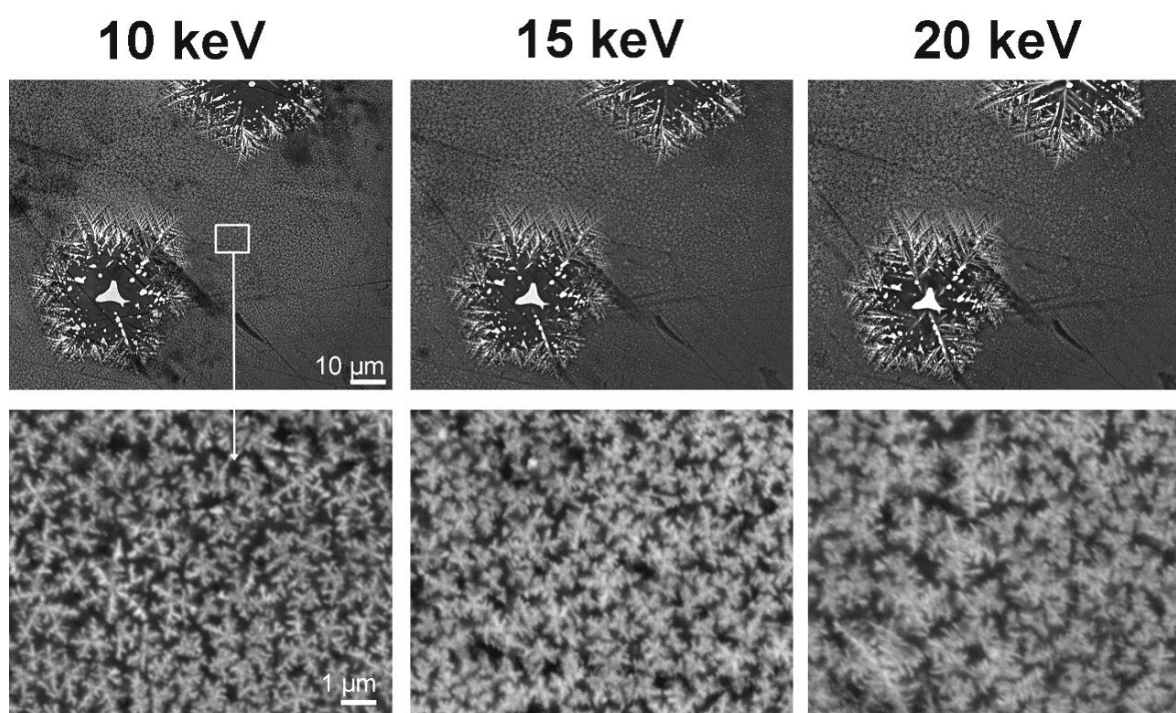


Figure I.16 : Vue du « point noir » TZ19-C5, observé en surface par microscopie électronique en mode électrons rétrodiffusés à différentes tensions d'accélération. 10 keV présente la meilleure résolution spatiale pour observer les petites structures à fort grossissement. A *contrario*, l'observation à 20 keV à moins fort grossissement permet de mettre en évidence des branches dendritiques autour du triangle central du cristal.

1.4.3.3 Microscopie électronique en transmission (MET)

Avec un faisceau primaire d'énergie cent fois supérieure à celle du MEB, le MET se base sur la détection d'électrons de haute énergie, très peu ralenti et dispersé par l'échantillon. La microscopie électronique en transmission permet l'observation des échantillons avec une résolution de l'ordre du nanomètre. Les images MET étant obtenues par analyse des électrons ayant traversé l'échantillon, ce dernier doit être suffisamment fin pour le permettre. Il est donc nécessaire de réaliser des lames minces, découpées par faisceau d'ions (FIB).

Les lames FIB ont été observées sur un microscope électronique en transmission Philips CM20 composé d'un canon à électrons de type FEG porté à une tension d'accélération de travail de 200 kV (détecteur BF-DF et caméra CDD 2048x2048).

I.4.4 Colorimétrie

Afin d'obtenir des données quantitatives sur la couleur, les coordonnées colorimétriques $L^*a^*b^*$ ont été calculées à partir des spectres optiques mesurés en surface des tessons sur les zones de décor bleu et blanche. Les coordonnées colorimétriques correspondent à un espace de couleur défini par la CIE (Commission Internationale de l'Eclairage), l'espace colorimétrique CIELab 1976 où a^* correspond à la composante vert-rouge, b^* à la composante bleu-jaune, et L^* à la luminosité de la couleur, variant entre 0 (noir) et 100 (blanc).

Les spectres optiques ont été mesurés à Toulouse au laboratoire TRACES (UMR 5608 – Université Toulouse Jean-Jaurès) à l'aide d'un spectromètre Konica Minolta CM-700d avec un éclairage interne d'intensité constante. Les résultats ont été enregistrés en mode SCE (composante spéculaire exclue) qui correspond à la teinte observée en fonction de l'éclairage de l'angle d'observation et de l'état de surface (Konica Minolta 2015) et avec un angle de 10° . L'objectif utilisé a permis de définir une zone de mesure de 3 mm de diamètre. La couleur perçue dépend de l'objet, de l'illuminant et de l'observateur. L'illuminant D65 publié par la CIE a été employé, il correspond à la lumière du jour à midi.

I.4.5 Composition chimique

I.4.5.1 Microscopie électronique à balayage couplée à un analyseur X à dispersion d'énergie (MEB-EDS)

La microscopie électronique à balayage (MEB) couplé à système d'analyse par dispersion d'énergie de rayons X (EDS) a été employée pour obtenir la composition chimique des glaçures, des pâtes, des zones pigmentaires et des « points noirs » en surface. Cette technique permet, en effet l'analyse élémentaire jusqu'à l'échelle du micromètre pour les éléments majeurs et mineurs à partir du fluor. Grâce à sa très bonne résolution spatiale, la technique EDS permet l'analyse de très petits détails de l'ordre du μm .

Les analyses ont été réalisées sur un système Oxford Instruments, Inca PentaFet X3, couplé au JEOL JSM 6490. Les analyses de routine ont été effectuées en mode HV (*high vacuum*) à une distance de travail de 10 mm (tension d'accélération de 15 kV et temps de comptage d'environ 60000 coups par analyse). L'analyse quantitative a été réalisée à partir des standards de la société Oxford Instruments (Fremont, USA) constitués de métaux, de composés de synthèse et de minéraux naturels. Les concentrations sont exprimées en pourcentages pondéraux d'oxydes (wt%) ou en pourcentage atomique (at%).

La microanalyse quantitative sur microscope électronique possède néanmoins des limites qu'il convient de prendre en considération. L'incertitude communément admise en EDS, sans calibration, est de $\pm 10\%$. Cette erreur diminue lorsque l'on calibre les résultats avec d'autres techniques comme la microsonde ou l'ICP-MS (spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif), on peut alors obtenir de très bonne précision de la mesure. Dans notre cas les analyses complémentaires avec d'autres techniques n'ont pas pu être réalisées. Indépendamment de la question de la précision de la mesure, celle de la justesse est plus problématique. Les modèles de quantification ne prétendent donner des résultats fiables que pour des échantillons homogènes et conducteurs (Pouchou 2008), or nos échantillons sont fortement hétérogènes à l'échelle nanométrique et isolants. Les résultats chimiques présentés

CHAPITRE I : Introduction

en EDS doivent donc être pris pour ce qu'ils sont : ils sont répétables, cohérents entre eux car mesurés sur le même type d'échantillon avec le même instrument et dans les mêmes conditions expérimentales et peuvent donc être comparés entre eux. Cependant, il faudra être plus prudent lorsque nous les comparerons avec d'autres données chimiques. C'est pourquoi on parle davantage d'analyse « semi-quantitative ».

1.4.5.2 Microscopie électronique en transmission couplée à un analyseur X à dispersion d'énergie (MET-EDS)

Le microscope électronique en transmission permet d'effectuer des analyses élémentaires par couplage d'un système de type EDS. Des cartographies chimiques ont été acquises en mode STEM (microscopie électronique en transmission à balayage) sur le microscope électronique en transmission Philips CM20 composé d'un canon à électrons de type FEG équipé d'un détecteur EDS.

Les spectres EDS présentent un fond imputable aux pièces polaires en fer/cobalt présentes dans le microscope. Les teneurs en fer et cobalt mesurés ne peuvent donc pas être utilisées pour calculer les formules atomiques, l'usage de rapport entre éléments a été préféré.

1.4.6 Composition minérale et analyse structurale

1.4.6.1 Diffraction des rayons X sur installation classique (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse non destructive qui permet d'identifier les phases cristallines dans un échantillon.

Les mesures par DRX ont été réalisées à température ambiante, à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 Discover équipé d'une microsource avec anticathode de cobalt et un détecteur 2D Vantec 800. Les données ont été enregistrées dans la configuration Bragg-Brentano θ/θ : l'échantillon reste horizontal et immobile et c'est le tube et le détecteur de rayons X qui bougent symétriquement. L'angle formé entre la source de rayons X et le détecteur est 2θ . En fonction du temps disponible et de l'échantillon, nous avons compté 2h par image et 5 images par diagramme de diffraction en moyenne avec un pas de 15° entre chaque image.

Les diagrammes de diffraction obtenus ont ensuite été traités grâce au logiciel Bruker DIFFRACplus EVA et l'identification des phases s'est fait par comparaison avec les bases de données de références (Powder Diffraction File, PDF).

1.4.6.2 Micro-spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une méthode non destructive de caractérisation des matériaux. Cette technique est largement employée dans l'étude de matériaux du patrimoine depuis ces vingt dernières années, car elle est facile à mettre en œuvre, ne demande pas nécessairement de préparation des échantillons et implique des temps d'enregistrements généralement courts. Dans notre cas la spectroscopie Raman a été combinée avec un objectif de microscope x100 afin de focaliser le faisceau laser en un point d'1 μm de diamètre ; c'est pourquoi on parle de micro-spectroscopie Raman. La micro-spectroscopie Raman, est ainsi

CHAPITRE I : Introduction

particulièrement bien adaptée à l'étude des céramiques puisqu'elle permet d'analyser des volumes comparables aux dimensions des grains et inclusions (Barbillat *et al.* 1999).

Les analyses par micro-spectroscopie Raman ont été réalisées à température ambiante à l'aide d'un spectromètre Xplora MV 2000 (Horiba Jobin-Yvon) équipé d'un détecteur CDD. Nous avons utilisé un laser de 532 nm dont la puissance a été limitée (<1.31 mW) afin d'éviter les transformations potentielles du matériau suite à un échauffement, notamment dans le cas des oxydes de fer et de manganèse. Un temps d'analyse de 60 secondes a été choisi et deux accumulations ont été faites afin d'affiner le spectre. La calibration de l'appareil a été vérifiée régulièrement lors de l'analyse à l'aide d'un cristal de silicium de référence, dont le spectre possède un pic principal à $520,5\text{ cm}^{-1}$.

Les mesures Raman Stokes/anti-Stokes ont été réalisées à température ambiante sur un spectromètre T64000 (Horiba Jobin-Yvon) avec l'émission à 530.9 nm d'un laser krypton équipé d'un détecteur CDD et d'un microscope avec un objectif x100. Ce spectromètre dispose de trois réseaux, il a été utilisé en configuration soustractive où les deux premiers réseaux ont permis d'éliminer la diffusion Rayleigh.

Le logiciel Igor Pro a été utilisé pour traiter les spectres Raman et ces derniers ont été comparés avec la base de données en ligne RRUFF (<http://rruff.info/>) et avec différentes données publiées dans la littérature scientifique.

I.4.7 Analyses par rayonnement synchrotron

Les techniques s'appuyant sur le rayonnement synchrotron, notamment μ XRF, μ XANES ou μ XRD sont de plus en plus utilisées pour analyser les matériaux anciens (Bertrand *et al.* 2012 ; Sciau, Wang 2018). C'est notamment le cas pour l'analyse des céramiques anciennes qui tire parti d'une meilleure résolution spatiale et sensibilité chimique que sur les installations classiques (Pouyet 2014 ; Cotte *et al.* 2017).

I.4.7.1 SR- μ XRF, μ XANES et FF-XANES sur ID21 (ESRF, Grenoble)

Description de la ligne

Les analyses ont été réalisées sur la ligne ID21 du *European Synchrotron Radiation Facility* (ESRF, Grenoble). L'objectif global de cette ligne est l'identification et la localisation de composants inconnus dans des mélanges complexes avec une résolution submicrométrique et un champ de vision millimétrique (Cotte *et al.* 2017). Elle a été particulièrement utilisée pour l'étude de matériaux du patrimoine (*cf.* Cotte *et al.* 2017). La ligne ID21 abrite quatre « end-station » complémentaires qui permettent de réaliser des cartographies μ XRF et μ XRD, du XANES en mode Full-Field ou en pointé, et un microscope associé à un spectromètre infrarouge. La **Fig. I.17** présente les principaux éléments constitutifs de la ligne.

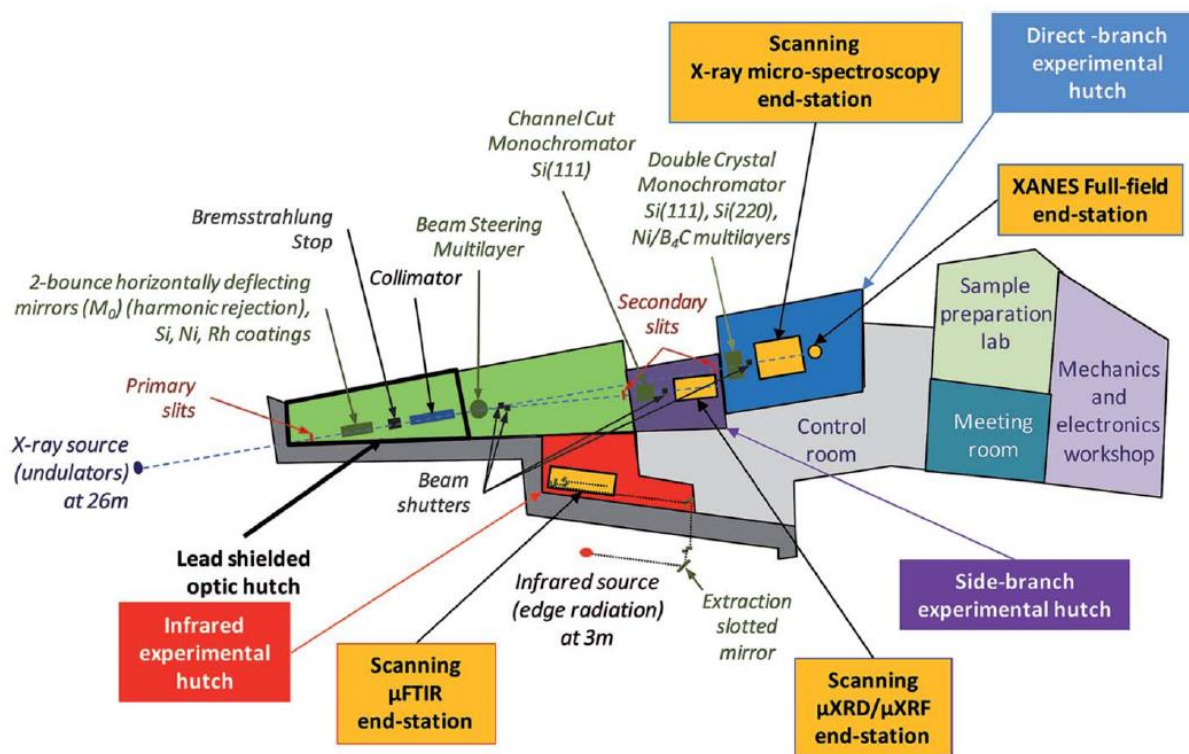


Figure I.17 : schéma des principaux éléments constitutifs de la ligne ID21 (vue de dessus), avec les différentes salles et les principaux composants optiques. (Figure : Cotte et al. 2017, Fig.1).

Spectrométrie de fluorescence X sur synchrotron (SR-μXRF)

La spectrométrie de fluorescence X repose sur la détection de photons X caractéristiques émis par le déplacement d'un électron dans un atome excité afin de combler une vacance causée par une irradiation. Par rapport aux sources de rayons X utilisées en laboratoire, les sources synchrotrons produisent une radiation d'au moins deux ou trois ordres de grandeurs plus élevée (Regert *et al.* 2006). L'usage des monochromateurs permet de choisir une énergie incidente précise et ainsi d'optimiser les limites de détection des éléments. On peut ainsi mesurer des compositions chimiques et avec des limites de détection avancées (ppm) et avec une excellente résolution spatiale (échelle submicrométrique).

La μXRF sur installation synchrotron a été utilisée pour observer la distribution élémentaire dans la glaçure; la zone pigmentaire et la pâte. Les cartographies SR-μXRF ont été réalisées en utilisant un microscope X à balayage (SXM). La procédure est décrite dans Marine COTTE *et al.* (2017) et Emeline POUYET (2014). A la sortie du monochromateur, le faisceau incident est focalisé avec des miroirs Kirkpatrick-Baez. Les échantillons sont placés sous vide, sur un plan vertical, avec un angle de 62° par rapport au faisceau incident. Le signal XRF est collecté sur le plan horizontal à 69° par rapport au faisceau incident en utilisant un détecteur à dérivé de silicium (Xflash 5100, Bruker avec une fine fenêtre en polymère Moxtek). Les cartographies 2D μ-XRF ont été obtenues en scannant l'échantillon en mode continu avec un temps de mesure de 100 ms. à 7.8 keV. Le logiciel PyMca a été utilisé pour ajuster les spectres XRF, générer les cartes élémentaires et les normaliser en fonction de l'énergie incidente (Pouyet 2014).

Spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS)

La spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil K consiste à exciter un électron de cœur 1s vers les états de valence. Il s'agit d'une technique chimiosélective car l'énergie d'un seuil K est propre à un élément chimique et il existe une forte différence d'énergie entre les seuils K des différents éléments. Dans le cas des métaux de transition étudiés, le seuil K du cobalt se situe à 7709 eV et celui du Fe à 7112 eV. Cette technique analytique est donc particulièrement intéressante pour analyser la spéciation des éléments de transition présents dans le pigment, sous forme cristallisée et amorphe. Trois régions se distinguent dans le seuil K (**Fig. I.18**) : le pré-seuil, le seuil ou XANES, et la région EXAFS. Dans notre cas, la région du seuil, ou XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure), est particulièrement intéressante. Elle résulte de l'ionisation d'un électron de la couche 1s et comprend les énergies proches du seuil d'absorption (approximativement 100 eV autour du seuil dont 50 eV après le seuil). La position en énergie du seuil dépend de la valence de l'élément de transition et la forme du spectre XANES est sensible à la coordination chimique de l'ion absorbant (coordination octaédrique ou tétraédrique par exemple).

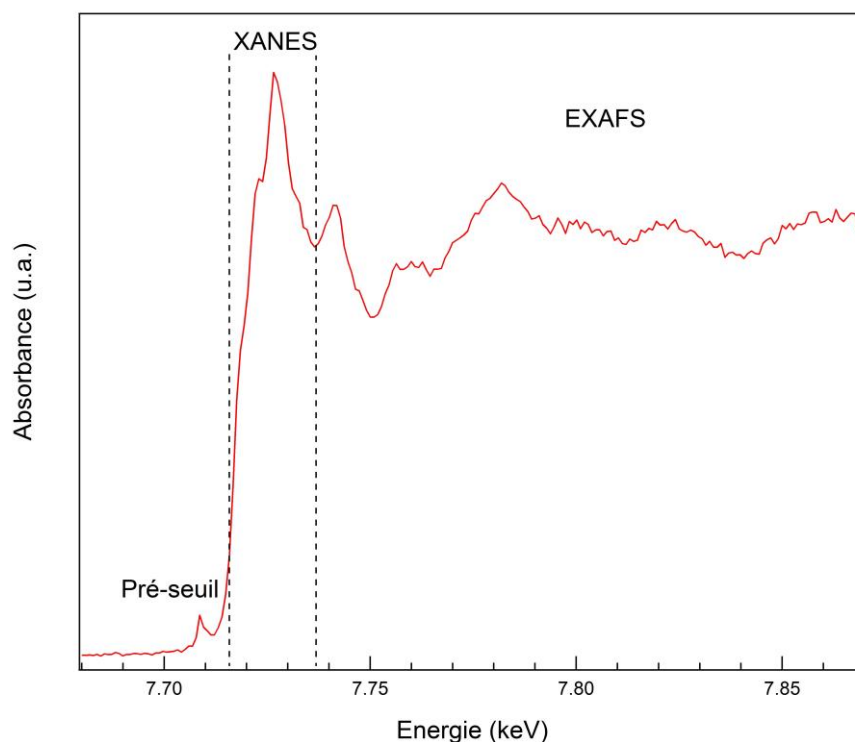


Figure I.18 : Exemple de spectre XANES de CoAl_2O_4 avec indication des zones pré-seuil, seuil XANES et EXAFS.

Les spectres μXANES aux seuils K des éléments de transition présentés dans cette thèse, ont été mesurés avec un micro-faisceau équipé d'un monochromateur Si(111). Les pointés μXANES ont été déduits de l'évolution de l'intensité de l'émission de fluorescence des raies K par rapport à l'énergie du faisceau incident. Entre 4 et 16 spectres ont été enregistrés pour chaque échantillon. L'identification des spectres a été réalisée selon la méthode *fingerprint* qui compare les spectres obtenus avec des références de manière à déduire des informations sur la coordination ou la valence de l'atome absorbeur.

Le Full-Field XANES (FF-XANES) permet de cartographier la distribution de la spéciation des éléments. Dans ce cas les spectres sont mesurés en transmission ce qui nécessite l'obtention de sections fines (*thin sections*) dont la technique de préparation est présentée plus haut (**p.47**). Les détails de l'installation expérimentale du FF-XANES sur ID21

sont présentés dans les références suivantes (Fayard *et al.* 2013 ; Pouyet 2014). Après pré-traitement (correction de champ plat et d'alignement de l'image), les données FF-XANES consistent en une série d'images normalisés qui caractérisent le seuil d'absorption sur l'ensemble de la zone analysée. Les images XANES 2D contiennent plusieurs millions de spectres XANES (un spectre par pixel scanné). Ces données complexes ont été traitées avec le logiciel TXM-Wizard (Liu *et al.* 2012). Durant le traitement des données, les spectres XANES trop bruité ont été enlevés.

I.4.7.2 Diffraction sur poudre haute résolution sur ID22 (ESRF, Grenoble)

Les diagrammes de diffraction ont été obtenus sur la ligne ID22 de l'ESRF (Grenoble) dédiée à la diffraction sur poudre haute résolution. Par rapport à la DRX conventionnelle, l'usage d'une source synchrotron permet d'obtenir un faisceau fin, parallèle et monochromatique et ainsi de séparer des raies de diffraction très proches les unes des autres. Les diagrammes de diffraction haute résolution permettent ainsi de mettre en évidence la présence de phases minoritaires présentes dans les matières premières ou se formant durant la cuisson. En outre, la ligne ID22 est équipée d'un « four miroir » atteignant des températures de 1500°C, ce qui permet d'obtenir des diagrammes de diffraction pendant la montée et la descente en température.

Les poudres étudiées ont été insérées dans des capillaires de quartz. Ces derniers ont été montés sur l'axe du diffractomètre et mis en rotation de façon à réduire l'orientation préférentielle des cristallites. Les diagrammes de diffraction ont été acquis entre -2 et 21° avec une vitesse de scan de 2°/minute. En fonction du temps disponible et de l'échantillon, entre 4 et 6 scans ont été réalisés. Les diagrammes de diffraction obtenus ont ensuite été traités grâce au logiciel Bruker DIFFRACplus EVA et l'identification des phases s'est fait par comparaison avec les bases de données de références (Powder Diffraction File, PDF).

.

Chapitre II :

Étude des systèmes constituant les porcelaines *qinghua*

La porcelaine *qinghua* est un matériau ancien, structuré en couches et fortement hétérogène ce qui rend son étude difficile. La caractérisation de ce type de matériau complexe est facilitée lorsque l'on considère les différentes structures le constituant comme des systèmes et sous-systèmes distincts. Les analyses des différents systèmes ont été réalisées sur coupes transverses afin de pouvoir avoir accès aux différentes zones d'intérêt et dissocier la matrice vitreuse constituant la glaçure des éléments chromophores. Les coupes transverses peuvent être divisées en quatre parties définissant quatre systèmes distincts : la glaçure, la zone pigmentaire, la pâte et l'interface entre la pâte et la glaçure (dans les zones sans décor).

Les coupes transverses enrobées et polies ont été observées à l'aide d'un microscope optique en champ clair et en champ sombre, puis par MEB sur coupes préalablement carbonées afin d'identifier les structures en présence dans les différents systèmes. Ces derniers ont ensuite été analysés à plusieurs échelles. Les analyses structurales des pâtes par DRX ont été réalisées à l'échelle millimétrique mais les techniques d'analyse élémentaires (MEB-EDS) et structurale (micro-spectroscopie Raman) devaient être locales (quelque μm^2) afin de bien différencier les composants des différents systèmes. Enfin, les mesures en laboratoire ont pu être complétées par des analyses par rayonnement synchrotron sur les échantillons de la dynastie Yuan (1279-1368).

II.1 La glaçure

II.1.1 Observation

La glaçure des porcelaines *qinghua* possède une épaisseur comprise entre 200 et 750 μm et pour la majorité des échantillons l'épaisseur est comprise entre 200 et 400 μm .

Sur les images optiques et électroniques de la **Fig. II.1**, on observe que la glaçure des porcelaines *qinghua* présente de nombreuses bulles de tailles différentes (de plusieurs dizaines à plusieurs centaines de micron de diamètre). Les bulles se sont formées durant la cuisson. Elles résultent de la décomposition à haute température des éléments organiques de la glaçure et de la pâte, à l'image de la calcite (CaCO_3) qui a pu se décomposer en chaux (CaO) avec émission de gaz carbonique (CO_2). La quantité de gaz n'ayant pu être évacuée se retrouve bloquée dans la glaçure lors de sa vitrification, et prend finalement la forme de bulles (Zhu *et al.* 2011). La taille des bulles est un facteur intéressant à observer car elle est liée à la température de cuisson. Ainsi, si la température de cuisson est élevée les bulles remontées vers la surface sont grandes alors que si la température de cuisson n'est pas suffisamment importante, les bulles restent de petites tailles (Zhu *et al.* 2016).

Sur la **Fig. II.1a**, la glaçure apparaît comme une structure globalement homogène sans cristaux visibles. La majorité des échantillons présente néanmoins des sous-systèmes particuliers comme on peut le voir sur la **Fig. II.1b-c-d** : des cristaux aciculaires (en forme d'aiguille) (**Ac**) et des cristaux globulaires (**Gl**). Les cristaux aciculaires sont présents sur les échantillons YH4, 7.2.01 et TZ07. Cette morphologie a déjà été observée dans certaines études antérieures (Zhou *et al.* 2016). Les cristaux globulaires apparaissent sous la forme de grains gris foncés bien visibles sur les images électroniques en mode électrons rétrodiffusés des échantillons 7.2.01, TZ04, TZ07 et TZ08. Ces cristaux globulaires ont également été observés par Xiaochenyang JIANG *et al.* (2018) dans son étude sur des porcelaines *qinghua* Ming et identifiés comme des particules de quartz non fondues.

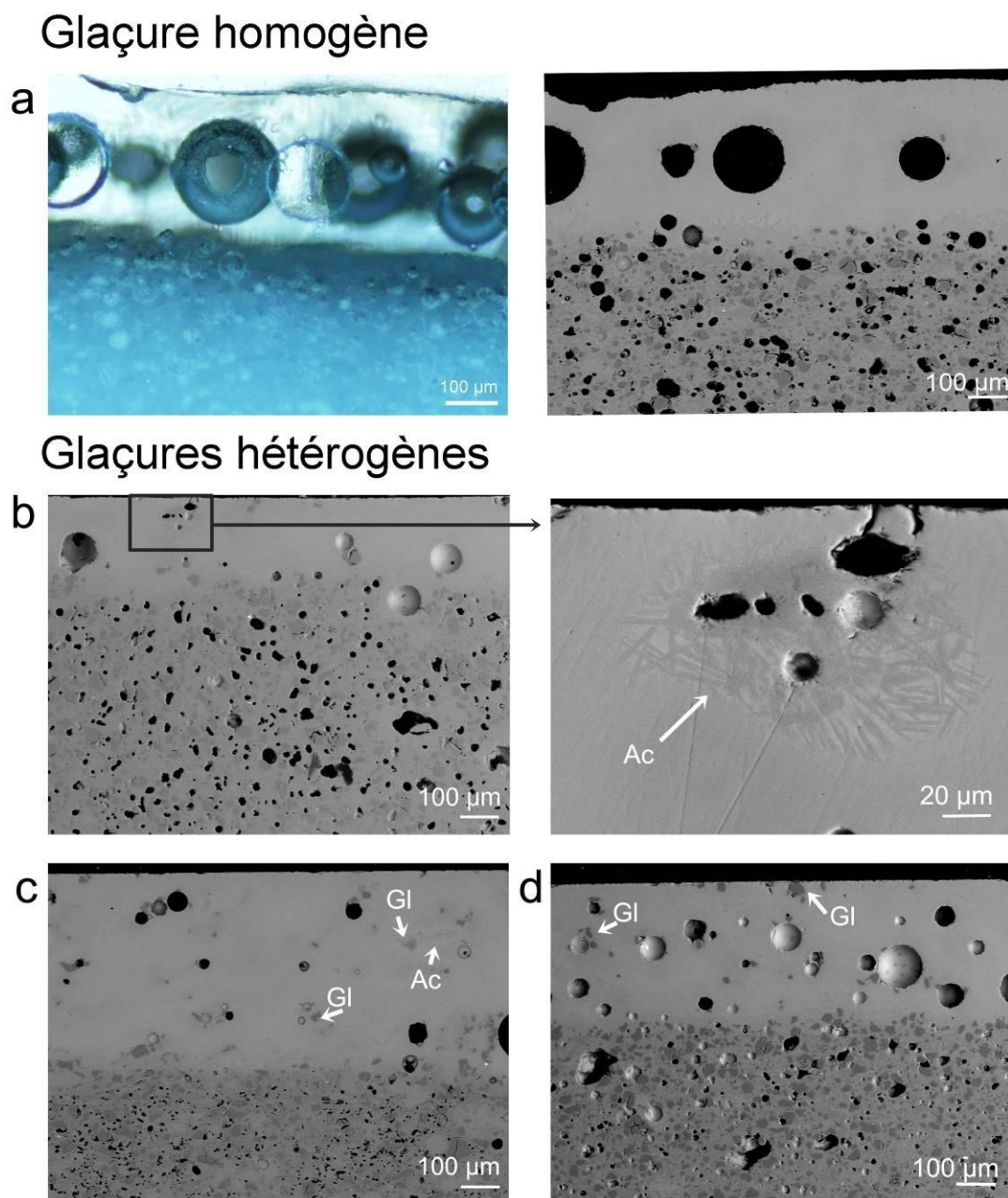


Figure II.1 : Vue en coupe des glaçures. Coupes transverses polies observées par microscopie électronique en mode électrons rétrodiffusés. Ac : cristaux aciculaires. Gl : grains globulaires.

(a) TZ16, image optique et électronique d'une glaçure homogène ; (b) YH4, vue générale de la glaçure et détail de cristaux aciculaires à proximité de la surface ; (c) 7.2.01, vue générale de la glaçure hétérogène ; (d) TZ08, vue générale de la glaçure hétérogène.

II.1.2 Composition chimique des glaçures

La composition chimique des glaçures a été déterminée par MEB-EDS. Les mesures ont été réalisées sur les zones blanches sans décor, les zones de décor bleu clair et les zones de décor bleu foncé. Pour chaque échantillon, entre quatre et six zones d'analyse d'environ 250 μm de côté ont été balayées pendant 300 secondes chacune.

II.1.2.1 Composition chimique des zones blanches

Les moyennes obtenues pour les glaçures incolores et transparentes des zones blanches sans décor sont présentées dans le **Tableau II.1**. 11 échantillons ont été analysés par MEB-EDS (YG4, YH4, YJ4, 7.2.01, 7.9.17, TZ05, TZ08, TZ09, TZ10, TZ16, TZ19). En fonction des échantillons, entre six et huit éléments chimiques ont été détectés et sont exprimés en poids d'oxyde : Na_2O , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , K_2O , CaO , MnO et FeO .

La glaçure incolore et transparente recouvrant les zones blanches présente une composition similaire d'un échantillon à l'autre. Les mesures montrent qu'il s'agit d'une glaçure calco-alcaline très riche en silice (entre 68.3 et 74.5 wt%). La silice est l'oxyde formateur du réseau vitreux et sa teneur importante procure à cette glaçure une dureté et une résistance importante, ainsi qu'un coefficient de dilation relativement bas. Les éléments alcalins (Na_2O entre 0.6 et 2.9 wt% et K_2O entre 2.7 et 4.1 wt%) servent de fondants et augmentent la viscosité de la glaçure. Le calcium (CaO entre 5.6 et 12.8 wt%) joue le rôle de stabilisant en augmentant la résistance chimique et en diminuant la solubilité du verre. Le pourcentage élevé d'aluminium (Al_2O_3 entre 11.7 et 14.6 wt%) procure à la glaçure sa dureté et sa stabilité, permet son adhérence au substrat et rend la glaçure plus visqueuse empêchant sa recristallisation lors du refroidissement (Rhodes 1999). La présence de fer (<1 wt%) est probablement dû à des impuretés résiduelles de la matière première. Cette composition est cohérente avec la composition attendue pour les glaçures incolores et transparentes des porcelaines *qinghua* (Wood 1978 ; Tite *et al.* 1984 ; Wood 1999, p. 58 ; Cheng *et al.* 2002 ; Wen *et al.* 2007 ; Coutinho *et al.* 2014 ; Fischer, Hsieh 2017). Les glaçures mesurées présentent des compositions relativement homogènes entre-elles mais des remarques peuvent être faites. Les échantillons 7.2.01, 7.9.17 et TZ08 se distinguent des autres par leur taux de Na_2O <1 wt%. Pour 7.9.17, la teneur en MgO est très importante (2.3 wt%) alors qu'elle est inférieure à 1% dans les autres échantillons. TZ05 est le seul échantillon dans lequel du Mn peut être mesuré dans les zones blanches.

A Jingdezhen, la glaçure transparente est composée de « pierre à glaçure », une roche micacée riche en albite ($\text{NaAl}_2\text{Si}_3\text{O}_4$), mélangé à un fondant, la « cendre à glaçure », constitué de calcaire calciné et de cendres végétales. Les teneurs en sodium et potassium dans la glaçure sont attribuées à la « pierre à glaçure », alors que le pourcentage de calcium est directement lié à l'usage de « cendre à glaçure » (Wu *et al.* 2004). Ainsi en considérant le rapport $\text{CaO}/(\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O})$, on peut observer l'évolution de la proportion de « cendre à glaçure » *versus* « pierre à glaçure » au cours du temps. Selon Juan WU *et al.* (2004), le rapport $\text{CaO}/(\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O})$ est élevé dans les productions Yuan (1279-1368) (~1.32) et beaucoup plus bas sous le règne de Hongwu (1368-1398) (~0.83), indiquant l'usage d'une proportion plus importante de « pierre à glaçure ». Dans le cas de nos échantillons, les exemplaires Yuan présentent un ratio $\text{CaO}/(\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O})$ élevé (YG4 : 1.39 ; YH4 : 2.13 ; YJ4 : 1.83). Cependant, les échantillons datés du Ming précoce (1368-1435) présentent également des ratios élevés (7.2.01 : 3.02 ; 7.9.17 : 1.38), et ceux du Ming moyen (1436-1572) varient entre des valeurs relativement basses (TZ19 : 0.76 ; TZ05 : 0.90) et élevées (TZ08 : 2.11 ; TZ09 : 2.52).

ID échantillon	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	MnO	FeO	Total
YG4	2.4	0.2	13.6	70.9	3.7	8.5		0.6	100
δ	0.1	0.1	0.4	0.6	0.1	0.3		0.1	
YH4	2.6	0.7	13.5	68.3	2.8	11.4		0.7	100
δ	0.1	0.1	0.1	0.4	0.1	0.4		0.2	
YJ4	2.9	0.3	14.2	69.0	2.7	10.3		0.7	100
δ	0.1	0.1	0.4	0.2	0.1	0.2		0.2	
7.2.01	1.0	0.3	12.6	69.5	3.2	12.8		0.6	100
δ	0.1	0.1	0.1	0.9	0.1	0.9		0.1	
7.9.17	0.6	2.3	11.6	74.5	4.0	6.4		0.6	100
δ	0.1	0.2	0.1	0.6	0.1	0.4		0.1	
TZ05	2.1		14.3	72.4	4.1	5.6	0.6	0.8	100
δ	0.1		0.2	0.9	0.1	0.6	0.3	0.1	
TZ08	0.9	0.3	12.8	69.4	4.5	11.4		0.7	100
δ	0.1	0.1	0.2	1.1	0.2	1.0		0.1	
TZ09	1.3		12.9	72.1	2.7	10.2		0.7	100
δ	0.1		0.4	0.6	0.1	0.2		0.2	
TZ10	2.3		14.6	71.5	3.1	7.8		0.7	100
δ	0.1		0.6	0.8	0.1	0.2		0,1	
TZ16	1.2	0.7	14.2	69.3	4.7	9.0		0.8	100
δ	0.1	0.1	0.1	0.3	0.1	0.1		0.1	
TZ19	2.0		12.4	74.7	4.9	5.3		0.7	100
δ	0.1		0.5	0.9	0.2	0.3		0.1	
Tite <i>et al.</i> 1984			14.9-16	66-68.7	2.6-4.1	8.7-10.1		0.9-1.8	
Wood 1999	3.1	0.3-0.4	14-14.9	69.5-70.3	2.7-2.8	6.5-9	0.1	0.8	
Coutinho <i>et al.</i> 2014			7-12	65-77	3.5-6	6-12		0.6-1.3 (Fe ₂ O ₃)	
Fischer, Hsieh 2017			9.8-17.9	64.8-77.9	3-4.4	1.3-11.8		0.6-1	

Tableau II.1 : Composition chimique des glaçures incolores et transparentes des zones sans décor, mesurée par EDS sur coupes transverses. Les valeurs moyennes, exprimées en poids d'oxyde, ainsi que les écart-types (δ) sont présentés pour chaque échantillon. Les compositions pour des bleu et blanc Yuan (Tite *et al.* 1984 ; Wood 1999) et Ming (Coutinho *et al.* 2014 ; Fischer, Hsieh 2017) sont également indiquées à titre de comparaison.

Dans notre cas, le rapport $\text{CaO}/(\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O})$ ne semble donc pas être un critère pertinent pour identifier des évolutions chronologiques.

La teneur en calcium est considérée comme un reflet de la quantité de fondant ajouté (Fischer, Hsieh 2017). Dans l'étude de Christian FISCHER et Ellen HSIEH (2017), les échantillons Ming tardifs étudiés (fin XVI^e-début XVII^e siècle) présentent une teneur en calcium comprise entre 9 et 18 wt% avec une composition moyenne autour de 12.6 ± 3.2 wt%. Ces valeurs sont plus importantes que celles reportées par Rui WEN *et al.* (2007) pour les glaçures des porcelaines *qinghua* des fours impériaux de la période Jiajing (1522-1566). Pour Christian FISCHER et Ellen HSIEH (2017), cela pourrait être la preuve de la tradition mentionnée par Nigel WOOD (1999, p. 61-62) selon laquelle une proportion plus importante de « cendre à glaçure » était ajoutée dans les productions des fours communs afin de réduire les coûts de cuisson en permettant la vitrification des glaçures à plus basse température. De même, selon Mathilda COUTINHO *et al.* (2014), les productions ayant des teneurs en CaO élevées (entre 10 et 12 wt%) sont de plus basse qualité et permettent l'usage de températures de cuisson moins élevées. Au sein de notre corpus, des échantillons aussi bien Yuan (YH4, YJ4), que Ming précoce (7.2.01) ou Ming moyen (TZ08, TZ09) présentent des teneurs en CaO supérieur à 10 wt%. Il est donc possible que certains de nos échantillons soient issus de fours ayant des recettes de glaçure plus riches en CaO permettant une vitrification à plus basse température.

II.1.2.2 Composition chimique des zones de décor bleu

Les moyennes obtenues pour les glaçures des zones de décor bleu sont présentées dans le **Tableau II.2**. Les glaçures de 16 échantillons ont été analysées par MEB-EDS (YG4, YH4, YJ4, 7.2.01, 7.9.17, TZ02, TZ04, TZ05, TZ07, TZ08, TZ09, TZ10, TZ12, TZ16, TZ19, TZ20). Les mesures ont été réalisées dans la moitié supérieure de la glaçure bleue, à proximité de la surface afin de ne pas analyser les cristaux présents au niveau de la zone pigmentaire. En fonction des échantillons, entre sept et neuf éléments chimiques ont été détectés et sont exprimés en poids d'oxyde : Na_2O , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , K_2O , CaO , MnO , FeO et CoO . Cette composition est cohérente avec les zones de décors bleu mesurées dans Fischer et Hsieh (2017) mais la présence mineure de nickel n'a pas été détectée dans nos échantillons.

La glaçure transparente recouvrant les décors bleus possède une composition proche de celle recouvrant les zones sans décor mais diffère par la teneur en métaux de transition, notamment Mn et Co qui ne sont pas détectés dans les zones sans décors. Ce sont ces métaux de transition qui diffusent depuis la zone pigmentaire et colorent la glaçure. La teneur en fer est plus élevée dans les glaçures de l'époque Yuan (1279-1378) (entre 1.6 et 2.1 wt%) alors que le manganèse est uniquement détecté dans les échantillons Ming (1378-1644). Cette distinction entre les décors bleus des dynasties Yuan et Ming a déjà été observée dans la littérature (pour exemple : Cheng *et al.* 2002 ; Wu *et al.* 2004 ; Wen *et al.* 2007). Cette différence de composition est très certainement liée au changement de provenance du cobalt employé : un cobalt perse riche en fer sous les Yuan (1279-1368) et un cobalt local riche en manganèse à partir de l'époque Ming précoce (début XV^e siècle).

Enfin, dans les échantillons Ming, la teneur en fer dans les zones de décor bleu est très proche de celle des zones sans décor. Il semblerait donc que dans ces cas le fer soit davantage un apport de la glaçure que du pigment.

CHAPITRE II : Étude des systèmes constituant les porcelaines *qinghua*

ID échantillon	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	MnO	FeO	CoO	Total
YG4	2.3	0.4	13.7	70.3	3.90	7.9		1.6		100
δ	0.1	0.1	0.5	0.8	0.2	0.9		0.7		
YH4	2.1	0.8	12.9	68.4	2.7	11.2		1.7		100
δ	0.2	0.1	0.1	0.5	0.1	0.9		0.5		
YJ4	3.0	0.3	13.4	7.3	2.8	8.1		2.1		100
δ	0.1	0.1	0.3	0.1	0.1	0.4		0.2		
7.2.01	1.0	0.3	12.5	68.8	3.3	12.3	0.5	1.3		100
δ	0.1	0.1	0.3	0.9	0.2	0.9	0.1	0.1		
7.9.17	0.6	2.2	12.0	73.4	3.8	5.5	0.9	0.8	0.7	100
δ	0.1	0.1	0.3	1.0	0.2	0.1	0.2	0.1	0.2	
TZ02	1.2		13.3	70.2	4.5	7.7	2.4	0.8		100
δ	0.1		0.5	1.3	0.1	0.5	0.5	0.1		
TZ04	1.9		12.6	74.2	3.2	5.8	1.4	0.8		100
δ	0.1		0.1	1.6	0.2	1.0	0.3	0.2		
TZ05	2.1		14.1	72.5	4.4	4.9	1.2	0.7		100
δ	0.1		0.3	0.6	0.2	0.1	0.1	0.1		
TZ07	0.4	0.3	14.1	68.3	3.8	11.67	0.8	0.6		100
δ	0.1	0.1	0.8	2.3	0.4	2.0	0.1	0.1		
TZ08	0.9	0.3	12.8	69.2	4.8	9.2	2.1	0.7		100
δ	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.7	0.2	0.10		
TZ09	1.4		12.8	71.7	2.8	8.6	1.9	0.8		100
δ	0.1		1.3	2.2	0.2	0.1	0.8	0.1		
TZ10	2.2		14.4	71.1	2.7	8.2	0.8	0.7		100
δ	0.1		0.1	0.1	0.1	0.4	0.2	0.1		
TZ12 BF	1.7		13.1	72.0	4.6	6.4	1.5	0.7		100
δ	0.1		0.1	0.5	0.1	0.4	0.3	0.1		
TZ12 BC	1.8		13.2	71.3	4.4	8.6		0.6		100
δ	0.1		0.2	0.7	0.1	0.4		0.1		
TZ16	1.4	0.8	12.9	68.9	4.7	9.5	1.1	0.7		100
δ	0.1	0.1	0.4	0.5	0.1	0.7	0.6	0.1		

ID échantillon	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	MnO	FeO	CoO	Total
TZ19	1.95		12.46	74.07	4.75	5.05	1.06	0.67		100
δ	0.11		0.23	0.35	0.10	0.44	0.42	0.10		
TZ20	1.70		12.58	71.73	5.12	8.13		0.74		100
δ	0.03		0.28	0.40	0.19	0.30		0.10		
TZ27	2.4	0.2	13.4	63.9	5.6	11.9	0.9	1.6		100
δ	0.1	0.0	0.4	0.3	0.0	0.7	0.7	0.1		
Fischer, Hsieh 2017			9.6-16.4	65-77.7	2.6-4.2	1.1-11.5	traces	0.6-1.3		

Tableau II.2 : Composition chimique des glaçures des zones bleues, mesurée par EDS sur coupes transverses. Les valeurs moyennes, exprimées en poids d'oxyde, ainsi que les écart-types (δ) sont présentés pour chaque échantillon. Dans certains cas les zones bleu foncé (BF) et bleu clair (BC) ont toutes deux été mesurées. La composition présente dans Fischer et Hsieh 2017 est également indiquée à titre de comparaison.

II.1.3 Analyse structurale des glaçures

II.1.3.1 Spectres Raman et degrés de polymérisation

Les glaçures des zones bleues et des zones sans décor ont également été analysées par micro-spectroscopie Raman. Les spectres Raman des zones sans décor sont présentés dans la **Fig. II.2** tandis que les spectres Raman des zones bleues sont présentés dans la **Fig. II.3**. Les spectres Raman mesurés pour la glaçure blanche sont caractérisés par un pic fin à 473 cm⁻¹ et de larges bandes autour de 500 et 1000 cm⁻¹. La raie à 473 cm⁻¹ pourrait correspondre à la raie principale du quartz (SiO₂), bien que cette dernière soit généralement attendue à 465 cm⁻¹. Les larges bandes Raman autour de 500 et 1000 cm⁻¹ sont attribuées respectivement aux modes de déformation et d'étirement de Si-O et sont caractéristiques d'une structure aluminosilicate amorphe (Colomban *et al.* 2000). Les spectres Raman mesurés pour la glaçure bleue sont proches de ceux de la glaçure blanche avec la fine raie Raman à 453 cm⁻¹ et les deux bandes Raman à 500 et 1000 cm⁻¹. Cependant, on observe également la présence d'une bande Raman peu intense autour de 790-840 cm⁻¹. Une bande à 825 cm⁻¹ est souvent associée à la présence d'ions Co²⁺ dissous dans le réseau du verre silicaté (Colomban *et al.* 2001 ; Kirmizi *et al.* 2010). Dans le cas des glaçures bleues, la bande à 790-840 cm⁻¹ pourrait ainsi être due à des ions cobalt qui auraient diffusés dans la glaçure à partir de la zone pigmentaire. Cependant, on observe également cette bande dans certains échantillons de glaçure blanche (TZ08 et 7.2.01).

Un des paramètres fréquemment utilisé dans l'étude des glaçures de porcelaine est le degré de polymérisation. La polymérisation est une réaction chimique qui est activée par un apport de chaleur, cette réaction provoque le durcissement du matériau à mesure que la chaleur est apportée. Dans le cas de nos glaçures, cet apport de chaleur provient de la cuisson des porcelaines. Le degré de polymérisation est donc lié à la composition chimique et à la température d'élaboration de la glaçure et donc à la température de cuisson.

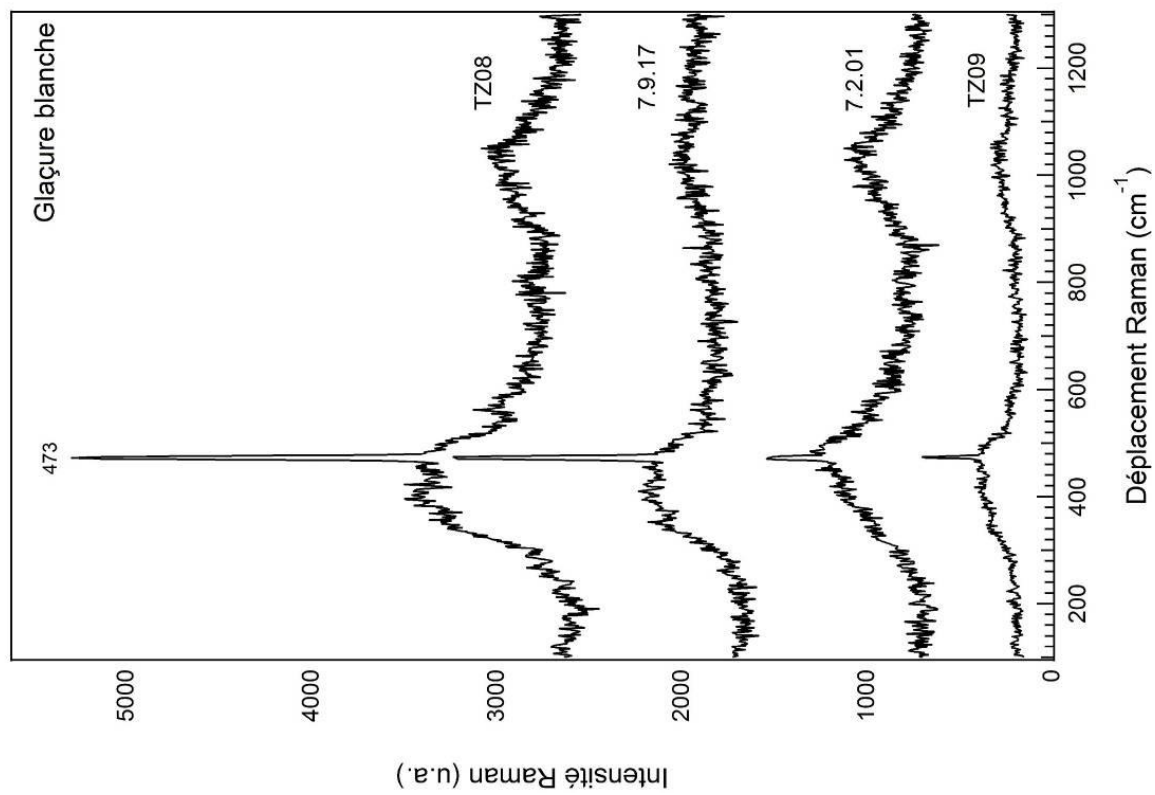


Figure II.2: Spectres Raman de la glaçure blanche, mesurés sur coupes transverses polies. Du fait d'une importante fluorescence, la ligne de base a été soustraite. Echantillons : TZ08, 7.9.17, 7.2.01, TZ09.

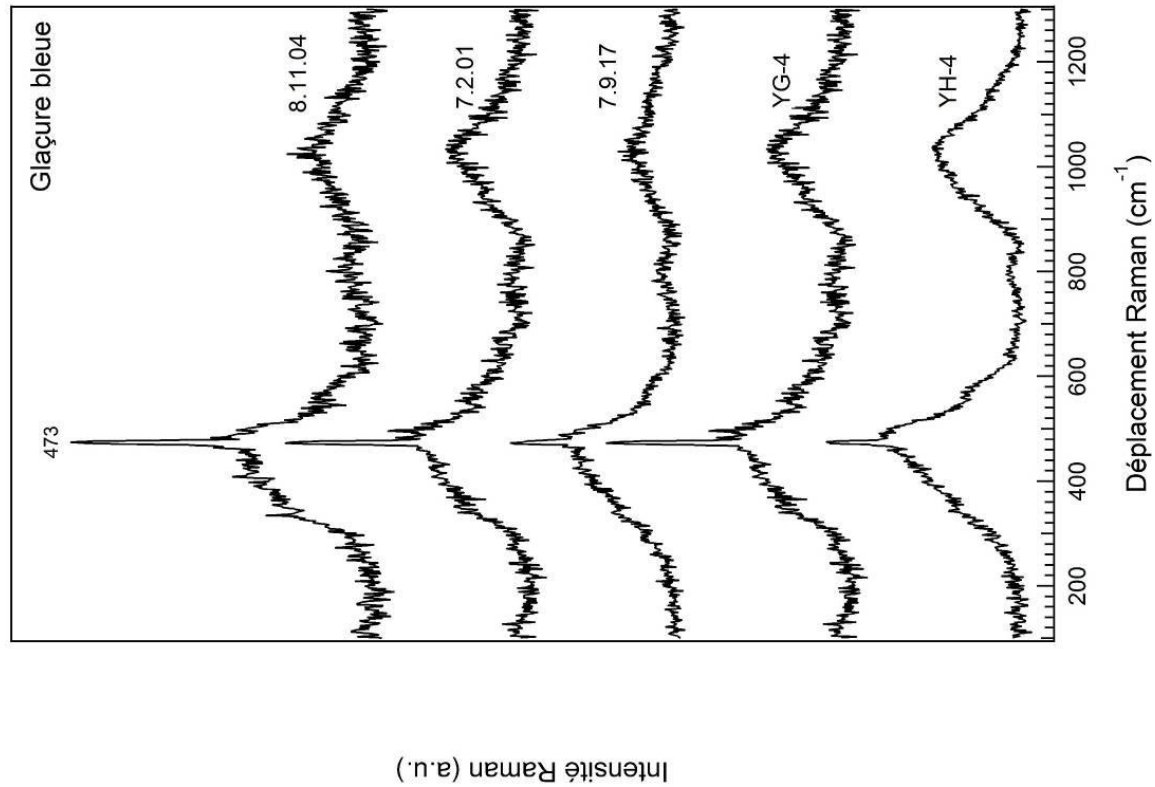


Figure II.3: Spectres Raman de la glaçure bleue, mesurés sur coupes transverses polies. Du fait d'une importante fluorescence, la ligne de base a été soustraite. Echantillons : 8.11.04, 7.2.01, 7.9.17, YG-4, YH-4.

Le degré de polymérisation peut être obtenu en mesurant l'intensité relative des bandes Raman à 500 et 1000 cm^{-1} . Dans les porcelaines à pâte dure riches en silice, la bande autour de 500 cm^{-1} est plus intense (Colomban 2003), comme c'est le cas dans nos glaçures. Le mode à 1000 cm^{-1} est intense pour les structures amorphes composées de tétraèdres SiO_4 comme c'est le cas pour les cyclo et tecto-silicates cristallins (Colomban *et al.* 2000 ; Colomban 2003) ou tout réseau aluminosilicate favorisé par l'usage de feldspaths comme fondant (Colomban 2003). Dans nos cas, ce mode à 1000 cm^{-1} est présent mais moins intense que le mode à 500 cm^{-1} .

De ce fait, nous avons porté une attention particulière au ratio A_{500}/A_{1000} (intensité de la bande à 500 cm^{-1} / intensité de la bande à 1000 cm^{-1}) qui est fortement corrélé au degré de polymérisation. Les ratios ont été mesurés sur les spectres de la **Fig. II.3** qui présentaient moins de fluorescence. Cette dernière est tout de même importante et implique une soustraction de la ligne de base en utilisant le logiciel Labspec (HORIBA). Cette soustraction induit des erreurs dans la détermination du degré de polymérisation mais cette erreur ayant une nature systématique, elle autorise une comparaison des données acquises avec le même instrument (Simsek *et al.* 2015). Puis, nous avons mesuré l'intensité de l'aire des modes (A_{500}) et (A_{1000}). Pour YH4 le ratio A_{500}/A_{1000} est égal à 1.39, pour 7.2.01 à 1.44, pour 8.11.04 à 1.92, pour 7.9.17 à 2.12 et pour YG4 à 2.24. Pour comparaison, Gulsu SIMSEK *et al.* (2015) ont mesuré sur des bleu et blanc Ming des ratios d'intensité similaire compris entre 1.4 et 2.

Le degré de polymérisation étant lui-même lié à la température d'élaboration de la glaçure, les ratios mesurés peuvent donner des indications sur les gammes de cuisson des glaçures. Selon Elizabeth A. CARTER *et al.* (2017), les ratios compris entre 0.8 et 1.1 sont généralement liés à des températures de cuisson entre 800 et 900°C alors que les ratios entre 1.5 et 7 reflètent des températures de cuisson entre 1100 et 1400°C. Les degrés de polymérisation mesurés témoignent de gamme cuisson de haute température.

II.1.3.2 Phases en présence dans la glaçure

Sur la **Fig. II.1**, des cristaux aciculaires (Ac) et globulaires (Gl) sont visibles dans la glaçure. Les cristaux aciculaires ont été étudiés par micro-spectroscopie Raman et pointés EDS. Les cristaux globulaires étant difficilement repérables optiquement, l'analyse par Raman s'est avérée impossible et seule leur composition chimique a été analysée par pointé EDS.

- Le spectre Raman représentatif des cristaux aciculaires est présenté sur la **Fig. II.4**. Il est dominé par un double pic principal à 474 et 506 cm^{-1} et des pics de plus basse intensité à 177, 280, 406, 563, 778 et 1034 cm^{-1} . Ce spectre est caractéristique de l'anorthite, un feldspath de composition $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ dont le spectre est caractérisé par un mode dominant à 506 cm^{-1} avec un épaulement caractéristique autour de 488 cm^{-1} . Ces pics sont habituellement attribués au mouvement des atomes d'oxygène le long de la ligne divisant l'angle T-O-T (ou T=Si ou Al) (Sharma *et al.* 1983). Les pointés EDS concordent avec l'identification faite par micro-spectroscopie Raman d'une anorthite mais substituée en sodium.
- Les pointés EDS réalisés sur les cristaux globulaires présents dans la glaçure montrent qu'ils sont composés de SiO_2 , ils pourraient donc correspondre à des grains de quartz non fondus, comme cela a été précédemment mis en évidence (Coutinho *et al.* 2014 ; Qu *et al.* 2014 ; Carter *et al.* 2017 ; Jiang *et al.* 2018).

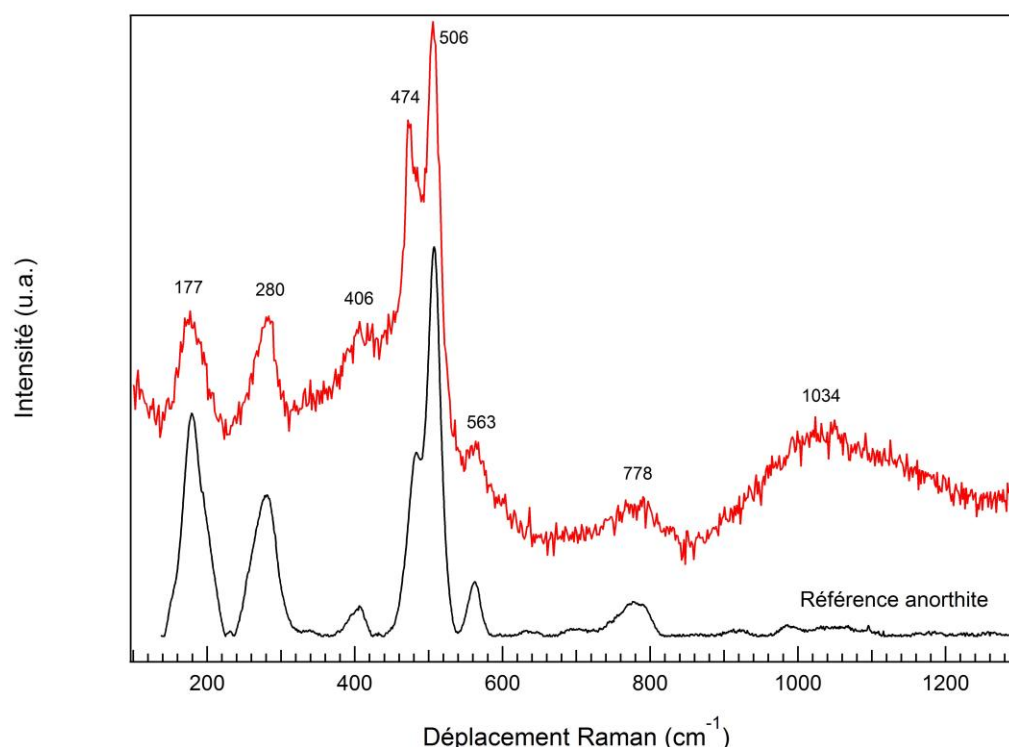


Figure II.4: Spectres Raman des cristaux aciculaires de la glaçure, mesurés sur coupes transverses polies. Echantillon YJ4 et spectre de référence de l'anorthite (RRUFF database : ID R060082).

Les phénomènes de cristallisation dans les glaçures ont été largement étudiés par la communauté verrière, afin de contrôler au mieux la formation d'un verre (Roisine 2018). La microstructure de la glaçure finale dépend largement de la composition initiale, des températures maximales atteintes, de la durée de la cuisson (montée en température et refroidissement) et de la propension du système considéré à cristalliser. La présence de feldspaths dans les glaçures a notamment été interprétée par Cecilia VITI *et al.* (2003) comme des reliquats provenant soit du sable utilisé comme matière première, soit des éléments fondants ajoutés. D'un point de vue thermodynamique et cinétique, la formation d'anorthite dans les glaçures riches en calcium est presque inévitable (Jiang *et al.* 2018). En effet, les ions Ca^{2+} et Al^{3+} dans les silicates tendent à former un composé stable, l'anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$). Pour les glaçures calciques traditionnelles chinoises, le manque d'aluminium est toujours la limitation majeure à la formation de cette phase du fait d'une teneur insuffisante dans la glaçure et à une faible diffusion des ions Al^{3+} depuis le corps (Li 1998). Les cristaux de feldspaths ont peut-être nucléé et crû dans des glaçures hétérogènes où la concentration locale plus élevée en calcium et aluminium a permis leur formation.

II.1.4 Synthèse de l'étude des glaçures

Le **Tableau II.3** a pour objectif de synthétiser les résultats de l'étude menée sur les glaçures des différents échantillons analysés : morphologie de la glaçure, phases en présence, teneur en CaO, rapport $\text{CaO}/(\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O})$, éléments de transition en présence dans les glaçures bleues et degré de polymérisation.

ID	Morphologie	Phases en présence	CaO/K ₂ O+Na ₂ O	CaO (wt%)	Éléments transition (ZB)	Degré polymérisation
YG4	Homogène	Vitreuse	1.39	8,5	Fe	2.24
YH4	Très hétérogène	Vitreuse, anorthite aciculaire, quartz globulaire	3.47	11.4	Fe	1.39
YJ4	Très hétérogène	Vitreuse, anorthite aciculaire, quartz globulaire	1.83	10.3	Fe	-
7.2.01	Très hétérogène	Vitreuse, anorthite aciculaire, quartz globulaire	3.03	12.8	Fe, Mn	1.44
7.9.17	Peu hétérogène	Vitreuse, quartz globulaire	1.38	6.4	Mn, Fe, Co	2.12
8.11.04	Très hétérogène	Vitreuse, anorthite aciculaire, quartz globulaire	?	?	?	?
TZ02	Peu hétérogène	Vitreuse, anorthite aciculaire	1.38	7.7	Mn, Fe	-
TZ04	Hétérogène	Vitreuse, anorthite aciculaire	1.11	5.8	Mn, Fe	-
TZ05	Très Hétérogène	Vitreuse, anorthite aciculaire, quartz globulaire	0.89	5.6	Mn, Fe	-
TZ07	Très hétérogène	Vitreuse, anorthite aciculaire, quartz globulaire	2.75	11.7	Mn, Fe	-
TZ08	Hétérogène	Vitreuse, quartz globulaire	3.15	11.4	Mn, Fe	-
TZ09	Très hétérogène	Vitreuse, anorthite aciculaire, quartz globulaire	2.52	10.2	Mn, Fe	-
TZ10	Peu hétérogène	Vitreuse, quartz globulaire	1.02	6.4	Mn, Fe	-
TZ12	Très hétérogène	Vitreuse, anorthite aciculaire, quartz globulaire	1.38	8.6	Mn, Fe	-
TZ16	Hétérogène	Vitreuse	1.5	9.0	Mn, Fe	-
TZ19	Très hétérogène	Vitreuse, quartz globulaire	0.76	5.3	Mn, Fe	-
TZ20	Hétérogène	Vitreuse, quartz globulaire	1.19	8.1	Fe	-
TZ27	Hétérogène	Vitreuse, quartz globulaire	?	?	?	?

Tableau II.3 : Tableau récapitulatif de l'étude sur les glaçures pour chaque échantillon. Pour des raisons de problème technique, les compositions chimiques des échantillons 8.11.04 et TZ27 n'ont pas pu être mesurés par EDS.

II.2 La zone pigmentaire

II.2.1 Observation

La **Fig. II.5** montre les décors bleus dont les zones pigmentaires présentent des structures cristallines. Ces structures cristallines sont observables sur 15 échantillons de notre corpus (YG4, 7.9.17, 8.11.04, TZ02, TZ04, TZ05, TZ07, TZ08, TZ09, TZ10, TZ12, TZ16, TZ19, TZ20, TZ27). Nous avons pu distinguer trois types de morphologie :

- Type A (**Fig. II.5a**) : l'échantillon YG4 présente des amas de cristaux particulièrement brillants localisés dans le tiers inférieur de la glaçure et se développant parallèlement à la pâte et à la surface de la glaçure. Il s'agit de gros cristaux semi-globulaires pouvant aller jusqu'à 35 μm de large et 15 μm d'épaisseur. YG4 est l'unique échantillon du corpus à présenter cette morphologie de cristaux.
- Type B (**Fig. II.5b**) : l'échantillon 7.9.17 présente des petits cristaux de taille submicrométrique dispersés de manière hétérogène dans la glaçure et au niveau de l'interface avec la pâte. Ils sont regroupés par endroit en amas globulaires d'une taille ne dépassant pas les 5 μm de large. L'échantillon 8.11.04 présente le même type de structures.
- Type C (**Fig. II.5c**) : l'échantillon TZ08 se singularise par une épaisse zone pigmentaire présentant une microstructure fortement hétérogène comportant des phases cristallines et amorphes. Sur les images à plus fort grandissement on peut observer des cristaux brillants globulaires de taille submicrométrique enrobés dans une sorte de « gangue » gris foncé. Ces cristaux brillants sont pris dans une épaisse couche de cristaux aciculaires gris foncé. Les cristaux aciculaires sont séparés entre eux par une matrice vitreuse d'un gris plus clair que la glaçure. La morphologie de type C est la plus fréquente sur les échantillons de la dynastie Ming et a été observée sur 12 échantillons (TZ02, TZ04, TZ05, TZ07, TZ08, TZ09, TZ10, TZ12, TZ16, TZ19, TZ20, TZ27). Selon les cas la zone pigmentaire est plus ou moins épaisse et peut être comprise entre 120 et 300 μm d'épaisseur. Les images par microscope électronique des 12 échantillons présentant ce type de cristaux sont consultables dans **l'Annexe D**. Ce type de morphologie avec des petits cristaux globulaires entourés de cristaux aciculaires a également été mise en évidence dans plusieurs études antérieures réalisées sur les porcelaines *qinghua* de la dynastie Ming (Qu *et al.* 2014, Fig. 2 ; Jiang *et al.* 2018, Fig. 4).

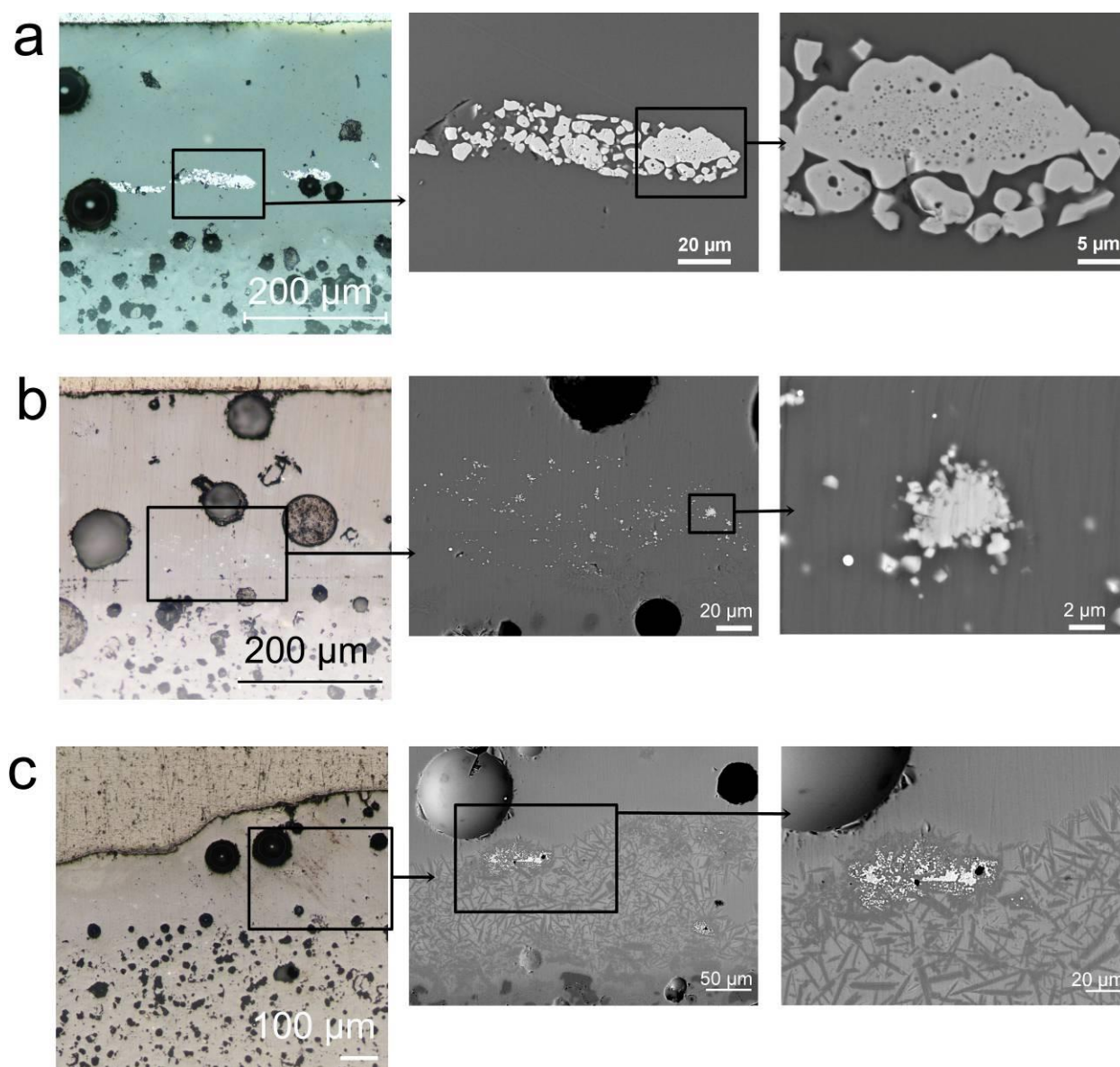


Figure II.5 : Vue en coupe avec zone pigmentaire visible. Coupes transverses polies observées par microscopie optique en champ clair (colonne de gauche) et par microscopie électronique en mode électrons rétrodiffusés (deux colonnes de droite).

(a) YG4, amas de cristaux brillants, exemple de type A ; (b) 7.9.17, petits cristaux dispersés dans la glaçure, exemple de type B ; (c) TZ08, petits cristaux brillants et épaisse couche de cristaux aciculaires, exemple de type C.

La **Fig. II.6** présente les images obtenues par microscopie optique et électronique sur les zones de décors bleus sans structure cristalline. Ainsi dans le cas (a), la glaçure apparaît directement en contact avec la pâte. En cela la microstructure ressemble à celle des zones sans décor (cf. **Fig. II.1**) Ce cas a été observé sur six échantillons (YH4, YJ4, 7.2.01, 7.9.17, TZ19 et TZ20). La **Fig. II.6b** présente un cas intéressant observé sur la section transverse de l'échantillon TZ19. Les images MEB en mode électrons rétrodiffusés montrent la présence de cristaux de forme aciculaire (sur la droite de l'image) et surtout une zone plus claire que la glaçure (délimitée par le rectangle bleu). Les électrons rétrodiffusés permettent d'avoir accès au contraste chimique, il semble donc que la zone pigmentaire plus claire ait une composition différente de la glaçure. Cette zone, plus claire, est vraisemblablement liée à la présence du pigment qui s'est dissous dans la glaçure et l'a chargée en éléments de transition, induisant une couleur plus claire en contraste chimique.

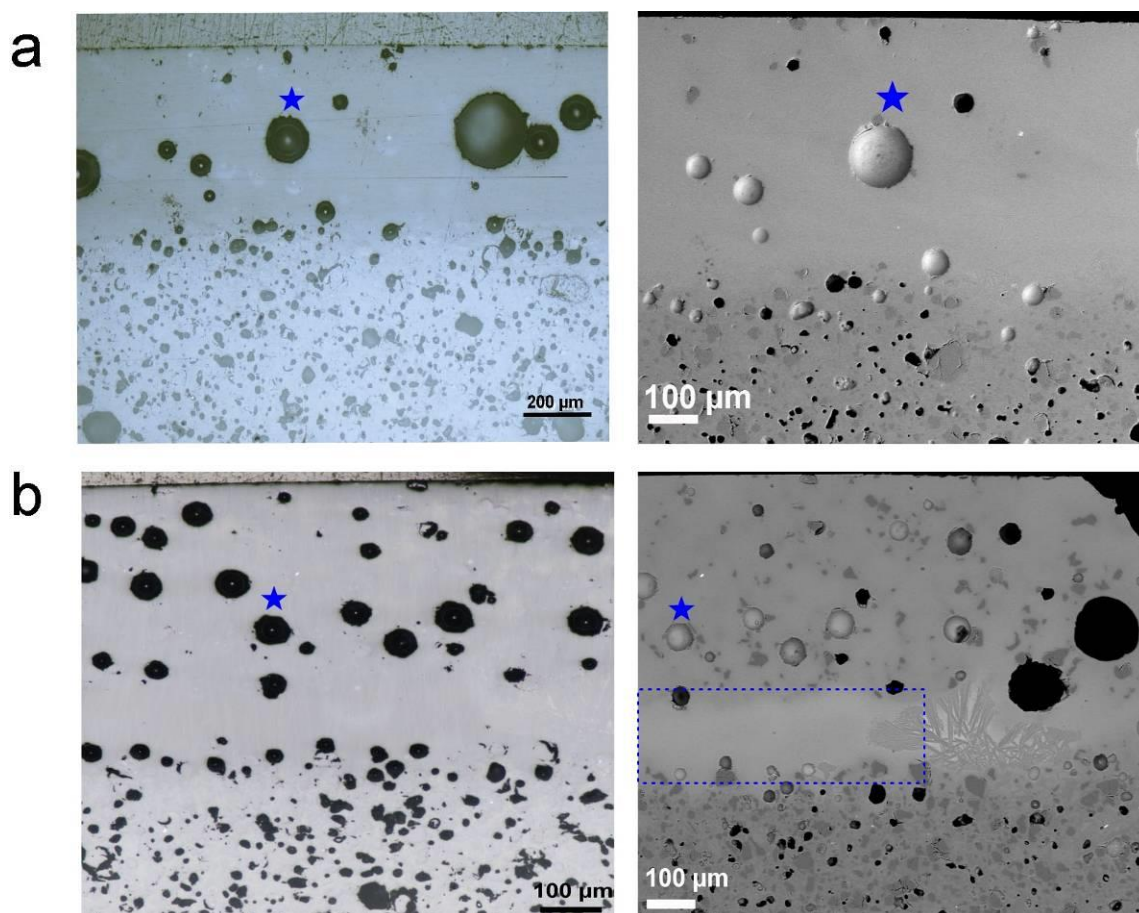


Figure II.6 : Vue en coupe des zones de décors bleus sans structure cristalline. Coupes transverses polies observées par microscopie optique en champ clair (colonne de gauche) et par microscopie électronique en mode électrons rétrodiffusés (colonne de droite). Les étoiles bleues servent d'emplacement référentiel entre les images optiques et électroniques. Sur TZ19, la zone plus claire vraisemblablement liée à la présence de pigment dissous est indiqué par la zone en pointillés bleu.

(a) YJ4 ; (b) TZ19.

II.2.2 Zone pigmentaire de type A

Les cristaux de type A présents dans la zone pigmentaire de l'échantillon Yuan YG4 ont été étudiés par DRX, micro-spectroscopie Raman et MEB-EDS.

Deux phases sont identifiables sur le diagramme de diffraction présenté en **Fig. II.7**. Les raies les plus intenses, notamment celle à 31° , sont attribuées au quartz (SiO_2) et correspondent très probablement à des grains non fondus présents dans la glaçure. Les raies à 35.5° , 41.5° , 50.5° , 63.5° , 67.5° et 74.5° correspondent à un spinelle dont le paramètre de maille est compris entre celui de la ferrite de cobalt (CoFe_2O_4 , $a=8.40 \text{ \AA}$) et celui de la magnétite (Fe_3O_4 , $a=8.39 \text{ \AA}$), ce qui rend son identification problématique.

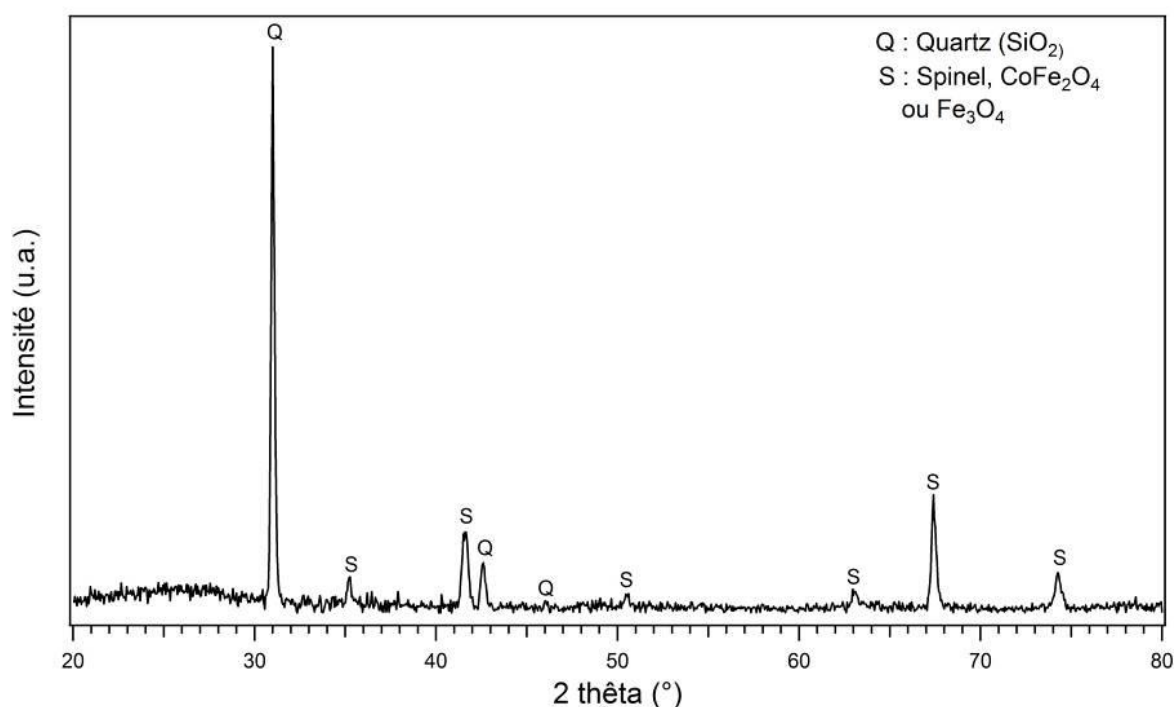


Figure II.7: Diagramme de diffraction de rayons X obtenu sur les cristaux brillants de YG4. Mesurés sur un diffractomètre à anticathode de cobalt : longueur d'onde 1.78886 \AA .

Les spectres Raman des cristaux de YG4 sont présentés sur la **Fig II.8**. Ils sont similaires et sont caractérisés par quatre pics. La bande 1 est comprise entre 304 et 313 cm^{-1} , la bande 2 entre 459 et 463 cm^{-1} , la bande 3 entre 553 et 565 cm^{-1} et le pic 4, plus fin et symétrique, est compris entre 678 et 682 cm^{-1} , il s'agit également du pic présentant la plus grande intensité. Les fréquences et les intensités de ces bandes sont cohérentes avec le spectre Raman d'un spinelle. Pour les structures spinelles cubique appartenant au groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ (O^7_h No. 227), cinq modes Raman actifs sont attendus : $A_{1g} + E_g + 3F_{2g}$ (Gasparov *et al.* 2000). La plus grande intensité du pic 4 et le fait qu'il soit situé dans la région $670\text{-}700 \text{ cm}^{-1}$, sont caractéristiques des ferrites (AFe_2O_4) (D'Ippolito *et al.* 2015).

Afin de déterminer la nature exacte des cristaux de YG4 nous avons comparés leur spectre avec ceux des phases hypothétiquement identifiées en DRX, soit Fe_3O_4 et CoFe_2O_4 . Fe_3O_4 est un spinelle cubique inversé présentant les 5 modes Raman attendus pour le groupe d'espace $Fd\bar{3}m$, bien que, dans la plupart des études, seuls quatre modes sur cinq aient été

détectés (Gasparov *et al.* 2000 ; Shebano, Lazor 2003 ; D’Ippolito *et al.* 2015). Olga SHEBANOVA et Peter LAZOR (2003) ont observé 4 modes Raman actifs, à 193 (F_{2g}), 306 (E_g), 538 (F_{2g}) et 668 cm^{-1} (A_{1g}). Veronica D’IPPOLITO *et al.* (2015) ont observés 4 modes Raman actifs à 312 (E_g), 474 (F_{2g}), 548 (F_{2g}) et 677 cm^{-1} (A_{1g}). Le pic correspondant au mode A_{1g} est le mode le plus intense et se caractérise par sa forme symétrique. Sa position dans les publications varie entre 663 et 706 cm^{-1} (D’Ippolito *et al.* 2015). $CoFe_2O_4$ possède une structure spinelle partiellement inversée et cristallise dans une structure cubique appartenant au groupe d’espace $Fd\bar{3}m$ (O_h^7 No. 227) (Chandramohan *et al.* 2011). Palogi CHANDRAMOHAN *et al.* (2011) ont observé six pics à 210, 312, 470, 575, 624 et 695 cm^{-1} . La théorie des groupes ne prédit que cinq modes Raman pour $CoFe_2O_4$, mais les échanges cationiques entre les sites octaédriques et tétraédriques peuvent donner lieu à un mode A_{1g} supplémentaire autour de 620-640 cm^{-1} (Wang *et al.* 2016c).

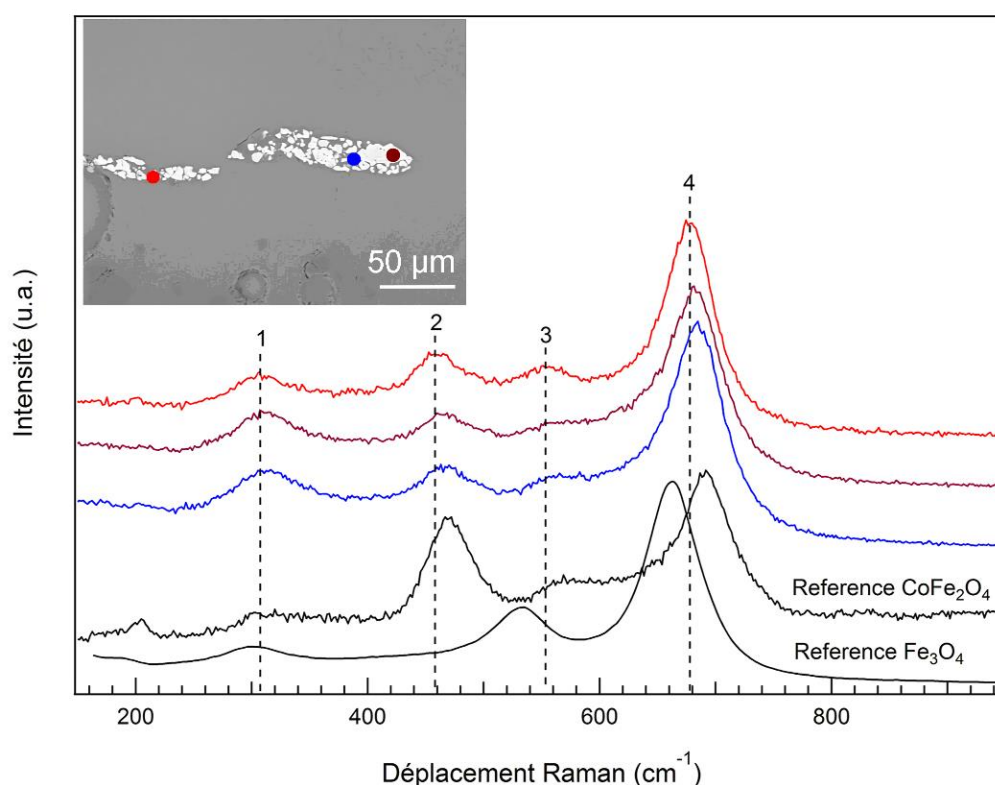


Figure II.8: Spectres Raman des cristaux brillants de YG4 mesurés sur coupes transverses et image MEB des points analysés. Références : $CoFe_2O_4$ (Wang et al. 2016c), Fe_3O_4 (RRUFF database : ID R080025).

	Mg	Al	Si	Fe	Co	O	Co/Fe	Formule atomique
Pt01	1.01	2.58	0.94	36.45	6.74	52.28	0.18	$Co_{0.47}Fe_{2.78}O_4$ ou $Fe_{2.78}O_4$
Pt02	0.98	2.82	1.82	35.40	6.23	52.75	0.18	$Co_{0.48}Fe_{2.71}O_4$ ou $Fe_{2.71}O_4$

Tableau II.4: Composition chimique en pourcentage atomique des cristaux de YG4, mesurée par EDS sur coupes transverses. Les formules atomiques calculées depuis les compositions avec l’hypothèse d’une formule de type $CoFe_2O_4$ ou Fe_3O_4 sont toutes deux présentées. Les polices colorées (violet pour Pt01, bleu marine pour Pt02) font référence aux points analysés par micro-spectroscopie Raman (*cf.* Fig. II.8)

Dans les spectres Raman mesurés sur les cristaux YG4, les positions des pics correspondent à celles attendues pour la magnétite mais avec un décalage vers les hautes fréquences. En revanche, la bande 2 correspondant au mode $F_{2g}(2)$ est légèrement plus intense

que la bande 3, correspondant au mode $F_{2g}(3)$. En cela, les intensités relatives des bandes 2 et 3 correspondent davantage à la ferrite de cobalt qu'à la magnétite où le mode $F_{2g}(3)$ est beaucoup plus intense que $F_{2g}(2)$ (Shebanova, Lazor 2003 ; D'Ippolito *et al.* 2015). Selon les études réalisées par Veronica D'IPPOLITO *et al.* (2015) et Olga SHEBANOVA et Peter LAZOR (2003), les modes Raman $F_{2g}(2)$ et $F_{2g}(3)$ sont attribués à la vibration des liaisons entre les oxygènes et les atomes Fe des sites tétraédriques. Des substitutions sur les sites tétraédriques pourraient avoir un impact sur l'intensité relative de ces modes vibratoires.

Afin d'identifier cette probable substitution, la composition chimique des cristaux de YG4 a été analysée par MEB-EDS. La teneur en pourcentage atomique par élément a été mesurée, puis, en fixant le nombre d'oxygènes à 4 et en normalisant, nous avons calculé la formule chimique des cristaux analysés. Les compositions chimiques et les formules atomiques calculées sont présentées dans le **Tableau II.4**. Les cristaux de YG4 ne sont composés ni de ferrite de cobalt ni de magnétite pures. Le taux de cobalt est trop bas par rapport au fer pour pouvoir former de la ferrite de cobalt et le rapport Co/Fe qui devrait être de 0.5 n'est que de 0.18. Le taux de fer important est davantage imputable à la formation de magnétite. En revanche ce taux est trop bas par rapport à l'oxygène pour former de la magnétite pure. Les cristaux de YG4 sont donc des cristaux de magnétite substituée en cobalt dont la formule chimique est proche de $(Fe,Co)Fe_2O_4$. C'est cette substitution en cobalt qui doit impacter les modes vibratoires $F_{2g}(2)$ et $F_{2g}(3)$ associés aux sites tétraédriques.

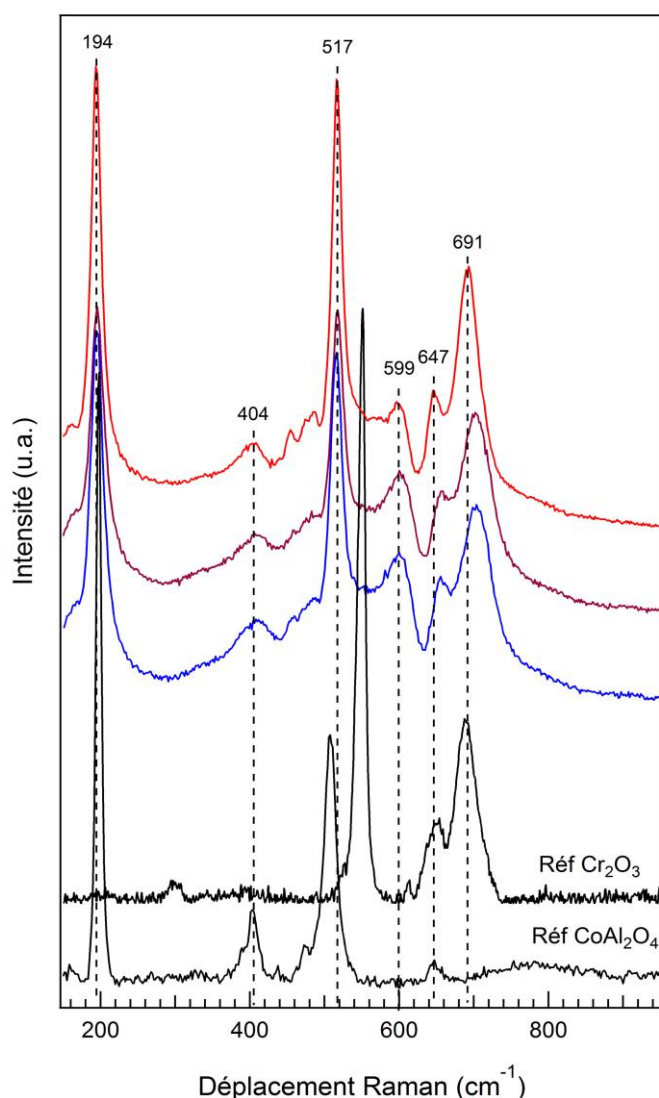
Fe_3O_4 est impliqué dans plusieurs solutions solides avec d'autres spinelles, notamment Co_3O_4 et Mn_3O_4 (Sahu *et al.* 2015). Les cristaux de YG4 possèdent, ainsi, une composition particulière au sein de la solution solide $Fe_3O_4-Co_3O_4$. Dans leur article dédié à l'analyse des cristaux de surface des porcelaines *qinghua* de la dynastie Yuan (1279-1368), Tian WANG *et al.* (2016c) ont mis en évidence la présence de cristaux dendritiques de ferrite de cobalt dont les formules atomiques varient entre $Co_{0.6}Fe_{2.4}O_4$ et $Co_{1.2}Fe_{1.8}O_4$. La formation de cristaux de spinelle possédant une composition dans la solution solide $Fe_3O_4-Co_3O_4$, a donc été observée plusieurs fois dans les porcelaines *qinghua* de la dynastie Yuan (1279-1368). La formation de ces cristaux est vraisemblablement due à la composition initiale du minerai de cobalt utilisé sous les Yuan. Ce minerai importé de perse étant caractérisé par sa teneur élevée en fer, la formation de cristaux mixte de fer et cobalt n'est pas étonnante.

II.2.3 Zone pigmentaire de type B

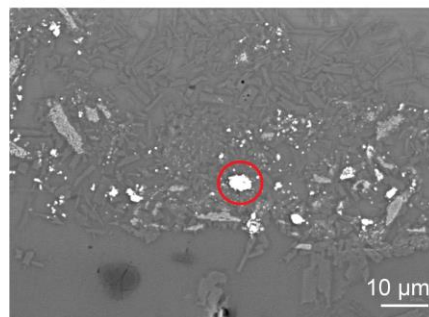
Les cristaux de type B présents dans la zone pigmentaire de l'échantillon 7.9.17 et 8.11.04 ont été étudiés par micro-spectroscopie Raman et MEB-EDS.

Les spectres Raman mesurés sur les cristaux sont présentés sur la **Fig.II.9**. Ils sont caractérisés par deux pics intenses et symétriques à 194 et 515-517 cm^{-1} , et quatre pics moins intenses à 404-409, 599-602, 647-655 et 691-702 cm^{-1} . Les pics intenses et symétriques à 194 et 515-517 cm^{-1} et le pic à 404 cm^{-1} sont cohérents avec le spectre attendu pour l'aluminate de cobalt ($CoAl_2O_4$) (Bouchard, Gambardella 2010 ; D'Ippolito *et al.* 2015). L'aluminate de cobalt présente une structure spinelle normale dans laquelle l'aluminium et le cobalt occupent respectivement les sites octaédriques et tétraédriques (Melo *et al.* 2003). Le pic autour de 516 cm^{-1} est alors attribué à la vibration d'étirement Co-O dans les sites de coordination tétraédrique (Bouchard, Gambardella 2010). Cependant, cette attribution n'explique pas les pics présents dans nos échantillons à 599-602, 647-655 et 691-702 cm^{-1} . L'intensité et la position du doublet 647-691 cm^{-1} est cohérent avec un spectre de référence de l'eskolaïte ($\alpha-Cr_2O_3$) (RRUFF database ID R060892). Cependant le pic principal de la phase attendu à 551

cm^{-1} et aucun pic n'est présent à cette fréquence dans nos spectres. En outre, d'autres études Raman réalisées sur Cr_2O_3 présentent des spectres différents notamment au niveau de la position des pics (Zuo *et al.* 1996 ; Bell *et al.* 1997 ; Mougin *et al.* 2001 ; Bouchard *et al.* 2007).



8.11.04



7.9.17

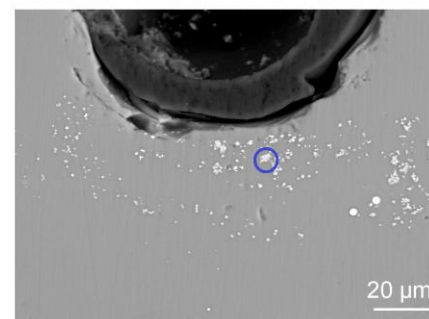
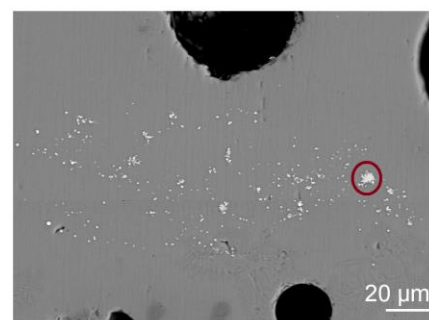


Figure II.9: Spectres Raman des cristaux brillants de type B mesurés sur coupes transverses et image MEB des points analysés. En violet et bleu : échantillon 7.9.17. En rouge : échantillon 8.11.04. Références : Cr_2O_3 (RRUFF database ID R060892), CoAl_2O_4 (Cultural Heritage Science Open Source).

	Mg	Al	Si	K	Ca	Cr	Mn	Fe	Co	O
Pt01	4.17	10.16	2.04	0.17	0.15	18.00	1.85	2.39	6.36	54.71
Pt02	4.76	6.83	0.36		0.12	22.41	2.13	2.70	5.87	54.82

Tableau II.5: Composition chimique en pourcentage atomique des cristaux de type B, mesurée par EDS sur coupes transverses. Les polices colorées (violet pour Pt01, bleu pour Pt02) font référence aux points analysés par micro-spectroscopie Raman (*cf.* Fig. II.9).

La composition chimique des cristaux a été analysée par MEB-EDS. En fonction des points d'analyse, entre sept et neuf éléments chimiques ont été détectés et sont exprimés en pourcentage atomique : Mg, Al, Si, K, Ca, Cr, Mn, Fe et Co. Les compositions élémentaires sont présentées dans le **Tableau II.5**. Les cristaux analysés sont particulièrement riches en Cr (18-22 at%), Al (6-10 at%), Co (5-6 at%) et Mg (4 at%). Mn et Fe sont présents à des teneurs inférieures à 3 at% et, au vu de la taille des cristaux analysés, on suppose que la contribution en silicium, calcium et potassium vient de la glaçure.

L'interprétation conjointe des données Raman et EDS est difficile et deux hypothèses sont proposées : soit les cristaux sont composés de deux phases, soit il s'agit d'une seule phase mais appartenant à une solution solide.

- Si on estime que la teneur en aluminium est liée à la formation de CoAl_2O_4 et que l'on fixe le nombre d'aluminium à 2, on peut calculer la formule chimique suivante : $\text{Co}_{1.7}\text{Al}_2\text{O}_4$. Il reste suffisamment d'oxygène pour former une deuxième phase, en l'occurrence Cr_2O_3 . Mg, Mn et Fe sont peut-être présents dans l'aluminate de cobalt ou dans l'oxyde de chrome sous forme de substitution. Cependant, ceci n'explique pas l'absence du pic principal de l'eskolaïte, à 551 cm^{-1} .
- Il est également possible qu'il s'agisse d'une seule et même phase au sein d'une solution solide. Les solutions solides ont de nombreux effets sur le spectre Raman : un élargissement et/ou un décalage des pics, et l'activation de modes supplémentaires notamment qui pourraient expliquer les difficultés à identifier nos spectres. Des solutions solides existent entre Cr_2O_3 - CoO - Al_2O_3 . Ainsi, Louisiane VERGER (2015) a étudié la solution solide $\text{CoAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ à laquelle appartiennent huit pigments utilisés dans les porcelaines de la manufacture de Sèvres. Nos cristaux manquent d'aluminium pour appartenir à cette solution solide mais il pourrait appartenir à une autre solution solide dans le diagramme ternaire Cr_2O_3 - CoO - Al_2O_3 .

II.2.4 Zone pigmentaire de type C

Afin d'étudier en détail les zones pigmentaires de type C, nous avons décomposé ce système en sous-systèmes distincts : les cristaux brillants, les cristaux aciculaires et la matrice vitreuse que nous avons étudié séparément.

II.2.4.1 Analyse chimique des zones pigmentaires de type C

Les compositions moyennes obtenues pour les zones pigmentaires de type C sont présentées dans le **Tableau II.6**. Les zones pigmentaires de 8 échantillons ont pu être analysées par MEB-EDS (YG4, TZ02, TZ04, TZ05, TZ08, TZ09, TZ10, TZ16). Les mesures ont été réalisées dans la moitié inférieure de la glaçure au niveau de la zone pigmentaire sur des zones de quelques centaines de μm de large pour une cinquantaine de μm de hauteur. En fonction des échantillons, entre sept et neuf éléments chimiques ont été détectés et sont exprimés en poids d'oxyde : Na_2O , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , K_2O , CaO , MnO , FeO et CoO . Les mesures réalisées sur la partie supérieure de la glaçure sont également rappelées pour chaque échantillon afin de pouvoir comparer les deux zones analysées.

ID échantillon	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	MnO	FeO	CoO	Total
TZ02 ZP	1.34		17.31	64.03	2.92	9.71	2.83	1.13	0.73	100
δ	0.02		0.12	0.38	0.07	0.38	0.17	0.04	0.12	
TZ02 surface	1.16		13.29	70.16	4.46	7.74	2.36	0.82		100
TZ04 ZP	2.19		20.53	61.13	1.43	9.39	3.20	1.29	0.83	100
δ	0.08		0.01	0.59	0.11	0.18	0.38	0.08	0.18	
TZ04 surface	1.95		12.61	74.17	3.24	5.78	1.45	0.80		100
TZ05 ZP	2.27		18.58	66.11	2.66	7.51	1.80	1.07		100
δ	0.10		0.81	0.38	0.18	0.12	0.22	0.24		
TZ05 surface	2.15		14.13	72.50	4.39	4.88	1.20	0.75		100
TZ08 ZP	1.01	0.33	18.89	59.30	2.66	11.37	4.23	1.10	1.14	100
δ	0.04	0.04	1.63	2.65	0.37	0.26	0.39	0.21	0.54	
TZ08 surface	0.94	0.26	12.84	69.18	4.77	9.21	2.15	0.66		100
TZ09 ZP	1.56		20.75	59.85	1.27	11.63	2.84	1.05	1.05	100
δ	0.09		1.53	1.75	0.13	0.50	0.43	0.25	0.34	
TZ09 surface	1.45		12.76	71.67	2.77	8.58	1.95	0.84		100
TZ10 BF ZP	2.29		19.28	61.56	1.85	7.89	4.92	1.14	1.09	
δ	0.04		0.04	0.40	0.14	0.00	0.21	0.08	0.33	
TZ10 BC ZP	2.27		16.24	69.62	2.72	6.83	0.98	0.79	0.55	100
δ	0.03		0.85	0.72	0.20	0.22	0.34	0.17	0.25	
TZ10 surface	2.20		14.42	71.07	2.70	8.19	0.77	0.66		100
TZ16 ZP	1.81	0.65	17.16	64.45	3.63	9.29	2.17	0.85		100
δ	0.03	0.01	0.55	1.78	0.49	1.00	0.64	0.10		
TZ16 surface	1.42	0.79	12.95	68.87	4.68	9.53	1.10	0.66		100

Tableau II.6 : Composition chimique des zones pigmentaires (ZP) de type C. Les valeurs moyennes exprimées en poids d'oxyde ainsi que les écart-types (δ) sont présentés pour chaque échantillon. Dans certains cas les zones bleu foncé (BF) et bleu clair (BC) ont toutes deux été mesurées. Les valeurs moyennes mesurées pour les glaçures bleues en surface sont également présentées pour faciliter la comparaison.

Les compositions montrent une augmentation systématique en Al_2O_3 et CaO dans la zone pigmentaire par rapport à la surface. Cette augmentation est comprise entre 2 et 8 wt% pour Al_2O_3 et 2 et 4 wt% pour CaO . Seul l'échantillon TZ16 ne montre aucune différence de teneur en CaO entre la surface et la zone pigmentaire. Les lignes de profil réalisées par EDS entre la surface et la pâte confirment l'enrichissement de la zone pigmentaire en calcium et aluminium.

Pour les éléments de transition, dans la zone pigmentaire des échantillons TZ02, TZ08, TZ09 et TZ10, CoO est présent en quantité suffisante pour être détecté alors qu'il ne l'est pas en surface. De même les teneurs en FeO et MnO sont systématiquement plus élevées dans la zone pigmentaire. Cependant, dans le cas de MnO , les pourcentages peuvent être relativement proches entre les deux zones (TZ02), ou très éloignés (entre TZ10 BF ZP et TZ10 surface). Pour l'échantillon TZ10, les zones pigmentaires bleu foncé (BF) et bleu clair (BC) ont toutes deux été analysées. La zone bleu foncé est beaucoup plus riche en MnO que la zone bleu clair (4,92 wt% contre 0,98 wt%) et légèrement plus riche en FeO , CoO , CaO , et Al_2O_3 .

Des cartes de répartition élémentaire ont été réalisées par EDS afin d'appréhender la nature chimique des différentes phases en présence dans les zones pigmentaires de type C (cristaux brillants, cristaux aciculaires, matrice vitreuse). La **Fig. II.10a** présente les cartes de répartition quantifiées réalisées sur l'échantillon TZ05. Les résultats pour l'échantillon TZ10 (**Fig. II.10b**) ont été présentés sous forme de cartes de répartition non quantifiées afin de rendre plus visible la distribution des éléments mineurs. On observe pour les cristaux brillants une corrélation entre la distribution d'aluminium et de cobalt. Les cartes de répartition non quantifiées (**Fig. II.10b**) montrent également que du manganèse et du fer pourraient entrer dans la composition de ces cristaux. Le silicium, en revanche, en est totalement absent. Comme l'avait déjà observé Xiaochenyang JIANG *et al.* (2018), cela confirme que parmi les possibilités de structure à base de cobalt – aluminat de cobalt (CoAl_2O_4), oxyde de cobalt (Co_3O_4) et silicate de cobalt (Co_2SiO_4) – l'aluminat de cobalt est le plus probable. Les cristaux aciculaires et la « gangue » entourant les cristaux brillants sont formés d'aluminium, calcium, et silicium. Si la teneur en aluminium paraît homogène ce n'est pas le cas pour le calcium et le silicium. Enfin, la matrice semble principalement composée de Si qui forme le réseau vitreux. Les cartes de répartition non quantifiées (**Fig. II.10b**) montrent également que du fer et surtout du manganèse sont distribués dans la matrice. Il est intéressant de noter que le manganèse est plus concentré dans certains endroits de la matrice que dans les cristaux brillants. Il est cependant impossible de dire si Mn et Fe sont dispersés dans la matrice vitreuse sous forme de cristaux nanométriques invisibles à ce grossissement ou s'ils ont diffusé sous forme ionique dans le verre.

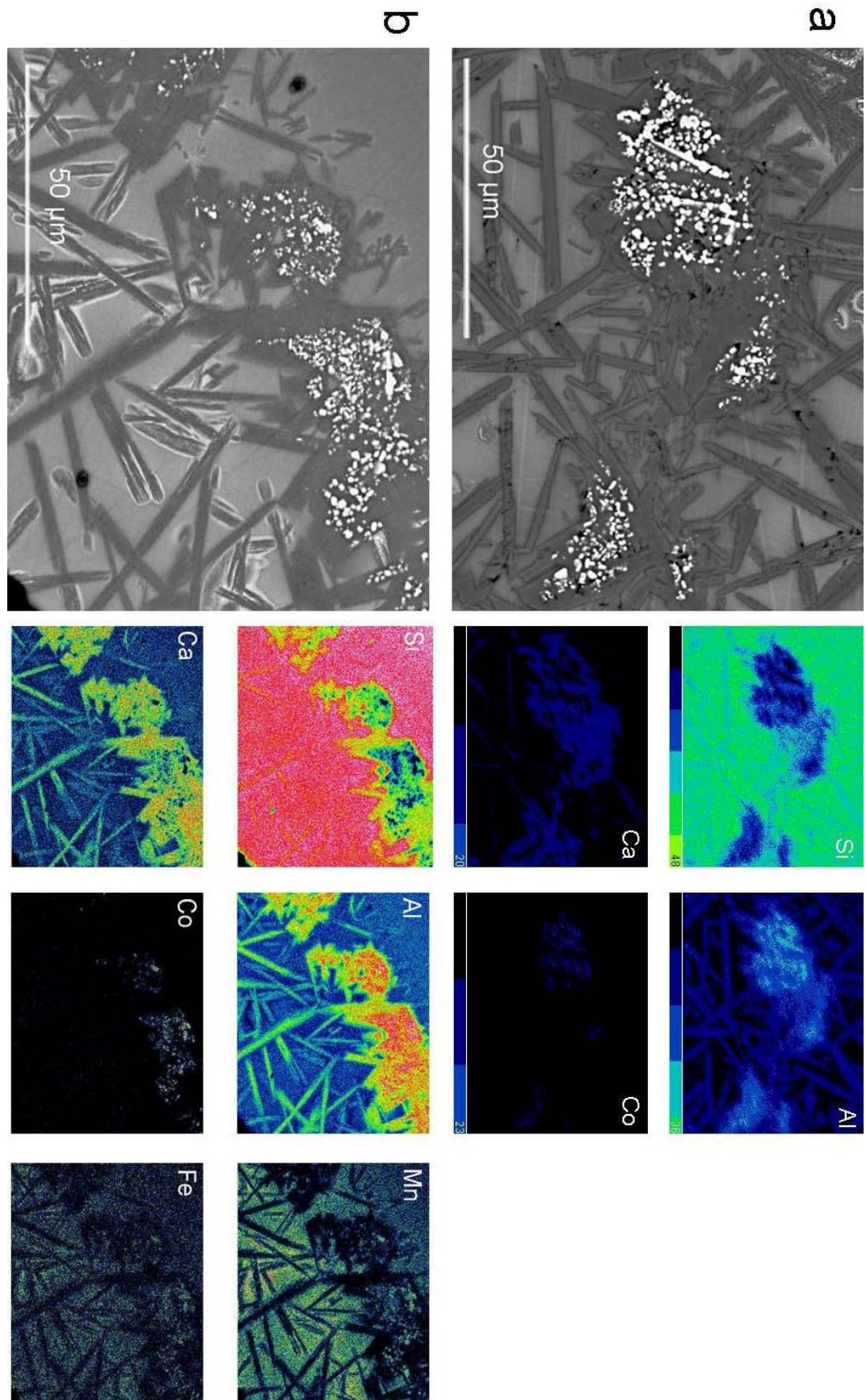


Figure II.10 : Cartes de répartition élémentaire des zones pigmentaires de type C. Coupes transverses polies observées par microscopie électronique en mode électrons rétrodiffusés et analysées par EDS.

II.2.4.2 Cristaux brillants de type C

L'étude des cristaux brillants a été approfondie par micro-spectroscopie Raman et par pointés EDS. Les emplacements des points d'analyse sont présentés en **Annexe E**.

Les spectres Raman mesurés sur les cristaux brillants des échantillons TZ02, TZ05, TZ07, TZ08, TZ09, TZ10 et TZ12 sont présentés dans la **Fig. II.11**. Les spectres présentent six pics dont les positions pour chaque échantillon sont précisées dans le **Tableau II.7**. Les fréquences et les intensités générales des pics sont cohérentes avec des spectres Raman de spinelles cubiques, et plus précisément d'aluminates, de formule générale AA_2O_4 , appartenant au groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ (D'Ippolito *et al.* 2015). Les aluminates sont difficiles à différencier par leurs spectres Raman car les variations de fréquences pour les modes E_g , F_{2g} et A_{1g} ne dépassent pas les 3-4% (D'Ippolito *et al.* 2015). En outre, la structure partiellement inversée de certains aluminates ($CoAl_2O_4$, $FeAl_2O_4$, $MnAl_2O_4$, $MgAl_2O_4$) peut entraîner l'activation de modes Raman supplémentaires, notamment un second mode A_{1g} entre 699 et 720 cm^{-1} (D'Ippolito *et al.* 2015). Nous observons également ce phénomène sur nos spectres (mode A_{1g}^*).

La **Fig. II.11**, présente trois groupes de spectres distingués par leur morphologie : le groupe 1 (TZ07a et b), le groupe 2 (TZ10-BF et TZ05) et le groupe 3 (TZ12, TZ08, TZ09 et TZ02). Les spectres du groupe 1 présentent des pics larges et peu marqués, ils sont dominés par un mode A_{1g} compris entre 763 et 739 cm^{-1} et se distinguent des autres spectres par un mode $F_{2g}(1)$ peu intense. Les spectres du groupe 2 se rapprochent de ceux du groupe 1 par un mode A_{1g} dominant compris entre 748 et 754 cm^{-1} . Ils s'en distinguent néanmoins par un mode A_{1g}^* bien distinct du mode A_{1g} principal, des modes $F_{2g}(2)$ et $F_{2g}(3)$ à plus hautes fréquences et un mode $F_{2g}(1)$ plus intense. Les spectres du groupe 3 se rapprochent de ceux du groupe 2 par un mode $F_{2g}(1)$ très intense, qui est le mode dominant, mais se distinguent par un mode $F_{2g}(2)$ d'intensité égale au mode A_{1g} et plus intense que le mode $F_{2g}(3)$.

Du point de vue de l'intensité relative des différents modes et des positions de pics, les spectres du groupe 1 (TZ07 a et b) se rapprochent de celui de l'hercynite ($FeAl_2O_4$). Les spectres du groupe 1 sont également larges et peu marqués et cela est une caractéristique déjà observée sur les spectres Raman d'hercynite (Ospitali *et al.* 2005 ; D'Ippolito *et al.* 2015). Du point de vue de l'intensité relative des différents modes, les spectres du groupe 2 sont plus proches du spectre attendu pour l'hercynite ($FeAl_2O_4$). Cependant, la présence d'un mode $F_{2g}(1)$ intense est davantage caractéristique de la galaxite ($MnAl_2O_4$) et de l'aluminate de cobalt ($CoAl_2O_4$) (Kock, De Waal 2007, fig. 6a ; Bouchard, Gambardella 2010 ; D'Ippolito *et al.* 2015). Enfin, du point de vue de l'intensité relative des différents modes, les spectres du groupe 3 sont plus proches du spectre attendu pour $MnAl_2O_4$. Néanmoins, du point de vue des positions des pics, les modes $F_{2g}(1)$, E_g , $F_{2g}(2)$ et A_{1g} ont des positions proches de celles attendues pour $CoAl_2O_4$.

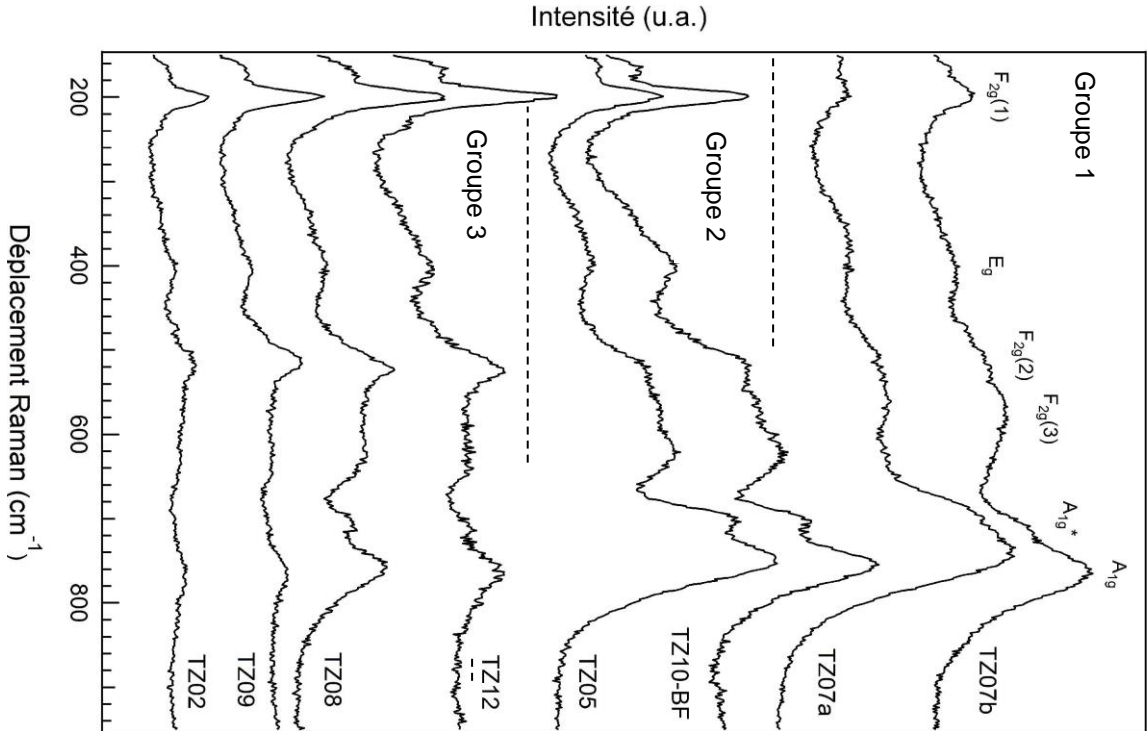


Figure II.11 : Spectres Raman des cristaux brillants de type C, mesurés sur coupes transverses polies. Les positions des modes pour chaque échantillon sont présentées dans le **Tableau II.7**.

Groupe	ID	F _{2g} (1)	E _g	F _{2g} (2)	F _{2g} (3)	A _{1g} *	A _{1g}
1	TZ07b	199	399	502	574	713	763
	TZ07a	197	373	505	561	695	739
2	TZ10-BF	199	400	517	626	704	754
	TZ05	199	393	520	624	701	748
3	TZ12	199	403	524	640	707	761
	TZ08	200	406	523	642	703	757
	TZ09	199	406	513	648	-	765
	TZ02	201	404	518	-	-	767
	CoAl ₂ O ₄	201	406	516	653	709	755
Références	FeAl ₂ O ₄	189	400	504	617	699	748
	MnAl ₂ O ₄	202	395	510	644	707	775

Tableau II.7 : Positions des modes Raman des cristaux de type C en cm⁻¹, mesurés sur coupes transverses polies. Les spectres Raman correspondants sont présentés dans la **Fig. II.11**. Le mode A_{1g}* est un mode supplémentaire lié à l'inversion partielle du spinelle. Les modes les plus intenses sont indiqués en gras. Les positions des modes Raman de CoAl₂O₄, FeAl₂O₄ et MnAl₂O₄ sont également indiqués à titre de comparaison (D'Ippolito *et al.* 2015).

Dans un second temps, la composition chimique des cristaux de type C a été analysée par MEB-EDS. En fonction des échantillons, entre sept et neuf éléments chimiques ont été détectés et sont exprimés en pourcentage atomique par élément : Mg, Al, Si, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, O. En fixant le nombre d'oxygènes à 4 et en normalisant, nous avons pu calculer la formule atomique des cristaux d'aluminate en supposant une formule de type AAl_2O_4 où A peut être Co, Mn et Fe. Les compositions atomiques et les formules atomiques calculées sont présentées dans le **Tableau II.8**. Les cristaux brillants de type C sont composés principalement d'aluminium et de métaux de transition (Co, Mn, Fe, Ni), Mg est toujours présent dans des proportions légèrement supérieures à Ni (0.95-1.71 at%).

Les calculs de composition chimique nous ont permis de distinguer deux groupes. Les échantillons du groupe 1 (TZ07 a et b) se distinguent par une composition plus riche en fer, qui se rapproche de l'hercynite ($FeAl_2O_4$), avec des substitutions en Co et Mn : $(Fe_{0,82}Co_{0,21}Mn_{0,15})Al_{1,8}O_4$ (TZ07a). Ceci est cohérent avec les spectres Raman mesurés pour TZ07 a et b proches de l'hercynite. Les échantillons du groupe 2 et 3 (TZ02, TZ05, TZ08, TZ09, TZ10-BF, TZ12), présentent tous une composition chimique calculée proche de celle de l'aluminate de cobalt ($CoAl_2O_4$) mais avec des substitutions plus ou moins importantes en Mn et Fe. Les compositions varient de $(Co_{0,61}Mn_{0,33}Fe_{0,15})Al_{2,35}O_4$ pour les cristaux les plus riches en cobalt (TZ10), à $(Co_{0,40}Mn_{0,22}Fe_{0,14})Al_{2,29}O_4$ pour les cristaux les moins riches en cobalt (TZ02). Ces compositions chimiques sont cohérentes avec les spectres Raman du groupe 3 qui se singularisent par un mode $F_{2g}(2)$ particulièrement intense caractéristique de $CoAl_2O_4$ (D'Ippolito *et al* 2015). De plus, les spectres des groupes 2 et 3 se distinguent de ceux du groupe 1 par un mode $F_{2g}(1)$ plus intense. Ce mode est attribué à la translation complète de AO_4 dans la structure spinelle (D'Ippolito *et al.* 2015) et il est particulièrement intense dans les spectres Raman de $CoAl_2O_4$ et $MnAl_2O_4$. Cela pourrait concorder avec le fait que les échantillons du groupe 2 et 3 sont ceux dans lesquels les teneurs en Mn et Co sont les plus élevées.

Cette distinction en deux groupes ($FeAl_2O_4$ substitué et $CoAl_2O_4$ substitué) est renforcée lorsque l'on étudie la position en fréquence du mode $F_{2g}(3)$ par rapport à la teneur en Co, Mn et Fe (**Fig. II.12**). Selon Veronica D'IPPOLITO *et al.* (2015), la fréquence du mode $F_{2g}(3)$ varie avec le rayon ionique des cations présents sur les sites tétraédriques de manière linéaire. Dans notre cas, les points du groupe 1 ($FeAl_2O_4$ substitué), plus riche en fer, sont caractérisés par un mode $F_{2g}(3)$ en dessous de 580 cm^{-1} . Alors que les points des groupes 2 et 3 ($CoAl_2O_4$ substitué) présentent un mode $F_{2g}(3)$ au-dessus de 620 cm^{-1} .

Les groupes 2 et 3 présentent des spectres Raman différents mais des compositions chimiques proches. Malgré nos efforts, il n'a pas été possible de comprendre l'impact de la chimie sur les spectres Raman. L'intensité du mode $F_{2g}(2)$, par exemple, est l'un des éléments qui permet de distinguer les groupes 2 et 3. Ce mode est caractéristique de $CoAl_2O_4$ et attribué aux vibrations d'étirement Co-O sur les sites tétraédriques (Bouchard, Gambardella 2010 ; D'Ippolito *et al.* 2015). L'intensité de ce mode dans les spectres du groupe 3 (TZ02, TZ08, TZ09, TZ12) pourrait ainsi être liée à la présence de cobalt en quantité importante sur les sites tétraédriques. TZ02, TZ08, TZ09 et TZ12 sont en effet plus riches en cobalt que TZ07a et b et TZ05. Cependant, TZ10, spectre du groupe 2, est l'échantillon contenant le plus de cobalt, mais il possède un mode $F_{2g}(2)$ plus faible que $F_{2g}(3)$. La corrélation entre l'intensité du mode $F_{2g}(2)$ et la teneur en cobalt n'est donc pas si évidente. Cette difficulté à relier la composition chimique et les spectres Raman est probablement due aux effets de solution solide qui causent un élargissement et un déplacement des pics, mais également l'affaiblissement possible de certains modes Raman (Zhang *et al.* 2018b). La présence de plusieurs éléments en substitution dans $CoAl_2O_4$ (Fe, Mn, mais aussi Mg et Ni) complique encore l'analyse.

Groupe	ID	Mg	Al	Si	Ca	Mn	Fe	Co	Ni	O	Formule atomique
1	TZ07b	1.60	30.90	1.67	0.59	2.01	4.29	3.02	1.34	54.58	(Fe _{0,31} Co _{0,23} Mn _{0,14})Al _{2,26} O ₄
	TZ07a	1.47	24.78	0.90	0.51	2.02	11.87	2.93	1.07	54.45	(Fe _{0,82} Co _{0,21} Mn _{0,15})Al _{1,8} O ₄
2	TZ10-BF	1.08	31.22		0.13	4.35	1.96	8.16		53.10	(Co _{0,61} Mn _{0,33} Fe _{0,15})Al _{2,35} O ₄
	TZ05	1.13	28.90			4.54	3.55	7.24	2.07	52.57	(Co _{0,55} Mn _{0,34} Fe _{0,27})Al _{2,19} O ₄
3	TZ12	0.99	32.55	0.44	0.16	4.49	1.06	6.37	1.90	52.04	(Co _{0,49} Mn _{0,33} Fe _{0,08})Al _{2,5} O ₄
	TZ08	1.50	31.66	0.40	0.24	4.23	2.02	7.30	0.91	51.74	(Co _{0,56} Mn _{0,33} Fe _{0,16})Al _{2,45} O ₄
	TZ09	0.95	29.22	2.63	1.09	3.36	1.71	5.65	0.96	54.43	(Co _{0,41} Mn _{0,25} Fe _{0,13})Al _{2,15} O ₄
	TZ02	1.71	31.39			3.03	1.89	5.45	1.36	54.99	(Co _{0,40} Mn _{0,22} Fe _{0,14})Al _{2,29} O ₄
Autres	TZ20	1.84	32.42	0.26		4.75	2.73	5.29		52.71	(Co _{0,40} Mn _{0,36} Fe _{0,20})Al _{2,46} O ₄
	TZ16	4.74	32.14	1.72	0.70	2.57	1.71	4.71		51.71	(Mg _{0,37} Co _{0,36} Mn _{0,20} Fe _{0,13})Al _{2,49} O ₄

Tableau II.8 : Composition chimique en pourcentage atomique des cristaux brillants de type C, mesurée par EDS sur coupes transverses. Les formules atomiques calculées depuis les compositions, en fixant le nombre d'oxygènes à 4, sont également présentes. Pour les spectres Raman acquis sur les mêmes points d'analyse cf. Fig. II.11.

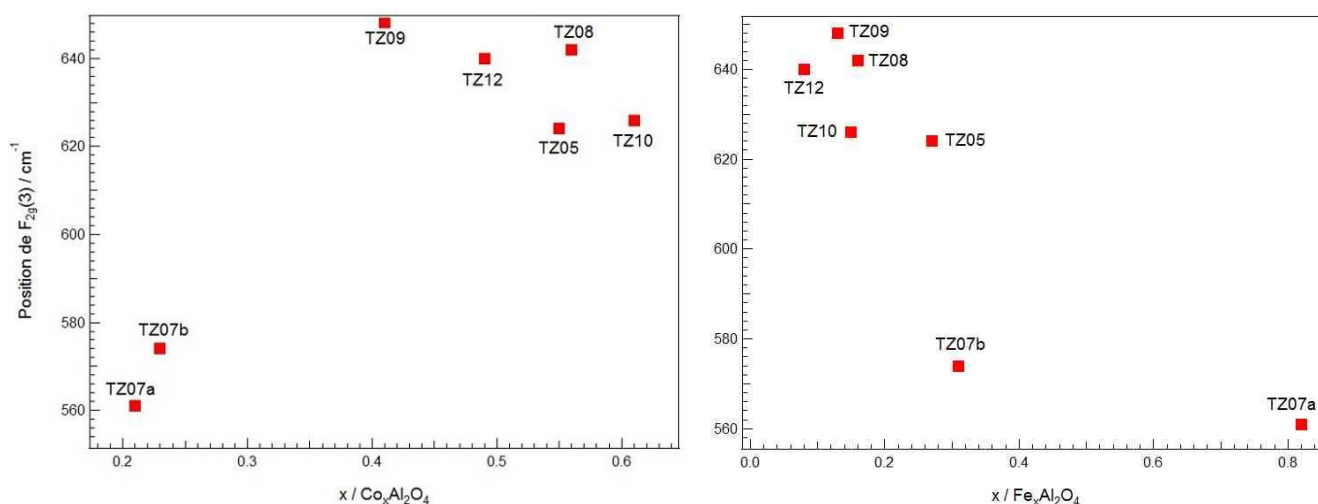


Figure II.12: Diagrammes montrant les fréquences de $F_{2g}(3)$ en cm^{-1} versus le taux calculé de Co ou Fe dans les formules CoAl_2O_4 (gauche) et FeAl_2O_4 (droite).

Les substitutions observées dans nos cristaux d'aluminate de cobalt s'expliquent par l'existence de solutions solides entre CoAl_2O_4 , FeAl_2O_4 et MnAl_2O_4 . Les ions Co^{2+} , Fe^{2+} et Mn^{2+} choisissant de manière préférentielle le site tétraédrique, les substitutions en sont facilitées. Il faut également noter la présence d'une quantité non négligeable de Mg présent en tant que substitution dans les cristaux de nos échantillons. Les mesures de compositions chimiques sur les cristaux de l'échantillon TZ16 (**Tableau II.8**) montrent même une teneur en magnésium supérieure au cobalt. La composition des grains de pigment de TZ16 appartient à la solution solide entre CoAl_2O_4 et MgAl_2O_4 , caractérisée par le remplacement progressif des ions Co^{2+} par Mg^{2+} sur les sites tétraédriques (Bosi *et al.* 2012). Cette substitution précise n'a souvent que peu d'impact sur les spectres Raman. Co et Mg possèdent, en effet, des *radii* cationiques similaires, ce qui n'a que peu d'impact sur la liaison T-O (Bosi *et al.* 2012).

La formation de cristaux d'aluminate de cobalt substitués dans les porcelaines *qinghua* est vraisemblablement due à la composition initiale du minerai de cobalt utilisé à partir de la dynastie Ming et plus particulièrement du règne de Xuande (1425-1435). Le minerai utilisé est alors un cobalt local, caractérisé par sa teneur élevée en manganèse et en nickel. La formation de cristaux à base de cobalt avec des substitutions en manganèse, fer et nickel est donc cohérente avec l'origine du cobalt employé. A la différence du minerai employé sous la dynastie Yuan (1279-1368) et au début de la dynastie Ming (1368-1425), le minerai local est pauvre en fer. On peut donc se poser la question de la provenance du fer présent en substitution dans les cristaux d'aluminate de cobalt. Il pourrait provenir de la glaçure ou d'une des matières premières utilisées pour fabriquer le pigment.

La présence d'aluminate de cobalt (CoAl_2O_4) en tant que pigment colorant bleu dans les porcelaines *qinghua* a été largement reportée durant les deux dernières décennies (De Waal 2004 et 2007 ; Kock, De Waal 2007 ; Kock 2009 ; Widjadja *et al.* 2011 ; Coutinho *et al.* 2014 ; Qu *et al.* 2014 ; Carter *et al.* 2017). Cependant, Xiaochenyang JIANG *et al.* (2018) ont montré que dans les études précédentes utilisant la spectroscopie Raman, les spectres présentés correspondent en réalité à de l'anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$). L'anorthite et l'aluminate de cobalt partagent un même pic intense autour de 507 cm^{-1} mais ils sont de nature différente. Ce pic caractérise la vibration de liaison T-O-T (A_g mode) dans les feldspaths, alors qu'ils caractérisent la vibration d'étirement Co-O (T_{2g} mode) dans les spinelles (Jiang *et al.* 2018). L'étude de Xiaochenyang JIANG *et al.* (2018) a démontré la nécessité de croiser plusieurs techniques analytiques lorsqu'il s'agit d'étudier le pigment des porcelaines *qinghua*. Les analyses EDS de Xiaochenyang JIANG *et al.* (2018) réalisées sur des coupes transverses de porcelaines *qinghua* Ming, confirment la présence d'aluminate de cobalt substitué en manganèse, fer, nickel et magnésium, mais nous ignorons si l'aluminate de cobalt était véritablement présent en tant que pigment bleu dans les études précédemment citées.

II.2.4.3 Cristaux aciculaires de type C

Les cristaux aciculaires présents dans les zones pigmentaires des décors bleus de type C ont été étudiés par micro-spectroscopie Raman et par MEB-EDS.

Les spectres Raman sont présentés dans la **Fig. II.13**. Ils sont caractérisés par un double pic principal à 479 et 506 cm^{-1} et quatre modes beaucoup moins intense vers 191 , 278 , 406 et 561 cm^{-1} . Comme nous l'avons mentionné plus tôt, ce spectre est caractéristique de l'anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) (Sharma *et al.* 1983).

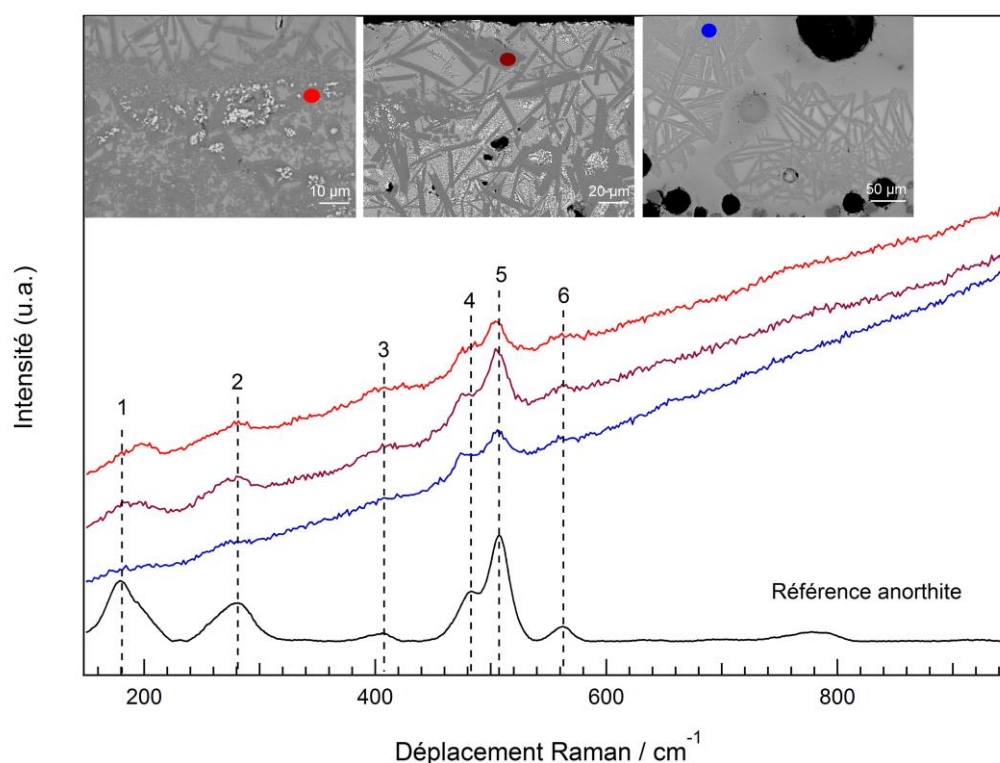


Figure II.13: Spectres Raman des cristaux aciculaires mesurés sur coupes transverses et images MEB des points analysés. En rouge : échantillon TZ09. En violet : échantillon TZ12. En bleu : échantillon TZ16. Référence anorthite : RRUFF database ID R060082.

	Na	Al	Si	K	Ca	Mn	Fe	O	Formule atomique
TZ02	1.60	11.44	22.44	0.61	4.93	0.27		58.71	$(\text{Ca}_{0.67}\text{Na}_{0.22}\text{K}_{0.08})\text{Al}_{1.56}\text{Si}_{3.06}\text{O}_8$
TZ04	1.54	12.06	20.99	0.29	5.15	0.25		59.72	$(\text{Ca}_{0.69}\text{Na}_{0.21}\text{K}_{0.04})\text{Al}_{1.61}\text{Si}_{2.81}\text{O}_8$
TZ05	1.31	13.47	19.25	0.16	6.01	0.24		59.56	$(\text{Ca}_{0.8}\text{Na}_{0.18}\text{K}_{0.02})\text{Al}_{1.81}\text{Si}_{2.59}\text{O}_8$
TZ07	0.50	13.82	19.40	0.36	6.52		0.16	59.24	$(\text{Ca}_{0.88}\text{Na}_{0.07}\text{K}_{0.05})\text{Al}_{1.87}\text{Si}_{2.62}\text{O}_8$
TZ08	1.02	14.05	19.60	0.26	6.97			58.10	$(\text{Ca}_{0.96}\text{Na}_{0.14}\text{K}_{0.04})\text{Al}_{1.93}\text{Si}_{2.70}\text{O}_8$
TZ09	0.92	14.46	18.87		6.80			58.95	$(\text{Ca}_{0.92}\text{Na}_{0.12})\text{Al}_{1.96}\text{Si}_{2.56}\text{O}_8$
TZ10	1.94	12.25	21.55	0.31	5.13	0.26		58.56	$(\text{Ca}_{0.70}\text{Na}_{0.26}\text{K}_{0.04})\text{Al}_{1.67}\text{Si}_{2.94}\text{O}_8$
TZ12	1.72	13.23	20.35	0.22	5.66	0.16		58.66	$(\text{Ca}_{0.77}\text{Na}_{0.23}\text{K}_{0.03})\text{Al}_{1.80}\text{Si}_{2.77}\text{O}_8$
TZ16	1.77	13.11	21.10	0.28	5.98			57.76	$(\text{Ca}_{0.83}\text{Na}_{0.24}\text{K}_{0.04})\text{Al}_{1.81}\text{Si}_{2.92}\text{O}_8$
TZ19a	3.08	10.90	24.98	1.51	3.21	0.36		55.96	$(\text{Ca}_{0.45}\text{Na}_{0.44}\text{K}_{0.21})\text{Al}_{1.55}\text{Si}_{3.57}\text{O}_8$
TZ19b	2.53	12.75	23.02	0.48	5.11	0.41		55.70	$(\text{Ca}_{0.73}\text{Na}_{0.36}\text{K}_{0.06})\text{Al}_{1.82}\text{Si}_{3.31}\text{O}_8$
TZ20	2.07	11.92	21.29	0.42	4.92	0.19		59.19	$(\text{Ca}_{0.66}\text{Na}_{0.28}\text{K}_{0.06})\text{Al}_{1.61}\text{Si}_{2.88}\text{O}_8$

Tableau II.9: Composition chimique en pourcentage atomique des cristaux aciculaires, mesurée par EDS sur coupes transverses. Les formules atomiques calculées depuis les compositions, en fixant le nombre d'oxygènes à 8, sont également présentes. Pour les échantillons ayant une police colorée (violet pour TZ09, bleu marine pour TZ12 et bleu clair pour TZ16), les points mesurés par MEB-EDS correspondent à ceux mesurés en Raman sur la Fig. II.13.

Afin d'obtenir la composition chimique des cristaux aciculaires nous avons réalisé des pointés par MEB-EDS et obtenu la teneur en pourcentage atomique par élément. Puis, en fixant le nombre d'oxygènes à 8 et en normalisant, nous avons pu calculer la formule chimique des cristaux analysés. Les compositions chimiques et les formules atomiques calculées sont présentées dans le **Tableau II.9**. Les cristaux aciculaires sont composés d'un feldspath qui n'est pas de l'anorthite pure puisqu'on observe la présence systématique de Na (et de K en très faible quantité) et une teneur trop importante en Si. La teneur en Si est plus proche de celle de l'albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), le pôle sodique de la série des feldspaths alcalins. Les cristaux aciculaires sont donc constitués d'un feldspath calcique avec une proportion significative de sodium, plus proche de la composition attendue par exemple pour la labradorite $(\text{Na,Ca})(\text{Al,Si})_4\text{O}_8$. En fonction des échantillons, la composition est plus proche de l'anorthite (TZ09 par exemple) ou plus proche de la labradorite (TZ19a par exemple). Au sein d'un même échantillon la composition peut également fortement varier. Ainsi, pour l'échantillon TZ19, deux cristaux aciculaires, distancés de moins de 10 μm ont donné des compositions très différentes au niveau de la proportion de calcium et de sodium (TZ19a et TZ19b).

II.2.5 Zone pigmentaire sans structure cristalline

La **Fig. II.14** présente un cas intéressant. La zone pigmentaire de l'échantillon TZ19 est plus claire et ne présente pas de structure cristalline. Le pigment semble s'être décomposé et avoir diffusé sous forme ionique dans la glaçure. Le **Tableau II.10** présente les compositions moyennes obtenues dans la zone pigmentaire de TZ19 et à la surface de la glaçure. En fonction des zones entre sept et neuf éléments chimiques ont été détectés et sont exprimés en poids d'oxyde : Na_2O , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , K_2O , CaO , MnO , FeO et CoO . La zone pigmentaire est plus riche en aluminium, manganèse et fer. Le magnésium et le cobalt sont uniquement mesurés dans la zone pigmentaire.

Les lignes de profil réalisées depuis la surface de la glaçure jusqu'à la pâte sont présentées sur la **Fig. II.14**. Elles confirment l'enrichissement en manganèse, fer et cobalt dans la zone pigmentaire. Cela confirme bien notre hypothèse selon laquelle cette zone est plus riche en éléments de transitions liés au pigment mais n'ayant pas cristallisé. Le cobalt, le fer, et le manganèse sont présents sous forme ionique dans la glaçure. Le taux de calcium décroît depuis la surface mais est plus élevé dans la zone pigmentaire.

	NaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	MnO	FeO	CoO	Total
Surface	1.95		12.46	74.07	4.75	5.05	1.06	0.67		100
δ	0.11		0.23	0.35	0.10	0.44	0.42	0.10		
Zone pigmentaire	2.18	0.27	17.91	61.50	3.98	4.70	6.19	2.22	1.08	100
δ	0.01	0.01	0.79	2.05	0.41	0.36	0.64	0.29	0.36	

Tableau II.10 : Composition chimique de la glaçure de TZ19 à la surface et dans la zone pigmentaire. Les valeurs moyennes exprimées en poids d'oxyde ainsi que les écart-types (δ) sont présentés.

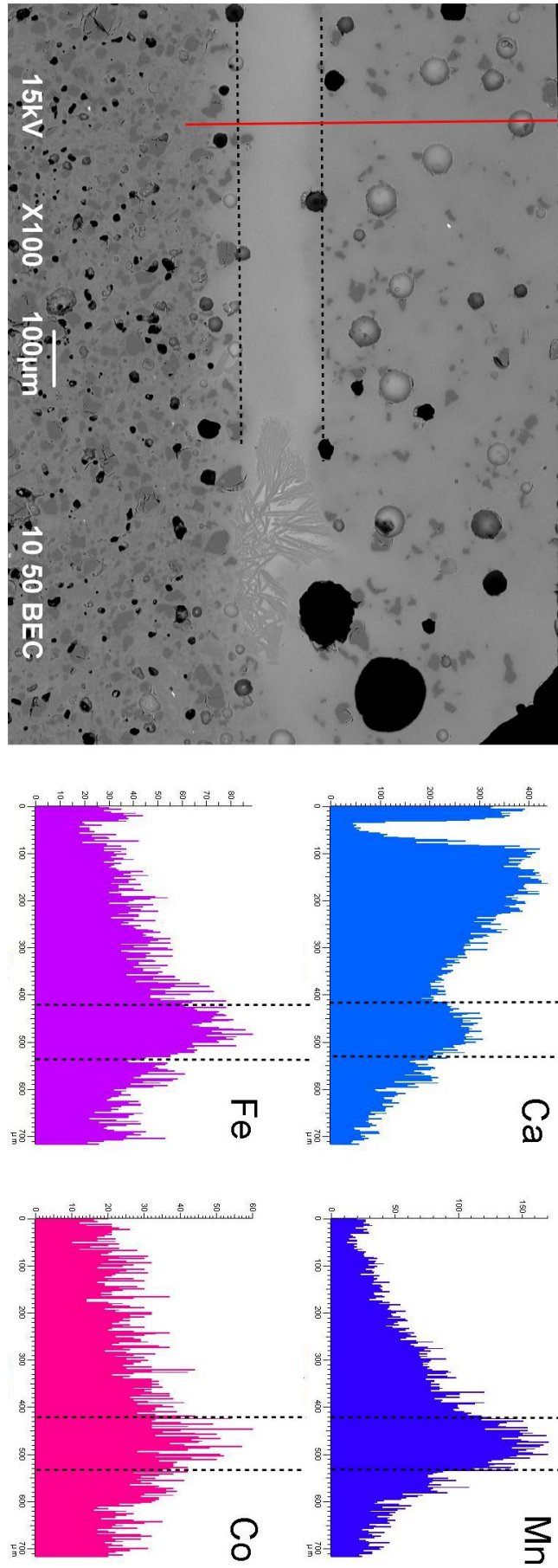


Figure II.14 : Lignes de profil réalisées dans la glaçure et la zone pigmentaire de l'échantillon TZ19. Coupes transverses polies observées par microscopie électronique en mode électrons rétrodiffusés (image de gauche) et mesures de compositions réalisées par EDS. La ligne rouge indique la position de la ligne de profil. Les lignes noires en pointillé indiquent l'emplacement de la zone pigmentaire plus riche en calcium et en éléments de transition.

II.2.6 Synthèse de l'étude de la zone pigmentaire

Le **Tableau II.11** synthétise les résultats de l'étude menée sur les zones pigmentaires : morphologie de la zone pigmentaire (type A, B, C, absent), phases composant le pigment, phases composant les cristaux aciculaires dans le cas des zones pigmentaires de type C et enrichissement de la zone pigmentaire en Ca et en Al.

ID	Type	Pigment	Cristaux aciculaires	Enrichissement en Ca	Enrichissement en Al
YG4	A	Fe ₃ O ₄ substitué Co	-	Non	Non
YH4	Absent	-	-	-	-
YJ4	Absent	-	-	-	-
7.2.01	Absent	-	-	-	-
7.9.17	B et absent	Riche en Cr-Al-Co	-	-	-
8.11.04	B	Riche en Cr-Al-Co	-	-	-
TZ02	C	CoAl ₂ O ₄ substitué en Mn Fe, Ni, Mg	Anorthite substituée Na	Oui	Oui
TZ04	C	CoAl ₂ O ₄ substitué en Mn Fe, Ni, Mg	Anorthite substituée Na	Oui	Oui
TZ05	C	CoAl ₂ O ₄ substitué en Mn Fe, Ni, Mg	Anorthite substituée Na	Oui	Oui
TZ07	C	FeAl ₂ O ₄ substitué en Mn, Co, Ni, Mg	Anorthite	-	-
TZ08	C	CoAl ₂ O ₄ substitué en Mn Fe, Ni, Mg	Anorthite	Oui	Oui
TZ09	C	CoAl ₂ O ₄ substitué en Mn Fe, Ni, Mg	Anorthite	Oui	Oui
TZ10	C	CoAl ₂ O ₄ substitué en Mn Fe, Ni, Mg	Anorthite substituée Na	-	-
TZ12	C	CoAl ₂ O ₄ substitué en Mn Fe, Ni, Mg	Anorthite substituée Na	-	-
TZ16	C	CoAl ₂ O ₄ - MgAl ₂ O ₄	Anorthite substituée Na	-	Non
TZ19	C et absent	Plutôt FeAl ₂ O ₄ substitué	Anorthite	Oui	Oui
TZ20	C et absent	CoAl ₂ O ₄ - MnAl ₂ O ₄ substitué en Fe et Mg	Anorthite substituée Na	-	-

Tableau II.11 : Tableau récapitulatif de l'étude par micro-spectroscopie Raman, MEB-EDS et DRX sur les zones pigmentaires pour chaque échantillon.

II.3 La pâte

II.3.1 Observation

La pâte est un système plus hétérogène que la glaçure avec de nombreux pores visibles et des grains de différentes tailles. La largeur des pores (zones noires sur la **Fig. II.15**) est variable et peut atteindre la centaine de micron de large. L'imagerie MEB en mode électrons rétrodiffusés est un précieux outil pour observer la pâte puisque les différents niveaux de gris indiquent des différences de nature chimique des grains présents. Sur les exemples de la **Fig. II.15**, trois différents types de grains peuvent être identifiés : des grains de forme globulaire gris foncés (**Gl**), des cristaux en forme de strie (**St**) d'un gris plus clair et une matrice gris clair les enrobant.

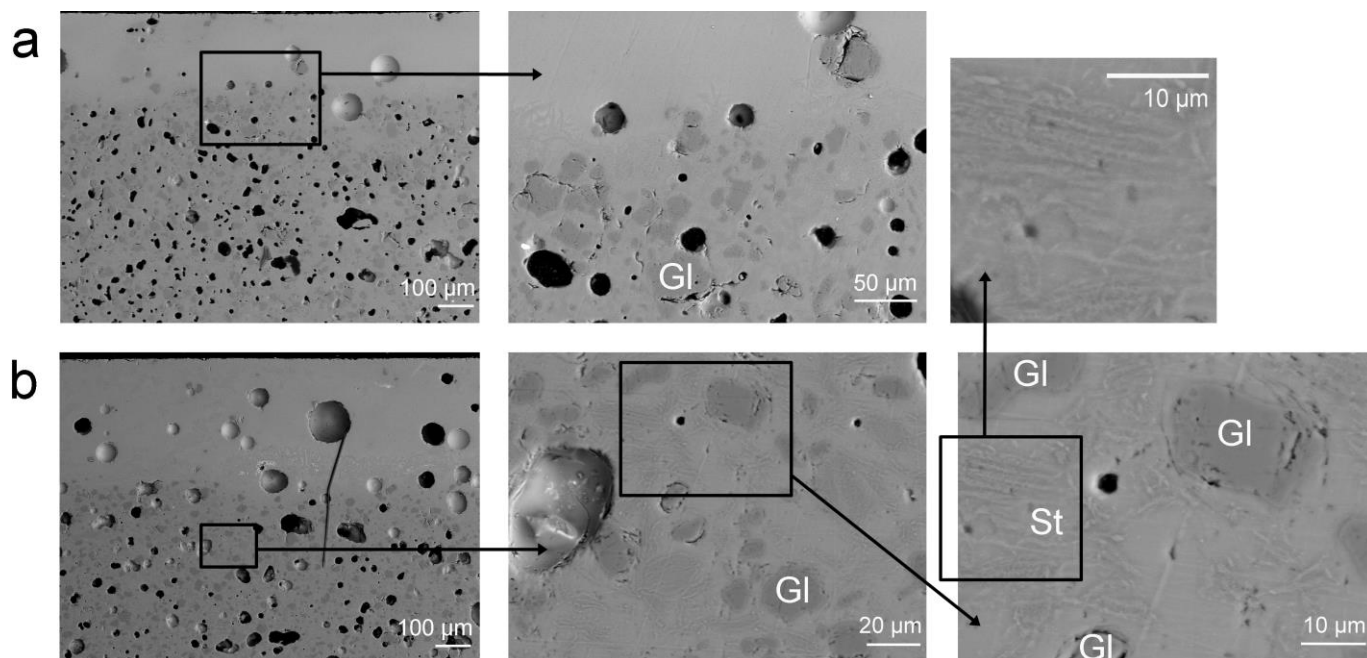


Figure II.15 : Vue en coupe des pâtes. Coupes transverses polies observées par microscopie électronique en mode électrons rétrodiffusés. Gl : grains globulaires ; St : stries.

(a) YH4, vue générale et de détail de la pâte ; (b) TZ05, vue générale et de détail de la pâte.

II.3.2 Composition chimique des pâtes

Les pâtes de 16 échantillons ont pu être analysées par MEB-EDS (YG4, YH4, YJ4, 7.2.01, 7.9.17, TZ02, TZ04, TZ05, TZ07, TZ08, TZ09, TZ10, TZ12, TZ16, TZ19, TZ20). Les moyennes obtenues pour les pâtes sont présentées dans le **Tableau II.12**. Entre sept et huit zones d'environ 500 µm de côté ont été balayées pendant 300 secondes chacune. En fonction des échantillons, entre 5 et 6 éléments chimiques ont été détectés et sont exprimés en poids d'oxyde : Na₂O, Al₂O₃, SiO₂, K₂O, CaO et FeO.

CHAPITRE II : Étude des systèmes constituant les porcelaines *qinghua*

ID échantillon	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	FeO	Total
YG4	1.4	17.7	77.1	3.1		0.8	100
δ	0,6	2.0	3.0	0.3		0.1	
YH4	1.8	17.8	75.8	2.9	0.7	1.0	100
δ	0,1	0.5	0.7	0.1	0.1	0.2	
YJ4	2.1	19.0	74.8	2.7	0.3	1.0	100
δ	0,1	0.5	0.8	0.1	0.1	0.1	
7.2.01	0.9	19.6	74.5	3.8	0.6	0.6	100
δ	0,1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	
7.9.17	0.4	20.5	74.9	3.1	0.3	0.8	100
δ	0.1	0.2	0.3	0.1	0.0	0.10	
TZ02	0.8	15.3	78.6	3.8	0.5	0.7	100
δ	0.0	0.1	0.2	0.1	0.0	0.2	
TZ04	2.1	20.1	71.8	3.8	1.2	1.0	100
δ	0.1	0.8	0.9	0.1	0.1	0.1	
TZ05	1.4	16.4	77.5	3.8	0.9		100
δ	0.1	0.4	0.6	0.1	0.1		
TZ07	0.3	20.0	72.9	4.8	0.8	1.1	100
δ	0.1	0.9	1.0	0.1	0.1	0.1	
TZ08	0.7	16.1	76.1	4.9	1.3	0.8	100
δ	0.1	0.2	1.0	0.9	0.1	0.1	
TZ09	1.5	23.8	68.8	3.4	1.6	0.9	100
δ	0.1	0.2	0.3	0.1	0.2	0.1	
TZ10	1.8	22.8	71.2	3.1	0.5	0.6	100
δ	0,1	0.4	0.4	0.0	0.2	0.1	
TZ12	1.0	16.8	77.5	3.5	0.5	0.7	100
δ	0.0	0.5	0.6	0.2	0.0	0.1	
TZ16	0.8	16.7	77.4	3.9	0.5	0.7	100
δ	0.1	0.4	0.5	0.2	0.1	0.1	
TZ19	1.3	17.2	76.5	3.7	0.5	0.9	100
δ	0.0	0.4	0.6	0.2	0.1	0.1	

ID échantillon	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	FeO	Total
TZ20	1.0	15.4	77.8	4.2	0.7	0.9	100
δ	0.0	0.7	1.0	0.2	0.0	0.1	
Tite <i>et al.</i> 1984		19.7-21.3	71.1-74.3	2.3-4.0	0.1-0.2	0.9-1.4	
Yaocheng <i>et al.</i> 1986	2.3-2.4	19-20	74-75	2.7-3.0	0.1-0.9	0.2-1.2	
Wood 1999	1.8-2.7	19.5-20.7	72-74.6	2.7-2.9	0.04-2	0.8-0.9 (Fe ₂ O ₃)	
Fischer, Hsieh 2017		13.4-21	66.1-75.2	2.8-4.2	0.1-0.3	0.9-2.3	

Tableau II.12 : Composition chimique des pâtes mesurée par EDS sur coupes transverses. Les valeurs moyennes ainsi que les écart-types (δ) sont présentés pour chaque échantillon. Les compositions de pâtes Yuan (Tite *et al.* 1984 ; Yaocheng *et al.* 1986 ; Wood 1999, p.58) et Ming (Fischer, Hsieh 2017) sont également indiquées à titre de comparaison.

Les pâtes présentent des compositions très similaires d'un échantillon à l'autre. Elles sont composées à plus de 84 wt% de silicium et d'aluminium (SiO₂ entre 68.8 et 79.3 wt%, Al₂O₃ entre 15.4 et 23.8 wt%). On observe également la présence systématique de potassium (K₂O entre 2,6 et 4.8 wt%) et de sodium (Na₂O entre 0.4 et 2.1 wt%). Le fer est détecté dans la totalité des échantillons, hormis TZ05, dans des teneurs inférieures à 2 wt%. Enfin, le calcium est détecté dans la totalité des échantillons, hormis YG4, dans des teneurs inférieures à 2 wt%, ce qui fait de la pâte des porcelaines une pâte non calcaire, puisque les teneurs en CaO sont inférieures à 6 wt%.

Cette composition est cohérente avec la publication de Michael TITE *et al.* (1984) qui estiment que du point de vue de la composition chimique, la teneur en SiO₂, Al₂O₃ et alcalins (K₂O, Na₂O) représentent plus de 98% de la composition du corps alors que les teneurs en FeO sont extrêmement faibles. Les pourcentages obtenus sont également cohérents avec les compositions chimiques répertoriées dans la littérature (Tite *et al.* 1984 ; Yaocheng *et al.* 1986 ; Wood 1999, p. 58 ; Fischer, Hsieh 2017). Plusieurs publications font état d'une variation possible de composition chimique entre les périodes Yuan et Ming, notamment au niveau des pourcentages de fer (Xie *et al.* 2009 ; Dias *et al.* 2013), mais nous n'avons pas observé cette tendance. Le taux important de K₂O entre 2.06 et 4.35 wt% dans les pâtes des échantillons Yuan, accrédité selon Tiequan ZHU *et al.* (2015), l'origine locale de l'argile avec une teneur importante en séricite (K₂O.3Al₂O₃.6SiO₂.2H₂O).

Les pâtes ont une composition proche des glaçures avec une dominance du silicium et de l'aluminium et des teneurs similaires en sodium et potassium. La différence fondamentale concerne le pourcentage de calcium, apporté par l'usage de « cendre à glaçure » dans les glaçures.

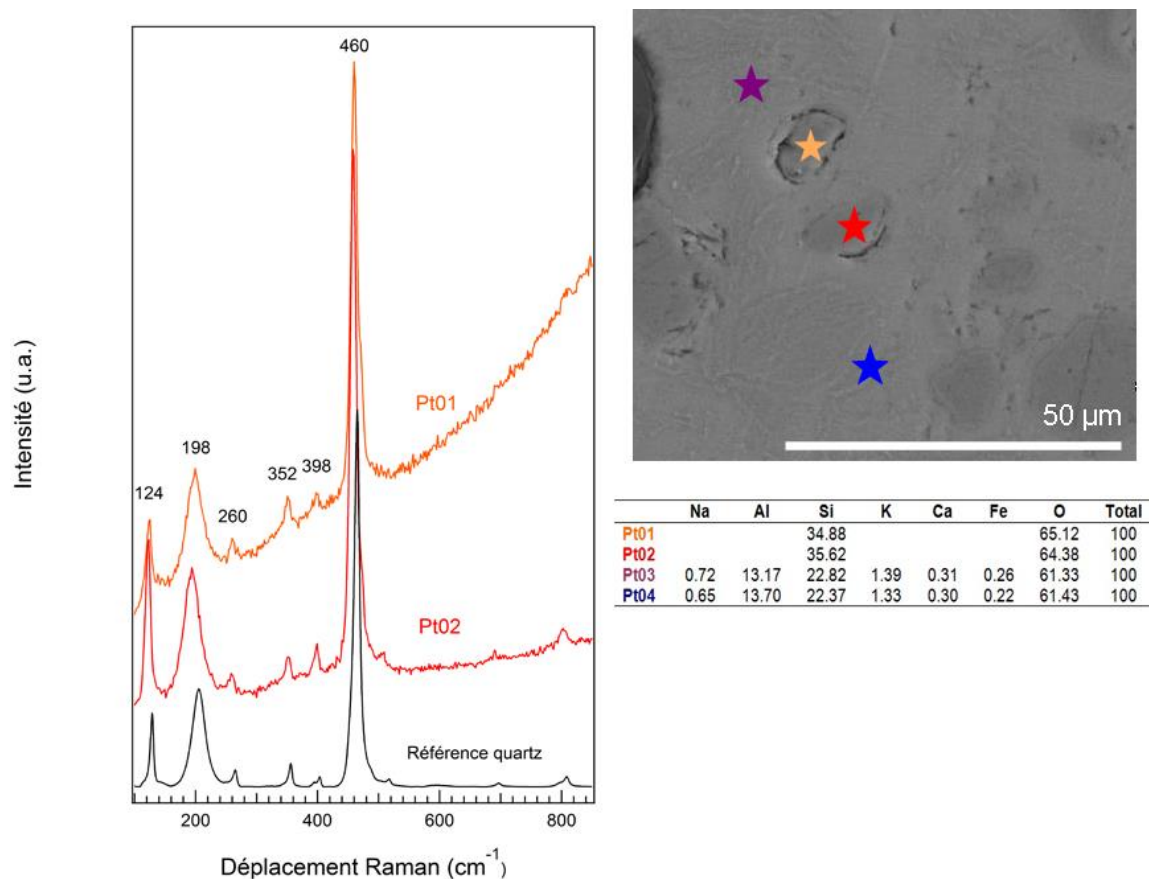


Figure II.16 : Spectres Raman et composition chimique des phases de la pâte. Coupe transverse de l'échantillon TZ05, polie et observée par microscopie électronique en mode électrons rétrodiffusés. Les mesures de composition ont été réalisées par EDS et sont exprimées en pourcentages atomiques. Les emplacements des points de mesures sont indiqués par des étoiles colorées. Référence quartz : RRUFF database ID R040031.2.

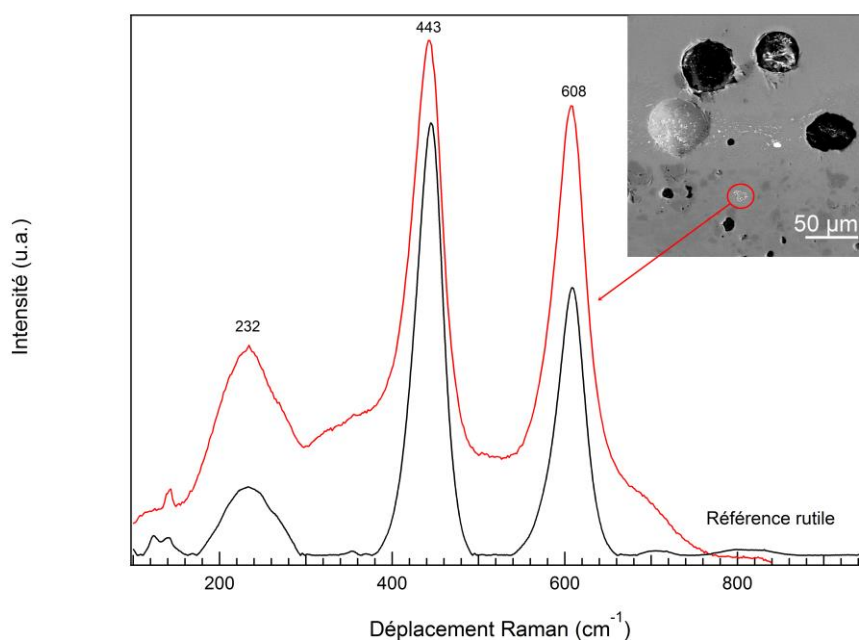


Figure II.17 : Spectres Raman de cristaux de rutile (TiO_2). Coupe transverse polie de l'échantillon 8.11.04 observé par microscopie électronique à balayage et analysé par micro-spectroscopie Raman. Référence rutile : RRUFF database ID R060493.

II.3.3 Composition minéralogique des pâtes

Les images MEB en contraste chimique ont permis de mettre en évidence de nombreuses inclusions de différentes tailles et différentes morphologies correspondant à diverses phases cristallines (*cf.* **Fig. II.15**).

La **Fig. II.16**, présente les résultats de l'analyse de la pâte de l'échantillon TZ05. Les grains globulaires de quelques dizaines de microns de large ont été étudiés par micro-spectroscopie Raman et pointés EDS. Les spectres Raman sont caractéristiques du quartz (SiO_2) avec une raie principale attendue à 466 cm^{-1} (Krishnamurti 1958) et cinq raies à plus basse fréquence. Cette identification a été confirmée par les analyses EDS. Ces grains contiennent uniquement du silicium et de l'oxygène. La présence de grains de quartz dans la pâte des porcelaines *qinghua* n'est pas nouvelle et a déjà été observé dans plusieurs études (Tite *et al.* 1984 ; De Waal 2004 ; Qu *et al.* 2014 ; Jiang *et al.* 2018). Ces grains de quartz correspondent à des phases non fondues, des reliquats du kaolin et de la « pierre à porcelaine » utilisés pour réaliser le corps des vases.

Les cristaux sous forme de stries présents dans la pâte (**Fig. II.15b**) n'étaient pas détectables optiquement et donc impossibles à étudier par spectroscopie Raman, c'est pourquoi ils ont été uniquement analysés par EDS. Les compositions en pourcentages atomiques sont présentées dans la **Fig. II.16** (Pt03, Pt04). Il s'agit d'une phase composée principalement de silicium (~ 22 at%) d'aluminium (~ 13 at%) et d'oxygène. Na, K, Ca et Fe sont présents dans des teneurs inférieures à 1.4 at%. Les cristaux sous forme de stries semblent correspondre à des cristaux de mullite ($2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$) identifiés précédemment dans plusieurs analyses de pâte de porcelaines chinoises (Tite *et al.* 1984 et 2012 ; Qu *et al.* 2014 ; Carter *et al.* 2017).

Enfin, une phase particulière a été identifiée sur l'échantillon 8.11.04. Ce dernier présentait dans la pâte, à proximité directe de l'interface avec la glaçure, des cristaux particulièrement brillants qui ont été analysés par micro-spectroscopie Raman. Le spectre Raman présenté sur la **Fig. II.17** est caractéristique du rutile (TiO_2) avec un doublet intense à attendu à 445 et 610 cm^{-1} (Ma *et al.* 2007, et références à l'intérieur) et présent dans notre cas à 443 et 608 cm^{-1} . Le rutile est la phase polymorphe stable à haute température de l'oxyde de titane (IV). Il est fréquemment produit à partir de l'anatase (TiO_2), phase moins stable, à partir de 1000°C (De Waal 2004).

13 échantillons ont été mesurés par DRX afin d'obtenir une information plus quantitative sur les phases cristallines en présence dans les pâtes des porcelaines *qinghua*. Il s'agit de deux échantillons Yuan (YG4, YH4), trois échantillons Ming précoce (7.2.01, 7.9.17, TZ02), sept échantillons Ming moyen (TZ05, TZ08, TZ09, TZ12, TZ16, TZ19, TZ20) et un échantillon Qing (TZ27). La **Fig. II.18** présente les diagrammes de diffraction des rayons X de l'ensemble des échantillons analysés. Les diagrammes sont extrêmement similaires et deux phases seulement ont été identifiées : le quartz et la mullite. Ces résultats sont cohérents avec ceux du Raman et du MEB-EDS et ceux de plusieurs études qui ont mis en évidence que le quartz et la mullite sont les principales phases cristallines présentes dans le corps des porcelaines bleu et blanc (Qu *et al.* 2014 ; Jiang *et al.* 2018). L'anorthite qui avait également pu être identifiée par DRX dans l'étude de Yihang ZHOU *et al.* (2016), n'a pas été identifiée dans nos échantillons.

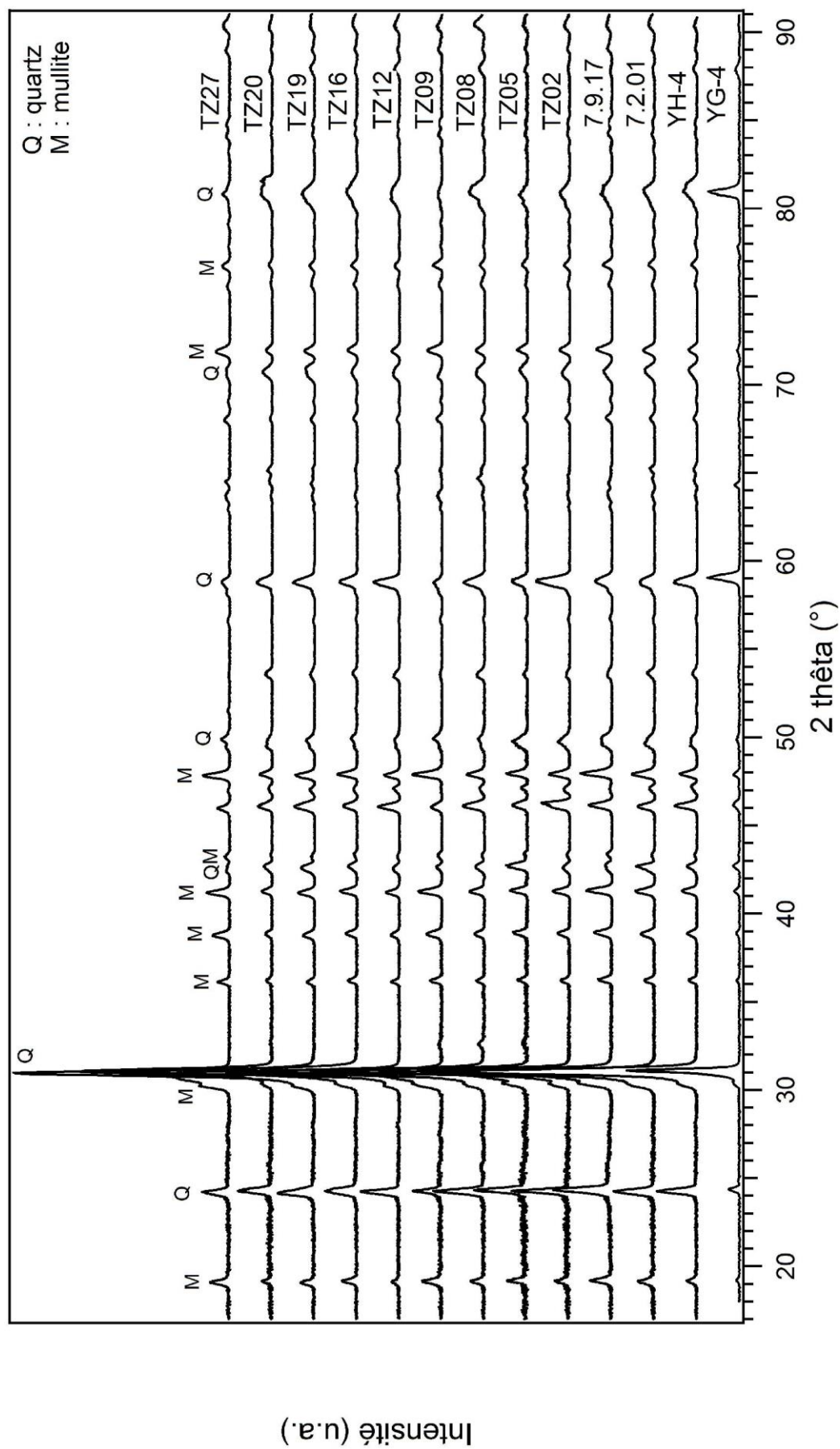


Figure II.18 : Diagramme de diffraction de rayons X obtenu sur les pâtes, enregistrés sur un diffractomètre à anticathode de cobalt : longueur d'onde 1.78886 Å.

II.4 L'interface pâte-glaçure

II.4.1 Observation

Une attention particulière a été portée à l'interface entre la pâte et la glaçure sur les zones dépourvues de décor bleu. En effet, les caractéristiques de l'interface (épaisseur, phases cristallisées etc.) sont liées à la composition de la glaçure, à la nature du support (pose sur une pâte crue ou cuite), à l'interaction chimique entre la pâte et la glaçure et au protocole de cuisson (Molera *et al.* 2001 ; Ben Amara *et al.* 2005 ; Roisine 2018).

La **Fig. II.19** présente des images MEB de zones dépourvues de décor sous glaçure qui apparaissent blanches en surface. Dans ces cas, la glaçure est directement en contact avec la pâte et l'interface entre les deux systèmes est étudiable. La zone d'interaction entre la pâte et la glaçure est difficilement identifiable car la cuisson à haute température et la grande similarité des composés utilisés aussi bien pour la pâte que pour la glaçure entraîne la vitrification des deux systèmes. On peut néanmoins distinguer une fine couche cristalline d'une épaisseur comprise entre 35 et 90 μm .

L'interface pâte-glaçure se caractérise par la présence de cristaux ayant deux morphologies différentes : aciculaire et agglomérée. Sur la **Fig. II.19a**, l'interface de l'échantillon TZ16 présente des cristaux aciculaires qui croissent vers la glaçure perpendiculairement à la pâte. La forme allongée de ces cristaux se retrouvent également en partie sur l'échantillon 8.11.04 (**Fig. II.19e**). Les autres interfaces (**Fig. II.19b-c-d**), sont caractérisées par la présence d'agglomérats de cristaux de formes allongées ou globulaires. La présence d'une fine couche de cristaux aciculaires à l'interface pâte-glaçure a été mise en évidence dans plusieurs études sur la porcelaine *qinghua* (Qu *et al.* 2014 ; Jiang *et al.* 2018). Yanan QU *et al.* (2014) mentionnent également dans leur article deux morphologies de cristaux différents : de grands cristaux aciculaires (*column-like crystals*) et de petits cristaux aciculaires (*short-column like crystals*).

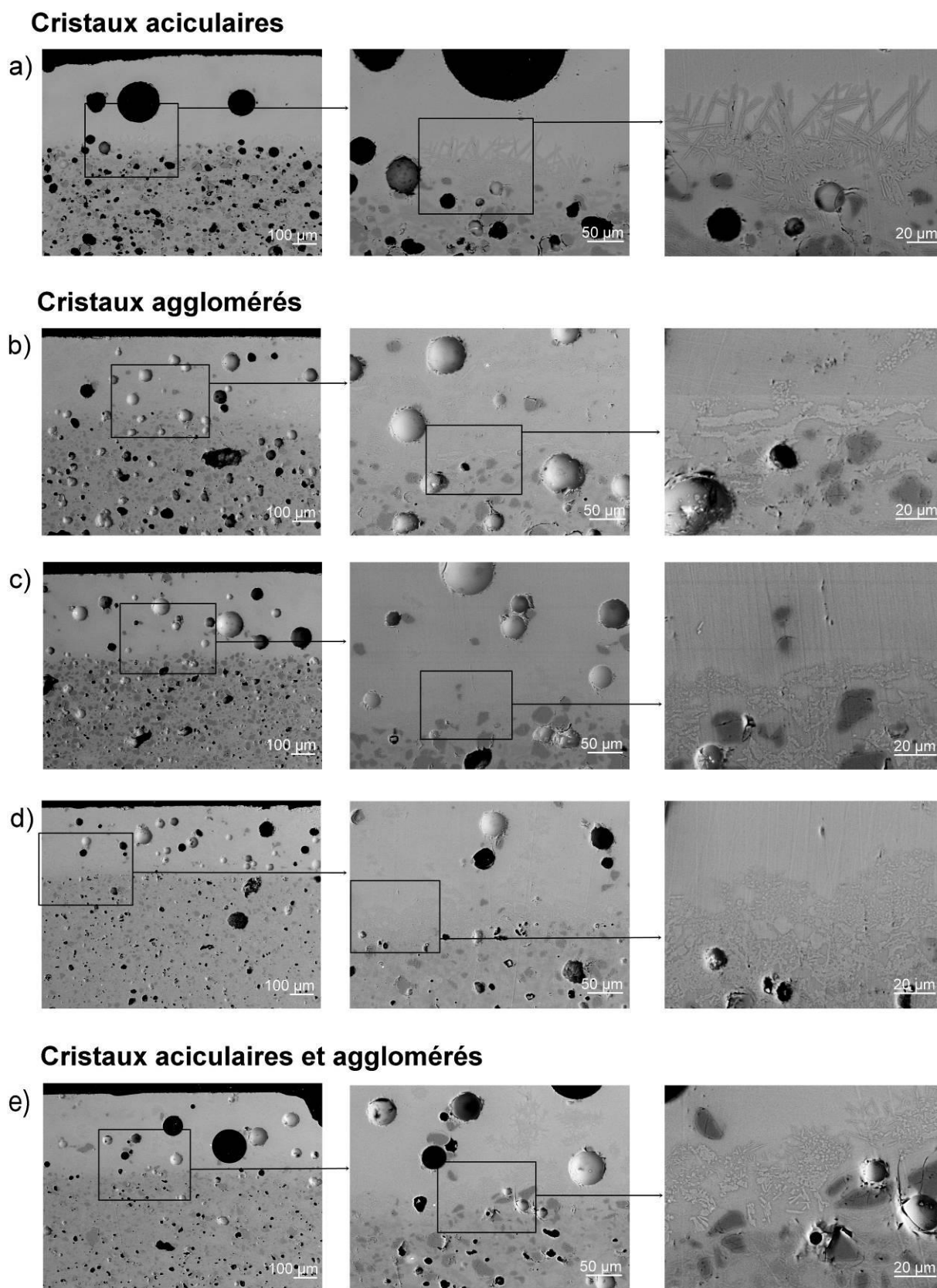


Figure II.19 : Vue en coupe des zones sans décor et détail des interfaces pâte-glaçure. Coupes transverses polies observées par microscopie électronique en mode électrons rétrodiffusés.

(a) TZ16, interface avec cristaux de type aciculaire ; (b) TZ05, interface avec cristaux de type aggloméré ; (c) TZ08, interface avec cristaux de type aggloméré ; (d) TZ09, interface avec cristaux de type aggloméré ; (e) 8.11.04, interface avec cristaux de type aciculaire et aggloméré.

II.4.2 Phases en présence à l'interface

La cartographie élémentaire de la zone d'interface de TZ16 présentée dans la **Fig. II.20** met en évidence la présence de cristaux aciculaires composés majoritairement d'aluminium et de calcium. Dans la glaçure, le silicium est réparti de manière homogène alors que dans la pâte il se concentre dans des grains arrondis. De même, l'aluminium montre une distribution homogène dans la glaçure et hétérogène dans la pâte et à l'interface où sa distribution concorde avec les cristaux aciculaires. Le calcium quant à lui est davantage présent dans la glaçure que dans la pâte. Les pointés sur les cristaux aciculaires sont cohérents avec un feldspath calcosodique proche de l'anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$). La cristallisation de l'anorthite dans la glaçure et notamment à l'interface avec la pâte a déjà été observée dans les porcelaines *qinghua* (Tite *et al.* 1984).

L'analyse de Judit MOLERA *et al.* (2001) sur l'interaction entre les pâtes et les glaçures a montré que ce processus implique (i) une décomposition des phases formant la pâte argileuse, (ii) une diffusion chimique des éléments entre la pâte et la glaçure, et (iii) une formation d'une couche cristalline (interface). Dans ce contexte, la croissance d'anorthite à l'interface semble liée à la nature diffusive du transfert de matière de la pâte vers la glaçure. Le calcium provient de la glaçure mais la formation d'anorthite nécessite également un apport d'aluminium venant de la pâte. Lors d'une cuisson lente, à haute température, les ions Al^{3+} devraient théoriquement avoir le temps de diffuser suffisamment depuis la pâte pour permettre la croissance de grands cristaux d'anorthite. Cependant, la couche d'interface est relativement fine. Dans le cas des bleu et blanc, les ions Al^{3+} n'ont pas diffusé en grande quantité vers la glaçure et ont davantage participé à la formation des cristaux et du verre de mullite dans la pâte, expliquant la finesse de l'interface et les cristaux riches en aluminium visibles dans la pâte sur la **Fig. II.20**.

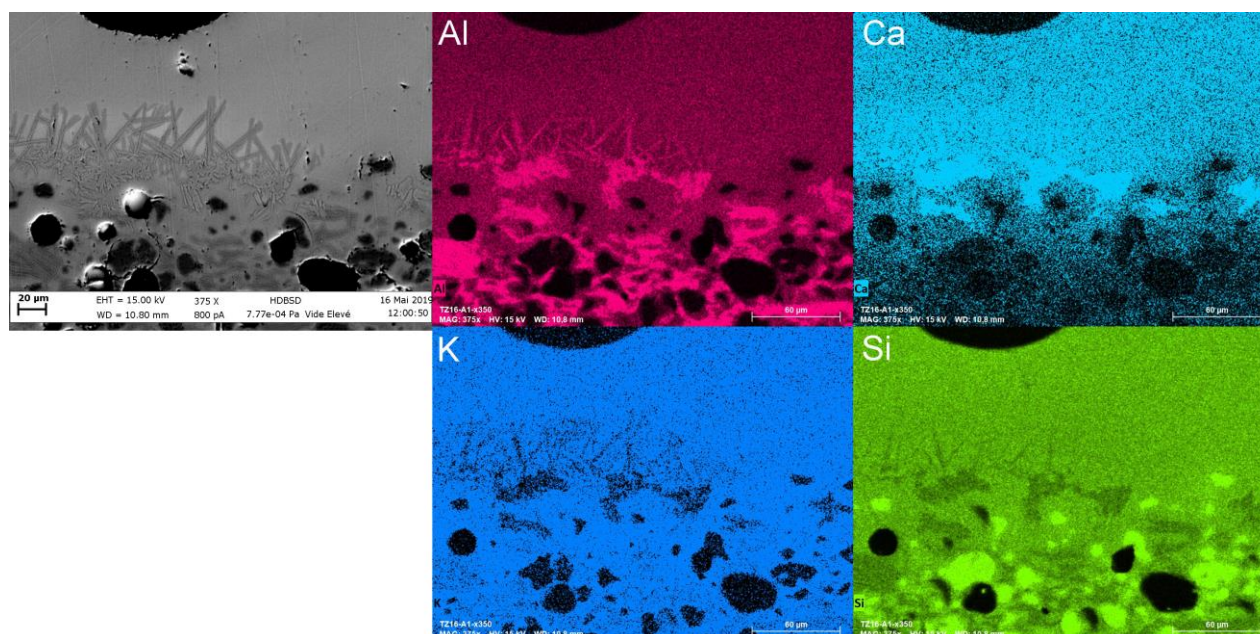


Figure II.20 : Cartes de répartition élémentaire à l'interface pâte-glaçure (Al, Ca, K, Si) de TZ16. Coupes transverses polies observées par microscopie électronique en mode électrons rétrodiffusés et analysées par EDS.

II.5 Étude synchrotron des échantillons Yuan

Des analyses synchrotron (SR- μ XRF, μ XANES et Full-Field XANES) ont été menées en septembre 2016 sur la ligne ID21 du *European Synchrotron Radiation Facility* (ESRF, Grenoble). Les analyses ont été réalisées sur sept échantillons de la dynastie Yuan (1279-1368) (YG3, YG4, YG5, YH3, YH4, YH6, YJ4). Lors de la préparation des échantillons, les tranches présentant des zones de décor bleu ont été positionnées face aux tranches présentant des zones blanches sans décor.

L'objectif de cette étude a été de déterminer la distribution et la spéciation des éléments colorants (fer, cobalt) présents dans les décors bleus, ainsi que la distribution de certains cristaux à l'interface comme l'anorthite. La SR- μ XRF a été utilisée pour déterminer la distribution des éléments chimiques dans les différents systèmes afin de déterminer leurs zones de concentration et de dilution. Le μ XANES a ensuite été employé pour déterminer la spéciation et l'environnement chimiques des éléments chromophores (Co et Fe) sur des points d'intérêt. Puis, le FF-XANES a permis de cartographier la distribution des différentes spéciations du fer.

II.5.1 Analyse par SR- μ XRF

Des cartographies élémentaires (Co, Fe, Mn, Al, Si, K et Ca) ont été collectées par SR- μ XRF à 7.8 keV. Des cartes à large champ de vision ont tout d'abord été acquises avec un pas de 1.5 μ m pour couvrir toute l'épaisseur de la glaçure. Puis, des cartes à haute résolution (pas de 0.5 à 1 μ m) ont été acquises localement sur des cristaux de pigments formés dans la zone pigmentaire ou en surface.

La **Fig. II.21** présente la distribution des éléments colorants (Co, Fe) entre la pâte et la surface de la glaçure. Les échantillons YG3 et YH3 se caractérisent par la présence de cristaux à base de fer et de cobalt, dans la zone pigmentaire pour le premier et sous forme de cristaux dendritiques en surface pour le second. Les échantillons YJ4 et YG5 ne présentent pas de cristaux riches en cobalt et fer. Pour l'échantillon YJ4, le cobalt et le fer sont concentrés dans la zone pigmentaire sans formation cristalline apparente. Pour YG5, le cobalt et le fer se concentrent dans la zone pigmentaire mais on peut également observer un front de diffusion du fer et une zone beaucoup plus concentrée en surface. Ce type de morphologie est la plus commune dans le corpus étudié puisque la majorité des échantillons (YG4, YG5, YH6, YH4, YJ4) présente des concentrations de fer et cobalt dans la zone pigmentaire et une concentration du fer en surface, sans formation de cristaux.

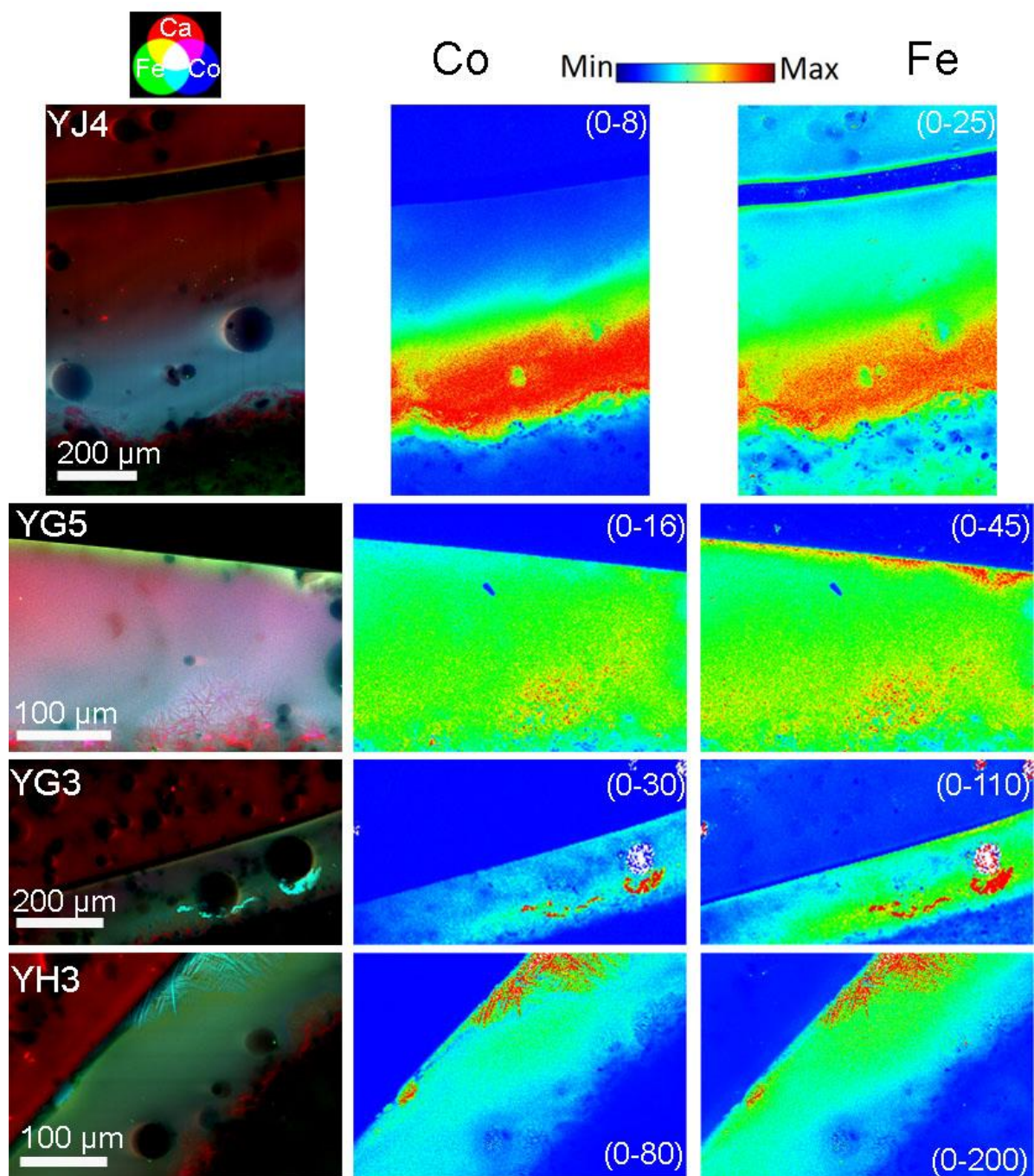


Figure II.21 : Cartographie de fluorescence X obtenues par SR-μXRF. La colonne de gauche présente les cartographies trichromatiques (calcium en rouge, fer en vert et cobalt en bleu) des zones analysées. Les colonnes du milieu et de droite présentent les cartographies d'intensité de fluorescence pour le cobalt et le fer, respectivement.

La **Fig. II.22** présente les cartographies trichromatiques de K, Si et Ca. Le corps de la pâte contient du potassium et du silicium mais semble dépourvu de calcium. Le silicium est présent sous forme de grains, très probablement de quartz (SiO_2). Le calcium est présent dans la glaçure – de même que le potassium – mais il apparaît plus concentré dans la zone pigmentaire. Sur les échantillons YG5, YH3 et YH4 on peut observer la présence de calcium sous forme de fins cristaux aciculaires qui sont cohérents avec les cristaux d'anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) identifiés plus tôt dans le chapitre. Dans le cas de YJ4 (ainsi que de YH6 et YG3 non présentés sur la figure), les cristaux aciculaires sont absents mais la zone pigmentaire est néanmoins plus concentrée en calcium. Les « halos » observés autour des bulles sont ne sont pas liés à une composante chimique mais à un « *shadow effect* » dû à la position de l'échantillon à 62° par rapport au faisceau incident (Wang *et al.* 2016a).

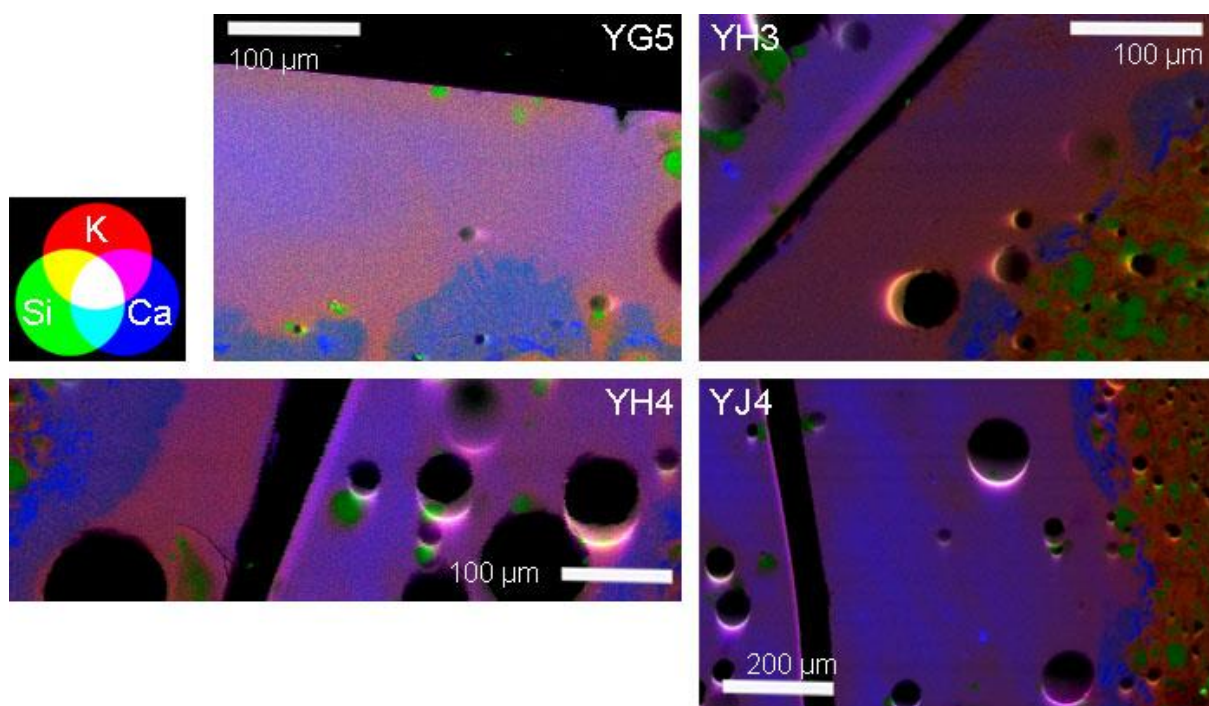


Figure II.22 : Cartographies trichromatiques de fluorescence X obtenues par SR- μ XRF (potassium en rouge, silicium en vert et calcium en bleu).

Les cartographies obtenues par SR-XRF nous ont permis, dans un second temps d'identifier les zones à analyser par des pointés μ XANES.

II.5.2 Spéciation des oxydes métalliques par SR- μ XANES

Le XANES est un outil puissant pour étudier la spéciation des métaux de transition, en particulier ceux de la première série (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) (Barilaro *et al.* 2007 ; Monico *et al.* 2011 ; Zhu *et al.* 2013). Il permet d'identifier aussi bien l'état de valence d'un ion que son environnement atomique. Des pointés μ XANES collectés en mode fluorescence ont d'abord été acquis autour des seuils K du fer et du cobalt sur les cristaux identifiés précédemment et dans la matrice vitreuse. Les mesures XANES en fluorescence sont mieux adaptées pour déterminer la spéciation des éléments présents en faibles concentrations (Calvin

2013 ; Sciau, Wang 2018). Elles ont donc été utilisées pour étudier le cobalt qui apparaît le plus souvent sous forme diluée dans la glaçure.

II.5.2.1 Pointés μ XANES au seuil K du cobalt

La **Fig. II.23** présente les spectres μ XANES mesurés sur les cristaux de la zone pigmentaire de YG3 et les cristaux dendritiques à la surface de YH3. L'énergie du seuil d'absorption est définie au point d'inflexion. Dans certains spectres μ XANES, le pic d'absorption est particulièrement fin et intense, c'est ce que l'on appelle une raie blanche. Les spectres mesurés sur les cristaux de YH3 et YG3 sont extrêmement similaires et se caractérisent par un pré-seuil à 7709 eV, un seuil d'absorption à 7718 eV et une raie blanche à 7727 eV. Les positions du pré-seuil à 7709 eV et du seuil à 7718 eV sont cohérentes avec la présence d'ions cobalt bivalent (Co^{2+}) (Maurizio *et al.* 2010 ; Figueiredo *et al.* 2012b). La forme générale du pic est proche des références de la ferrite de cobalt (CoFe_2O_4) (Carta *et al.* 2007). L'identification de la ferrite de cobalt a par ailleurs été confirmée par micro-spectroscopie Raman sur les dendrites correspondant aux **Pt03** et **Pt04**.

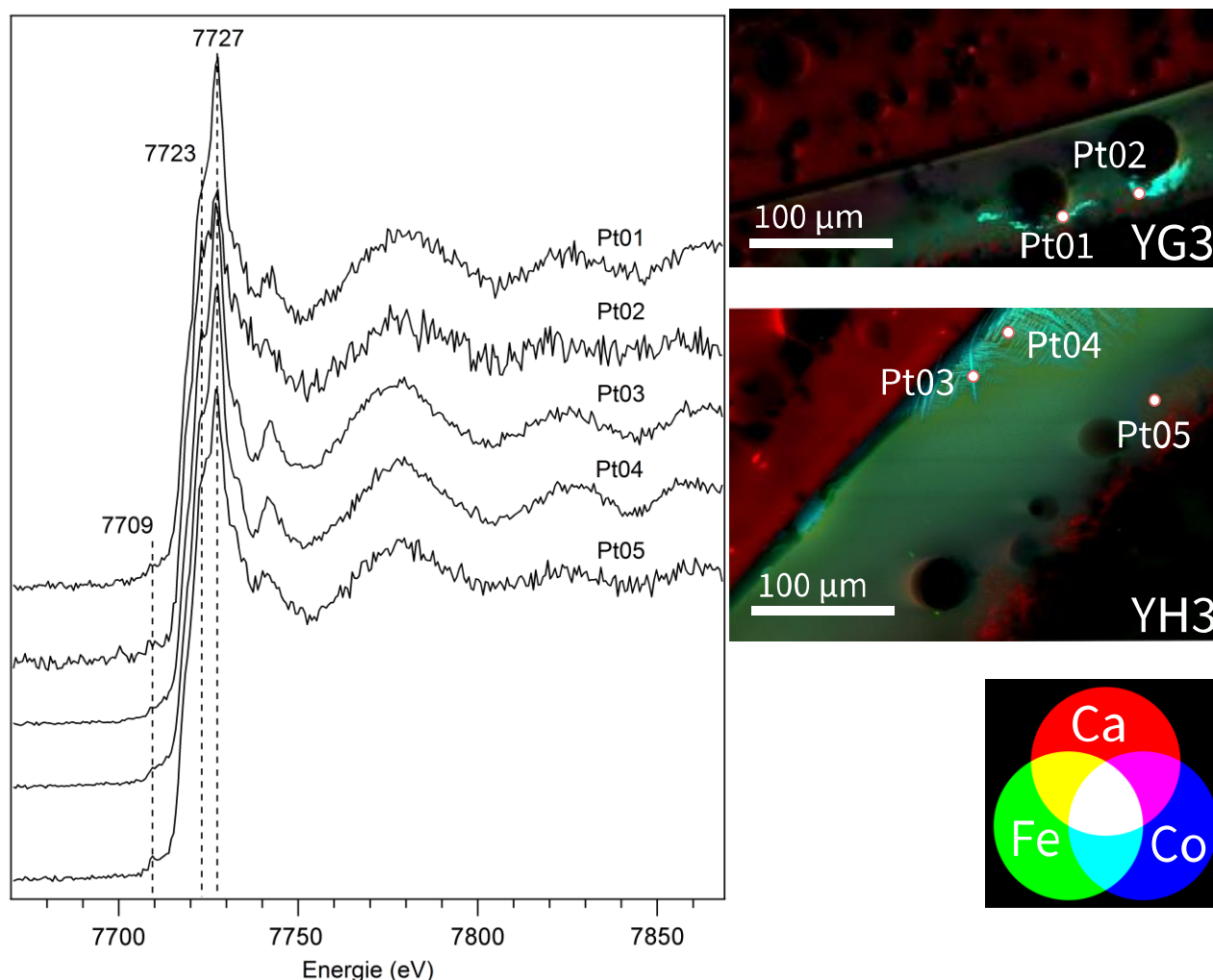


Figure II.23 : Spectres μ XANES normalisés mesurés au seuil K du cobalt sur les cristaux riches en cobalt, et cartographies trichromatiques des zones analysées acquises par SR- μ XRF (calcium en rouge, fer en vert, cobalt en bleu).

La **Fig. II.24** présente les spectres μ XANES mesurés sur la raie K du cobalt présents dans la glaçure. Les cartographies trichromatiques des zones analysées mettent en évidence l'absence de cristaux visibles et la nature diffuse du cobalt en présence. Les spectres mesurés sont extrêmement proches et se caractérisent par un pré-seuil à 7709 eV, un seuil autour de 7718 eV et une intensité maximale du seuil à 7724 eV. Ils présentent le même pré-seuil et le même seuil que les spectres de CoFe_2O_4 (présentés sur la **Fig. II.23**) et ceux de CoAl_2O_4 (présentés sur la **Fig. II.25**). L'énergie du pré-seuil et du seuil sont caractéristiques des ions cobalt sous forme bivalente (Co^{2+}). Ce type de spectre μ XANES est fréquemment mesuré dans les bleu et blanc en présence d'ions cobalt dilués dans la matrice vitreuse (Wang, Wang 2011 ; Figueiredo *et al.* 2012b ; Wang *et al.* 2016a).

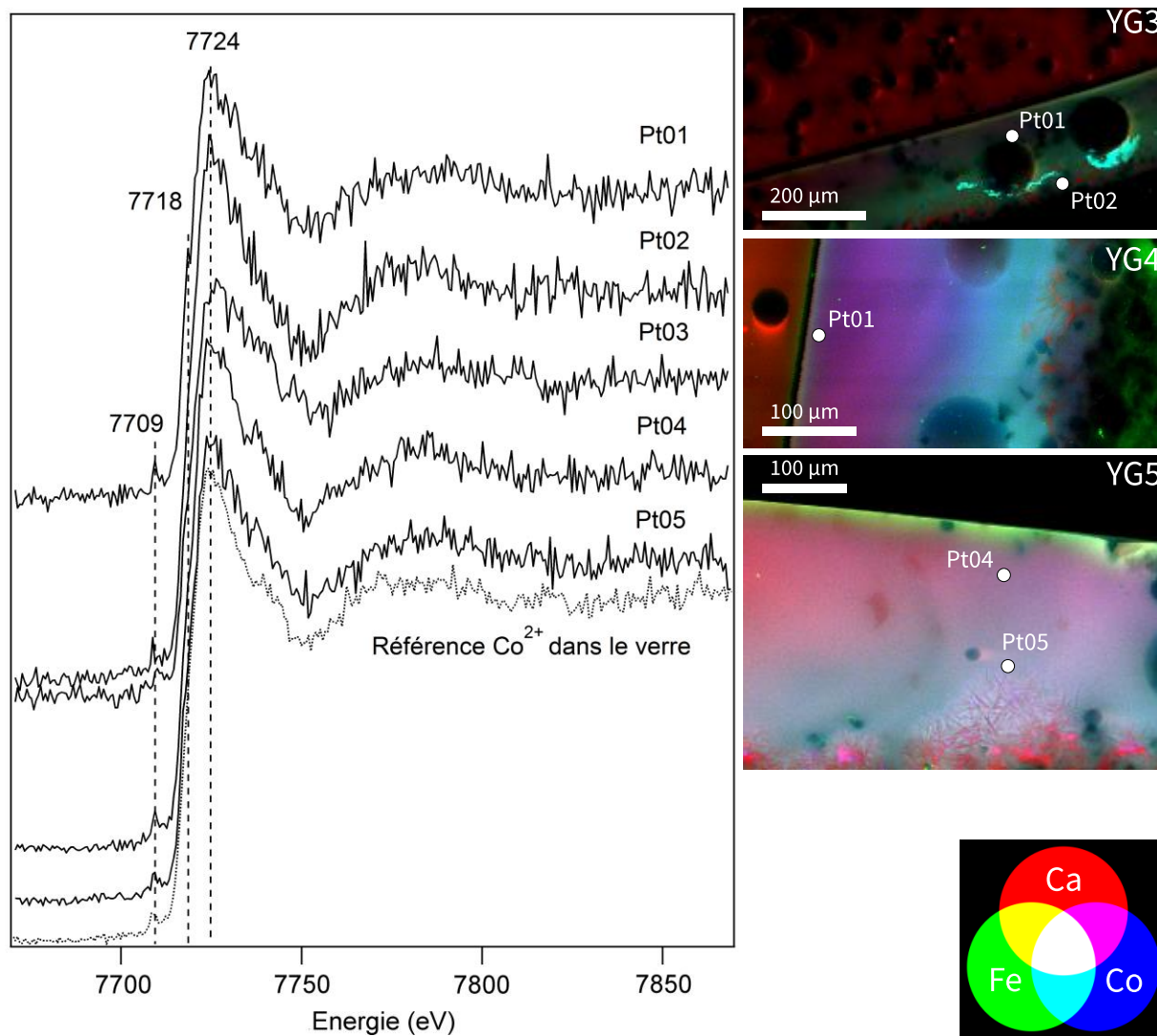


Figure II.24 : Spectres μ XANES normalisés mesurés au seuil K du cobalt sur le cobalt dilué dans la glaçure et cartographies trichromatiques des zones analysées acquises par SR- μ XRF (calcium en rouge, fer en vert, cobalt en bleu). Ces spectres sont comparés avec une référence correspondant aux ions Co^{2+} dans une matrice vitreuse (Wang *et al.* 2016a).

Pour finir, l'échantillon YG5 est le seul à présenter des spectres μ XANES singuliers identifiés sur des cristaux de la zone pigmentaire (**Fig. II.25, Pt01-02**). Ces spectres sont caractérisés par un pré-seuil à 7709 eV et un seuil autour de 7717 eV consistant avec la présence d'ions cobalt bivalent (Co^{2+}) (Maurizio *et al.* 2010 ; Figueiredo *et al.* 2012b). On observe également une raie blanche à 7727 eV et des oscillations à 7741, 7758 et 7781 eV caractéristiques de l'aluminate de cobalt (CoAl_2O_4) avec les ions Co^{2+} en coordination tétraédrique (Maurizio *et al.* 2010 ; Figueiredo *et al.* 2012b ; Wang *et al.* 2016a). L'aluminate de cobalt est présent sur YG5 en concomitance avec Co^{2+} sous forme ionique dans la matrice vitreuse (**Fig. II.25, Pt03**).

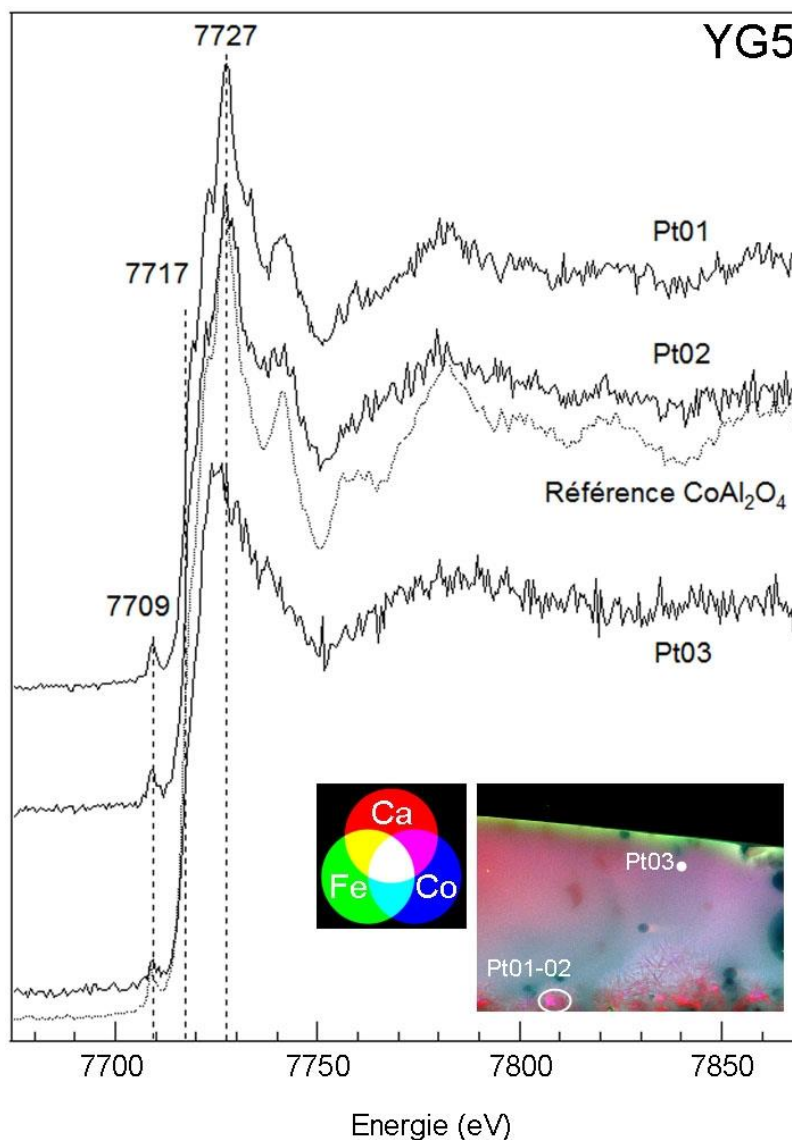


Figure II.25 : Spectres μ XANES normalisés mesurés au seuil K du cobalt sur le cobalt dilué dans la glaçure et cartographies trichromatiques des zones analysées acquises par SR- μ XRF (calcium en rouge, fer en vert, cobalt en bleu). Ces spectres sont comparés avec une référence correspondant à de l'aluminate de cobalt (CoAl_2O_4) (Wang *et al.* 2016a).

Les spectres μ XANES mesurés au seuil K du cobalt montrent la présence systématique d'ions cobalt bivalents (Co^{2+}) et dans deux cas en coordination tétraédrique dans une structure de type spinelle : CoFe_2O_4 ou CoAl_2O_4 .

II.5.2.2 Micro-XANES et FF-XANES au seuil K du fer

La position en énergie du seuil dépend de la valence de l'élément de transition. Cela est particulièrement intéressant en cas d'analyse du fer puisque les processus de réduction ou d'oxydation lors de la cuisson déterminent sa valence (Fe^{2+} en cas de réduction ou Fe^{3+} en cas d'oxydation). La **Fig. II.26** présente les spectres μXANES mesurés sur la raie K du fer à la surface et dans la glaçure. Dans la totalité des échantillons étudiés, la position en énergie du seuil varie entre la surface (~ 7724) et l'intérieur de la glaçure (entre 7119 eV pour YJ4 et 7122 eV pour YG4), soit un décalage maximum de 5 eV. L'énergie au seuil d'absorption des spectres μXANES de surface confirme la présence de fer trivalent (Fe^{3+}), alors que celle des spectres μXANES dans la glaçure est plus proche de celle attendue pour le fer bivalent (Fe^{2+}) (Giuli *et al.* 2003 ; Berry *et al.* 2003). Le fer concentré en surface apparaît donc plus oxydé que celui présent dans la glaçure et la zone pigmentaire.

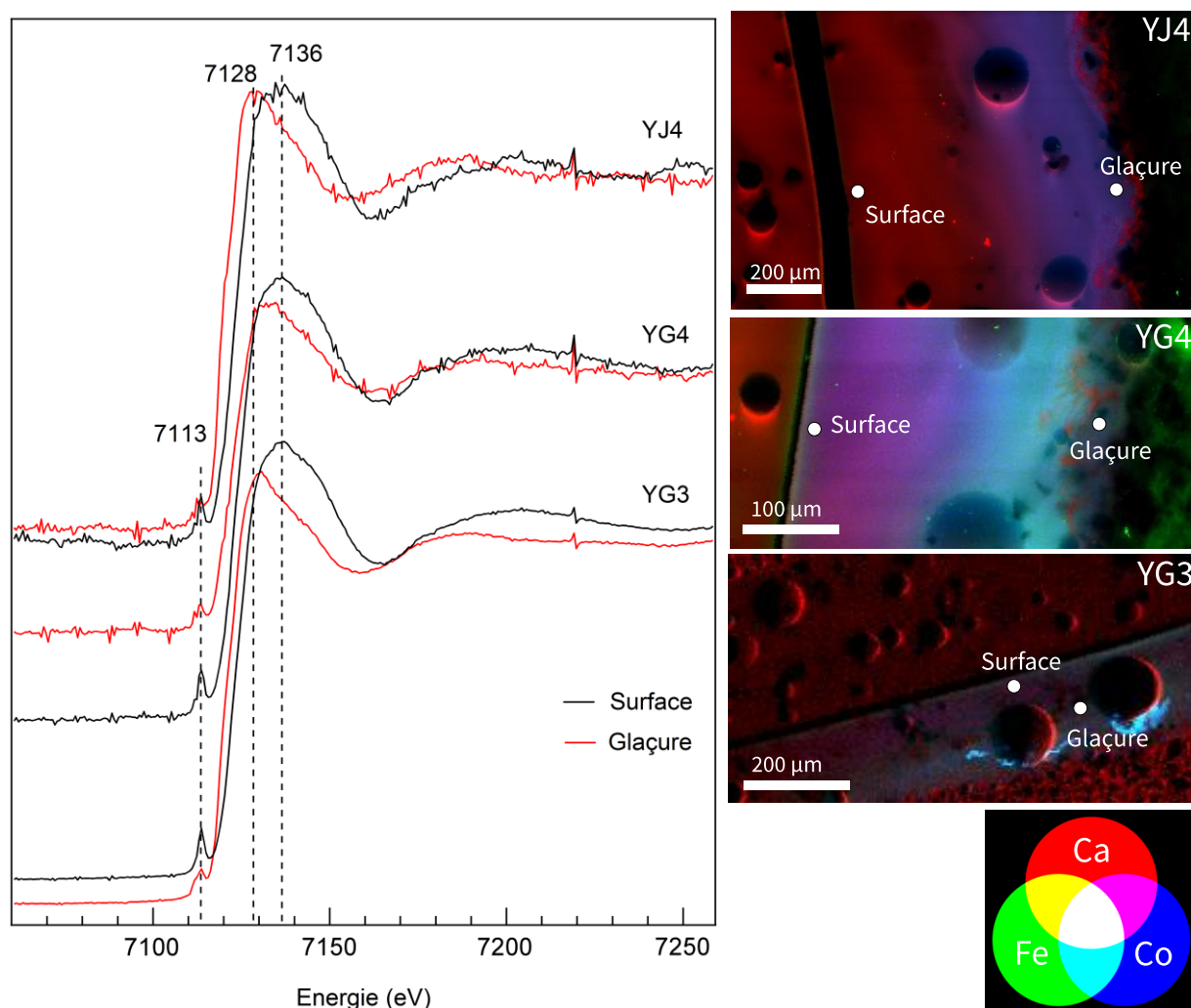


Figure II.26 : Spectres μXANES normalisés mesurés au seuil K du fer à la surface et dans la glaçure, et cartographies trichromatiques des zones analysées acquises par SR- μXRF . Les spectres noirs ont été mesurés à la surface où le fer est concentré et les spectres rouges dans la glaçure.

Afin d'approfondir l'étude du fer, nous avons réalisé des analyses Full-Field XANES au seuil K de cet élément. Le FF-XANES nécessite des mesures d'absorption en transmission. Ces mesures sont adaptées pour les espèces chimiques présentes en forte concentration dans l'échantillon. De ce fait, les analyses FF-XANES au seuil K du cobalt se sont avérées difficiles à réaliser. L'absorption avant le seuil K du cobalt est trop importante à cause de l'absorption significative du fer. Une réduction de l'épaisseur de l'échantillon pourrait permettre de diminuer l'absorption du fer mais diminuerait également celle du cobalt le rendant impossible à mesurer. De ce fait, seules les analyses FF-XANES au seuil K du fer ont pu être réalisées. Les données FF-XANES sont composées d'une série d'images normalisées qui caractérisent le seuil d'absorption sur l'ensemble de la zone analysée. Cette technique permet ainsi d'obtenir une cartographie des degrés d'oxydation avec à la fois une haute résolution spatiale et une large zone d'analyse. L'ensemble des données ont été traitées selon une approche par PCA (*Principal Component Analysis*) puis « k-means clustering » (Jackson 2004) avec le logiciel TXM-Wizard (Liu *et al.* 2012).

La **Fig. II.27** présente l'exemple de l'échantillon YH6. La cartographie de la hauteur du saut « edge-jump » (**Fig. II.27b**) présente la concentration du fer dans l'échantillon. Elle témoigne d'une certaine hétérogénéité puisque le fer apparaît en plus grande quantité au niveau de la zone pigmentaire et en surface. On observe également une différence dans la position en énergie « edge-energy » (**Fig. II.27c**), autour de 7119 eV pour la glaçure proche de la zone pigmentaire et jusqu'à 7125 eV en surface, témoignant de la présence de plusieurs états de valence du fer. Nous avons déterminé six clusters. La cartographie des clusters (**Fig. II.27e**) et les six types de spectres μ XANES correspondants sont présentés (**Fig. II.27d**).

Les spectres μ XANES des clusters 1, 2 et 6, mesurés dans la glaçure, ont une position du seuil d'absorption et une forme similaire. L'énergie du seuil (autour de 7119 eV) et sa forme confirme la présence d'ions fer bivalents (Fe^{2+}) (Giuli *et al.* 2003). D'autre part, les clusters 3 et 5, correspondant à la fine couche de surface, ont une position du seuil plus élevée témoignant d'un degré d'oxydation plus important. L'énergie du seuil (7125 eV) indique la présence d'ions fer trivalent (Fe^{3+}) (Giuli *et al.* 2003). Enfin, le cluster 4 a une position en énergie du seuil intermédiaire, cohérent avec la présence concomitante d'une certaine proportion de Fe^{2+} et de Fe^{3+} . Si la majorité de la glaçure présente du fer sous une forme réduite (Fe^{2+}) la couche en surface a été oxydée lors de la cuisson (Fe^{3+}). Nous verrons dans le **CHAPITRE V.1.3.2** quelles informations nous pouvons en tirer concernant les conditions d'oxydo-réduction et l'atmosphère de cuisson.

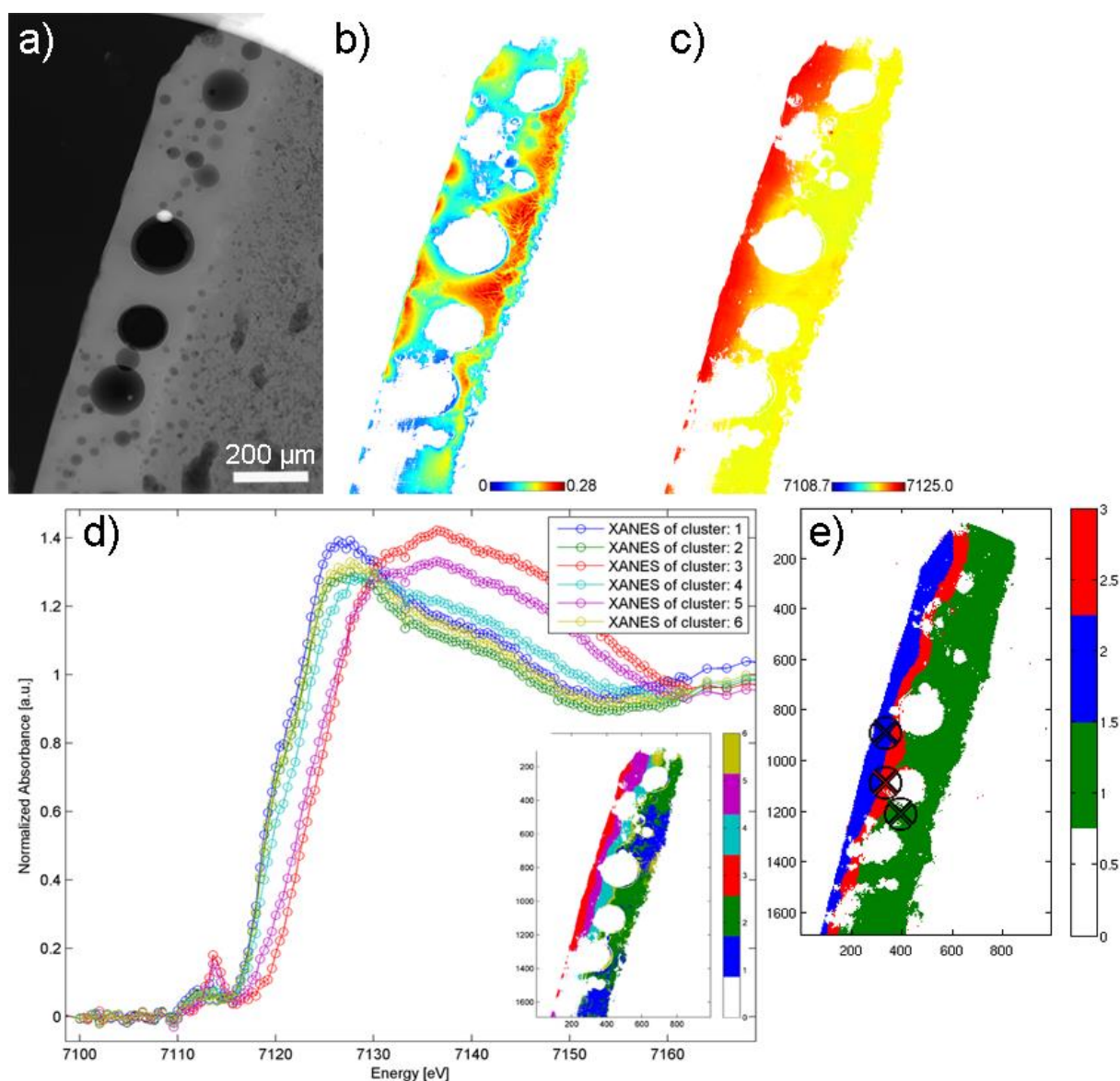


Figure II.27 : Résultats FF-XANES de l'échantillon YH6.

(a) Image en transmission de la zone analysée obtenue à 7070 eV au dessous du seuil d'absorption du fer ; (b) cartographie de la hauteur du saut « edge jump » corrélée à la concentration de fer ; (c) cartographie de la position en énergie « edge energy » reliée à la valence du fer. Les barres d'échelle reportent les valeurs de l'absorption à la hauteur du saut (b) et l'énergie au seuil d'absorption en eV (c). (d) spectres μ XANES moyens correspondants aux six clusters choisis et présentés dans l'insert ; (e) image segmentée synthétique de la distribution des trois types de fer.

II.5.3 Comparaison avec l'étude de Wang 2016a

Les résultats de notre étude ont été comparés avec l'étude de Tian WANG *et al.* (2016a) réalisée également sur la ligne ID21 mais sur des porcelaines datées de la dynastie Ming entre les règnes de Chenghua et de Zhengde (fin XV^e-début XVI^e siècle) et provenant du site de Maojiawan (Beijing, Chine). La **Fig. II.28** représente la synthèse et la comparaison des résultats sur les échantillons Yuan et Ming.

Les échantillons Ming présentent une cristallisation quasi-systématique au niveau de la zone pigmentaire, alors que dans les échantillons Yuan, les cristaux contenant du cobalt au niveau de la zone pigmentaire sont très rares (excepté pour YG3). Dans les échantillons Yuan, le cobalt et le fer apparaissent principalement sous forme diluée dans la glaçure, le premier au niveau de la zone pigmentaire et le second au niveau de la zone pigmentaire et de la surface. La nature des cristaux en présence est également différente entre les échantillons Yuan et Ming. Les cristaux Ming sont exclusivement composés d'aluminate de cobalt (CoAl_2O_4) alors que ceux de la dynastie Yuan sont majoritairement composés de ferrite de cobalt (CoFe_2O_4) ; seul l'échantillon YG5 présente des cristaux dont le spectre μXANES pourrait correspondre à de l'aluminate de cobalt. Enfin, les zones pigmentaires des échantillons Ming, présentent systématiquement une couche épaisse de cristaux aciculaires d'anorthite. Cela correspond à la morphologie de type C observée également dans nos échantillons Ming provenant de Maojiawan et illustrée de manière exhaustive en **Annexe D**. En revanche, si les zones pigmentaires des échantillons Yuan sont également caractérisées par une concentration en calcium, les cristaux aciculaires ne sont pas systématiquement présents.

En conclusion, on observe une différence marquée entre la microstructure des échantillons de la dynastie Yuan (XIII^e-XIV^e siècle) et ceux de la dynastie Ming (fin XV^e-début XVI^e siècle) analysés dans l'étude de Tian WANG *et al.* (2016a). Les interprétations qui en découlent concernant l'évolution des procédés technique seront développées dans le **CHAPITRE V**.

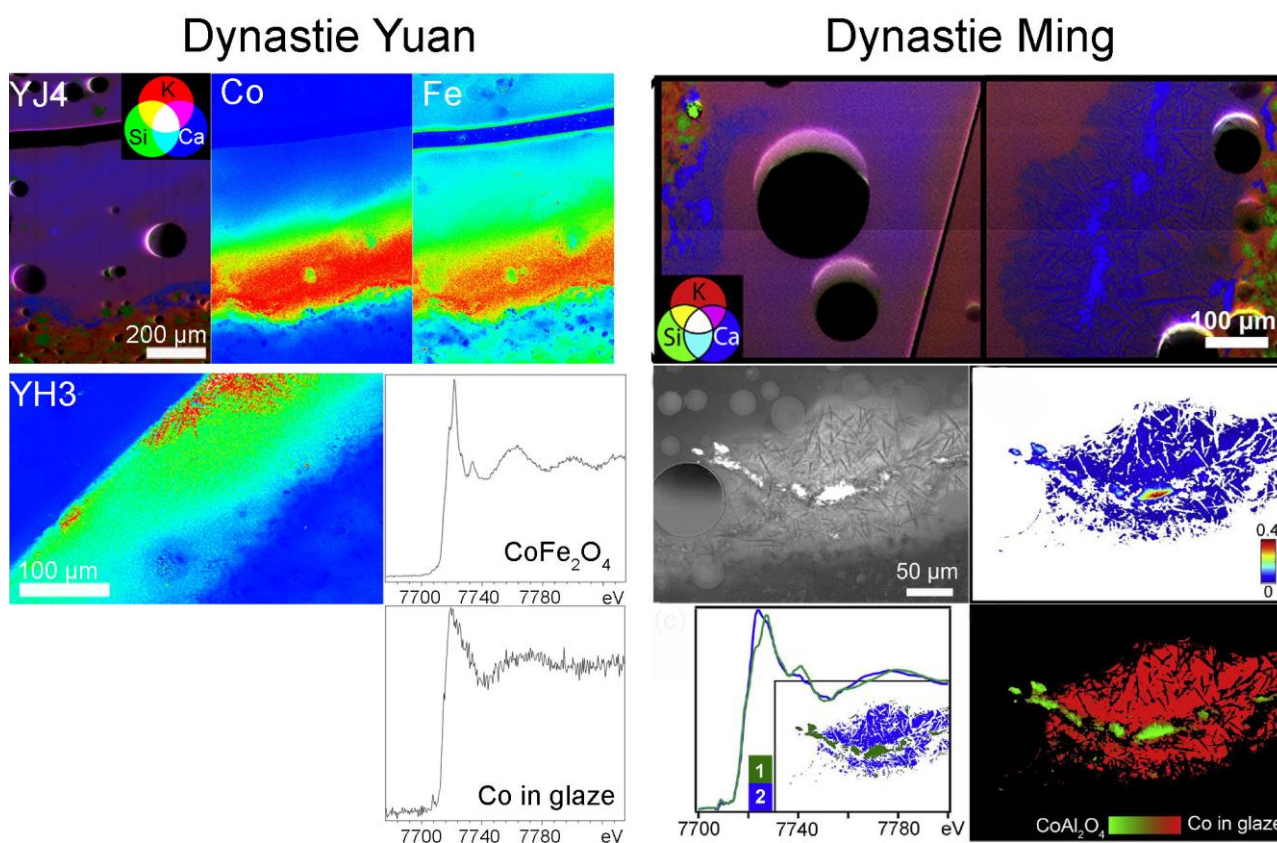


Figure II.28 : Synthèse et comparaison entre les données issues de notre étude à ID21 sur des échantillons Yuan et l'étude à ID21 de Tian WANG *et al.* (2016a) sur des échantillons Ming. Cette comparaison met en évidence la différence de microstructure des zones pigmentaires.

II.6 Conclusions du Chapitre II

Les porcelaines *qinghua* possèdent des glaçures épaisses, globalement homogènes, présentant de nombreuses bulles de tailles différentes. Sur la base des caractéristiques microstructurales, la glaçure peut être divisée en deux catégories : la matrice vitreuse et les phases cristallines. Certaines zones présentent ainsi des sous-systèmes cristallins particuliers : des grains de quartz et des cristaux aciculaires feldspathiques. La glaçure incolore et transparente recouvrant les zones sans décor est une glaçure calco-alkaline très riche en silice. Certaines glaçures présentent une teneur en calcium supérieure à 10 wt% qui pourrait être due à des recettes permettant une vitrification à plus basse température. La glaçure transparente recouvrant les décors bleus s'est enrichie en éléments colorants (Fe, Mn, Co) du fait de la diffusion du pigment. Enfin, les glaçures analysées en micro-spectroscopie Raman présentent des degrés de polymérisation relativement élevés correspondant à des cuissons de hautes températures.

Dans le cas des décors bleus, la zone pigmentaire ne présente pas nécessairement de structures cristallines, le pigment a pu se dissoudre sans cristalliser. Dans les cas où la zone pigmentaire est constituée de structures cristallines, trois morphologies ont pu être définies :

- Les zones pigmentaires de type A ne sont visibles que sur un échantillon (YG4), il s'agit de gros cristaux semi-globulaires composés de magnétite (Fe_3O_4) substituée en cobalt.
- Les zones pigmentaires de type B se définissent par la présence de petits cristaux de taille submicrométriques dispersés de manière hétérogène dans la glaçure. Ces derniers sont composés de chrome, cobalt, aluminium, magnésium, manganèse et fer. Cette composition correspond soit à deux phases (alumine de cobalt et eskolaïte) soit à une composition dans le diagramme ternaire $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-CoO-Al}_2\text{O}_3$.
- Les zones pigmentaires de type C sont constituées de petits cristaux brillants et de cristaux aciculaires séparés entre eux par une matrice vitreuse. Les petits cristaux brillants correspondent aux grains de pigments. Ils sont constitués d'un spinelle dont la composition appartient à des solutions solides entre plusieurs aluminates (CoAl_2O_4 , MnAl_2O_4 , FeAl_2O_4 , MgAl_2O_4). Trois compositions ont été identifiées : l'alumine de cobalt (CoAl_2O_4) en tant que phase majoritairement présente, l'hercynite (FeAl_2O_4), ainsi qu'une composition dans la solution solide $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-CoAl}_2\text{O}_4$. Les cristaux aciculaires sont composés d'un feldspath calcique substitué en sodium et dans une moindre mesure en potassium. La matrice environnant ces cristaux est une matrice vitreuse riche en silicium et en éléments de transition, notamment manganèse. Les zones pigmentaires montrent un enrichissement en aluminium et en calcium rapport à la glaçure.

Dans les zones sans décor sous glaçure, l'interface entre la pâte et la glaçure se caractérise par une fine couche de cristaux aciculaires et/ou agglomérés de feldspaths calco-sodique.

La pâte est un système plus hétérogène que la glaçure avec de nombreux pores visibles constituée de cristaux de quartz et de mullite enrobés dans un verre de mullite. Les pâtes ont une composition proche des glaçures mais beaucoup moins riches en calcium.

Enfin, l'étude par SR- μ XRF, SR- μ XANES et FF-XANES réalisée sur les échantillons Yuan (1279-1368) a permis de mettre en évidence plusieurs éléments. Dans la plupart des échantillons étudiés le fer et le cobalt (principaux éléments colorants du pigment de cobalt) sont concentrés dans la zone pigmentaire sans formation cristalline apparente. Le cobalt est alors

présent sous forme d'ions bivalents (Co^{2+}) dilués dans la matrice vitreuse. Le fer a également majoritairement diffusé vers la surface où il est particulièrement concentré. Lorsque des cristaux ont été repérés ils se trouvent au niveau de la zone pigmentaire ou en surface. Ils sont composés de ferrite de cobalt (CoFe_2O_4) et dans un cas d'aluminate de cobalt (CoAl_2O_4). Les mesures par pointés μXANES et FF-XANES ont permis de mettre en évidence que le fer apparaît sous forme bivalente (Fe^{2+}) dans la glaçure mais sous forme trivalente (Fe^{3+}) à la surface. Elles nous renseignent sur les différents mécanismes d'oxydo-réduction ayant eu lieu durant la cuisson.

Chapitre III :

Couleur et formation des décors

Ce troisième chapitre se concentre sur les décors bleus qui donnent à la porcelaine *qinghua* sa spécificité.

La première partie est l'occasion de faire le lien entre les microstructures mises en évidence dans le **CHAPITRE II** et les couleurs des décors de nos échantillons. Les données colorimétriques acquises grâce à un spectrophotomètre sont comparées aux données chimiques et structurales afin de voir si nous pouvons relier une couleur à une microstructure particulière et ainsi expliquer les différentes nuances de bleu entre nos échantillons. Plusieurs paramètres influant sur la couleur sont étudiés : la composition chimique et la structure du pigment, la taille, la distribution et l'environnement des particules colorantes et l'impact de la couleur de la glaçure.

La deuxième partie se concentre sur les décors des zones pigmentaires de type C présentés dans le **CHAPITRE II**, et porte plus particulièrement sur les conditions de formation de l'aluminate de cobalt tenu pour responsable de l'intense couleur bleue. Pour ce faire, une partie expérimentale est développée afin de déterminer les conditions de formation de ce spinelle. De l'oxyde de cobalt (Co_3O_4) et de l'aluminate de cobalt (CoAl_2O_4) déjà synthétisés ont été mélangés à de la glaçure puis les deux types de mélanges ont été recuits afin d'observer si l'aluminate de cobalt pouvait se former durant la cuisson ou s'il devait être synthétisé en amont. Cette sous-partie exploite plus particulièrement les résultats d'une étude menée par diffraction des rayons X sur synchrotron avec chauffe *in situ* qui a permis de suivre la formation et la dissolution des phases durant la montée et la descente en température.

III.1 Microstructure et couleur des décors

III.1.1 État de la recherche

Les tessons de porcelaines étudiés offrent de sensibles variations du point de vue de la couleur des décors bleus. La coloration varie aussi bien en intensité (bleu clair à bleu foncé) qu'en teinte (verdâtre à bleu vif). Ce phénomène n'est pas passé inaperçu et de nombreuses recherches se sont focalisées sur les mécanismes de coloration pouvant expliquer l'origine de ces variations (*cf.* Wang *et al.* 2016a, notamment, pour une revue historiographique de la question).

Dans un premier temps, la composition chimique, et notamment la teneur en éléments de transition (Co, Fe et Mn), a souvent été tenue responsable des variations de teintes (Wen *et al.* 2007 ; Coutinho *et al.* 2014 ; Zhu *et al.* 2015). Dans leur étude dédiée aux productions Yuan, Tiequan ZHU *et al.* (2015) relie la variation de couleur au ratio Co/Fe et Co/Mn. De même, dans l'étude de Mathilda COUTINHO *et al.* (2014), sur des productions Ming, les zones bleu clair et bleu foncé présentent des ratios Mn/Co et Fe/Co différents, avec notamment une augmentation de la teneur en manganèse et une diminution de la teneur en fer dans les zones les plus foncées. Pour les auteurs cela suggère l'usage de deux pigments distincts pour les zones bleu clair et bleu foncé. L'augmentation de la proportion de manganèse par rapport au fer dans les zones bleu foncé, a également été étayée par Rui WEN *et al.* (2007). Dans la littérature, le changement de teneur en éléments de transition est notamment mis en lien avec le changement de source de cobalt entre les productions Yuan/Ming précoce et Ming moyen (Wu *et al.* 2004 ; Wen *et al.* 2007 ; Du, Su 2008). Le passage d'un cobalt riche en fer à un cobalt riche en manganèse aurait eu un impact sur la couleur (Wang *et al.* 2016a). Néanmoins, ceci n'explique pas la variété de couleur sur les échantillons d'une même période, comme dans le cas de nos échantillons datés de la dynastie Ming moyenne (fin XV^e-début XVI^e siècle).

Du point de vue cristallographique, différentes phases à base de cobalt à haut pouvoir colorant ont été détectées dans les zones pigmentaires des productions Ming, notamment CoAl_2O_4 et CoO (Wang, Wang 2011 ; Figueiredo *et al.* 2012b ; Qu *et al.* 2014 ; Kock, De Waal 2007). Si leur lien avec la couleur bleu est évidente, la corrélation avec la variation de teinte n'a pas été clairement établie (Wang *et al.* 2016a). En outre, certaines phases à base de fer et de manganèse (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Mn_3O_4) ont été observées dans les "points noirs" de surface (*cf.* CHAPITRE IV), et sont responsables de l'assombrissement du décor (Wu *et al.* 1999). Par ailleurs, Yanan QU *et al.* (2014), ont souligné le fait que les zones de décor bleu se distinguaient des zones sans décors non seulement par la présence de CoAl_2O_4 mais également par celle de cristaux aciculaires d'anorthite qui semblent jouer un rôle dans le processus de coloration.

L'une des principales difficultés dans l'étude des variations chromatiques est que l'analyse de la composition et des phases en présence a été, dans les précédentes études, principalement réalisée à travers la glaçure. C'est-à-dire à plusieurs centaines de microns de distance de la couche pigmentaire, entraînant par là même une perte d'information concernant la taille, la concentration et la répartition des cristaux (Wang *et al.* 2016a). On observe donc une certaine contradiction entre les différentes études, partiellement due à la complexité du décor et à la glaçure qui induit une forte fluorescence. C'est pourquoi si les analyses colorimétriques ont été réalisées en surface pour mesurer la couleur vue par l'œil, les analyses

élémentaires et microstructurales ont été réalisées sur coupes transverses afin de pouvoir différencier la contribution du pigment de celle de la glaçure.

III.1.2 Colorimétrie

La notion de couleur est directement liée à notre perception visuelle et est donc fortement subjective. Afin de pouvoir décrire de manière objective la couleur des décors “bleu” des porcelaines *qinghua*, et distinguer les différentes nuances chromatiques, nous avons utilisé la colorimétrie. 21 échantillons ont pu être étudiés (7.9.17, 8.11.04, TZ05, TZ06, TZ07, TZ08, TZ09, TZ10, TZ11, TZ12, TZ13, TZ14, TZ16, TZ18, TZ19, TZ20, TZ21, TZ22, TZ23, TZ25, TZ27). Les fragments Yuan n’ont pas pu être analysés car ils étaient conservés en Chine et inaccessibles au moment de cette étude.

La couleur des zones de décor bleu a été mesurée à la surface du tesson avec un objectif définissant une zone de 3mm de diamètre. Les décors bleus se situent sous la glaçure, et cette dernière peut avoir un impact sur la couleur mesurée si elle n'est pas parfaitement incolore, c'est pourquoi les mesures des zones blanches ont également été effectuées. Entre 3 et 5 mesures ont été réalisées par zone. Les moyennes des mesures sont présentées en **Annexe F**.

Les données colorimétriques ont été exploitées selon le système $L^*a^*b^*$. Les coordonnées $L^*a^*b^*$ correspondent à l'espace de couleur CIELab 1976 défini par la CIE (Commission Internationale de l'Eclairage). Dans cet espace de représentation, chaque couleur est définie par trois coordonnées : a^* correspond à la composante vert-rouge, variant des valeurs négatives (vert jusqu'à -100) aux valeurs positives (rouge jusqu'à 100) ; b^* à la composante bleu-jaune, variant des valeurs négatives (bleu jusqu'à -100) aux valeurs positives (jaune jusqu'à 100) ; et L^* à la luminosité de la couleur, variant entre 0 (noir) et 100 (blanc). Dans le cadre de notre étude, plus la valeur b^* est négative plus la teinte est bleue, plus la valeur a^* est négative plus le bleu tourne vers le vert, plus la valeur a^* est positive, plus le bleu tourne vers le violet, enfin plus la valeur L^* est positive plus le bleu est clair.

III.1.2.1 Décors bleus

Les données colorimétriques présentées en **Annexe F**, nous ont permis de définir quatre groupes de décors bleu présentés dans la **Fig. III.1** :

- Le groupe A comprend 6 échantillons (7.9.17, 8.11.04, TZ08, TZ09, TZ10, TZ11). Les valeurs colorimétriques mesurées sont caractérisées par une valeur b^* négative et une valeur a^* positive. La couleur est donc un bleu légèrement violacé. En outre ce groupe comprend les échantillons présentant le bleu le plus vif, caractérisé par une valeur b^* inférieure à -21.
- Le groupe B comprend 4 échantillons (TZ14, TZ18, TZ23, TZ25). Les valeurs colorimétriques mesurées sont caractérisées par une valeur a^* entre 2 et -2 et une valeur b^* négatives entre -11 et -17. La couleur est un bleu terne, intermédiaire entre le groupe A et le groupe C.
- Le groupe C comprend 10 échantillons (TZ05, TZ06, TZ12, TZ13, TZ16, TZ19, TZ20, TZ21, TZ22, TZ27). Les valeurs colorimétriques mesurées sont caractérisées par des valeurs a^* et b^* négatives, et une valeur a^* inférieure à -2.6. La couleur est donc un bleu terne tournant vers les verts. 5 échantillons (TZ05, TZ06, TZ19, TZ21, TZ27) se distinguent par des valeurs a^* inférieures à -3.6 et une couleur « verdâtre ».
- Le groupe D ne comprend qu'un seul échantillon (TZ07). Les valeurs colorimétriques mesurées sont caractérisées par une valeur a^* négative et une valeur b^* positive. Le décor de l'échantillon apparaît gris.

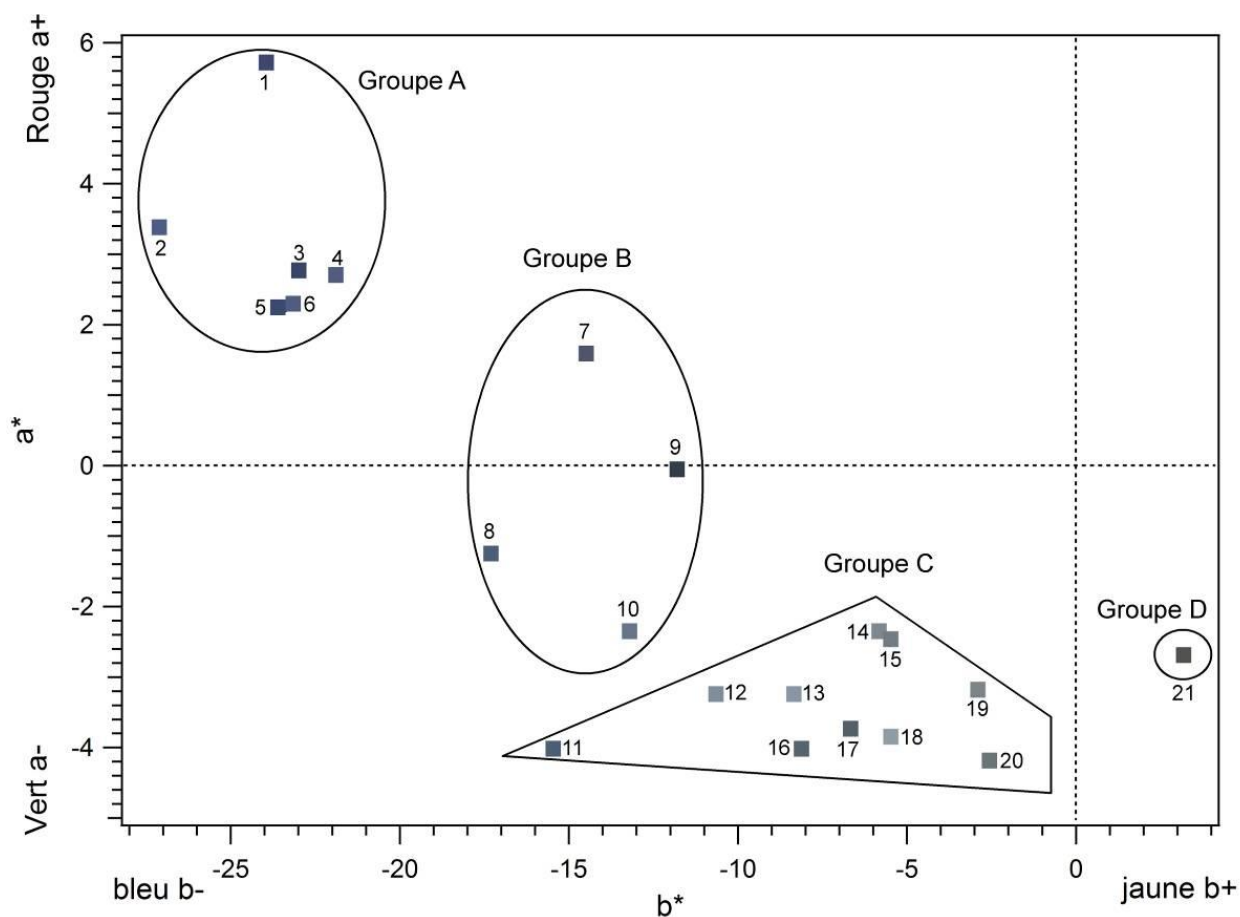


Figure III.1 : Diagramme de chromaticité des décors bleu foncé (BF) ou bleu clair (BC). Seules les composantes a^* et b^* moyennées sont prises en compte. La couleur correspondant aux coordonnées $L^*a^*b^*$ mesurées est reportée à l'emplacement de chaque point.

Groupe A : (1) TZ08 BF ; (2) 8.11.04 BF ; (3) TZ09 BF ; (4) 7.9.17 BF ; (5) TZ10 BF ; (6) TZ11 BF.

Groupe B : (7) TZ18 BF ; (8) TZ23 BF ; (9) TZ25 BF ; (10) TZ14 BC.

Groupe C : (11) TZ21 BF ; (12) TZ12 BC ; (13) TZ16 BC ; (14) TZ20 BC ; (15) TZ13 BF ; (16) TZ05 BC ; (17) TZ06 BF ; (18) TZ19 BF ; (19) TZ22 BF ; (20) TZ27 BF.

Groupe D : (21) TZ07 BF.

Neuf échantillons ont pu être analysés à la fois sur les décors bleu foncé et bleu clair (8.11.04, TZ06, TZ07, TZ10, TZ13, TZ18, TZ19, TZ23, TZ25) (**Fig. III.2**). Dans trois cas (TZ06, TZ07, TZ19), les coordonnées a^* et b^* pour les décors bleu foncé et bleu clair sont très proches et ne se distinguent que par la coordonnée L^* , correspondant à la luminosité. On peut alors légitimement penser que les décors bleu foncé et bleu clair de TZ06, TZ07 et TZ19 ont été obtenus à partir d'un même pigment mais dont seul le degré de dilution diffère. Pour 8.11.04 et TZ13, les coordonnées a^* et b^* sont plus éloignées mais restent relativement proches. Pour les quatre cas restants (TZ10, TZ18, TZ23, TZ25), les données colorimétriques a^* et b^* sont beaucoup plus éloignées et on peut se questionner sur l'homogénéité du ou des pigments utilisés pour réaliser les décors bleu foncé et bleu clair.

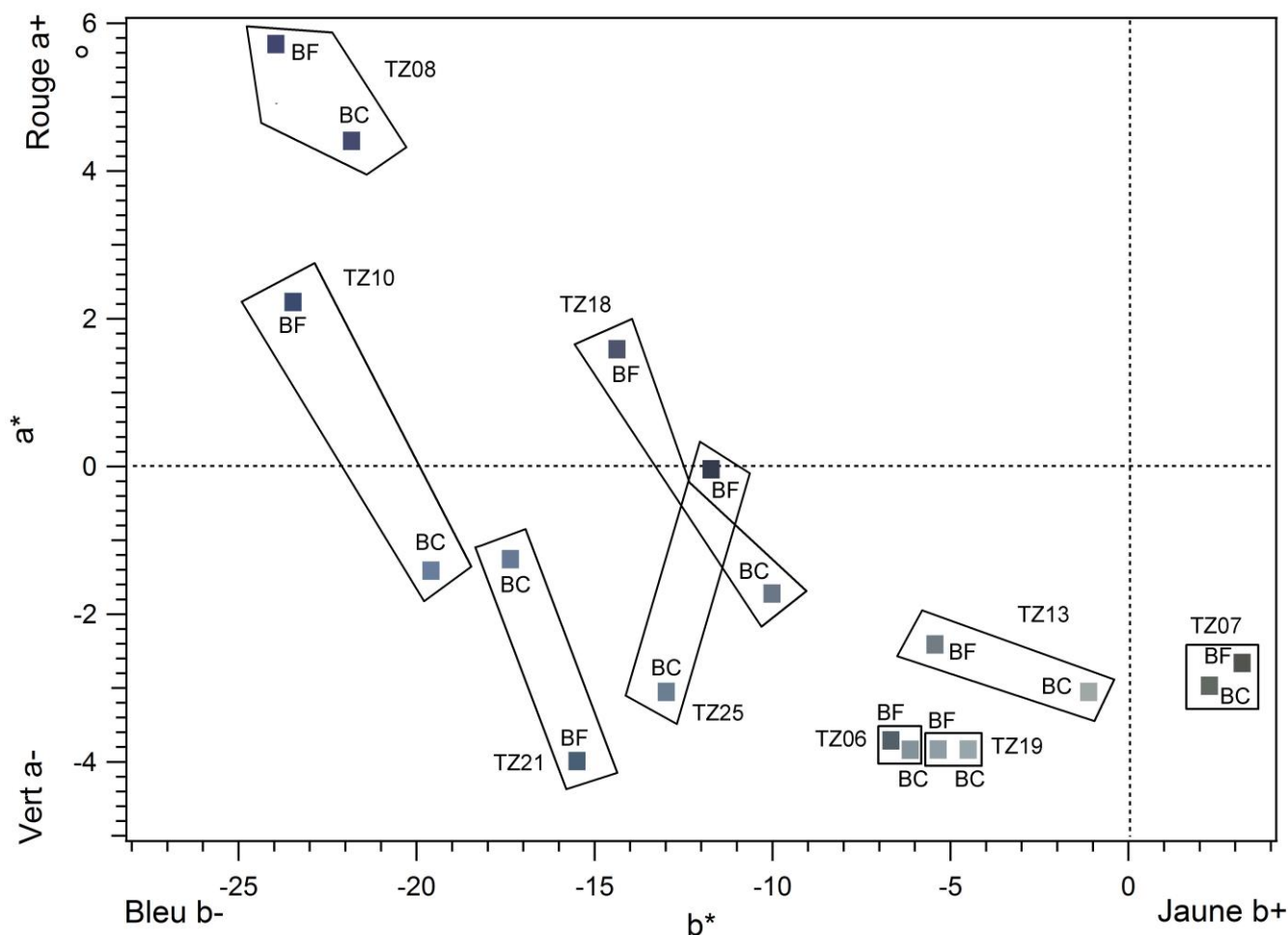


Figure III.2 : Diagramme de chromaticité des décors bleu foncé et bleu clair. Seules les composantes a^* et b^* moyennées sont prises en compte. La couleur correspondant aux coordonnées $L^*a^*b^*$ mesurées est reportée à l'emplacement de chaque point.

III.1.2.2 Zones blanches

Les données colorimétriques présentées en **Annexe F**, ont permis de déterminer la couleur des zones blanches sans décor présentées en **Fig. III.3**.

D'après nos analyses, la glaçure transparente n'est pas parfaitement incolore. La quasi-totalité des valeurs colorimétriques mesurées sont caractérisées par une valeur a^* négative et une valeur b^* positive. La couleur est donc un jaune-verdâtre. Seul l'échantillon

8.11.04 présente une valeur b^* légèrement négative indiquant une couleur verdâtre tournant davantage vers le bleu que vers le jaune.

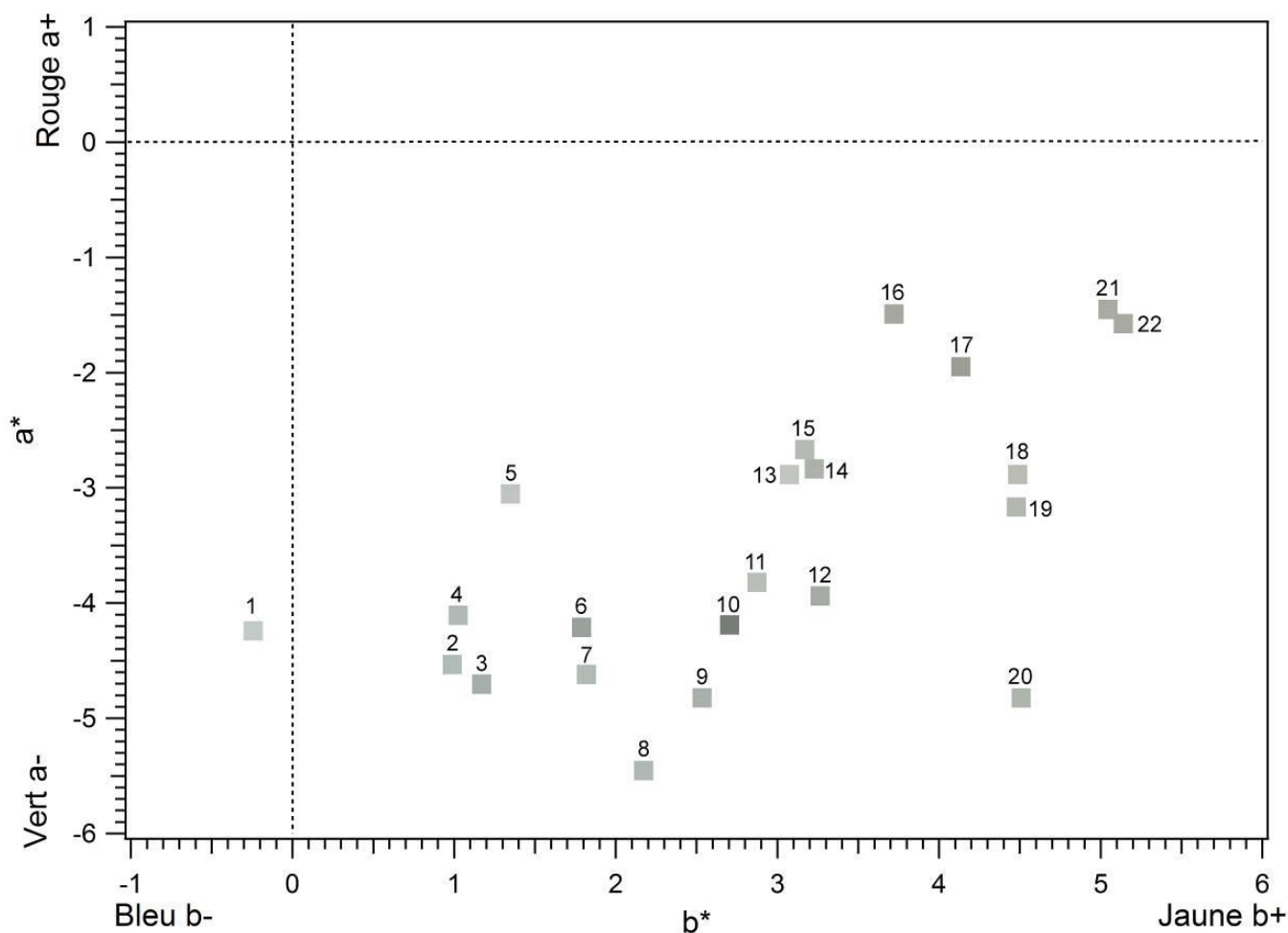


Figure III.3 : Diagramme de chromaticité des zones blanches. Seules les composantes a^* et b^* moyennées sont prises en compte. La couleur correspondant aux coordonnées $L^*a^*b^*$ mesurées est reportée à l'emplacement de chaque point.

(1) 8.11.04 ; (2) TZ11 ; (3) TZ22 ; (4) TZ09 ; (5) TZ10 ; (6) TZ02 ; (7) TZ19 ; (8) TZ20 ; (9) TZ23 ; (10) TZ08 ; (11) TZ12 ; (12) TZ13 ; (13) 7.9.17 ; (14) TZ14 ; (15) TZ15 ; (16) TZ07 ; (17) TZ27 ; (18) TZ16 ; (19) TZ21 ; (20) TZ18 ; (21) TZ06 ; (22) TZ05.

III.1.3 Paramètres influant sur la couleur

Le mécanisme chromogénique à l'origine de la couleur des décors bleus des porcelaines *qinghua* est un processus complexe dépendant de plusieurs paramètres comme la composition chimique et la structure du pigment, la densité et la distribution des particules colorantes, l'environnement de ces particules et l'impact de la couleur de la glaçure.

III.1.3.1 Composition chimique du pigment

La couleur bleue des porcelaines *qinghua* est due à la présence de cobalt. Les minéraux riches en cobalt dissous dans un verre siliceux peuvent donner naissance à une couleur bleue. Dans les précédentes études sur les porcelaines *qinghua*, les différentes nuances de bleu semblent également influencées par la présence d'autres métaux de transition comme le fer et le manganèse (Wood *et al.* 2007), ces derniers agissant notamment sur l'assombrissement des décors (Colomban *et al.* 2004 ; Simsek *et al.* 2015 ; Zhu *et al.* 2016). La relation entre la composition chimique et la chromaticité a ainsi été étudiée. Le **Tableau III.1**, présente la teneur en éléments colorants (Fe, Mn, Co) dans les cristaux de pigment, en fonction des paramètres $L^*a^*b^*$ mesurés en surface. La teneur en éléments colorants a été mesurée par des pointés MEB-EDS et a été présentée dans le chapitre précédent (*cf.* CHAPITRE II, **Tableau II.8**, p. 85). L'emplacement des points d'analyse de la teneur en élément colorant est présenté dans l'**Annexe E**.

Groupe	ID	Composition						Chromaticité		
		Co	Mn	Fe	Fe/Co	Mn/Co	Mn/Fe	L^*	a^*	b^*
A	TZ08	7.30	4.23	2.02	0.28	0.58	2.09	30.5	5.76	-23.96
	TZ10-BF	8.16	4.35	1.96	0.24	0.53	2.22	31.37	2.24	-23.47
	TZ09	5.65	3.36	1.71	0.30	0.59	1.96	29.55	2.77	-22.98
C	TZ16	4.71	2.57	1.71	0.36	0.55	1.50	61.78	-3.20	-8.35
	TZ05	7.24	4.54	3.55	0.49	0.63	1.28	41.4	-3.99	-8.09
	TZ20	5.29	4.75	2.73	0.52	0.90	1.74	55.94	-2.37	-5.76
	TZ19	3.24	2.07	3.48	1.07	0.64	0.59	63.98	-3.84	-5.45
D	TZ07	2.93	2.02	11.87	4.05	0.69	0.17	35.4	-2.66	3.18

Tableau III.1 : Tableau présentant les valeurs $L^*a^*b^*$ en fonction de la teneur en éléments colorants (en pourcentage atomique) présents dans les cristaux de pigment. Les échantillons sont classés par ordre croissant de valeur b^* . Les ratios Fe/Co, Mn/Co et Mn/Fe et les groupes colorimétriques (A, C, D) sont également présentés.

Les échantillons TZ08, TZ09 et TZ10 appartiennent au groupe A qui regroupe les échantillons où le bleu est le plus intense du fait d'un paramètre b^* très négatif ($-22.98 > b^* > -23.96$). Ces échantillons sont caractérisés par une teneur en cobalt élevée, en relation avec l'obtention d'un bleu vif. Cependant, l'échantillon du groupe C, TZ05, présente également une teneur en cobalt élevée, alors que le paramètre b^* indique une couleur bleue beaucoup moins intense. En outre, cet échantillon se singularise par une valeur a^* négative, et une couleur tirant vers le vert. La teneur en cobalt seule ne peut donc pas expliquer la couleur des décors.

Au regard de nos résultats, il apparaît que la proportion de fer influe sur la pureté du bleu. Les échantillons du groupe A présentant un bleu vif sont également caractérisés par un rapport Fe/Co bas (<0.30), ce qui semble contribuer à la vivacité de la couleur. Plus le rapport Fe/Co augmente moins la coordonnée b^* est négative, donc moins la couleur est bleue. La même observation peut être faite quant au rapport Mn/Fe, plus la proportion de fer augmente,

moins la coordonnée b^* est négative. Le fer, plus présent, pourrait alors jouer un rôle similaire à celui qu'il joue dans certaines porcelaines vietnamiennes où il a très probablement été ajouté pour modifier la couleur des décors d'un bleu très vif à un bleu verdâtre (Colomban *et al.* 2004). Dans le cas de l'échantillon du groupe D, TZ07, le fer est présent en grande quantité (11.87%) et dans des proportions bien supérieures au cobalt et au manganèse. Cette teneur en fer impacte fortement la couleur puisque TZ07 est le seul échantillon à présenter une composante b^* positive et une couleur tirant vers le gris plutôt que vers le bleu.

Le manganèse au degré d'oxydation III (Mn^{3+}) est connu pour produire une couleur violette dans les verres (Arletti *et al.* 2012 ; Möncke *et al.* 2014). Nous avons ainsi cherché à savoir si la teneur en manganèse pouvait être responsable de l'aspect violine des échantillons du groupe A ($a^* > 2.24$). L'échantillon TZ08 présente le paramètre a^* le plus élevé (5.76), cependant sa teneur en manganèse par rapport au cobalt n'est pas plus importante que dans les autres échantillons. TZ20 est l'échantillon présentant les rapports Mn/Co le plus élevé, néanmoins, le paramètre a^* est négatif indiquant une couleur tournant vers le vert et non pas vers le rouge. La teneur en Mn, ne semble donc pas impacter de manière évidente la couleur violine des échantillons. Cela peut être également dû au fait que le manganèse ne soit pas présent sous forme de Mn^{3+} , mais plutôt sous forme de Mn^{2+} , un degré d'oxydation qui ne produit pas de couleur (Colomban *et al.* 2004). En effet, lors d'une cuisson en atmosphère réductrice le manganèse est présent en majorité au degré d'oxydation II, ce qui est cohérent avec le type de cuisson pratiqué par les artisans chinois.

III.1.3.2 Structure du pigment

Le mécanisme chromogénique à l'origine de la couleur bleue des porcelaines *qinghua* n'est pas limité au type et à la quantité de métaux de transition présents dans le pigment. Le stade d'oxydation des ions métalliques (valence) et la stéréochimie (coordination) sont également des paramètres importants. L'étude présentée dans le **Chapitre II** (cf. **Fig. III.4**) a permis de révéler que les grains de pigment sont composés de spinelles : aluminates de cobalt ($CoAl_2O_4$) substitué en Mn et Fe, hercynite ($FeAl_2O_4$) substitué en Mn et Co, et des compositions dans la solution solide $MgAl_2O_4-CoAl_2O_4$.

Les échantillons TZ02, TZ05, TZ08, TZ09, TZ10-BF, TZ12 et TZ20 présentent un pigment dont la composition est plus proche de l'aluminate de cobalt ($CoAl_2O_4$). $CoAl_2O_4$ présente une couleur bleue intense qui lui a également valu l'appellation de « bleu cobalt ». Le bleu vif et intense résulte des transitions électroniques de Co^{2+} en coordination tétraédrique, qui créent une bande d'absorption caractéristique à 550-680 nm (Llusar *et al.* 2001 ; Fernandez, de Pablo 2002 ; Cavalcante *et al.* 2009 ; Bouchard, Gambardella 2010 ; D'Ippolito *et al.* 2012). La coordination tétraédrique des ions Co^{2+} dans la spinelle est la raison clé de la forte couleur bleue du composé et cette coordination assure au pigment une stabilité chimique et thermique (Srisawad *et al.* 2012).

Cependant, de nombreuses études ont montré que la couleur de $CoAl_2O_4$ dépend fortement du désordre structural ou non et de la température de synthèse (Zayat, Devy 2000 ; Ahmed *et al.* 2009 ; Duan *et al.* 2011 ; Salem, Bondioli 2012). L'étude de Shiva SALEM et Federica BONDIOLI (2012) sur des aluminates de cobalt synthétisés par la méthode de combustion, a permis de mettre en évidence des composés de couleur bleue et d'autres de couleur verte. La différence de couleur est liée à la température de synthèse. La couleur verte est caractéristique d'une structure spinelle inversée obtenue à basse température où une partie des ions Co^{2+} occupe les sites octaédriques ; alors que la couleur bleue est liée à des structures spinelles normales obtenues à haute température. Dans cette étude, sur les spectres Raman

étudiés, le pic à 516 cm^{-1} est très intense pour la couleur bleue et beaucoup moins visible pour la couleur verte. Xiulan DUAN *et al.* (2011) ont également mis en évidence la présence d'une bande d'absorption à 300-500 nm, responsable de la couleur verte, et liée à la coordination octaédrique des ions Co^{2+} dans un spinelle CoAl_2O_4 partiellement inversé. Ainsi, le paramètre d'inversion et la présence d'ions Co^{2+} sur les sites octaédriques pourrait être une autre explication à la couleur plus « verdâtre » de l'échantillon TZ05. Cela expliquerait également la forme du spectre Raman avec un mode A_{1g}^* (dû à l'inversion) bien défini et un mode $F_{2g}(2)$ à 516 cm^{-1} moins intense (**Fig. III.4**).

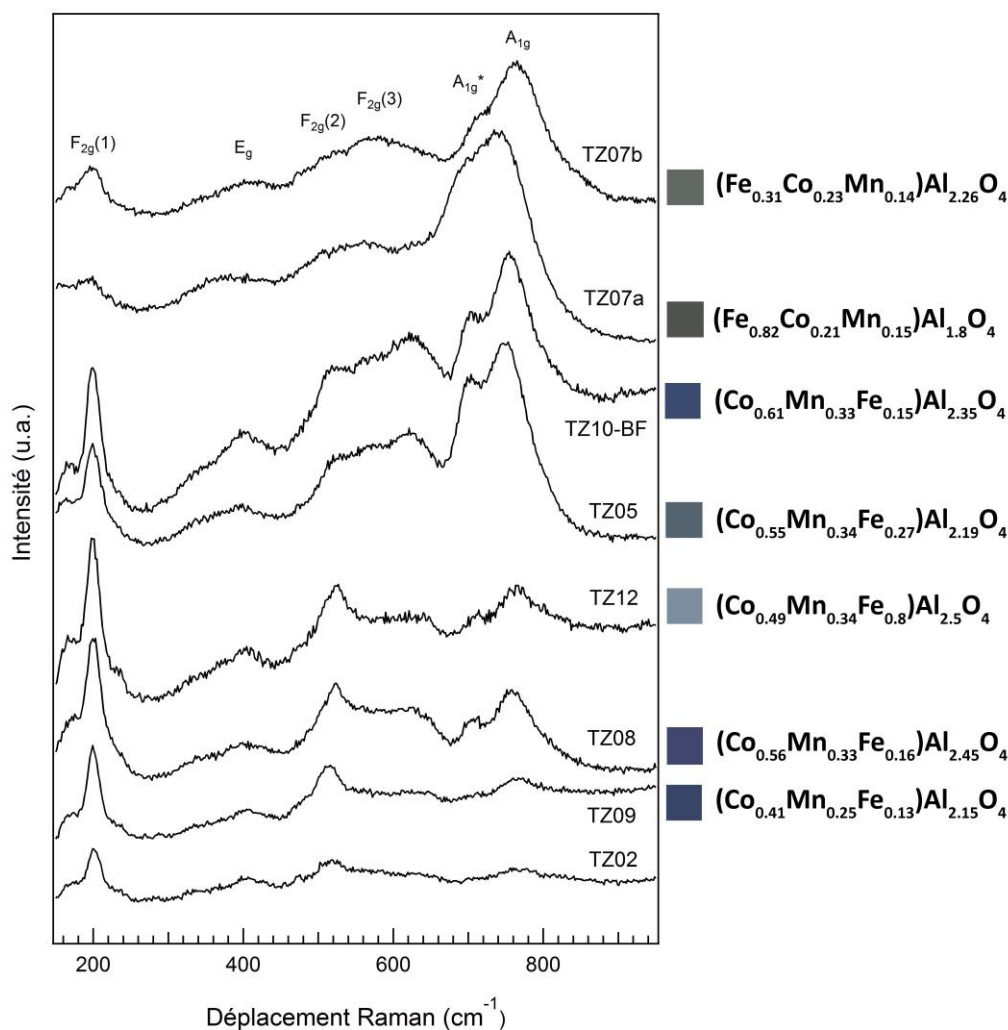


Figure III.4 : Spectres Raman des cristaux brillants de pigment mesurés sur coupes transverses polies et formules atomiques correspondantes atomiques calculées depuis les compositions EDS, en fixant le nombre d'oxygènes à 4 (pour compositions EDS cf. **CHAPITRE II, Tableau II.8**).

A contrario, la couleur bleue très vive de TZ08, TZ09 et TZ10-BF, pourrait être due au taux important de cobalt mais également à la température de synthèse de CoAl_2O_4 . Les analyses colorimétriques de D.M.A. MELO *et al.* (2003), ont ainsi montré que l'intensité du bleu obtenu par CoAl_2O_4 augmente avec la température de formation, entre 1000 et 1200°C. Ceci est attribué à la différence de ratio entre Co^{2+} en coordination tétraédrique et octaédrique et au réarrangement structural des ions cobalt dans le verre.

L'échantillon TZ07, dont la couleur tourne au gris, se singularise par la présence d'hercynite (FeAl_2O_4) substituée en Mn et Co. L'hercynite est connue pour procurer une

couleur vert-sombre ou noire (Deer *et al.* 1992), ce qui expliquerait la teinte singulière de cet échantillon. La formation de cette phase a été permise par la proportion importante de fer ainsi que par les conditions de cuisson. En effet, la cuisson en atmosphère réductrice utilisée par les potiers chinois, favorise la formation de spinelles où le fer se trouve en partie ou en totalité au degré d'oxydation II (FeAl_2O_4 , Fe_3O_4), et qui modifie la couleur d'origine du pigment à base de cobalt (Colomban *et al.* 2004).

L'échantillon TZ16 présentant un bleu pâle, se singularise par une composition de pigment dans la solution-solide $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-CoAl}_2\text{O}_4$ mais avec toutefois des substitutions en Mn et Fe : composition calculée $(\text{Mg}_{0,37}\text{Co}_{0,36}\text{Mn}_{0,20}\text{Fe}_{0,13})\text{Al}_{2,49}\text{O}_4$ (cf. **CHAPITRE II, Tableau II.7, p. 83**). De nombreuses publications ont exploré des pigments présentant une composition dans la solution solide $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ (Ahmed *et al.* 2009 ; D'Ippolito *et al.* 2012 ; Bosi *et al.* 2012 ; Torkian *et al.* 2013 ; Khattab *et al.* 2017). Il apparaît que la couleur du pigment varie du bleu clair au bleu intense avec une augmentation de la teneur en cobalt (D'Ippolito *et al.* 2012 ; Torkian *et al.* 2013). Dans l'étude de Leila TORKIAN *et al.* (2013), les bleus les moins intenses ($b^* = -6.2$) correspondent à des valeurs de $x = 0.4$ et 0.6 dans la solution $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$. Cela concorde avec la teneur en cobalt estimée dans l'échantillon TZ16 et est cohérent avec la valeur de b^* (-8.35) pour cet échantillon. Selon Leila TORKIAN *et al.* (2013), la clarté (L^*) augmente également avec une diminution de la teneur en cobalt. La substitution en magnésium pourrait ainsi expliquer la pâleur du bleu de TZ16 ($L^* = 61.78$).

III.1.3.3 Taille, distribution et environnement des particules colorantes

Les zones pigmentaires étudiées présentent des grains de pigment ayant des tailles et distributions différentes en fonction des échantillons. Dans l'étude de Tian WANG *et al.* (2016a), il apparaît que la distribution des particules d'aluminate de cobalt a une influence sur l'intensité de la couleur. Les décors bleu foncé contiennent plus de particules que les décors bleu clair et même lorsque la teneur en cobalt est faible la densité de la couche de cristaux assure l'obtention d'un bleu sombre. Ainsi, afin d'observer en quoi la taille et la distribution des particules pouvaient avoir un impact sur la couleur, nous avons réalisé un comptage des particules sur une surface de $100 \times 75 \mu\text{m}$ grâce au logiciel Image J (**Fig. III.5**). 8 zones de 7 échantillons ont été analysées (TZ08, TZ09, TZ10-BF, TZ10-BC, TZ16, TZ19 et TZ20). L'ensemble des zones analysées sont présentées en **Annexe G**.

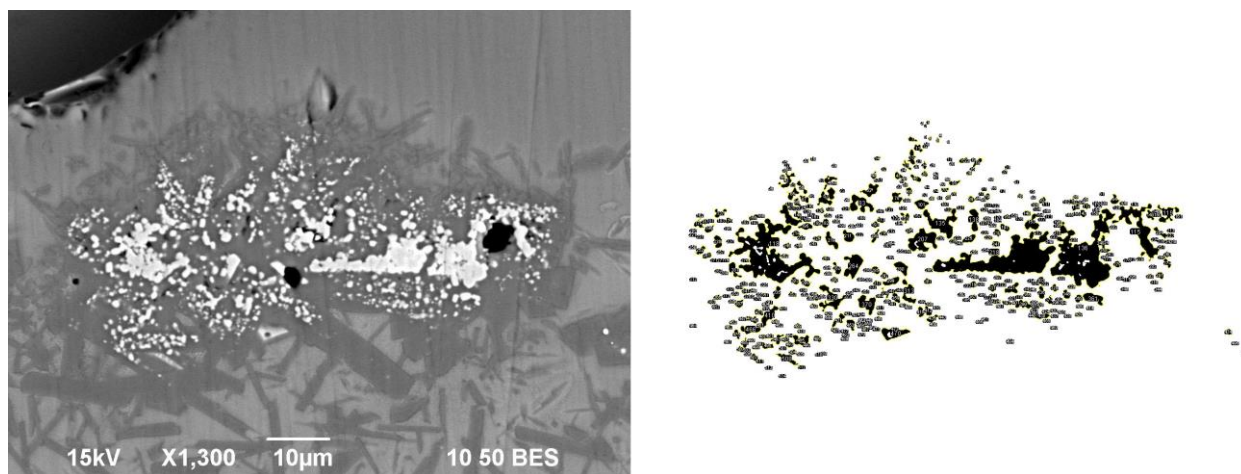


Figure III.5 : A gauche, image électronique de grains de pigments de TZ08, obtenue par microscopie électronique à balayage en mode électrons rétrodiffusés. A droite, traitement de cette même image avec l'outil « Comptage des particules » du logiciel Image J. Chaque particule est identifiée par un numéro.

Le **Tableau III.2** regroupe l'ensemble des paramètres mesurés par l'outil « Comptage des particules » du logiciel Image J : le nombre de particules sur la zone analysée, la taille moyenne des particules, mais également le nombre de particules en fonction de leur taille.

Le nombre total de particules mesuré sur une zone de 100 x 75 μm , varie entre 140 (TZ16) et 894 (TZ10-BF). Les échantillons ayant le bleu le plus vif ($-22.98 > b^* > -23.96$) ont également une zone pigmentaire présentant un nombre élevé de particules ; c'est le cas pour TZ08, TZ09 et TZ10-BF. De même, certains des échantillons ayant le bleu le moins vif ($-5.45 > b^* > -8.35$) ont une zone pigmentaire présentant un nombre peu élevé de particules ; c'est le cas pour TZ16, TZ19 et TZ05. Cette observation n'est cependant pas systématique puisque TZ20 présente un nombre élevé de particules (475), soit davantage que TZ09, mais une valeur b^* témoignant d'un bleu bien moins vif ($b^* = -5.76$). A l'inverse, TZ10-BC présente un bleu vif ($b^* = -19.58$) mais un nombre de particules peu élevé (245).

La taille des particules semble également jouer un rôle dans le processus chromogénique. En effet, les deux échantillons ayant le bleu le plus vif (TZ08 et TZ10-BF) présentent des zones pigmentaires avec des particules ayant la taille moyenne la plus élevée (0.840 et 0.795 μm^2). Pour TZ08, certains grains de pigments peuvent même atteindre une taille de plus de 50 μm^2 . A *contrario*, TZ16, TZ19 et TZ20, qui se caractérisent par des bleus peu intenses, présentent des particules colorantes dont la taille moyenne ne dépasse pas les 0.305 μm^2 .

ID	Nb total de particules	Taille moyenne (µm²)	Nombre de particules par taille (en µm²)														Colorimétrie	
			<1	1-2	2-3	3-4	4-5	5-6	6-7	7-8	8-9	9-10	10-20	20-30	40-50	50-60	L*	b*
TZ05	358	0,569	275	47	15	4	7	2	1	1	1	1	2	1	1		41.4	-8.09
TZ08	514	0.840	451	35	12	5	2	2	1			2	1			3	30.5	-23.96
TZ09	443	0.400	405	20	12	1	2	1	1								29.55	-22.98
TZ10-BF	894	0.795	730	98	26	12	7	3	3	1	2	2	8	1			31.37	-23.47
TZ10-BC	245	0.232	234	7	1		1		2								51.55	-19.58
TZ16	140	0.212	137	1		1	1										61.78	-8.35
TZ19	223	0.294	209	10	1	2		1									63.98	-5.45
TZ20	475	0.305	450	14	5	1	1	1	1		1		8	1			55.94	-5.76

Tableau III.2 : Tableau récapitulatif des données mesurées dans Image J. Pour chaque échantillon est présenté le nombre total de particules mesuré sur la zone, la taille moyenne de ces particules (en μm^2), et la répartition de ces particules en fonction de leur taille. Les valeurs colorimétriques L^* et b^* mesurées en surface sont également reportées.

Des observations similaires peuvent être faites concernant l'intensité de la teinte en s'intéressant au paramètre colorimétrique L^* dépendant de la luminosité. La **Fig. III.6** présente la corrélation entre la valeur de L^* et la taille moyenne des particules. A l'exception de TZ09, tous les échantillons suivent une logique de décroissance linéaire : plus la taille moyenne des particules est faible, plus la coordonnée L^* est élevée, donc plus la couleur est claire.

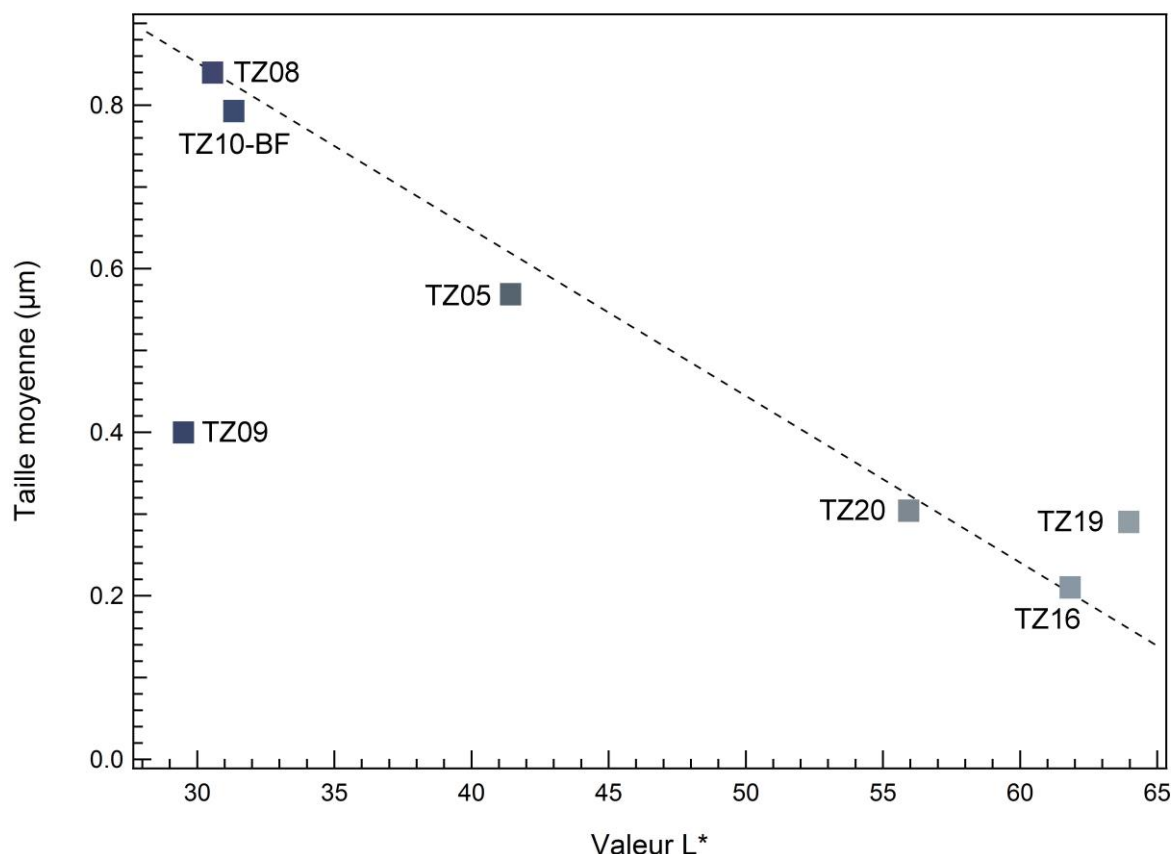


Figure III.6 : Diagramme comparant la taille moyenne des particules (en μm^2) avec la valeur de L^* (luminosité). La couleur correspondant aux coordonnées $L^*a^*b^*$ mesurées est reportée à l'emplacement de chaque point.

Nous avons également remarqué, dans les zones pigmentaires de type C, la présence de cristaux aciculaires d'anorthites entourant les grains de pigments. L'étude de Tian WANG *et al.* (2016a), a montré que la densité de cristaux d'anorthite est reliée à la couleur puisqu'elle est plus importante dans les zones de décors bleu foncé. Selon Xiaochenyang JIANG *et al.* (2018), les cristaux d'anorthite pourraient agir comme une barrière prévenant la dissolution tardive des particules de pigment et la diffusion des ions cobalt dans la glaçure. Ainsi, une épaisse couche d'anorthite garantirait la couleur vive du pigment. Afin de vérifier cette hypothèse, la densité de cristaux d'anorthite a été étudiée pour 9 zones de 8 échantillons (TZ05, TZ07, TZ08, TZ09, TZ10-BF, TZ10-BC, TZ16, TZ19, TZ20). La **Fig. III.7**, présente ainsi les zones pigmentaires des différents échantillons, organisées en quatre groupes.

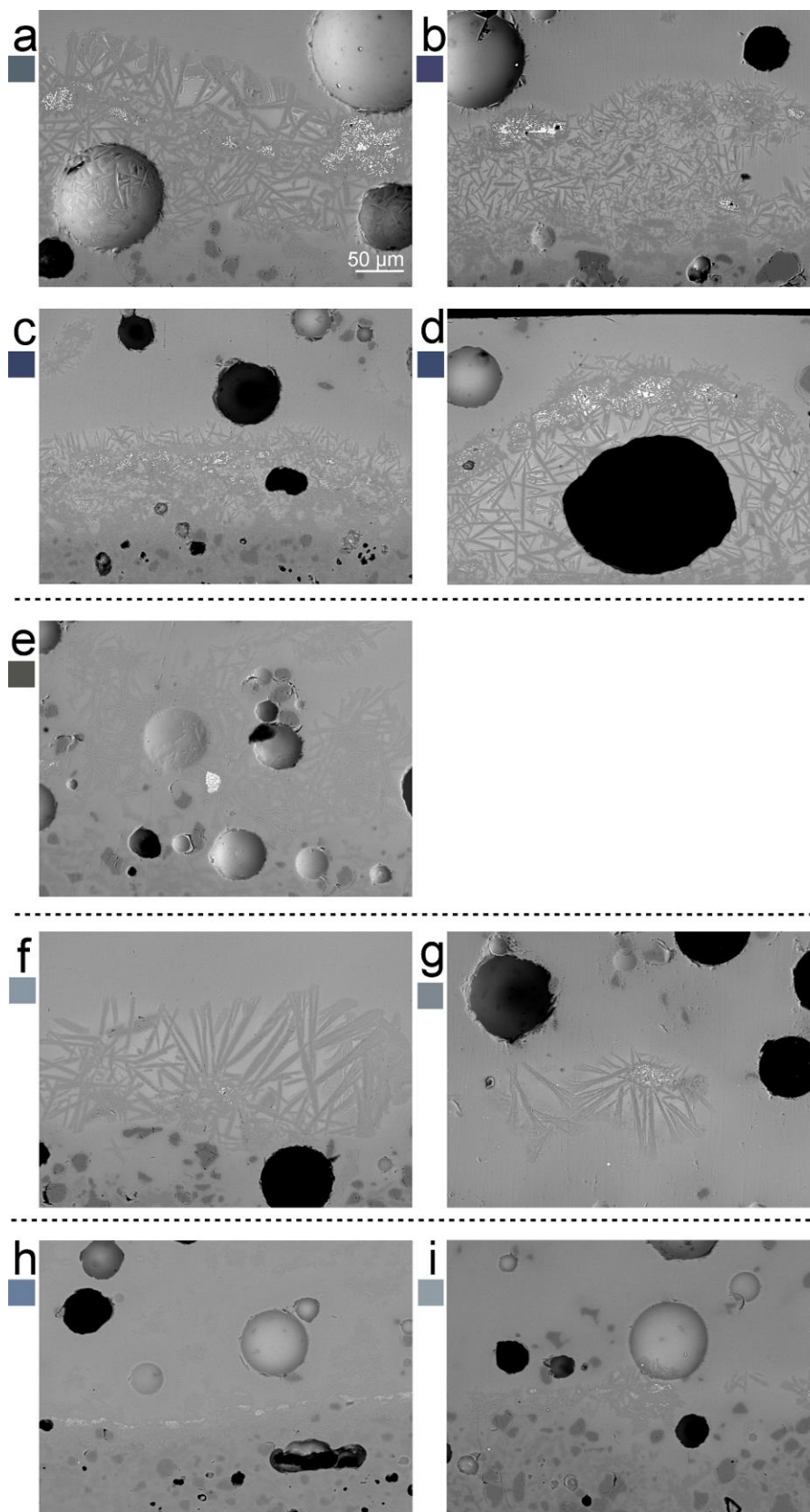


Figure III.7 : Vue en coupe des zones pigmentaires présentant des structures cristallines. Coupes transverses polies observées par microscopie électronique en mode électrons rétrodiffusés. La couleur mesurée par colorimétrie est également présentée.

(a) TZ05 ; (b) TZ08 ; (c) TZ09 ; (d) TZ10-BF; (e) TZ07 ; (f) TZ16; (g) TZ20; (h) TZ10-BC; (i) TZ19.

Le premier groupe, composé de TZ05, TZ08, TZ09 et TZ10-BF (bleu foncé) (**Fig. III.7a-b-c-d**) se caractérise par une zone pigmentaire de type C, bien développée et étendue sur une centaine de microns d'épaisseur et plusieurs centaines de microns de large. On observe la présence de cristaux brillants de pigment pris dans une gangue, d'une couche épaisse de cristaux aciculaires d'anorthite et d'une matrice vitreuse les englobant dans laquelle ont diffusé des éléments de transition (zone plus clair visible en mode électrons rétrodiffusés). Ce premier groupe comprend les échantillons avec le bleu le plus vif (TZ08, TZ09, TZ10) ($-22.98 < b^* < -23.96$), ainsi que TZ05 pourtant beaucoup plus verdâtre. Il comprend également les échantillons les plus foncés ($29.55 < L^* < 41.4$).

Le deuxième groupe ne comprend qu'un échantillon, TZ07 (**Fig. III.7e**). On observe une zone pigmentaire de type C peu développée mais étendue sur plusieurs centaines de microns d'épaisseur et de large. Les cristaux brillants de pigments ne sont pas pris dans une « gangue » et si les cristaux aciculaires d'anorthite sont développés, les éléments de transition ne semblent pas avoir diffusés dans la glaçure les entourant. Bien que très semblable, en morphologie, aux zones pigmentaires des échantillons les plus bleus, la composition très riche en fer n'a pas permis à une belle couleur bleue de se développer (*cf.* **Tableau III.1, p. 120**).

Le troisième groupe constitué de TZ16 et TZ20 (**Fig. III.7f-g**), se caractérise par une zone pigmentaire de type C bien développée mais peu étendue en largeur. De petits cristaux de pigments sont pris dans une « gangue » et entourés de cristaux aciculaires d'anorthite mais ils ne forment pas une couche homogène comme dans le cas des échantillons très bleus. Cela se traduit au niveau de la couleur par des bleus ternes et clairs ($55 < L^* < 62$).

Enfin, le dernier groupe composé de TZ10 (bleu clair) et TZ19 (**Fig. III.7h-i**), présente des zones pigmentaires où seuls des cristaux brillants de pigments apparaissent enrobés dans une « gangue ». On n'observe que peu, voire pas, de cristaux aciculaires d'anorthite. Au niveau de la couleur, TZ10-BC (bleu clair) présente des coordonnées a^* et b^* négatives et une coordonnée L^* élevée (51.55). Ces coordonnées correspondent à un bleu vif mais clair et tournant légèrement au vert. TZ19 présente également une coordonnée L^* élevée (66.94) mais les coordonnées a^* (-3.83) et b^* (-4.50) définissent un bleu clair, terne et tournant vers le verdâtre.

Par ailleurs, plusieurs échantillons présentent une zone de décor bleu sans structure cristalline (*cf.* **CHAPITRE II, Fig. II.6, p. 73**). Dans le cas des échantillons analysés par colorimétrie (TZ19 et TZ20), cette absence de structure cristalline dans la zone pigmentaire, se traduit par un bleu terne et peu intense. Un des processus qui peut mener à la détérioration du pigment est sa dissolution partielle ou totale dans la matrice vitreuse (Dondi *et al.* 2013). La dissolution des ions Co^{2+} dans les glaçures débute à une température de 900°C (Fahlman 2007). La diffusion de cet élément colorant dans la glaçure est donc facilitée par les cuissons à haute température telles que celles conduites par les artisans chinois. L'absence de cristaux d'anorthite pourrait avoir permis la dissolution du pigment et sa diffusion dans la phase vitreuse durant la cuisson, menant à des couleurs plus ternes.

III.1.3.4 Etude de cas : échantillon TZ10

L'échantillon TZ10 a attiré notre attention par la présence concomitante de lignes de décor bleu foncé et d'une sous-couche bleue claire (**Fig. III.8**). Sur la partie basse de la **Fig. III.8 (rectangle bleu)**, on observe que la fine couche « bleu clair » passe *sous* la couche « bleu foncé ». Il apparaît donc que le remplissage bleu clair a été posé dans un premier temps et les lignes bleu foncé peintes dans un second temps.

En microscopie électronique on observe que la partie « bleu foncé » et la partie « bleu clair » ne présentent pas la même morphologie :

- La partie « bleu foncé » possède une zone pigmentaire de type C, épaisse (environ 200 μm d'épaisseur). Les cristaux de pigment sont pris dans une « gangue » gris foncé et reposent sur une épaisse couche de cristaux aciculaires qui semble être remontée vers la surface sous l'effet d'une bulle. Les particules de pigment sont nombreuses, avec 894 particules décomptées sur une surface de 100 x 75 μm . Elles sont également relativement grosses, avec une taille moyenne de 0.795 μm^2 et une taille maximale pouvant dépasser 20 μm^2 .
- La partie « bleu clair » présente une zone pigmentaire beaucoup moins épaisse composée d'une fine couche de petits cristaux brillants globulaires pris dans une « gangue » gris foncé mais sans cristaux aciculaires. Les particules de pigment sont peu nombreuses, avec 245 particules décomptées sur une surface de 100 x 75 μm . Elles sont également petites, avec une taille moyenne de 0.232 μm^2 et une taille maximale ne dépassant pas les 7 μm^2 .

Ces deux types de décors diffèrent également de par la composition chimique des grains de pigments. Le **Tableau III.3** présente la teneur en éléments colorants des grains de pigments des zones bleu foncé (BF) et bleu clair (BC). Les cristaux de la zone bleu clair étaient trop petits pour obtenir une analyse sans la contribution de la matrice, mais les ratios entre éléments peuvent être utilisés pour comparer les compositions chimiques des deux zones. Les cristaux de la zone bleu foncé sont proportionnellement beaucoup plus riches en cobalt et en manganèse que la zone bleu clair. Alors que la zone bleu clair présente une proportion plus importante de fer, ce qui pourrait expliquer la coordonnée a^* négative et la couleur tournant vers le vert.

ID	Composition						Chromaticité		
	Fe	Mn	Co	Fe/Co	Mn/Co	Mn/Fe	L^*	a^*	b^*
TZ10BF	1.96	4.35	8.16	0.24	0.53	2.22	31.37	2.24	-23.47
TZ10BC	1.90	1.13	3.46	0.55	0.33	0.59	51.55	-1.40	-19.58

Tableau III.3 : Tableau présentant les valeurs $L^*a^*b^*$ en fonction de la teneur en éléments colorants (en pourcentage atomique) présents dans les cristaux de pigment des zones de TZ10 BF (bleu foncé) et BC (bleu clair). Les ratios Fe/Co, Mn/Co et Mn/Fe sont également indiqués.

Ainsi, la zone bleu foncé se distingue de la zone bleu clair par une concentration en cobalt plus élevée, qui assure un bleu plus vif, et une teneur en manganèse plus importante qui pourrait avoir un impact sur l'assombrissement du décor. La zone bleu foncé présente également des particules de pigments plus nombreuses et plus grosses que dans la zone bleu clair. En outre, ces particules de pigment sont entourées d'une épaisse couche de cristaux aciculaires d'anorthite ce qui n'est pas le cas dans la zone bleu clair. La présence de cristaux d'anorthite autour des particules de pigment dans la zone bleu foncé pourrait avoir eu pour effet d'assurer la netteté du dessin puisque les zones bleu foncé correspondent en surface à des lignes fines et précises, dessinées sur une sous-couche bleu clair.

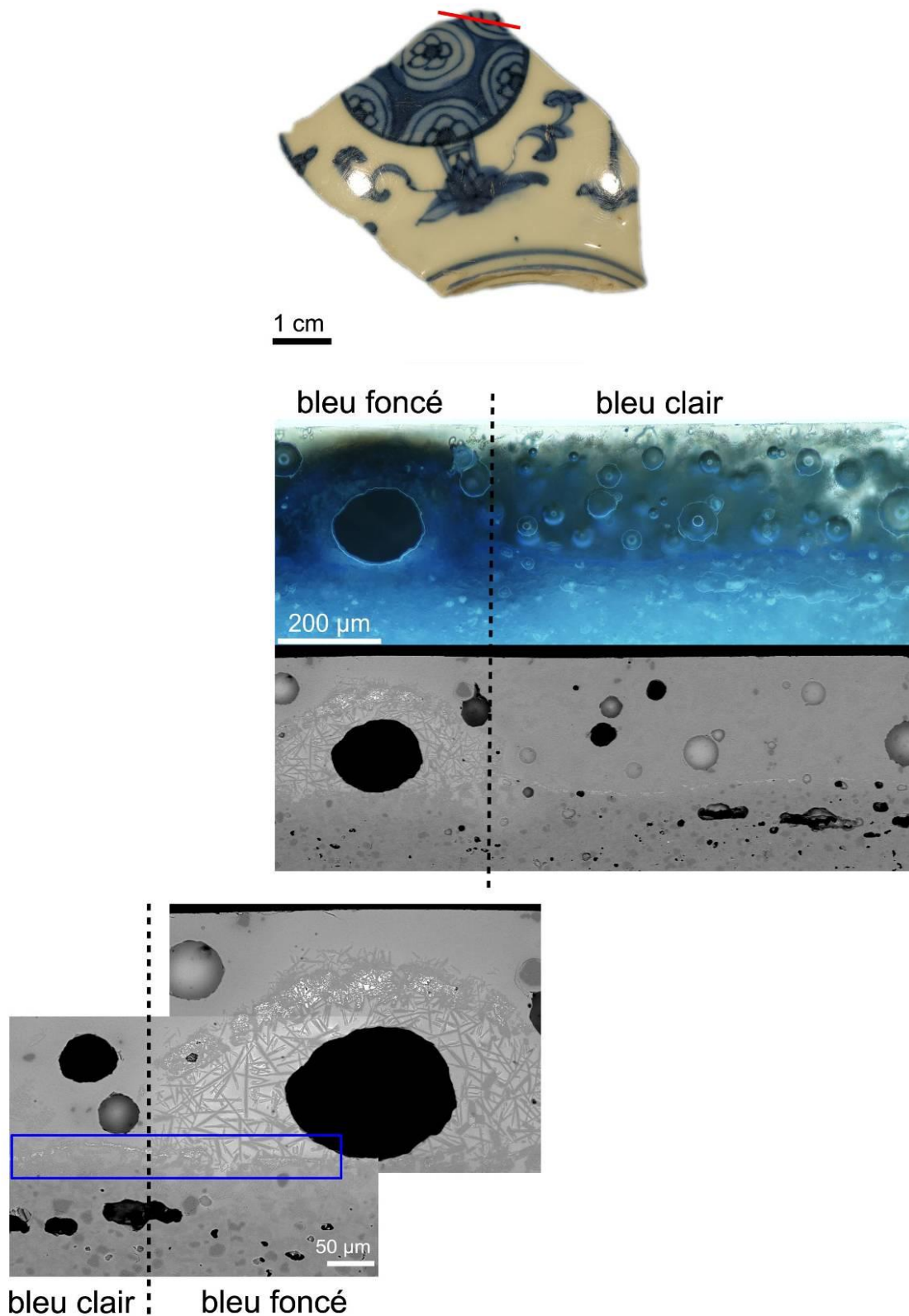


Figure III.8 : Vue générale et en coupe de l'échantillon TZ10.

Haut : photographie du tessou, l'emplacement de la découpe a été indiqué par un trait rouge.

Milieu : coupes transverses polies observées par microscopie optique en champ sombre et par microscopie électronique en mode électrons rétrodiffusés.

Bas : détail en microscopie électronique en mode électrons rétrodiffusés du passage de la zone bleu foncé à la zone bleu clair. La sous-couche bleu clair passant sous la ligne bleu foncé est signifiée par un rectangle bleu.

III.1.3.5 Impact de la glaçure

L'analyse colorimétrique a montré que les glaçures n'étaient pas incolores mais pouvaient être légèrement teintées dans le domaine du vert-jaune ou du vert-bleuté. Le **Tableau III.4** présente la teneur en éléments colorants en fonction de la chromaticité. Le fer apparaît comme l'élément colorant principal des glaçures. Dans les verres, le fer sous forme ionique est généralement présent sous deux états d'oxydation. Le Fe^{2+} donne au verre une couleur bleu pâle alors que le Fe^{3+} est responsable d'une couleur jaune (Möncke *et al.* 2014). Des couleurs supplémentaires (ambre, vert-bleu, brun) peuvent être obtenues en fonction des proportions Fe^{2+} et Fe^{3+} (Green, Hart 1987). Le ratio entre ces deux espèces de fer, dépend de la composition du verre ainsi que des conditions de cuisson : atmosphère, température et temps de cuisson (Bamford 1977 ; Bingham, Jackson 2008 ; Möncke *et al.* 2014). Le fer, n'a sans doute pas été ajouté intentionnellement en tant qu'élément colorant mais c'est un composé naturellement présent dans la matière première. De nos jours, le fer est enlevé des préparations de glaçures à l'aide d'un aimant.

ID	Composition		Chromaticité		
	FeO	MnO	L^*	a^*	b^*
7.9.17	0.57		79.22	-2.87	3.10
TZ05	0.84	0.62	69.1	-1.53	5.11
TZ08	0.66		51.6	-4.19	2.69
TZ09	0.71		74.35	-4.11	1.02
TZ10	0.67		79.19	-3.04	1.36
TZ16	0.82		75.98	-2.90	4.48
TZ19	0.70		75.06	-4.59	1.82

Tableau III.4 : Tableau présentant les valeurs $L^*a^*b^*$ en fonction de la teneur en éléments colorants présents dans la glaçure transparente des zones sans décor.









































ID	Décor bleu				Glaçure				Décor bleu calculé		
	L^*	a^*	b^*	Couleur	L^*	a^*	b^*	Couleur	a^*	b^*	ΔE
7.9.17BF	39.59	2.74	-21.91		79.22	-2.87	3.10		5.61	-25.01	4.22
8.11.04BF	39.4	3.42	-27.14		81.0	-4.25	-0.23		7.67	-26.91	4.26
TZ05BC	41.4	-3.99	-8.09		69.1	-1.53	5.11		-2.46	-13.02	5.16
TZ06BF	39.9	-3.73	-6.64		69.9	-1.48	5.07		-2.25	-11.71	5.28
TZ07BF	35.4	-2.66	3.18		68.3	-1.48	3.72		-1.18	-0.54	4.00
TZ08BF	30.5	5.76	-23.96		51.6	-4.19	2.69		9.95	-26.65	4.98
TZ09BF	29.55	2.77	-22.98		74.35	-4.11	1.02		6.88	-24.00	4.23
TZ10BF	31.37	2.24	-23.47		79.19	-3.04	1.36		5.28	-24.83	3.33
TZ11BF	39.70	2.26	-23.21		75.39	-4.53	0.99		6.79	-24.02	4.60
TZ12BC	58.19	-3.24	-10.68		76.61	-3.82	2.88		0.58	-13.56	4.78
TZ13BF	51.4	-2.42	-5.50		69.49	-3.94	3.27		1.52	-8.77	5.12
TZ14BC	48.64	-2.38	-13.21		71.53	-2.81	3.21		0.43	-16.42	4.27
TZ16BC	61.78	-3.20	-8.35		75.98	-2.90	4.48		-0.30	-12.83	5.34
TZ18BF	36.20	1.60	-14.43		73.13	-4.81	4.51		6.41	-18.94	6.59
TZ19BF	63.98	-3.84	-5.45		75.06	-4.59	1.82		0.75	-7.27	4.94
TZ20BC	55.94	-2.37	-5.76		74.17	-5.45	2.18		3.08	-7.94	5.87
TZ21BF	39.23	-3.98	-15.57		74.41	-3.16	4.47		-0.82	-20.04	5.47
TZ22BF	54.52	-3.19	-2.84		70.56	-4.68	1.18		1.49	-4.02	4.83
TZ23BF	39.23	-3.98	-15.57		71.72	-4.82	2.53		0.84	-18.10	5.44
TZ27BF	48.44	-4.17	-2.54		64.65	-1.95	4.14		-2.22	-6.68	4.58

Tableau III.5 : Tableau présentant les valeurs colorimétriques $L^*a^*b^*$ mesurées pour les décors bleus et la glaçure et les valeurs colorimétriques calculées pour les décors bleus lorsque l'on soustrait la contribution de la glaçure. Les ΔE entre les valeurs colorimétriques des décors bleus mesurées et calculées sont également présentés. Les couleurs correspondant aux coordonnées colorimétriques mesurées sont reportées.

Le **Tableau III.5** présente les valeurs colorimétriques mesurées pour les décors bleus et la glaçure et les valeurs colorimétriques calculées pour les décors bleus si l'on soustrait la contribution de la glaçure. La glaçure influe plus particulièrement sur les paramètres a^* et b^* , procurant un aspect plus verdâtre et atténuant la vivacité du bleu initial. Afin d'observer la différence de couleur entre les décors bleus avec glaçure et les décors bleu sans glaçure, le ΔE a été mesuré pour chaque échantillon. Le ΔE est défini comme une mesure de différence entre deux couleurs, selon la formule établie en 1976 par la Commission internationale de l'éclairage (CIE) :

$$\Delta E = \sqrt{(L^*_2 - L^*_1)^2 + (a^*_2 - a^*_1)^2 + (b^*_2 - b^*_1)^2}$$

où : L^*_1 , a^*_1 et b^*_1 sont les coordonnées dans l'espace colorimétrique CIE Lab de la première couleur à comparer et L^*_2 , a^*_2 et b^*_2 celles de la seconde.

On considère qu'en dessous de $\Delta E = 2$ l'œil humain n'est pas capable de discerner une différence de couleur. Dans le cas de nos échantillons le ΔE est compris entre 3.33 (TZ10-BF) et 6.59 (TZ18-BF). La couleur de la glaçure a donc un réel impact sur la couleur finale du décor bleu en faisant l'effet d'un calque. Pour TZ05, par exemple, qui présente un ΔE de 5.16, la glaçure jaunâtre diminue la vivacité du bleu qui passe de $b^* -13.02$ à -8.09 .

III.1.4 Conclusions sur la couleur

Les décors du groupe colorimétrique A, possédant le bleu le plus vif (coordonnée colorimétrique $b^* > -22.98$), sont caractérisés par une zone pigmentaire présentant des gros grains de pigment (taille moyenne $> 0.4 \mu m^2$) en grande quantité. Ces grains de pigment sont composés d'aluminate de cobalt ($CoAl_2O_4$) substitué en manganèse et fer. Il s'agit des grains les plus riches en cobalt et où la proportion de fer est faible. Il semble qu'un pourcentage non négligeable de manganèse soit associé, dans certains cas, avec un assombrissement des décors (cf. TZ10 bleu foncé). Les grains de pigments sont également entourés d'une épaisse couche de cristaux aciculaires d'anorthite qui évite leur dissolution dans la matrice vitreuse. L'échantillon TZ09 présente une taille et une densité de grains de pigment moins importante que le reste des échantillons du groupe A mais la teneur en cobalt et l'épaisse couche de cristaux d'anorthite assurent l'obtention d'une couleur vive.

Les décors colorimétriques du groupe C, caractérisés par un bleu terne et verdâtre, présentent une microstructure plus hétérogène. Dans le cas des échantillons TZ19 et TZ20, les grains de pigments sont également de l'aluminate de cobalt ($CoAl_2O_4$) substitués en manganèse et fer mais plusieurs éléments ont une incidence sur la vivacité et l'intensité de la couleur. Le nombre et la taille moyenne des particules de pigment sont moins élevés que pour les échantillons du groupe A, et on observe peu, voire pas, de cristaux d'anorthite. Le pigment semble donc avoir diffusé dans la glaçure pendant la cuisson à haute température. Les cristaux de pigments sont également moins riches en cobalt et plus riches en fer que ceux du groupe A, ce qui a eu un impact sur la vivacité du bleu. Par ailleurs, la zone pigmentaire de l'échantillon TZ16 est constituée de grains de pigment de petites tailles présentant une proportion importante de magnésium et peu de cristaux d'anorthite ; la substitution en magnésium ce qui a un impact négatif sur la vivacité du bleu. Enfin, l'échantillon TZ05 est proche des échantillons du groupe A par la taille moyenne des particules, la teneur en cobalt et l'épaisse couche d'anorthite entourant les grains de pigment. Néanmoins, la couleur beaucoup plus

verdâtre, est probablement due à une structure différente du pigment où les ions Co^{2+} occupent en parti les sites octaédriques. Néanmoins, en l'absence d'analyses nous permettant d'identifier les sites occupés par les ions dans la structure spinelle, ceci reste une hypothèse.

Les décors grisâtres du groupe colorimétrique D (TZ07) sont dus à une teneur importante en fer qui a permis la formation de cristaux d'hercynite (FeAl_2O_4) lors d'une cuisson en atmosphère réductrice.

Enfin, la couleur intrinsèque de la glaçure a également un impact sur la couleur des décors puisqu'elle crée l'effet d'un calque, pouvant atténuer la vivacité du bleu.

III.2 Approche expérimentale des réactions chimiques durant la cuisson

III.2.1 État de la recherche et problématique

Nous avons vu dans la partie précédente, que la couleur bleue vive est liée à la présence dans la zone pigmentaire de cristaux d'aluminate de cobalt entourés de cristaux aciculaires d'anorthite. Nous avons également vu, dans le **CHAPITRE II**, que cette microstructure diffère de celle des exemplaires de la dynastie Yuan (1269-1378) où le pigment s'est dissous dans la glaçure ou a précipité sous forme d'oxydes mixtes fer-cobalt. L'objectif de ce chapitre est de déterminer les réactions chimiques se produisant durant la cuisson entre le pigment à base de cobalt et la glaçure calco-alkaline, ceci dans le but de mieux comprendre les différences observées entre les microstructures des productions Yuan (1269-1378) et Ming moyen (1436-1572)/Qing moyen (1735-1850).

Nous savons qu'au-dessus de 800°C, les composés à base de cobalt (oxydes, carbonates, chlorate, sulfate...) possiblement présents dans le pigment brut sont transformés en ions Co^{2+} . Avec l'augmentation de la température, Co^{2+} pourrait interagir avec les ions Al^{3+} présents dans la glaçure pour former CoAl_2O_4 . Cet oxyde mixte est habituellement synthétisé à haute température par une réaction à l'état solide entre les deux oxydes (Bolt *et al.* 1998 ; Colinas, Areán 1994). P. H. BOLT *et al.* (1998) ont montré qu'un mélange de $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ chauffé à 1000°C permet la formation de CoAl_2O_4 au dépend de Co_3O_4 . Le processus de formation de CoAl_2O_4 est largement exothermique et par conséquent, une fois formée, cette phase est très stable à haute température et sous haute pression (D'Ippolito *et al.* 2012). De ce fait :

- Dans le cas de nos glaçures, CoAl_2O_4 peut-il se former durant la cuisson par réaction des oxydes de cobalt (Co_3O_4) avec l'aluminium présent dans la glaçure où doit-il être synthétisé en amont avant la pose des décors ?
- CoAl_2O_4 est-il stable dans la glaçure à haute température ?

Par ailleurs, dans le cas des échantillons Ming moyen (1436-1572)/Qing moyen (1735-1850), on peut se demander pourquoi malgré la concentration élevée et homogène de calcium dans la glaçure, les cristaux d'anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) se sont formés majoritairement dans la zone pigmentaire. Un ajout de calcium dans le pigment pourrait-il être à l'origine de la formation de cette phase dans la zone pigmentaire des échantillons Ming moyen (1436-1572)/Qing moyen (1735-1850) ?

Afin d'étudier les réactions chimiques impliquées durant la cuisson, trois mélanges ont été réalisés :

- oxyde de cobalt (Co_3O_4) + poudre de glaçure : pour observer la formation ou non d'aluminate de cobalt (CoAl_2O_4) durant la cuisson ;
- aluminate de cobalt (CoAl_2O_4) + poudre de glaçure : pour déterminer la tenue de la phase à haute température ;
- aluminate de cobalt (CoAl_2O_4) + poudre de glaçure + CaO : pour voir l'impact ou non de l'ajout de calcium sur la formation d'anorthite.

Dans un premier temps, la glaçure a été caractérisée au CEMES par DRX et MEB-EDS afin d'obtenir sa composition exacte avant chauffe. Puis, elle a subi plusieurs recuits entre 1000°C et 1200°C couplés avec des mesures DRX afin de suivre les transformations de phase et d'en déterminer la température de vitrification. Enfin, les trois mélanges précédemment cités ont été analysés par DRX et spectroscopie Raman, à température ambiante et après un recuit à 1100°C afin d'étudier l'évolution en température des mélanges glaçure+cobalt et glaçure+cobalt+calcium. La température de 1100°C a été choisie car c'est celle où le plus de phases sont en présence.

Dans un second temps, la glaçure et les mélanges glaçure+cobalt ont été étudiés sur la ligne ID22 de l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble) dédiée à la diffraction sur poudre à haute résolution.

III.2.2 Préparation des échantillons et paramètres de recuit

III.2.2.1 Préparation des échantillons

La poudre de glaçure utilisée dans le cadre de cette expérience nous a été fournie par l'Institut de la céramique de Jingdezhen (Jiangxi, Chine) par le biais du professeur Tiequan ZHU (Archaeometry Lab, Université Sun Yat-Sen, Guangzhou, Chine). Il s'agit de la glaçure incolore qui est utilisée actuellement dans les répliques de porcelaines anciennes. Sa recette est restée relativement inchangée depuis la dynastie Yuan (1269-1378). Elle est composée d'un mélange de « pierre à glaçure », une roche micacée riche en albite, et de « cendre à glaçure », du calcaire réduit en poudre par calcination. Les oxydes de cobalt et de calcium utilisés sont des produits synthétiques : le Co_3O_4 a été acheté à la société Sigma-Aldrich (code produit 637025), le CoAl_2O_4 à la société Alfa Aesar (code produit 17686) et le CaO à la société Acros Organics (code produit 422830010).

Pour les mélanges :

- les oxydes de cobalt (Co_3O_4 , CoAl_2O_4) ont été mélangés individuellement à la glaçure à hauteur de 6% massique ;
- pour les mélanges cobalt+glaçure+calcium, un premier mélange CoAl_2O_4 (60% massique) + CaO (40% massique) a été réalisé, puis le tout a été mélangé à la glaçure à hauteur de 10% massique.

La poudre de glaçure et les différents mélanges ont été finement broyés, mis dans un moule à pastiller Eurolabo d'un diamètre de 8 mm, puis frittés, à froid à l'aide d'une presse hydraulique manuelle Specac. Dans le cadre des analyses à l'ESRF, les matériaux bruts et les mélanges sous forme de poudre ont été insérés dans des capillaires de quartz afin de pouvoir supporter de hautes températures.

III.2.2.2 Conditions de la montée en température

Pour les analyses préliminaires à l'étude synchrotron, les pastilles de glaçure et de mélanges ont été déposées sur des plaquettes de mullite et recouvertes par des cassettes d'alumine. Elles ont ensuite subi un recuit dans un four de laboratoire haute température Carbolite RHF 15/3. La montée en température et le refroidissement ont été réalisés à raison

de 1°/mn. Pour le premier lot de pastilles le palier a été maintenu à 1000°C, pour le second lot à 1100°C, pour le troisième lot à 1150°C, puis pour le dernier lot à 1200°C. Chaque palier a été maintenu pendant 10 h.

Sur la ligne ID22 de l'ESRF la montée en température était contrôlée par la puissance électrique délivrée aux lampes du four miroir. Seul le paramètre du nombre de watt, et non de la température, pouvait être contrôlé. La montée en température a fait l'objet de 9 points de mesure en moyenne (tous les 25 ou 50 watts entre 50 et 300 watts), et le refroidissement de 5 points de mesures en moyenne (entre 219 et 49 watts). Les diagrammes de diffractions ont été mesurés entre -2° et 21° à une vitesse de balayage de 2°/minute. Pour chaque puissance entre 4 et 6 scans ont été réalisés. Les poudres étudiées ont été insérées dans des capillaires de quartz et mêlées à de la poudre de platine afin d'utiliser le signal de diffraction du platine pour les calibrations de température. La température a été déduite du paramètre de maille du platine mesuré sur les diagrammes de diffraction dont l'élongation avec la température est connue.

III.2.3 Évolution en température de la glaçure

III.2.3.1 Composition de la glaçure

La poudre de glaçure a été analysées par MEB-EDS afin d'en connaître la composition chimique. Les composants majeurs sont SiO₂ (69.7 wt%), CaO (13.1 wt%) Al₂O₃ (10.9 wt%), K₂O (3.6 wt%), et les composants mineurs, Na₂O (1.6 wt%), MgO (1.1 wt%) et FeO (<1 wt%). La matière première fournie est donc une poudre de glaçure aluminosilicate calco-potassique dont les concentrations en éléments majeurs sont proches des compositions mesurées dans les glaçures de nos échantillons (*cf.* CHAPITRE II, Tableau II.1, p. 63). La glaçure brute est cependant légèrement plus riche en CaO que celle des échantillons archéologiques.

Le diagramme de diffraction de la glaçure enregistré sur ID22 (ESRF) à température ambiante est présenté en **Fig. III.9**. Ces mesures ont permis d'identifier la présence de quartz (SiO₂), de calcite (CaCO₃), de dolomite (CaMg(CO₃)₂), de feldspaths calco-sodiques (avec une structure de type albite au vue de la position des raies) et potassiques (de type microcline). Au vue de l'intensité des pics, le quartz et la calcite sont les deux phases majoritaires dans la glaçure. La finesse des pics indique également qu'elles sont bien cristallisées.

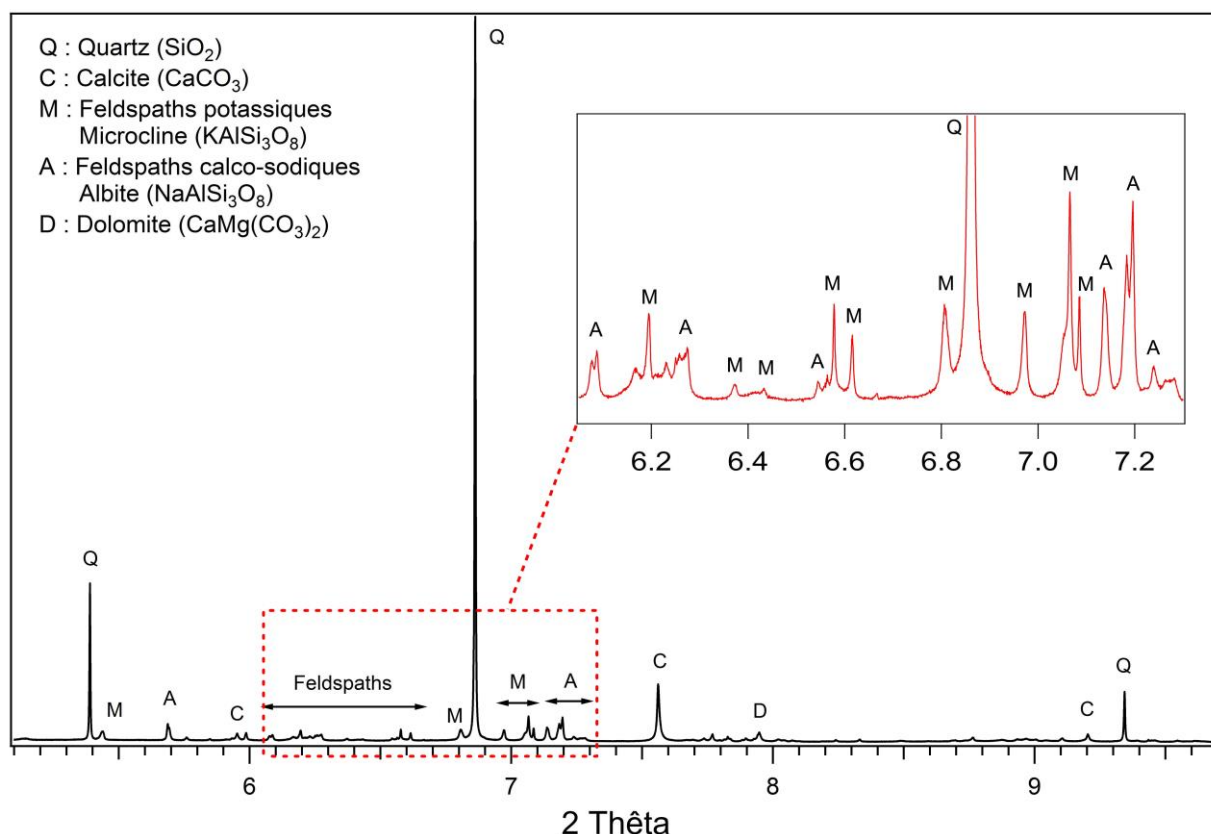


Figure III.9 : Diagramme de diffraction de rayons X de la glaçure brute à température ambiante, enregistré sur ID22 (ESRF) : longueur d'onde 0.40026659 Å.

III.2.3.2 Transformations de phases en fonction de la température

La **Fig. III.10** présente le diagramme de diffraction de la glaçure avant cuisson (RT) et après recuit à plusieurs températures (1000°C, 1100°C, 1150°C, 1200°C). Les diagrammes sont accompagnés d'images en microscopie optique montrant l'évolution de la microstructure avec la cuisson.

Les pastilles recuites à 1000°C observées par microscopie optique ont conservé leur couleur beige et on peut voir de nombreuses inclusions blanches et noires. Les mesures DRX en laboratoire confirment la présence de quartz (SiO_2), de feldspaths calco-sodiques et potassiques et d'un diopside identifié comme riche en aluminium avec comme formule chimique possible $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Al})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$. Au vue de l'intensité des pics, le quartz et les feldspaths sont les deux phases les plus présentes dans la glaçure. La finesse des pics indique également qu'elles sont bien cristallisées. Le diopside en revanche présente des pics moins intenses et moins fins qui témoignent d'un moins bon degré de cristallisation. La présence d'anorthite et de diopside à cette température n'est pas étonnante. Le diopside, notamment, commence à se former entre 800 et 900°C (Cultrone *et al.* 2001).

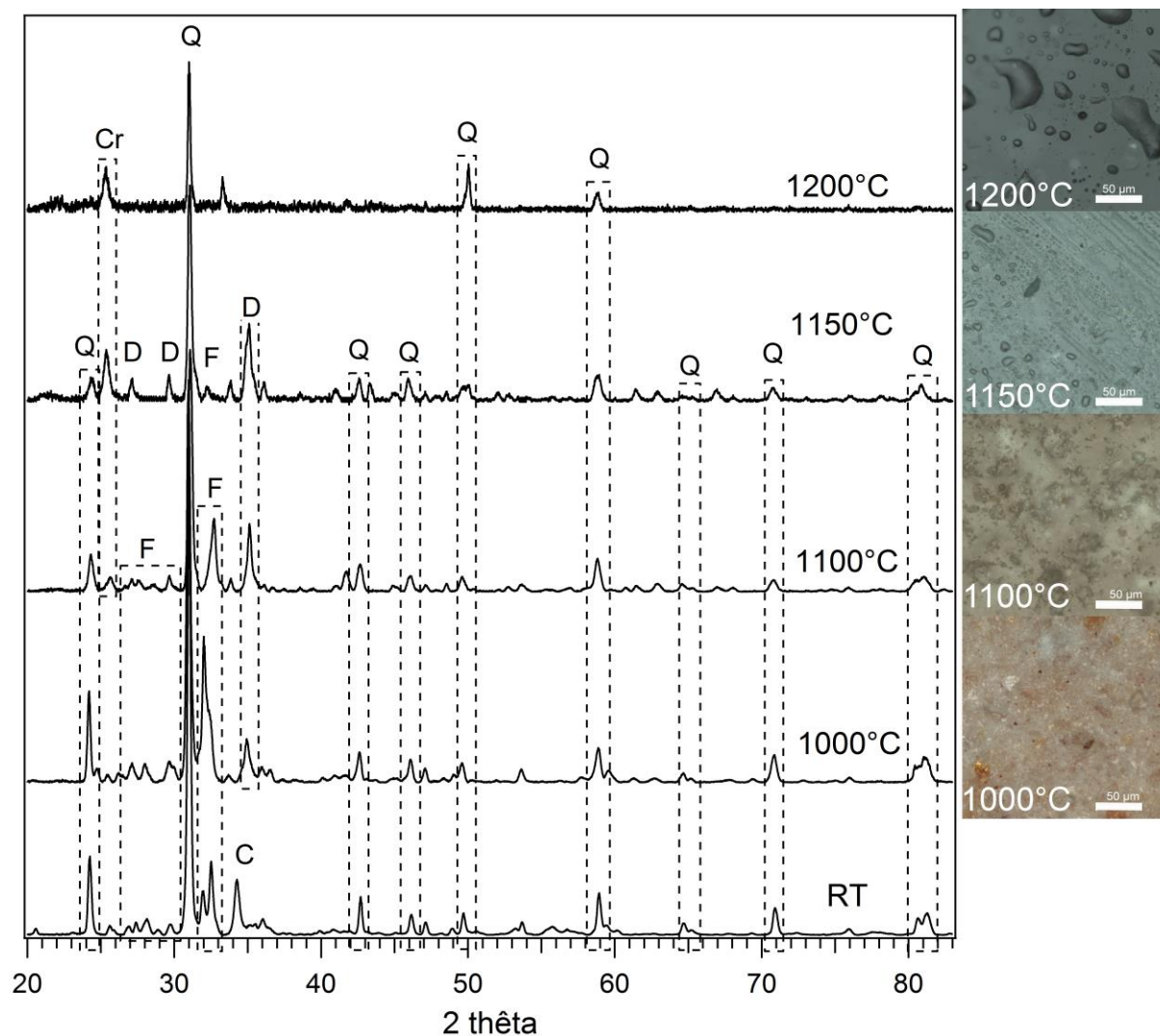


Figure III.10 : Diagramme de diffraction de rayons X de la glaçure avant cuisson (RT) et après recuit à plusieurs température (1000, 1100, 1150 et 1200°C), enregistré sur un diffractomètre à anticathode de cobalt : longueur d'onde 1.78886 Å. Le fond a été soustrait. Les images des pastilles par microscopie optique sont également présentées.

Q : quartz (SiO_2) ; C : calcite (CaCO_3) ; F : feldspaths ; D : diopside riche en aluminium de type $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Al})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$; Cr : cristobalite (SiO_2).

Les pastilles recuites à 1100°C ont conservé leur couleur beige mais on observe moins de grains. Les mesures DRX confirment la présence de quartz, de feldspaths calco-sodiques et potassiques et de diopside. Le quartz est toujours la phase principale mais les pics principaux des feldspaths et du diopside sont d'égale intensité. Le pic du diopside est également plus fin témoignant d'une cristallisation plus avancée. Dans les argiles calcaires ($\text{CaO} > 10 \text{ wt\%}$), on observe une augmentation de la concentration du diopside avec l'augmentation de la température (Cultrone *et al.* 2004), ce qui explique l'augmentation en intensité du pic principal du diopside. Par ailleurs, le petit pic à 26° pourrait correspondre à un début de cristallisation de la cristobalite (SiO_2). Cette phase est issue de la transformation structurale du quartz et commence à se développer à partir de 1100-1150°C (Aras 2004).

Les pastilles recuites à 1150°C sont transparentes et vitrifiées. Quelques petites bulles ainsi qu'un certain nombre de grains blancs, bruns et noirs sont encore visibles. Le diagramme de diffraction enregistré en laboratoire sur le recuit à 1150°C montre des

changements assez importants. Le quartz est toujours la phase majoritairement en présence, mais sa proportion diminue au profit de la cristobalite dont les pics sont plus intenses et plus fins que sur le diagramme précédent. Les feldspaths et le diopside sont toujours présents mais la raie principale des feldspaths est très peu intense à la différence du diopside qui est la deuxième phase majoritaire.

Enfin, les pastilles recuites à 1200°C sont transparentes, entièrement vitrifiées et présentes de nombreuses bulles de tailles moyennes. Sur le diagramme de diffraction enregistré en laboratoire, seul le quartz et la cristobalite sont encore présents mais la proportion de cristobalite vis-à-vis du quartz est beaucoup plus importante qu'à 1150°C. Cela pourrait s'expliquer par le fait qu'à cette température, les feldspaths et le diopside aient fondu pour former la matrice vitreuse.

Sur les diagrammes de diffraction présentés sur la **Fig. III.10**, le fond a été soustrait afin de faciliter l'identification des phases. Sur les diagrammes bruts on voit apparaître une bosse très peu intense entre 20° et 40° dès 1000 °C, témoignant des débuts de formation de la phase vitreuse. Cette bosse devient particulièrement intense dès 1150°C avec l'avancée de la vitrification de la glaçure.

III.2.4 Évolutions en température des mélanges glaçure/cobalt

III.2.4.1 Mélange glaçure/ Co_3O_4

La **Fig. III.11** présente le diagramme de diffraction du mélange glaçure+ Co_3O_4 avant cuisson (RT) et après recuit à 1100°C. Avant cuisson, les mesures par DRX montrent les phases déjà observées dans la glaçure (*cf.* **Fig. III.10**) (quartz, calcite, feldspaths) ainsi que de l'oxyde de cobalt (Co_3O_4). Après un recuit à 1100°C, les diagrammes de diffraction enregistré en laboratoire présentent les phases déjà observées pour la glaçure (*cf.* **Fig. III.10**) (quartz, feldspaths, diopside, cristobalite) mais aucune phase cristalline à base de cobalt. Il est possible que le cobalt ait diffusé dans la matrice vitreuse lors de la cuisson. Dans ce recuit, l'aluminate de cobalt ne s'est pas formé par réaction du cobalt à haute température avec l'aluminium présent dans la glaçure.

La **Fig. III.12** présente les diagrammes de diffraction du mélange glaçure+ Co_3O_4 mesurés sur ID22 (ESRF, Grenoble) avec la montée en température (entre la température ambiante (RT) et 1337°C). Les raies de diffraction correspondant à Co_3O_4 sont peu intenses mais observables jusqu'à une température estimée de 1096°C puis disparaissent, ce qui confirme la diffusion du cobalt. Les diagrammes de diffraction mesurés lors de la descente en température n'ont montré aucune recristallisation durant le refroidissement.

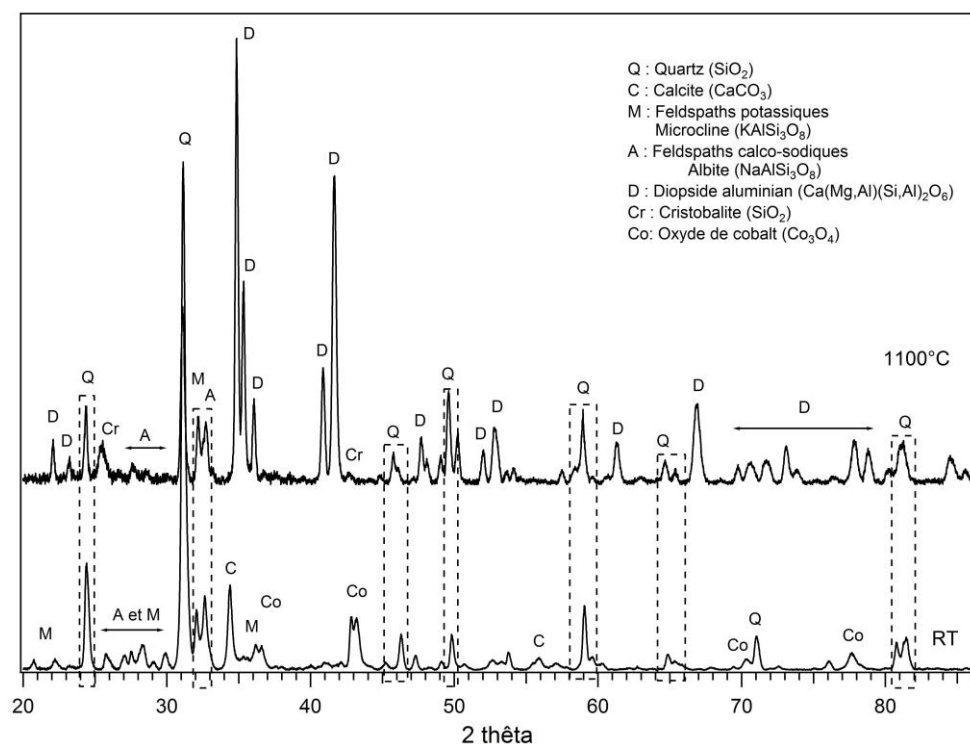


Figure III.11 : Diagrammes de diffraction de rayons X du mélange glaçure+ Co_3O_4 avant cuisson (RT) et après recuit à 1100°C , enregistrés sur un diffractomètre à anticathode de cobalt : longueur d'onde 1.78886 \AA . Le fond a été soustrait.

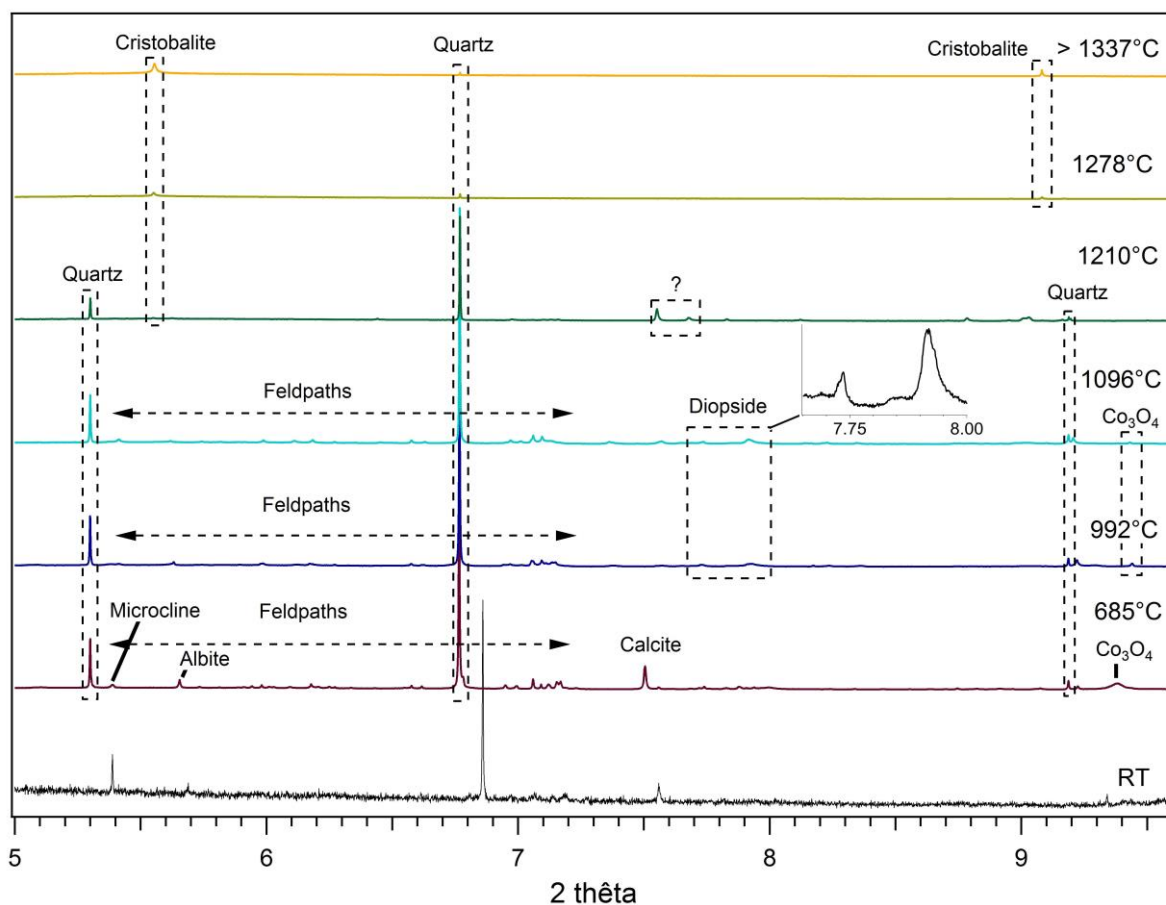


Figure III.12 : Diagrammes de diffraction de rayons X du mélange glaçure+ Co_3O_4 , enregistrés sur poudre à ID22 (ESRF) : longueur d'onde 0.40026659 \AA .

III.2.4.2 Mélange glaçure/ CoAl_2O_4

La **Fig. III.13** présente le diagramme de diffraction du mélange glaçure+ CoAl_2O_4 avant cuisson (RT) et après recuit à 1100°C . Les mesures par DRX en laboratoire confirment la même composition minéralogique que le mélange précédent mais l'oxyde de cobalt (Co_3O_4) y est remplacé par de l'aluminate de cobalt (CoAl_2O_4). Après un recuit à 1100°C , le diagramme de diffraction présente les mêmes phases que le recuit précédent (quartz, diopside, feldspaths sodiques et plagioclases, cristobalite) mais l'aluminate de cobalt est toujours présent. Il a résisté à la montée en température.

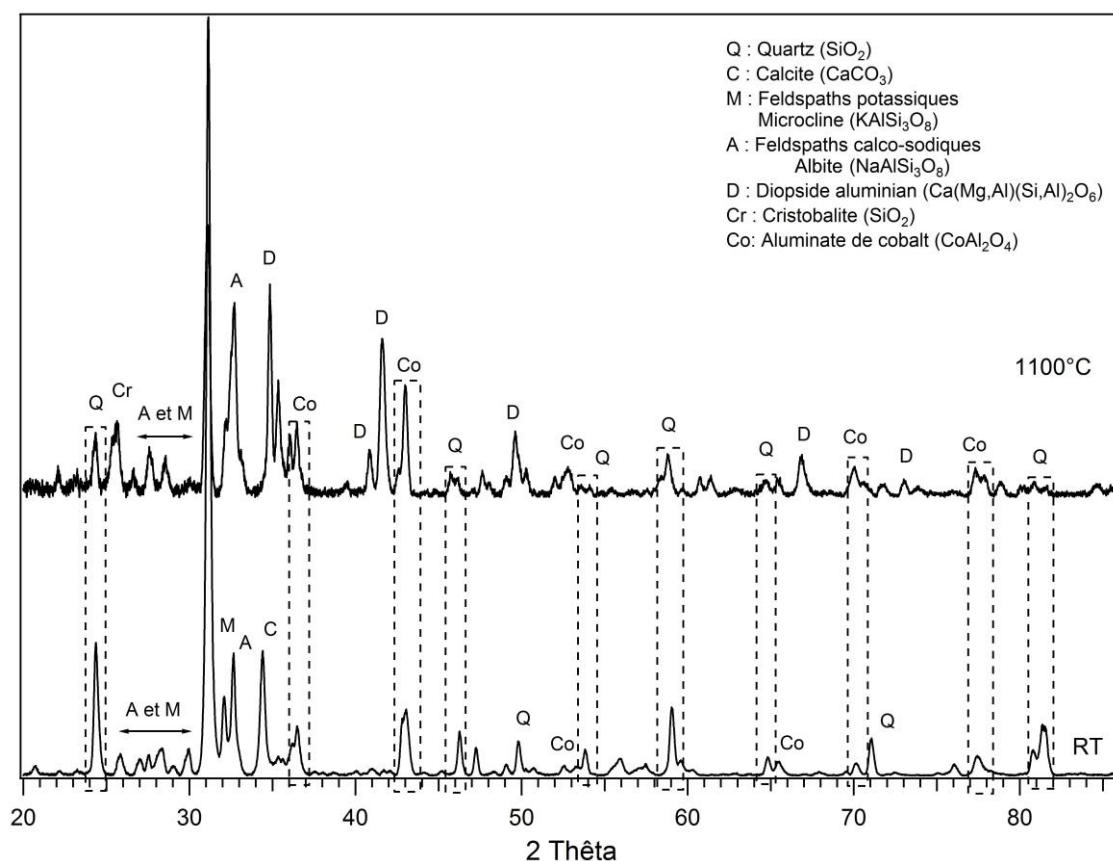


Figure III.13 : Diagramme de diffraction de rayons X du mélange glaçure+ CoAl_2O_4 avant cuisson (RT) et après recuit à 1100°C , enregistrés sur un diffractomètre à anticathode de cobalt : longueur d'onde 1.78886 \AA . Le fond a été soustrait.

La présence de diopside, de quartz et d'aluminate de cobalt après recuit à 1100°C a également été confirmée par micro-spectroscopie Raman en réalisant des pointés sur une pastille (**Fig. III.14**). Le quartz a été identifié grâce à sa raie principale à 459 cm^{-1} et ses trois raies à plus basse fréquence ($121, 194 \text{ et } 257 \text{ cm}^{-1}$) (Krishnamurti 1958 ; Smith, Clark 2004). La présence d'aluminate de cobalt a été confirmée par la présence de deux raies fines à $200 \text{ et } 515 \text{ cm}^{-1}$ (Bouchard, Gambardella 2010 ; D'Ippolito *et al.* 2015). Enfin, le diopside, difficile à différencier d'autres pyroxènes en DRX du fait de la proximité de leur paramètre de maille, a été identifié en micro-spectroscopie Raman grâce au doublet entre $300 \text{ et } 400 \text{ cm}^{-1}$ et aux deux raies intenses à $662 \text{ et } 1010 \text{ cm}^{-1}$ (Prencipe *et al.* 2012).

La **Fig. III.15** présente les diagrammes de diffraction du mélange glaçure+ CoAl_2O_4 enregistrés sur ID22 (ESRF, Grenoble) avec la montée en température (entre la température ambiante et 1067°C). Les raies correspondant à l'aluminate de cobalt sont intenses, fines et se maintiennent jusqu'à la vitrification.

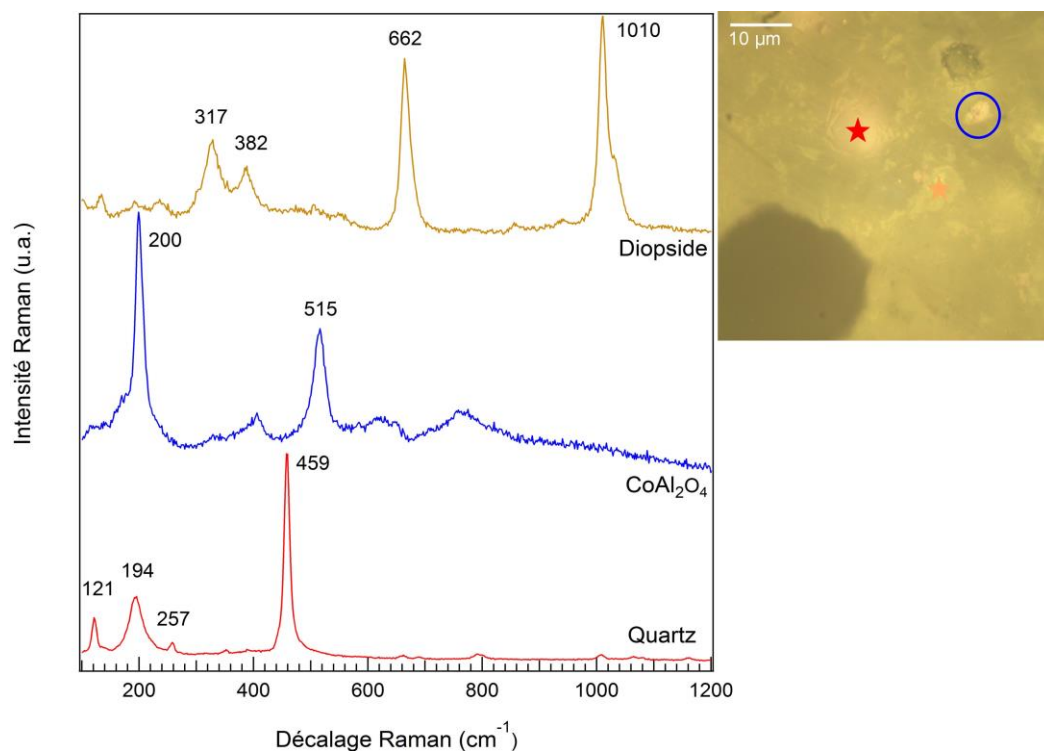


Figure III.14 : Spectres Raman mesurés par pointés sur une pastille de mélange de glaçure+ CoAl_2O_4 après recuit à 1100°C. Ils confirment la présence de diopside, d'aluminate de cobalt et de quartz.

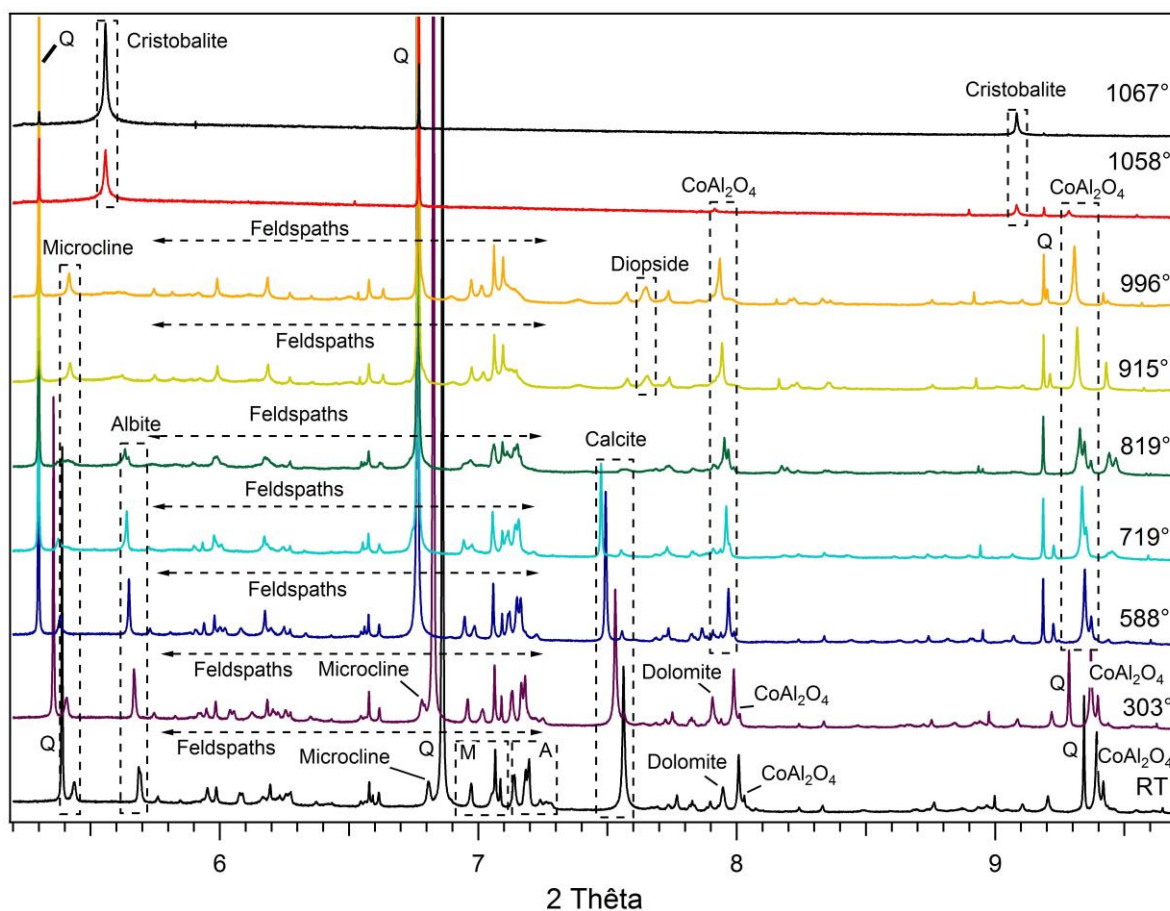


Figure III.15 : Diagrammes de diffraction de rayons X du mélange glaçure+ CoAl_2O_4 , enregistrés sur poudre à ID22 (ESRF) : longueur d'onde 0.40026659 Å.

III.2.4.3 Comparaison des deux mélanges

La **Fig. III.16** présente la comparaison de deux pastilles recuites à 1100°C, l'une formée du mélange glaçure+Co₃O₄ et l'autre du mélange glaçure+CoAl₂O₄. A 1100°C, le diagramme de diffraction ne montre plus aucune trace de l'oxyde de cobalt (Co₃O₄) alors que les pics d'aluminate de cobalt (CoAl₂O₄) entourés en rouge sont bien visibles. Il semble donc évident que l'aluminate de cobalt ne peut pas se former lors de la cuisson de la seule interaction à haute température de l'oxyde de cobalt avec la glaçure riche en aluminium. Il doit être formé en amont puis incorporé dans la glaçure.

Au vu de l'intensité relative des raies de diffraction, le recuit glaçure+Co₃O₄ présente plus de diopside que le recuit glaçure+CoAl₂O₄. Il est possible que la dissolution de l'oxyde de cobalt dans la glaçure permette la libération d'ions Co qui entrent dans la structure du diopside, facilitant de fait sa formation. Plusieurs études montrent que le cobalt peut entrer en substitution dans les structures pyroxènes en remplaçant le magnésium dans cas du diopside par exemple (Masse *et al.* 1999 ; Mantovani *et al.* 2015).

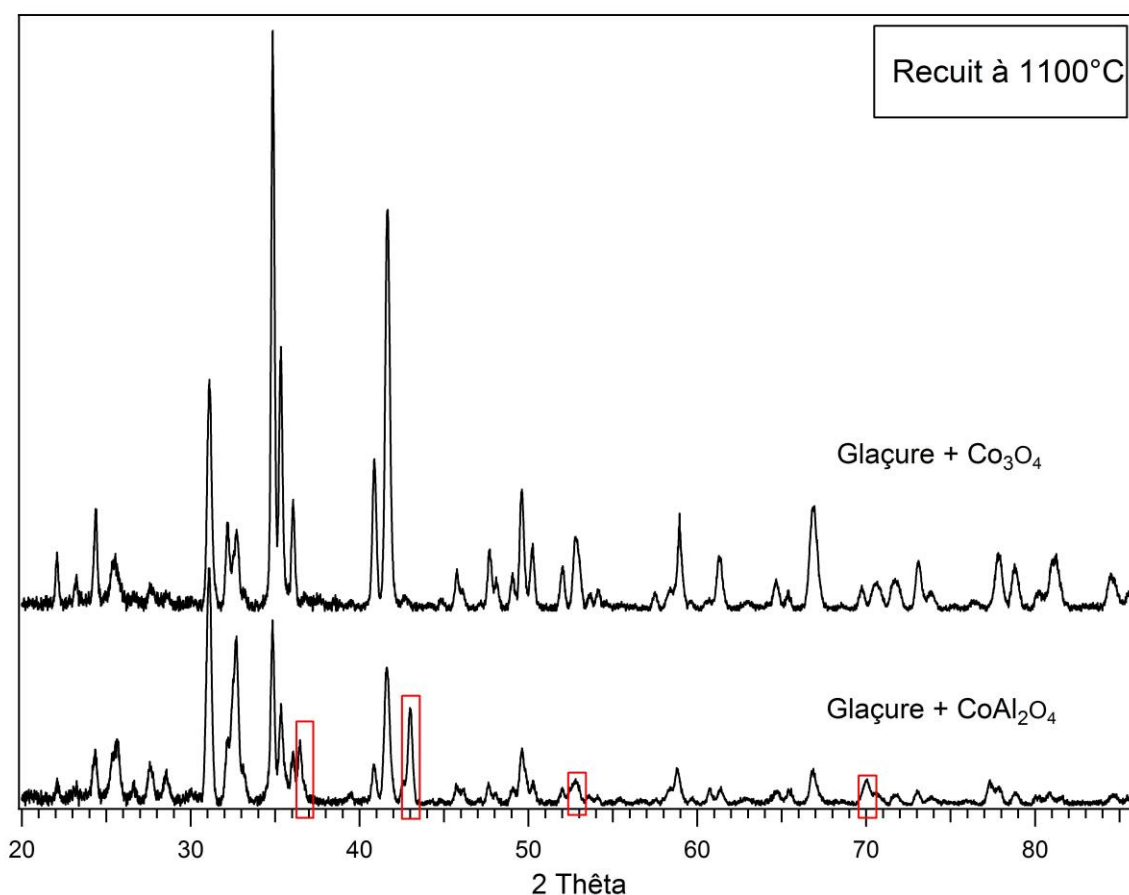


Figure III.16 : Comparaison des diagrammes de diffraction obtenus sur les mélanges glaçure+Co₃O₄ et glaçure+CoAl₂O₄ recuit à 1100°C. Mesurés sur un diffractomètre à anticathode de cobalt : longueur d'onde 1.78886 Å. Les phases à base de cobalt sont indiquées sur le diagramme par des rectangles rouges. Le fond a été soustrait.

III.2.5 Évolutions en température des mélanges glaçure/cobalt/calcium

La **Fig. III.17** présente deux diagrammes de diffraction enregistrés en laboratoire : en rouge le diagramme de diffraction correspondant au mélange glaçure+ CoAl_2O_4 + CaO ; en noir le diagramme de diffraction glaçure+ CoAl_2O_4 déjà présenté en **Fig. III.13**. La composition minéralogique des deux mélanges est présentée avant cuisson (RT) et après un recuit à 1100°C .

Les diagrammes de diffraction mesurés après recuit confirment un changement lors de la cuisson. Dans l'insert de la **Fig. III.17**, de la wollastonite (CaSiO_3) apparaît en plus du diopside dans le mélange où du CaO a été ajouté (diagramme rouge). La wollastonite apparaît entre 800° et 1000°C de la décomposition des matières premières riches en calcaires et de leur réaction avec les silicates (Cultrone *et al.* 2001). La plus forte concentration en calcium dans le mélange a pu favoriser sa formation en plus du diopside. On observe également que la position de la raie de diffraction correspondant au feldspath change entre le mélange avec calcium et le mélange sans. Dans le cas du diagramme de diffraction noir correspondant au mélange glaçure+ CoAl_2O_4 , la position de la raie est plus proche d'une structure de type albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) ; alors que pour le diagramme rouge correspondant au mélange glaçure+ CoAl_2O_4 + CaO , la position de la raie est plus proche d'une structure de type anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$). Là encore, la teneur en calcium joue un rôle dans la formation d'un feldspath plus riche en calcium.

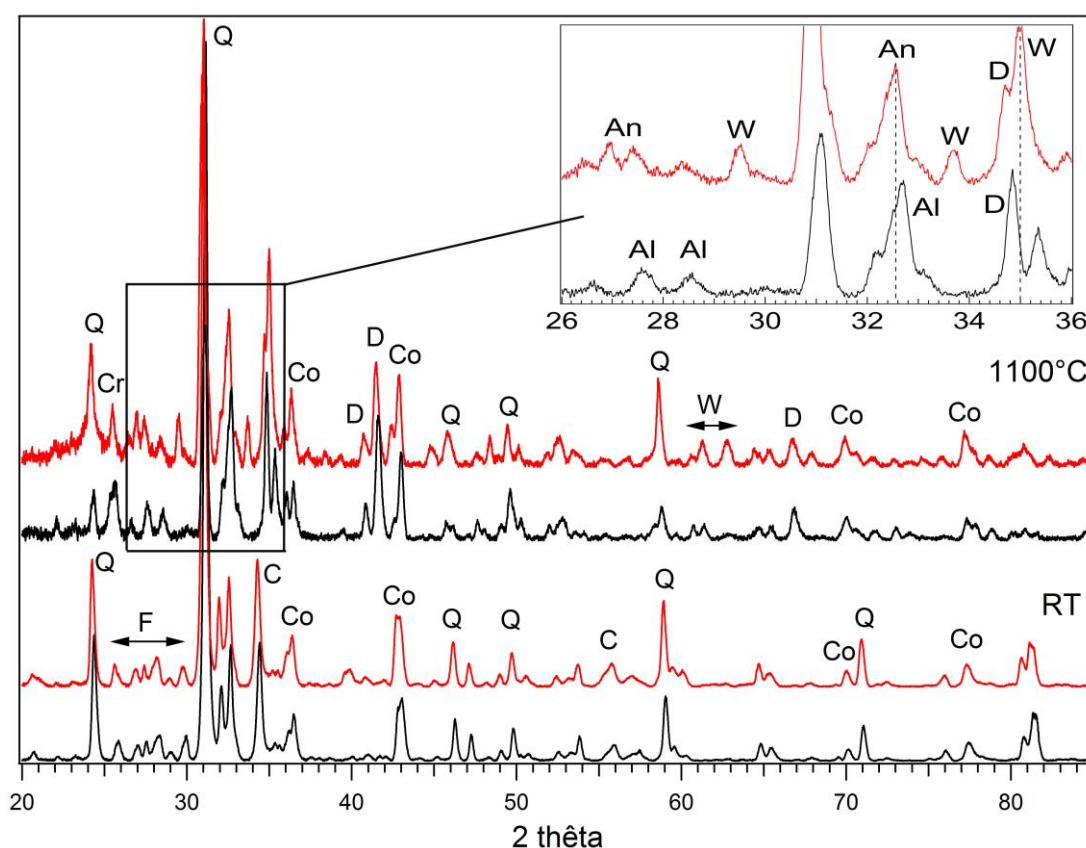


Figure III.17 : Comparaison des diagrammes de diffraction obtenus sur les mélanges glaçure+ CoAl_2O_4 (noir) et glaçure+ CoAl_2O_4 + CaO (rouge) avant cuisson (RT) et recuit à 1100°C . Mesurés sur un diffractomètre à anticathode de cobalt : longueur d'onde 1.78886 \AA . Un détail de la zone 26° - 36° est présenté en insert.

Q : quartz (SiO_2) ; W : wollastonite (CaSiO_3) ; An : anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) ; Al : albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) ; F : feldspaths ; D : diopside ; Co : aluminate de cobalt (CoAl_2O_4) ; Cr : cristobalite (SiO_2).

III.2.6 Conclusions de l'approche expérimentale des réactions chimiques

L'étude par diffraction des rayons X sur les recuits et par chauffe *in-situ* sur installation synchrotron montre que l'aluminate de cobalt (CoAl_2O_4) ne peut pas se former par simple interaction d'oxyde de cobalt (Co_3O_4) avec l'aluminium présent dans la glaçure. Lorsque l'oxyde de cobalt est mélangé à la glaçure et qu'il subit une montée en température il ne forme pas de l'aluminate de cobalt mais finit par se dissoudre en dessous de 1100°C . L'aluminium réagit en priorité avec le calcium et le silicium pour former des phases cristallines (feldspaths, wollastonite...) et le réseau vitreux et non pas avec le cobalt. En outre, les analyses sur installation synchrotron n'ont montré aucune preuve de cristallisation de phases pendant le refroidissement. L'aluminate de cobalt déjà synthétisé, en revanche, apparaît stable à haute température jusqu'à la vitrification.

D'un point de vue technologique, cela pourrait expliquer les résultats de l'étude synchrotron sur les échantillons Yuan (1279-1368) et les différences avec les microstructures des échantillons Ming moyen (1436-1572). La quasi-absence de cristaux de CoAl_2O_4 dans la zone pigmentaire des échantillons Yuan et la grande dilution du cobalt pourrait s'expliquer par l'usage d'un pigment riche en cobalt qui se serait dissous dans la glaçure lors de la cuisson. Ce n'est qu'à partir du Ming moyen que le cobalt aurait subi un processus de synthèse particulier menant à la présence d'aluminate de cobalt dans les zones pigmentaires. Cette question technologique sera l'objet du **CHAPITRE V**.

Pour ce qui est des conditions de formation de cristaux aciculaires d'anorthite dans la zone pigmentaire des échantillons Ming moyen (1436-1572) et Qing moyen (1735-1850), les essais de reproduction ont été moins concluants. L'ajout de calcium semble permettre la formation d'un feldspath plus proche de l'anorthite mais n'implique pas la formation d'une quantité plus importante. D'autres tests seront nécessaires pour comprendre les mécanismes de formation de l'anorthite.

Chapitre IV :

Microstructure et formation des « points noirs » en surface

Les décors bleus des porcelaines *qinghua* présentent parfois des zones plus foncées, presque noires, liées à l'accumulation du pigment sous glaçure (**Fig. IV.1a**). Ces zones sont appelées *heaps and piles* ou *heaping and piling*, « amas et tas », dans la littérature anglophone. Dans certains cas, le pigment accumulé est remonté jusqu'en surface et a recristallisé au contact de l'atmosphère du four (**Fig. IV.1b**). Ces zones présentes en surface et dans les premiers microns de la glaçure sont alors nommées « points noirs », « *iron spots* », « *black spots* », « *dark spots* » ou « *specks* » dans la littérature. Autant, les « points noirs » n'apparaissent que dans les zones *heaps and piles*, autant toutes les zones *heaps and piles* ne présentent pas nécessairement de remontée de pigment cristallisée en surface. Ce quatrième chapitre est dédié à l'étude des remontées de pigment cristallisées en surface, les « points noirs », qui sont des sous-systèmes spécifiques des glaçures des porcelaines *qinghua*. La première partie du chapitre a pour objectif de caractériser ces « points noirs » d'un point de vue morphologique, chimique et structural. La deuxième partie sera plus particulièrement dédiée à leur mécanisme de formation.

IV.1 État de la recherche et approche analytique

IV.1.1 État de la recherche

Très présents sur les productions de la dynastie Yuan (1279-1368) et du début de la dynastie Ming (1368-1435), les « points noirs » étaient considérés comme des défauts par les anciens artisans de Jingdezhen (Du, Su 2008). Plusieurs hypothèses ont été proposées quant aux causes de leur apparition à la surface des porcelaines. Selon Xavier BESSE (2004), ils seraient liés à la pose du pigment. L'application de plusieurs couches de cobalt formerait une surcharge à certains endroits qui éclaterait à la cuisson entraînant la remontée de particules de pigment à la surface. Ces dernières s'oxyderaient au contact de l'air occasionnant les tâches noirâtres caractéristiques. Selon Feng DU et Bao SU (2008), ces défauts pourraient également être dus à l'hétérogénéité initiale du pigment et disparaîtraient avec une amélioration du protocole de lavage et de broyage. Leur disparition progressive sur les productions des dynasties Ming et Qing, corroborerait l'hypothèse d'une meilleure préparation du pigment limitant les impuretés. Néanmoins, cet effet involontaire fera l'objet d'une recherche particulière de la part des collectionneurs et sera imité par les potiers dès la fin de l'époque Ming et tout particulièrement au XVIII^e siècle (Besse 2004, p. 58). L'étude de ces « points noirs » est particulièrement intéressante puisque, du fait de leurs conditions de formation, ils renferment des informations cruciales concernant la composition et la fabrication du pigment. En outre, leur localisation, à la surface du vase, permet l'utilisation de techniques d'analyse non-invasives.

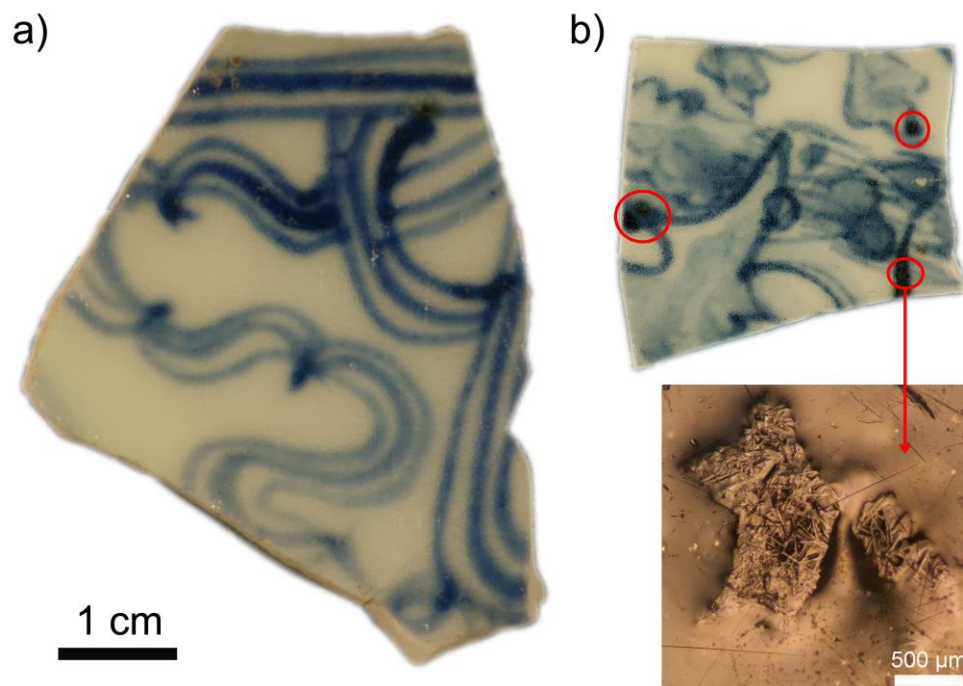


Figure IV.1 : Photographies de zones de *heaps and piles* et de « points noirs » sur des tessons de bleu et blanc.

(a) TZ11, le décor bleu présente des zones plus foncées *heaps and piles* mais pas de cristaux en surface ;
 (b) TZ16, le décor bleu présente des zones plus foncées *heaps and piles* et, dans certaines de ces zones, des cristaux en surface nommés « points noirs » sont indiqués par des cercles rouges et un détail de microscopie optique est présenté.

Peu d'études ont été spécifiquement dédiées à l'analyse de la composition et des mécanismes de formation des « points noirs » des bleu et blanc. Dans ces publications, les « points noirs » de la dynastie Yuan (1279-1368) et du début de la dynastie Ming (1368-1435) apparaissent comme des cristaux dendritiques riches en fer (Wu *et al.* 2004 et 2007 ; Wang *et al.* 2016b et 2016c), constitués de magnétite (Fe_3O_4) (Wu *et al.* 2004 et 2007), d'oxyde ferrique (Fe_2O_3) (Wu *et al.* 2007) ou de ferrite de cobalt (CoFe_2O_4) (Wang *et al.* 2016c). Un changement important est observé au cours de la dynastie Ming, après l'ère Xuande (1425-1435) et les « points noirs » étudiés apparaissent comme riches en manganèse (Wu *et al.* 2004 ; Wu *et al.* 2007 ; Coutinho *et al.* 2014). Ju WU *et al.* (2004 et 2007) ont mis en évidence des cristaux non dendritiques formés d'oxydes de manganèse, avec un peu de Fe et Co, ou de jacobsite (MnFe_2O_4) contenant un peu de Fe, Co et Cu. Alors que Mathilda COUTINHO *et al.* (2014) ont observé sur des porcelaines Ming une série de cristaux dendritiques constitués d'oxydes de manganèse (combinaison possible de Mn_2O_3 , Mn_3O_4 et MnO). Ce changement de composition peut être corrélé avec le changement de provenance du cobalt qui semble avoir lieu sous le règne de Xuande (1425-1435), puisqu'on passerait de l'usage d'un minerai de cobalt importé riche en fer et arsenic à un minerai chinois local riche en manganèse et nickel.

La quasi totalité des ces études se sont limitées à l'utilisation du MEB-EDS afin d'obtenir la composition chimique des cristaux (Wu *et al.* 2004 et 2007 ; Wang *et al.* 2016b). La microscopie électronique est la technique la plus utilisée pour caractériser les cristaux de surface (Wu *et al.* 2004 et 2007 ; Wang *et al.* 2016b). Récemment, le MEB-EDS a été couplé avec différentes techniques dans le but d'approfondir la compréhension des « points noirs ». Une étude combinant le MEB-EDS et l'EPMA à un microscope digital 3D a permis d'étudier et classifier les différentes morphologies de « points noirs » (Wang *et al.* 2016b). Enfin, deux études récentes ont combiné MEB-EDS et micro-spectroscopie Raman sur des échantillons datés des dynasties Yuan (Wang *et al.* 2016c) et Ming (Coutinho *et al.* 2014) afin d'apporter de nouvelles informations.

13 échantillons du corpus présentent des décors bleus possédant des zones plus noires avec des cristaux en surface (YG3, YH3, 7.9.17, TZ06, TZ12, TZ13, TZ16, TZ17, TZ18, TZ19, TZ20, TZ21, TZ25). Les emplacements des « points noirs » sur les échantillons analysés sont présentés en **Annexe H**. Dans le texte les « points noirs » sont nommés avec le numéro de l'échantillon suivi du numéro du « point noir » ; par exemple « TZ19-C1 ».

Les « points noirs » montrent des morphologies très variées, avec de nombreux cristaux de forme, de taille et de natures chimiques différentes. Nous avons ainsi privilégié, l'usage de techniques d'analyse locales et non-invasives comme la micro-spectroscopie Raman et le MEB-EDS. Cette approche a permis de mettre en évidence l'hétérogénéité locale des points noirs, d'identifier un certain nombre de phases minéralogiques et de préciser leur distribution à l'échelle micrométrique. Dans un premier temps, l'observation par microscopie optique a été réalisée afin de cataloguer morphologiquement les différents types de cristaux. Les analyses structurales et élémentaires ont été menées localement par micro-spectroscopie Raman et MEB-EDS. L'étude par micro-spectroscopie Raman couplée avec le MEB-EDS a fait l'objet d'une communication orale au 9th *International Congress on the Application of Raman spectroscopy in Art and Archaeology* (Evora, 2017), puis d'un article publié dans le *Journal of Raman spectroscopy* (Pinto *et al.* 2019). Les analyses ont d'abord été réalisées sur les fragments entiers, sans préparation, afin de limiter l'aspect invasif. Puis, certains fragments ont été découpés, enrobés et polis afin de pouvoir approfondir l'étude sur coupes transverses.

IV.1.2 Optimisation des conditions de mesures par spectroscopie Raman

Nous venons de voir que les « points noirs » précédemment analysés sont constitués majoritairement de phases riches en cobalt, fer et/ou manganèse, principalement sous forme de spinelles. La spectroscopie Raman est une technique analytique extrêmement efficace pour distinguer les différents spinelles (D'Ippolito *et al.* 2015). Cependant, l'étude Raman des pigments noirs dans les matériaux du patrimoine est connue pour être complexe. En effet, les matériaux sombres possèdent une absorption optique importante entraînant une augmentation de la température qui peut aisément provoquer des transformations de phases sous la chaleur du laser, pouvant mener à des identifications erronées (Smith *et al.* 1999 ; Ospitali *et al.* 2006 ; Caggiani, Colombari 2011). Dans le cas des phases à base de manganèse, l'étude de Branka HADŽIĆ *et al.* (2018), a mis en évidence la transformation de nanoparticules de MnO en dioxyde et hydroxyde de manganèse et en Mn₃O₄ sous le faisceau laser. Les phases riches en fer sont également sensibles à l'oxydation. La chauffe de magnétite (Fe₃O₄) ou magnésioferrite (MgFe₂O₄) sous air peut provoquer une transformation de ces phases en hématite (α -Fe₂O₃) (Cvejic *et al.* 2006 ; Antic *et al.* 2010). Enfin, différentes études ont mis en évidence la transformation de nanoparticules de CoO en Co₃O₄ sous l'illumination laser (Ravindra *et al.* 2014 ; Rivas-Murdiyas, Salgueiriño 2017). Par ailleurs, dans le cas de spinelles partiellement inversés comme CoFe₂O₄, la chauffe peut modifier la distribution cationique entre les sites tétraédriques et octaédriques, causant des changements dans les spectres Raman et en complexifiant l'identification (Chandramohan *et al.* 2011). L'existence de ces transformations de phase sous laser, nous ont motivé à chercher des conditions expérimentales limitant l'échauffement local lors de nos analyses.

Pour commencer nous avons étudié l'évolution sous laser des phases à base de manganèse en prenant l'exemple du « point noir » TZ19-C5 possédant une composition dans la solution-solide MnFe₂O₄-Mn₃O₄. La composition et l'identification de cette phase, et des suivantes, seront traités dans les parties à venir. La **Fig. IV.2** montre une série de spectres Raman mesurés dans le cristal triangulaire au centre du flocon de neige. Les spectres ont été mesurés à la même position avec une augmentation (montée) puis diminution (descente) progressive de la puissance du laser. Les spectres de la **Fig. IV.2** sont dominés par un pic principal qui se décale vers les basses fréquences de manière presque linéaire avec la puissance. En augmentant la puissance de 0.005 à 5.65 mW, le pic principal se déplace de presque -25 cm⁻¹, soit environ -4.5 cm⁻¹/mW. Ce décalage important est cohérent avec un échauffement important. En outre, lorsque la puissance du laser augmente, le décalage s'accompagne d'une modification de la forme du pic principal. Lorsque le laser est peu intense on observe un épaulement du côté des hautes fréquences alors qu'avec l'augmentation du laser l'épaulement disparaît au profit d'une asymétrie prononcée. A partir de 1.31 mW ce qui correspond à un filtre de 10%, le laser a un impact visible sur les phases à base de manganèse. Cependant, ce changement de phase connaît une certaine « réversibilité », puisque la série « descente », réalisée avec une puissance de laser décroissante à la même position, se surimpose bien avec la série « montée ». Il suffit donc de limiter la puissance du laser en dessous de 1.31 mW pour éviter tout effet de température non désirés.

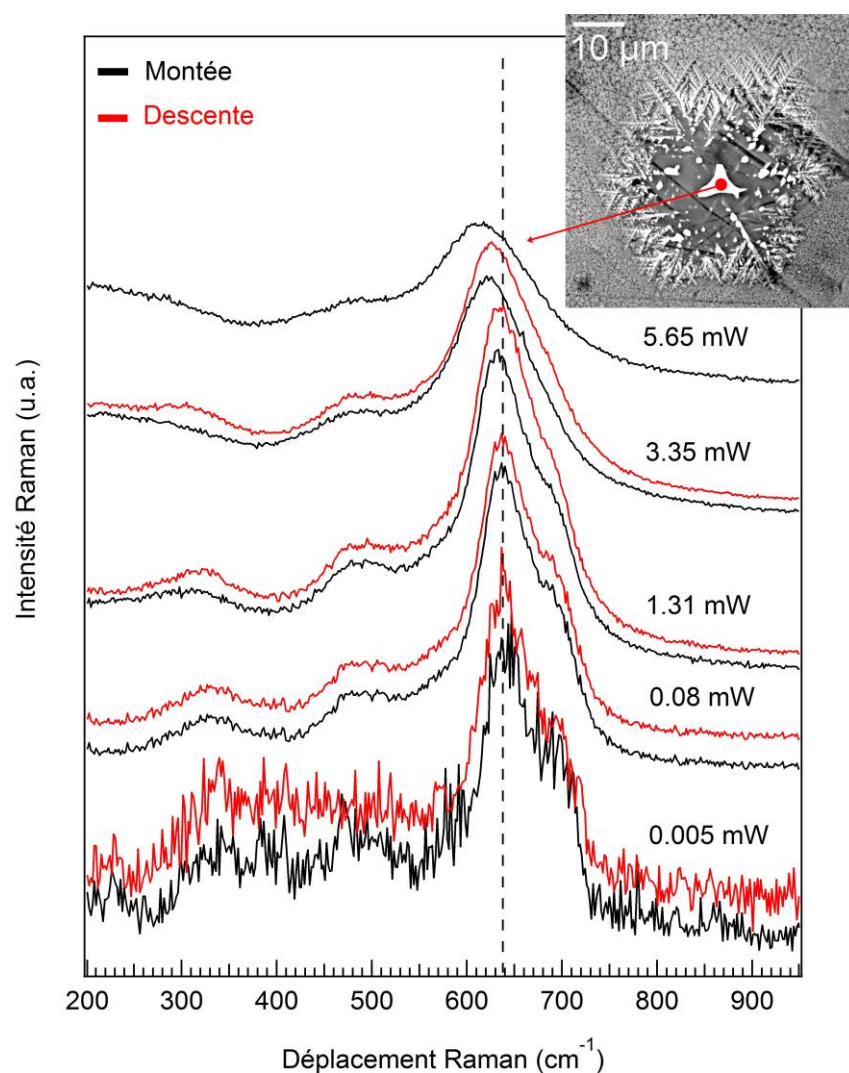


Figure IV.2 : Spectres Raman de jacobite substituée (MnFe_2O_4) mesurés avec une augmentation (montée) et une diminution (descente) de la puissance du laser sur le même point d'analyse du « point noir » TZ19-C5. Un facteur d'échelle a été appliqué aux tracés, ils ont été normalisés en fonction du produit de la puissance du laser multiplié par le temps d'acquisition.

La température locale sous le point d'impact du laser apparaît comme un paramètre clé dans la transformation de phases induite par l'échauffement. Dans la littérature précédemment citée abordant l'échauffement sous laser, la température locale n'est pourtant jamais véritablement déterminée, du fait probablement de limitations techniques des spectromètres utilisés (Cvejic *et al.* 2006 ; Antic *et al.* 2010 ; Caggiani, Colombari 2011 ; Chandramohan *et al.* 2011 ; Ravindra *et al.* 2014 ; Rivas-Murdiyas, Salgueiriño 2017). Cela limite, quelque part, l'analyse quantitative des données et les conclusions que l'on peut en tirer.

Le décalage en fréquence des spectres ne procurant qu'une estimation sommaire des températures locales, nous avons réalisé des mesures Stokes/anti-Stokes à température ambiante sur un spectromètre T64000 (Horiba Jobin-Yvon) utilisé en configurations soustractives afin d'éliminer la diffusion Rayleigh. Les mesures Stokes/anti-Stokes ont été réalisées à différentes puissances laser sur le même emplacement que le point de la **Fig. IV.2**. La diffusion Raman dépend de la température en fonction de la statistique de Bose : l'intensité anti-Stokes est proportionnelle au facteur de population de Bose $n(\omega, T)$ et l'intensité Stokes est proportionnelle à $n(\omega, T) + 1$, ω correspondant à la fréquence du phonon. De ce fait, le rapport entre l'intensité des spectres Stokes et anti-Stokes pour une ω donnée nous permet

d'accéder à la température locale en fonction de l'équation 1 (**Eq.1**), après correction de la réponse spectrale de la configuration expérimentale (Pinto *et al.* 2019) :

$$\frac{I_s}{I_{as}} = \frac{\omega_s^3}{\omega_{as}^3} \frac{n(\omega, T) + 1}{n(\omega, T)} = \frac{\omega_s^3}{\omega_{as}^3} \exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) \quad \text{Eq.1}$$

avec $\omega_s = \omega_L - \omega$ pour la diffusion Stokes et $\omega_{as} = \omega_L + \omega$ pour la diffusion anti-Stokes.

La **Fig. IV.3** montre comment les spectres Raman Stokes et anti-Stokes dépendent de la puissance du laser. Du côté Stokes, l'intensité du pic croît proportionnellement avec l'augmentation du laser. L'évolution des spectres du côté anti-Stokes est plus marquée puisqu'elle est proportionnelle à $n(\omega, T)$. En effet, la diffusion anti-Stokes correspond à un processus d'annihilation et une haute intensité nécessite un facteur de population important, c'est-à-dire de hautes températures. Les températures locales dérivées des rapports d'intensités en fonction de la puissance (mW) sont reportées dans l'insert de la **Fig. IV.3**. La température locale augmente régulièrement avec la puissance du laser. 2 mW sont suffisants pour provoquer une montée en température de 250°C. En extrapolant les données reportées dans l'insert de la **Fig. IV.3**, une mesure Raman à 0.1 mW génère une température locale d'environ 20°C au-dessus de la température ambiante (RT), ce qui reste un échauffement acceptable pour éviter les changements de phases irréversibles.

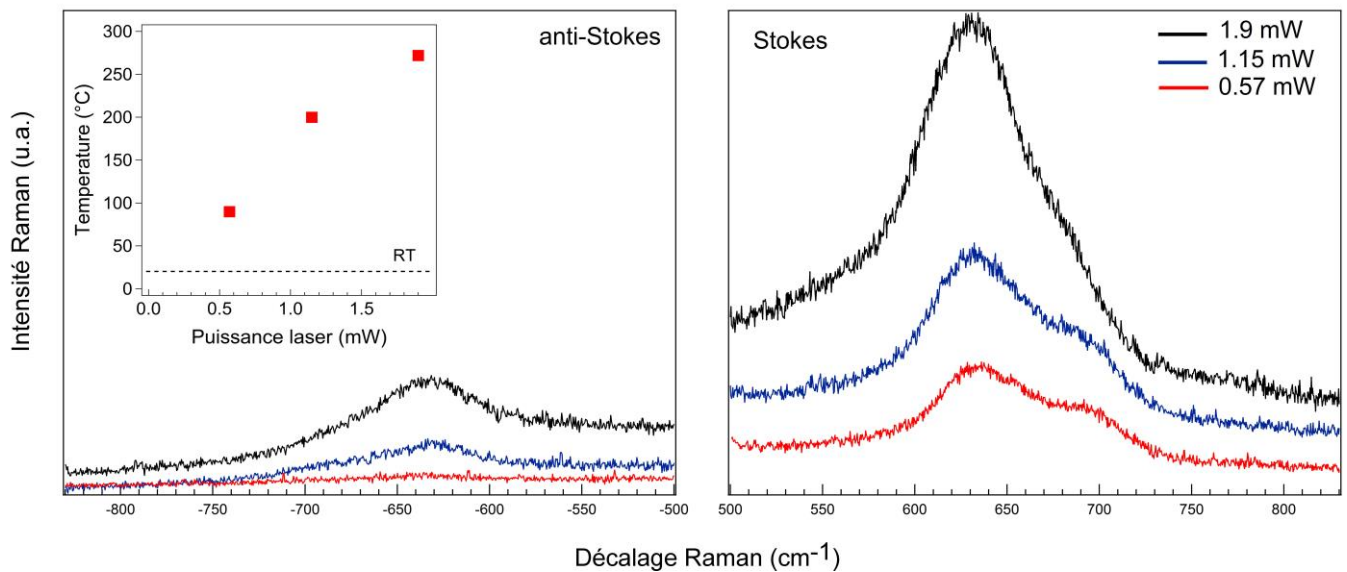


Figure IV.3 : Spectres Raman Stokes et anti-Stokes en fonction de la puissance laser. Mesurés sur le cristal triangulaire central du « point noir » TZ19-C5. L'insert montre la correspondance entre les températures dérivées du rapport d'intensité Stokes/anti-Stokes.

En extrapolant les données on voit également que de très hautes températures peuvent être atteintes aisément sous le faisceau laser, dépassant les 1000°C. Il est important de préciser que l'usage de fortes puissances de laser peut créer des dommages irréversibles à l'échantillon. L'usage d'un laser de 10 mW est suffisant pour entraîner une fonte locale à la surface de l'échantillon (**Fig. IV.4**).

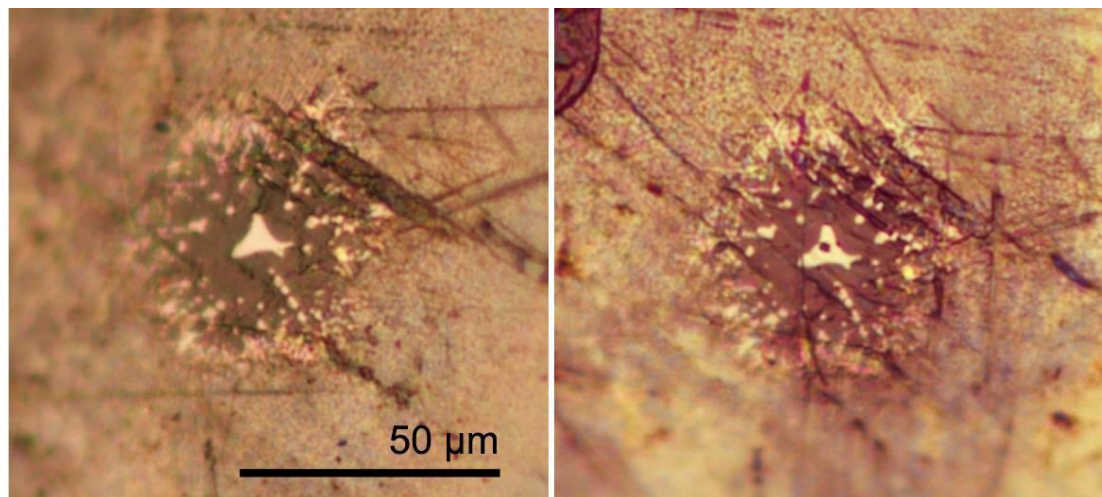


Figure IV.4 : Images optiques du « point noir » TZ19-C5 avant (gauche) et après (droite) les analyses Raman à puissances élevées. Après analyse à puissances élevées (10 mW) un trou est apparu au centre du cristal triangulaire.

En outre, du fait de problème de dissipation thermique, l'échauffement laser peut être particulièrement critique dans les systèmes hétérogènes comme nos « points noirs » qui sont composés de métaux insérés dans une matrice vitreuse réfractaire. Ainsi, des mesures de montée et descente en température à différentes intensités laser et les mesures des intensités des bandes Stokes/anti-Stokes ont été réalisées sur différents cristaux de surface du « point noir » TZ19, de même nature chimique mais de différentes tailles (micrométriques et nanométriques). Nous n'avons trouvé aucune corrélation entre la taille des cristaux et les effets d'échauffement : des décalages et élargissements similaires de pics sont observés aux mêmes puissances.

L'effet de l'échauffement du laser a également été étudié sur les phases à base de fer/cobalt (CoFe_2O_4) en analysant les dendrites du « point noir » visible sur la coupe transverse de l'échantillon YH3. Les spectres présentés dans la **Fig. IV.5** ont été mesurés à la même position avec une augmentation (montée) puis diminution (descente) progressive de la puissance du laser. Le spectre est caractérisé par deux pics dominants à 469.9 et 695.5 cm^{-1} . Ces deux pics ne se comportent pas de la même manière avec l'augmentation en température. En augmentant la puissance de 0.08 à 5.65 mW, le pic à 695 cm^{-1} se déplace de presque -27 cm^{-1} , soit environ -4.8 cm^{-1}/mW . En revanche, le pic à 469 cm^{-1} ne se décale que de 7 cm^{-1} , soit environ -1.2 cm^{-1}/mW , et on ne voit aucun décalage ni changement de morphologie entre 0.08 mW (filtre 1%) et 1.31 mW (filtre à 10 %). Dans le cas de la ferrite de cobalt (CoFe_2O_4), les différents modes Raman ne sont pas impactés de la même façon par l'échauffement local. Comme pour les phases à base de manganèse les effets de l'échauffement sont réversibles puisque la série « descente », se surimpose bien avec la série « montée ».

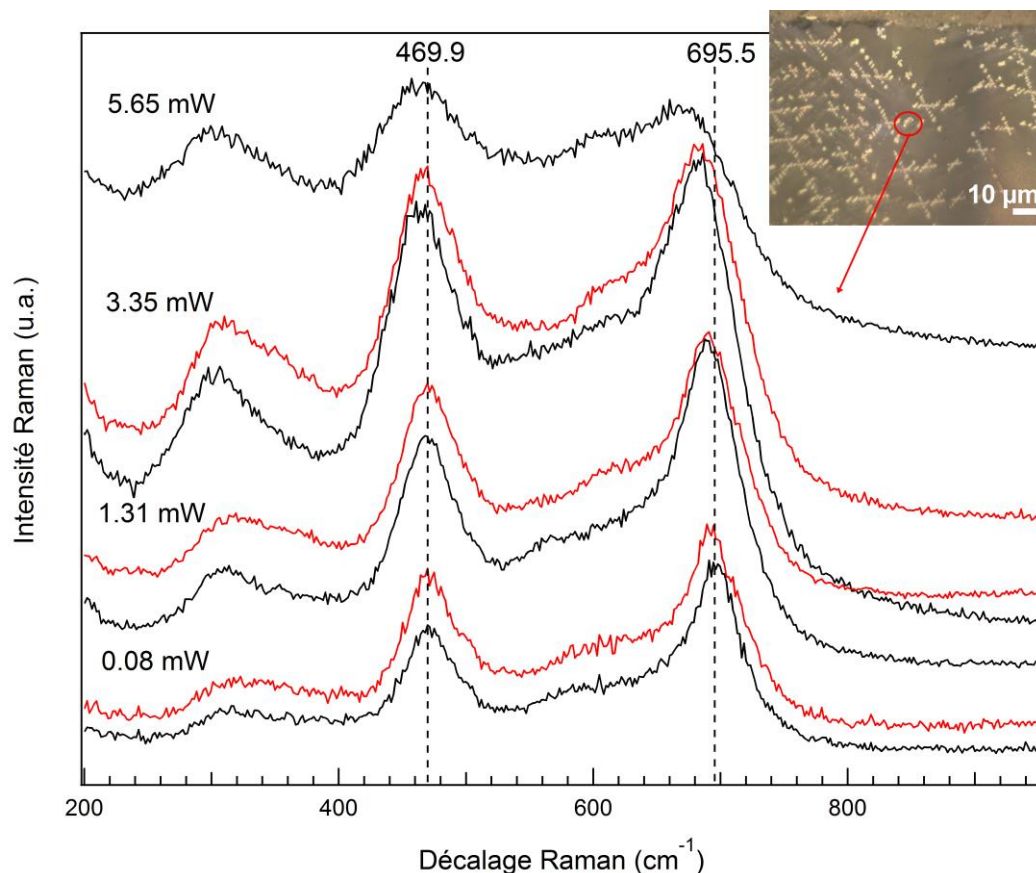


Figure IV.5 : Spectres Raman de ferrite de cobalt (CoFe_2O_4) mesurés avec une augmentation (montée) et une diminution (descente) de la puissance du laser sur le même point d'analyse du « point noir » visible sur la coupe transverse de YH3. Un facteur d'échelle a été appliqué aux tracés, ils ont été normalisés en fonction du produit de la puissance du laser multiplié par le temps d'acquisition.

Enfin, l'impact du laser a été observé sur un oxyde de fer, l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) présente dans le « point noir » en surface TZ16-C4 (**Fig. IV.6**). L'hématite a été identifiée par la présence de trois pics dans la région $220\text{-}405\text{ cm}^{-1}$ et par le pic principal autour de 1310 cm^{-1} . Néanmoins, la présence d'un pic intense à 670 cm^{-1} (pic dominant de la magnétite Fe_3O_4) a posé la question suivante : l'hématite était vraiment présente dans le matériau ou était-elle le résultat de la transformation de la magnétite sous le laser ? La **Fig. IV.6** présente une montée et descente progressive de la puissance du laser sur le même point de mesure. Les pics dans la région $220\text{-}405\text{ cm}^{-1}$ et le pic principal autour de 1310 cm^{-1} apparaissent dès les mesures à 0.005 mW , ce qui semble confirmer l'hypothèse d'une hématite déjà présente avant l'étude. De plus, le pic à 670 cm^{-1} se maintient avec la hausse de température jusqu'à 3.35 mW alors que s'il était lié à une magnétite résiduelle il aurait diminué en intensité, voire disparu, sous l'impact du laser.

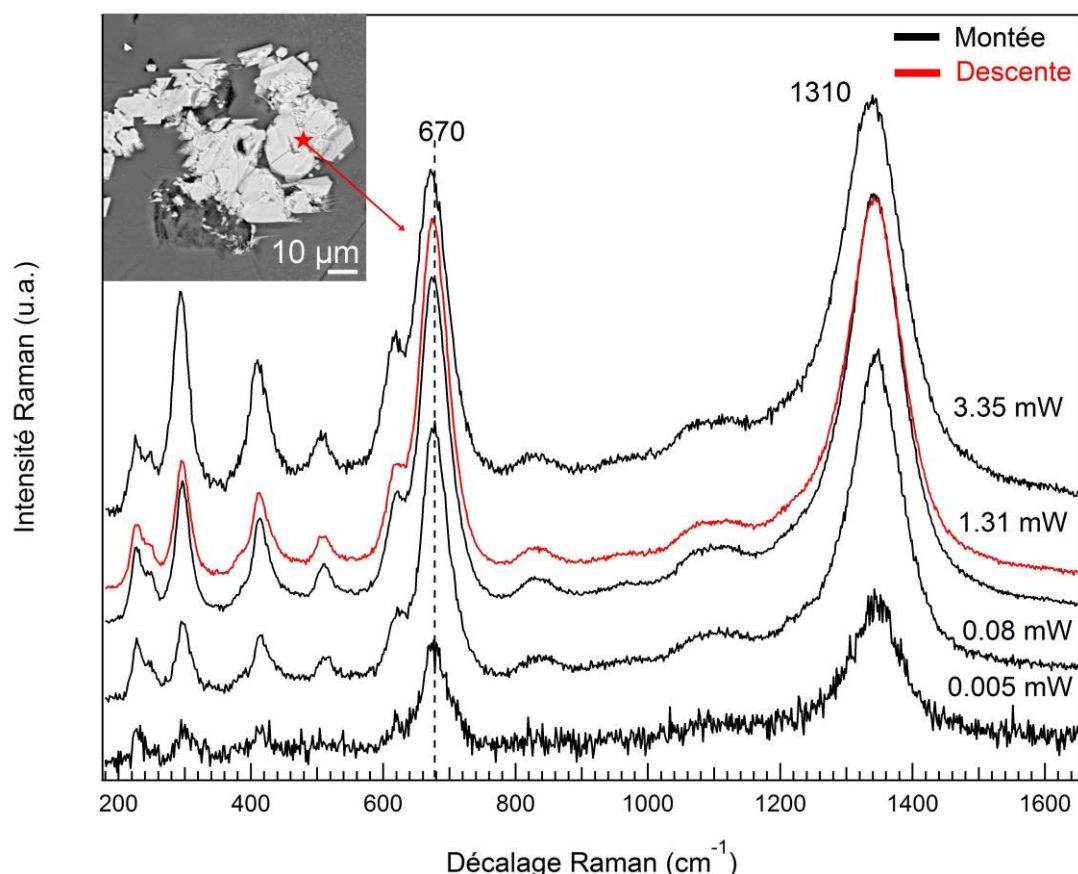


Figure IV.6 : Spectres Raman d'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) mesurés avec une augmentation (montée) et une diminution (descente) de la puissance du laser sur le même point d'analyse du « point noir » TZ16-C4. Un facteur d'échelle a été appliqué aux tracés, ils ont été normalisés en fonction du produit de la puissance du laser multiplié par le temps d'acquisition.

Les analyses reportées ici ont permis de définir des conditions optimales d'analyse pour les matériaux sensibles à l'échauffement laser. L'usage d'un laser à 0.08 mW (filtre à 1% pour notre instrument) évite toute modification du spectre et offre un rapport signal/bruit satisfaisant pour un temps d'acquisition raisonnable sur un petit corpus (600 s.). Cependant, dans le cas de la thèse, ces temps d'acquisition sont apparus trop longs pour permettre l'étude d'un grand nombre d'échantillon. En outre, pour les céramiques anciennes, les mesures à 0.08 mW ne donnent pas systématiquement de signaux exploitables du fait d'une fluorescence parfois importante. C'est pourquoi dans le cadre de cette étude nous avons préféré employer un laser d'une puissance de 1.31 mW (filtre 10%). Selon les estimations de températures de l'insert de la **Fig. IV.3** et les spectres des **Fig. IV.2** et **Fig. IV.5**, cette puissance provoque un échauffement local de l'ordre de 200°C et un décalage maximum de 4.8 cm⁻¹ vers les basses fréquences sur les phases à base de manganèse et de fer/cobalt mais aucune transformation de phase. Le même décalage étant observé sur tous les spectres, ces derniers peuvent être comparés entre eux pour observer les variations de composition. Néanmoins, des analyses à plus basses puissances et en montée en température doivent être réalisées de manière préliminaire pour vérifier les transformations de phases. Les spectres obtenus à plus basse puissance permettent également d'obtenir une meilleure information concernant leur forme, les épaulements notamment qui peuvent être modifiés avec l'augmentation de la température.

IV.2 Caractérisation des « points noirs » en surface

IV.2.1 Morphologie

V.2.1.1 Observations générales

Les « points noirs » se sont formés à la surface de la glaçure et présentent donc un certain relief. Les observations topographiques sur microscope électronique à balayage par électrons rétrodiffusés en mode TOPO, ont permis de mettre en évidence des reliefs en forme de plateau (**Fig. IV.7a**) (TZ16-C4, TZ19-C1, C5, TZ20-C1, C2, C5), bombés (TZ19-C2, TZ21-C3) (**Fig. IV.7b**) ou bombés en périphérie et plats sur le sommet (**Fig. IV.7c**).

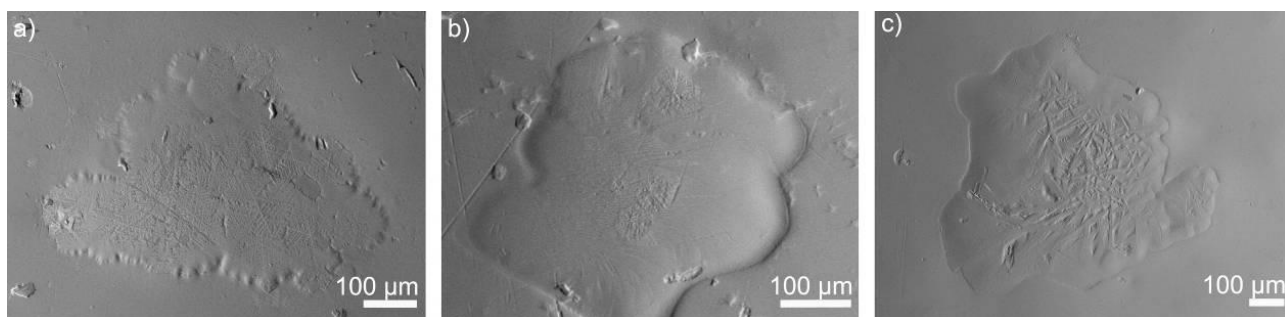


Figure IV.7 : Relief des « points noirs », observés par microscopie électronique à balayage en mode TOPO.

(a) TZ19-C1, relief en forme de plateau ; (b) TZ19-C2, relief bombé ; (c) TZ21-C3, relief relativement bombé sur en périphérie et plat au sommet.

Les « points noirs » peuvent être divisés en deux sous-systèmes. La partie cristallisée centrale en relief, et un amas de cristaux qui s'est formé dans la glaçure périphérique.

V.2.1.2 Morphologie des parties centrales en relief

La partie centrale présente des morphologies diverses et quatre grandes familles ont été déterminées (**Fig. IV.8**) :

- Le premier type de morphologie dit « réseau aciculaire » est caractérisé par des « points noirs » de forme anguleuse dont la partie centrale, plus ou moins étendue, est constituée d'un fin réseau de cristaux aciculaires sur lequel se sont développés des cristaux brillants de taille submicrométrique (**Fig. IV.8a-b**). La taille de ces « points noirs » varie de 500 μm de large pour les plus petits à 1500 μm pour les plus développés. Il s'agit de la morphologie la plus répandue, visible sur sept des 13 échantillons étudiés : TZ06 (TZ06-C1), TZ12 (TZ12-C1), TZ13 (TZ13-C1), TZ16 (TZ16-C1 et C3), TZ18, TZ19 (TZ19-C5) et TZ21. Cette morphologie n'a, à notre connaissance, jamais été évoquée dans la littérature.
- Le deuxième type de morphologie, le type dendritique, caractérisé par des cristaux en forme de flocons de neige ou de branches (**Fig. IV.8c-d**). Les cristaux dendritiques consistent en une épine dorsale (tronc primaire) et des branches latérales qui se développent dans des directions perpendiculaires, imposées par l'anisotropie du cristal. La taille de ces cristaux varie entre 340 μm et 1500 μm . Cette morphologie particulière a déjà été identifiée sur des « bleu et blanc » de la dynastie Yuan (1279-1368) (Wang *et al.* 2016c) et de la dynastie Ming (1368-1644) (Coutinho *et al.* 2014 ; Wang *et al.* 2016b). Cette morphologie a été identifiée sur les échantillons de la dynastie Yuan (YG3 et YH3), et sur un échantillon Ming moyen (TZ19).
- Le troisième type de morphologie dit « croûte noire », se caractérise par des « points noirs » plats, de forme relativement arrondie, ayant l'apparence en microscopie optique d'une « croûte noire » (**Fig. IV.8e-f**). Ces points noirs sont de taille conséquente avec des exemples qui peuvent dépasser les 2000 μm de large. Dans le cas de l'échantillon TZ20 les « points noirs » se sont formés dans des zones où la glaçure apparaît fissurée et la forme du cristal suit celle de la fissure (**Fig. IV.8f**). Cette morphologie, moins répandue, est visible sur cinq des 13 échantillons étudiés : 7.9.17 (C1 et C2), TZ13 (C2 et C3), TZ17, TZ20 et TZ25. Cette morphologie n'a, à notre connaissance, jamais été évoquée dans la littérature.
- Enfin, deux échantillons présentent des morphologies singulières. L'échantillon Yuan YH3 (**Fig. IV.8g**) et l'échantillon TZ16 (**Fig. IV.8h**) présente des « points noirs » formée de cristaux agglomérés. Dans le cas de YH3 ils prennent la forme de structures lamellaires alors que dans le cas de TZ16 ils sont constitués d'une agglomération de cristaux octaédriques. Sur l'échantillon TZ16 on observe également de petits cristaux triangulaires répartis dans la glaçure (**Fig. IV.8h**).

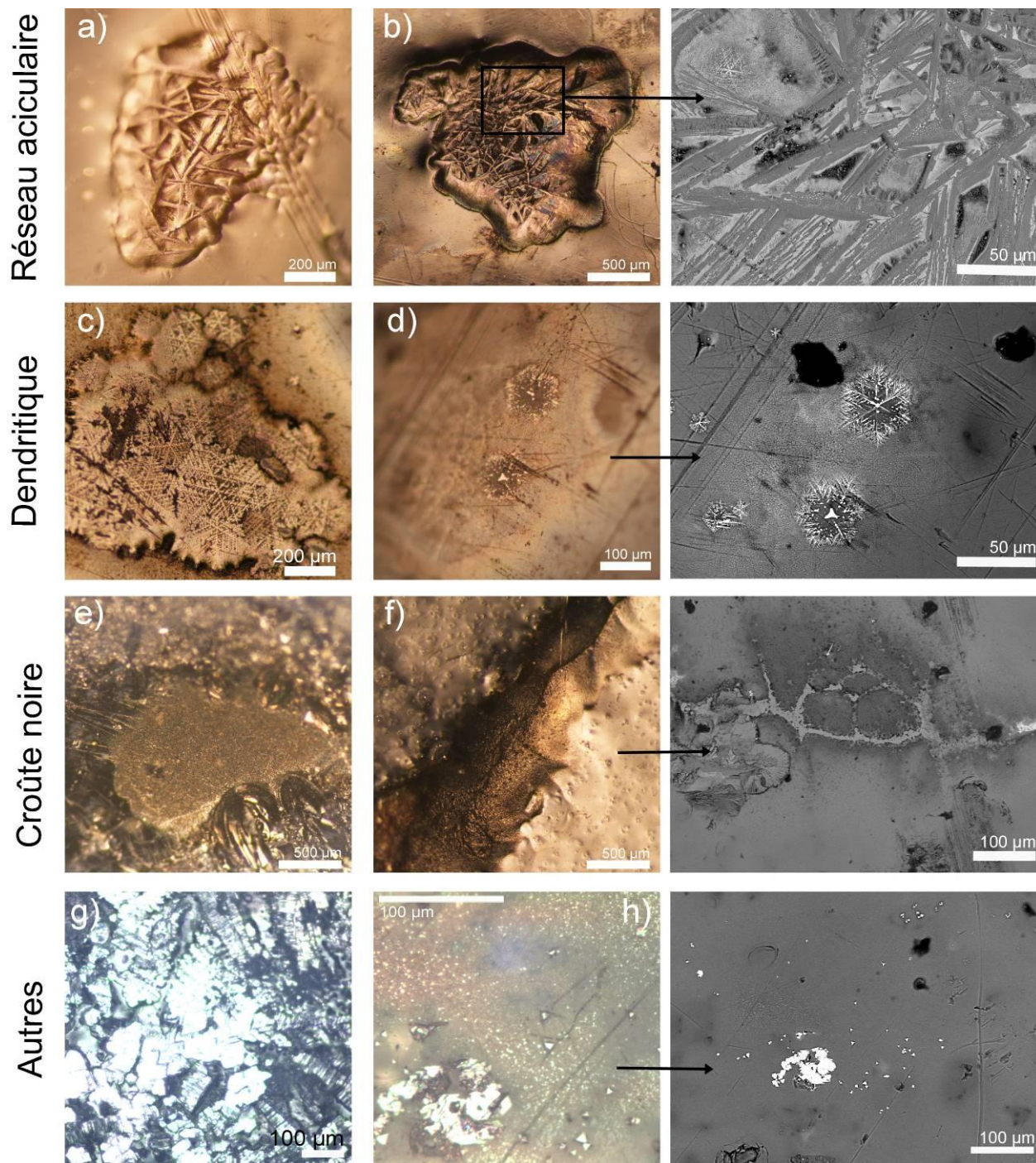


Figure IV.8 : Morphologies des différents « points noirs ». Surface des tessons observée par microscopie optique en champs clair (colonne de gauche et du milieu) et microscopie électronique à balayage en mode électrons rétrodiffusés SHADOW (colonne de droite).

Morphologie de type « réseau aciculaire » : (a) TZ06-C1 ; (b) TZ21-C3, vue générale (optique) et de détail (électronique).

Morphologie de type dendritique : (c) TZ19-C1 ; (d) TZ19-C5, vue générale (optique et électronique).

Morphologie de type « croûte noire » : (e) TZ17-C1 ; (f) TZ20-C5, vue générale (optique et électronique).

Autres morphologies : (g) YH3 ; (h) TZ16-C4, vue générale (optique) et détail (électronique).

La **Fig. IV.9** présente plus en détail la microstructure des « points noirs » TZ21-C3 et TZ12-C1 présentant une morphologie de type « réseau aciculaire ». Sur l'échantillon TZ21 (**Fig. IV.9a**), le réseau aciculaire apparaît constitué de deux phases : un réseau de cristaux aciculaires qui apparaît en gris foncé sur les images MEB et des amas de cristaux de taille submicrométriques situés entre et sur le réseau lamellaire, et qui apparaissent en gris clair/blanc sur les images MEB. Au vue des différences de nuances de gris en mode électrons rétrodiffusés, on peut supposer que les cristaux aciculaires sont constitués d'éléments chimiques plus légers que les cristaux de taille submicrométrique. L'échantillon TZ12 présente également un réseau lamellaire et des amas de cristaux submicrométriques. On observe, en outre, dans les deux cas la présence de cristaux dendritiques, en positif sur l'échantillon TZ21 (**Fig. IV.9a**) ou sous forme de structures en négatif sur l'échantillon TZ12 (**Fig. IV.9b**). Une morphologie générale de type « réseau aciculaire » peut donc également être observée en même temps que des structures dendritiques.

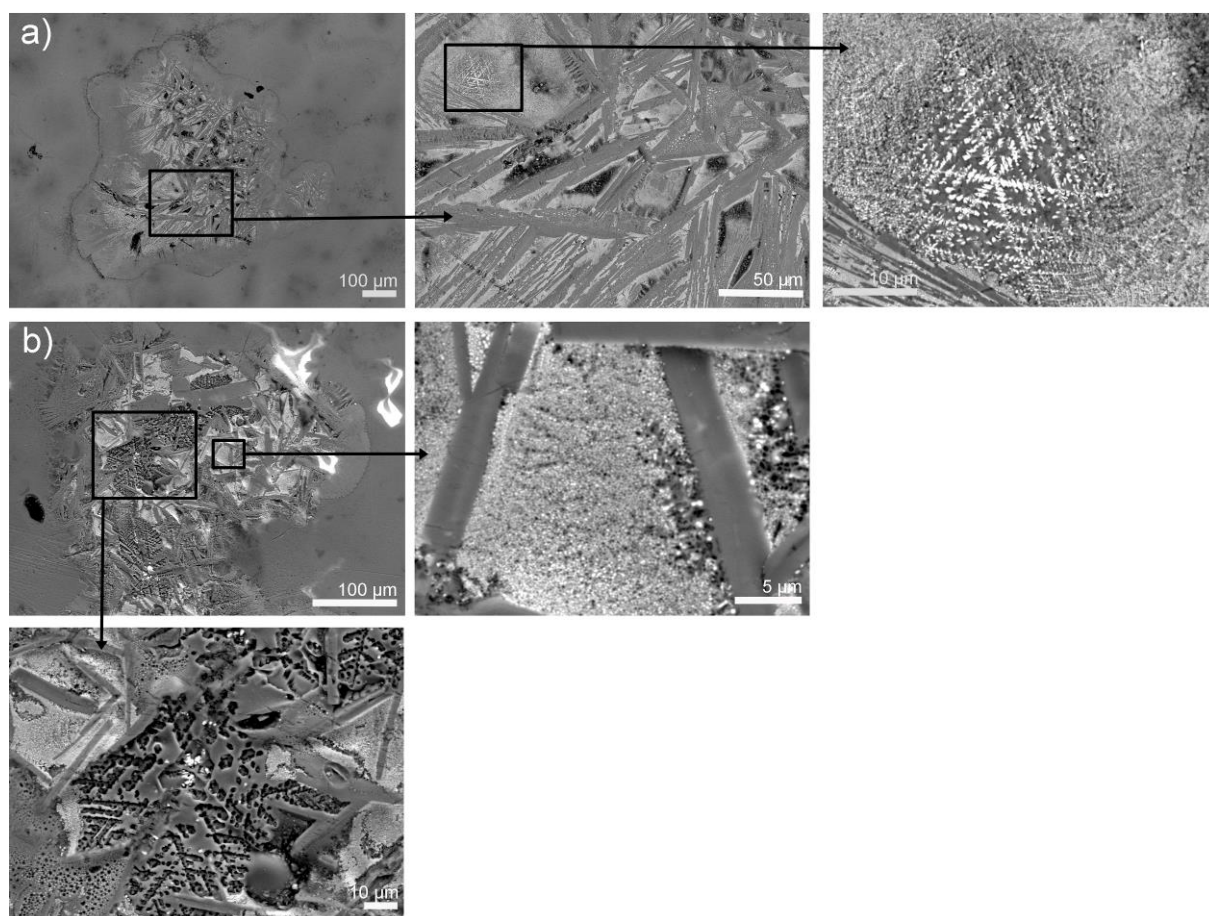


Figure IV.9 : Morphologie de type « réseau aciculaire » avec les « points noirs » TZ21-C3 et TZ12-C1 observés par microscopie électronique à balayage en mode électrons rétrodiffusés SHADOW.

(a) TZ21-C3, vue générale et de détail du réseau de cristaux aciculaires et d'une étoile dendritique ; (b) TZ12-C1, vue générale, détail de structure dendritique en négatif et de cristaux submicrométriques entourés de cristaux aciculaires.

Les « points noirs » de l'échantillon TZ19, présentés sur la **Fig. IV.10** se caractérisent par des morphologies dendritiques avec des arrangements hiérarchiques de troncs (partie centrale) et de branches et sous-branches bien définies. Le « point noir » TZ19-C1, présente un motif de « flocon de neige » à six branches aux angles réguliers. En croissant, les branches et sous-branches se sont structurées en une nouvelle structure dendritique mais de plus petite taille. L'observation du motif de flocon central sur le « point noir » TZ19-C1 (**Fig. IV.10a**) par électrons rétrodiffusés permet de mettre en évidence la structure facettée des branches qui procure au cristal un aspect métalléscent. Par ailleurs, les « points noirs » de l'échantillon TZ19 sont hétérogènes et présentent des zones avec des morphologies et des compositions chimiques différentes sous formes de « gouttes d'huile » ou de cristaux aciculaires (**Fig. IV.10b**) semblables à ceux observés sur les « points noirs » de morphologie de type « réseau aciculaire » (cf. **Fig. IV.10**).

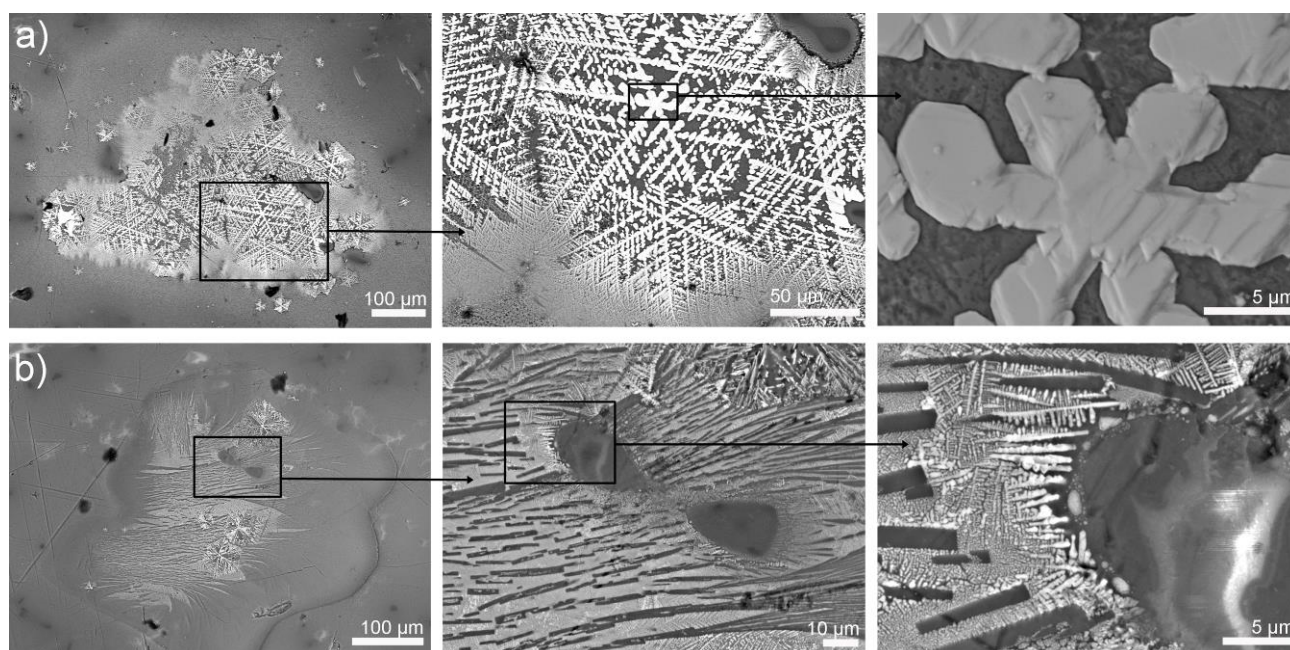


Figure IV.10 : Morphologie de type dendritique avec les « points noirs » TZ19-C1 et TZ19-C2, observés par microscopie électronique à balayage en mode électrons rétrodiffusés (modes COMPO et SHADOW).

(a) TZ19-C1, vue générale et de détail de cristaux dendritiques ; (b) TZ19-C2, vue générale et de détail de structures dendritiques et de cristaux aciculaires.

La **Fig. IV.11** présente l'étude par MEB du « point noir » TZ20-C2. Ce dernier apparaît homogène en microscopie optique avec une morphologie de type « croûte noire » (**Fig. IV.11a**) mais il est extrêmement hétérogène lorsqu'il est observé par MEB. Le « point noir » TZ20-C2 est composé de plusieurs zones. Les **Fig. IV.11c-d**, présentent des croissances dendritiques extrêmement régulières de formes vermiculées et des petits cristaux d'apparences globalement « arrondies » à ce grandissement. Les **Fig. IV.11f**, présentent les mêmes cristaux arrondis organisés cette fois-ci selon une croissance de type dendritique ainsi que des cristaux dendritiques sous forme de plumes. On observe également la présence des cristaux aciculaires déjà identifiés sur les **Fig. IV.9b** et **Fig. IV.10b**. De part les différentes nuances de gris, en mode électrons rétrodiffusés, il apparaît que les cristaux aciculaires sont composés d'éléments chimiques plus légers que les cristaux dendritiques.

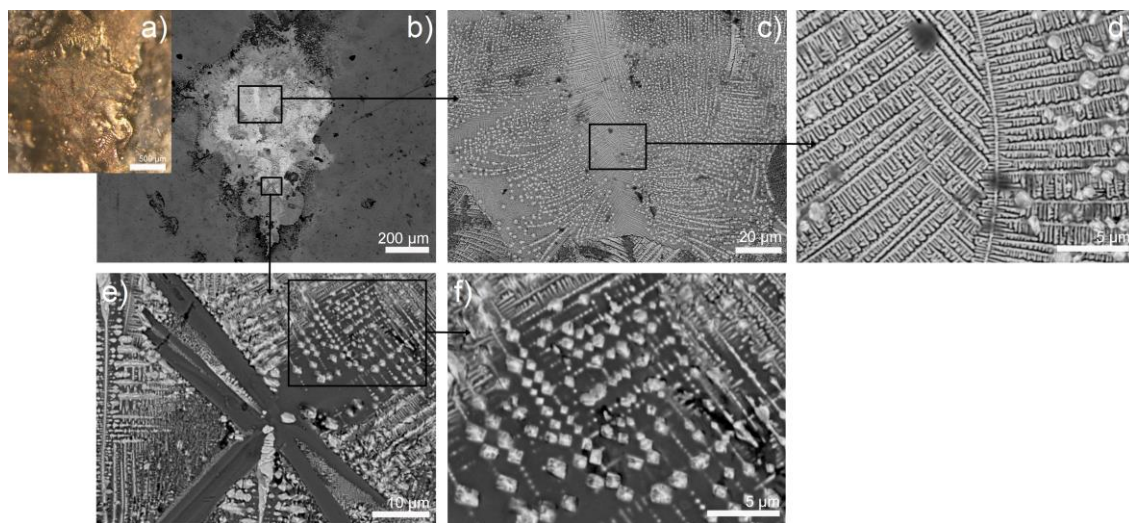


Figure IV.11 : « Point noir » TZ20-C2 avec une morphologie de type « croûte noire », observé par microscopie électronique à balayage en mode électrons rétrodiffusés.

(a) Vue générale par microscopie optique du « points noir » avec une morphologie de type « croûte noire » ; (b) vue générale par microscopie électronique à balayage en mode électrons rétrodiffusés ; (c) vue générale de la partie haute du « point noir » ; (d) détail de cristaux dendritiques de formes vermiculées ; (e) détail de la partie basse du « point noir » avec des cristaux dendritiques et aciculaires.

Le « point noir » TZ16-C4 présente une morphologie unique constituée de deux familles de cristaux différentes visibles sur la **Fig. IV.12**. La première se compose d'une agglomération de cristaux octaédriques d'une centaine de microns de large, fortement facettés. La deuxième famille est constituée de petits cristaux triangulaires (moins de 10µm de large) dispersés dans la glaçure.

V.2.1.3 Morphologie des amas périphériques

Certains « points noirs » sont entourés d'un amas de petits cristaux particulièrement brillants, de quelques centaines de nanomètres à quelques microns de large, pris dans la matrice vitreuse. Sur les « points noirs » TZ19-C1 et C5 les amas brillants prennent la forme de petits cristaux dendritiques en forme de « flocon de neige » (**Fig. IV.13a**). Sur le point noir TZ19-C2 cet amas brillant prend la forme de petites feuilles de trèfle (**Fig. IV.13b**). Sur le point-noir TZ16-C4, l'amas brillant est constitué de petits cristaux minces non orientés (**Fig. IV.13c**). Cette multiplicité des orientations cristallines, qui multiplie les surfaces de réfraction, semble être à l'origine de l'apparence particulièrement brillante de cet amas.

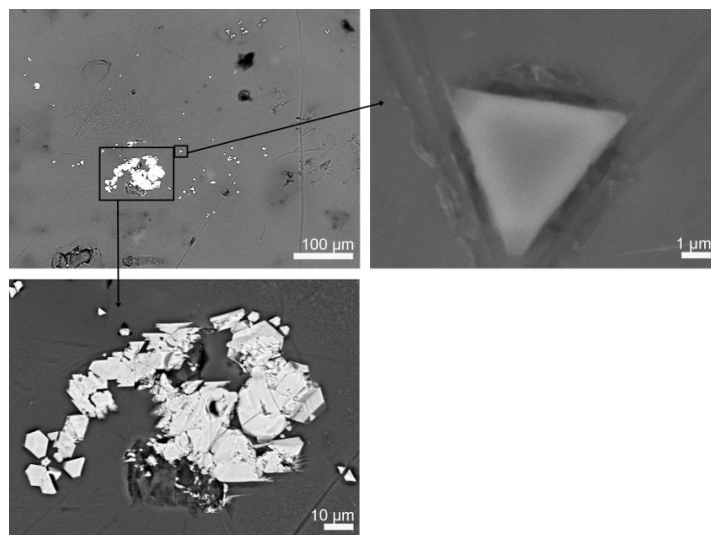


Figure IV.12 : « Point noir » TZ16-C4 avec des cristaux de morphologies différentes : des cristaux triangulaires pris dans la matrice, ou un agglomérat de cristaux octaédriques. Cristaux de surface observés par microscopie électronique à balayage en mode électrons rétrodiffusés.

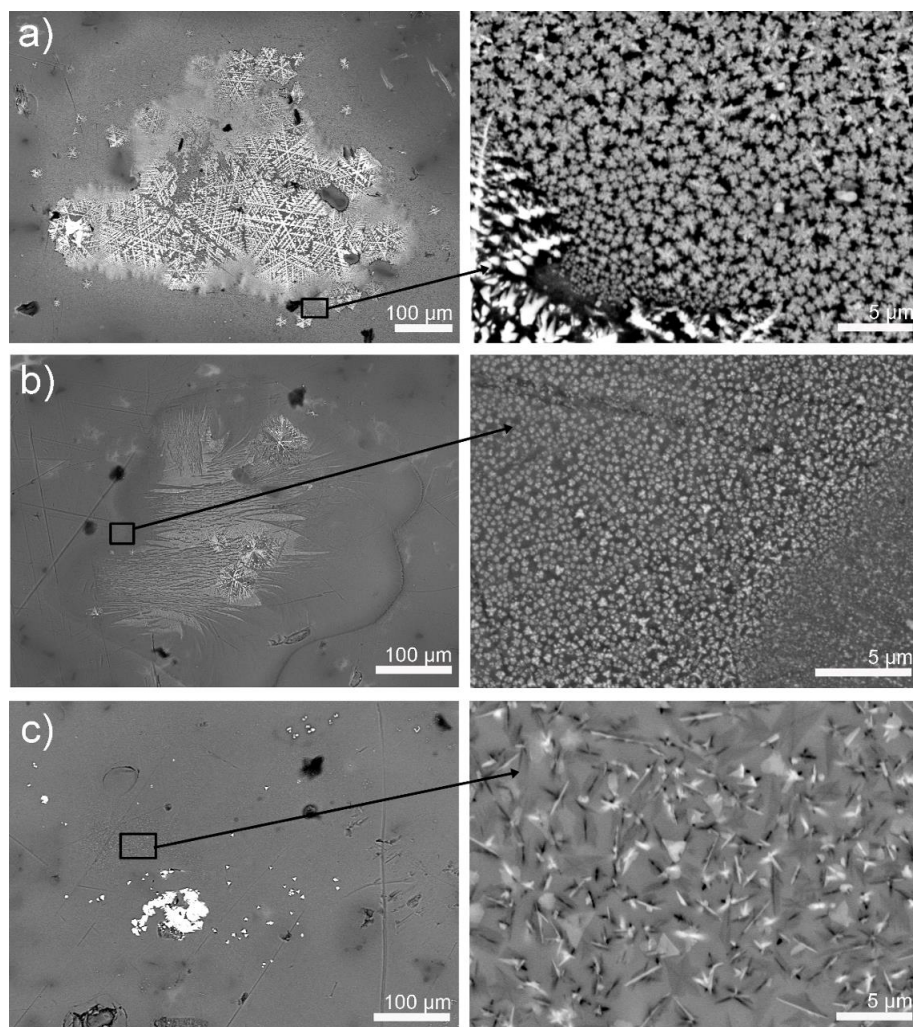


Figure IV.13 : Morphologies des cristaux des amas périphériques, observés par microscopie électronique à balayage en mode électrons rétrodiffusés.

(a) TZ19-C1, morphologie « flocon de neige » ; (b) TZ19-C2, morphologie « feuille de trèfle » ; (c) TZ16-C4, cristaux minces non orientés.

V.2.1.4 Conclusions préliminaires sur la morphologie

Les groupes morphologiques identifiés en microscopie optique ne sont donc pas aussi étanches qu'on pourrait le croire au premier abord :

- La morphologie en « réseau aciculaire » se caractérise par la présence majoritaire de cristaux aciculaires mais on peut également observer par endroits la présence de dendrites.
- La morphologie « dendritique » se caractérise par des structures organisées en troncs primaires et secondaires mais des cristaux aciculaires peuvent également être observés de manière concomitante.
- La morphologie en « croûte noire » qui semble homogène en microscopie optique apparaît fortement hétérogène en microscopie électronique avec des cristaux aciculaires et dendritiques.

Par ailleurs plusieurs morphologies différentes peuvent être observées sur le même tessou. L'échantillon TZ19 par exemple, présente une majorité de « points noirs » avec une morphologie « dendritique » mais également un cas de « point noir » avec une morphologie « en réseau aciculaire ».

IV.2.2 Etude des « points noirs » Yuan

La **Fig. IV.14**, présente les spectres Raman mesurés sur les échantillons Yuan (1279-1368) YG3 et YH3. Ces spectres sont proches et se caractérisent par six pics à 204, 303, 464-469, 561, 605 et 688-691 cm^{-1} . La morphologie des spectres et la position des pics les rapprochent de ceux de la ferrite de cobalt (CoFe_2O_4), un spinelle cubique partiellement inversé. Sa structure est décrite par le groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ et la théorie des groupes prédit cinq modes Raman actifs ($A_{1g} + E_g + 3T_{2g}$), à 177 (T_{2g}), 327 (E_g), 479 (T_{2g}), 573 (T_{2g}), et 705 cm^{-1} (A_{1g}) (Gasparov *et al.* 2000 ; Chandramohan *et al.* 2011). Cependant, du fait des échanges de cation entre les sites octaédriques et tétraédriques certains spinelles présentent un pic supplémentaire de symétrie A_{1g} . Pour CoFe_2O_4 ce mode supplémentaire est autour de 620-640 cm^{-1} et sa présence dans le spectre Raman indique qu'une partie des cations divalents (Co^{2+}) occupent les sites tétraédriques (Chandramohan *et al.* 2011).

Il faut cependant noter un décalage vers les basses fréquences entre nos spectres et ceux attendus pour la ferrite de cobalt pure. Ces décalages des modes Raman ont été précédemment étudiés dans l'article de Tian WANG *et al.* (2016c) dédié à l'analyse des « points noirs » de bleu et blanc de la dynastie Yuan (1279-1368). Le mode T_{2g} attendu à 479 cm^{-1} varie dans nos cas entre 464 et 469 cm^{-1} et dans l'étude de Tian WANG *et al.* (2016c) entre 462 et 490 cm^{-1} . Sur nos spectres, le mode A_{1g} attendu à 705 cm^{-1} varie entre 688 et 691 cm^{-1} . Dans l'étude de Tian WANG *et al.* (2016c), il varie également entre 685 et 706 cm^{-1} . Les auteurs relient ces décalages à des variations dans la composition des ferrites de cobalt le long de la solution solide $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4$. Dans notre cas, en comparant avec les données de Tian WANG *et al.* (2016c), les positions des pics correspondraient à des compositions chimiques proches de $\text{Co}_{0.85}\text{Fe}_{2.15}\text{O}_4$ pour les spectres Raman mesurés sur YG3 (spectre noir) et YH3 (spectre rouge) et $\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{2.1}\text{O}_4$ pour ceux mesurés sur YH3 (spectre bleu).

Cette phase a déjà été observée sur d'autres échantillons de la dynastie Yuan (Wang *et al.* 2016c) et semble liée à l'usage du cobalt importé riche en fer.

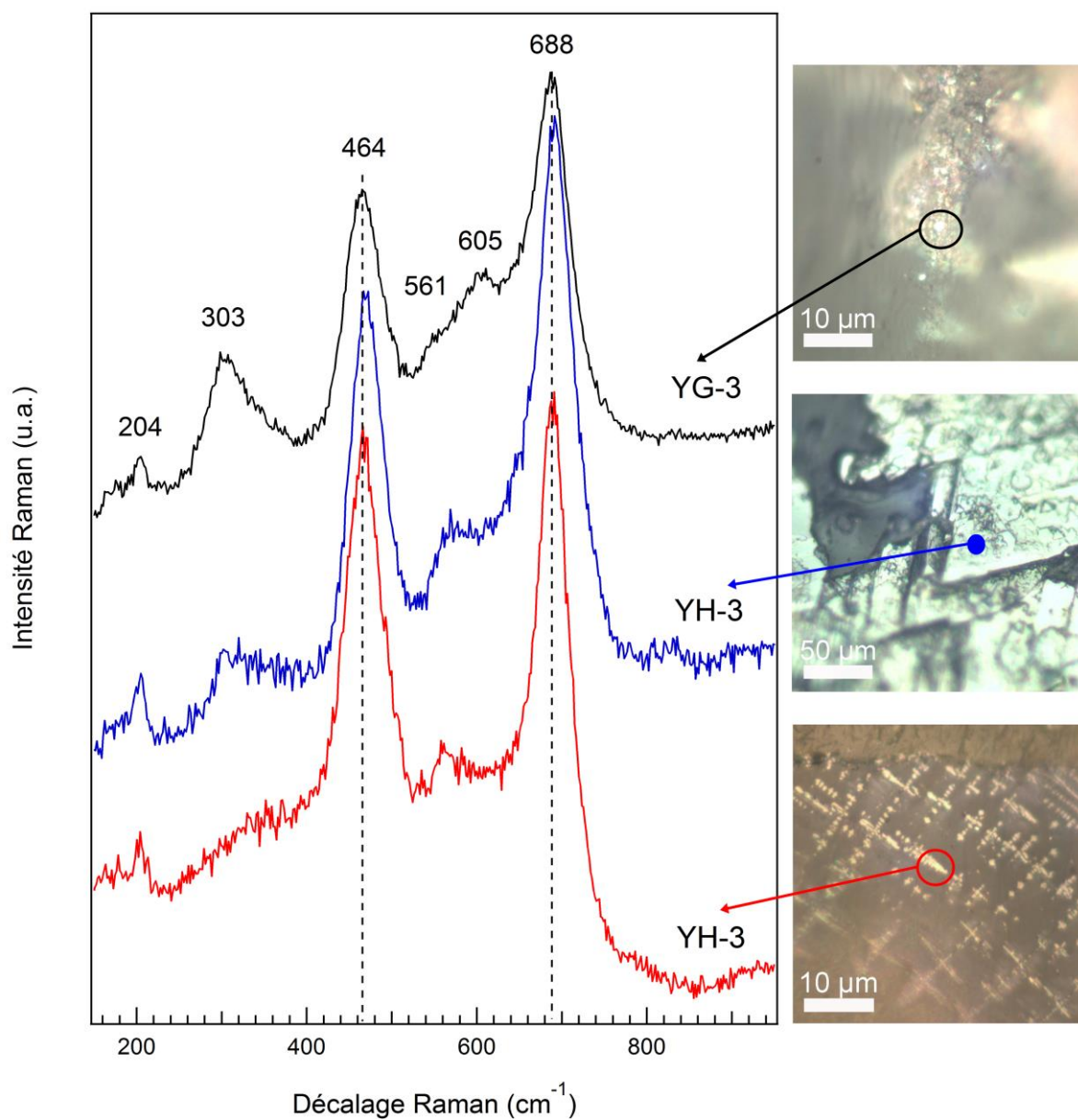


Figure IV.14 : Spectres Raman des « points noirs » Yuan, en surface (YG3 noir, YH3 bleu) et sur coupes transverses (YH3, rouge).

IV.2.3 Etude des « points noirs » Ming moyen et Qing moyen

IV.2.3.1 Phases à base de manganèse

Les spectres Raman les plus fréquemment mesurés sur les « points noirs » des échantillons Ming et Qing sont présentés sur la **Fig. IV.15**. Leur forme est proche et se caractérise par un pic principal très fin dont la position varie entre 628 et 655 cm^{-1} , et trois pics de faible intensité autour de 170-175, 317-325 et 490-500 cm^{-1} . Ces spectres présentent des caractéristiques communément observées sur les spectres Raman des spinelles de structure AB_2O_4 . Le pic le plus intense est attribué au mode A_{1g} et les pics de moindre intensité aux modes E_g and F_{2g}/T_{2g} (Kim *et al.* 2011 ; D'Ippolito *et al.* 2015). Nous concentrerons plus particulièrement notre discussion sur le mode A_{1g} puisqu'il s'agit du pic présentant les décalages les plus significatifs.

- Les spectres de type I présentent un pic principal entre 628 et 634 cm^{-1} . Cette position correspond à la gamme reportée pour la jacobsite (MnFe_2O_4) entre 620 et 640 cm^{-1} (Graves *et al.* 1988 ; Clark *et al.* 2007 ; Buzgar *et al.* 2013). En outre, le mode A_{1g} de ces spectres est asymétrique vers les hautes fréquences avec un épaulement autour de 680 cm^{-1} (Graves *et al.* 1988 ; Clark *et al.* 2007). Cette asymétrie est particulièrement mise en valeur lorsque l'on emploie un laser à basse puissance (*cf.* **Fig. IV.2**). Des effets de solutions solides, d'inversion partielle des spinelles ou de possibles lacunes d'oxygène, peuvent entraîner l'activation de modes Raman additionnels, ce qui expliquerait l'épaulement. Dans les spinelles de type aluminate ($AA_2B_4O_{12}$), le mode A_{1g} supplémentaire est attribué au désordre cationique en lien avec l'inversion partielle de ces spinelles (Laguna-Bercero *et al.* 2007 ; D'Ippolito *et al.* 2015). Dans certains oxydes de fer de structure cubique, comme la maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), un désordre lié à des vacances d'oxygène entraîne l'activation de modes Raman supplémentaires (Chamritski, Burns 2005). Les spectres de type I-jacobsite ont été identifiés sur les « points noirs » TZ18-C2, TZ19-C2 et TZ25-C3.
- Les spectres de type III et IV présentent un mode A_{1g} à plus haute fréquence (entre 649 et 656 cm^{-1}). La position du mode A_{1g} est proche de la gamme 654-668 cm^{-1} reportée pour l'hausmannite (Mn_3O_4) (Lutz *et al.* 1991 ; Julien *et al.* 2003 ; Kim *et al.* 2011). En outre, le mode A_{1g} est beaucoup plus fin et symétrique que celui des spectres de type I, et cette tendance est reportée pour l'hausmannite (Lutz *et al.* 1991 ; Julien *et al.* 2003 ; Kim *et al.* 2011). Dans le cas de l'hausmannite, sa légère distorsion tétragonale n'a pas d'impact sur les modes Raman actifs, et le spectre de l'hausmannite présente souvent le nombre de modes et de symétries attendues pour un spinelle cubique (Malavasi *et al.* 2002). Les spectres de type III ont été identifiés sur les « points noirs » TZ17-C3, TZ18-C2, TZ19-C2, TZ19-C5, TZ19-C7 et TZ21-C3. Les spectres de type IV présentent une position du mode A_{1g} similaire mais se distinguent par un doublet caractéristique dans la gamme 315-380 cm^{-1} . Des spectres présentant ce doublet ont été identifiés sur les « points noirs » TZ12-C1 et TZ20-C2 et C3.
- Pour les spectres de type II, le mode A_{1g} est compris entre 640 et 644 cm^{-1} . Ces valeurs sont un peu trop élevées pour correspondre à la jacobsite mais trop bas pour l'hausmannite. Les pics A_{1g} sont également plus fins que pour la jacobsite mais pas parfaitement symétriques. De par la position du mode A_{1g} , les spectres de type II apparaissent comme intermédiaires entre les spectres I et III/IV. Ce type de spectre II-intermédiaire, a été identifié sur les « points noirs » TZ16-C3, TZ18-C2, TZ19-C1, TZ19-C2, TZ19-C5, TZ19-C7, TZ21-C2, TZ21-C3.

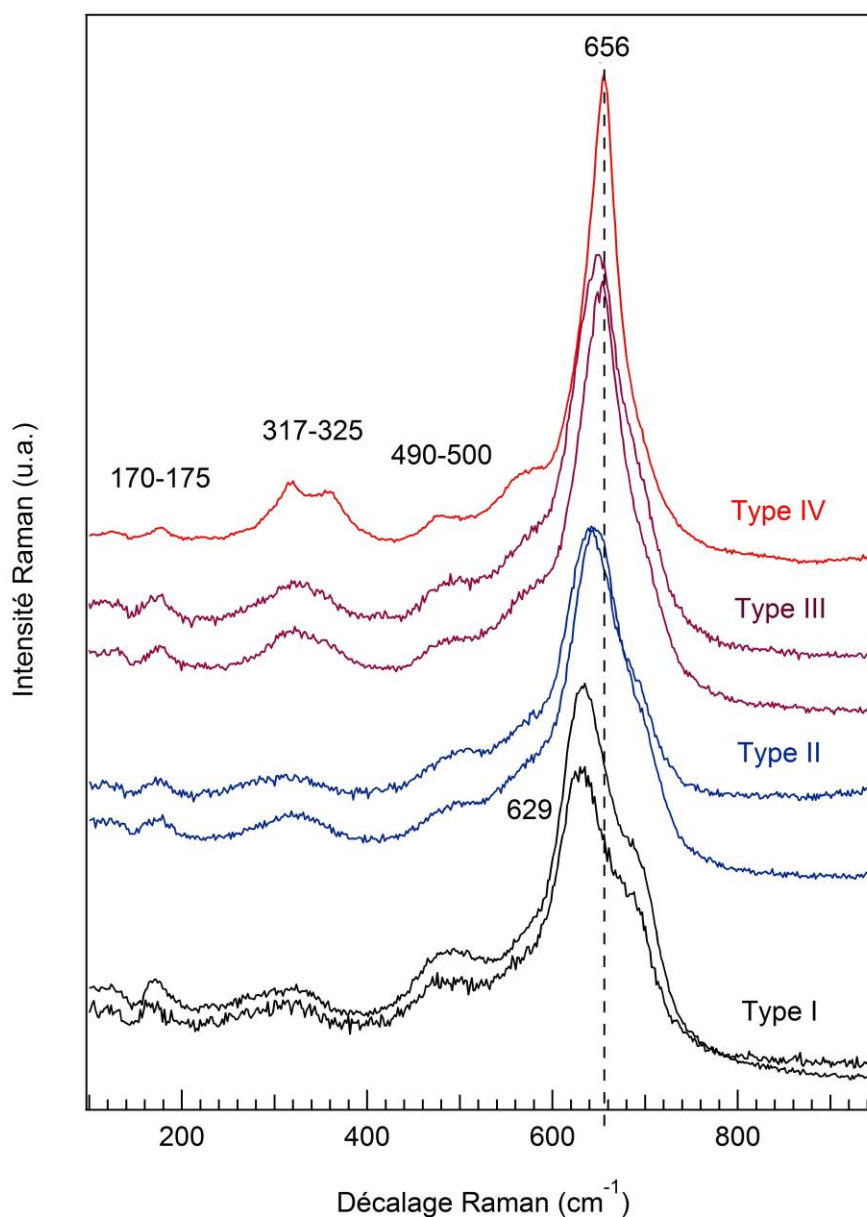


Figure IV.15 : Spectre Raman de type I (jacobsite), II (intermédiaire), III (hausmannite), IV (hausmannite avec doublet).

Type I : « point noirs » TZ18-C2 (mode A_{1g} à 629 cm^{-1}) ; « point noir » TZ19-C5 (mode A_{1g} à 634 cm^{-1}) ;

Type II : « point noirs » TZ19-C2 (mode A_{1g} à 642 cm^{-1}) ; « point noir » TZ21-C3 (mode A_{1g} à 643 cm^{-1}) ;

Type III : « point noirs » TZ19-C2 (mode A_{1g} à 652 cm^{-1}) ; « point noir » TZ19-C5 (mode A_{1g} à 649 cm^{-1}) ;

Type IV : « point noirs » TZ12-C1 (mode A_{1g} à 656 cm^{-1}).

Les oxydes de manganèse et de fer sont des structures complexes sujettes à des défauts d'empilement et qui peuvent être impliquées dans des solutions solides qui facilitent les substitutions élémentaires. Ces défauts peuvent avoir un impact sur les spectres Raman des phases et en compliquer l'identification. Le couplage de la micro-spectroscopie Raman avec le MEB-EDS est bien adapté pour l'identification des phases puisque la seconde technique permet d'avoir accès à la composition élémentaire.

La **Fig. IV.16** présente l'exemple du « point noir » TZ19-C5 en forme de flocon de neige et du « point noir » TZ20-C2. Le spectre (a) mesurés au centre du cristal triangulaire de TZ19-C5 correspond à un spectre de type I-jacobsite, avec un mode A_{1g} à 634 cm^{-1} . Le spectre (c) a été mesuré sur les longues branches de cristaux dendritiques et correspond à un spectre de type II-intermédiaire de plus haute fréquence avec un mode A_{1g} à 644 cm^{-1} . Autour, dans la matrice vitreuse on peut observer les petits cristaux en forme de flocons de neige de plus basse fréquence avec un mode A_{1g} à 641 cm^{-1} . Le spectre (d) a été mesuré sur des cristallites nanométriques de types dendritiques sur l'échantillon TZ20 et correspond à un spectre de type (IV)-hausmannite à doublet, avec un mode A_{1g} à 655 cm^{-1} et un doublet à basse fréquence.

La taille des cristaux décroît graduellement de $8\text{ }\mu\text{m}$ de long pour le cristal central (a), à moins d'un micron pour les cristaux de l'amas périphérique (b) et de TZ20 (d). Nous avons profité de la large taille du cristal central triangulaire pour estimer sa composition par MEB-EDS. Les compositions chimiques, en pourcentage atomique, pour chaque point de mesure sont présentées dans le **Tableau IV.I**. Pour le point (a), les principaux composants du cristal sont le manganèse (20 at%), le fer (15 at%), des teneurs significatives en cobalt (5 at%), aluminium (3 at%) et nickel (2 at%) ont également été mesurés. 2 à 3% du signal proviennent de la matrice vitreuse principalement constituée de silicium, un élément qui n'est pas présent dans les cristaux de spinelle. Cette composition suggère une phase intermédiaire dans la solution-solide entre la jacobsite (MnFe_2O_4) et l'hausmannite (Mn_3O_4), avec des substitutions en cobalt, aluminium et nickel. Pour les plus petits cristaux sur les positions (b), (c) et (d), le signal EDS est principalement dominé par la contribution de la glaçure (75-80 %) empêchant l'obtention de toute analyse quantitative précise. Nous observons cependant une augmentation du ratio Mn/Fe entre le centre (a) (ratio : 1.4) et la périphérie : 3.7 pour la position (b) et 4.4 pour la position (c). Les branches dendritiques (c) et les cristaux de l'amas périphériques (b) sont plus riches en manganèse que le cristal central (a). Les cristaux dendritiques de TZ20 (d) sont même encore plus riches en manganèse avec un ratio Mn/Fe égal à 5.9.

L'analyse par MEB-EDS permet d'observer que les cristaux présents dans les « points noirs » ne sont pas de la jacobsite ou de l'hausmannite pure. Des solutions solides existent entre la jacobsite et l'hausmannite impliquant la substitution des ions Fe et Mn sur les sites octaédriques (Bowles *et al.* 2011), et on peut s'attendre à ce que la fréquence du mode A_{1g} varie entre les fréquences des deux composés purs. Des comportements similaires ont été reportés pour les solutions solides MgCr_2O_4 - MgFe_2O_4 (Lenaz, Lughì 2013) et MgMn_2O_4 - Mn_3O_4 (Malavasi *et al.* 2002). Le spectre (a) correspond du point de vue du spectre Raman et de la composition chimique à un composé de type jacobsite avec des substitutions importantes en manganèse. On observe un décalage progressif vers les hautes fréquences pour les modes A_{1g} des spectres (b), (c) et (d). Ce décalage est la conséquence d'une augmentation du ratio Mn/Fe. Cela indique qu'un enrichissement en ions Mn^{3+} sur les sites octaédriques, dans la solution solide MnFe_2O_4 - Mn_3O_4 , a un impact important sur la fréquence du mode A_{1g} . Plus la teneur en manganèse est élevée, plus le mode A_{1g} est haut en fréquence, fin et symétrique. Nous supposons donc que les dendrites des points (b), (c) et (d) sont des composés de types hausmannite avec une substitution décroissante en fer.

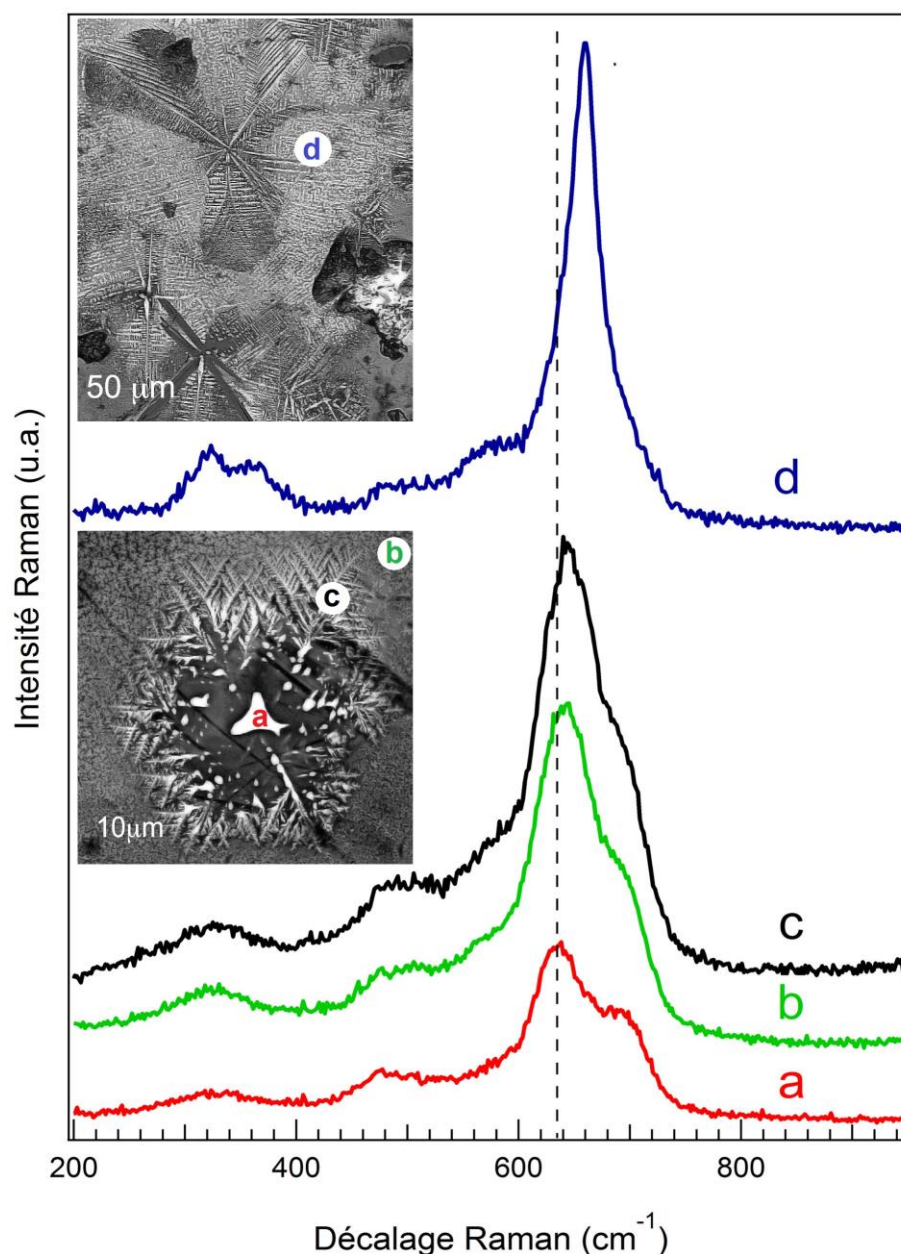


Figure IV.16 : Spectres Raman mesurés sur le « point noir » TZ19-C5 (points a, b et c) et sur le « point noir » TZ20-C2 (point d). Les positions des points de mesures sont indiquées sur les images électroniques correspondantes.

	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Mn	Fe	Co	Ni	O	Total	Mn/Fe
a	-	0.6	3.8	2.0	0.5	-	20.1	14.7	5.5	2.4	50.2	100	1.4
b	0.7	0.4	5.4	19.6	2.4	-	7.3	2.0	1.3	-	61.1	100	3.7
c	1.2	0.1	6.2	22.3	1.9	1.0	4.4	1.0	0.8	-	61.1	100	4.4
d	0.7	0.3	3.6	20.0	2.0	0.3	8.3	1.4	1.2	-	62.2	100	5.9

Tableau IV.1 : Composition chimique en pourcentage atomique des spinelles riches en manganèse, mesurée par EDS. Les points de mesure correspondent aux points analysés par micro-spectroscopie Raman (cf. Fig. IV.16).

Le spectre (d) mesuré sur de fines dendrites du « point noir » TZ20-C2 correspond à un spectre de type (IV)-hausmannite à doublet mais présente également des similarités avec le spectre attendu pour CoMn_2O_4 (Bijelic *et al.* 2015). En effet, le spectre Raman de CoMn_2O_4 , présente un doublet caractéristique dans la gamme $315\text{--}380\text{ cm}^{-1}$ et un pic intense à 661 cm^{-1} . Selon les analyses EDS présentées dans le **Tableau IV.1**, les cristaux contiennent du cobalt dans une teneur proche de celle du fer. Le spectre (d) pourrait donc être cohérent avec un composé de type hausmannite substitué en cobalt sur les sites tétraédriques. Des analyses plus approfondies devront être menées pour aborder la question de l'incorporation du cobalt dans les spinelles à base de manganèse.

La **Fig. IV.17**, présente les spectres Raman en polarisation croisée et parallèle des spectres de type I-jacobsite et type III-hausmannite présentés plus haut. L'ensemble inférieur, avec un mode A_{1g} à 636 cm^{-1} (type I-jacobsite) présente les règles de sélections attendues pour une symétrie cubique. En effet, le mode A_{1g} apparaît uniquement en configuration parallèle, en accord avec son tenseur Raman diagonal (Shebanova, Lazor 2003). Les composés possédant un spectre Raman proche de la jacobsite sont donc cohérents avec la structure cubique attendue pour cette phase. L'ensemble supérieur est représentatif des spectres Raman de type III-hausmannite avec un mode A_{1g} à plus haute fréquence (651 cm^{-1}). Cependant, le pic du mode A_{1g} ainsi qu'un certain nombre d'autres pics apparaissent en configuration croisée. Cela indique que l'ensemble supérieur présente une symétrie différente. L'hausmannite étant soumise à une distorsion tétragonale ses règles de sélection diffèrent légèrement de celles de la symétrie cubique. Ces tendances sont observées pour les configurations parallèles et croisées indépendamment de l'orientation de l'échantillon. Pour le spectre (d) (*cf.* **Fig. IV.16**) les règles de sélections sont similaires à celles observés pour les composés de type III-hausmanite. Cela n'est pas étonnant puisque CoMn_2O_4 présente également une structure spinelle tétragonale (Bijelic *et al.* 2015). Ainsi, la simple mesure Raman des spectres en polarisation croisée et parallèles peuvent permettre de discriminer les composés de type I-jacobsite et de type III et IV plus proches de l'hausmannite.

Par ailleurs, ces spectres présentent des ressemblances très fortes avec ceux mis en évidence par Mathilda COUTINHO *et al.* (2014) sur des productions de l'époque Ming moyenne et tardive (1506-1619). Cependant, ces derniers les attribuent à des oxydes de manganèse (combinaison possible de Mn_2O_3 , Mn_3O_4 et MnO), alors que nous proposons une autre identification.

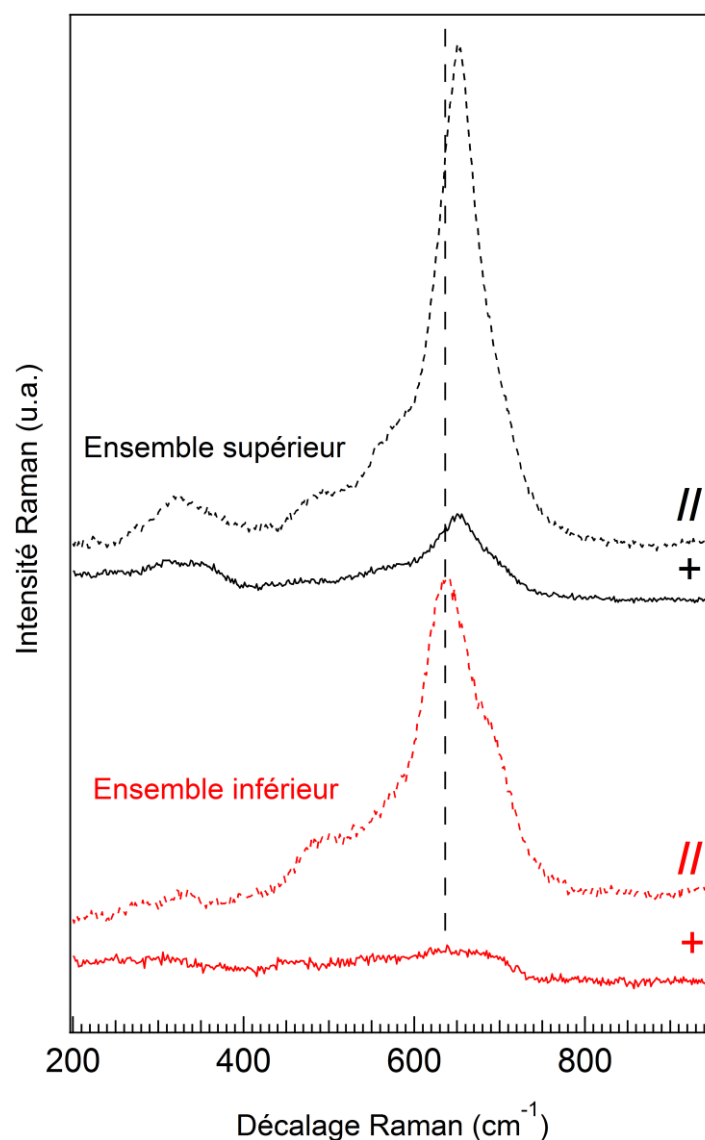


Figure IV.17 : Deux ensembles de spectres Raman polarisés correspondant aux configurations parallèles (//) et croisées (+) des composés de type III-hausmannite (ensemble supérieur) et de type I-jacobsite (ensemble inférieur).

IV.2.3.2 Phases à base de fer

La **Fig. IV.18** présente l'analyse des cristaux octaédriques agglomérés. Le spectre Raman est caractérisé par huit pics à 237, 297, 416, 512, 618, 670, 832 et 1345 cm^{-1} . Les pics à 670 et 1345 cm^{-1} sont les plus intenses. Les raies présentent des positions proches de celles attendues pour le spectre de l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) avec des raies à 225, 290, 405, 495, 605 et 1310 cm^{-1} (Froment *et al.* 2008). On observe cependant un léger décalage des pics mesurés vers les hautes fréquences. Sur le spectre mesuré sur TZ16-C4, les trois premiers pics ne sont pas les plus intenses, la raie la plus intense étant une raie absente des spectres d'hématite pure et positionnée à 670 cm^{-1} . Cette raie supplémentaire autour de 670 cm^{-1} et le décalage des pics Raman vers les hautes fréquences sont traditionnellement attribués à un désordre structural causé par une perte de cristallinité ainsi que par la présence d'impuretés et de défauts de substitution (Zoppi *et al.* 2008 ; Hanesch, 2009). Elle peut être liée à la substitution du fer par

de l'aluminium ou du titane (Zoppi *et al.* 2008 ; Wang *et al.* 2009 ; Leon *et al.* 2010) ou par oxydation de la magnétite.

La composition des cristaux d'hématite a été mesurée par MEB-EDS, les résultats sont présentés en pourcentage atomique dans le **Tableau IV.2**. Cette hématite est composée en majorité de fer (38.1 at%) et d'oxygène (55.2 at%) mais elle est également substituée en aluminium (4.3 at%) et en titane (1.2 at%). Ces substitutions pourraient donc être à l'origine du décalage du spectre Raman vers les hautes fréquences et de la présence d'une raie supplémentaire vers 670 cm^{-1} .

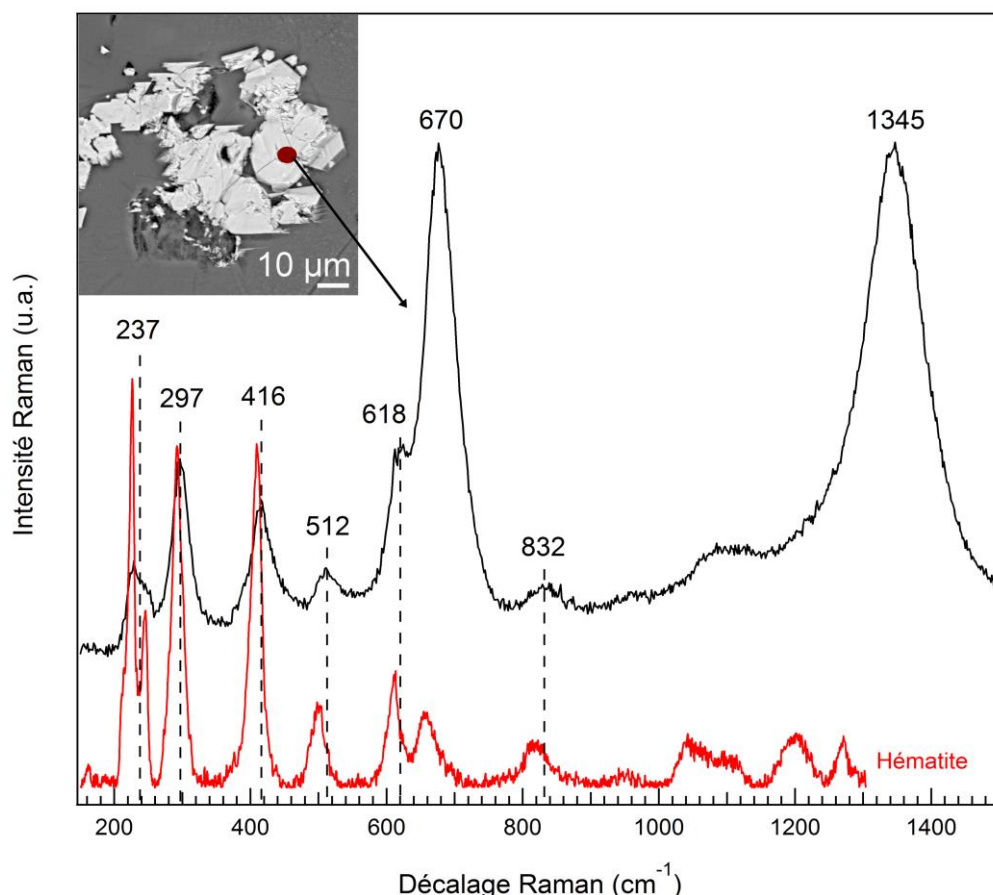


Figure IV.18 : Spectres Raman d'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) mesurés sur l'agglomérat de cristaux octaédriques du « point noir » TZ16-C4. Références hématite : RRUFF database : ID R060190.

Mg	Al	Ti	Fe	Ni	O	Total
0.4	4.3	1.2	38.1	0.5	55.2	100

Tableau IV.2 : Composition chimique en pourcentage atomique des cristaux d'hématite, mesurée par EDS. Elle correspond au point analysé par micro-spectroscopie Raman (*cf.* Fig. IV.18).

La **Fig. IV.19** présente le spectre Raman mesuré sur les cristaux triangulaires du « point noir » TZ16-C4. Le spectre est caractérisé par cinq raies principales à 200, 335, 476, 704 et 626 cm^{-1} (en ordre croissant d'intensité). Ce spectre présente des caractéristiques communément observées sur les spectres Raman des spinelles à base de fer de structure AFe_2O_4 . Ainsi, les trois premiers pics pourraient correspondre au spectre Raman de la ferrite de cobalt (CoFe_2O_4) avec des raies attendues à 177, 327, 479 et 705 cm^{-1} (Wang *et al.*, 2016c) ; de la magnésioferrite (MgFe_2O_4) avec des raies attendues à 214, 332, 479 et 707 cm^{-1} (D'Ippolito *et al.*, 2015) ; ou de la ferrite de nickel (NiFe_2O_4) avec des raies attendues à 213 (T_{2g1}), 334 (E_g), 486 (T_{2g2}), 574 (T_{2g3}) et 701 cm^{-1} (A_{1g}) (De, Tewari 2017). Le pic le plus intense à 626 cm^{-1} évoque cependant davantage celui de la jacobsite (MnFe_2O_4) (Graves *et al.* 1988 ; Clark *et al.* 2007 ; Buzgar *et al.* 2013). Deux phases pourraient être présentes sur le spectre ou il pourrait s'agir d'un mode Raman supplémentaire activé du fait d'un désordre lié à la structure. En effet, dans le cas de la magnésioferrite, par exemple, des raies supplémentaires sont fréquemment activées par un effet de désordre, du fait de l'inversion fréquente des structures spinelles des ferrites (D'Ippolito *et al.* 2015). L'usage de la spectroscopie Raman ne permet hélas pas de définir s'il s'agit d'une ou deux phases. Il ne permet pas non plus de déterminer la nature exacte de la ferrite composant les cristaux triangulaires.

Pour affiner l'analyse nous avons réalisé des pointés EDS sur les cristaux triangulaires. La composition chimique, en poids atomiques, correspondant aux deux spectres Raman mesurés est présentée dans le **Tableau IV.3**. Les cristaux sont majoritairement composés de fer et d'oxygène mais également de magnésium et de nickel, dans des teneurs similaires, et d'aluminium dans des proportions égales ou plus faibles. Le manganèse est également présent en des concentrations moindres. En fixant le nombre d'oxygènes à 4 et en normalisant, nous avons calculé la formule chimique des cristaux analysés pour une formule de type ferrite (AFe_2O_4). Pour le **Pt01** nous avons calculée la composition suivante : $(\text{Ni}_{0.42}\text{Mg}_{0.42}\text{Al}_{0.29})\text{Fe}_{2.1}\text{O}_4$. Les spectres Raman mesurés correspondent donc à une composition dans la solution solide $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-MgFe}_2\text{O}_4$ avec de fortes substitutions en aluminium. Nous pouvons affirmer que la raie à 626 cm^{-1} ne correspond pas à une deuxième phase de jacobsite (MnFe_2O_4) car il n'y a pas assez de manganèse pour la former. Elle semble davantage être la conséquence d'un désordre cationique lié à l'effet de solution-solide. En effet, dans leur étude concernant la substitution en magnésium sur les sites tétraédriques et octaédriques de nanoparticules de NiFe_2O_4 , M. DE et H.S. TEWARI (2017) ont observé un doublet pour le mode A_{1g} . Ce dernier est attribué à une redistribution des ions Fe^{3+} sur les sites tétraédriques et octaédriques dans NiFe_2O_4 .

La présence de nickel est sans doute due à l'usage du cobalt local riche en manganèse et en nickel. La teneur importante en nickel plutôt qu'en manganèse pourrait être le résultat d'une hétérogénéité locale du pigment. La présence de magnésium n'est pas étonnante puisqu'on a vu dans les **CHAPITRE II et III** que c'était un élément chimique associé au pigment. Enfin, la présence de fer s'explique par sa teneur dans la glaçure et sa forte réactivité qui entraîne une précipitation et cristallisation aisée lorsque les bonnes conditions de cuisson sont disponibles.

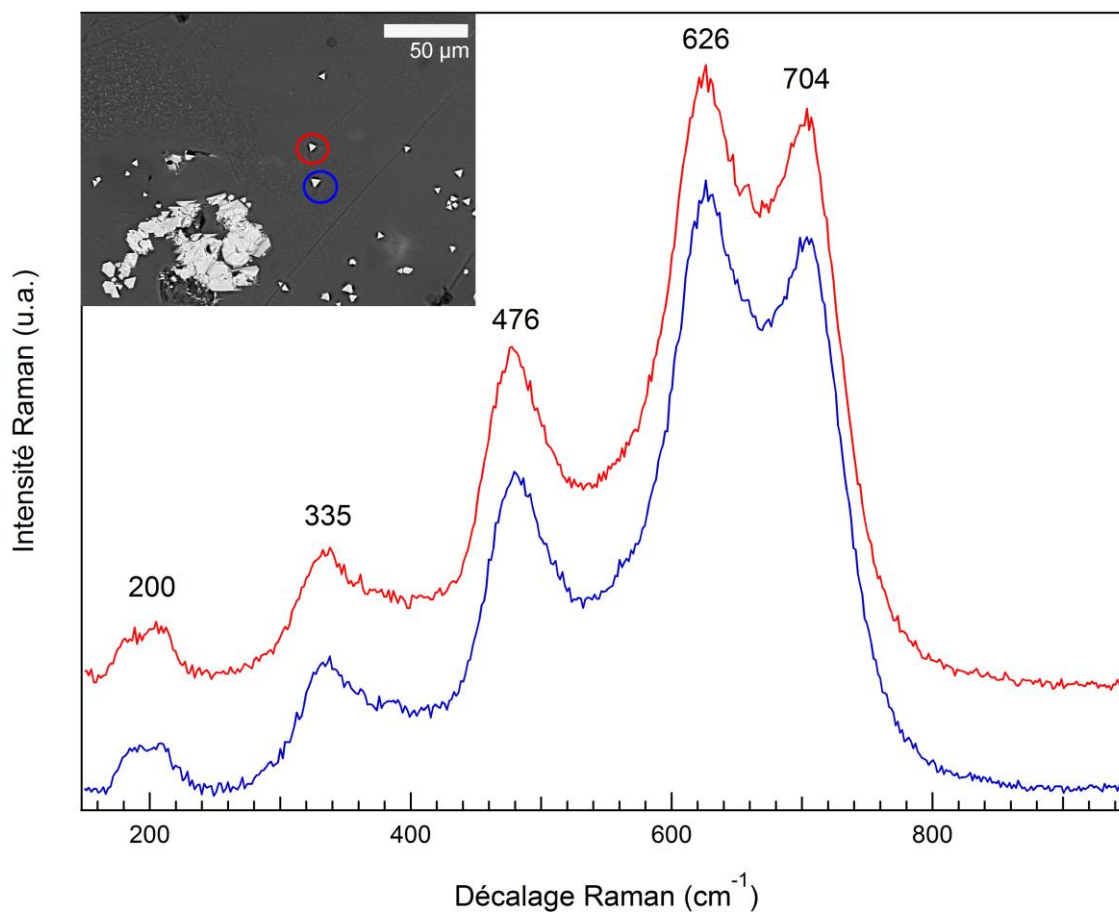


Figure IV.19 : Spectres Raman d'une ferrite de nickel et magnésium ($\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-MgFe}_2\text{O}_4$) mesurés sur les cristaux triangulaires du « point noir » TZ16-C4.

	Mg	Al	Si	Mn	Fe	Ni	O	Total
Pt01	5.2	3.8	0.9	1.8	30.0	5.6	52.6	100
Pt02	5.5	5.8	0.2	1.5	28.4	5.6	52.9	100

Tableau IV.3 : Composition chimique en pourcentage atomique des cristaux triangulaires de TZ16-C4, mesurée par EDS. Les polices colorées (rouge pour Pt01, bleu marine pour Pt02) font référence aux points analysés par micro-spectroscopie Raman (cf. **Fig. IV.19**).

Les spectres Raman mesurés sur l'amas de cristaux brillants de TZ16-C4 sont présentés sur la **Fig. IV.20**. Ces spectres sont caractérisés par trois fines raies dans la gamme 90-153 cm^{-1} , quatre raies principales à 352, 465, 623 et 691 cm^{-1} (en ordre croissant d'intensité) et une large bande vers 1370 cm^{-1} . Ces raies caractéristiques permettent d'identifier ce spectre comme étant celui de la phase epsilon du fer, ($\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (Dejoie *et al.* 2014). Cette phase est un polymorphe rare et métastable d'oxyde ferrique, mentionné pour la première fois en 1934 (Forestier, Guiot-Gillain 1934). La structure de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ est considérée comme intermédiaire entre l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) et la maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (Zboril *et al.* 2002) et elle est extrêmement difficile à synthétiser. La taille micrométrique des cristaux $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ est étonnante puisqu'à notre connaissance les cristaux de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ synthétisés actuellement sont de taille nanométrique et aucun cristal micrométrique n'a été report (Dejoie *et al.* 2014, et références incluses). Des cristaux de taille micrométrique d'une apparence relativement similaire ont en revanche été identifiés dans d'autres type de céramiques chinoises anciennes caractérisés par des décors riches en fer : les céramiques à glaçure noire Jian (Dejoie *et al.* 2014) ou des fours de Ding (Sciau *et al.* 2019), les céramiques *zijnyou* à glaçure « or-violet » (Sciau *et al.* 2019), et d'autres céramiques des dynasties Jin (1115-1234) et Yuan (1279-1368) du site de Qingliangsi (Henan) (Zhong *et al.* 2019).

La taille des cristaux n'a pas permis une analyse de composition précise par pointé EDS, la poire d'interaction étant trop grande et la contribution de la matrice vitreuse trop importante.

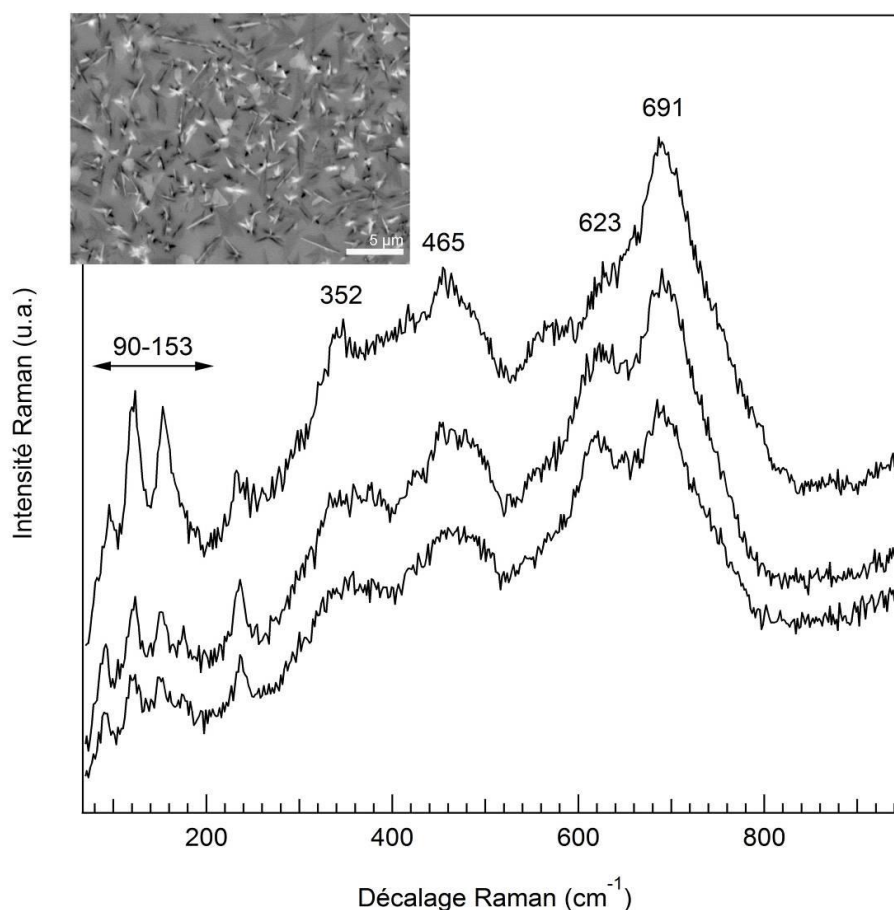


Figure IV.20 : Spectres Raman de la phase epsilon du fer ($\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$) mesurés sur les cristaux minces et orientés de l'amas périphérique du « point noir » TZ16-C4.

La micro-spectroscopie Raman et le MEB-EDS ont permis d'identifier trois phases à base de fer sur le « point noir » TZ16-C4 : de l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) sur les cristaux octaédriques agglomérés, de la ferrite de nickel et magnésium sur les cristaux triangulaires ($\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-MgFe}_2\text{O}_4$) et la phase epsilon du fer ($\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$) sur les cristaux minces non orientés de l'amas périphérique.

IV.2.3.3 Phases à base de chrome

La **Fig. IV.21** présente les spectres Raman mesurés sur les cristaux submicrométriques du « point noir » 7.9.17-C1. Les spectres sont similaires et se caractérisent par un pic fin et peu intense à 190 cm^{-1} et deux raies larges et intenses autour de 552 et 680 cm^{-1} avec un épaulement à 645 cm^{-1} . Ces spectres sont proches de celui attendu pour la magnésiochromite (MgCr_2O_4) mais avec des décalages en fréquence puisqu'on attend les deux pics particulièrement intenses à 542 et 684 cm^{-1} (D'Ippolito *et al.* 2015). Le pic à 684 cm^{-1} est le plus intense et attribué au mode A_{1g} . De même, sur la référence RRUFF présentée sur la **Fig. IV.21**, la morphologie des spectres est identique mais on observe un décalage vers les basses fréquences pour les spectres mesurés sur nos cristaux. La magnésiochromite est un spinelle normal avec les ions Mg^{2+} présents sur les sites tétraédriques et les ions Cr^{3+} sur les sites octaédriques, en revanche des substitutions et des effets de solution solide peuvent agir sur le spectre Raman.

Pour obtenir des informations sur la composition chimique de ces cristaux, des pointés EDS ont été réalisés aux emplacements précédemment mesurés par micro-spectroscopie Raman. Les résultats en pourcentages atomiques sont présentés dans le **Tableau IV.4**. Au vu de la taille submicrométrique des cristaux, l'analyse a pris en compte une partie non négligeable de matrice (8.6-9 at% de Si, 0.7-0.8 at% de Ca, 0.6 at% de K). L'aluminium provient sans doute pour partie de la matrice mais il est présent en teneur trop importante par rapport au silicium pour n'être qu'une contribution du verre, une partie de l'aluminium doit être incorporée dans les cristaux. Les trois éléments présents en majorité dans les cristaux sont le chrome (13.9-14 at%), le cobalt (5.2-5.6 at%) et le magnésium (4.3-4.5 at%) avec des substitutions possibles en fer (2.5-3%) et manganèse (1.6-1.7 at%). Ces cristaux sont donc très probablement des chromates mais dont les sites tétraédriques sont pour moitié occupés par des ions Mg^{2+} et pour moitié par des ions Co^{2+} . On aurait donc une phase entre la magnésiochromite (MgCr_2O_4) et la chromite de cobalt (CoCr_2O_4) avec des substitutions supplémentaires en fer, manganèse et aluminium. Cette composition particulière peut expliquer le décalage vers les basses fréquences des spectres Raman.

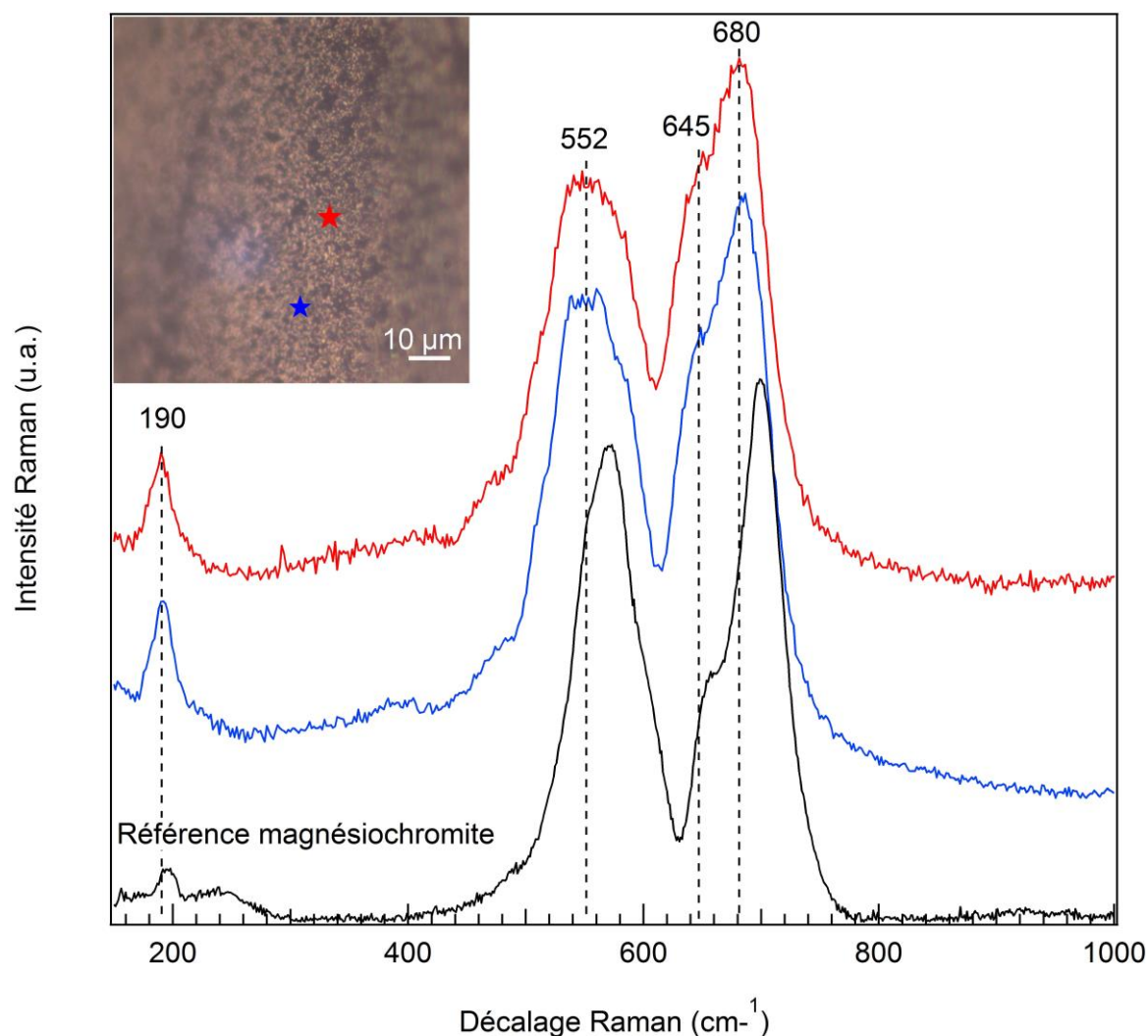


Figure IV.21 : Spectres Raman de magnésiochromite substituée mesurés sur les cristaux submicrométriques du « point noir » 7.9.17-C1. Références magnésiochromite : RRUFF database ID R060797.

	Mg	Al	Si	K	Ca	Cr	Mn	Fe	Co	O	Total
Pt01	4.3	7.0	8.6	0.6	0.7	13.9	1.7	3.0	5.6	54.7	100
Pt02	4.5	6.5	9.0	0.6	0.8	14.0	1.6	2.5	5.2	55.3	100

Tableau IV.4 : Composition chimique en pourcentage atomique des cristaux du « point noir » 7-9-17-C1, mesurée par EDS. Les polices colorées (rouge pour Pt01, bleu marine pour Pt02) font référence aux points analysés par micro-spectroscopie Raman (cf. Fig. IV.21).

IV.2.3.4 Feldspaths

Dans les « points noirs » présentant une morphologie en « réseau aciculaire », les cristaux aciculaires ont été étudiés par micro-spectroscopie Raman et par MEB-EDS. Ils présentent une composition différente des cristaux brillants submicrométriques qu'ils entourent comme le montre la cartographie élémentaire de la **Fig. IV.22**. Les cristaux aciculaires sont riches en silicium, aluminium et calcium alors que les cristaux submicrométriques brillants sont riches en manganèse et fer.

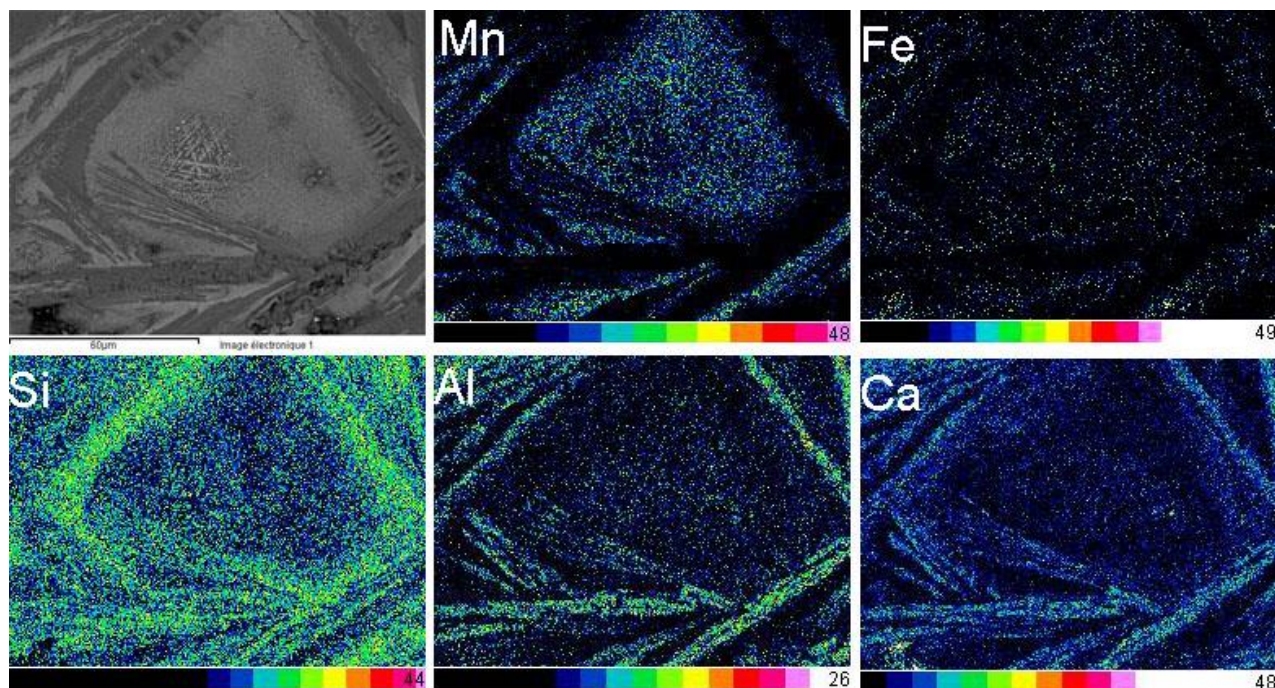


Figure IV.22 : Cartes de répartition élémentaire du « point noir » TZ21-C3 de morphologie « réseau aciculaire ». Observation en surface du tessou par microscopie électronique en mode électrons rétrodiffusés et analyses par EDS.

La **Fig. IV.23**, présente deux spectres où la présence d'anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) a été identifiée grâce à son doublet caractéristique autour de 483 et 507 cm^{-1} et ses pics secondaires entre 277 et 500 cm^{-1} (Sharma *et al.* 1983 ; Le Parc *et al.* 2003). Dans le cas du spectre bleu de l'échantillon TZ16 le pic fin autour de 630 cm^{-1} est lié à la présence d'un spinelle de type I-jacobsite. L'anorthite a été observée en spectroscopie Raman sur les points noirs TZ13-C1, TZ16-C1, TZ17-C3, TZ18-C2, TZ19-C2, TZ19-C5, TZ19-C7 et TZ21-C3. Elle ne semble pas propre à une morphologie de « points noirs » particulière mais au niveau de sa distribution locale elle constitue les cristaux aciculaires du « point noir » TZ16-C1 de type « en réseau aciculaire » (spectre bleu) et sur les cristaux aciculaires repérés en MEB dans la morphologie dendritique du « point noir » TZ19-C2 (spectre rouge).

L'analyse par pointés EDS des cristaux aciculaires a permis de confirmer leur nature chimique. Les compositions élémentaires sont présentées dans le **Tableau IV.5** en pourcentages atomiques. Les cristaux sont bien riches en Si (22 at%), Al (10-11 at%), Ca (3.8-5.1 at%) et Na (2 at%) avec de petites quantités de K, Mn et Fe (<1 at%). Il s'agit donc de cristaux composés d'un feldspath calco-sodique avec un composé intermédiaire entre l'anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) et l'albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$).

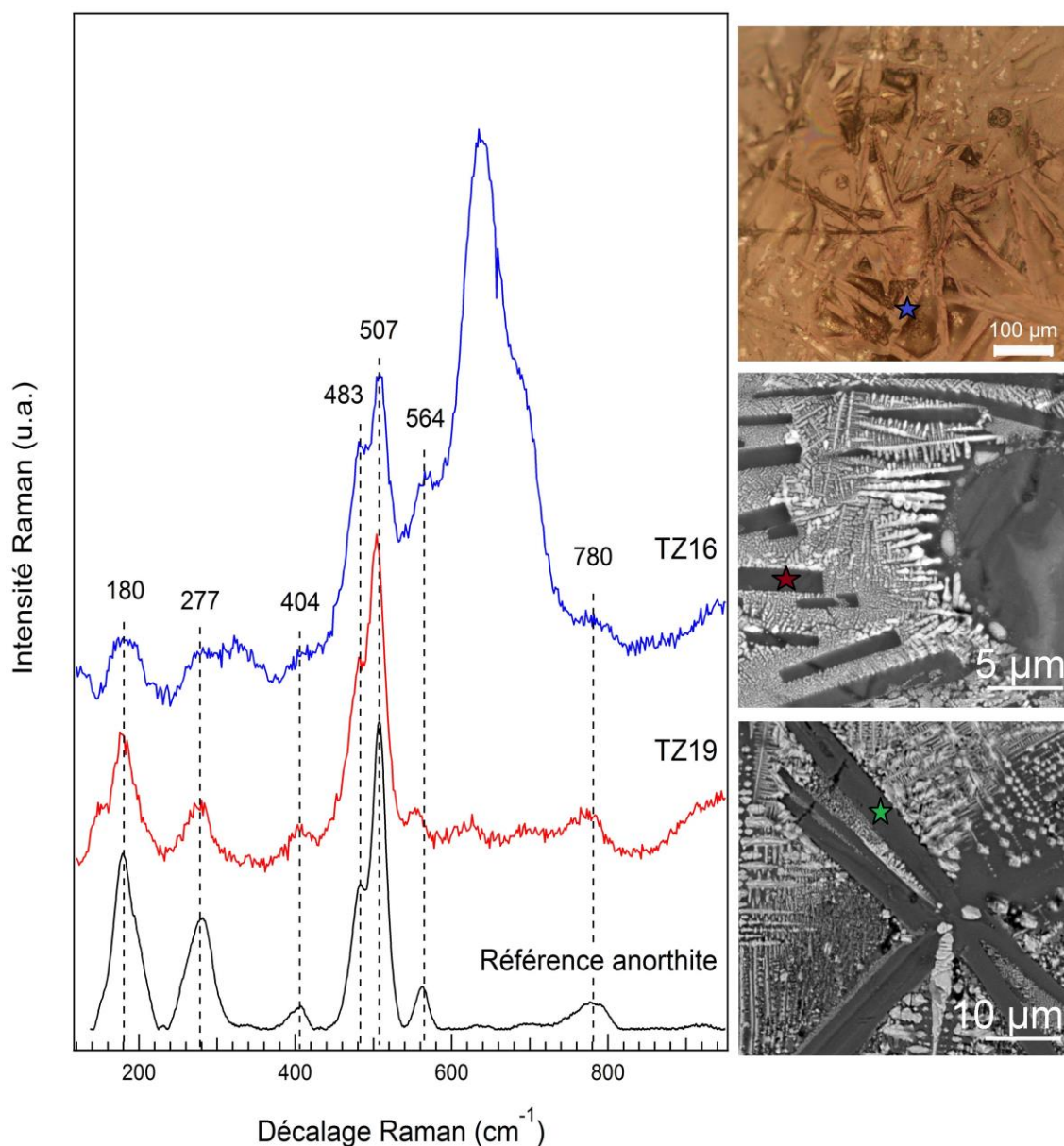


Figure IV.23 : Spectres Raman d'anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) sur les « points noirs » TZ16-C1 (spectre bleu avec présence supplémentaire d'un spinelle de type I-jacobsite) et TZ19-C2 (spectre rouge). Les images optiques et électroniques sont également présentées pour TZ16-C1 (haut), TZ19-C2 (milieu) et TZ20-C2 (bas). Référence anorthite : RRUFF database ID R060082.

	Na	Al	Si	K	Ca	Mn	Fe	O	Total	Formule atomique
Pt01	2.3	10.1	22.2	0.7	3.8	0.7	-	54.7	100	$(\text{Ca}_{0.55}\text{Na}_{0.34})\text{Al}_{1.48}\text{Si}_{3.25}\text{O}_8$
Pt02	2.5	11.0	22.5	0.6	5.1	0.4	0.8	57.1	100	$(\text{Ca}_{0.71}\text{Na}_{0.35})\text{Al}_{1.54}\text{Si}_{3.15}\text{O}_8$

Tableau IV.5 : Composition chimique en pourcentage atomique des cristaux aciculaires des « points noirs » TZ19-C2 et TZ20-C2C1, mesurée par EDS. Les polices colorées (rouge pour Pt01, vert pour Pt02) font référence aux points de mesure sur les images électroniques de la Fig. IV.23.

IV.2.3.5 Quartz

Le quartz a été identifié par micro-spectroscopie Raman et MEB-EDS sur deux « points noirs » de l'échantillon TZ19 sur les zones ressemblant en microscopie optique et en MEB à des « gouttes d'huile ». La **Fig. IV.24**, montre le spectre Raman enregistré sur le grain de quartz du « point noir » TZ19-C2. Il a pu être identifié grâce à sa raie principale autour de 465 cm^{-1} . Les pointés EDS ont confirmés la présence quasi-exclusive du silicium et de l'oxygène. Il s'agirait de grains de quartz non fondus.

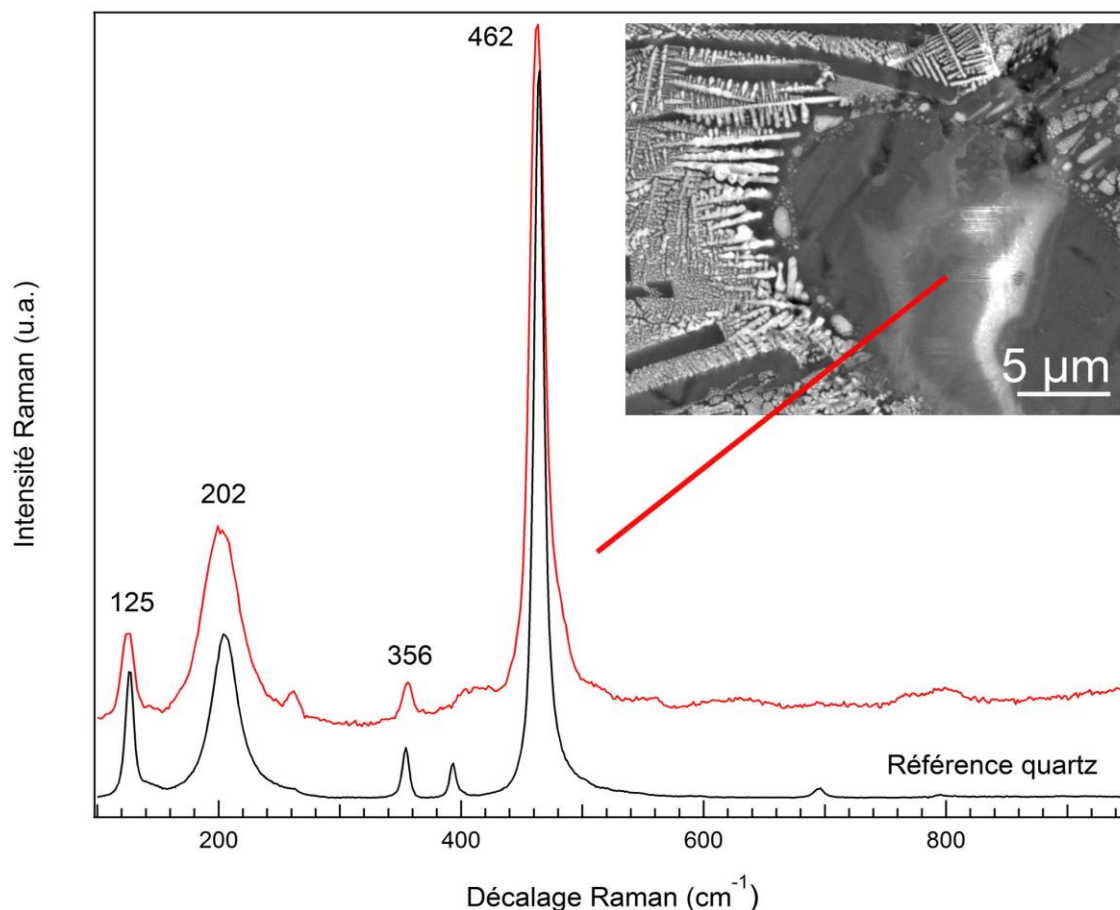


Figure IV.24 : Spectres Raman de quartz (SiO_2) sur le « point noir » TZ19-C2. Références quartz : RRUFF database ID R050125.

IV.3 Mécanismes de formation

IV.3.1 Composition du pigment

Les « points noirs » sont observés en surface uniquement dans des zones de décor bleu. Cela semble indiquer que c'est le pigment de cobalt et non la glaçure qui procurent les agents cristallins nécessaires à la formation de ces cristaux. La nature chimique du pigment sous glaçure a donc un impact sur les phases présentes dans les « points noirs » de surface. Dans les échantillons datés de l'époque Yuan (1279-1368), la présence de ferite de cobalt (CoFe_2O_4) substituée en fer est liée à l'usage du cobalt importé riche en cobalt et fer.

Dans les échantillons datés du Ming moyen (1436-1572) et du Qing moyen (1735-1850), les « points noirs » présentent une composition chimique riche en manganèse (MnFe_2O_4 - Mn_3O_4 - CoMn_2O_4) avec des substitutions en cobalt et nickel. L'échantillon TZ16 présente un cas légèrement différent avec une phase riche en nickel, magnésium et fer. La présence de ces éléments chimiques concorde avec l'usage d'un minerai de cobalt riche en manganèse et nickel, comme c'est le cas pour le cobalt local chinois.

IV.3.2 Conditions de remontée du pigment

Afin d'approfondir la compréhension des mécanismes de formation nous avons réalisé en plus des analyses en surface, des analyses complémentaires sur sections transverses de trois « points noirs » (**Fig. IV.25**). Dans le cas du « point noir » TZ12-C1 (**Fig. IV.25a**), la présence de cristaux en surface est le résultat d'une zone pigmentaire particulièrement épaisse dont une partie est remontée sous l'effet de bulles. La tendance du pigment à remonter sous l'influence des bulles émises lors de la cuisson a déjà été observée dans d'autres échantillons Ming (1369-1644) par Xiaochenyang JIANG *et al.* (2018). Dans ce cas, la morphologie « réseau aciculaire » du « point noir » en surface s'explique par celle de la zone pigmentaire avec la présence concomitante de cristaux aciculaires feldspathiques et de petit cristaux brillants de pigment. On peut également voir dans l'épaisseur inhabituelle de la zone pigmentaire la confirmation de l'hypothèse de Xavier BESSE (2004), selon laquelle la formation de certains « points noirs » en surface résulterait d'une application de plusieurs couches de cobalt créant une zone pigmentaire trop épaisse qui éclaterait lors de la cuisson.

Dans le cas des échantillons TZ16 et TZ19 (**Fig. IV.25b-c**), la situation est différente. Une partie des cristaux de la zone pigmentaire sont remontés sous l'impact de bulles mais ils n'ont pas atteint la surface. On peut néanmoins observer sur les images MEB en électrons rétrodiffusés un front de diffusion gris clair dans la glaçure gris foncé qui indique la remontée en surface d'éléments chimiques plus lourds que la matrice vitreuse. Ces éléments ont pu recristalliser en surface lors de l'étape de refroidissement. De la même manière que pour TZ12-C1, la morphologie de la zone pigmentaire semble liée pour partie à celle des cristaux en surface. L'échantillon TZ19 est le seul à présenter des cristaux de morphologie presque exclusivement dendritique avec par endroit des cristaux aciculaires (*cf.* **Fig. IV.10**) et on peut également observer leur présence au niveau de la zone pigmentaire (**Fig. IV.25c**).

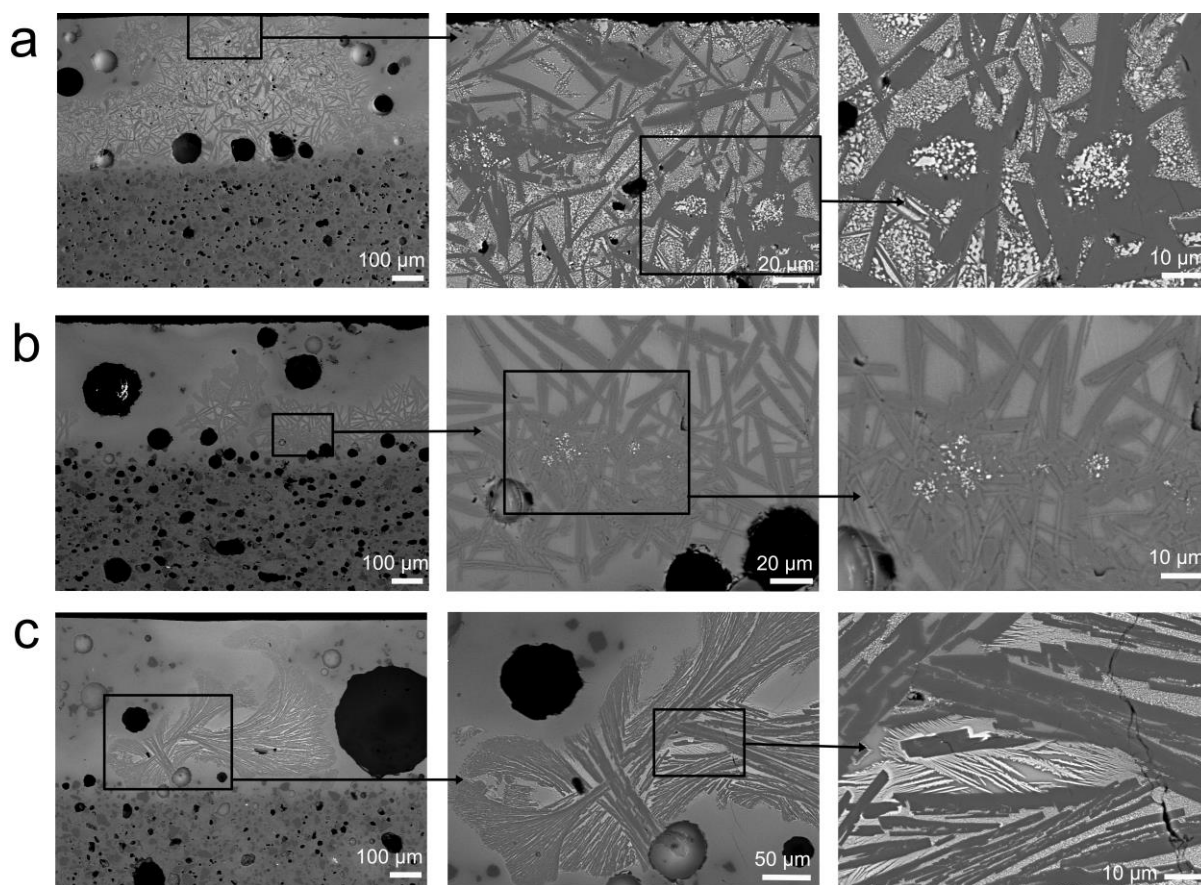


Figure IV.25 : Vue en coupe avec zone pigmentaire visible et remontée de pigment. Coupes transverses polies observées par microscopie électronique en mode électrons rétrodiffusés.

(a) TZ12, épaisse zone pigmentaire au niveau du « point noir » TZ12-C1 ; (b) TZ16, zone pigmentaire au niveau du « point noir » TZ16-C4 ; (c) TZ19, remontée partielle de pigment.

Les « points noirs » semblent avoir émergé dans des zones plus riches en pigment sous glaçure avec une morphologie liée à celle de la zone pigmentaire. Cependant, dans la zone pigmentaire des échantillons Ming moyen (1436-1572) et Qing moyen (1735-1850), le pigment apparaît sous la forme de cristaux d'aluminate de cobalt (CoAl_2O_4) et le manganèse, le fer et le nickel ne sont présents qu'à l'état de substitution. En revanche, les « points noirs » de surface ne présentent pas d'aluminate de cobalt et les phases sont plus riches en manganèse, fer et nickel qu'en cobalt. On ne peut donc pas restreindre la formation des « points noirs » en surface à une simple remontée du pigment. Les éléments de transition présents dans le pigment (Mn, Ni, Fe) et une partie de la zone pigmentaire ont pu remonter en surface mais des mécanismes de nucléation et de croissance différents ont entraîné la formation de certains « points noirs ».

Selon Feng DU et Bao SU (2008), les « points noirs » seraient également dus à l'hétérogénéité initiale du pigment. Du fait de la composition riche en manganèse des « points noirs » en surface il est en effet possible que les zones de remontée du pigment présentent une composition différente, plus riche en Mn. En outre, l'étude de Michele DONDI *et al.* (2013) sur les pigments noirs de spinelles à base de Co-Cr-Fe-Mn a montré que la dissolution d'un spinelle dans une glaçure et un excès d'ions Mn^{3+} peut, dans certains cas, provoquer une baisse de la viscosité de la glaçure et un effet de gonflement et d'éclatement entraînant la remontée des grains de pigment en surface. Lorsque les agents cristallins sont saturés dans la glaçure fondue, des cristaux peuvent précipiter, les grains de pigments servant de site de

nucléation. Dans le cas du pigment de cobalt de l'époque Yuan (1279-1368), c'est la teneur importante en fer dans le cobalt qui favorise sa diffusion dans la glaçure jusqu'à la surface (Zhang 2000). Une fois que les bonnes conditions de nucléation sont atteintes, les noyaux cristallins se forment facilement à la surface puis croissent sous certaines conditions de températures et de saturation.

Du fait de la forme globulaire de certains « points noirs » visibles en surface (cf. **Fig. IV.7**), le pigment paraît avoir émergé à la surface et s'être recristallisé lorsque la glaçure était encore dans un état visqueux témoignant d'une température encore relativement élevée. Il est également possible que ces remontées soient liées, en plus des bulles et d'un excès d'ions Mn^{3+} ou de fer, à une hétérogénéité de composition de la glaçure avec des zones plus riches en éléments fondants comme le calcium, le potassium ou le sodium. Cette inhomogénéité changerait les équilibres au niveau local et favoriserait la fusibilité de la glaçure et/ou la précipitation des éléments en présence, provoquant la formation et la croissance de cristaux en surface.

IV.3.3 Mécanismes de formation des dendrites

La cristallisation des dendrites procède d'une germination sous sursaturation au sein d'une matrice à l'état liquide. Les germes croissent ensuite en entités morphologiques observables constituées d'un tronc primaire (branche principale) et de branches latérales (sous-branches) (**Fig. IV.21**). Lorsque la diffusion est limitée, la croissance du cristal peut se poursuivre *via* un attachement orienté des particules. Dans ce cas, l'attachement orienté des particules se fait à partir de la particule germe par l'adhérence et la superposition des particules se diffusant sur certains sites favorables déterminés par la structure du cristal (Bharati *et al.* 2010). Lorsque la température décroît la solidification se produit sur les branches de la dendrite, en formant des stratifications successives correspondant à des concentrations différentes (ségrégation mineure et majeure).

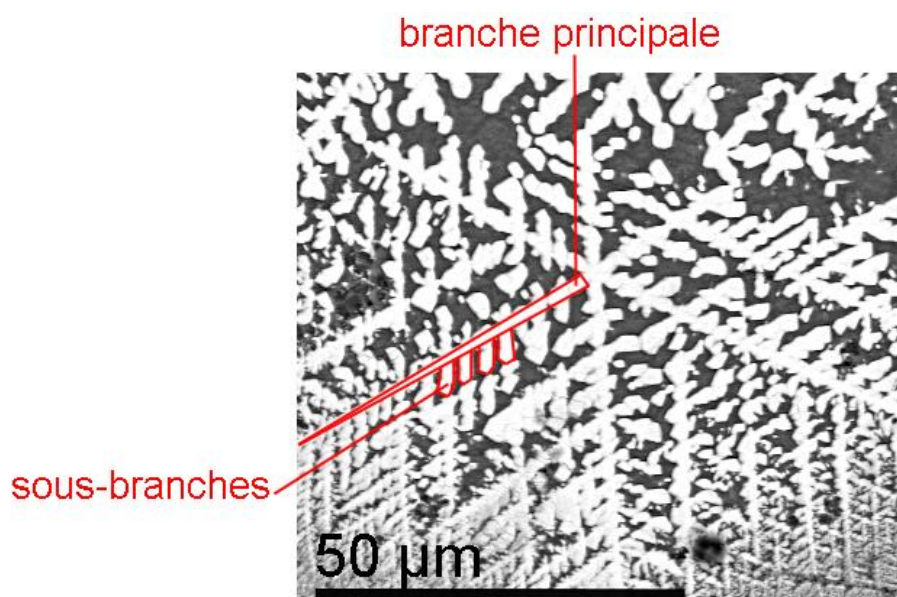


Figure IV.26 : Schéma de croissance dendritique sur une image électronique du « point noir » TZ19-C1.

La croissance des dendrites varie en fonction de la vitesse de refroidissement ; plus cette dernière est rapide, plus le nombre de germes est élevé et les grains sont de dimension réduite (Lagarde-Cardona 2012, p. 99). La présence de dendrites de taille importante joue en faveur de l'hypothèse d'un refroidissement lent. La diversité morphologique des cristaux (taille, forme, et distribution) indique qu'ils ont nucléé et cru dans des conditions de températures, d'atmosphère et de pressions partielles d'oxygène différentes.

En surface, certains cristaux dendritiques présentent un éclat métallique leur procurant le nom de « tin light » dans la littérature (Wang *et al.* 2016b). Pour créer ce phénomène de réflectivité, tous les cristaux doivent être à la surface et grandir parallèlement à cette dernière afin de former une couche réfléchissante dont la réflectivité est plus importante que celle de la surface de la glaçure (Wang *et al.* 2016b). Le « point noir » TZ19-C1 (**Fig. IV.26**) montre bien cet attachement orienté des particules parallèlement à la surface.

Afin d'approfondir notre étude des « points noirs », nous avons découpé le centre du cristal en forme de flocon de neige visible sur la **Fig. IV.26** par FIB afin d'obtenir une lame mince permettant de réaliser des analyses par microscopie électronique en transmission (TEM) (**Fig. IV.27**). Par rapport au MEB, la poire d'interaction est plus petite car nous travaillons sur une lame mince. Cela nous permet d'obtenir une meilleure résolution malgré de hautes tensions d'accélération. Sur la **Fig. IV.27**, l'image obtenue en transmission montre qu'une partie des cristaux ont crû en surface mais que des cristaux se sont également formés en profondeur, dans la glaçure, selon les angles définis par l'anisotropie du cristal. Les angles de croissance en profondeur sont similaires à ceux observés en surface.

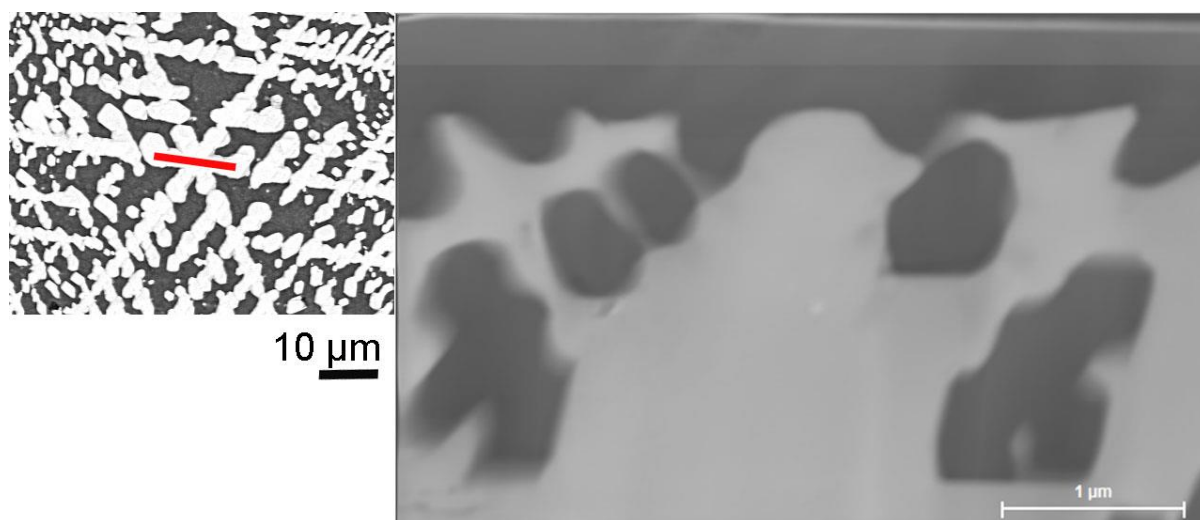


Figure IV.27 : A gauche, vue de surface du « point noir » TZ19-C1 par microscopie électronique à balayage, le trait rouge indique l'emplacement de la découpe de la lame FIB. A droite, lame FIB observée par microscopie électronique en transmission.

Des analyses de composition élémentaire ont également été réalisées par STEM (microscopie électronique en transmission à balayage). Des cartographies élémentaires ont été obtenues en scannant la zone d'intérêt point par point et en obtenant le spectre EDS correspondant. Les cartographies présentées sur la **Fig. IV.28**, montrent que les cristaux sont principalement composés de Mn, Fe et Co. La matrice vitreuse est principalement composée de Si, Al, Ca, K et Na, mais l'aluminium semble être intégré en parti dans les cristaux, en particuliers dans ceux s'étant formés les plus en profondeur. Il est possible que la substitution en aluminium des cristaux progresse au cours de leur formation. Enfin, on peut observer un enrichissement de la matrice vitreuse autour des cristaux en potassium et calcium.

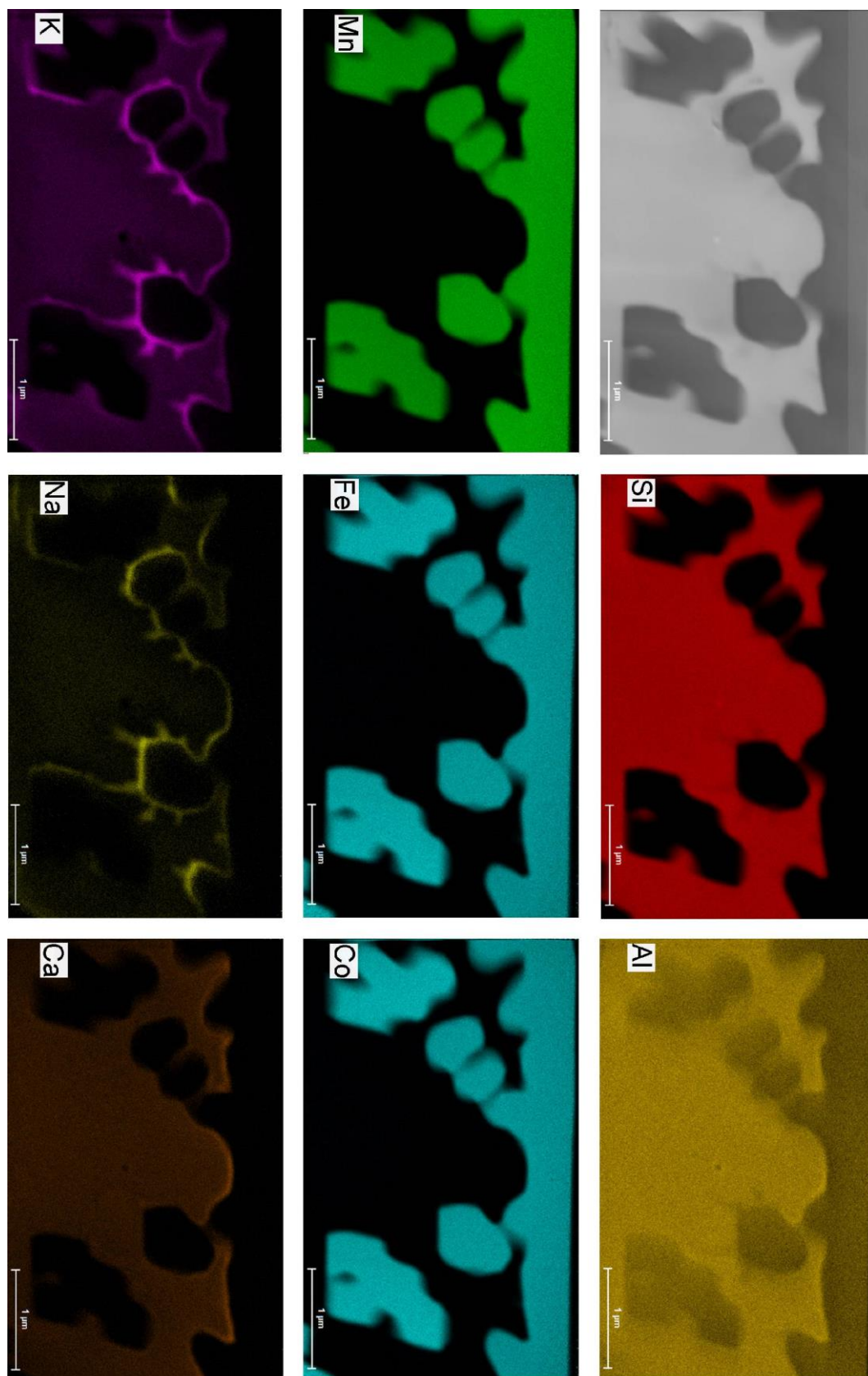
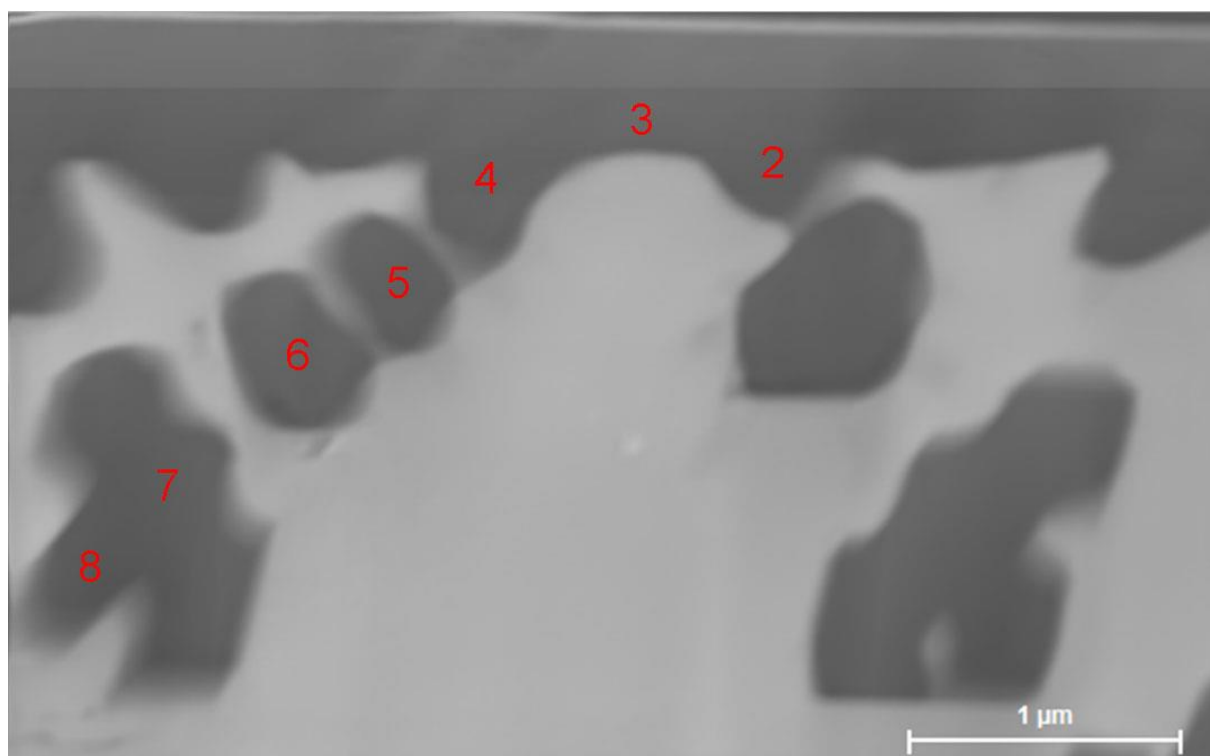


Figure IV.28 : Cartes de répartition élémentaire de la coupe du « point noir TZ19-C1 ». Lampe FIB observées par microscopie en transmission à balayage (STEM) et analysées par EDS.

CHAPITRE IV : Microstructure et formation des « points noirs » en surface

A la suite des cartographies par STEM nous avons défini des zones de pointés afin de déterminer la composition élémentaire locale. La **Fig. IV.29** présente les zones de pointés et le tableau avec les compositions correspondantes. En raison des problèmes posés par les pièces polaires déjà cité dans le **CHAPITRE I.4.5.2 (p. 53)**, seuls les rapports entre éléments ont pu être exploités. Ces rapports montrent une évolution de la composition des cristaux. On observe entre les cristaux mesurés en **Pt03** et **Pt08** un enrichissement en fer et aluminium par rapport au manganèse. Ces mesures confirment l'enrichissement progressif en aluminium observé sur les cartographies élémentaires de la **Fig. IV.28**.



	Pt02	Pt03	Pt04	Pt05	Pt06	Pt07	Pt08
Mn/Fe	1.42	1.40	1.41	1.33	1.42	1.08	1.12
Mn/Al	4.27	4.77	3.92	3.65	3.64	3.37	2.61
Fe/Al	3.00	3.41	2.77	2.73	2.56	3.11	3.32

Figure IV.29 : Emplacement des zones de pointés EDS sur la lame FIB et tableau des rapports élémentaires correspondants.

IV.4 Conclusions du Chapitre IV

A l'échelle micrométrique, les « points noirs » montrent des morphologies très variées, avec de nombreux cristaux de forme, de taille et de natures chimiques différentes. Les « points noirs » sont formés d'une partie centrale présentant des morphologies diverses (de type « réseau aciculaire », « dendritiques », « croûte noire », octaédriques ou triangulaires) et d'amas périphériques constitués de petits cristaux de taille submicrométrique dispersés dans la glaçure environnante.

Une étude combinée par micro-spectroscopie Raman et MEB-EDS a permis d'identifier les phases en présence dans les « points noirs » :

- Les « points noirs » des échantillons Yuan (1279-1368) sont composés d'une ferrite de cobalt substituée en fer avec une composition dans la solution solide $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4$.
- Les « point noirs » des échantillons Ming moyen (1436-1572) et Qing moyen (1735-1850) sont en majorité composés de spinelles riches en manganèse avec des compositions dans la solution solide $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-Mn}_3\text{O}_4$ et des substitutions en cobalt, nickel et aluminium. La micro-spectroscopie Raman s'est montrée particulièrement efficace pour discriminer l'enrichissement des phases en manganèse le long de la solution solide. Ces spinelles riches en manganèse ont été identifiés sur les cristaux dendritiques de TZ19 et sur les cristaux submicrométriques des « point noirs » de morphologie « réseau aciculaire ». Par ailleurs, un « point noir », TZ16-C4 présente en majorité des phases à base de fer : hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), phase epsilon du fer ($\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$) et ferrite de nickel et magnésium ($\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-MgFe}_2\text{O}_4$). Enfin, les cristaux aciculaires présents sur les « points noirs » de morphologie « réseau aciculaire » et parfois sur des « points noirs » dendritiques et « en croûte noire » se sont avérés être des feldspaths calco-sodiques. Des grains de quartz (SiO_2) non fondus ont également pu être identifiés dans deux cas (TZ19-C1 et C2).
- Dans le cas de l'échantillon provenant de la collection ASET de Berlin (7.9.17), les points noirs analysés témoignent de la présence d'une phase riche en chrome, probablement entre la magnésiochromite (MgCr_2O_4) et la chromite de cobalt (CoCr_2O_4) avec des substitutions en fer, manganèse et aluminium.

L'identification de phases riches en fer/cobalt (Yuan) ou riches en manganèse (Ming moyen/Qing moyen) permettent de discriminer les décors obtenus à partir d'un cobalt importé (riche en fer) ou local (riche en manganèse). Leur identification à l'aide d'une technique non-invasive comme la micro-spectroscopie Raman ouvre de nombreuses perspectives pour l'étude d'objets complets ne pouvant subir de prélèvement comme les pièces de musées.

Les « points noirs » se sont formés en surface dans les zones de remontée de pigment. Plusieurs paramètres doivent être réunis pour permettre une remontée de pigment et en premier lieu une zone pigmentaire particulièrement épaisse, notamment grâce à l'apposition de multiples coups de pinceaux. Les « points noirs » n'apparaissent en effet jamais au niveau des zones pigmentaires plus fines. La concentration du pigment sous glaçure permet une concentration des oxydes de fer et de manganèse mais également du calcium qui est présent en plus grande quantité dans la zone pigmentaire. La forte teneur en fer, manganèse et calcium qui en découle entraîne une modification locale de la composition de la glaçure et de son point de vitrification. Comme nous le verrons dans le **CHAPITRE V (Fig. V.1, p. 194)**, le pigment est mêlé à des carbonates ou des sulfures riches en calcium comme la calcite (CaCO_3) ou le gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Lors de la cuisson ces carbonates et sulfures libèrent des gaz qui créent des bulles pouvant favoriser la remontée des particules de pigments.

CHAPITRE IV : Microstructure et formation des « points noirs » en surface

Lorsque le pigment arrive en surface et que les bonnes conditions de nucléation sont réunies (température, atmosphère, saturation), des cristaux peuvent nucléer et croître. Dans le cas des morphologies dendritiques, le nombre de germes, la taille et la variété morphologique des grains jouent en faveur de l'hypothèse de la formation des « points noirs » lors d'un refroidissement lent.

Chapitre V :

Étude comparée de la microstructure

Ce dernier chapitre est l'occasion d'une synthèse et d'une remise en contexte technologique et historique des résultats présentés dans les chapitres précédents. Trois axes sont abordés. Le premier concerne les informations que l'on peut tirer de l'étude de la microstructure concernant différentes étapes du processus technique (composition de la pâte et de la glaçure, origine du minerai de cobalt, synthèse du pigment de cobalt et conditions de cuisson). Le deuxième axe se focalise sur l'évolution chronologique de la microstructure pour déterminer des changements technologiques et ainsi identifier des critères de datation relative. Dans ce cadre, l'usage de ces critères pour identifier de possibles « faux » sera également abordé à travers un exemple concret.

V.1 Microstructure et processus technique

La reconstruction partielle du processus technique passe dans notre cas par l'identification des matières premières employées et leur traitement (pâte, glaçure transparente, pigment de cobalt), puis par une approche des conditions de cuisson.

V.1.1 Composition de la pâte et de la glaçure

V.1.1.1 Composition de la pâte

Le premier paramètre pour sélectionner une argile à céramique est qu'elle soit suffisamment plastique pour monter une pièce, mais avec un retrait limité pour éviter l'apparition de fissures lors de la cuisson. Cela nécessite un équilibre, dans la matière première utilisée, entre les minéraux argileux et les inclusions non-plastiques (sable, matériaux organiques, calcaire etc.). Aussi appelées « dégraissants », ces derniers permettent de diminuer l'excès de plasticité de la pâte, de l'aérer, de permettre à l'eau de s'évaporer lors du séchage et de la cuisson et d'éviter les déformations. Les compositions chimiques mesurées par EDS sur les pâtes et présentées dans le **CHAPITRE II (Tableau II.12, p. 92-93)** ont montré qu'il s'agissait d'une argile non calcaire ($\text{CaO} < 6 \text{ wt\%}$) et siliceuse (SiO_2 entre 68.8 et 79.3 wt%). Les analyses globales (DRX) et locales (micro-spectroscopie Raman, MEB-EDS) ont permis de mettre en évidence de nombreux grains de quartz (SiO_2) dans la pâte qui agissent comme dégraissants.

La composition élémentaire des pâtes est liée à la matière première utilisée : un mélange de « pierre à porcelaine » - composée de quartz, micas (silicate d'aluminium et potassium) et d'albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) - et de kaolin ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$). L'ajout de kaolin permet notamment l'augmentation de la teneur globale en aluminium. L'alumine du kaolin portant le point de fusion à une haute température, il convient de mêler à cette terre un composant offrant des capacités de fusion plus accessibles : la « pierre à porcelaine », dont la teneur en mica procure également une plasticité à la pâte (Wood 1978 ; Besse 2004). Durant la cuisson, la « pierre à porcelaine » formera une sorte de ciment destiné à enrober les particules de kaolin : les « os et la chair », tels que les surnomment les Chinois. Par ailleurs, le taux de potassium (K_2O entre 2.7 et 4.9 wt%) mesuré dans la pâte par EDS, accrédité selon Tiequan ZHU *et al.* (2015), l'origine locale de l'argile employée à Jingdezhen avec une teneur importante en séricite ($\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

V.1.1.2 Composition de la glaçure

La pose d'une glaçure fortement vitrifiée a une vertu à la fois fonctionnelle (réduire la perméabilité de la céramique au liquide) et esthétique (préserver le décor sous glaçure).

La glaçure transparente et globalement incolore recouvrant les vases est une glaçure calco-alcaline riche en silicium et aluminium. La composition de la glaçure est liée aux matières premières utilisées : la « pierre à glaçure », une roche micacée riche en albite ($\text{NaAl}_2\text{Si}_3\text{O}_4$), et la « cendre à glaçure », un fondant constitué de calcaire calciné. Les teneurs en sodium et potassium dans la glaçure sont attribuées à la « pierre à glaçure », alors que le pourcentage de calcium est directement lié à l'usage de « cendre à glaçure » (Wu *et al.* 2004).

Nous n'avons pas observé de changement technologique dans la composition de la glaçure entre les dynasties Yuan (1279-1368) et Qing (1644-1911). Nous avons néanmoins observé des glaçures plus riches en calcium qui pourraient être la preuve de la tradition mentionnée par Nigel WOOD (1999, p. 61-62) selon laquelle une proportion plus importante de « cendre à glaçure » était ajoutée dans les productions des fours communs afin de réduire les coûts de cuisson en permettant leur vitrification à plus basse température.

Enfin, la glaçure n'est pas véritablement incolore puisque les analyses colorimétriques attestent d'une teinte « jaune-verdâtre » ou « bleu-verdâtre ». Cette légère coloration est due à la présence de fer (<1 wt%) dans la matière première. Lors d'une cuisson en atmosphère réductrice ce dernier procure des couleurs bleu pâle, vert-bleu ou jaune en fonction de la proportion $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (Green, Hart 1987). De nos jours, l'usage d'aimants pour extraire les particules de fer de la barbotine permet de limiter l'impact colorant du fer (Bai 2005).

V.1.2 Pigment

V.1.2.1 Origine du minerai

Le décor bleu sous glaçure est obtenu par la pose d'un pigment à base de cobalt. Le cobalt n'existe pas sous forme de métal natif, mais il est présent dans de nombreux minerais cobaltifères dont il peut être extrait. Au sein de ces minerais, le cobalt est naturellement mêlé à d'autres métaux (cuivre, nickel, manganèse, fer, zinc) et non métaux (arsenic, soufre). L'analyse des impuretés contenues dans le pigment de cobalt procure ainsi des indices concernant la source de cobalt employée par les anciens artisans (Gratuze *et al.* 1996 ; Giannini *et al.* 2017).

Pour les échantillons datés de l'époque Yuan (1279-1368), la phase cristallisée au niveau de la zone pigmentaire a été identifiée comme de la magnétite (Fe_3O_4) substituée en cobalt alors que les phases cristallisées en surface sont des ferrites de cobalt (CoFe_2O_4). Les cartographies de fluorescence X obtenues sur synchrotron (*cf.* **CHAPITRE II, Fig. II.21, p. 101**), attestent également de la diffusion importante du fer depuis la zone pigmentaire. Le cobalt apparaît donc comme principalement lié au fer. Cette association concorde avec l'usage du bleu *Sumali* (*Sum Ma Li Qing* ou *Sumani Po*) extrait en Perse dans la région de Kâshân. Selon des études géologiques, ce minerai de cobalt est naturellement lié à l'arsenic dans des gisements de cobaltite (CoAsS) et d'érythrite ($\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) et mêlé au fer avec la présence de veines de magnétite (Fe_3O_4) (Mohammaddoost *et al.* 2010 ; Matin, Pollard 2016). Dans nos échantillons, néanmoins, seul le fer demeure, puisque l'arsenic extrêmement volatil tend à s'évaporer durant la préparation du pigment et/ou la cuisson.

Pour les échantillons datés du Ming moyen (1436-1572) et du Qing moyen (1735-1850), les analyses sur les zones pigmentaires révèlent la présence majoritaire d'aluminate de cobalt (CoAl_2O_4) substitué en manganèse, fer et nickel. Dans l'étude du **CHAPITRE IV**, les phases cristallisées en surface sont riches en manganèse, avec des compositions entre la jacobsite (MnFe_2O_4) et l'hausmannite (Mn_3O_4) et des substitutions en cobalt, nickel et aluminium. L'échantillon TZ16 livre même une phase entre la ferrite de nickel et la ferrite de magnésium. L'association avec le manganèse et le nickel indique l'usage d'asbolane $(\text{Co,Ni})_{1-y}(\text{MnO}_2)_{2-x}(\text{OH})_{2-2y+2xn}(\text{H}_2\text{O})$ (Giannini *et al.* 2017). Ce type de cobalt est notamment présent en Chine, dans le Yunnan par exemple, et dans le nord du Vietnam (Colomban 2013).

V.1.2.2 Obtention du pigment

Pré-traitement du minerai de cobalt

Selon l'étude de Moujan MATIN et Mark POLLARD (2016), le pré-traitement du minerai de Kâshan se fait en deux étapes. Dans un premier temps, le minerai est broyé, lavé puis mis à décanter ce qui permet de séparer les composés minéraux en fonction de leur densité. Cette étape influe déjà sur les proportions d'éléments traces conservés dans le composé final. Dans le cas du minerai de Kâshan, la décantation entraîne une concentration de l'érythrite ($\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) et une diminution de la cobaltite (CoAsS) et de la magnétite (Fe_3O_4) (Matin, Pollard 2016). Dans un second temps, le grillage permet de séparer le minerai de sa gangue et de le transformer facilement en oxyde de cobalt (Colomban 2013 ; Matin, Pollard 2016). Dans le cas du minerai de Kâshan, ces traitements permettent l'élimination de toute trace de chalcoppyrite (CuFeS_2), ce qui explique l'absence de cuivre dans les cristaux riches en fer et/ou cobalt des porcelaines *qinghua* Yuan. Nous ignorons si ce traitement du minerai est réalisé dès la sortie de la mine afin d'en faciliter le transport directement sous forme d'oxyde ou s'il est réalisé dans les ateliers chinois.

Réaction pour former l'aluminate de cobalt

On peut ensuite faire réagir le minerai transformé en oxydes avec d'autres éléments afin de former un pigment, c'est à dire « une substance chimique colorante insoluble dans le milieu qu'elle colore » (Petit *et al.* 2005, p. 181). C'est le cas de l'aluminate de cobalt (CoAl_2O_4) qui est un pigment artificiel, connu sous le nom de « bleu Thenard », ou « bleu cobalt » (Bouchard, Gambardella 2010). En Occident, le bleu cobalt fut mis au point par Louis-Jacques Thénard en 1799 pour colorer les porcelaines de la manufacture de Sèvres. Ce pigment thermiquement et chimiquement stable présente une intense couleur bleue. Nous avons vu dans le **CHAPITRE II** que l'aluminate de cobalt était la phase majoritairement présente dans les zones pigmentaires des échantillons Ming moyen (1436-1572) et Qing moyen (1735-1850). L'approche expérimentale du **CHAPITRE III** a également montré que l'aluminate de cobalt ne peut pas se former lors de la cuisson du vase par simple réaction à haute température d'un oxyde de cobalt avec l'aluminium présent dans la glaçure. Dans les porcelaines *qinghua*, l'aluminate de cobalt a donc été synthétisé avant cuisson.

La méthode traditionnelle de préparation de l'aluminate de cobalt consiste à produire une réaction à l'état solide qui implique le mélange par broyage mécanique d'oxyde de cobalt (CoO ou Co_3O_4) et d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) suivi par une calcination à température élevée (1200-1300°C) pendant une durée prolongée (Armijo 1969 ; Sale 2015 ; He *et al.* 2017 ; Zhang *et al.* 2017). Cependant cette technique de combustion a des défauts inhérents. Elle nécessite à la fois du temps et de hautes températures, et le produit obtenu présente des particules de grandes tailles, des hétérogénéités et une stœchiométrie incontrôlable (Mimani, Ghosh 2000 ; Khat tab *et al.* 2017). Cette technique est également coûteuse en cobalt et il s'agissait d'un produit rare et cher. On peut également se demander d'où les artisans chinois tiraient l'alumine nécessaire à la synthèse de l'aluminate de cobalt. Sur ces deux questions, des recherches récentes dans le domaine des pigments modernes nous fournissent des pistes de réflexion intéressantes.

On observe depuis les années 2000 le développement de pigments hybrides inorganiques formés par la réaction de composés à base de cobalt avec des argiles aluminosiliceuses (pour exemple : Mu *et al.* 2015 ; Zhang *et al.* 2017 ; Zhang *et al.* 2018a et b). L'article d'Anjie ZHANG *et al.* (2018a), s'est penché sur la synthèse de pigments hybrides inorganiques de CoAl_2O_4 à partir de nitrate de cobalt hydraté ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et de

différentes argiles (halloysite, montmorillonite, kaolin, andalusite, dickite et mullite). Dans le cas de la réaction du nitrate de cobalt hydraté avec le kaolin, la phase amorphe Co_3O_4 se forme autour de 400-500°C. Avec l'augmentation de la température de calcination (500-700°C), le Co_3O_4 amorphe se transforme en spinelle Co_3O_4 alors que le kaolin se transforme en métakaolin ($2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$). Co_3O_4 se transforme progressivement en CoAl_2O_4 , phase dont la proportion augmente avec la disparition de Co_3O_4 lorsque la température de calcination est supérieure à 1000°C. L'introduction de minéraux argileux permet la diminution de la température de calcination grâce à la réactivité de certains composés comme le métakaolin (Zhang *et al.* 2018a). Elle permet également une meilleure stabilité du pigment lorsque ce dernier est mis en suspension dans l'eau du fait des bonnes propriétés colloïdales des minéraux argileux (Zhang *et al.* 2018b).

Il est donc possible que le pigment d'aluminate de cobalt fabriqué par les artisans chinois ait été synthétisé par réaction à chaud d'oxyde de cobalt et d'une argile riche en aluminium, comme le kaolin. Cela pourrait également expliquer la présence systématique de magnésium en substitution dans le pigment. Cet élément quasiment absent de la glaçure pourrait être un résidu des préparations argileuses employées pour synthétiser l'aluminate de cobalt. Dans le cas de l'échantillon TZ16, la présence du magnésium en trop grande quantité s'est même traduit par la présence, dans la zone pigmentaire, de grains de pigment dont la composition tombe dans la solution solide MgAl_2O_4 - CoAl_2O_4 et en surface une phase entre la ferrite de nickel et la ferrite de magnésium sur le « point noir » TZ16-C4 (*cf.* **CHAPITRE IV, Fig. IV.19, p. 173**).

Par ailleurs, dans la partie du **CHAPITRE III** dédié aux paramètres impactant la couleur, une des hypothèses proposées quant à la vivacité ou non du bleu des décors, repose sur la température de synthèse de l'aluminate de cobalt. En effet, la synthèse à basse température est connue pour entraîner la formation de spinelles partiellement inversées présentant une bande d'absorption à 300-500 nm, responsable d'une couleur verte, liée à la coordination octaédrique des ions Co^{2+} dans le spinelle (Duan *et al.* 2011 ; Salem, Bondioli 2012). A haute température, l'intensité du bleu obtenu par CoAl_2O_4 augmente avec la température de formation, entre 1000°C et 1200°C (Melo *et al.* 2003). Dans l'étude de Bin MU *et al.* (2015) sur des pigments hybrides, la couleur change du bleu au bleu sombre avec l'augmentation de la température de calcination entre 1000°C et 1200°C.

Ajout de calcium et d'aluminium

Le cobalt - sous forme d'oxydes provenant directement du minerai grillé ou d'un pigment (CoAl_2O_4) - est souvent mélangé à un fondant incolore pour lier la couleur à la surface de la céramique (Colomban *et al.* 2001).

Les analyses de composition sur les échantillons Ming moyen (1436-1572) (**CHAPITRE II, Tableau II.6, p. 79 ; Fig. II.14, p. 89**) ont mis en évidence une augmentation de la teneur en calcium et aluminium dans la zone pigmentaire. Cette augmentation est liée à la présence dans les zones pigmentaires de type C de cristaux d'anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_4$) ayant poussé autour des grains de pigments. Dans les glaçures riches en calcium et aluminium, en présence de silicates, les ions Ca^{2+} et Al^{3+} tendent à former un composé stable qui est l'anorthite. Cependant, dans les glaçures calciques chinoises, la teneur insuffisante en aluminium et la faible diffusion des ions Al^{3+} depuis le corps sont des limitations majeures à la formation d'anorthite (Li *et al.* 1998). Le développement d'une couche épaisse de cristaux d'anorthite, limitée à la zone pigmentaire, implique que le calcium et l'aluminium nécessaire à sa formation ont été ajoutés dans le pigment avant sa pose, mais sous quelles formes ?

Pour répondre à cette question, nous avons étudié un pigment basé sur une ancienne recette du XIX^e siècle fourni par l'Institut de la céramique de Jingdezhen par le biais de Tiequan ZHU (Archaeometry Lab, Guangzhou, Chine). Ce pigment « ancien » a été analysé par MEB-EDS afin d'en connaître la composition chimique. Les composés majeurs sont SO₃ (27.2 wt%), Al₂O₃ (19.7 wt%), CaO (16.7 wt%), SiO₂ (13.9 wt%), CoO (11.4 wt%), ZnO (6.5 wt%) et les composés mineurs MgO, K₂O, MnO et FeO (<1 wt%). Le pigment ancien a été analysé par DRX sur la ligne ID22 de l'ESRF (**Fig. V.1**). Du gypse (CaSO₄·2H₂O), de l'aluminate de cobalt (CoAl₂O₄), du quartz (SiO₂), de la calcite (CaCO₃), du kaolin (Al₂Si₂O₅(OH)) et de la zincite (ZnO) ont été identifiés. Le gypse apparaît comme la phase majoritaire, sa présence explique la teneur élevée en SO₃ mesurée par MEB-EDS. Le gypse est une roche tendre commune et la calcite est le constituant principal de nombreuses roches sédimentaires (calcaire, marnes...) ; ce sont donc des sources de calcium facile à trouver. L'ajout de kaolin permet également d'augmenter la teneur en aluminium du pigment.

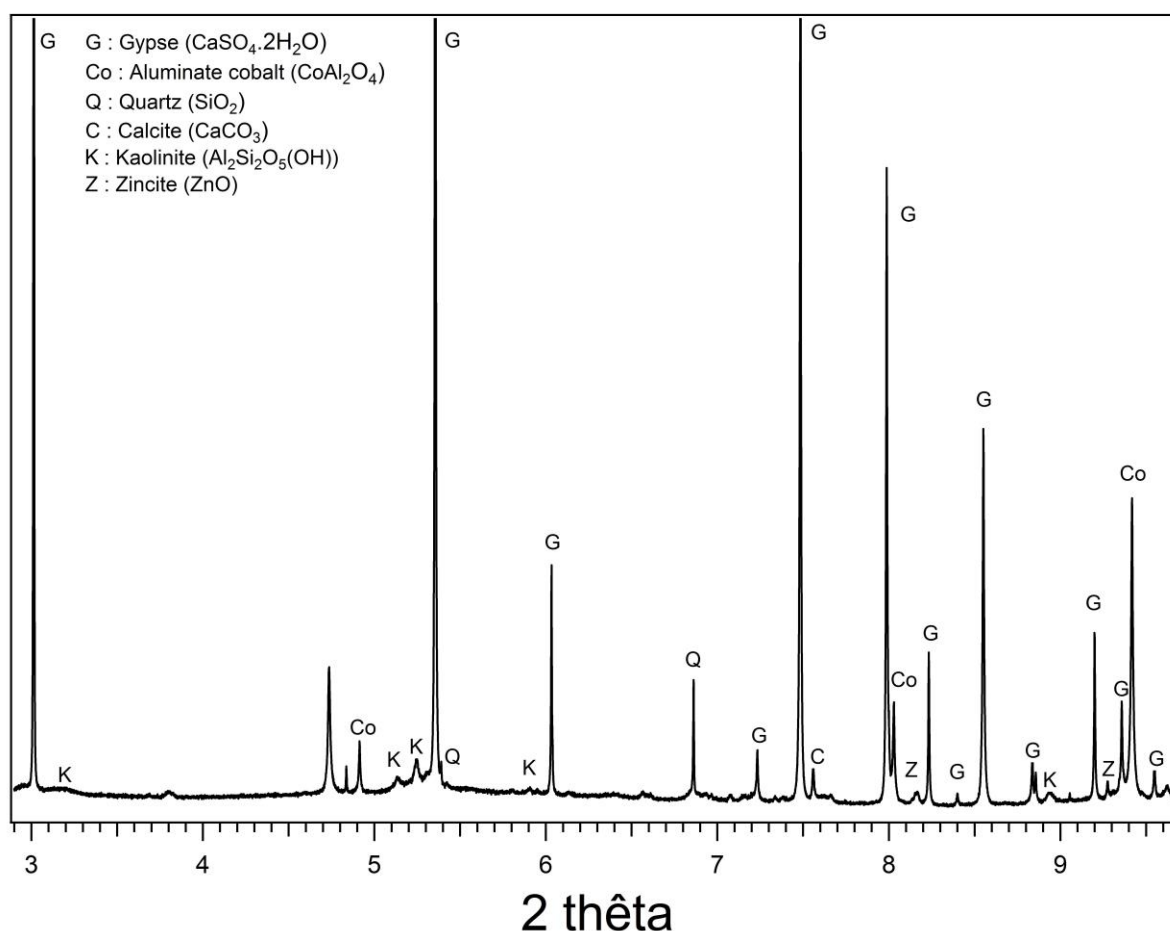


Figure V.1 : Diagramme de diffraction de rayons X du pigment ancien, mesurés sur poudre à ID22 (ESRF) : longueur d'onde 0.40026659 Å.

La présence d'aluminate de cobalt bien cristallisé indique une synthèse nécessitant de hautes températures. Cependant, le gypse et la kaolinite sont des phases de basses températures. Le gypse se transforme dès 650°C en anhydrite (CaSO₄) et le kaolin commence à se décomposer dès 500°C pour former du métakaolin (Kreimeyer 1987). La présence de ces phases indique donc que l'aluminate de cobalt a été synthétisé dans un premier temps, puis qu'on y a ajouté le calcium (gypse, calcite) et le kaolin, et que ce mélange final n'a pas été chauffé.

Si la présence d'anorthite dans la zone pigmentaire des échantillons Ming et Qing est une conséquence de l'ajout de calcium comme fondant, elle a également un intérêt esthétique. Comme nous l'avons vu dans l'étude sur la couleur au **CHAPITRE III**, la présence de cristaux d'anorthite permet d'empêcher la diffusion des ions cobalt et contribue à la vivacité et à la netteté des décors bleus. Cet élément ne semble pas avoir échappé aux artisans chinois, puisque dès la dynastie Qing (1644-1911), du kaolin est ajouté au pigment bleu afin d'augmenter la teneur en Al_2O_3 . Avec un accroissement de la teneur en aluminium, les cristaux d'anorthite se forment encore plus facilement dans la zone de décor bleu, ce qui permet d'obtenir des dessins plus nets (Qu *et al.* 2014 ; Jiang *et al.* 2018).

Résumé schématique sur la fabrication du pigment

Dès le deuxième quart du XV^e siècle, la fabrication du pigment de cobalt nécessite plusieurs étapes qui sont schématisées dans la **Fig. V.2**. Tout d'abord le minerai doit être extrait puis traité afin d'obtenir de l'oxyde de cobalt (Co_3O_4) par grillage. L'aluminate de cobalt (CoAl_2O_4) est ensuite probablement synthétisé en faisant réagir à chaud l'oxyde de cobalt obtenu, avec une argile riche en aluminium, comme le kaolin. Enfin, des phases riches en calcium (gypse, calcite) et en aluminium (kaolin) sont ajoutées après synthèse.

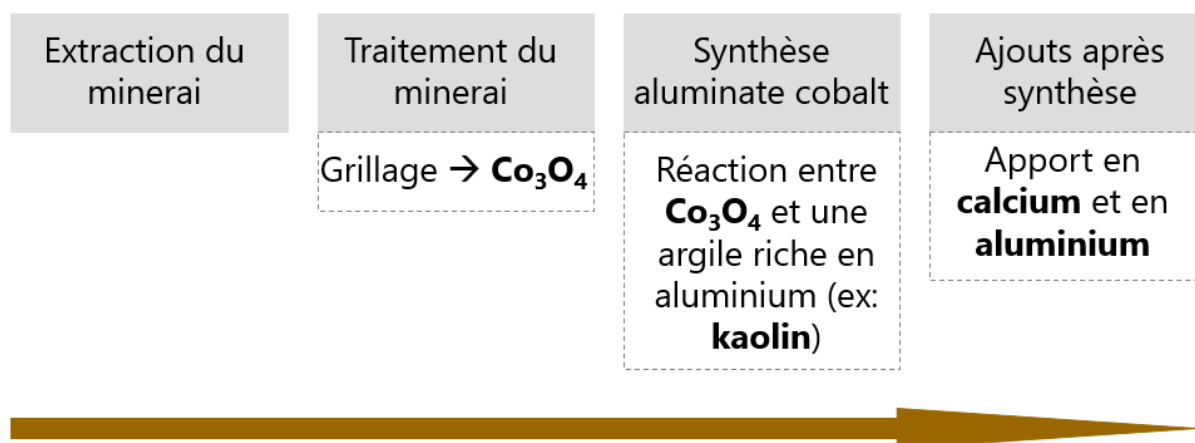


Figure V.2 : Schéma de synthèse des différentes étapes de fabrication du pigment de cobalt à partir de la dynastie Ming (deuxième quart du XV^e siècle).

V.1.2.3 Préparation des couleurs

Après synthèse, le pigment finement broyé est mis en suspension dans un liant liquide et plus ou moins dilué selon les besoins du décor.

Dans son étude ethnographique sur la porcelaine de Jingdezhen, Ming BAI distingue deux catégories de pigment pour les bleu et blanc : le *xiantiaolia*, utilisé pour les contours, et le *fenshuiliao*, employé pour le remplissage (Bai 2005, p. 189). On peut rapprocher cette observation ethnographique de notre analyse de l'échantillon TZ10 qui présente des lignes bleu foncé, passant sur une sous-couche bleu clair (**Fig. V.3** et cf. **CHAPITRE III, Figure III.8, p. 129**). La sous-couche bleu clair est moins riche en cobalt que les lignes bleu foncé et est composée d'une fine couche de petits cristaux de pigments sans présence de cristaux d'anorthite. *A contrario*, la ligne bleu foncé présente une zone pigmentaire épaisse avec de nombreux grains de pigments riches en cobalt relativement gros et entourés d'une épaisse

couche de cristaux d'anorthite. La présence des cristaux d'anorthite a permis d'immobiliser le pigment sous glaçure sans que le dessin ne « bave ». Au vu de la différence importante de microstructure entre ces deux zones il semble très peu probable que le pigment employé pour la sous-couche bleu clair soit une version diluée de celui utilisé pour la ligne bleu foncé. Il est plus vraisemblable que deux préparations différentes aient été utilisées. Le peintre aurait d'abord utilisé un pigment de type *fenshuiliao* pour peindre la sous-couche bleu clair, puis il aurait employé un pigment de type *xiantiaolia*, plus riche en fondant (calcium) et en aluminat de cobalt, pour peindre les lignes bleu foncé (**Fig. V.3**).

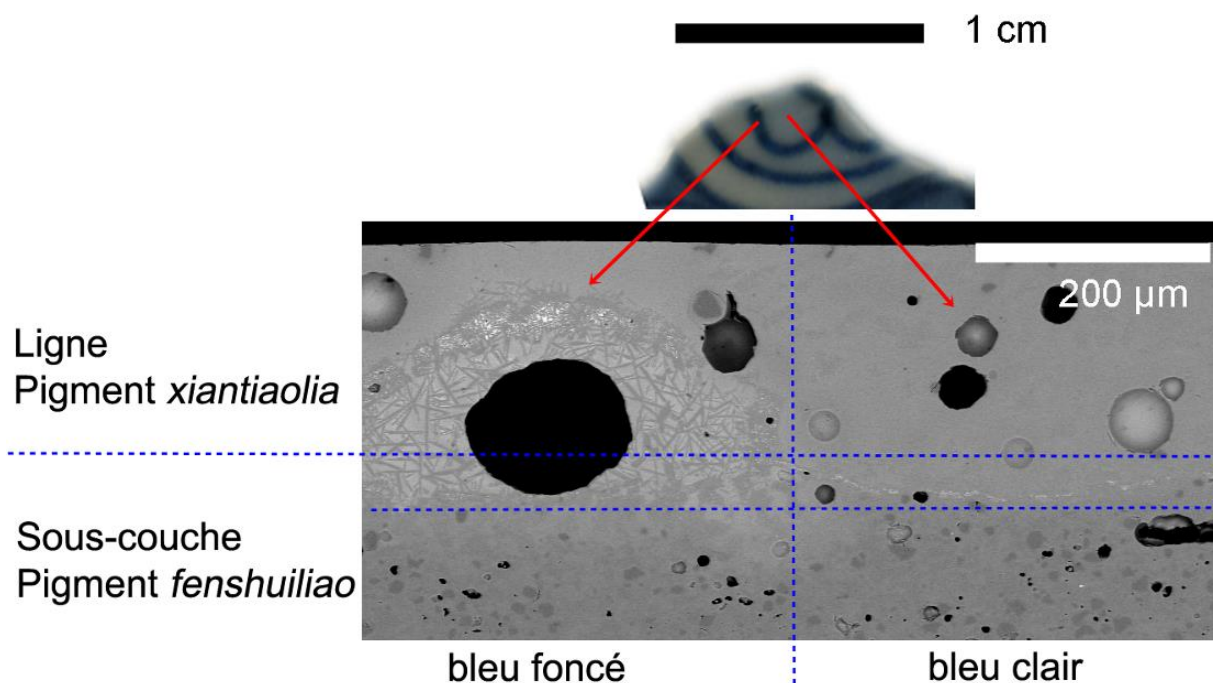


Figure V.3 : Vue en surface et en coupe d'un fragment de l'échantillon TZ10. Sont indiqués : en surface le passage de la zone bleu foncé à la zone bleu clair ; en coupe le passage de la sous-couche bleu clair (probablement peinte avec un pigment de type *fenshuiliao*) à la ligne bleu foncé (probablement faite avec un pigment de type *xiantiaolia*).

Alors que le pigment de contour (*xiantiaolia*) est facile à utiliser car il se présente naturellement sous forme humide, le traitement du pigment de remplissage (*fenshuiliao*) est plus compliqué. D'après Ming BAI, ce dernier doit d'abord être mélangé énergiquement dans un bol d'eau bouillante, laissé à détremper, puis réparti dans plusieurs bols pour être dilué avec du thé (Bai 2005, p. 189). Cinq teintes de bleu sont obtenues par une dilution différenciée du pigment : *tounong* (extrêmement sombre), *ernong* (très sombre), *nongshui* (sombre), *danshui* (clair), et *yingdan* (très clair). La dilution plus ou moins importante du pigment est observable au travers des analyses colorimétriques (cf. **CHAPITRE III, Fig. III.2, p. 118**). Les échantillons TZ06, TZ19 et TZ07 possèdent des décors bleu clair et bleu foncé dont les paramètres colorimétriques a^* et b^* sont proches, et dont seul le L^* (luminosité) varie entre les zones plus sombres et plus claires (**Fig. V.4**).

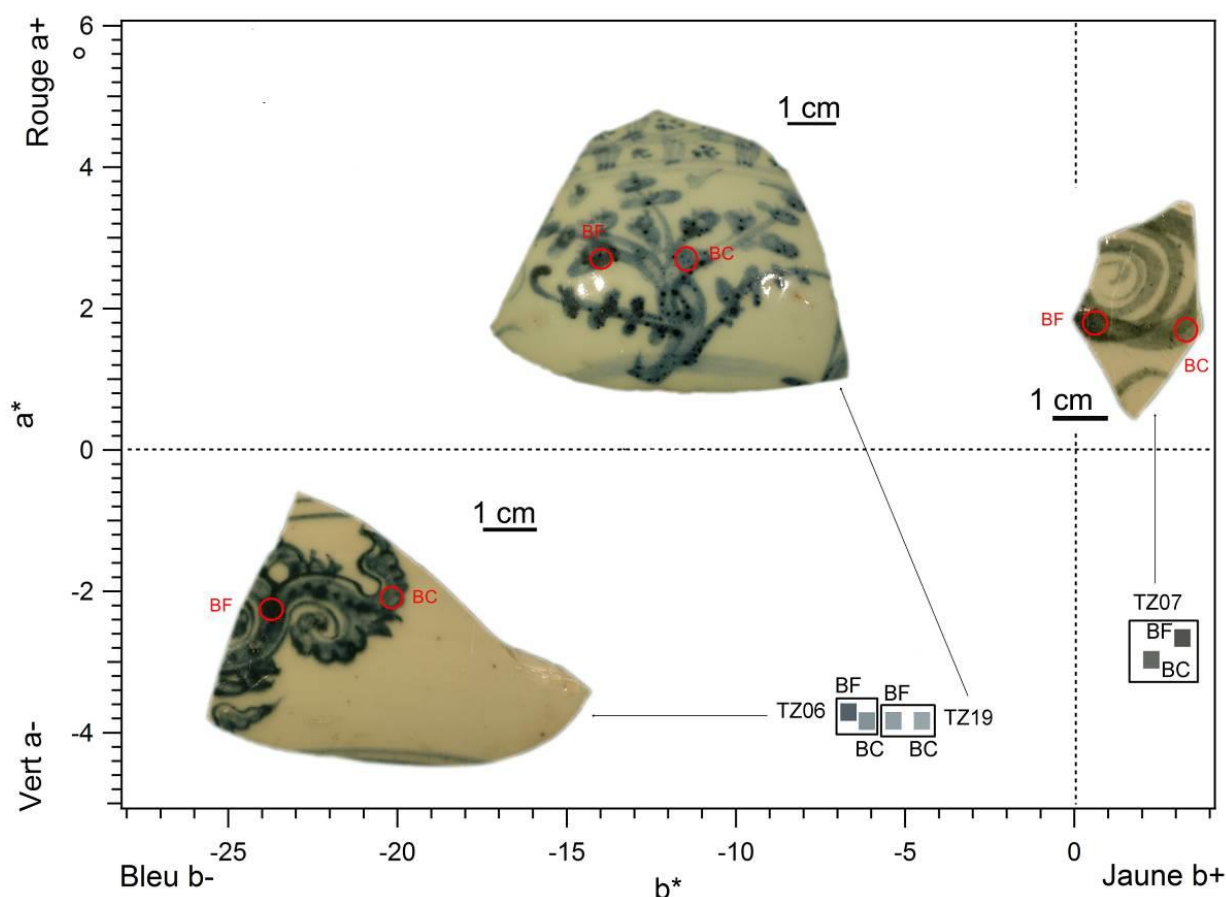


Figure V.4 : Diagramme de chromaticité des décors bleu clair (BC) et bleu foncé (BF) de TZ06, TZ07 et TZ19 (BF). Seules les composantes a^* et b^* moyennées sont prises en compte. La couleur correspondant aux coordonnées $L^*a^*b^*$ mesurées est reportée à l'emplacement de chaque point et l'endroit de mesure sur le tesson est également reportée.

Ming BAI met également en garde contre le phénomène de *shengsui* qui se produit lorsque le pigment s'est mal dilué dans le thé (Bai 2005, p. 189-190). Cette séparation du pigment et de l'eau affecte la formation de la couleur et l'éclat du décor peint mais nous nous demandons également si cela ne peut pas avoir un impact sur la formation de zones d'hétérogénéités propices au développement de « points noirs » de surface.

V.1.3 Conditions de cuisson

V.1.3.1 Paramètres de cuisson

La cuisson est un processus complexe qui se définit selon trois paramètres : la température, la durée et l'atmosphère. La cuisson étant un phénomène dynamique, ces trois paramètres sont indissociables et doivent être étudiés ensemble.

La température de cuisson est souvent considérée comme un paramètre indispensable dans l'étude des processus de cuisson des céramiques archéologiques (*cf.* sa place dans de nombreuses recherches, entres autres Tite 1969 ; Maniatis, Tite 1981 ; Mirti, Davit 2004 ;

Mangueira *et al.* 2011 ; Rasmussen *et al.* 2012 ; Frèrebeau 2015). Cependant, il n'existe pas de manière de mesurer directement sur un objet fini la température de cuisson qu'il a connue. L'estimation de la température de cuisson repose le plus souvent sur la construction d'équivalents en identifiant des critères (minéralogie, porosité, vitrification, couleur, dureté, etc.) dont les variations sont considérées comme liées à celles de la température (Frèrebeau 2015). Le lien entre ces critères et la température repose souvent sur des référentiels expérimentaux fait à partir de matières premières que l'on estime similaires mais sans que ne soit employées les mêmes structures de chauffe, les mêmes durées et les mêmes atmosphères de cuisson. Michael S. Tite (1999) préfère ainsi parler de « température équivalente de cuisson », qui correspond à la température maintenue pendant une heure qui produirait la composition minéralogique ou la microstructure observées dans l'objet étudié. La température équivalente de cuisson doit donc être considérée comme un indice de la chaleur totale reçue par le système et ayant permis les transformations constatées dans l'objet étudié, soit une combinaison de la température et de la durée de cuisson (Tite 1999, p. 189). La formation des phases observées dans la céramique doit être davantage étudiée par rapport au couple température-durée que par rapport à la température seule.

Considérer l'impact de la durée dans le processus de cuisson nécessite également de prendre en compte les différentes étapes de la cuisson : la montée en température, la durée d'un éventuel palier de cuisson et la vitesse de refroidissement. La montée et la descente en température doivent être régulières afin d'éviter tout choc thermique qui causerait la fracture des vases. Le palier de cuisson concorde avec le maintien de la plus haute température par ajout continu de combustible. La cuisson dans un four-dragon de plusieurs dizaines de mètres de long nécessite une montée en température plus lente du fait d'une taille importante. Néanmoins, la vitesse de chauffe est mieux contrôlée et le palier de cuisson peut être maintenu longtemps par ajout régulier de combustible. Enfin, dans le cas des porcelaines chinoises, les vases sont laissés à refroidir dans le four, dont l'inertie thermique va permettre de prolonger la dernière phase de la cuisson.

En outre, les rares données thermométriques issues de la documentation ethnographique (Gosselain 1992), expérimentale (Maggetti *et al.* 2011) et des dernières recherches ciblées spécifiquement sur la cuisson de céramiques archéologiques (Frèrebeau 2015), ont mis en évidence la complexité des processus et la difficulté à déterminer une température de cuisson. Cette dernière peut connaître une extrême variabilité au cours d'une même cuisson et même au sein d'un même objet à un instant donné. Il faut notamment garder ces paramètres à l'esprit lorsqu'on estime la température équivalente de cuisson à partir d'un seul fragment, il ne doit pas être considéré comme représentatif du vase complet et encore moins de la fournée entière.

Le dernier paramètre à prendre en considération est l'atmosphère de cuisson. Les conditions naturelles de l'atmosphère sont oxydantes. Lors du palier de cuisson et du refroidissement, les potiers chinois réalisent une cuisson réductrice dite « enfumée » qui nécessite la fermeture des arrivées d'oxygène et l'ajout de combustible. La combustion est consommatrice d'oxygène et engendre naturellement une atmosphère réductrice. Les pièces de porcelaines mises à cuire dans des caissettes ne sont pas directement en contact avec les flammes du four mais sont sensibles à la chaleur et aux gaz de combustion.

Si au sein d'une même fournée, la durée de cuisson est identique pour tous les vases cuits, les températures et les conditions d'oxydoréduction sont rarement homogènes au sein du four. Cette hétérogénéité des conditions de cuissons est particulièrement exacerbée dans le cas des fours-dragons chinois qui peuvent atteindre plusieurs dizaines de mètres de long ; il y existe différents gradients de température (en fonction de la proximité avec le combustible) et des variations d'atmosphère locales.

V.1.3.2 Transformation de phases

Lors d'une cuisson de porcelaine, les constituants minéraux de la pâte argileuse interagissent entre eux pour donner naissance à de nouvelles phases cristallines. Ces transformations étant la majorité du temps irréversibles, les phases en présence dans la pâte de la porcelaine constituent des marqueurs de la température équivalente maximale à laquelle a été soumise la céramique. Ces changements de phases ne sont pas instantanés, ils dépendent principalement de la température et de la composition minérale de la pâte, mais plusieurs paramètres peuvent également jouer un rôle : la granulométrie (de gros grains prendront plus de temps à se transformer) ou encore la teneur en CO₂ (ou CO) de l'atmosphère de cuisson qui peut accélérer les transformations ou le temps de cuisson (Echallier, Mery 1992 ; Sciau *et al.* 1992).

La diffraction des rayons X, est une technique particulièrement intéressante pour identifier les phases cristallines en présence dans la pâte des porcelaines et elle a été fréquemment utilisée pour estimer les températures équivalentes de cuisson (Rice 2015). Les phases identifiées dans les pâtes que nous utiliserons pour estimer une température équivalente de cuisson sont le quartz (SiO₂) et la mullite (3Al₂O₃.2SiO₂).

Le quartz est la phase majoritaire identifiée par diffraction des rayons X. Il s'agit d'un minéral réfractaire qui peut résister jusqu'à 1710°C (Rice 2015). Il est très stable et sa transformation nécessite de hautes températures et de très long temps de cuisson. En outre, en fonction de la taille initiale des grains de quartz, ces derniers peuvent nécessiter du temps pour se décomposer et la phase peut persister à haute température.

La formation de mullite est caractéristique des argiles kaoliniques ne contenant que peu de CaO et d'oxydes alcalins (Kreimeyer 1987 ; Aras 2004). Le kaolin utilisé pour faire la porcelaine est composé d'alumine et de silice et acquiert une certaine plasticité lorsqu'il est hydraté. A partir de 500°C sous l'effet de la température, le kaolin va progressivement perdre ses groupements hydroxyles du fait d'un processus de déshydroxylation pour devenir du métakaolin (Kreimeyer 1987). A 950°C la structure de la plupart des kaolins est irréversiblement perdue (Rice 2015). Avec la perte de structure, la formation de produits d'altération des minéraux argileux à haute température commence et conduit à la formation d'un spinelle, 2Al₂O₃.3SiO₂, et d'une phase amorphe (Aras 2004 ; Carter *et al.* 2017). Au-dessus de 1050°C, le spinelle et la phase amorphe se transforment en mullite et en cristobalite englobés dans une matrice vitreuse riche en silicium (Leon *et al.* 2010 ; Carter *et al.* 2017). Dans l'étude d'Aydin ARAS (2004), la cristobalite et la mullite ne commencent à se développer qu'à 1150°C dans les argiles kaoliniques mais on peut observer des petites quantités de mullite dès 1000°C. Si des feldspaths sont présents, ils fondent entre 1010°C et 1100°C et dissolvent la cristobalite pour former la phase vitreuse de la céramique qui lie les cristaux de quartz (Carter *et al.* 2017). A 1280°C, de larges cristaux de mullite se forment menant à un état moins visqueux durant lequel le quartz s'est dissous (Carter *et al.* 2017). La transformation est irréversible, la mullite étant stable à toutes les températures. De ce fait, l'observation de mullite indique que la matière première a été cuite à une température équivalente de cuisson au moins supérieure à 1200°C.

La présence de mullite bien cristallisée dans la pâte des céramiques confirme la cuisson à haute température (>1200°C) des porcelaines bleu et blanche.

V.1.3.3 Conditions d'oxydo-réduction

Selon le Père d'ENTRECOLLES, les cuissons de Jingdezhen débutent par un petit feu qui dure vingt-quatre heures en atmosphère oxydante jusqu'à 900-1000°C environ, puis une étape de grand feu qui permet d'atteindre entre 1280 et 1310°C en atmosphère réductrice (Entrecolles 1843). L'usage d'une atmosphère réductrice pour le palier de cuisson et le refroidissement permettrait notamment de minimiser l'impact d'oxydes métalliques (essentiellement Fe et Ti) responsables de la coloration du tesson et de la glaçure (Chollet 2006, p. 5).

La **Fig. V.5**, présente les résultats synthétiques des mesures FF-XANES réalisées au seuil K du fer et exposés dans le **CHAPITRE II.5.2.2**. Si la majorité de la glaçure présente du fer sous une forme réduite (Fe^{2+}) la couche en surface a été oxydée lors de la cuisson (Fe^{3+}). Leur présence concomitante indique une modification des conditions d'oxydo-réduction durant la cuisson et donc de l'atmosphère de cuisson. Pour corroborer cette réoxydation de surface, aucune phase à base de fer bivalent (Fe^{2+}) (magnétite, hercynite) n'a été identifiée dans les « points noirs ». En revanche, l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), la phase epsilon du fer ($\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$), et des composés de types-jacobsite (MnFe_2O_4) ont été identifiés. Dans tous ces cas, le fer est trivalent (Fe^{3+}). Lors de la croissance des « points noirs » au cours du refroidissement les conditions ne sont donc pas aussi réductrices que celles décrites dans la littérature, et le fer a été oxydé. Il est également possible que la taille nanométrique de certaines particules les ait rendus d'autant plus sensibles à l'oxydation.

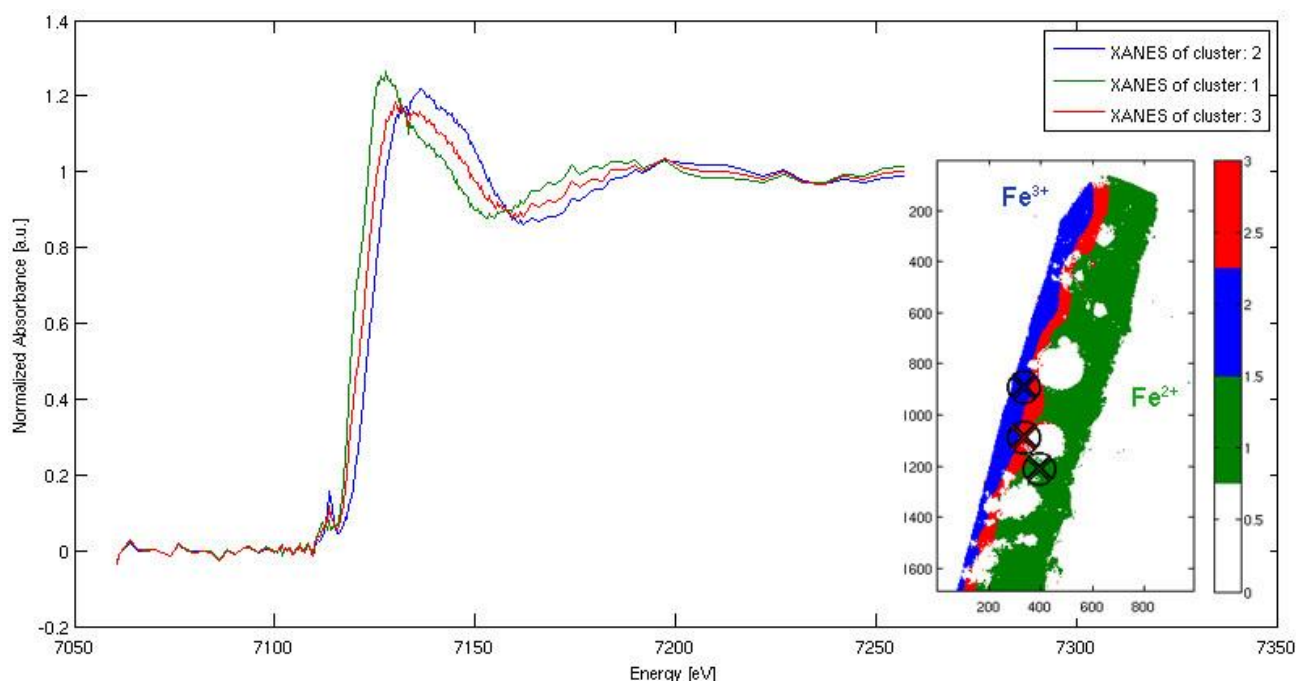


Figure V.5 : Résultats synthétiques FF-XANES de l'échantillon YH6. Spectres μ XANES moyens correspondants aux trois clusters identifiés dans l'insert. La couche bleue de surface (cluster 2) est composée de fer trivalent (Fe^{3+}), la couche verte proche de la zone pigmentaire (cluster 1) est composée de fer bivalent (Fe^{2+}) et la couche rouge est une couche intermédiaire composée d'un mélange de fer bivalent et trivalent.

V.1.3.4 Durée des étapes de cuisson

La cuisson peut être divisée en trois étapes : la montée en température, le maintien du palier de cuisson et le refroidissement.

Nous avons peu d'information concernant la montée en température mais le nombre et la taille des bulles présentes dans la glaçure sont un facteur intéressant à observer pour l'estimation du temps de maintien du palier de cuisson. Le large diamètre des bulles est cohérent avec de hautes températures qui ont permis à la glaçure d'atteindre son point de fusion mais implique un maintien assez court pour quelles soient figées dans la matrice vitreuse.

L'étude de la formation des « points noirs en surface » permet de poser la question des conditions de refroidissement. Les phénomènes de cristallisation nécessitent deux étapes : la nucléation, c'est à dire l'apparition d'un nucléus, et la croissance du dit nucléus pour former un cristal. Ces deux étapes nécessitent généralement des domaines de températures différents et la quantité de cristaux obtenus dans le matériau final dépend du temps de séjour dans ces domaines de nucléation et de croissance. Ainsi selon Gauthier ROISINE (2018), un séjour prolongé dans le domaine de nucléation produira un grand nombre de *nuclei*, et une longue période dans le domaine de température de la croissance permettra l'obtention d'un grand nombre de cristaux. Les « points noirs » nucléent et croissent progressivement en surface durant la phase de refroidissement en fonction de la température et des éléments chimiques disponibles (Wu *et al.* 2007 ; Wang *et al.* 2016b et références incluses). Leur formation a débuté à haute température alors que la glaçure n'était pas encore solidifiée et ils se sont développés pendant un refroidissement lent qui a permis l'apparition de nombreux sites de nucléation, la croissance de cristaux de taille importante et de phases de nature différentes.

Les « points noirs » des échantillons Ming moyen (1436-1572) et Qing moyen (1735-1850) sont principalement composés de spinelles riches en manganèse. Le « point noir » TZ19-C5 est un exemple intéressant à étudier car la composition chimique diffère entre le centre triangulaire du « flocon de neige » (a), les branches dendritiques (c) et les petites étoiles de l'amas périphérique (b) (**Fig. V.6**). L'hétérogénéité chimique et structurale témoigne de conditions différentes de formation. La nucléation a commencé au centre (a) avec un composé de type I-jacobsite ($\text{Mn}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$) puis s'est poursuivie avec la formation de branches dendritiques (c) de type II-intermédiaire plus proche de l'hausmannite ($\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{3+}_2\text{O}_4$). Au-dessus de 900°C, sous air, la plupart des ions Mn sont présents sous forme de Mn^{2+} (Julien *et al.* 2003). Cela explique la formation au début de la phase de refroidissement d'un composé de type jacobsite avec Mn^{2+} sur le site tétraédrique. A plus basse température, Mn^{3+} devient disponible et son incorporation sur les sites tétraédriques permet la formation de composé de type hausmannite. Plus tard durant la phase de refroidissement, Fe et Mn sont toujours disponibles mais leur diffusion est limitée. C'est pourquoi les cristaux dendritiques qui ont nucléé en périphérie du gros cristal sont beaucoup plus petits (b).

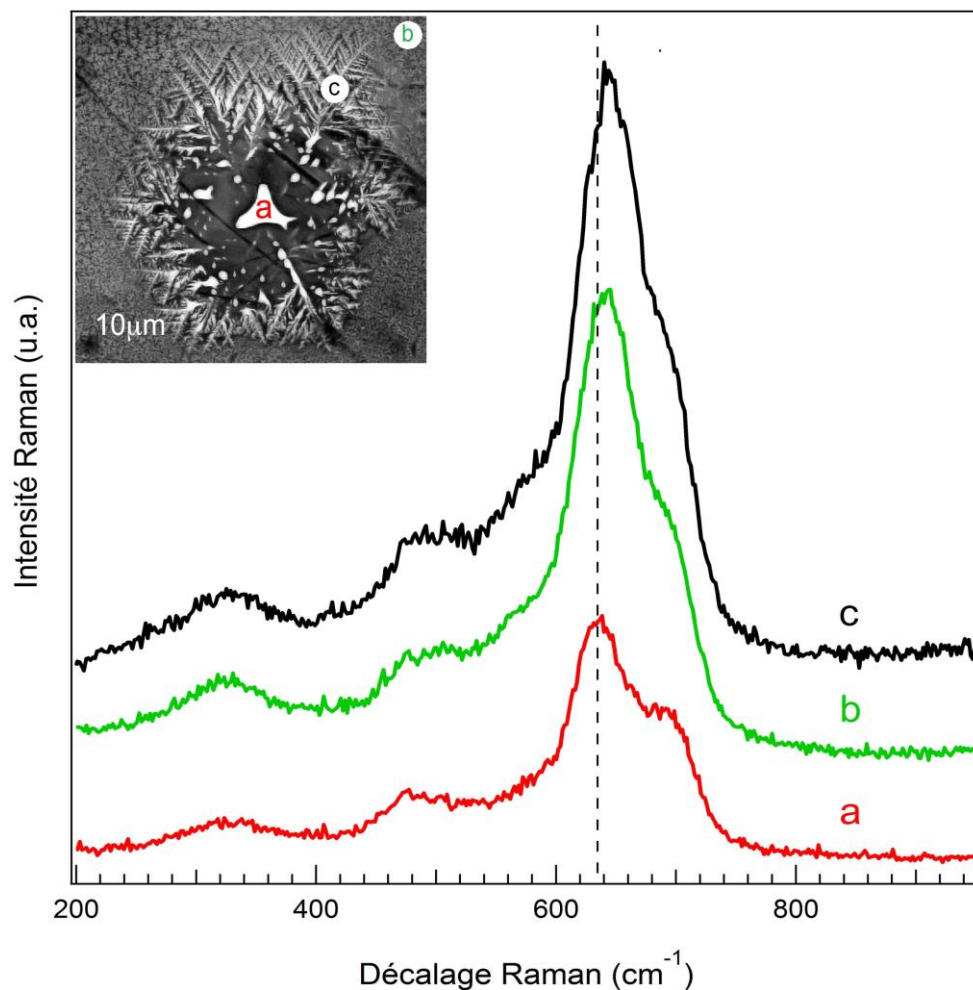


Figure V.6 : Spectres Raman mesurés sur le « point noir » TZ19-C5. La position des points mesurés est indiquée sur l'image électronique en mode électrons rétrodiffusés. Le spectre (a) correspond à un composé de type jacobsite avec Mn sous forme divalente (Mn^{2+}) et les spectres (b) et (c) sont plus proches d'un composé de type hausmannite avec Mn sous forme à la fois divalente (Mn^{2+}) et trivalente (Mn^{3+}).

Enfin, le « point noir » TZ16-C4 présente de gros cristaux d'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) entourés d'un amas de petits cristaux de phase epsilon ($\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (**Fig. V.7**). Cette phase est considérée comme une structure intermédiaire entre l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) et la maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (Zboril *et al.* 2002). Le peu de connaissances actuelles sur la nucléation de la phase epsilon ne permet pas d'en expliquer la présence dans les céramiques chinoises. On peut toutefois supposer qu'elle peut se former dans les zones riches en fer et à des températures propices à sa nucléation. La stabilité de la phase est alors liée à son énergie de surface. Si les cristaux croissent en volume, l'énergie de surface n'est plus suffisante pour stabiliser la phase epsilon qui se transformerait alors en phase alpha (hématite). Ce mécanisme expliquerait la formation de l'agglomérat de gros cristaux d'hématite. En périphérie de l'agglomérat de phase alpha, des germes de phases epsilon ont pu nucléer mais la concentration moins forte en fer aurait limité leur croissance et permis à la phase de rester stable et de se figer avec la vitrification de la glaçure.

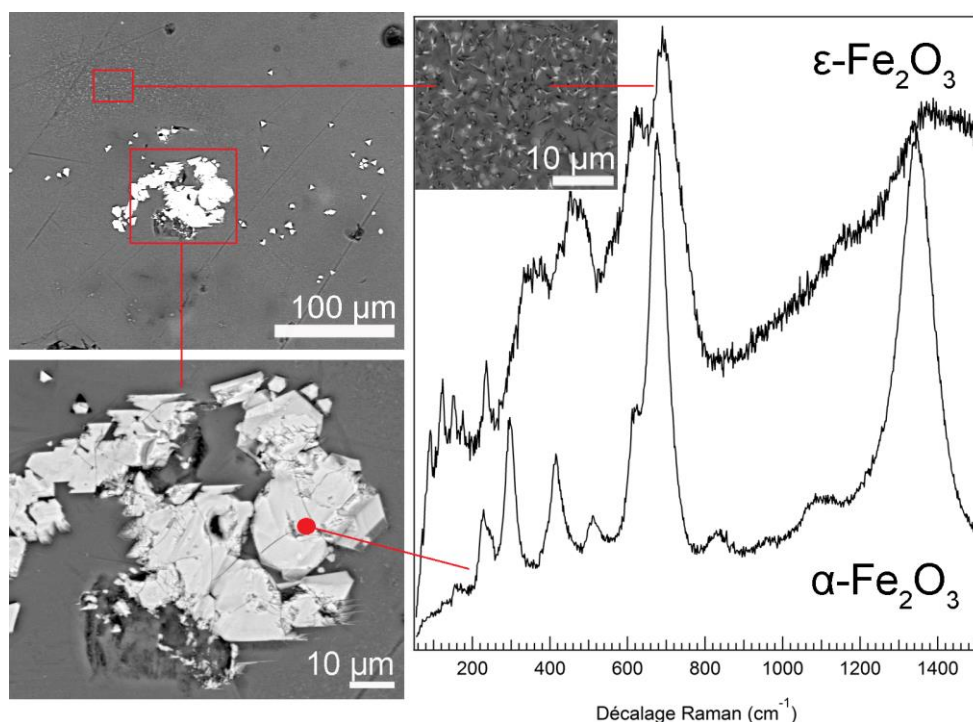


Figure V.7 : Spectres Raman mesurés sur le « point noir » TZ16-C4. Images électroniques et spectres Raman correspondants à la phase epsilon du fer ($\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$) et à l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

Dans les « points noirs » étudiés, la formation de cristaux de différente taille et composition implique un refroidissement lent. Un refroidissement lent est cohérent avec l'usage des fours dragons à haute inertie thermique.

V.1.4 Standardisation et variabilité du processus technique

V.1.4.1 Indices de standardisation

Dès la dynastie Yuan (1279-1368), la ville de Jingdezhen devient le centre névralgique d'une industrie organisée et rationalisée dédiée à la fabrication de la porcelaine. Les tâches au

sein des ateliers sont divisées selon différents secteurs. Cette division du travail se renforce durant les dynasties Ming (1368-1644) et Qing (1644-1911) et les fours se sérialisent avec un travail presque à la chaîne. Notre étude des porcelaines *qinghua* a mis en évidence plusieurs indices de cette standardisation du travail :

- l'homogénéité des compositions chimiques des pâtes et des glaçures, témoignant de l'usage d'un même mélange de matières premières ;
- la similarité des diagrammes de diffraction des rayons X réalisés sur les pâtes témoignent d'une composition minéralogique et de processus de cuisson proches ;
- pour les exemplaires du site de consommation de Maojiawan (Beijing) datés de la fin du XV^e-début XVI^e siècle, la présence presque exclusive des zone pigmentaires de type C constituées de cristaux d'aluminate de cobalt entourés de cristaux aciculaires d'anorthite témoignent d'une fabrication similaire du pigment.

V.1.4.2 Variation de la qualité de la glaçure

Les variations de procédé technique observées ont deux origines : une différence de « qualité » ou des changements technologiques. Cette sous-partie est l'occasion d'étudier la variation de qualité de la glaçure, alors que les changements technologiques seront traités dans la partie suivante (cf. **CHAPITRE V.2.1, p. 206**).

Les compositions chimiques présentées dans le **CHAPITRE II (Tableau II.1, p. 63)** mettent en évidence des glaçures contenant plus de fondants ($\text{CaO} > 10 \text{ wt\%}$). Dans la littérature, il est dit que les productions ayant des teneurs en CaO élevée (10-12%) sont de plus basses qualités et permettent l'usage de températures de cuisson moins élevées. Dans le **CHAPITRE II**, la gamme de température de cuisson a également été estimée à partir des degrés de polymérisation (DP) des glaçures (cf. **CHAPITRE II.1.3.1, p. 66-68**). Nous avons observé une corrélation entre la proportion de calcium et le degré de polymérisation estimé pour les échantillons YG4, YH4, 7.2.01 et 7.9.17 (**Fig. V.8**). Les échantillons plus pauvres en calcium ($\text{CaO} < 8.5 \text{ wt\%}$) présentent également un degré de polymérisation élevé (> 2.1). En revanche, les échantillons plus riches en calcium ($\text{CaO} > 11.4 \text{ wt\%}$), ont un degré de polymérisation beaucoup moins élevé (< 2.12). La température mais également la composition chimique peuvent avoir des conséquences sur le degré de polymérisation. Il pourrait s'agir de pièces cuites dans les mêmes gammes de température mais dont le degré de polymérisation varie du fait de la teneur en CaO différente, mais il s'agit plus probablement de pièces cuites à plus basse température grâce à l'ajout de CaO.

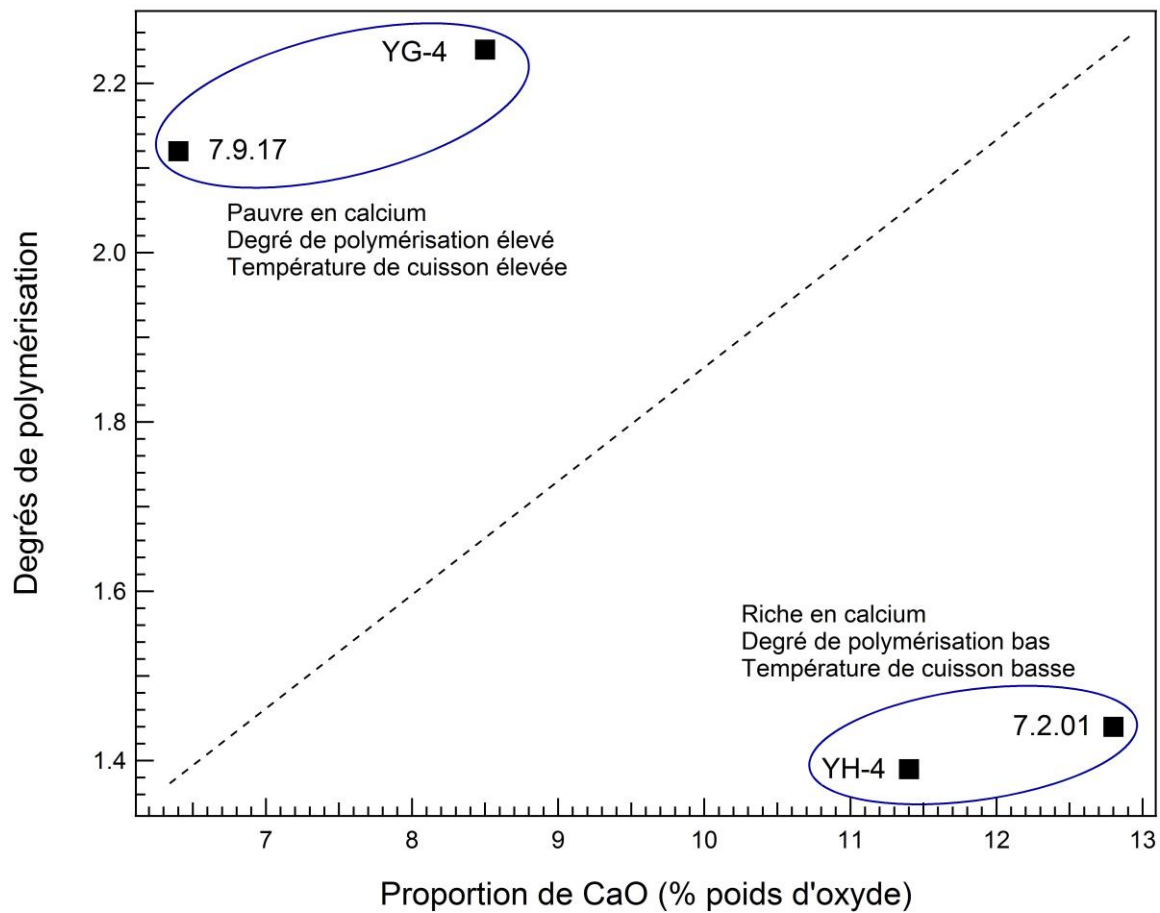


Figure V.8: Degré de polymérisation estimée d'après le spectre Raman de la glaçure en fonction de la proportion de calcium (CaO en poids d'oxyde) mesurée par EDS.

V.2 Évolution chronologique de la microstructure

V.2.1 La microstructure : un nouvel outil de datation relative ?

La microstructure finale des porcelaines *qinghua* est le fruit des différentes étapes du processus technique : la composition des matières premières, leur transformation et les conditions de cuisson. Dans le cas des porcelaines étudiées, des changements technologiques peuvent être identifiés grâce aux modifications de la microstructure. Des différences majeures de microstructure apparaissent entre les productions Yuan (1276-1368) et les productions du Ming moyen (1436-1572) et du Qing moyen (1735-1850). Ces différences concernent en particulier la zone pigmentaire et les « points noirs » de surface. Elles sont synthétisées dans la **Fig. V.9**.

Les zones pigmentaires de la dynastie Yuan (1279-1368) ne contiennent pas ou peu de phases cristallines. Les cartographies de fluorescence des rayons X sur synchrotron montrent que le pigment a majoritairement diffusé dans la glaçure. Dans de rares cas il a pu cristalliser dans la zone pigmentaire (magnétite substituée en cobalt dans la zone pigmentaire de YG4). *A contrario*, les zones pigmentaires des échantillons Ming moyen et Qing moyen présentent très fréquemment des cristaux de pigments (CoAl_2O_4 , FeAl_2O_4 , $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-CoAl}_2\text{O}_4$). Ces grains de pigments sont également entourés de cristaux aciculaires d'anorthite alors que ces derniers sont absents des échantillons Yuan. Les « points noirs » des échantillons Yuan sont composés essentiellement de cristaux de ferrite de cobalt (CoFe_2O_4), alors que les « points noirs » Ming moyen et Qing sont majoritairement composés de spinelles à base de manganèse (MnFe_2O_4 , Mn_3O_4).

Ces différences de microstructure importantes entre les échantillons de la dynastie Yuan (1279-1368) et des dynasties Ming moyenne (1436-1572) et Qing moyenne (1735-1850) sont principalement liées à l'origine géologique du minerai de cobalt et au processus de synthèse du pigment. Le cobalt employé sous la dynastie Yuan (1276-1368) est un cobalt importé riche en fer. Cela se traduit, dans la microstructure, par la formation dans la zone pigmentaire de cristaux à base de fer (magnétite) ou fer/cobalt (ferrite de cobalt) et par la formation en surface de « points noirs » composés de ferrite de cobalt (CoFe_2O_4). Dès le règne de Xuande (1425-1435) et jusqu'à la dynastie Qing moyenne au moins (1735-1850) le cobalt utilisé se caractérise par la présence de manganèse et de nickel et concorde avec l'emploi d'un cobalt local. L'usage de ce cobalt se traduit par la présence dans les grains d'aluminate de cobalt (CoAl_2O_4) de substitution en manganèse et nickel et par la formation dans les « points noirs » de surface de phases à base de manganèse (MnFe_2O_4 , Mn_3O_4) ou à base de nickel ($\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-MgFe}_2\text{O}_4$).

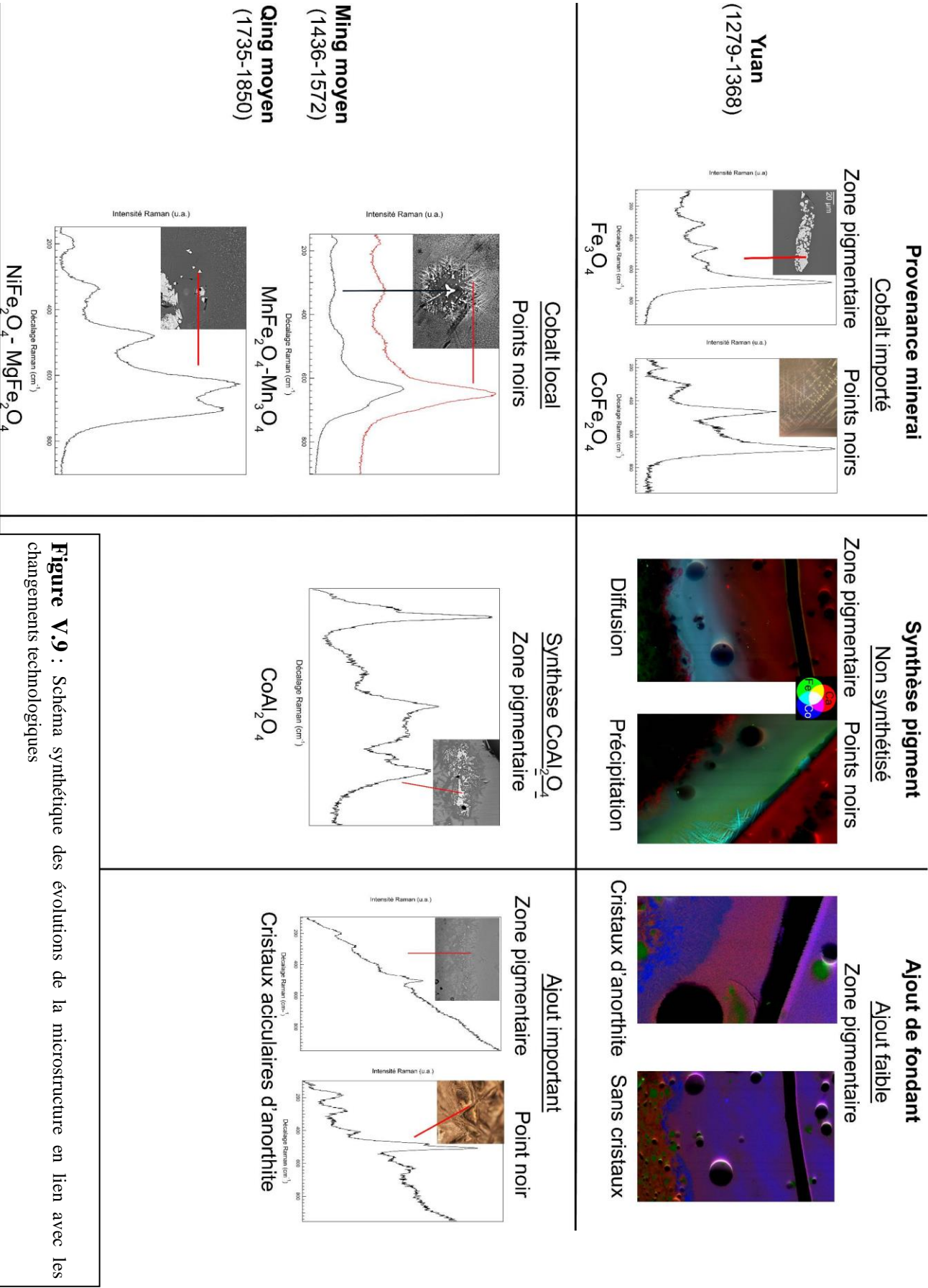


Figure V.9 : Schéma synthétique des évolutions de la microstructure en lien avec les changements technologiques

Le second changement technologique concerne la synthèse du pigment de cobalt. La dynastie Ming moyenne (1436-1572) brille par la découverte de l'aluminate de cobalt (CoAl_2O_4), quelques 300 ans avant Louis-Jacques Thénard, par probable réaction du minerai de cobalt local avec une argile alumino-siliceuse, comme le kaolin. Un seul exemple d'aluminate de cobalt a été identifié par μXANES dans un échantillon Yuan. Dans la quasi-totalité des autres cas, le pigment a soit diffusé dans la glaçure, soit cristallisé en surface ou, dans de rares cas, au niveau de la zone pigmentaire. Sous la dynastie Yuan (1279-1368), le minerai pourrait avoir été principalement traité et transformé en oxydes par grillage. Une transformation à trop basse température pourrait d'ailleurs avoir provoqué la ségrégation des spinelles à base de fer et cobalt (Ferreira *et al.* 2003), créant des hétérogénéités propices à la formation des « points noirs » en surface, très communs sur les exemplaires Yuan. Est-ce le changement de cobalt sous Xuande, qui a nécessité une adaptation de la technique de préparation ou la découverte de l'aluminate de cobalt résulte-t-elle d'une évolution technologique spontanée ? La question demeure.

Il est également possible que le fait qu'il y ait moins de « points noirs » en surface à partir du règne de Xuande (1425-1435) soit lié à la présence des particules d'aluminate de cobalt. Ces dernières n'ont pas tendance à être entraînées à la surface par les bulles à la différence du pigment dilué dans la glaçure. Dans le cas des échantillons Ming et Qing, le cobalt reste principalement lié à l'aluminate de cobalt et ce sont le manganèse et le fer qui ont tendance à migrer en surface et à recristalliser lors du refroidissement.

Enfin, les zones pigmentaires des échantillons Ming moyen/Qing moyen et Yuan se distinguent par la présence ou l'absence d'une importante couche de cristaux d'anorthite. Sa présence dans les exemplaires Ming moyen (1436-1572) et Qing moyen (1735-1850), s'explique par l'ajout de calcium comme fondant et d'aluminium, par le biais du kaolin notamment, dans le pigment. Les cristaux aciculaires d'anorthite se forment autour des cristaux de pigment (CoAl_2O_4 , FeAl_2O_4). Avec la remontée du pigment lors de la cuisson, les cristaux aciculaires remontent également et participent à la formation des « points noirs » de surface. Sous la dynastie Yuan, la couche d'anorthite n'est pas toujours présente et lorsqu'elle l'est, elle est peu développée et n'enrobe pas des grains de pigment.

L'étude par rétro-ingénierie que nous venons de présenter a permis de relier des éléments de la microstructure à des étapes du processus technique. Nous avons ainsi montré en quoi l'étude approfondie de la microstructure peut permettre d'identifier des moments de changements technologiques et d'ainsi servir d'outil de datation relative. A l'aune de ces résultats il serait intéressant d'étudier des échantillons bien datés de la période Ming précoce (1368-1424), intermédiaire entre les Yuan (1379-1368) et le Ming moyen (1436-1572), notamment les règnes de Hongwu (1368-1398) et Yongle (1403-1424). Les quelques échantillons analysés datés de cette période (7.2.01, 7.9.17) proviennent de collections privées et en l'absence de provenance fiable il est impossible de les utiliser comme référence. Leur authenticité est d'ailleurs discutée dans la partie qui suit.

V.2.2 La microstructure : un nouvel outil d'identification des faux ?

V.2.2.1 Le phénomène de copies en Chine

Le phénomène de copies de vases par les artisans chinois est ancien. Sous Jiajing (1521-1567) apparaissent les premières véritables copies de l'histoire de la céramique

chinoise avec des pièces présentant des marques apocryphes de Xuande (1425-1435) ou Chenghua (1464-1487) (Hougron 2015). Selon Alexandre HOUGRON, « cette irruption de la copie sous les Ming est à la vérité le symptôme d'une très grave dégradation de structures de la production céramique chinoise et de la disparition ou du brouillage de la frontière mise en place par les empereurs Ming entre les porcelaines *guanyao* (officielles/impériales) et *minyao* (domestiques/d'exportation) » (Hougron 2015). Sous les Qing, l'empereur Yongzheng (1723-1735), admiratif de la porcelaine des Song, commande aux fours officiels des imitations des cinq prestigieuses productions des Song (*Jun*, *Guan*, *Ge*, *Ru* et céladons) (Hougron 2015). Les techniques céramiques ont cependant évolué depuis l'époque Song, ainsi pour imiter la pâte brune des céramiques *Guan* et *Ge*, les bases des vases sont parées d'un engobe brun ou noir (Hougron 2015). Yongzheng va également plus loin que ses prédécesseurs en demandant à ses artisans de reproduire les bleu et blanc du XV^e siècle qui ont fait la renommée de la dynastie Ming. Les potiers Qing imitent les formes (gourde lunaire de type *bianhu* de Yongle), les décors et également les amas de cobalt responsable des « points noirs » de surface (Hougron 2015). Le fils de Yongzheng, Qianlong (1736-1795) fut un des plus grands collectionneurs d'art chinois. Il reprend à son compte les imitations de productions Song, Yuan et Ming initiées par son père. Les potiers continuent également sous les Qing à apposer des marques apocryphes honorifiques d'empereurs Ming sur des porcelaines.

La **Fig. V.10** montre ainsi deux bassins de forme, de taille et de décor identique. Celui de gauche est daté de la dynastie Ming précoce (ère Yongle, 1403-1424) alors que le celui de droite est une copie de la période Qianlong (1736-1795). Les potiers du XVIII^e siècle ont imité les « points noirs » en ajoutant de fin amas en surface avec leur pigment.

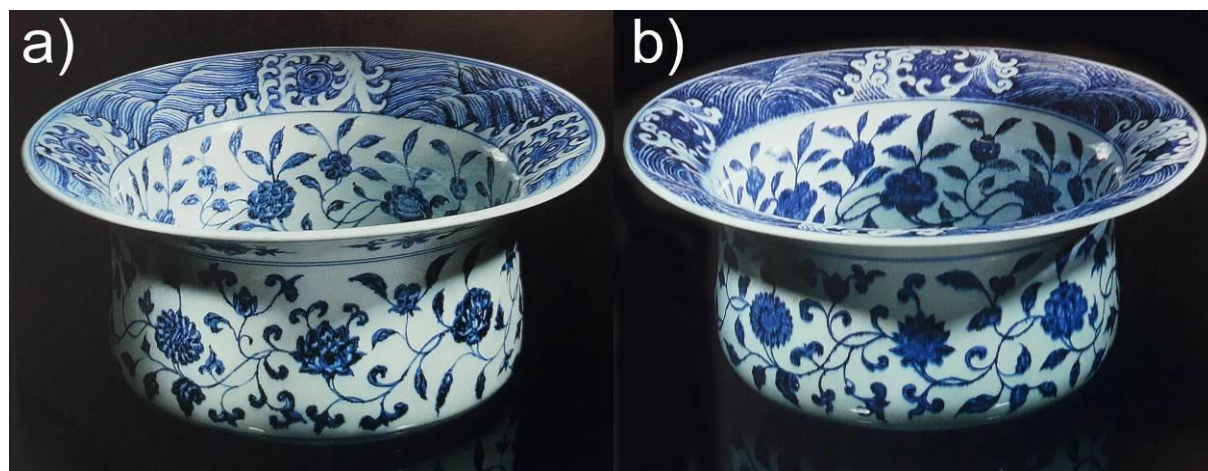


Figure V.10 : (a) bassin bleu et blanc de l'époque Ming précoce (ère Yongle 1403-1424), D. 13.75 in., 35 cm, Sotheby's ; (b) bassin bleu et blanc de l'époque Qing (ère Qianlong 1736-1795), D. 14.24 in., 36 cm, Sotheby's. Photographies dans Wood et al. 1999 (p. 66).

La pose de marques apocryphes ou les commandes d'imitations de pièces anciennes, sont moins destinées à tromper les commanditaires qu'à les satisfaire en leur fournissant des imitations de pièces considérées comme des trésors par les empereurs ou en accentuant la valeur d'une pièce par un hommage révérencieux au travail des ancêtres (Hougron 2015). Ce type d'imitation qui n'a pas pour but de « tromper » le commanditaire s'explique par le confucianisme qui se nourrit d'un désir d'imiter les ancêtres. Ce processus d'imitation, sensiblement différente de la conception occidentale, était empreint de valeurs morales et avait pour clients des lettrés ou des empereurs amateurs d'art. On parlera alors plus volontiers

de « *mofang* », terme proche de celui « d'imitation » et qui ne contient pas de connotation négative, ou de « *fanggu* » qui est pourrait se traduire littéralement par « copie de l'ancien » (Pierson 2019). En outre, la reproduction à l'identique des chefs-d'œuvre du passé est une étape indispensable de la formation de l'artisan potier dans les ateliers chinois (Duhem *et al.* 2019).

Ce processus de copie par hommage doit être différencié de la copie exécutée délibérément dans le but de tromper. Dans la lettre adressée au Père Orry en 1712, le Père d'ENTRECOLLES décrit la technique qu'il a observée chez un mandarin local afin de réaliser une fausse porcelaine ancienne :

Le mandarin de King-te-tching [Jingdezhen], qui m'honore de son amitié, fait à ses protecteurs de la cour des présens de vieille porcelaine, qu'il a le talent de faire lui-même. Je veux dire qu'il a trouvé l'art d'imiter l'ancienne porcelaine, ou du moins celle de la basse antiquité ; il emploie à cet effet quantité d'ouvriers. La matière de ces faux Kou-tong, c'est-à-dire de ces antiques contrefaits, est une terre jaunâtre qui se tire d'un endroit assez près de King-te-tching, nommé Mangan-chan. Elles sont fort épaisses [...]. Il n'y a rien de particulier dans le travail de ces sortes de porcelaines, sinon qu'on leur donne une huile faite de pierre jaune qu'on mêle avec l'huile ordinaire, en sorte que cette dernière domine : ce mélange donne à la porcelaine la couleur d'un vert de mer. Quand elle a été cuite on la jette dans un bouillon très gras fait de chapons et d'autres viande : elle s'y cuit une seconde fois, après quoi on la met dans un égout le plus bourbeux qui se puisse trouver, où on la laisse un mois et davantage. Au sortir de cet égout elle passe pour être de trois ou quatre cents ans, ou du moins de la dynastie précédente des Ming, où les porcelaines de cette couleur et de cette épaisseur étoient estimées à la cour. Ces fausses antiques sont encore semblables aux véritables, en ce que lorsqu'on les frappe, elles ne résonnent point, et que si on les applique auprès de l'oreille, il ne s'y fait aucun bourdonnement [Entrecolles 1819, p. 171]

Ce second phénomène destiner à leurrer sciemment les acheteurs apparaît tardivement en Chine, on le voit émerger dès l'époque Ming avec de faux *doucai* et *wucai* puis cette pratique explose à la fin de la dynastie Qing quand le pouvoir impérial vacille sous l'impact des « Guerres de l'opium » (1839-1842, 1856-1860). Cette production est surtout orientée vers le marché étranger, particulièrement demandeur des « pièces officielles » des dynasties précédentes (Hougron 2015). Le pillage du Palais d'été en 1860 par les armées française et anglaise, entraîne la dispersion de nombreux chefs-d'œuvre et, à sa suite, un certain nombre de faux ont resurgis sous le label « trésors des anciens empereurs chinois » (Hougron 2015). Cet évènement renforce également le goût européen pour la céramique « officielle » chinoise poussant les faussaires à en produire. Ainsi, selon Alexandre HOUGRON « le fait qu'un objet soit possédé dans une famille depuis plus de 100 ans, et que son « pedigree » soit traçable jusqu'à cette date, ne prouve pas, si par exemple il est supposé être du XIX^e siècle ou antérieur, qu'il soit de l'époque espérée » (Hougron 2015). Aujourd'hui les spécialistes de ce marché sont unanimes : la quasi-totalité des porcelaines chinoises prétendument anciennes proposées sur divers sites internationaux de vente en ligne sont des contrefaçons (Allen 2016, p. 15-18 ; cité dans Duhem, Roffidal 2019).

Cependant, si les faux reprennent à leur compte l'aspect « macroscopique » de l'ancien (forme, décor, marque, « point noir » etc.), le processus technique à l'origine des pièces ne peut pas être imité avec la même facilité. La microstructure des copies pourra donc être différente de celle des originaux qui ont été produits avec des matières premières et des conditions de préparation et/ou de cuisson différentes. Dans le contexte de l'authentification des objets, la rétro-ingénierie permet alors de relier une microstructure à un procédé technique

spécifique et, en identifiant les moments de changement technologique, à considérer des microstructures singulières comme des indices de datation relative (Pinto 2019). Encore que cela soit rendu plus complexe aujourd'hui car les progrès des sciences physiques dans l'identification de contrefaçon sont suivis attentivement par les faussaires pour contrer les nouveaux moyens de détection (Bouvier 2019 ; Duhem, Roffidal 2019).

V.2.2.2 Exemple de deux échantillons de la collection ASET

La majorité de nos échantillons proviennent de fouilles de sites archéologiques connus avec des contextes stratigraphiques bien déterminés. Leur attribution chronologique est donc assurée. La question se pose néanmoins pour les échantillons 7.9.17 (attribué par marque au règne de Xuande 1425-1435) et 8.11.04 (attribué par marque au règne de Chenghua 1464-1487) provenant des fonds de la collection ASET de Berlin. Ces derniers présentent en effet des zones pigmentaires et des « points noirs » en surface dont la microstructure et la composition dénotent parmi les autres échantillons de notre corpus.

Les échantillons Ming (1369-1644) étudiés dans le cadre de cette thèse présentent en grande majorité des zones pigmentaires de type C constituées de grains pigments pris dans une couche de cristaux aciculaires d'anorthite. Les échantillons 7.9.17 et 8.11.04 sont les seuls à présenter une zone pigmentaire de type B constituée d'amas globulaires dispersés dans la glaçure. Au niveau des phases en présence, les grains de pigment des échantillons Ming sont composés d'aluminate de cobalt (CoAl_2O_4) ou d'hercynite (FeAl_2O_4) alors que ceux des échantillons 7.9.17 et 8.11.04 sont caractérisés par une teneur en chrome extrêmement importante. La teneur en chrome est également un élément discriminant entre les « points noirs » des échantillons Ming et de l'échantillon 7.9.17. Les grains de pigment qui ont remonté en surface ont recristallisés sous forme de magnésiochromite (MgCr_2O_4) alors que les « points noirs » des échantillons Ming présentent des spinelles riches en manganèse, ou à la rigueur riche en manganèse et nickel.

On peut alors se poser la question de la provenance de ce chrome lié au pigment de cobalt. La première hypothèse serait qu'il soit une impureté liée à l'origine géologique du minerai. Cependant, les sources géologiques précédemment identifiées sont le gisement de Kâshan en Perse (cobalt riche en fer et arsenic) et les gisements du sud-ouest asiatique (cobalt riche en manganèse et nickel), dans les deux cas le chrome est absent. Il pourrait donc s'agir d'un troisième gisement. Bernard GRATUZE *et al.* (1996) ont identifié le chrome associé au cobalt, fer, arsenic, nickel et zinc dans des céramiques orientales. En s'appuyant sur les travaux d'Alexander KACZMARCZYK sur les faïences égyptiennes (Kaczmarczyk, Hedges 1983), ils proposent comme origine un gisement égyptien présent près des anciennes mines d'or de Fawakhir et dans les anciennes exploitations de péridots de l'île Saint-Jean (Mer Rouge).

Trois éléments rendent peu probable fait que le cobalt employé dans les échantillons 7.9.17 et 8.11.04 soit issu du gisement égyptien. Le premier est la teneur en chrome qui est beaucoup trop importante par rapport à celle mesurée dans les précédentes études et l'absence de nickel qui devrait y être associé. Le deuxième est l'absence d'autres exemples dans la littérature concernant des tessons de porcelaine bleu et blanc présentant un cobalt riche en chrome. Enfin, le dernier concerne les échantillons eux-mêmes qui sont attribués à deux règnes séparés de plusieurs dizaines d'années et par trois règnes. Si le cobalt issu d'un nouveau gisement a véritablement été utilisé pour les bleu et blanc chinois il est fort peu probable que les seules occurrences soient deux échantillons séparés de plusieurs dizaines d'année et provenant de la même collection privée. Si un cobalt riche en chrome avait été

exploité, soit il aurait été employé sur la longue durée et d'autres pièces auraient présentées des décors riches en chrome, soit son usage aurait été circonscrit dans le temps et les deux pièces auraient été datées de règnes proches.

La seconde hypothèse serait un ajout de chrome dans le pigment de cobalt. Cependant, en Occident du moins, le chrome est découvert et isolé pour la première fois par Nicolas Louis Vauquelin en 1797 grâce à l'analyse de la crocoïte, un chromate de plomb (PbCrO_4). Le chrome est ensuite introduit comme élément colorant à la Manufacture de Sèvres en 1802 par Alexandre Brongniart. Il apparaît rapidement comme un élément de choix pour étendre la gamme chromatique des émaux (vert, rose, bleu-vert, marron, noir). Cependant, le chrome ne semble pas avoir été utilisé plus tôt dans les émaux chinois puisque les études réalisées sur les émaux monochromes de Honghzi (1470-1505), sur les émaux sur glaçure Ming et Qing (règne de Kangxi (1661-1722) Yongzheng (1723-1735) et Qianlong (1735-1796)) n'ont montré aucun usage du chrome (Wood 1999 ; Wu *et al.* 2015 ; Colombari *et al.* 2017). Il semble donc très peu probable que le chrome isolé à la fin du XVIII^e siècle ait été ajouté volontairement dans le pigment de cobalt de pièces fabriquées au XV^e siècle.

L'hypothèse la plus vraisemblable est que les tessons 7.9.17 et 8.11.04 appartiennent à des vases fabriqués au XIX^e ou XX^e siècle afin de copier des exemplaires Xuande (1425-1435) et Chenghua (1464-1487). L'ajout de chrome aurait permis d'imiter l'aspect macroscopique des exemplaires du XV^e siècle, notamment au niveau de la couleur.

V.3 Conclusions du Chapitre V

L'étude comparée de la microstructure a permis de préciser plusieurs étapes du processus technique :

- La composition des pâtes est cohérente avec le mélange de la « pierre à porcelaine » et du kaolin et le taux de potassium accrédite l'origine locale de l'argile employée.
- La composition de la glaçure calco-alcaline concorde avec l'usage d'une « pierre à glaçure » mélangée à de la « cendre à glaçure ». Le fer dans des teneurs inférieures au pourcent colore légèrement la glaçure lui procurant une teinte « jaune-verdâtre » ou « bleu-verdâtre ».
- Les impuretés liées au cobalt permettent d'identifier l'origine géologique du minerai. Les teneurs riches en fer du cobalt Yuan (1279-1368) concorde avec l'usage du bleu *Sumali* extrait en Perse dans la région de Kâshân. La teneur importante de manganèse et dans une moindre mesure du nickel dans les échantillons Ming (1368-1644) et Qing (1644-1911) est cohérente avec un minerai local présent en Chine du sud et dans le nord du Vietnam.
- Une fois extrait ce minerai est transformé en oxydes par grillage.
- Les oxydes de cobalt obtenus peuvent ensuite être mis à réagir avec d'autres éléments afin de former un pigment. C'est le cas de l'aluminate de cobalt (CoAl_2O_4) présents dans les zones pigmentaires des échantillons Ming (1368-1644) et Qing (1644-1911). L'approche expérimentale du **CHAPITRE III** a montré que l'aluminate de cobalt doit être formé avant la cuisson, probablement par réaction de l'oxyde de cobalt avec une argile alumino-siliceuse comme le kaolin. La température de synthèse de cet aluminate de cobalt peut avoir une incidence importante sur la vivacité du décor bleu.
- Le pigment est ensuite mélangé à un fondant incolore pour lier la couleur à la surface de la céramique. Ce fondant a été identifié comme du calcium. L'analyse d'un pigment basé sur une ancienne recette fournie par l'Institut de la céramique de Jingdezhen a montré que le calcium a été ajouté sous forme de gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et de calcite (CaCO_3). Du kaolin riche en aluminium a également été ajouté au pigment. La présence importante de calcium et d'aluminium dans la zone pigmentaire explique le développement d'une couche importante de cristaux aciculaires d'anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$).
- Après synthèse, le pigment finement broyé est mis en suspension dans un liant liquide et plus ou moins dilué selon les besoins du décor. Par comparaison entre la littérature ethnographique et l'échantillon TZ10 présentant des lignes bleu foncé et une sous-couche bleu clair, il apparaît que deux types de pigment ont été employés. Les lignes bleu foncé ont été obtenues avec un pigment plus riche en fondant et en aluminate de cobalt proche du pigment de type *xiantiaolia* employé actuellement pour les contours. Alors que la sous-couche bleu clair a été obtenue en diluant un pigment de type *fenshuiliao* utilisé de nos jours pour le remplissage.
- Du point de vue de la cuisson, la présence de mullite bien cristallisée sur les diagrammes de diffraction confirme une cuisson à haute température ($> 1200^\circ\text{C}$). Au niveau des étapes de cuisson le diamètre et le nombre de bulles permettent de déterminer que le pallier de cuisson a été maintenu à haute température pendant un certain temps. Le pallier de cuisson et le refroidissement sont supposés se dérouler en

atmosphère réductrice, cependant les résultats FF-XANES et la nature des phases à base de fer présentes en surface indiquent des conditions partiellement oxydantes. Enfin, les tailles variables et la nature différentes des cristaux présents dans les « points noirs » de surface impliquent que le système monté à haute température a refroidi relativement lentement. Les hautes températures atteintes, la longue durée du pallier de cuisson, le refroidissement lent et les variations locales d'atmosphères au cours de la cuisson sont cohérents avec l'usage des fours dragons.

Les différentes étapes étudiées témoignent d'une homogénéité du processus technique au sein d'une même période et sont le fruit de la standardisation du travail de la céramique à Jingdezhen. Les variations observées concernent la composition de la glaçure avec un ajout de calcium qui autorise des cuissons à plus basse températures et elles sont également liées à des évolutions du processus technique :

- La première évolution concerne l'origine du cobalt employé entre la dynastie Yuan (1379-1368) et la dynastie Ming moyenne (1436-1572), avec le passage d'un cobalt importé riche en fer à un cobalt local riche en manganèse et nickel.
- La seconde évolution concerne la synthèse de l'aluminate de cobalt. Très peu développé durant la dynastie Yuan (un seul exemple a été observé), il est présent sur la majorité des échantillons Ming moyen (1436-1572) et Qing moyen (1735-1850) étudiés.

Ces évolutions technologiques ont un impact sur la microstructure des échantillons que ce soit au niveau de la morphologie et des phases en présence dans la zone pigmentaire ou au niveau des « points noirs » de surface.

Cette étude fine de la microstructure a permis de mettre en évidence deux échantillons différents provenant de la collection privée berlinoise gérée par la fondation ASET et attribués au XV^e siècle. La très forte teneur en chrome dans les cristaux de la zone pigmentaire et les « points noirs » de surface pourrait témoigner d'une fabrication plus récente (XIX^e siècle) dans le cadre d'un processus de copie de vases anciens.

Conclusions générales et perspectives

Les objectifs majeurs de cette thèse étaient d'étudier la microstructure des différents systèmes et sous-systèmes constituant la porcelaine *qinghua* (glaçure, zone pigmentaire, pâte, interface pâte-glaçure), de déterminer les outils analytiques adaptés à l'étude fine de cette microstructure et d'en obtenir des informations concernant différentes étapes du processus technique. Pour ce faire nous avons intégré dans notre corpus d'étude 30 échantillons provenant de sites archéologiques chinois datés des dynasties Yuan (1279-1368), Ming (1368-1644) et Qing (1644-1911) et trois échantillons datés de la dynastie Ming (1368-1644) mais provenant d'une collection privée berlinoise gérée par la fondation ASET. L'étude d'échantillons provenant de différentes périodes chronologiques a permis de mettre en évidence des évolutions technologiques au cours du temps.

L'analyse des différents systèmes réalisée dans le **CHAPITRE II** a permis de confirmer l'usage d'une glaçure calco-alkaline très riche en silice. Pour certains exemplaires, une teneur en calcium supérieure à 10 wt% pourrait être liée à des recettes permettant une vitrification à plus basse température. Dans les zones de décor bleu, la glaçure s'est enrichie en éléments colorants (Fe, Mn, Co) du fait de la diffusion du pigment. La zone pigmentaire peut présenter des structures cristallines dont la nature varie en fonction des époques. Les zones pigmentaires de la dynastie Ming moyenne (1436-1572) et Qing moyenne (1735-1850) se caractérisent notamment par la présence de petits cristaux d'aluminates de cobalt (CoAl_2O_4), ou, dans un cas, d'hercynite (FeAl_2O_4), entourés d'une épaisse couche de cristaux aciculaires d'anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$). La pâte est principalement constituée de grains de quartz et de cristaux de mullite pris dans une phase vitreuse.

Suite à l'analyse systémique, nous avons souhaité comprendre le lien entre la microstructure des zones pigmentaires et les variations de couleur (en teinte et en intensité) observées entre les différents échantillons d'une même époque (**CHAPITRE III**). En couplant l'étude de la microstructure aux données colorimétriques nous avons identifié six paramètres influant sur la couleur : la composition chimique du pigment, sa structure cristalline, la taille et la distribution des particules colorantes, la présence de cristaux d'anorthite les environnants et l'impact de la glaçure. Les échantillons ayant les bleus les plus vifs sont caractérisés par une zone pigmentaire présentant de gros grains d'aluminate de

CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES

cobalt (CoAl_2O_4), avec une faible substitution en fer, et entourés d'une épaisse couche de cristaux aciculaires d'anorthite qui évite la dissolution de l'aluminate de cobalt dans la matrice vitreuse. Les décors les plus grisâtres sont dus à une forte teneur en fer par rapport au cobalt et à la formation d'hercynite (FeAl_2O_4) plutôt que d'aluminate de cobalt. Plusieurs paramètres peuvent expliquer l'obtention d'un bleu terne et verdâtre : un nombre et une taille de particules de pigment faible ; peu, voire pas, de cristaux d'anorthite ; un rapport fer/cobalt plus élevé que dans les échantillons les plus bleus ; une importante substitution en magnésium ; ou une structure inversée de l'aluminate de cobalt où les ions Co^{2+} occupent en partie les sites octaédriques.

Dans le cadre de l'analyse des différents systèmes, une étude réalisée sur la ligne ID21 de l'ESRF (SR- μ XRF, μ XANES, FF-XANES) sur les échantillons Yuan (1279-1368) a montré des différences de microstructure importantes vis-à-vis des échantillons Ming (**CHAPITRE II**). Dans les échantillons Yuan, le fer et le cobalt sont principalement concentrés dans la zone pigmentaire, sans formation cristalline apparente. Le cobalt est alors présent sous forme d'ions bivalents (Co^{2+}) dilués dans la matrice vitreuse. L'aluminate de cobalt (CoAl_2O_4) n'a été identifié que sur un échantillon et les rares cristaux repérés sont composés de ferrite de cobalt (CoFe_2O_4). Cette microstructure diffère de celles des échantillons Ming, où l'aluminate de cobalt est présent de manière quasiment systématique. A la suite de cette étude nous nous sommes demandés si l'aluminate de cobalt pouvait se former lors de la cuisson du vase par simple réaction d'un oxyde de cobalt avec la glaçure riche en aluminium ou si sa formation nécessitait une étape de synthèse préalable. Pour répondre à cette question nous avons réalisé des répliques que nous avons chauffées pour suivre les évolutions de phase en température par DRX (**CHAPITRE III**). Il apparaît que l'aluminate de cobalt ne peut pas se former dans ces conditions et doit être fabriqué avant cuisson. Il y a donc eu un vrai travail de recherche et de développement de ce pigment synthétique en Chine à la fin du XIV^e - début du XV^e siècle.

Par ailleurs, les « points noirs » formés à la surface de la glaçure ont été étudiés comme des sous-systèmes particuliers (**CHAPITRE IV**). Ces derniers se sont formés en surface dans des zones de remontées pigmentaires. Ces remontées nécessitent la présence d'une zone pigmentaire particulièrement épaisse avec une forte concentration des oxydes de fer et/ou de manganèse, et de calcium. Les « points noirs » présentent des morphologies variées avec de nombreux cristaux de forme, de taille et de natures chimiques différentes. La variation morphologique et chimique des cristaux joue en faveur de l'hypothèse de leur formation lors d'un refroidissement lent. Leur nature chimique étant intrinsèquement liée à celle du pigment employé, elle varie selon les époques. L'étude non destructive des « points noirs » en surface est donc un outil particulièrement intéressant de discrimination des vases entre les dynasties Yuan (1279-138) et Ming moyenne (1436-1572)/Qing moyenne (1735-1850).

Enfin, le **CHAPITRE V** a été l'occasion d'une approche comparée de la microstructure afin d'en tirer des informations sur certaines étapes du processus technique et sur des évolutions technologiques. La composition des cristaux de la zone pigmentaire et des « points noirs » de surface fournit des informations précieuses concernant l'origine du cobalt employé. La présence sur les échantillons Yuan (1279-1368) de phases riches en fer (Fe_3O_4) ou fer/cobalt (CoFe_2O_4) est cohérente avec l'usage d'un cobalt importé riche en fer provenant de la région de Kâshan (Perse). La présence sur les échantillons Ming moyen (1436-1572) et Qing moyen (1735-1850) de cristaux enrichis en manganèse et nickel est cohérent avec l'usage d'un cobalt local, l'asbolane, riche en manganèse et nickel. Les échantillons Yuan et Ming/Qing diffèrent également par la nature du pigment de cobalt. L'aluminate de cobalt (CoAl_2O_4) en tant que pigment préalablement synthétisé n'apparaît que sur un des

CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES

échantillons Yuan analysés alors qu'il est extrêmement fréquent dans les zones pigmentaires des échantillons Ming et Qing. Ce pigment a sans doute été fabriqué par réaction de l'oxyde de cobalt avec une argile alumino-siliceuse comme le kaolin. Puis, l'aluminate de cobalt a été mélangé avec des phases riches en calcium agissant comme fondant. Les analyses de la microstructure ont également permis de montrer que deux types de pigments, plus ou moins riches en aluminate de cobalt et en calcium, ont pu être employés pour des zones différentes des décors bleu (lignes de contour ou remplissage). Du point de vue de la cuisson, l'identification en DRX de mullite bien cristallisée concorde avec une cuisson à haute température. Les différences de valence du fer entre la surface (Fe^{3+}) et le cœur de la glaçure (Fe^{2+}) indiquent une variation de l'atmosphère du four lors de la cuisson, plus réductrice lors de la vitrification de la glaçure et plus oxydante lors du refroidissement. L'étude fine de la microstructure a également permis de discriminer deux échantillons dont les cristaux de pigment et les « points noirs » de surface se singularisent par une très forte teneur en chrome. Ces échantillons pourraient être des copies de vases anciens réalisés au XIX^e siècle.

L'étude fine de la microstructure s'est donc avérée pertinente pour aborder la question des procédés techniques. Sur la base des résultats exposés ici, des études plus poussées pourraient être menées concernant les conditions de formation de l'aluminate de cobalt (CoAl_2O_4). Des répliques supplémentaires pourraient être réalisées en faisant réagir des oxydes de cobalt avec du kaolin et de la poudre de glaçure pour voir si cet ajout d'aluminium permettrait la formation d'aluminate de cobalt durant la cuisson. Il faudrait également voir si le cobalt sous forme de minerai non traité ne pourrait pas mieux réagir avec l'argile que le cobalt sous forme d'oxyde. La présence dans le minerai de cobalt de formes hydratées, de soufre ou de nitrate, permettrait d'obtenir un cobalt amorphe très réactif et de favoriser la formation d'un oxyde mixte cobalt/aluminium à plus basse température.

La question des évolutions chronologiques mériterait également être affinée. La **Fig. CL.1** montre en beige les périodes couvertes par notre étude avec le nombre d'échantillons correspondant et en rouge les périodes qui nécessiteraient une étude plus approfondie. La dynastie Yuan et le milieu de la dynastie Ming ont été bien étudiées. En revanche, les échantillons du début de la dynastie Ming (1368-1435) sont rares dans le corpus. Cette période est pourtant une période charnière puisque les règnes de Hongwu et Yongle, notamment, apparaissent comme une période de transition cruciale que ce soit au niveau du changement de l'origine géologique du cobalt ou du processus de synthèse de l'aluminate de cobalt. Le même travail pourrait être réalisé sur des échantillons de la fin de la dynastie Ming et du début de la dynastie Qing pour étudier cette autre période de transition qui se caractérise notamment par la destruction et la reconstruction des fours de Jingdezhen suite à un incendie en 1682 et 1683. Il serait également extrêmement intéressant d'étudier des copies de la dynastie Qing, identifiées comme telles dans les collections, afin de voir si l'on peut observer des microstructures particulières et pourquoi pas des composés à base de chrome. Enfin, notre étude repose sur l'étude de fragments provenant de fours privés et la comparaison avec les productions des fours impériaux de la même période pourrait s'avérer pertinente.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES

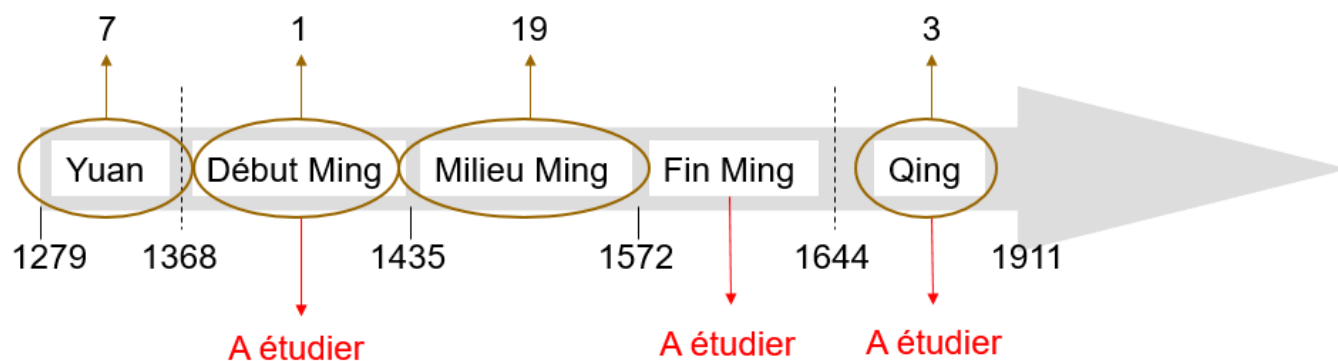


Figure CL.1 : Nombre d'échantillons étudiés par périodes chronologiques (beige), périodes qu'il serait nécessaire d'étudier de manière plus approfondie (en rouge).

Enfin, cette étude de la microstructure pourrait gagner en précision en réalisant des analyses plus approfondies à l'échelle nanométrique par microscopie électronique en transmission. Elle permettrait notamment de mieux comprendre les mécanismes de formations des « points noirs » de surface, en étudiant par spectroscopie des pertes d'énergie (EELS) la valence du fer et du manganèse à différents points d'une même dendrite.

La richesse de l'étude de la microstructure ouvre la porte à une grande diversité de thématiques qui peuvent nourrir aussi bien les sciences humaines que les sciences de la matière. Du point de vue des sciences humaines ce type d'étude ouvre sur une meilleure connaissance technique de ces céramiques et de leur contexte de production. Ce travail a permis un dialogue fécond avec les historiens et archéologues, par exemple Sophie DUHEM ou Emilie ROFFIDAL sur la question de l'identification et de l'authenticité des objets. Du point de vue des sciences de la matière, l'étude des porcelaines chinoises est l'occasion de développer une méthodologie et un raisonnement propre à l'étude de systèmes complexes, hétérogènes avec la présence de phases souvent substituées. L'analyse des porcelaines anciennes est très formatrice du point de vue du raisonnement à adopter face à ces objets. De plus, l'étude de pigments de céramique à haut pouvoir colorant, comme le bleu cobalt (CoAl_2O_4), peuvent ouvrir de nouvelles perspectives pour la synthèse de ces matériaux dans une optique « pseudo-mimétique ».

Pour conclure, ce travail de thèse est une étude interdisciplinaire. Une approche et des techniques analytiques issues des sciences de la matière ont été appliquées à des objets archéologiques. Il s'est cependant avéré nécessaire de développer un raisonnement propre aux sciences humaines, avec sa vérification des sources et ses hypothèses, afin d'appréhender des matériaux complexes et hétérogènes. Dans le cadre d'analyses sur des matériaux du patrimoine les données obtenues par des analyses physico-chimiques ne peuvent pas être exploitées directement. Il est nécessaire de prendre en compte la complexité des systèmes étudiés et de les mettre en perspective avec les données issues des sciences humaines.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES

CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES

Glossaire

Absorption (de la lumière) : phénomène d'interaction rayonnement-matière au cours duquel l'énergie d'un rayonnement incident ayant un comportement corpusculaire est « capté » par une entité, interagit avec elle, puis est restitué sous forme d'énergie ayant des caractéristiques différentes de celles de la radiation excitatrice (Reguert *et al.* 2015). Certaines molécules, par absorption sélective et résonante de la lumière, sont ainsi capables de sélectionner une teinte, c'est-à-dire une longueur d'onde précise (Zuppiroli *et al.* 2003, p. 96).

Argile plastique : roche tendre riche en alumine (Al_2O_3) et facile à mettre en forme. Les argiles grasses (terre glaise, argile figuline, limon, loess etc.) sont très plastiques alors que les argiles maigres, comme le kaolin*, le sont peu (Blondel 2001, p. 32).

Biscuit : porcelaine cuite en une seule cuisson à haute température mais dont le corps est laissé nu. Le biscuit peut aussi désigner la première cuisson d'une porcelaine, sans émaux.

Bleu et blanc (porcelaine) : cf. *Qinghua* (porcelaine).

Cassettes : (ou cazettes) en chinois, *xia*. Boîtes en argile réfractaire* parfois munies d'un couvercle, contenant les pièces de porcelaines crues. Elles ont pour but de protéger ces dernières de la poussière, des cendres et des flammes dans le four. Elles sont posées sur le sable répandu sur le sol du four et empilées jusqu'à former de véritables murs. Elles sont utilisées à Jingdezhen dès le début de la dynastie Song (960-1279) et marquent une première étape vers une production massive et standardisée en Chine (Hougron 2015).

« **Cendre à glaçure** »: en chinois, *youhui*. Calcaire réduit en poudre par calcination (Chollet 2006, p. 231) et utilisé comme fondant* dans les glaçures* en association avec la « pierre à glaçure ». Le pourcentage moyen de calcium dans la cendre à glaçure est d'environ 50% (Kerr *et al.* 2004).

Céramique fermée : céramique présentant une pâte dont la porosité est très faible car les grains sont liés entre eux par des particules vitreuses interstitielles ; de ce fait elle retient les liquides. (Blondel 2001, p. 41). Cependant plus une céramique est dure et fermée, plus son coefficient de dilatation est élevé et moins elle présente de résistance aux chocs thermiques (D'Anna *et al.* 2001).

Consistance cuir : consistance de la terre à son premier stade de séchage qui lui procure des propriétés plastiques particulières. La terre est assez ferme pour résister aux pressions mais

encore assez molle pour pouvoir être manipulée sans être déformée, en outre sa porosité lui procure un effet buvard idéal pour la peinture des décors sous glaçure.

Dendrite : cristal qui croît avec des ramifications lors de la solidification d'un liquide. Il consiste en une épine dorsale (tronc primaire) et en branches latérales qui se développent dans des directions perpendiculaires, imposées par l'anisotropie du cristal.

Diffusion (de la lumière) : phénomène d'interaction rayonnement-matière au cours duquel un rayonnement incident caractérisé par un comportement ondulatoire est dévié dans de multiples directions (Reguert *et al.* 2015). La diffusion de la lumière désigne le phénomène par lequel les électrons, atomes, molécules ou petits objets mésoscopiques constituant la matière réémettent la lumière qu'ils reçoivent sans en changer la longueur d'onde (Zuppiroli *et al.* 2003, p. 81).

Feldspaths : minéraux de la famille des tectosilicates dont la composition est celle d'un aluminosilicate de sodium, de potassium ou de calcium de formule $M(\text{AlSi})_4\text{O}_8$ où M peut-être Na, K ou Ca. Il existe de nombreux feldspaths dont les principaux sont l'orthose ou le microcline (feldspaths potassiques, KAlSi_3O_8), l'albite (feldspath sodique, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) et l'anorthite (feldspath calcique, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$). De part leur richesse en éléments alcalins ou alcalino-terreux, ils jouent le rôle de fondants* en permettant d'abaisser la température de fusion d'une argile donnée et en favorisant ainsi le développement d'une phase vitreuse (Blondel 2001, p. 34).

Fondants : matières qui ont la particularité physique d'abaisser la température de fusion de la silice et de permettre ainsi une vitrification à plus basse température, notamment pour obtenir les glaçures*. Les principaux fondants sont l'oxyde de sodium (Na_2O), l'oxyde de potassium (K_2O) et l'oxyde de magnésium (MgO) ainsi que l'oxyde de plomb (PbO). Le fer est parfois considéré comme un élément fondant, en réalité il ne permet pas l'abaissement de la température de cuisson mais augmente la rapidité des réactions de décomposition de l'argile.

Glaçure : en chinois, *shi you*. Revêtement vitrifiable à la cuisson appliqué sur le corps des grès et des porcelaines chinoises. Elle se forme essentiellement lors de la fusion de la silice à haute température. En Chine, les glaçures sont composées d'éléments proches de ceux employés pour le corps des vases mais avec une proportion de fondants* supérieure afin d'abaisser leur point de fusion et de permettre une vitrification supérieure et plus rapide. Les Chinois ne distinguent pas à proprement parler les glaçures, des émaux ou des couvertes (Hougron 2015).

Grès : céramique fermée*, très dure et opaque présentant une pâte dense, serrée et légèrement vitrifiée dont la cuisson se déroule entre 1150° et 1350°C (D'Anna *et al.* 2001, p. 42 ; Blondel, 2001). En Chine, ils sont fabriqués à partir d'une argile plastique* mélangée à de la silice et à un fondant* et sont cuits à une température avoisinant les 1200°C dans des fours dragons (Besse 2004, p. 16). Ils peuvent être recouverts, ou non, d'une glaçure*. Les premiers grès sont découverts entre 1500 et 1300 av. J.-C. sous les Shang, lors de la phase Erligang.

Kaolin : nom dérivé de la colline Gaoling, un lieu d'extraction situé à proximité de Jingdezhen. Argile siliceuse, blanche, friable et peu plastique*, composée principalement de kaolinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), un silicate d'aluminium (teneur en Al_2O_3 entre 36 et 40%). Elle provient de la décomposition de roches feldspathiques jusqu'à devenir une argile formée pour moitié de particules de silice et pour l'autre d'alumine ainsi que d'une légère teneur en fer (Besse 2004, p. 17). Elle a pour particularité de ne présenter que très peu de fondants* (K, Na, Mg), ce qui en fait une argile réfractaire* subissant peu de retrait à la cuisson. Il est employé pour former le corps des porcelaines, mais, du fait de la présence d'alumine, son point de fusion dépasse les 1800°C (Chollet 2006, p. 234), ce qui nécessite son mélange à de la

« pierre à porcelaine »*/*petunste* afin de l'abaisser. Lors de la cuisson, le *petunse* fond et lie les grains de kaolin entre eux, d'où l'expression chinoise selon laquelle, le kaolin* et le *petuntse* sont « les os et la chair » de la porcelaine. En Chine, les principales provenances du kaolin sont le mont Gaoling (*machang kaolin*), Lihuang (*mingsha kaolin*), et Dazou (*xingzi kaolin*).

Luanbai (porcelaine) : aussi appelé *shufu* et que l'on peut traduire en français par « blanc d'œuf ». Type de porcelaine chinoise dont la glaçure* est opaque et de couleur blanc d'œuf. Cette couverte est mise au point sous la dynastie des Yuan (1279 –1368). Il s'agit d'une glaçure* de type calco-alkaline dont la teneur basse en CaO (5-7%) permet le développement d'une glaçure* opaque probablement due au développement de cristaux de silice (Tite *et al.*, 1984). Le corps des vases est composé de la même recette mixte utilisée pour les porcelaines *qinghua**, un mélange de pierre à porcelaine et de kaolin* (Tite *et al.* 2012).

Pierre à porcelaine/petuntse : en chinois, *cishi*. Roche issue de la compression de cendres volcaniques composée essentiellement de quartz, et de mica sous forme de séricite ($K_2O.3Al_2O_3.6SiO_2.2H_2O$). Les micas dans la pierre à porcelaine procurent une plasticité à la pierre broyée (Wood 1978). La teneur en Al_2O_3 du kaolin est comprise entre 17% et 20%. Lors de la cuisson, le *petunse* fond et lie les grains de kaolin entre eux, d'où l'expression chinoise selon laquelle, le kaolin* et le *petuntse* sont « les os et la chair » de la porcelaine. La région de Jingdezhen a livré une pierre à porcelaine de bonne qualité. Les autres principales provenances sont Yoli, Sanbaopeng, Gongliu et Shouxiwu dans la province de Fuliang, Chengwan et Jiaoyuanwu dans la province de Boyang, Huangjinpu et Meigang dans la province de Yugan.

Pierre à glaçure : en chinois, *youshi*. Roche micacée désagrégée riche en albite utilisée dans les glaçures* en association à la « cendre à glaçure »*.

Pigment : substance chimique colorante insoluble dans le milieu qu'elle colore et formé avant son incorporation dans la couverte.

Porcelaine tendre : terme désignant un matériau céramique généralement fabriqué sans kaolin* à l'aide d'un mélange d'argile et de fritte. Ce sont les premières porcelaines apparues en Europe dans le but d'imiter les porcelaines chinoises.

Porcelaine dure : terme désignant un matériau céramique produit à base de kaolin* et de *petuntse** et cuit à haute température. Les porcelaines chinoises sont des porcelaines dures.

Qingbai (porcelaine) : aussi appelé *yingqing*. Type de porcelaine chinoise dont la glaçure* transparente présente des reflets bleutés. Cette dernière est composée de « pierre à porcelaine »* et de chaux ce qui lui donne l'avantage de parfaitement adhérer avec le corps lui aussi composé de « pierre à porcelaine »*. Ce type de porcelaine apparaît à Jingdezhen sous la dynastie Song (960-1279) et domine la production du site entre le XI^e et le XIV^e siècle avant d'être remplacée par la porcelaine *qinghua**.

Qinghua (porcelaine) : aussi appelé « bleu et blanc ». Type de porcelaine chinoise caractérisé par un décor sous couverte bleu à base de cobalt peint sur la pièce crue avant glaçage et cuisson. Les premières porcelaines « bleu et blanche » seraient apparues vers la fin de la dynastie Tang (fin du VIII^e voire début du IX^e siècle) (Chen *et al.* 1995 ; Sun *et al.* 2007). Néanmoins elles ne connaîtront pas de véritable développement avant la dynastie Yuan (1279-1368).

Réfractaire (argile) : aussi nommé « argile infusible ». Se dit d'une argile contenant peu de fondants* et dont le point de fusion est plus élevé que celui des argiles ordinaires (température

de fusion supérieure à 1600°C). Ce type d'argile supporte de fait des températures plus élevées. Le kaolin* du fait de sa faible teneur en fondants* est une argile réfractaire.

Réfraction (de la lumière) : phénomène désignant le fléchissement d'une onde à l'interface entre deux milieux de vitesse de phase différents sur le plan chimique ou physique (densité, température...).

Spinelle : série d'oxydes binaires présentant une structure cubique qui peut être exprimée par la stœchiométrie AB_2O_4 . Elle consiste en un empilement d'atomes d'oxygène où les cations divalents A (Co^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+}) occupent les sites à coordination tétraédrique et les cations trivalents B (Co^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Ti^{3+}) les sites à coordination octaédrique. Les pigments à base de spinelles peuvent supporter de hautes températures et possèdent des propriétés optiques significatives qui les rendent extrêmement intéressants dans le domaine artistique pour la fabrication de pigments (Fernandez, Pablo 2002).

Abréviations des techniques analytiques

DRX: Diffraction des rayons X (*X-ray diffraction*, XRD, en anglais)

EDXRF: Fluorescence X à dispersion d'énergie (*Energy Dispersive X-ray Fluorescence*, en anglais)

EXAFS : *Extended X-Ray Absorption Fine Structure* (en anglais)

FESEM : Microscopie électronique à balayage équipée d'un canon à émission de champ (*Field Emission Scanning Electron Microscopy*, en anglais)

FIB : Faisceau d'ions focalisés (*Focused Ion Beam*, en anglais)

ICP-MS : Spectrométrie de masse à plasma couplée par induction (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, en anglais)

INAA : Analyse par activation neutronique (*Instrumental Neutron Activation Analysis*, en anglais)

MEB: Microscopie électronique à balayage (*Scanning Electron Microscopy*, SEM, en anglais)

MEB-EDS: Microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à de la spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS) (*Scanning Electron Microscopy with energy dispersive X-ray spectrometry*, SEM-EDX, en anglais)

MET : Microscopie électronique en transmission (*Transmission Electron Microscopy*, TEM, en anglais)

MET-EDS : Microscopie électronique en transmission (MET) couplée à un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS) (*Transmission Electron Microscopy, with energy dispersive X-ray spectrometry*, TEM-EDX, en anglais)

PIXE : *Particle Induced X-ray Emission* (en anglais)

RIXRF : Fluorescence des rayons X induite par radio-isotope (*Radioisotope induced X-ray fluorescence*, en anglais)

STEM : Microscopie électronique en transmission à balayage (*Scanning Transmission Electron Microscopy*, en anglais)

XANES : Spectroscopie de structure près du front d'absorption de rayons X (*X-ray Absorption Near Edge Structure*, en anglais)

GLOSSAIRE ET ANNEXES

XAS : Spectrométrie d'absorption des rayons X (*X-ray Absorption Spectroscopy*, en anglais)

XRF: Fluorescence des rayons X (*X-ray Fluorescence*, en anglais)

Annexe A :**Chronologie des dynasties chinoises et des innovations céramiques**

Epoques/Dynasties	Règles	Evènements
Néolithique 9000-1500 av. J.-C.		Poteries formées de colombins d'argile.
Culture de Yangshao 5000-3000 av. J.-C.		Premiers moules à impression. Invention du tour de potier à rotation lente.
Culture de Majiayao 3800-1900 av J.-C.		Céramique avec décors à base de fer (rouge) et de manganèse (noir).
Culture de Longshan 3500-2500 av. J.-C.		Invention du tour de potier à rotation rapide.
Dynastie Xia 2100-1600 av. J.-C.		Première dynastie mythique dont l'existence est parfois contestée.
Culture d'Erlitou 2500-1500 av. J.-C.		Première culture de la Plaine centrale de l'âge du Bronze ancien qui correspond peut-être à la dynastie Xia de la tradition.

Culture d'Erligang 1500-1300 av. J.-C.		Deuxième culture de la Plaine centrale de l'âge du Bronze ancien qui correspond peut-être aux premières phases de la dynastie Shang
Dynastie Shang 1600-1045 av. J.-C.		Apparition des premières glaçures*. Premier grès* kaoliniques*.
Dynastie Zhou 1046-256 av. J.-C.		
Les «Printemps et Automnes» 770-481/456 av J.-C.		
Les «Royaumes combattants» 481/475-221 av. J.-C.		Premières glaçures* plombifères.
Dynastie Qin 221-206 av. J.-C.		
Dynastie Han 206 av. J.-C. – 220 ap. J.-C.		Développement du commerce. Les routes contournant les déserts vont devenir les «Routes de la soie».
Han orientaux 25-220		Apparition des ancêtres des céladons dans les fours Yue. Ile siècle : apparition du bouddhisme en Chine.
Dynasties du Sud et du Nord 265-581		
Qi du Nord 550-577		Premières protoporcelaines dans le Nord.
Dynastie Sui 581-618		

Dynastie Tang 618-907		<p>Ouverture des routes de la soie.</p> <p>Apparition des céramiques <i>sancai</i>.</p> <p>Première production importante de céladons.</p> <p>Début VII^e siècle : premières pièces de vaisselle à décor de bleu de cobalt en Mésopotamie et à Gongxian (province du Henan).</p>
Cinq dynasties 907-960		<p>Développement de la production artisanale de céramique à Jingdezhen (province du Jiangxi).</p>
Dynastie Song 960-1279 Song du Nord 960-1127 Song du Sud 1127-1279 Dynastie Jin : (1115-1234) dans le Nord en parallèle des Song du Sud		<p>Jingdezhen devient le premier centre porcelainier du pays.</p> <p>Début de la dynastie : début de l'utilisation des casettes* à Jingdezhen.</p> <p>X^e siècle : Apparition des premières véritables porcelaines à Jingdezhen avec les <i>qingbai</i>*. L'Irak abbasside importe des <i>qingbai</i>* de Jingdezhen.</p> <p>Jingdezhen adopte la technique de cuisson renversée (<i>fushao</i>).</p> <p>XIII^e siècle : un millier de potiers et techniciens chinois sont envoyés en Perse.</p> <p>1216 : édit officiel encourageant les exportations de porcelaines.</p> <p>Fin de la dynastie (à Jingdezhen) : adoption des fours dragons. Apparition d'une production industrielle de porcelaine avec une division des tâches.</p>
Dynastie Yuan 1279-1368	<i>Dynastie mongole</i>	
	Khubilai Khan 1260-1294	<p>1271 : Khubilai Khan déclaré empereur de Chine règne sous le nom de Yuan Shizu.</p> <p>1278 : mise en place du bureau de la porcelaine de Fuliang qui permet un véritable développement de la production.</p> <p>1279 : défaite des Song et unification de la Chine sous l'autorité des Yuan.</p>
	Yuan Chengzong 1294-1307	<p>1298 : première mention de la « porcelaine » dans le <i>Livre des merveilles</i> de Marco Polo.</p>
	Yuan Yingzong 1321-1323	<p>1322 : Rédaction du <i>Taoji</i> « Notes sur la céramique », par Jiang Qi.</p> <p>XIV^e siècle : le Moyen-Orient commence à imiter les « bleu et blanc ».</p> <p>Fin Yuan-début Ming : sommet des contacts diplomatiques et commerciaux entre la Chine et le Proche et Moyen-Orient.</p>

Dynastie Ming 1368-1644 Ming précoce Hongwu-Xuande 1368-1435 Ming moyen Zhengtong-Longqing 1436-1572	Ming Hongwu 1368-1398	1369 : - décret impérial de l'empereur ordonnant l'utilisation de la porcelaine dans les cérémonies sacrificielles officielles à la place des métaux. - mise en place de la manufacture impériale à Jingdezhen : sérialisation du travail, certains fours se spécialisent dans le marché international et d'autres dans le marché intérieur.
	Ming Jianwen 1399-1402	
	Ming Yongle 1403-1424	Entrée massive des « bleu et blanc » à la cour. 1405-1433 : Zheng He entreprend sept grands voyages maritimes qui permettent le développement des contacts avec les pays étrangers et des grandes expéditions commerciales.
	Ming Hongxi 1425	
	Ming Xuande 1426-1435	Apogée des rouges de cuivre. Apogée des « bleu et blancs » pour la dynastie Ming. Productions appréciées et recherchées pour leur décor et leur « <i>iron spots</i> » en surface. Début de l'obligation de poser la marque impériale sur les productions céramiques.
	<u>Interregnum</u> 1436-1465 Ming Zhengtong 1436-1449 Ming Jingtai 1450-1456 Ming Tianshun 1457-1464	
	Ming Chenghua 1465-1487	Premier émaux <i>doucai</i> (deux ou trois couleurs d'émaux combinés à du bleu sous couverte). Productions de « bleu et blancs » à haute valeur esthétiques, du même niveau que sous l'ère Xuande.
	Ming Hongzhi 1488-1505	Fin du XV^e siècle : la production porcelainière et le commerce maritime atteignent leur paroxysme.
	Ming Zhengde 1506-1521	Fin de la période classique des « bleu et blanc ». 1520-1524 : ambassade de Tomé Pires, premier envoyé officiel portugais en Chine.

Ming tardif Jiajing-Chongzhen 1573-1644	Ming Jiajing 1522-1566	Nouvelle technique d'émaux, les <i>wucai</i> (cinq couleurs d'émaux parfois associées à du bleu sous couverte). 1526 : la production des rouges de cuivres sous couverte est abandonnée à cause du coût. 1557 : les Portugais s'installent à Macao.
	Ming Longqing 1567-1572	
	Ming Wanli 1573-1620	Développement des <i>wucai</i> . Premières marques de potiers. 1575-1600 : les Médicis créent pour la première fois en Europe de la porcelaine tendre*. 1602 : création de la Compagnie hollandaise des Indes orientales qui alimente le nord de l'Europe en « bleu et blanc ». 1605 : création de la première fabrique japonaise de porcelaine. Vers 1620 : les Hollandais prennent Formose et se substituent aux Portugais pour le transport des porcelaines vers le Moyen-Orient et l'Europe.
	Ming Tianqi 1621-1627	1621-1644 : période de transition pour les fours de Jingdezhen, ils perdent le patronat impérial et ferment les fours destinés à l'exportation.
	Ming Chongzhen 1628-1644	
Dynastie Qing 1644-1911 Qing précoce Shunzi-Yongzheng 1644-1735	<i>Dynastie mandchou</i>	
	Qing Shunzhi 1644-1661	
	Qing Kangxi 1662-1722	Nouveaux émaux dit de la « famille verte » (<i>yingcai</i>). 1664 : création de la Compagnie française des Indes orientales. 1674 : la manufacture de Saint-Cloud (France) se met à produire de la porcelaine tendre*. 1682-1683 : reconstruction des fours de Jingdezhen après un incendie. 1711 : découverte en Europe du secret de la porcelaine dure* à Meissen (Saxe). 1712-1715 : rédactions des lettres du père d'Entrecolles à Jingdezhen sur la fabrication de la porcelaine. 1720 : découverte de l'émail blanc.
	Qing Yongzheng 1723-1735	1730 : début de la production des émaux dit de la « famille rose » (<i>yangcai</i>).

Qing moyen Qianlong-révolte des Taiping 1735-1850	Qing Qianlong 1736-1795	Apogée des Qing du point de vue artistique. Nombreuses copies des productions céramiques de l'époque Song. 1753 : Vincennes-Sèvres devient Manufacture royale de porcelaine de France. 1765 ou 1768 : découverte d'un gisement de kaolin* à Saint-Yrieix-la-Perche, près de Limoges qui entraîne les débuts de la porcelaine dure* en France.
	Qing Jiaqing 1796-1820	
	Qing Daoguang 1821-1850	
Qing tardif Révolte des Taiping-Xuantong 1850-1944	Qing Xianfeng 1851-1861	1839-1860 : guerres de l'opium. 1851-1864 : révolte des Taiping, le nombre de fours actifs à Jingezhen passe de 280 à une vingtaine. 1855-1856 : fermeture de la manufacture impériale de Jingdezhen.
	Qing Tongzhi 1862-1874	
	Qing Guanxu 1875-1908	Fin XIX^e siècle : forte concurrence des porcelaines étrangères.
	Cixi (régente) 1861-1908	
	Qing Xuantong 1909-1911	

Annexe B :

Chaîne opératoire de la porcelaine *qinghua*

Extraction et purification de la matière première

La « pierre à porcelaine » est extraite puis concassée afin d'être transportée (**Fig. B1**). Elle est ensuite broyée et réduite en poudre dans un moulin à eau par un système de marteaux inclinés actionnés par la force de l'eau (**Fig. B2**). La poudre ainsi obtenue est ensuite soumise à un processus de lévigation durant lequel la boue est laissée à décanter afin d'éliminer les gros grains et une partie des impuretés avant de procéder à la concentration.

Le kaolin se présentant sous forme d'argile il est plus facile à extraire et ne nécessite pas d'étape de concassage avant son traitement. L'argile est purifiée par un processus de lévigation qui permet d'éliminer le sable, les graviers et les grosses impuretés.

Enfin, afin d'être employés, la « pierre à porcelaine » et le kaolin réduits en poudre sont agglomérés sous forme de petites briquettes (*baidunzi*), faciles à transporter (**Fig. B3**).



Figure B1 : Extraction de la pierre à porcelaine. *Illustration : Jingdezhen taolu tushuo (Recueil Illustré sur la céramique de Jingdezhen), 1815.*



Figure B2 : Pylons à eau traditionnels, Jingdezhen
Photographie : N. Balard (Balard 2012).



Figure B3 : Briquettes de *petuntse*, Jingdezhen. *Photographie : N. Balard. (Balard 2012)*

Travail de la matière première dans les ateliers

Épuration : les briquettes ne peuvent pas être utilisées directement pour tourner la porcelaine ou réaliser un émail, il faut donc les raffiner, les transformer, et les mélanger selon les proportions voulues. La nouvelle étape d'épuration consiste à mettre les poudres en lévigation dans des baquets en bois afin de contrôler la granulométrie de l'argile (**Fig. B4 et B5**).

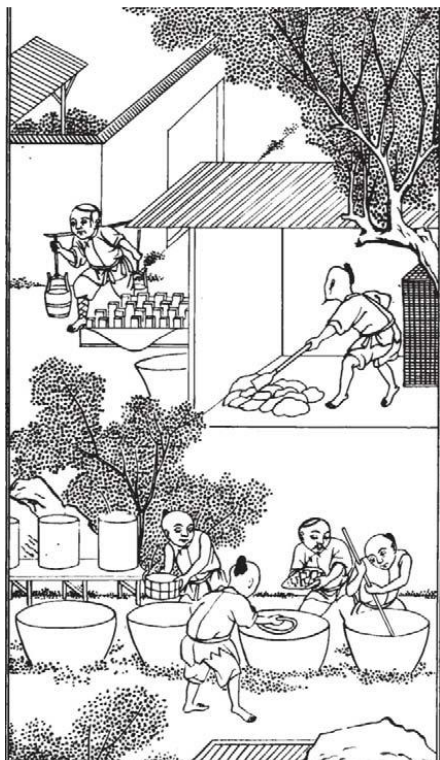


Figure B4 : Préparation du kaolin.
Illustration : *Jingdezhen taolu tushuo*
(Recueil Illustré sur la céramique de
Jingdezhen), 1815.



Figure B5 : Mise en lévigation de l'argile dans des baquets,
Jingdezhen. Photographie : M. Bai (Bai 2005).

Lavage et tamisage : après la première étape de lévigation, la matière qui a sédimenté dans le baquet est remuée afin d'obtenir de la barbotine puis mélangée afin d'obtenir une barbotine homogène. De nos jours, cette barbotine est tamisée (**Fig. B6**) et les particules de fer en sont extraites à l'aide d'un aimant posé sur le tamis. La barbotine ainsi épurée est remise à raffermir dans des baquets.

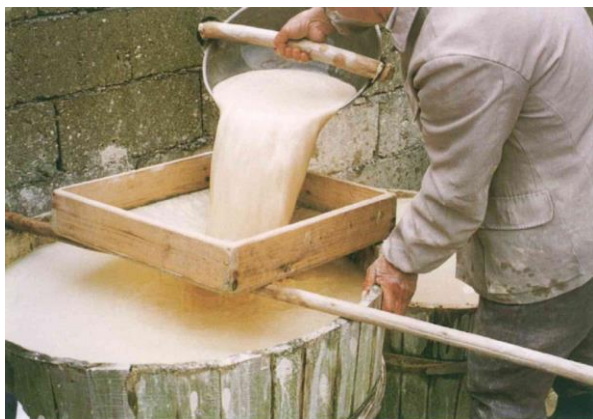


Figure B6 : Tamisage de la barbotine afin de conserver
la fraction la plus fine de l'argile, Jingdezhen.
Photographie : M. Bai (Bai 2005)

Pourrissage : Quand l'argile présente un degré de fermeté suffisant, elle est sortie du baquet puis déposée pour le pourrissage. La préparation est soumise aux intempéries pendant une période pouvant s'étaler sur plusieurs années, durant laquelle les composantes organiques de la pâte se dégradent jusqu'à former une sorte de liant (Besse 2004, p. 17).

Foulage et malaxage : Cette étape de pourrissage est suivie d'une phase de foulage destinée à homogénéiser l'argile et à en expulser les bulles d'air. Cette étape peut être réalisée par piétinement de l'argile aux pieds (*cai ni*) ou grâce à des bœufs (**Fig. B7**). On termine le travail en tapant quatre fois avec le plat de la pelle sur le tas d'argile, ce que les potiers de Jingdezhen appelaient « battre l'argile » (*da ni*). Enfin, la dernière étape avant de passer au façonnage des pièces consiste à former des boules d'argile exemptes de bulles d'air, absolument uniformes, en malaxant la pâte à la main (*na nigu*) (**Fig. B8**).



Figure B7 : Foulage par des buffles.
Illustration : Album anonyme conservé au musée
De Rennes, XVIII^e siècle.



Figure B8 : Malaxage de l'argile, Jingdezhen.
Photographie : N. Balard (Balard, 2012).

Façonnage

Il existe plusieurs manières de façonner un vase, les principales méthodes sont le tournage, le moulage et le montage par plaques.

Tournage : le tournage (*la pi*) d'un vase se fait sur un tour de potier rotatif (**Fig. B9**). Après avoir centré la motte d'argile en la jetant au centre de la girelle, les différentes pièces de vaisselle sont montées suivant la forme désirée. Une estèque incurvée peut être employée pour calibrer la courbe des parois du bol et la taille de son ouverture (**Fig. B10**).

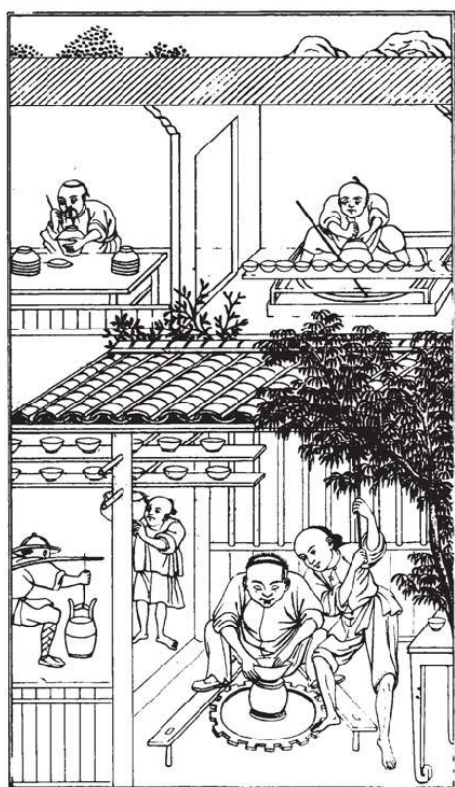


Figure B9 : Le tournage des pièces.
Illustration : Jingdezhen taolu tushuo
(Recueil illustré sur la céramique de
Jingdezhen), 1815.



Figure B10 : Utilisation d'une estèque pour calibrer la courbe des parois du bol et la taille de son ouverture, Jingdezhen.
Photographie : M. Bai (Bai 2005).

Moulage : le moulage (*yin pi*) d'une pièce permet de s'assurer qu'elle soit conforme aux normes requises. Le bol grossièrement tourné est retourné et ajusté sur le moule, puis l'artisan fait tourner la pièce tout en la tapotant jusqu'à ce que le galbe intérieur épouse complètement la forme du moule (**Fig. B11 et B12**).



Figure B11 : Le moulage des pièces (en haut à droite). *Illustration : Jingdezhen taolu tushuo (Recueil illustré de la céramique de Jingdezhen) 1815).*



Figure B12 : Le moulage, Jingdezhen. *Photographie : N. Balard (Balard 2012)*

Tournassage : le tournassage (*li pi*) est une étape de finition qui consiste à affiner une forme précédemment tournée ou moulée en faisant ressortir le bord, le pied et la base (**Fig. B13**). La pièce est posée sur le mandrin du tour et humectée. Les pièces sont ensuite laissées à sécher.

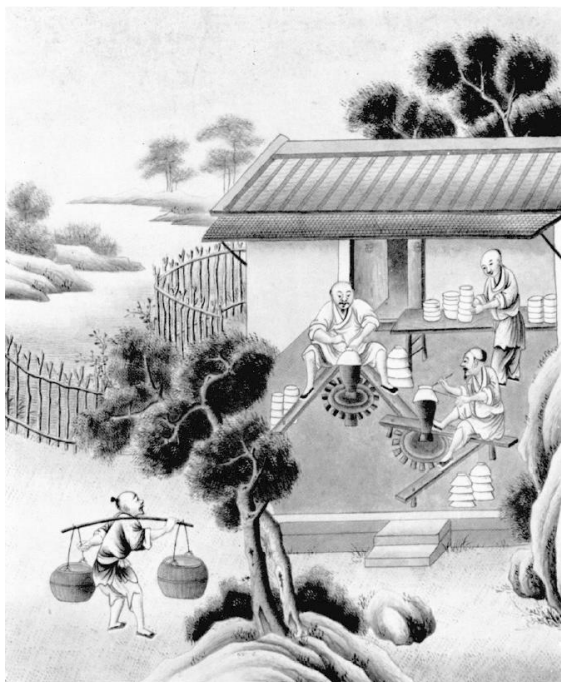


Figure B13 : Tournassage. *Illustration : Album anonyme conservé au musée de Rennes, XVIIIe siècle.*

Pose des décors et de la glaçure

Préparation du pigment : de nos jours le pigment utilisé pour peindre les décors des « bleu et blanc » se divise en deux catégories : le *xiantiaolia*, pour les contours, et le *fenshuiliao*, pour la peinture (Bai 2005, p. 189). Les cinq teintes de bleu utilisées pour la peinture sont obtenues par une dilution différenciée du pigment : *tounong* (extrêmement sombre), *ernong* (très sombre), *nongshui* (sombre), *danshui* (clair), et *yingdan* (très clair).

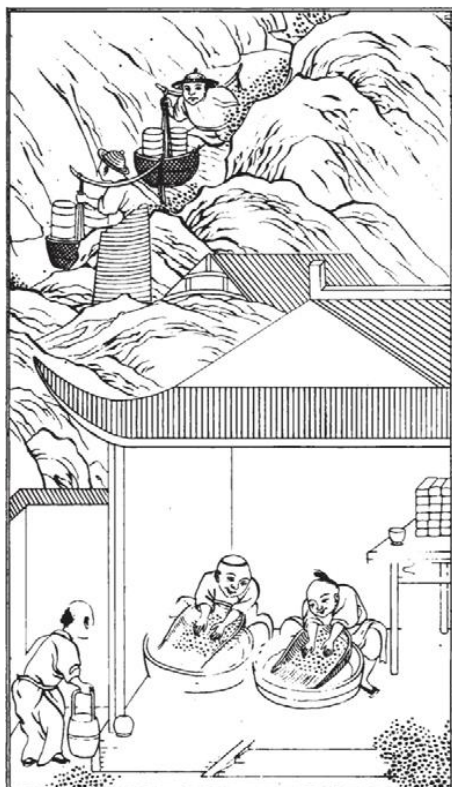


Figure B14 : La préparation des pigments.

Illustration : Jingdezhen taolu tushuo (Recueil illustré de la céramique de Jingdezhen, 1815).

Pose des décors : quand la pièce a atteint la consistance cuir, le pigment dilué dans du thé est posé à l'aide d'un pinceau afin de tracer les motifs. Pendant l'application, les facteurs tels que le degré d'humidité de la terre, la vitesse du geste et le temps de séchage du pigment influent directement sur la nuance de la couleur (Bai 2005, p. 190). Ainsi, sur une terre humide, une touche rapide du pinceau et un temps de séchage court donneront une nuance claire, alors qu'une touche lente du pinceau et un temps de séchage long sur une terre sèche donneront une teinte foncée.

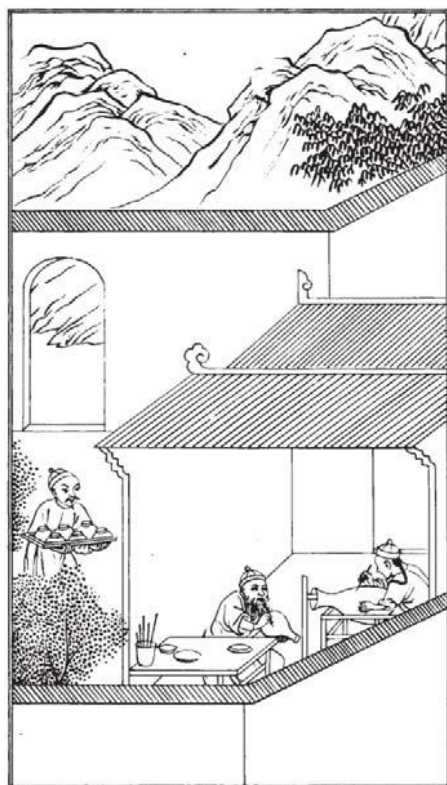


Figure B15 : Peinture sous couverte.
Jingdezhen.
Illustration : Jingdezhen taolu tushuo
(Recueil illustré de la céramique de
Jingdezhen), 1815.



Figure B16 : Peinture sous couverte à base de cobalt dilué,
Photographie : M. Bai (Bai 2012)

Pose de la glaçure : après une étape de séchage, la glaçure est posée à l'aide d'un pinceau ou d'une brosse (*tian you*), par vaporisation (*pen you*) ou en plongeant la pièce dans la couverte (*jin you*). Puis la pièce est mise à sécher.

Cuisson

Transports des pièces des ateliers aux fours : le transport des pièces se fait sur une charrette à bras ou sur une planche par des porteurs expérimentés. Le Père d'ENNTRECOLLES écrit à ce propos : « J'ai été surpris de voir qu'un homme tienne, en équilibre sur ses épaules, deux planches longues et étroites sur lesquelles sont rangées des porcelaines, et qu'il passe ainsi par des rues fort peuplées, sans briser sa marchandise » (**Fig. B17**).



Figure B17 : Scène traditionnelle où l'on voit un ouvrier transporter sur l'épaule tout un casier de bols, Jingdezhen.

Photographie : M. Bai (Bai 2005).

Installation dans les cassettes : les pièces sont mises dans des cassettes dont le fond est saupoudré de sable et de résidus de kaolin* pour que les pièces n'y adhèrent pas. Chaque grande pièce a sa cassette alors que les plus grandes pièces sont réunies dans une même cassettes mais distancées par des séparateurs.

Organisation des cassettes dans le four : le sol du four est garni d'une couche épaisse de gravier. A l'intérieur les cassettes sont empilées de manière à remplir tout l'espace. Dû à la particularité de la forme et de la structure du four, un savoir-faire spécifique est nécessaire pour le chargement puisque les ouvriers doivent prendre en compte le changement de température et d'atmosphère ainsi que la répartition de la chaleur dans les différentes parties du four. De nos jours, la première chambre, ou « grand ventre », est dédiée à la cuisson de la porcelaine fine de première qualité et des céramiques présentant des émaux de haute température puisque la température y atteint 1300-1320°C (Bai 2005, p. 253). La deuxième chambre, ou « petit ventre », est destinée à cuire de la porcelaine courante de bonne qualité ; la température légèrement moins élevée que dans la première chambre se situe entre 1260°C et 1300°C (Bai 2005, p. 253). Enfin, la troisième chambre héberge la cuisson des porcelaines

ordinaires ou des céramiques à émaux à basse température puisque la température, moins élevée que dans les autres chambres précédentes, est comprise entre 1170°C et 1260°C. Enfin, après chargement du four, la porte est murée afin de débiter la cuisson. Une fois le four rempli, sa porte est murée (**Fig. B18**).



Figure B18 : Chargement du four, empilement des cassettes dans la chambre, Jingdezhen.
Photographie : M. Bai (Bai 2005).

Cuisson : le Père d'ENTRECOLLES, dans une de ces nombreuses lettres écrites au XVIII^e siècle depuis Jingdezhen, décrit une montée en température du four qui respecte plusieurs paliers afin d'éviter les augmentations de pression qui pourraient mener à l'éclatement des pièces (Entrecolles 1843). La cuisson commence d'abord par le petit feu qui dure vingt-quatre heures en atmosphère oxydante jusqu'à 900°-1000°C environ. Quand la température du four atteint environ 1000°C l'ouvrier verse de l'eau dans l'alandier ou jette directement de l'eau dans la trappe du four pour accélérer l'évacuation de la fumée dans la partie avant du four et augmenter la température dans l'arrière du four (Bai 2005, p. 278). Débute alors l'étape de grand feu qui permet d'atteindre entre 1280°C et 1310°C en atmosphère réductrice. Le grand feu nécessite la présence constante de deux hommes pour alimenter le foyer. Les ouvriers retirent les braises et diminuent la quantité de bois pour l'alimentation afin de conserver la chaleur jusqu'à ce que le feu soit éteint, commence alors l'étape de refroidissement, ce dernier peut prendre entre trois et sept jours suivant le volume des pièces.

Défournage : l'étape de défournage consiste à ouvrir la porte du four et à sortir les pièces (**Fig. B19**). Les pièces peuvent alors être emballées, dans le but d'être exportées, ou réparties dans les ateliers où elles seront soumises à une seconde étape de décoration avant une nouvelle cuisson.



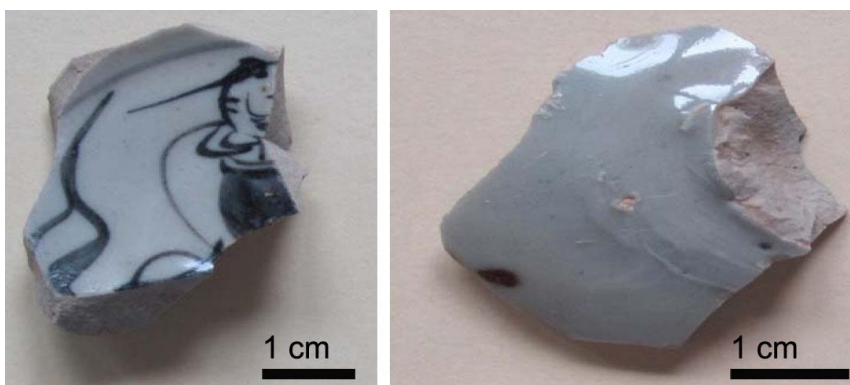
Figure B19 : Ouverture du four.
Album anonyme conservé au musée de Rennes, XVIII^e siècle.

Annexe C :

Illustrations des échantillons

Les photos des échantillons Yuan (YG3, YG4, YG5, YH3, YH4, YH6, YJ4) nous ont été fournies par Tiequan ZHU (Guangzhou, Chine), les échantillons n'ayant pu être amenés en France.

YG3



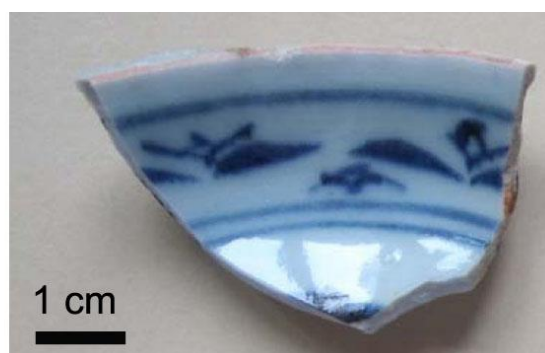
YG4



YG5



YH3



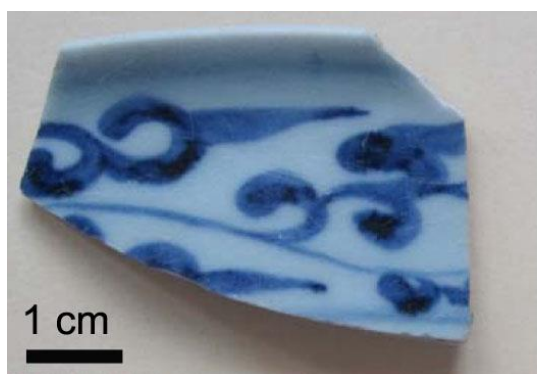
YH4



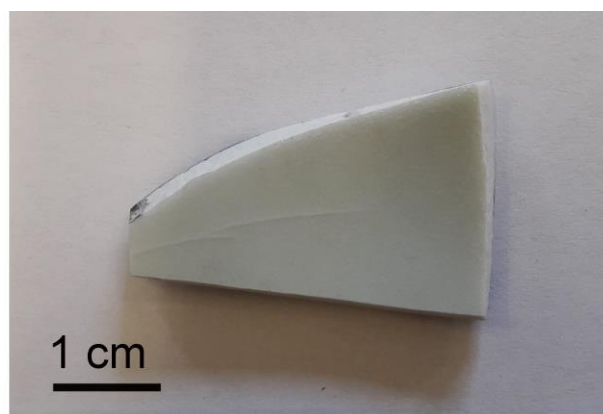
YH6



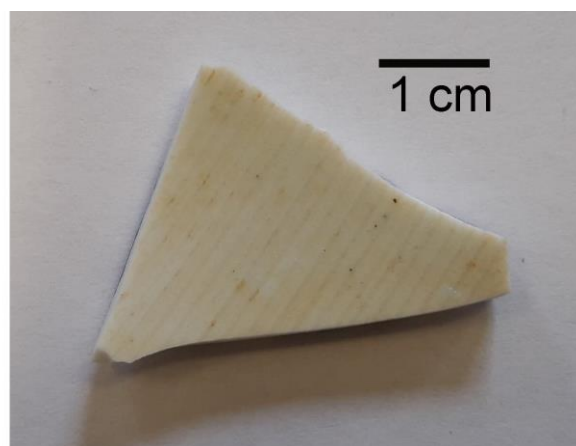
YJ4



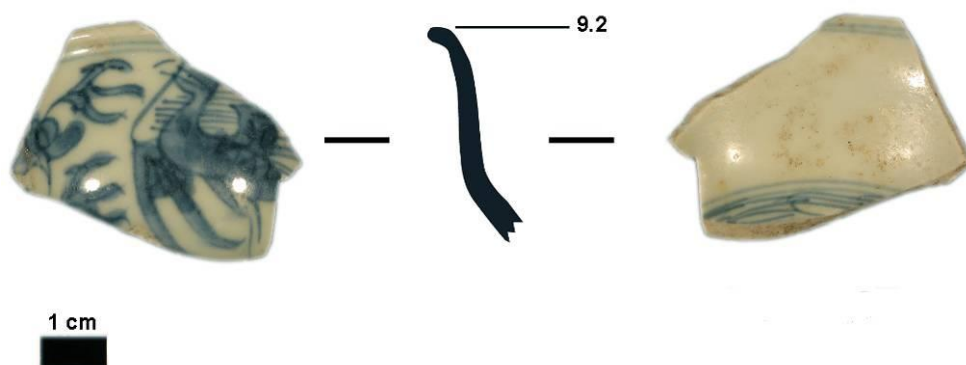
7.9.17



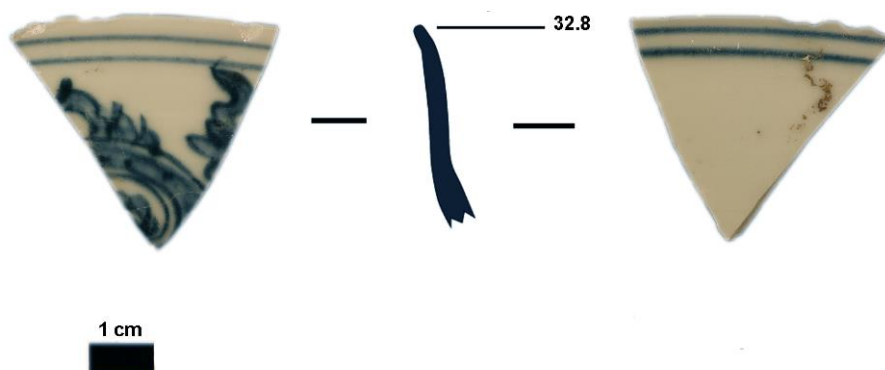
8.11.04



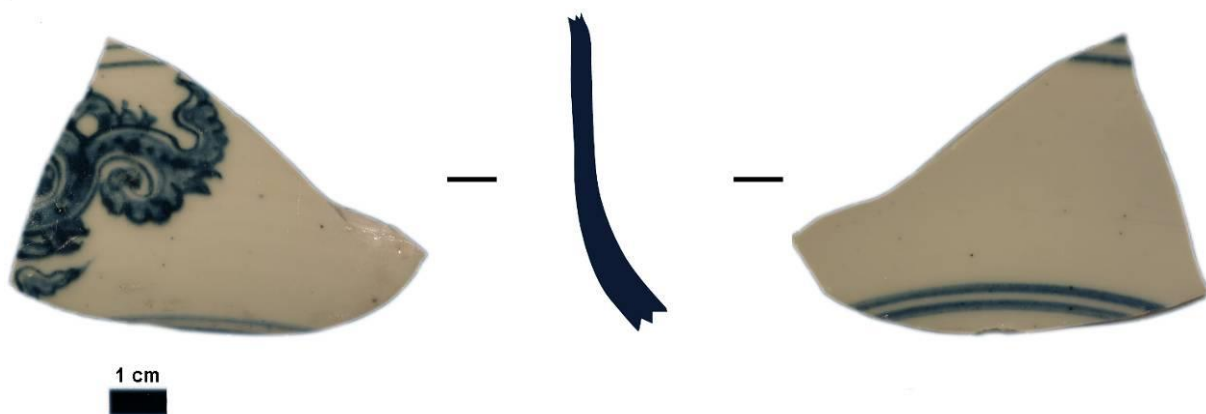
TZ04



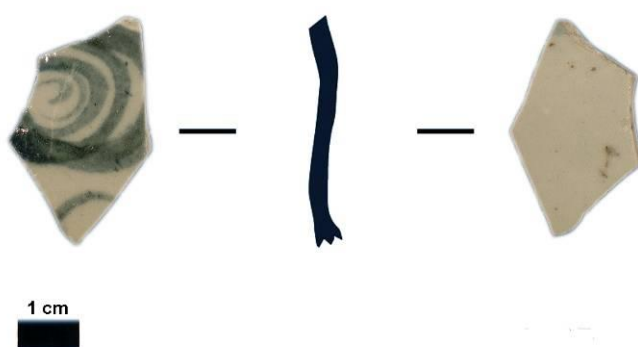
TZ05



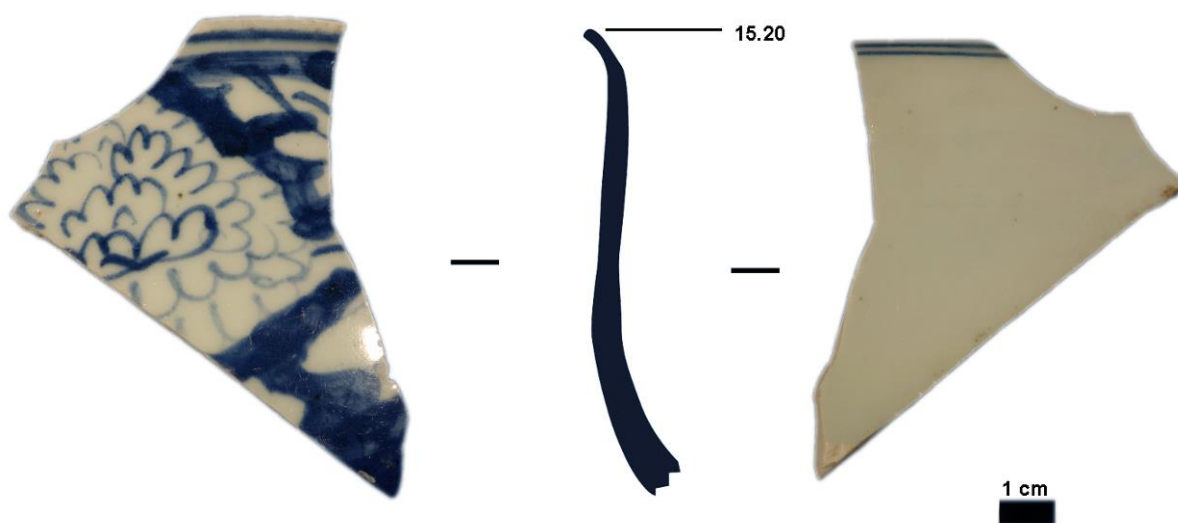
TZ06



TZ07



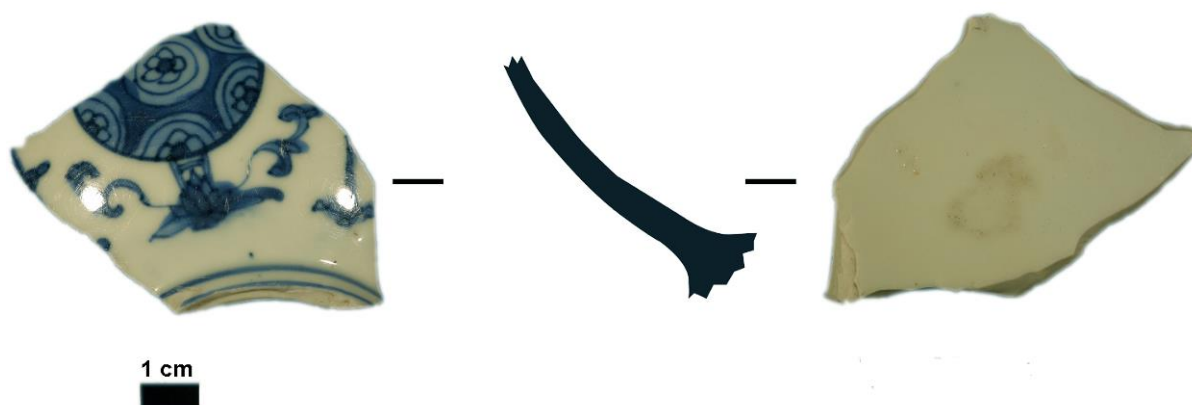
TZ08



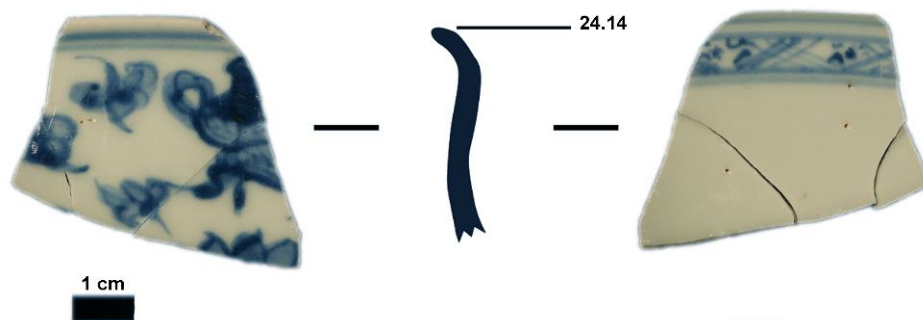
TZ09



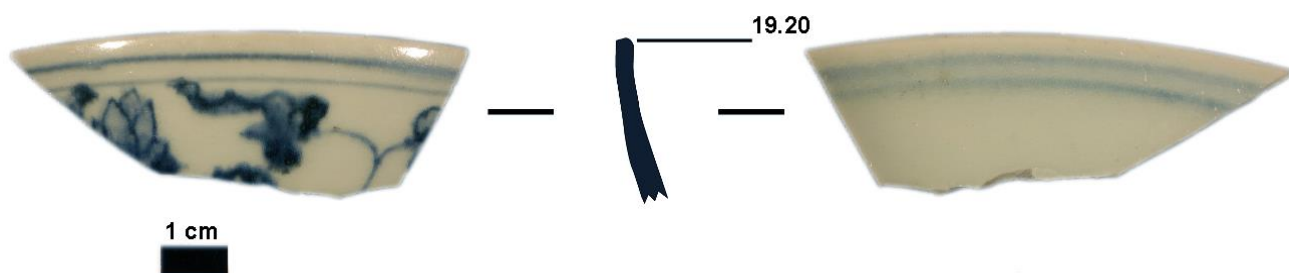
TZ10



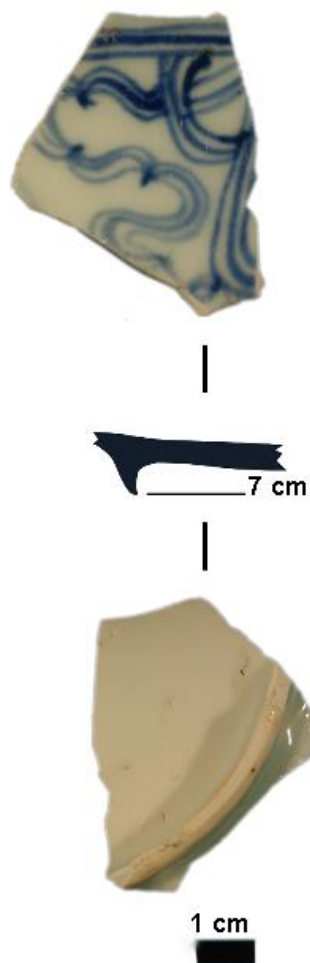
TZ12



TZ13



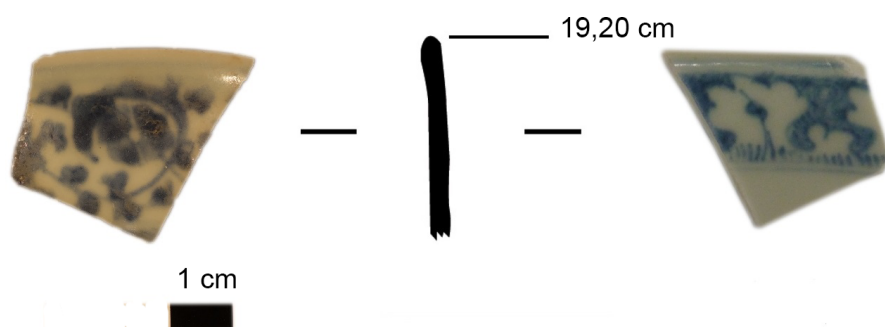
TZ11



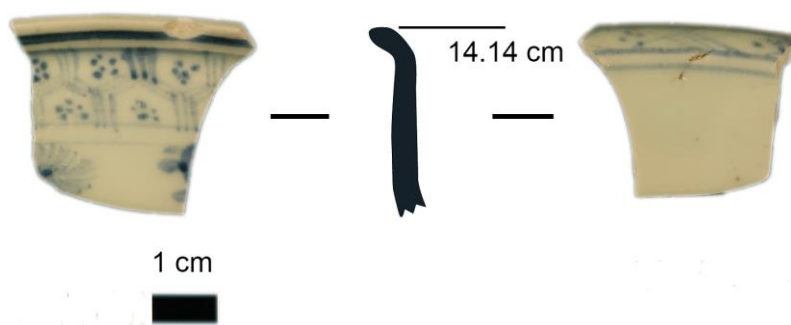
TZ16



TZ14



TZ15



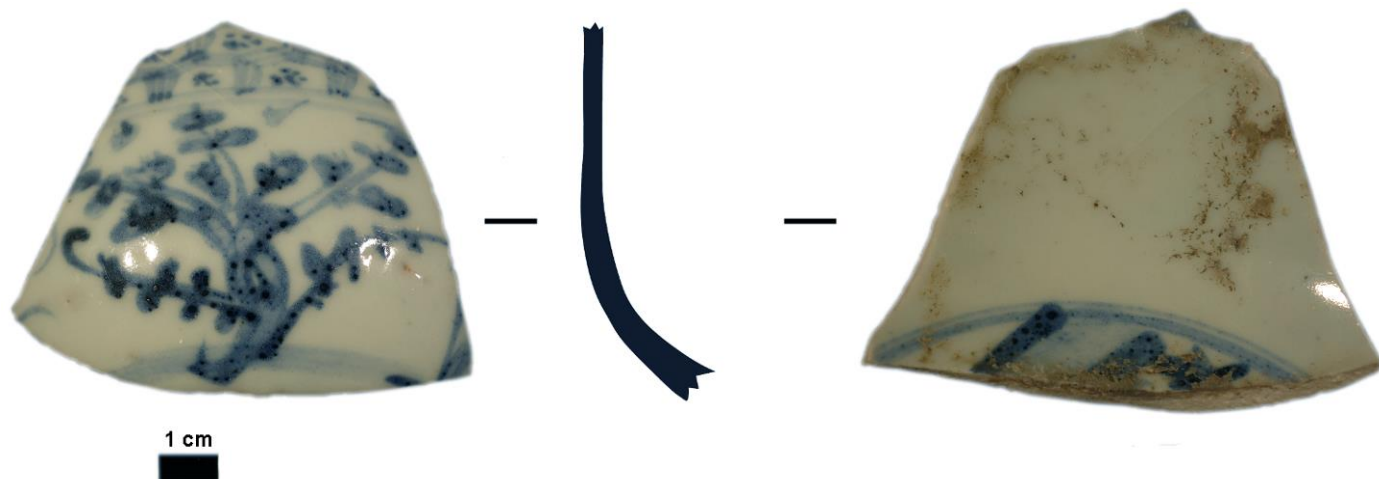
TZ17



TZ18



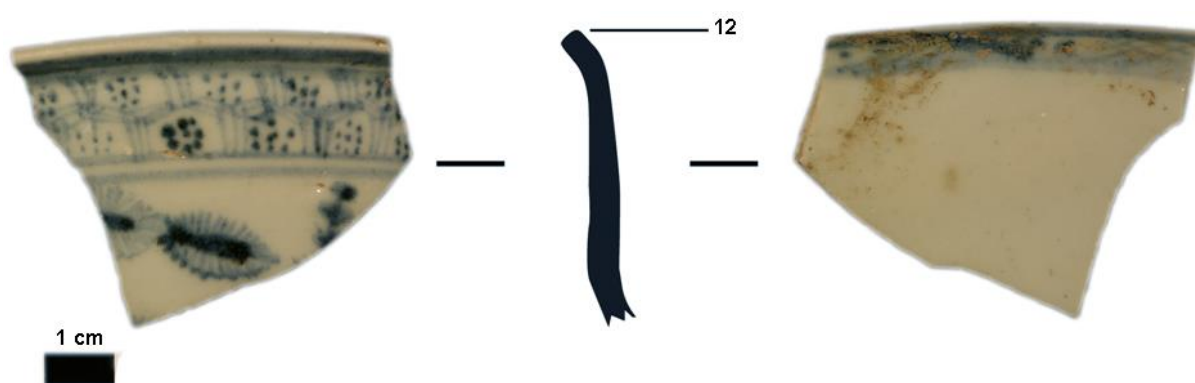
TZ19



TZ22



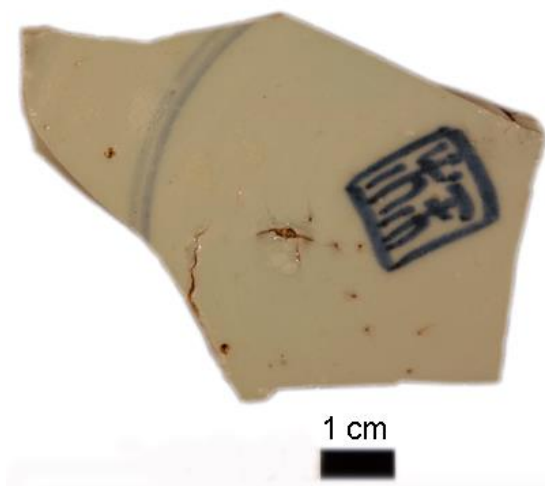
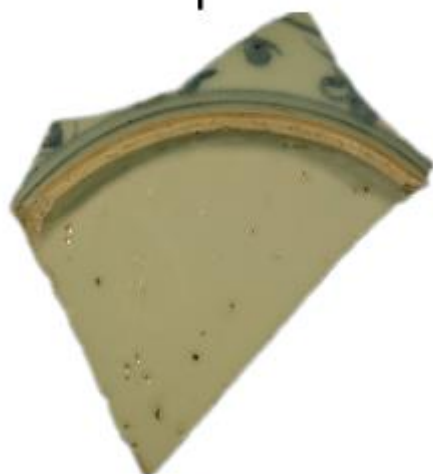
TZ21



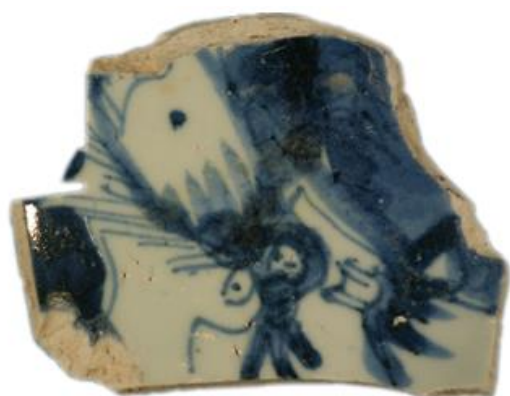
TZ20



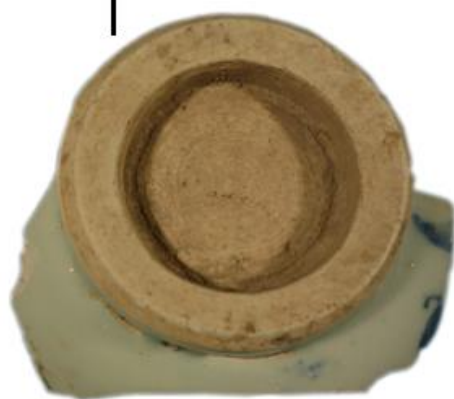
TZ23



TZ25



2.9



1 cm

TZ27



7.8

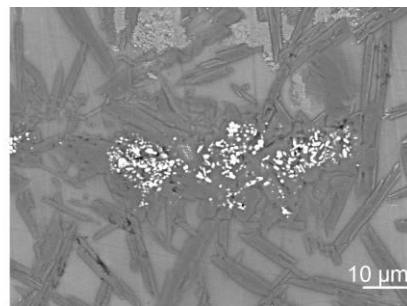
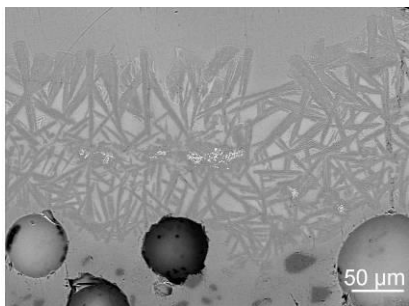
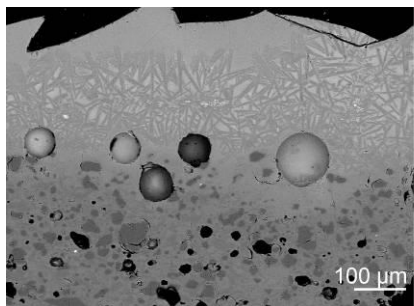


1 cm

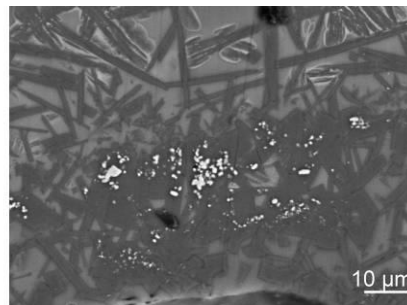
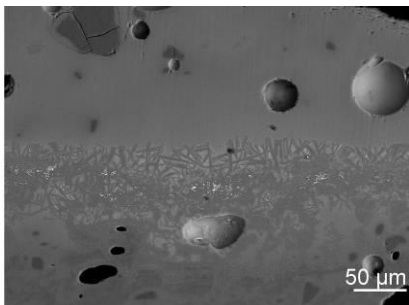
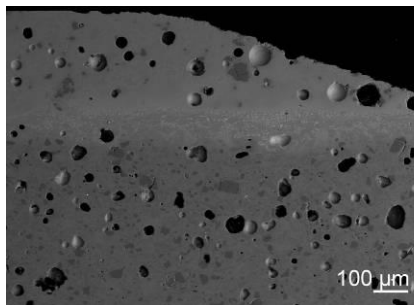
Annexe D :

Images en microscopie électronique des zones pigmentaires de type C

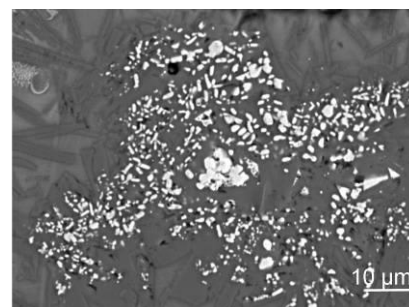
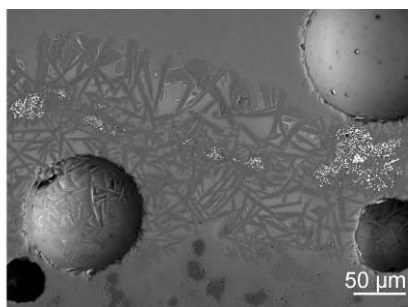
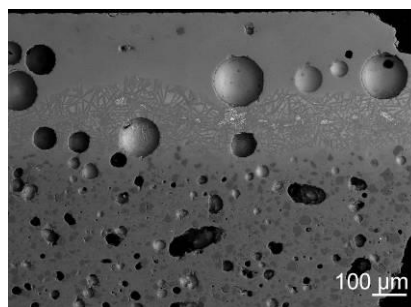
TZ02



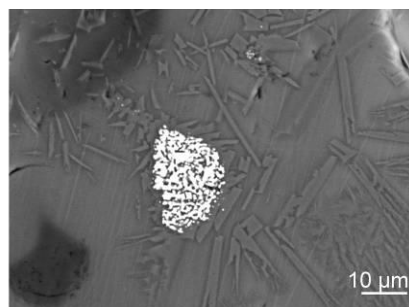
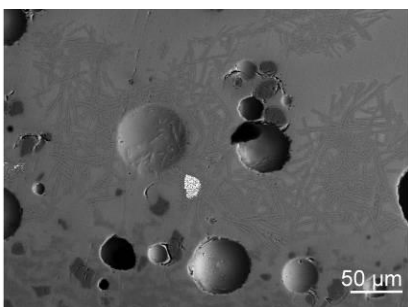
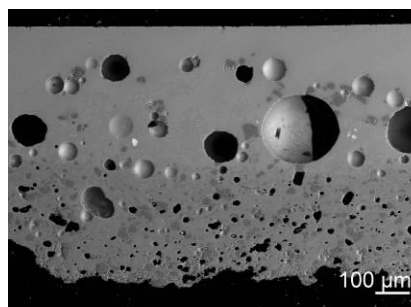
TZ04



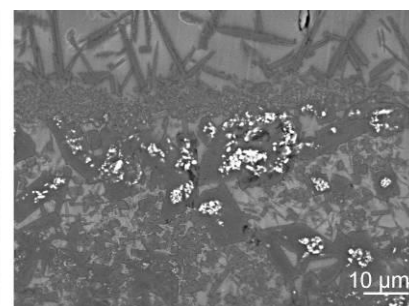
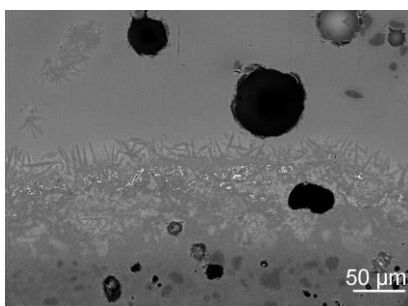
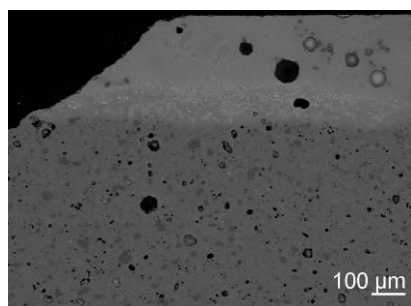
TZ05



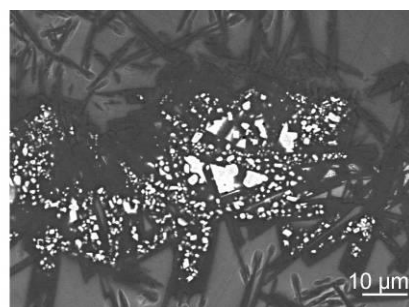
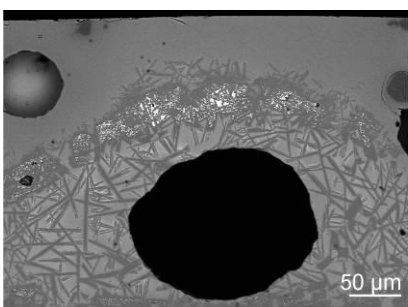
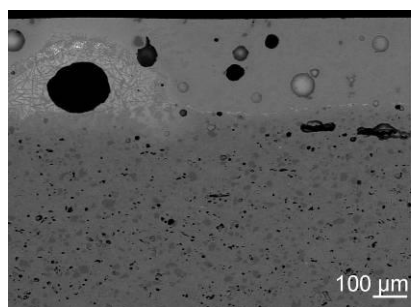
TZ07



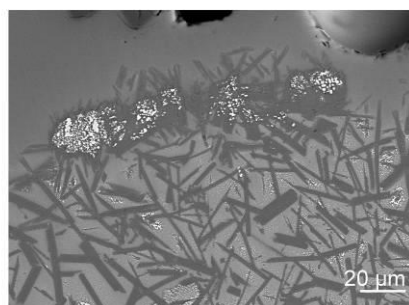
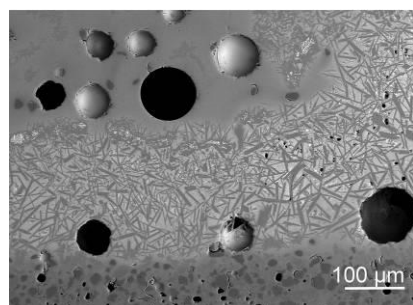
TZ09



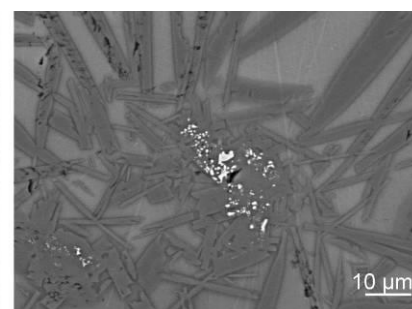
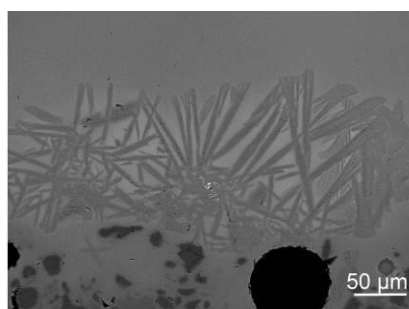
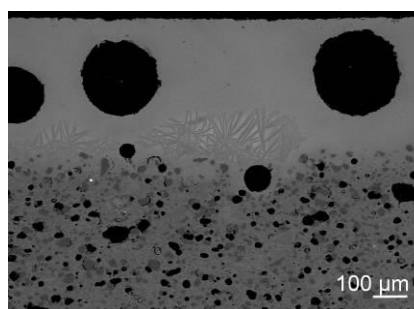
TZ10



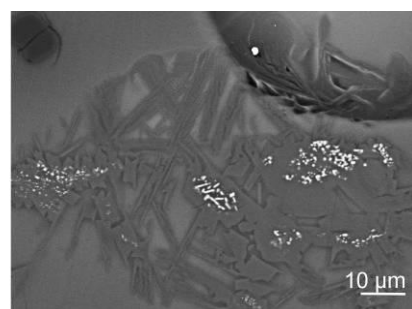
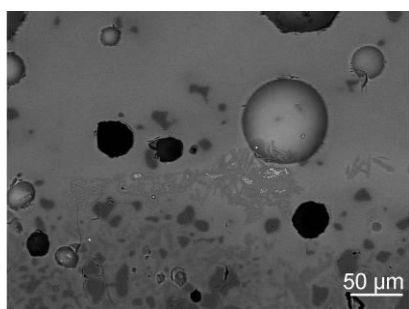
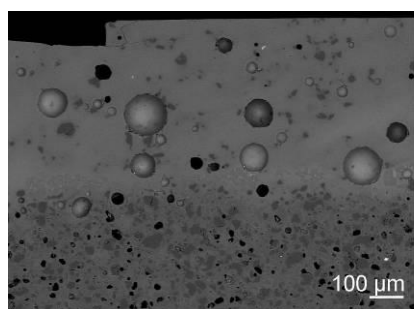
TZ12



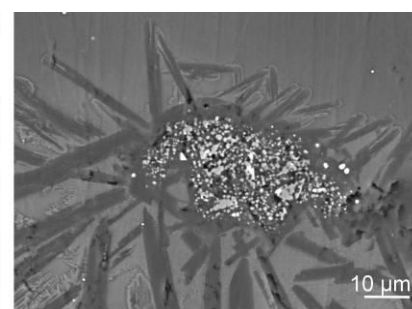
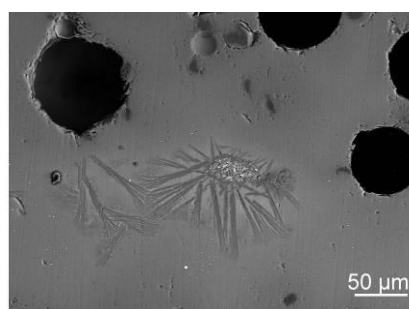
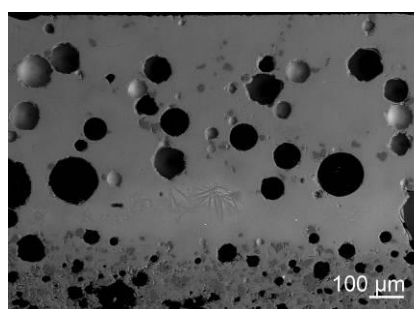
TZ16



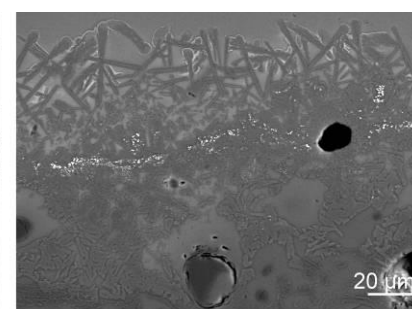
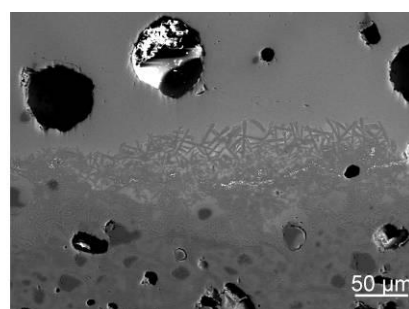
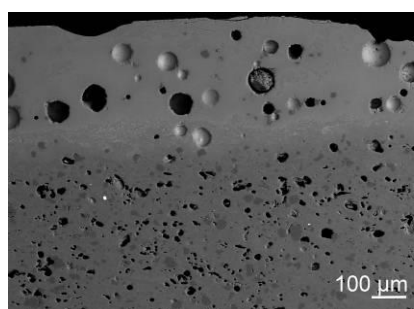
TZ19



TZ20



TZ27

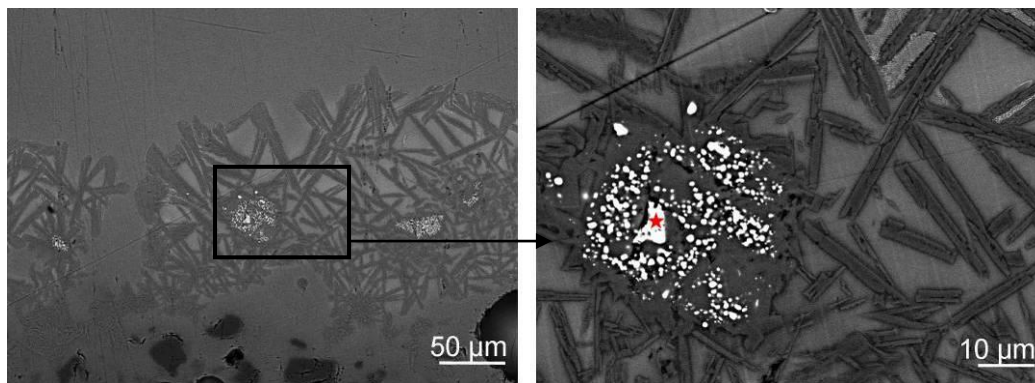


Annexe E :

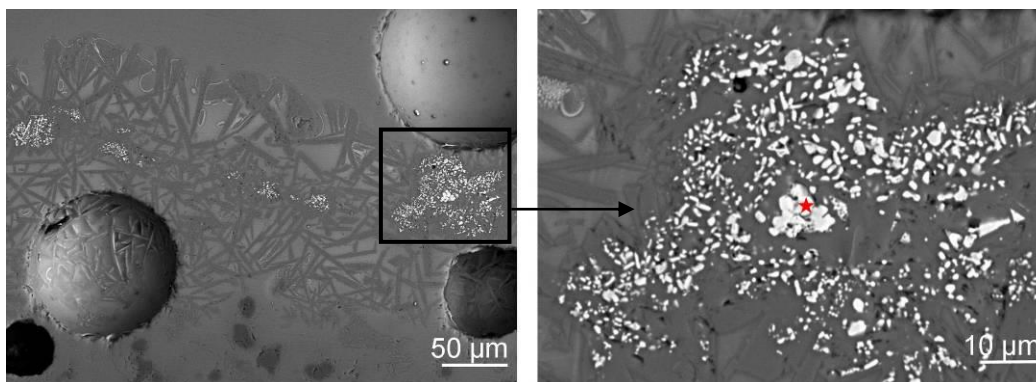
Zones d'analyse des cristaux de type C

Les points rouges indiquent les emplacements des pointés Raman et MEB.

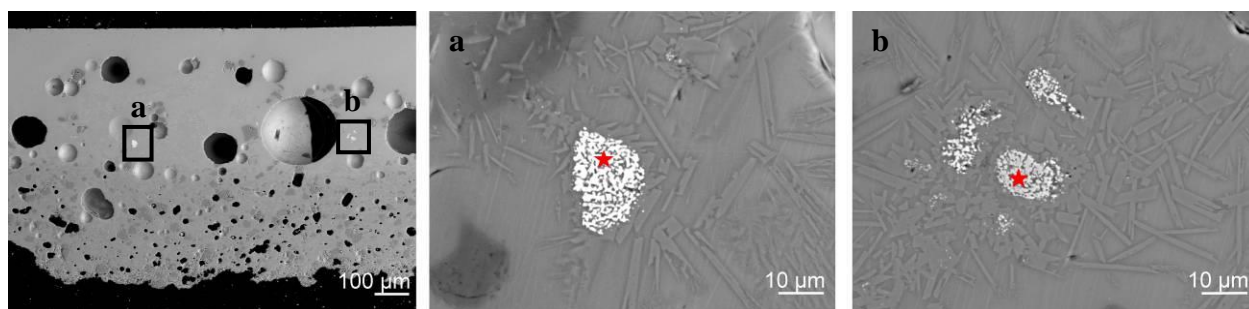
TZ02



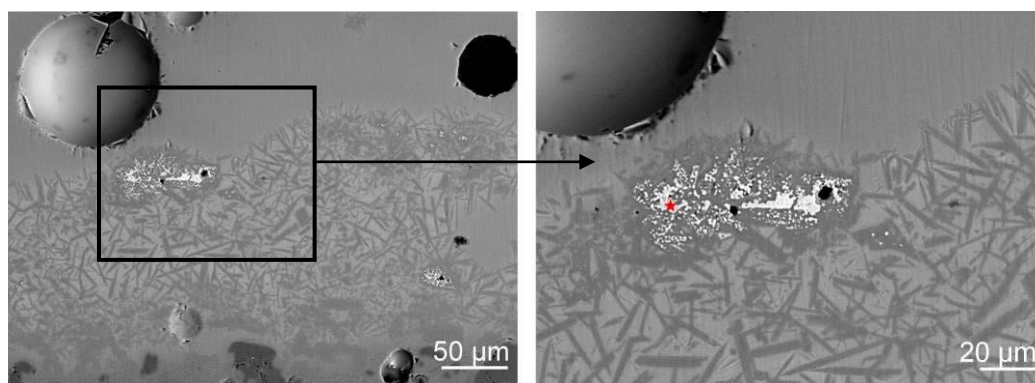
TZ05



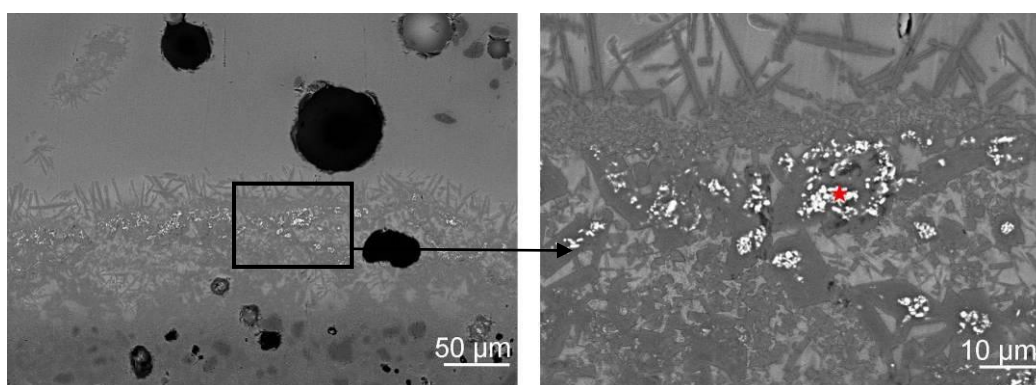
TZ07a (milieu) b (droite)



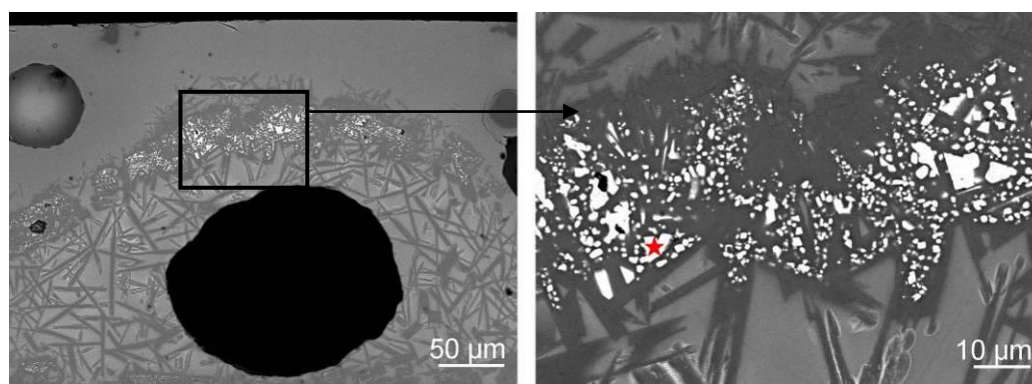
TZ08



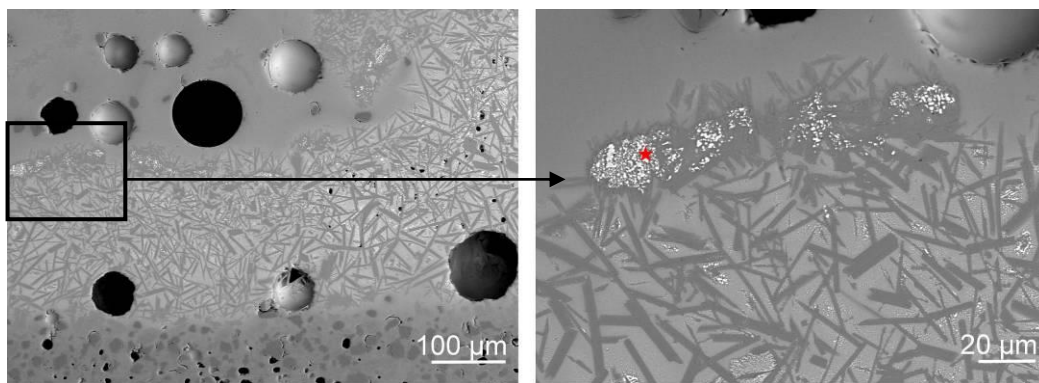
TZ09



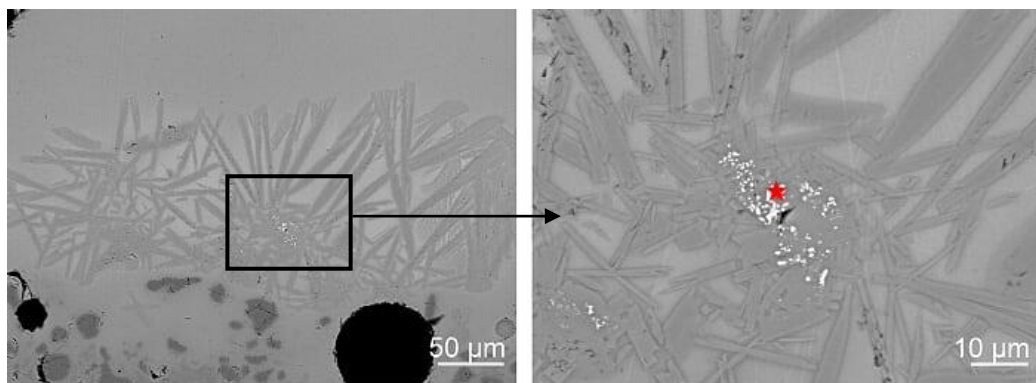
TZ10BF (bleu foncé)



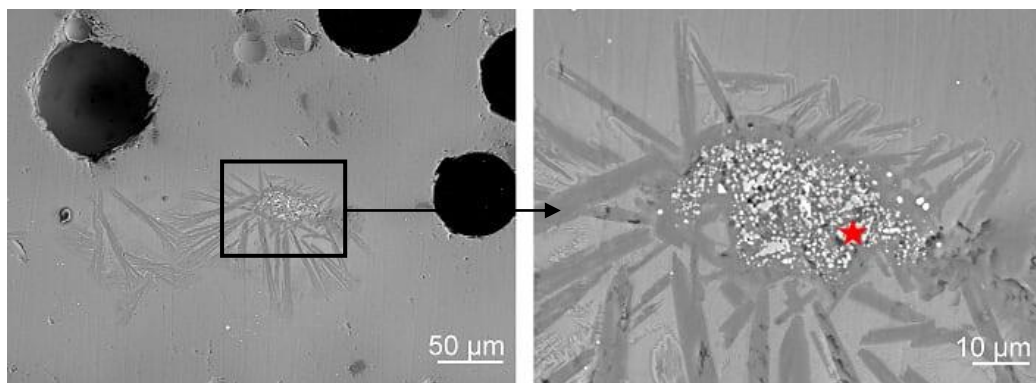
TZ12



TZ16













TZ20























Annexe F :






















Données colorimétriques des décors bleus et blancs (SCE)

Décors bleus clair (BC) et bleu foncé (BF)

ID	$L^*(D65)$	$a^*(D65)$	$b^*(D65)$	R	G	B	Couleur
7.9.17BF	39.59	2.74	-21.91	82	93	129	
8.11.04BF	39.4	3.42	-27.14	77	92	137	
TZ05BC	41.4	-3.99	-8.09	85	100	111	
TZ06BF	39.9	-3.73	-6.64	83	96	105	
TZ06BC	59.5	-3.77	-6.21	132	146	154	
TZ07BF	35.4	-2.66	3.18	81	84	78	
TZ07BC	43.3	-2.95	2.21	98	104	98	
TZ08BF	30.5	5.76	-23.96	64	70	109	
TZ08BC	32.6	4.42	-21.82	68	75	111	
TZ09BF	29.55	2.77	-22.98	49	62	98	

ID	$L^*(D65)$	$a^*(D65)$	$b^*(D65)$	R	G	B	Couleur
TZ10BF	31.37	2.24	-23.47	59	74	111	
TZ10BC	51.55	-1.40	-19.58	105	125	156	
TZ11BF	39.70	2.26	-23.21	80	93	131	
TZ12BC	58.19	-3.24	-10.68	126	142	158	
TZ13BF	51.4	-2.42	-5.50	114	124	132	
TZ13BC	67.90	-3.06	-1.15	159	167	167	
TZ14BC	48.64	-2.38	-13.21	102	117	138	
TZ16BC	61.78	-3.20	-8.35	137	151	164	
TZ18BF	36.20	1.60	-14.43	78	85	108	
TZ18BC	49.30	-1.71	-9.99	107	119	134	
TZ19BF	63.98	-3.84	-5.45	144	157	165	
TZ19BC	66.94	-3.83	-4.50	152	165	171	
TZ20BC	55.94	-2.37	-5.76	126	136	144	
TZ21BF	39.23	-3.98	-15.57	73	95	118	
TZ22BF	54.52	-3.19	-2.84	123	132	135	
TZ23BF	39.23	-3.98	-15.57	73	95	118	
TZ23BC	50.22	-1.26	-17.39	104	121	149	
TZ25BF	25.18	-0.04	-11.73	52	60	77	
TZ25BC	51.76	-3.02	-12.99	108	126	145	
TZ27BF	48.44	-4.17	-2.54	106	117	119	

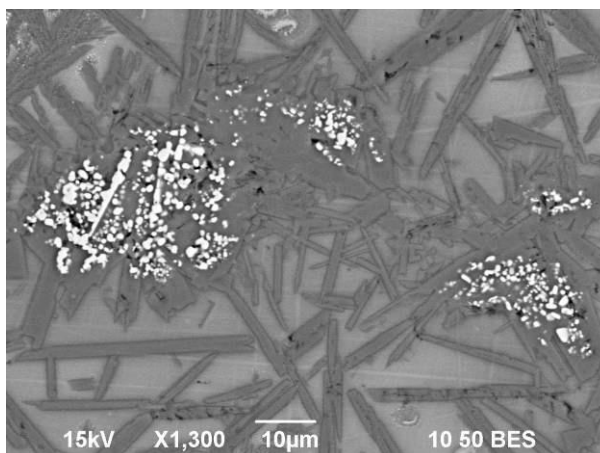
Zones blanches

ID	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	R	G	B	Couleur
7.9.17	79.22	-2.87	3.10	193	198	190	
8.11.04	81.0	-4.25	-0.23	193	204	200	
TZ05	69.1	-1.53	5.11	169	169	159	
TZ06	69.9	-1.48	5.07	171	171	162	
TZ07	68.3	-1.48	3.72	166	167	160	
TZ08	51.6	-4.19	2.69	117	125	118	
TZ09	74.35	-4.11	1.02	176	185	181	
TZ10	79.19	-3.04	1.36	191	198	193	
TZ11	75.39	-4.53	0.99	177	188	184	
TZ12	76.61	-3.82	2.88	183	191	184	
TZ13	69.49	-3.94	3.27	164	172	164	
TZ14	71.53	-2.81	3.21	172	177	169	
TZ15	74.81	-2.70	3.17	181	186	178	
TZ16	75.98	-2.90	4.48	185	189	179	
TZ18	73.13	-4.81	4.51	173	182	171	
TZ19	75.06	-4.59	1.82	177	187	181	
TZ20	74.17	-5.45	2.18	173	185	178	
TZ21	74.41	-3.16	4.47	180	185	175	
TZ22	70.56	-4.68	1.18	164	175	170	
TZ23	71.72	-4.82	2.53	168	178	171	
TZ27	64.65	-1.95	4.14	156	158	149	

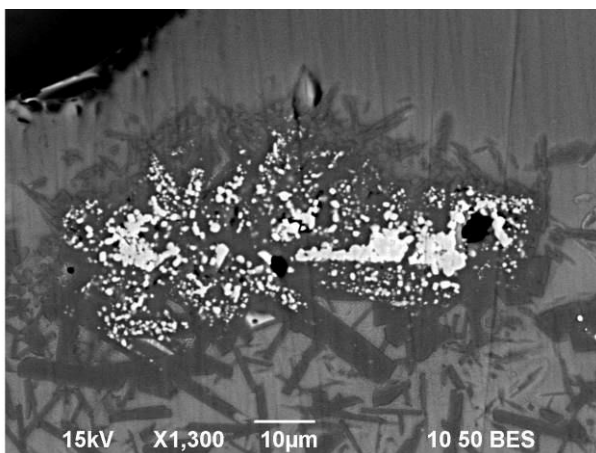
Annexe G :

Zones de comptage des particules de pigment

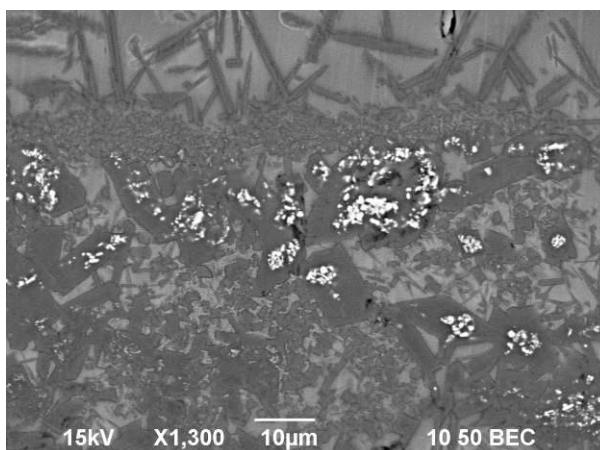
TZ05



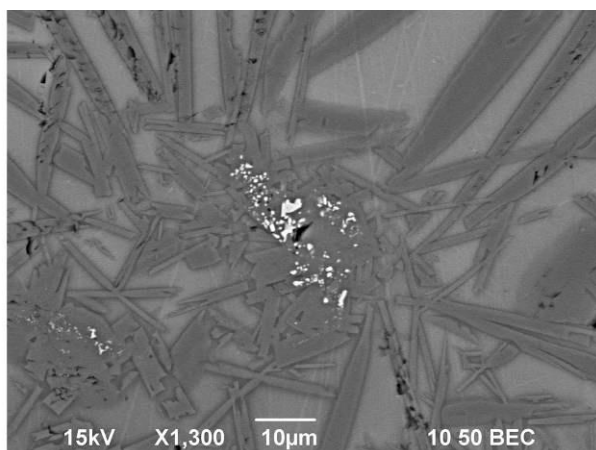
TZ08



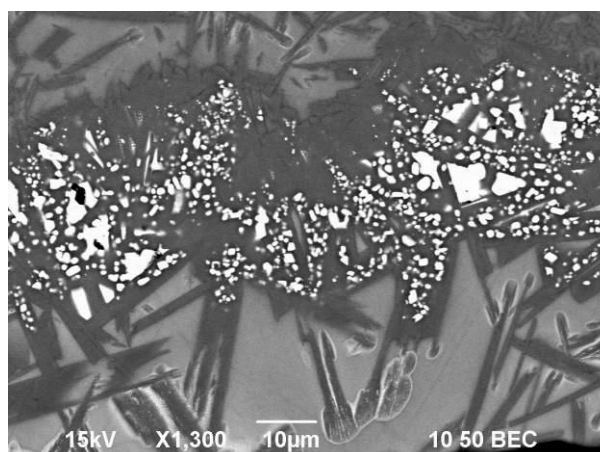
TZ09



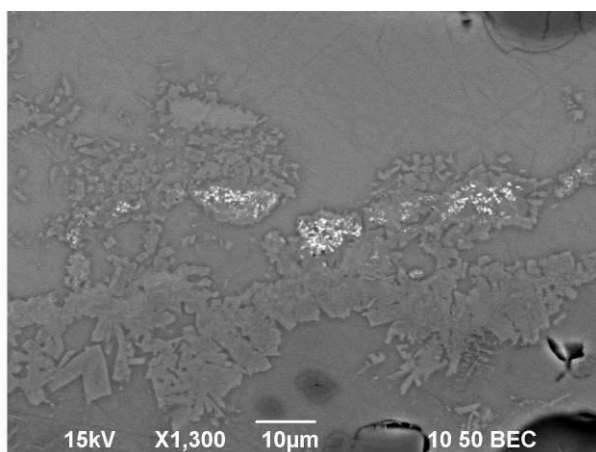
TZ16



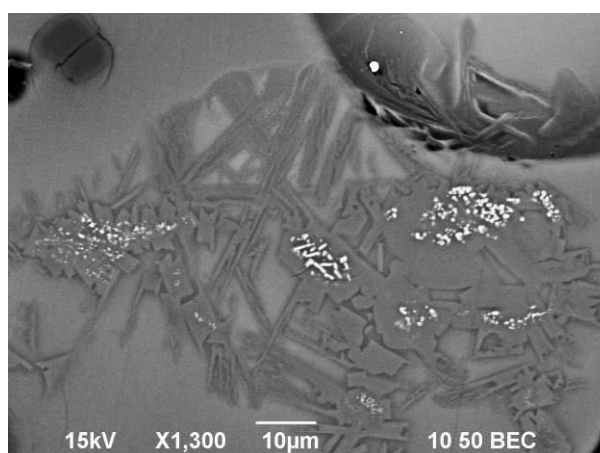
TZ10 bleu foncé (BF)



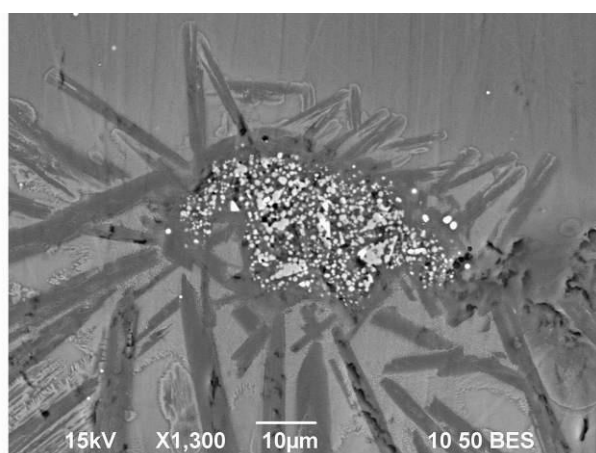
TZ10 bleu clair (BC)



TZ19



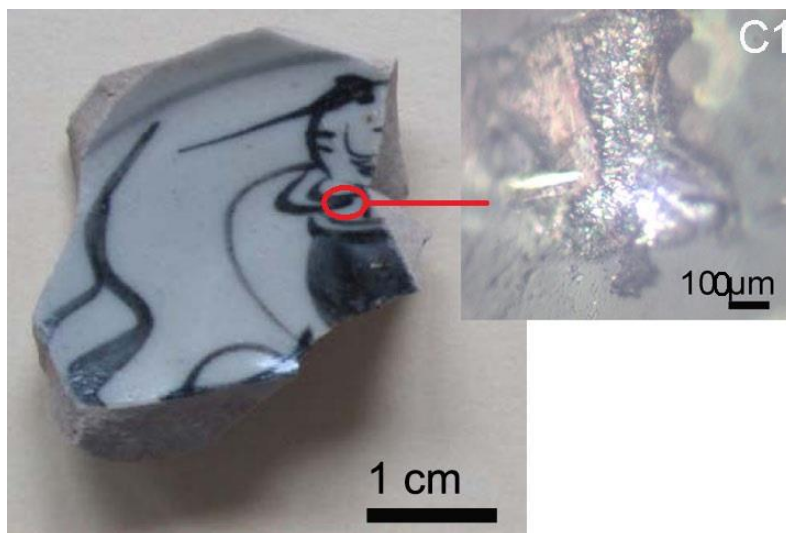
TZ20



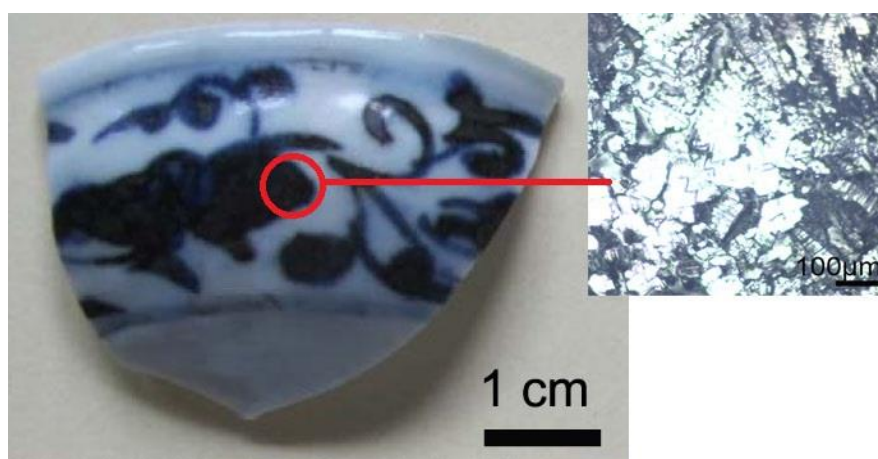
Annexe H :

Emplacements des « points noirs » à la surface des tessons

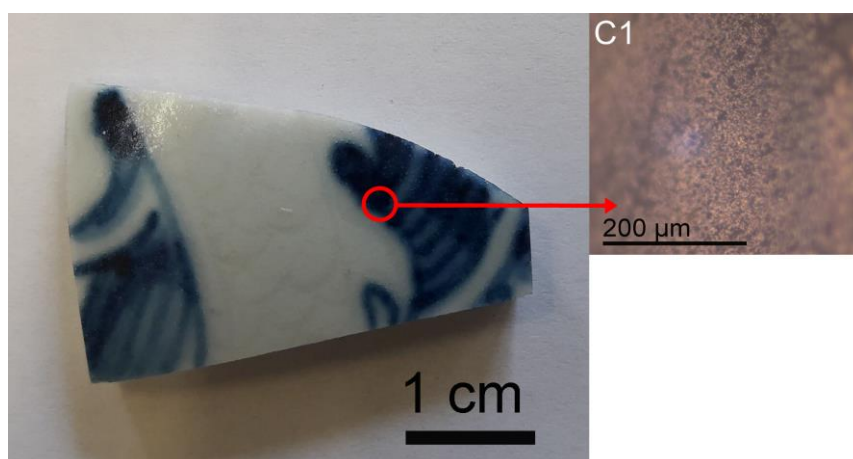
YG3



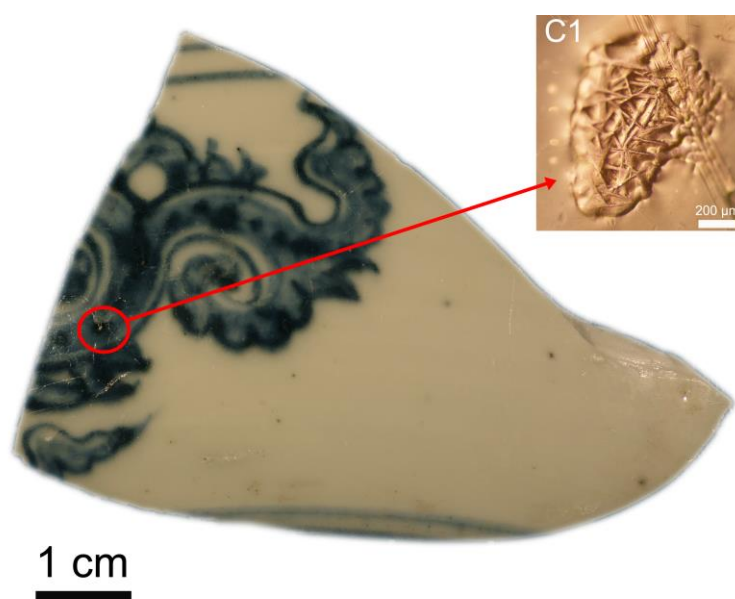
YH3



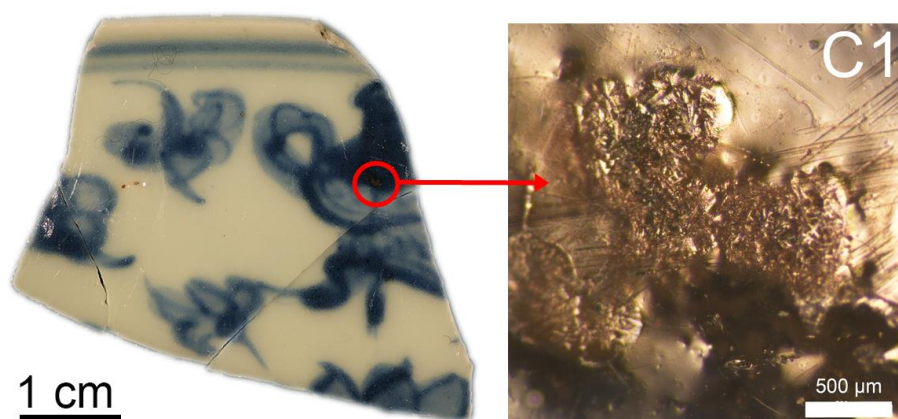
7.9.17



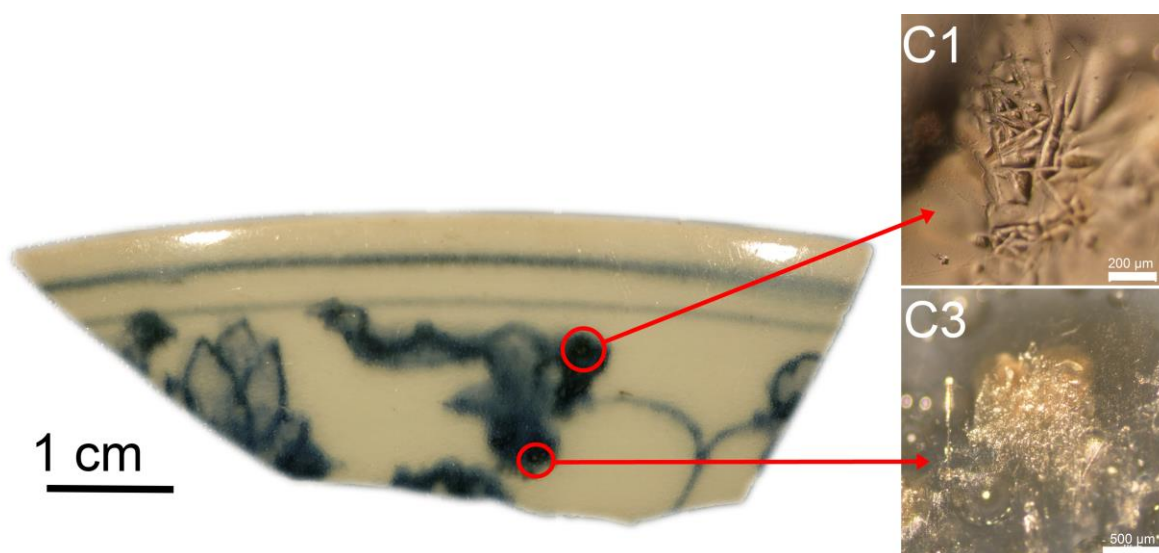
TZ06



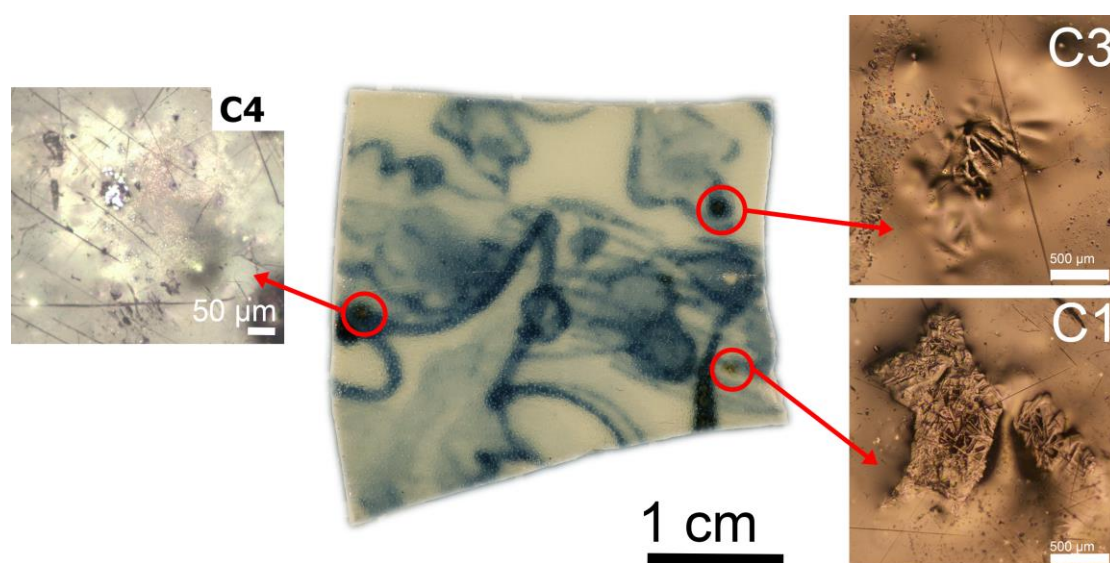
TZ12



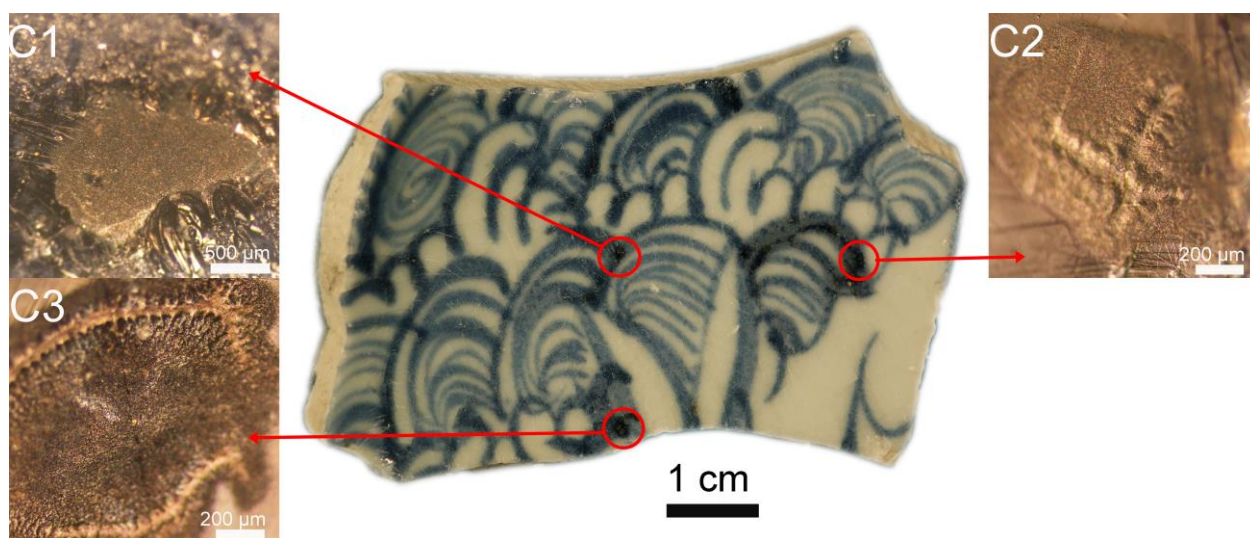
TZ13



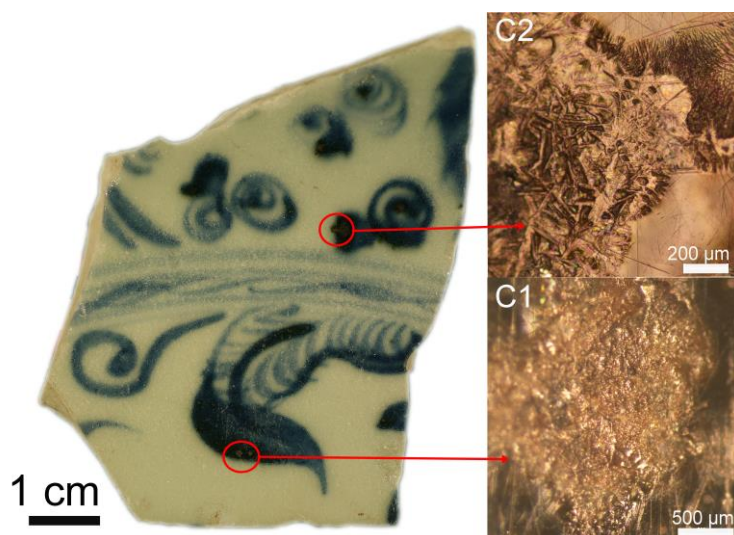
TZ16



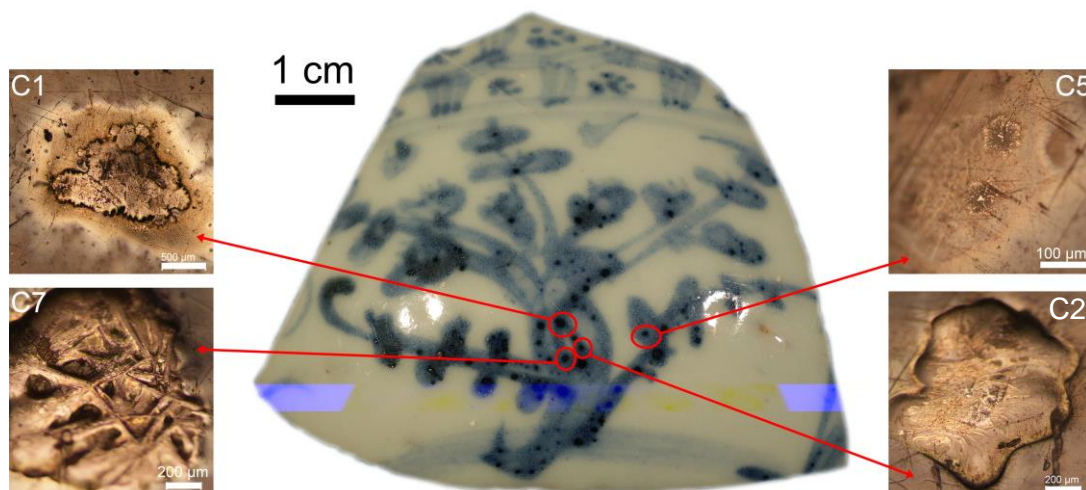
TZ17



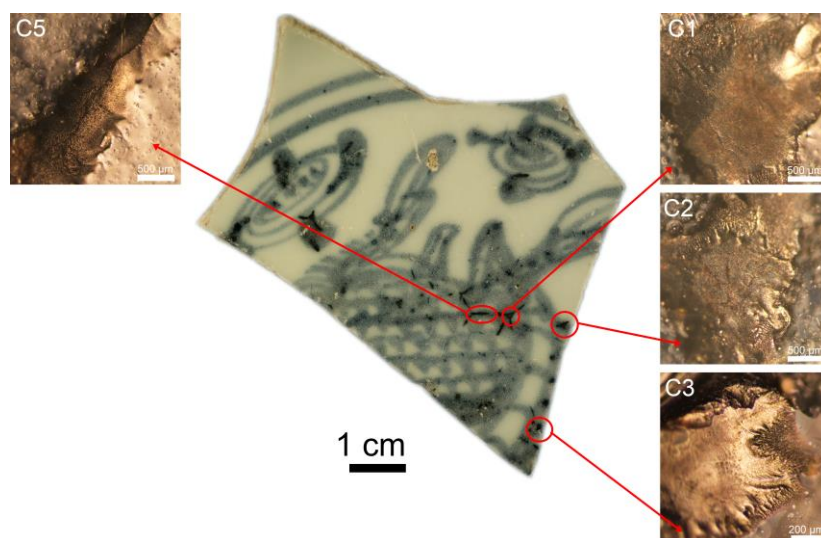
TZ18



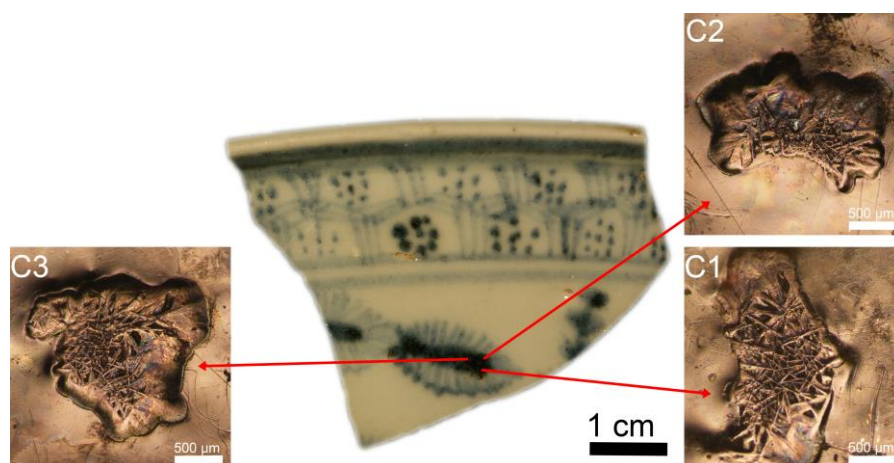
TZ19



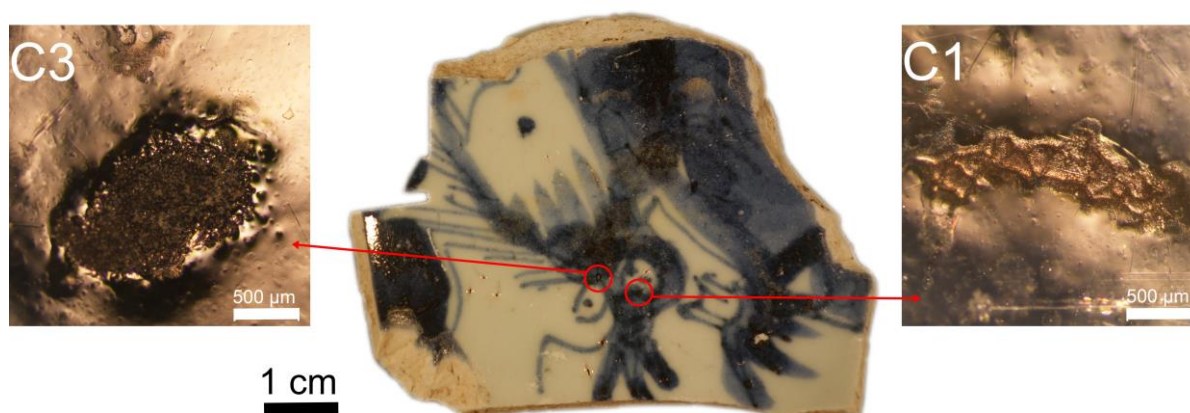
TZ20



TZ21



TZ25



Sources anciennes et bibliographie

Addis, J., 1981. Porcelain-stone and kaolin – late Yuan developments at Hutian. *Transactions of the Oriental Ceramic Society*, 45 : 54-66.

Ahmed, I.S., Shama, S.A., Moustafa, M.M., Dessouki, H.A., Ali, A.A., 2009. Synthesis and spectral characterization of $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ as new nano-coloring agent of ceramic pigment. *Spectrochimica Acta A Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 74(3): 665-672. DOI: 10.1016/j.saa.2009.07.024.

Allen, A. J. 2016. *Allen's Authentification of Later Chinese Porcelain (1796-1999). The detection of Fakes*, 2e edition, Ed. Allen, Independent Publishing Platform.

Antic, B., Jovic, N., Pavlovic, M. B., Kremenovic, A., Manojlovic, D. Vučinić-Vasić, M., Nikolic, A. S. 2010. Magnetization enhancement in nanostructured random type MgFe_2O_4 spinel prepared by soft mechanochemical route. *Journal of Applied Physics*, 107(4): 043525-043525-7. DOI: 10.1063/1.3319563.

Aras, A., 2004. The change of phase composition in kaolinite- and illite-rich clay-based ceramic bodies. *Applied Clay Science*, 24: 257-269. DOI: 10.1016/j.clay.2003.08.012.

Arletti, R., Quartieri, S., Freestone, I.C., 2012. A XANES study of chromophores in archaeological glass. *Applied Physics A*, 111(1): 99-108. DOI: 10.1007/s00339-012-7341-4.

Armijo J.S, 1969. The Kinetics and mechanism of solid-state spinel formation-review and critique. *Oxid Metals*, 1(2):171-198.

Bai, M., 2005. *La porcelaine de Jingdezhen, savoir-faire et techniques traditionnels*. La Revue de la céramique et du verre, Vendin-le-Vieil.

Balard, N., 2012. *La destinée de Jingdezhen, capitale de la porcelaine*. Thèse en Etudes Culturelles de l'Université Paul Valéry – Montpellier III.

Bamford; C.R., 1977. *Colour Generation and Control in Glass*. Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam-New York.

- Banks, M.S., Merrick, J.M., 1967.** Further analysis of Chinese blue-and-white. *Archaeometry*, 10: 101-103. DOI: 10.1111/j.1475-4754.1967.tb00620.x.
- Barbillat, J, Bougeard, D., Buntinx, G., Delhaye, M., Dhamelincourt, P., Fillaux, F., 1999.** Spectrométrie Raman, Dossier Technique de l'ingénieur.
- Barilaro, D., Crupi, V., Majolino, D., Venuti, V., Barone, G., D'Acapito, F., Bardelli, F., Giannici, F., 2007.** Decorated pottery study: Analysis of pigment by X-ray absorbance spectroscopy measurements. *Journal of Applied Physics*, 101(6): 064909. DOI: 10.1063/1.2537908.
- Beijing Institute of Cultural Relics, 2007.** *Excavation Report on a Ming Period Porcelain Burial at Maojiawan*. Science Publishing House, Beijing (in Chinese)
- Bell, I.M., Clark, R.J.H, Gibbs, P.J., 1997.** Raman spectroscopic library of natural and synthetic pigments (P re- N 1850 AD). *Spectrochimica Acta Part A*, 53(12) : 2159-2179.
- Ben Amara, A., Schvoerer, M., Thierrin-Michael, G., Rammah, M., 2005.** Distinction de céramiques glaçurées aghlabides ou fatimides (IX^e-XI^e siècles, Ifriqiya) par la mise en évidence de différences de texture au niveau de l'interface glaçure - terre cuite. *Revue d'archéométrie*, 29 : 35-42. DOI : 10.4000/archeosciences.458.
- Berry, A. J., O'Neill, H. S. C., Jayasuriya, K. D., Campbell, S. J., Foran, G. J., 2003.** XANES calibrations for the oxidation state of iron in a silicate glass. *American Mineralogist*, 88(7): 967–977.
- Bertrand, L., Robinet, L., Thoury, M., Janssen, K., Cohen, S.X., Schöder, S., 2012.** Cultural heritage and archaeology materials studied by synchrotron spectroscopy and imaging. *Applied Physics A*, 106(2): 377-396. DOI: 10.1007/s00339-011-6686-4.
- Besse, X., 2004.** *La Chine des porcelaines*. Musée Guimet – Réunion des Musées Nationaux, Paris.
- Beurdeley, M., 2005.** *La céramique chinoise*. Editions d'Art Charles Moreau, Paris.
- Bharati, S., Nataraj, D., Seetha, M., Mangalaraj, D., Ponpandian, N., Masuda, Y., Senthil, K., Yong, K., 2010.** *Controlled growth of single-crystalline, nanostructured dendrites and snowflakes of α -Fe₂O₃: Influence of the surfactant on the morphology and investigation of morphology dependent magnetic properties*. CrystEngComm, 12: 373-382. DOI: 10.1039/B910550F.
- Bijelic, M., Liu, X., Sun, Q., Djuricic, A. B., Xie, M. H., Ng, A.M.C., Suchmski, C., Djerdj, I. Skoko, Z., Popovic, J., 2015.** Long cycle life of CoMn₂O₄ lithium ion battery anodes with high crystallinity. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(28): 14759-14767. DOI: 10.1039/C5TA03570H.
- Bingham, P.A., Jackson, C.M., 2008.** Roman blue-green bottle glass: chemical-optical analysis and high temperature viscosity modelling. *Journal of Archaeological Science*, 35(2): 302-309. DOI: 10.1016/j.jas.2007.03.011.
- Blondel, N., 2001.** *Céramique : vocabulaire technique*. Editions du Patrimoine, Paris.
- Bolt, P. H., Habraken, M. P. H. F., Geus, W. J., 1998.** Formation of nickel, cobalt, copper, and iron aluminates from α - and γ -alumina-supported oxides: a comparative study. *Journal of Solid State Chemistry*, 135(1): 59-69. DOI: 10.1006/jssc.1997.7590.

- Bouchard, M., Gambardella, A., 2010.** Raman microscopy study of synthetic cobalt blue spinel used in the field of art. *Journal of Raman Spectroscopy*, 41(11): 1477-1485. DOI: 10.1002/jrs.2645.
- Bouchard, M., Smith D.C., Carabatos-Nédelec, C., 2007.** An investigation of the feasibility of applying Raman microscopy for exploring stained glass. *Spectrochimica Acta Part A*, 68(4): 1101-1113. DOI : 10.1016/j.saa.2007.06.045.
- Bouvier, A., 2019.** La thermoluminescence comme prisme de l'étude du faux : application aux terres cuites chinoises. *Les Cahiers de Framespa* [en ligne], 31, mis en ligne le 01 juin 2019. URL: <http://journals.openedition.org/framespa/6250>.
- Bosi, F., Halenius, U., D'Ippolito, V., Andreozzi, G., 2012.** Blue spinel crystals in the MgAl_2O_4 - CoAl_2O_4 series: Part II. Cation ordering over short-range and long-range scales. *American Mineralogist*, 97(11-12): 1834-1840. DOI: 10.2138/am.2012.4139.
- Bowles, J.F.W., Howie, R.A., Vaughan, D.J. et al., 2011.** *Rock-Forming Minerals: Non-Silicates: Oxides, Hydroxides and Sulphides*, 2nd edition, Geological Society, London.
- Buzgar, N., Apopei, A. I., Buzatu, A., 2013.** Characterization and source of Cucuteni black pigment (Romania): vibrational spectrometry and XRD study. *Journal of Archaeological Science*, 40: 2128-2135. DOI: 10.1016/j.jas.2012.12.034.
- Brisset, F. (ed.), 2008.** *Microscopie électronique à balayage et microanalyses*. EDP Sciences, Les Ulis.
- Caggiani, M.C. Colomban, Ph. 2011.** Raman identification of strongly absorbing phases: the ceramic black pigments. *Journal of Raman Spectroscopy*, 42(4): 839-843. DOI: 10.1002/jrs.2777.
- Calvin, S., 2013.** *XAFS for Everyone*. CRC Pres, Boca Raton.
- Carswell, J., 2000.** *Blue and white Chinese Porcelain around the World*. British Museum Press, London.
- Carta, D., Mountjoy, G., Navarra, G., Casula, M.F., Loche, D., Marras, S., Corrias, A., 2007.** X-ray Absorption Investigation of the Formation of Cobalt Ferrite Nanoparticles in an Aerogel Silica Matrix. *Journal of Physical Chemistry C*, 111(17): 6308-6317. DOI: 10.1021/jp0708805.
- Carter, E.A., Wood, M.L., De Waal, D., Edwards, G.M., 2017.** Porcelain shards from Portuguese wrecks: Raman spectroscopic analysis of marine archaeological ceramics. *Heritage Science*, 5: 17. DOI 10.1186/s40494-017-0130-9.
- Cavaillé-Fol, T., 2018.** Les technos du passé ont l'avenir devant elles. *Sciences et vie*, 1209 : 92-99.
- Cavalcante, P.M.T., Dondi, M., Guarini, G., Raimondo, M., Baldi, G., 2009.** Colour performance of ceramic nano-pigments. *Dyes and Pigments*, 80(2): 226-232. DOI: 10.1016/j.dyepig.2008.07.004.
- Chamritski, I., Burns, G., 2005.** Infrared- and Raman-active phonons of magnetite, maghemite, and hematite: a computer simulation and spectroscopic study. *Journal of Physical Chemistry B*, 109(11): 4965-4968. DOI: 10.1021/JP048748h.
- Chandramohan, P., Srinivasan, M. P., Velmurugan, S., Narasimhan, S.V., 2011.** *Journal of Solid State Chemistry*, 184(1): 89-96. DOI: 10.1021/jp0708805.

- Chen, Y., Zhang, F., Zhang, X., Jiang, J., Li, D., 1995.** A study on Tang blue and white wares and sources of cobalt pigments used. In: J. Guo, ed., *Science and Technology of Ancient Ceramics 3 Proceedings of the International Symposium*. Shanghai Research Society of Science and Technology of Ancient Ceramics, Shanghai: 204-210 (en Chinois).
- Cheng, H.S., Zhang, B., Xia, H.N., Jiang, J.C., Yang, F.J., 2002.** Non-destructive analysis and appraisal of ancient Chinese porcelain by PIXE. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research section B*, 190(1-4): 488-491. DOI: 10.1016/S0168-583X(01)01280-0.
- Chinese Silicate Society, 1996.** *Histoire des poteries et porcelaines chinoises*. Presses des reliques culturelles, Beijing (en Chinois).
- Chollet, H., 2006.** La porcelaine de Jingdezhen, origine et évolution historique. In : Collectif, *La splendeur du feu. Chefs-d'œuvres de la porcelaine chinoise de Jingdezhen du XII^e-XVIII^e siècle*. 2^e éd., Centre culturel de Chine – Editions You Feng, Paris.
- Chou, J., Li, C.C., 1960.** Une étude des aspects techniques des céramiques chinoises anciennes. *Wenwu*, 1 : 89-104 (en Chinois).
- Clark, R.J. H., Wang, Q., Correia, A., 2007.** Can the Raman spectrum of anatase in artwork and archaeology be used for dating purposes? Identification by Raman microscopy of anatase in decorative coatings on Neolithic (Yangshao) pottery from Henan, China. *Journal of Archaeological Science*, 34(11): 1787-1793. DOI: 10.1016/j.jas.2006.12.018.
- Colinas, J. M., Areàn, O.C. 1994.** Kinetics of solid-state spinel formation: effect of cation coordination preference. *Journal of Solid State Chemistry*, 109(1): 43-46. DOI: 10.1006/jssc.1994.1068.
- Collectif, 2006.** *La splendeur du feu. Chefs-d'œuvres de la porcelaine chinoise de Jingdezhen du XII^e au XVIII^e siècle*. 2^e éd., Centre culturel de Chine – Editions You Feng, Paris.
- Colomban, Ph., 2003.** Polymerization degree and Raman identification of ancient glasses used for jewellery, ceramic enamels and mosaics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 323(1-3): 180-187. DOI : 10.1016/S0022-3093(03)00303-X.
- Colomban, Ph., 2004.** Les secrets retrouvés du lustre abbassides. *Revue de la céramique et du verre*, 139 : 13-21. <http://www.glv-t-cnrs.fr/ladir/pages/colomban/lustreceramique.pdf>
- Colomban, Ph., 2013.** Rocks as blue, green and black pigments/dyes of glazed pottery and enamelled glass artefacts – A review. *European Journal of Mineralogy*, 25: 863–879. DOI: 10.1127/0935-1221/2013/0025-2305.
- Colomban, Ph., Courret, H., Romain, F., Gouadec, G., Michel, D., 2000.** Sol–Gel Prepared Pure and Lithium-Doped Hexacelsian Polymorphs: An Infrared, Raman, and Thermal Expansion Study of the β -Phase Stabilization by Frozen Short-Range Disorder. *Journal of the American Ceramic Society*, 83(12): 2974-2982. DOI: 10.1111/j.1151-2916.2000.tb01669.x.
- Colomban, Ph., Sagon, G., Faurel, X., 2001.** Differentiation of Antique Ceramics From the Raman Spectra of Their Coloured Glazes and Paintings. *Journal of Raman Spectroscopy*, 32 (5): 351-360. DOI: 10.1002/jrs.704.
- Colomban, Ph., Sagon, G., Huy, L.Q., Liem, N.Q., Mazerolles, L., 2004.** Vietnamese (15th century) blue-and-white, Tam Thai and lustre porcelains/stonewares: glaze composition and decoration techniques. *Archaeometry*, 46(1): 125-136. DOI: 10.1111/j.1475-4754.2004.00148.x.

Colomban, Ph., Ambrosi, F., Anh-Tu Ngo, Lu, T.-A., Feng, X.-L., Chen, S., Choi, C.-L., 2017. Comparative analysis of wucaï Chinese porcelains using mobile and fixed Raman microspectrometers. *Ceramics International*; 43(16): 14244-14256. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.07.172.

Cotte, M., Pouyet, E., Salomé, M., Rivard, C., De Nolf, W., Castillo-Michel, H., Fabris, T., Monico, L., Janssens, K., Wang, T. et al. 2017. The ID21 X-ray and infrared microscopy beamline at the ESRF: status and recent applications to artistic materials. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 32(3): 477-493. DOI: 10.1039/C6JA00356G.

Coutinho, M.L., Muralha, V.S.F., Mirão, J., Veiga, J.P., 2014. Non-destructive characterization of oriental porcelain glazes and blue underglaze pigments using μ -EDXRF, μ -Raman and VP-SEM. *Applied Physics A*, 114(3): 695-703. DOI: 10.1007/s00339-013-8147-8.

Cowell, M., Zhang, F.K., 2001. Analyses and source of the cobalt blue pigment employed on Chinese ceramics. In: J. Harrison-Hall, ed., *Catalogue of Late Yuan and Ming ceramics in the British Museum*. British Museum Press, London: 601-605.

Cultrone, G., Sebastian, E., Elert, K., De la Torre, M. J., Cazalla, O., Rodriguez-Navarro, C., 2004. Influence of mineralogy and firing temperature on the porosity of bricks. *Journal of the European Ceramic Society*, 24(3): 547-564. DOI: 10.1016/S0955-2219(03)00249-8.

Cvejic, Z., Rakic, S., Kremenovic, A., Antic, B., Jovalekic, C., Colomban, Ph., 2006. Nanosize ferrites obtained by ball milling: Crystal structure, cation distribution, size-strain analysis and Raman investigations. *Solid State Sciences*, 8(8): 908-915. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2006.02.041.

D'Anna, A., Desbat, A., Garcia, D., Schmitt, A., Verhaege, F., 2011. *La Céramique. La poterie du Néolithique aux Temps modernes*. Editions Errance, Paris.

D'Ippolito, V., Andreozzi, G., Bosi, F., Halenius, U., 2012. Blue spinel crystals in the MgAl_2O_4 - CoAl_2O_4 series: Part I. Flux growth and chemical characterization. *American Mineralogist*, 97(11-12): 1828-1833. DOI: 10.2138/am.2012.4138.

D'Ippolito, V., Andreozzi, G., Bersani, D., Lottici, P. P., 2015. Raman fingerprint of chromate aluminate and ferrite spinels. *Journal of Raman Spectroscopy*, 46(12): 1255-1264. DOI: 10.1002/jrs.4764.

De, M., Tewari, H.S., 2017. Structural characterization of Mg substituted on A/B sites in NiFe_2O_4 nanoparticles using autocombustion method. *Pramana - Journal of Physics*, 89(1): Article ID0003. DOI: 10.1007/s12043-017-1394-z.

De Pauw, E., Tack, P., Verhaeven, E., Bauters, S., Acke, L., Vekemans, B., Vincze, L., 2018. Microbeam X-ray fluorescence and X-ray absorption spectroscopic analysis of Chinese blue-and-white *kraak* porcelain dating from the Ming dynasty. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 149: 190-196. DOI: 10.1016/j.sab.2018.08.006.

De Waal, D., 2004. Raman investigation of ceramics from 16th and 17th century Portuguese shipwrecks. *Journal of Raman spectroscopy*, 35: 646-649. DOI: 10.1002/jrs.1210.

De Waal, D., 2007. Raman analysis of underglaze pigments on porcelain art. *Journal of Raman spectroscopy*, 38: 956-957. DOI: 10.1002/jrs.1717.

Deer, W.A., Howie, R.A., Zussman, J., (1992). *An introduction to the rock-forming minerals*. Longman Scientific & Technical, Harlow, 2nd edition.

Dejoie, C., Sciau, Ph., Li, W., Noe, L., Mehta, A., Chen, K., Luo, H., Kunz, M., Tamura, N., Liu, Z., 2014. Learning from the past: Rare ϵ -Fe₂O₃ in the ancient black-glazed Jian (Tenmoku) wares. *Scientific Reports*, 4: 4941. DOI: 10.1038/srep04941.

Desroches, J.-P., 1987. *Le Jardin des porcelaines*. Réunion des Musées Nationaux, Paris.

Dias, M. I., Prudêncio, M. I., Pinto de Matos, M.A., Luisa Rodrigues, A., 2013. Tracing the origin of blue and white Chinese porcelain ordered for the Portuguese market during the Ming dynasty using INAA. *Journal of Archaeological Science*, 40(7): 3046-3057. DOI: 10.1016/j.jas.2013.03.007.

Dondi, M., Zanelli, C., Ardit, M., Cruciani, G., Mantovani, L., Tribaudino, M., Andreozzi, G., 2013. Ni-free, black ceramic pigments based on Co-Cr-Fe-Mn spinels: A reappraisal of crystal structure, colour and technological behaviour. *Ceramics International*, 39(8): 9533-9547. DOI: 10.1016/j.ceramint.2013.05.072.

Du, F., Su, B.R., 2008. Further study of sources of the imported cobalt-blue pigment used on Jingdezhen porcelain from late 13 to early 15 centuries. *Science in China Series E Technological Science*, 51(3) : 249-259. DOI : 10.1007/s11431-008-0013-0.

Duan, X., Pan, M., Yu, F. Yuan, D., 2011. Synthesis, structure and optical properties of CoAl₂O₄ spinel nanocrystals. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(3): 1079-1083. DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.09.199.

Duhem, S., Roffidal, E., 2019. Introduction au numéro « Vrai ou faux ? » : qualifier les porcelaines de Chine (XV^e-XXI^e siècle). *Les Cahiers de FRAMESPA*, [en ligne] 31, mis en ligne le 01 juin 2019. URL : <http://journals.openedition.org/framespa/6511>.

Duhem, S., Roffidal, E., Boyd, Gillette, M., Schroeder, L., Allenet, A.J., Ansas, P., 2019. Entretien : Regards croisés sur la vraie et fausse porcelaine de Chine. *Les Cahiers de Framespa* [en ligne] 31, mis en ligne le 01 juin 2019. URL : <http://journals.openedition.org/framespa/6428>.

Echallier, J.C., Mery, S., 1992. L'évolution minéralogique et physico-chimique des céramiques au cours de la cuisson, applications archéologiques, approche expérimentale en laboratoire. *Géologues*, 87-88 : 64-70.

Entrecolles, Père d', 1819. *Lettres édifiantes et curieuses écrites des missions étrangères*, t. 10, Lyon, Chez J. Vernarel et Gabin.

Entrecolles, Père d', 1843. Lettre du père d'Entrecolles au père Orry. In : M.L. Aimé-Martin, dir., *Lettres édifiantes et curieuses concernant l'Asie, l'Afrique et l'Amérique*, t. 3. Société du Panthéon littéraire, Paris : 207-224.

Fahlman, B.D., 2007. *Materials Chemistry*, Springer, Dordrecht.

Fayard, B., Pouyet, E., Berruyer, G., Bugnazet, D., Cornu, C., Cotte, M., Andrade, V. D., Chiaro, F. D., Hignette, O., Kieffer, J., Martin, T., Papillon, E., Salomé, M., and Sole, V. A., 2013. The new ID21 XANES full-field end-station at ESRF. *Journal of Physics: Conference Series*, 425(19): 192001.

Feng, X. M., 2006. *Céramiques chinoises*. Shanghai Chinese Classic Publishing House, édition révisée, Shanghai (en Chinois).

Fernandez, A.L., De Pablo, L., 2002. Formation and the Color Development in Cobalt Spinel Pigments. *Pigment and Resin Technology*, 31: 350-356. DOI: 10.1108/03699420210449043.

- Ferreira, T.A.S., Waerenborg, J.C., Mendonça, M.H.R.M, nunes, M.R., Costa, F.M., 2003.** Structural and morphological characterization of FeCo_2O_4 and CoFe_2O_4 spinels prepared by coprecipitation method. *Solid State Sciences*, 5: 383-392. DOI: 10.1016/S1293-2558(03)00011-6.
- Figueiredo, M.O., Silva, T.P., Veiga, J.P., 2012a.** Ancient Chinese blue-and-white porcelain glazes: can we measure the oxidation state of cobalt through X-ray absorption spectroscopy? *1st Meeting of Synchrotron Radiation Users from Portugal*.
- Figueiredo, M.O., Silva, T.P., Veiga, J.P., 2012b.** A XANES study of cobalt speciation state in blue-and-white glazes from 16th to 17th century Chinese porcelains. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 185 (3-4): 97-102. DOI: 10.1016/j.elspec.2012.02.2007.
- Fischer, C., Hsieh, E., 2017.** Export Chinese blue-and-white porcelain: compositional analysis and sourcing using non-invasive portable XRF and reflectance spectroscopy. *Journal of Archaeological Science*, 80: 14-26.
- Forestier, H., Guiot-Guillain, G., 1934.** New ferromagnetic variety of ferric oxide. *C. R. Acad. Sci. (Paris)* 199, 720.
- Frèrebeau, N., 2015.** *Choix et trajectoires techniques dans le domaine ibérique à la fin de l'Age du Fer : la cuisson des matériaux céramiques dans la vallée de l'Ebre (IIIe-Ier s. av. J.-C.)*. Thèse en Sciences archéologiques, Université Bordeaux-Montaigne.
- Froment, F., Tournié, A., Colomban, Ph. 2008.** Raman identification of natural red to yellow pigments : ochre and iron-containing ores. *Journal of Raman Spectroscopy*, 39(5): 560-568. DOI: 10.1002/jrs.1858.
- Garner, H., 1956.** The use of imported and native cobalt in Chinese blue-and-white. *Oriental Art*, 2(2): 48-51.
- Gasparov, L. V., Tanner, D.B., Romero, D. B., Berger, H., Margaritondo, G., Forro, L., 2000.** Infrared and Raman studies of the Verwey transition in magnetite. *Physical Review B*, 62(12): 7939-7944. DOI: 10.1103/PhysRevB.62.7939.
- Giannini, R., Freestone, I.C., Shortland, A.J., 2017.** European cobalt sources identified in the production of Chinese *famille rose* porcelain. *Journal of Archaeological Science*, 80: 27-36. DOI: 10.1016/j.jas.2017.07.011.
- Giuli, G., Paris, E., Pratesi, G., Koeberl, C., Cipriani, C., 2003.** Iron oxidation state in the Fe-rich layer and silica matrix of Libyan Desert Glass: A high-resolution XANES study. *Meteoritics & Planetary Science*, 38(8): 1181–1186.
- Goldsmith Philipps, J., 1956.** *China-trade porcelain: an account of its historical background, manufacture, and decoration*. Harvard University Press, Cambridge.
- Gosselain, O.P., 1992.** Bonfire of the Enquiries. Pottery Firing Temperatures in Archaeology: What For? *Journal of Archaeological Science*, 19(3): 243-259. DOI : 10.1016/0305-4403(92)90014-T.
- Gratuze, B., Soulier, I., Blet, M., Vallauri, L., 1996.** De l'origine du cobalt : du verre à la céramique. *Revue d'Archéométrie*, 20: 77-94. DOI: 10.3406/arsci.1996.939.
- Graves, P. R., Johnston, C., Campaniello, J.J., 1988.** Raman scattering in spinel structure ferrites. *Materials Research Bulletin*, 23: 1651-1660.

- Green, L. R., Hart A. F., 1987.** Colour and chemical composition in ancient glass: An examination of some Roman and Wealden glass by means of ultraviolet-visible-infra-red spectrometry and electron microprobe analysis. *Journal of Archaeological Science*, 14(3): 271-282. DOI: 10.1016/0305-4403(87)90015-X.
- Hadžić, B., Basic, B., Kuryliszyn-Kudelska, I., Dobrowolski, W., Romcevic, M. Romcevic; N., 2018.** Influence of laser-induced heating on MnO nanoparticles. *Journal of Raman Spectroscopy*, 49(5): 817-821. DOI: 10.1002/jrs.5358.
- Hanesch, M., 2009.** Raman spectroscopy of iron oxides and (oxy)hydroxides at low laser power and possible applications in environmental magnetic studies. *Geophysical Journal International*, 177(3): 941-948. DOI: 10.1111/j.1365-246X.2009.04122.x
- Harrison-Hall, J., 2001.** *Catalogue of late Yuan and Ming Ceramics in the British Museum*, British Museum Press, London.
- He, Y., Cao, Y., Liao, H., Wang, J.-A., 2018.** Preparation of porous cobalt aluminate and its chromogenic mechanism. *Powder Technology*, 324: 95-101. DOI: 10.1016/j.powtec.2017.08.056.
- Heimann, R. B., 2010.** *Classic and Advanced Ceramics: From Fundamentals to Applications*. Wiley-VCH.
- Hougron, A., 2015.** *La Céramique Chinoise Ancienne*. Les Editions de l'Amateur, Paris.
- Huang, Xing-Zeng, 1520.** *Xi yang chao gong dian lu* ("Enregistrement des tributs des pays étrangers").
- Jackson, J.E., 2004.** *A User's Guide to Principal Components*. <http://eu.wiley.com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-0471471348.html>.
- Jörg, C.J.A., 1984.** *Interaction in the ceramics: oriental porcelain and Delftware*. Press of Hong Kong Museum of Art, Hong Kong.
- Jiang, Q., 1322.** *Táo jì* ("Notes sur la céramique"). Traduction de Zhao, B., 2006, In : Collectif, *La splendeur du feu. Chefs-d'oeuvres de la porcelaine chinoise de Jingdezhen du XIIIe au XVIIIe siècle*. 2^e édition, Centre culturel de Chine – Editions You Feng, Paris : 185-188.
- Jiang, X., Ma, Y., Chen, Y., Li, Y., Ma, Q., Zhang, Z., Wang, C., Yang, Y., 2018.** Raman analysis of cobalt blue pigment in blue and white porcelain. A reassessment. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 190: 61-67. DOI: 10.1016/j.saa.2017.08.076.
- Julien, C., Massot, M., 2003.** Raman spectroscopic studies of lithium manganates with spinel structure. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15(19): 3151-3162. DOI: 10.1088/0953-8984/15/19/315.
- Kaczmarczyk, A., Hedges, R.E.M., 1983.** *Ancient Egyptian Faience*, Editions Warminster, Angleterre.
- Kerr, R., Needham, J., Wood, N., 2004.** *Science and civilisation in China, volume 5 – part XII. Ceramic technology*. Cambridge University Press, Cambridge.
- Khattab, R. M., Sadek, H.E.H., Gaber, A.A., 2017.** Synthesis of $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ nanospinel pigments by microwave combustion method. *Ceramics International*, 43(1): 234-243. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.09.144.

Kim, M., Chen, X.M., Wang, X., Nelson, C.S., Budakian, R., Abbamonti, P., Cooper, S.L., 2011. Pressure and field tuning the magnetostructural phases of Mn_3O_4 : Raman scattering and x-ray diffraction studies. *Physical Review B*, 84(17): 174424. DOI: 10.1103/PhysRevB.84.174424.

Kirmizi, B., Colomban, Ph., Blanc, M., 2010. On-site analysis of Limoges enamels from sixteenth to nineteenth centuries: an attempt to differentiate between genuine artefacts and copies. *Journal of Raman Spectroscopy*, 41(10): 1240-1247. DOI: 10.1002/jrs.2566.

Kock, L.D., 2009. *Raman spectroscopic studies of the underglaze pigments of porcelain shards of archaeological origins*. Thèse en Chimie, Faculty of Natural and Agricultural Sciences of the University of Pretoria.

Kock, L.D., De Waal, D., 2007. Raman studies of the underglaze blue pigment on ceramic artefacts of the Ming dynasty and of unknown origins. *Journal of Raman Spectroscopy*, 38 : 1480-1487. DOI : 10.1002/jrs.1805.

Konica Minolta, 2015. « Analyse des couleurs, parlons clair. De l'appréciation visuelle de la couleur à sa mesure précise », consulté le 12 mai 2015 : http://www.konica.eu/fileadmin/content/eu/Measuring_Instruments/4_Learning_Centre_A/PR_ECISE_COLOR_COMMUNICATION/pcc_france_13.pdf.

Krahl, R., 1999. *L'âge d'or de la céramique chinoise, collection Meiyintang (VI^e – XIV^e siècle)*. Editions Findakly, Paris.

Kreimeyer, R., 1987. Some notes on the firing colour of clay bricks. *Applied Clay Science*, 2(2): 175-183. DOI: 10.1016/0169-1317(87)90007-X.

Krishnamurti, D., 1958. The Raman spectrum of quartz and its interpretation. <https://www.ias.ac.in/article/fulltext/seca/011/02/0086-0095>.

Lagarde-Cardona, C. 2012. *Production métallique en Aquitaine à l'âge du Bronze moyen. Techniques, usages et circulation*. Ausonius, Bordeaux.

Laguna-Bercero, M. A., Sanjuán, M. L., Merino, R. I., 2007. Raman spectroscopic study of cation disorder in poly- and single crystals of the nickel aluminate spinel. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19(18): 186217. DOI : 10.1088/0953-8984/19/18/186217.

Lan, P. Chêng, T.K., Kimura, K., 1856. *Histoire et fabrication de la porcelaine chinoise* [traduction S. Julien], Mallet-Bachelier, Paris.

Le Parc, R., Champagnon, B., Dianoux, J., Jarry, P., Martinez, V., 2003. Anorthite and $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ glass: low frequency Raman spectroscopy and neutron scattering. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 323(1-3): 155-161. DOI: 10.1016/S0022-3093(03)00302-8.

Lenaz, D., Lughì, V., 2013. Raman study of $\text{MgCr}_2\text{O}_4\text{--Fe}^{2+}\text{Cr}_2\text{O}_4$ and $\text{MgCr}_2\text{O}_4\text{--MgFe}_2^{3+}\text{O}_4$ synthetic series: the effects of Fe^{2+} and Fe^{3+} on Raman shifts. *Physics and Chemistry of Minerals*, 40(6): 491-498. DOI: 10.1007/s00269-013-0586-4.

Leon, Y., Lofrumento, C., Zoppi, A., Carles, R., Castellucci, E. M., Sciau, Ph. 2010. Micro-Raman investigation of terra sigillata slips: a comparative study of central Italian and southern Gaul productions. *Journal of Raman Spectroscopy*, 41(11): 1550-1555. DOI: 10.1002/jrs.2678.

Leroi-Gourhan, A., 1964. *Le geste et la parole. I : Technique et langage*. Albin Michel, Paris.

- Leung, P.L., Luo, H.J., 2000.** A study of provenance and dating of ancient Chinese porcelain by X-ray fluorescence spectrometry. *X-ray spectrometry*, 29: 331-339. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4539(200001/02)29:1<34::AID-XRS399>3.0.CO;2-9.
- Li, Z., Zhang, F., 1986.** On the technical aspects of Tang *sancai*. In: Collectif, *Scientific and Technological Insights on Ancient Chinese Pottery and Porcelain*. Science Press, Beijing.
- Li, W.D., Li, J.Z., Wu, J., Guo, J.K., 2003a.** Study on the phase-separated opaque glaze in ancient China from Qionglai kiln. *Ceramics International*, 29: 933-937. DOI: 10.1016/S0272-8842(03)00048-8.
- Li, B.P., Zhao, J., Collerson, K.D., Greig, A., 2003b.** Application of ICP-MS trace element analysis in study of ancient Chinese ceramics. *Chinese Science Bulletin*, 48(12): 1219-1224.
- Li, W.D., Li, J.Z., Deng, Z.Q., Wu, J., Guo, J.K., 2005.** Study on the Ru ware glaze from the Northern Song Dynasty: one of the earliest crystalline-phase separated glazes in ancient China. *Ceramics International*, 31: 487-494. DOI: 10.1016/j.ceramint.2004.07.002.
- Liu, Y., F. Meirer, Williams, P.A., Wang, J., Andrews, J.C., Pianetta, P., 2012.** TXM-Wizard: a program for advanced data collection and evaluation in full-field transmission X-ray microscopy. *Journal of Synchrotron Radiation*, 19(2): 281-287. DOI: 10.1107/S0909049511049144.
- Liem, N.Q., Colombari, Ph., Sagon, G., Tinh, H.X., Hoanh, T.B., 2003.** Microstructure, Composition and Processing of the 15th century Vietnamese Porcelains and Celadons. *Journal of Cultural Heritage*, 4: 187-197. DOI: 10.1016/S1296-2074(03)00045-1.
- Llusar, M., Forés, A., Badenes, J.A., Calbo, J., Tena, M.A., Monrós, G., 2001.** Colour analysis of some cobalt-based blue pigments. *Journal of the European Ceramic Society*, 21(8): 1121-1130. DOI: 10.1016/S0955-2219(00)00295-8.
- Lutz, H. D., Müller, B., Steiner, H. J., 1991.** Lattice vibration spectra. LIX. Single crystal infrared and Raman studies of spinel type oxides. *Journal of Solid State Chemistry*, 90(1) ; 54-60. DOI: 10.1016/0022-4596(91)90171-D.
- Ma, H.L., Yang, J., Dai, Y., Zhang, Y.B., Lu, B., Ma, G.H., 2007.** Raman study of phase transformation of TiO₂ rutile single crystal irradiated by infrared femtosecond laser. *Applied Surface Science*, 253(18): 7497-7500. DOI: 10.1016/j.apsusc.2007.03.047.
- Maggetti, M., Neururer, C., Ramseyer, D., 2011.** Temperature evolution inside a pot during experimental surface (bonfire) firing. *Applied Clay Science*, 53(3): 500-508. DOI: 10.1016/j.clay.2010.09.013.
- Malavasi, L., Galinetto, P., Mozzati, M., Azzoni, C. B., Flor, G., 2002.** Raman spectroscopy of AMn₂O₄ (A=Mn, Mg and Zn) spinels. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 4(15) : 3876-3880. DOI: 10.1039/B203520K.
- Mangueira, G., Toledo, R., Teixeira, S., Franco, R. W. A., 2011.** A study of the firing temperature of archaeological pottery by X-ray diffraction and electron paramagnetic resonance. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 72(2): 90-96. DOI: 10.1016/j.jpcs.2010.11.005.
- Mantovani, L., Tribaudino, M., Dondi, M., Zanelli, C., 2015.** Synthesis and color performance of CaCoSi₂O₆ pyroxene, a new ceramic colorant. *Dyes and Pigments*, 120: 118-125. DOI: 10.1016/j.dyepig.2015.04.001.

- Maniatis, Y., Tite, M. S., 1981.** Technological Examination of Neolithic-Bronze Age Pottery from Central and Southeast Europe and from the Near East. *Journal of Archaeological Science*, 8: 59-76. DOI: 10.1016/0305-4403(81)90012-1.
- Masse, S., Boch, P., Vaissière, N., 1999.** Trapping of nickel and cobalt in $\text{CaNiSi}_2\text{O}_6$ and $\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$ diopside-like phases in heat-treated cement. *Journal of European Ceramic Society*, 19(1): 93-98. DOI: 10.1016/S0955-2219(98)00114-9.
- Matin, M., Pollard A.M., 2016.** From Ore to Pigment: A Description of the Minerals and and Experimental Study of Cobalt Ore Processing from the Kāshān Mine, Iran. *Archaeometry*, 59(4): 731-746. DOI: 10.1111/arcm.12272.
- Maurizio, C., El Habra, N., Rossetto, G., Merlini, M., Cattaruzza, E., Pandolfo, L., Casarin, M., 2010.** XAS and GIXRD study of Co sites in CoAl_2O_4 layers Brown by MOCVD. *Chemistry Materials*, 22: 1933-1942.
- Mazo-Gray, V., Alvarez, M., 1992.** X-ray fluorescence characterization of Ming-dynasty porcelain rescued from a spanish shipwreck. *Archaeometry*, 1: 37-42. DOI: 10.1111/j.1475-4754.1992.tb00475.x.
- Medley, M., 1976.** *The Chinese Potter: a practical History of Chinese Ceramics*, The Phaidon Press, Oxford.
- Melo, D.M.A., Cunha, J.D., Fernandes, J.D.G., Bernardi, M.I., Mela, M.A.F., Martinelli, A.E., 2003.** Evaluation of CoAl_2O_4 as ceramic pigments. *Materials Research Bulletin*, 38(9-10): 1559-1564. DOI: 10.1016/S0025-5408(03)00136-3.
- Mimani, T., Ghosh, S., 2000.** Combustion synthesis of cobalt pigments: Blue and pink. *Current Science*, 78(7): 892-896.
- Mirti, P., Davit, P., 2004.** New developments in the study of ancient pottery by colour measurement. *Journal of Archaeological Science*, 31(6): 741-751. DOI: 10.1016/j.jas.2003.11.006.
- Mohammaddoost, H., Ghaderi, M., Rashidnejad-Omran, N., 2010.** Ore Mineralization at Qamsar Cobalt Deposit: Skarn and Metasomatism Evidences. *1st International Applied Geological Congress*, Department of Geology, Islamic Azad University - Mashad Branch, Iran, 26-28 April 2010.
- Molera, J., Pradell, T., Salvado, N., Vendrell-Saz, M., 2001.** Interactions between clay bodies and lead glazes. *Journal of the American Ceramic Society*, 84(5): 1120-28. DOI: 10.1111/j.1151-2916.2001.tb00799.x.
- Möncke, D., Papageorgiou, M., Winterstein-Beckman, A., Zacharias, N., 2014.** Roman glasses coloured by dissolved transition metal ions: redox-reactions, optical spectroscopy and ligand field theory. *Journal of Archaeological Science*, 46: 23-36. DOI: 10.1016/j.jas.2014.03.007.
- Monico, L., Van der Snickt, G., Janssens, K., De Nolf, W., Miliani, C., Dik, J., Rapedont, M., Hendriks, E., Gedolf, M., Cotte, M., 2011.** Degradation process of lead chromate in paintings by Vincent Van Gogh studied by means of synchrotron X-ray spectromicroscopy and related methods. 2. Original paint layer samples. *Analytical Chemistry*, 83(4): 1224-1231. DOI: 10.1021/ac1025122.
- Mougin, J., Rosman, N., Lucazeau, G., Gaterie, A., 2001.** In situ Raman monitoring of chromium oxide scale growth for stress determination. *Journal of Raman Spectroscopy*, 32(9): 739-744. DOI: 10.1002/jrs.734.

- Mu, B., Wang, Q., Wang, A., 2015.** Effect of different clay minerals and calcination temperature on the morphology and color of clay/CoAl₂O₄ hybrid pigments. *RSC Advances*, 5(124): 102674-102681. DOI: 10.1039/C5RA19955G.
- Naef-Galuba, I., 1993.** Les bleus d'Egypte : les bleus célèbres en céramique à travers les âges et les cultures. *Revue de la Céramique et du Verre*, 69 : 41-44.
- Ospitali, F., Sabeta, T., Tullini, F., Nannetti, M.C., Di Lonardo, G., 2005.** The role of Raman microspectroscopy in the study of black gloss coatings on Roman pottery. *Journal of Raman Spectroscopy*, 36(1): 18-23. DOI: 10.1002/jrs.1259.
- Perraudau, M., 2004.** Lumière et couleur. *Technique de l'ingénieur*, ARTICLE / RÉF : C3340 V2.
- Petit, J., Roire, J., Valot, H., 2005.** *Encyclopédie de la peinture: formuler, fabriquer, appliquer. Tome 3*, EREC édition, Puteaux.
- Pierson, S., 2019.** True or False Defining the Fake in Chinese Porcelain. *Les Cahiers de FRAMESPA*, [en ligne] 31, mis en ligne le 01 juin 2019. URL : <http://journals.openedition.org/framespa/6168>.
- Pinto, A., 2019.** Au cœur de la matière : apports et limites de la science des matériaux à la question des « fausses » porcelaines chinoises. *Les Cahiers de Framespa* [en ligne], 31, mis en ligne le 01 juin 2019. URL : <http://journals.openedition.org/framespa/6461>.
- Pinto, A., Sciau, Ph., Zhu, T., Zhao, B., Groenen, J., 2019.** Raman study of Ming porcelain dark spots: Probing Mn-rich Spinel. *Journal of Raman Spectroscopy*, 50(5): 711-719. DOI: 10.1002/jrs.5568.
- Pinto de Matos, M. A., 1996.** *Chinese Export Porcelain from the Museum of Anastacio Gonçalves, Lisbon*. Philip Wilson, London.
- Pollard, A.M., Hatcher, H., 1986.** The chemical analysis of oriental ceramic body compositions. Part 2 – Greenwares. *Journal of Archaeological Science*, 13(3): 261-287. DOI: 10.1016/0305-4403(86)90063-4.
- Pollard, A.M., Hatcher, H., 1994.** The chemical analysis of oriental ceramic body compositions. Part 1: Wares from north China. *Archaeometry*, 36(1): 41-62. DOI: 10.1111/j.1475-4754.1994.tb01064.x.
- Polo, M., 1924.** *Le livre de Marco Polo* [traduction de A. J. H. Charignon]. Albert Nachbaur Éditeur, Pékin.
- Pouchou, J.-L., 2008.** Simulations de trajectoires électroniques par méthode de Monte-Carlo. In : *Microscopie électronique à balayage et microanalyses*. EDP Sciences, Les Ulis.
- Pouyet, E., 2014.** *New methods for the preparation and analyses of paint samples from Cultural Heritage artifacts with combined hyperspectral techniques*. Thèse en Physique des Matériaux, Université de Grenoble, Grenoble.
- Porter, Y., 2000.** Le cobalt dans le monde iranien. *TAOCI, SFECO-Findakly*, 1: 5-14.
- Prencipe, M., Mantovani, L., Tribaudino, M., Bersani, D., Lottici, P.P., 2012.** The Raman spectrum of diopside: a comparison between *ab initio* calculated and experimentally measured frequencies. *European Journal of mineralogy*, 24: 457-464.
- Qu, Y., Xu, J., Xi, X., Huang, C., Yang, J., 2014.** Microstructure characteristics of blue-and-white porcelain from the folk kiln of Ming and Qing Dynasties. *Ceramics International*, 40(6): 8783-8790. DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.01.100.

- Rasmussen, K. M., de La Fuente, G. A., Bond, A. D., Mathiesen, K. K., Vera, S. D. , 2012.** Pottery firing temperatures: a new method for determining the firing temperature of ceramics and burnt clay. *Journal of Archaeological Science*, 39(6): 1705-1716. DOI: 10.1016/j.jas.2012.01.008.
- Ravindra, A.V., Behera, B.C., Padhan, P., 2014.** Laser Induced Structural Phase Transformation of Cobalt Oxides Nanostructures. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 14: 1-5.
- Regert, M., Guerra, M.-F., Dupuis, G., 2015.** Physico-chimie des matériaux archéologiques et culturels. Editions des archives contemporaines, Paris.
- Revue annuelle de la Société française d'Étude de la Céramique orientale (ed.), 2005.** *TAOCI : Chine – Méditerranée, Routes et échanges de la céramique avant le XVIe siècle*, 4, Éditions Findakly, Paris.
- Rhodes, D., 1999.** *Terres et glaçures*. Dessain et Tolra, Paris.
- Rice, P., 2015.** *Pottery analysis, a sourcebook*. University of Chicago Press, Chicago – London, 2nd edition.
- Rivas-Murdiás, B., Salgueiriño, V., 2017.** Thermodynamic CoO-Co₃O₄ crossover using Raman spectroscopy in magnetic octahedron - shaped nanocrystals. *Journal of Raman Spectroscopy*, 48(6): 837-841. DOI: 10.1002/jrs.5129.
- Roisine, G., 2018.** *Céramiques glaçurées de Bernard Palissy : A la recherche des secrets d'un maître de la Renaissance*. Thèse en Physique et Chimie des Matériaux de l'Université de recherche Paris Science et Lettres.
- RRUFF Project, 2006.** *Database of Raman spectroscopy, X-ray diffraction and chemistry of minerals* [base de données en ligne]. Department of Geosciences, University of Arizona. Accès : <http://rruff.info>.
- Sahu, S. K., Huang, B., Lilova, K., Woodfield, B. F., Navrotsky, A., 2015.** Thermodynamics of Fe₃O₄-Co₃O₄ and Fe₃O₄-Mn₃O₄ spinel solid solutions at the bulk and nanoscale. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(34): 22286-22295. DOI: 10.1039/C5CP02972D.
- Sale S., 2015.** Relationship between gel rheology and specific surface area of nano-sized CoAl₂O₄ powder manufactured by autoignition technique. *Materials Letters*, 139: 498-500. DOI: 10.1016/j.matlet.2014.10.118.
- Salem, S., Bondioli, B., 2012.** Evaluation of green and blue cobalt aluminate spinels synthesised using the combustion method. Poster: http://www.nanoparticles.ch/archive/2012_Salem_PO.pdf.
- Sciau, Ph., Goudeau, Ph., 2015.** Ceramics in art and archaeology: a review of the materials science aspects. *The European Physical Journal B*, 88: 132. DOI: 10.1140/epjb/e2015-60253-8.
- Sciau, Ph., Wang, T., 2018.** Full-Field Transmission X-ray Microspectroscopy (FF-XANES) Applied to Cultural Heritage Materials: The Case of Ancient Ceramics. In: *Synchrotron Radiation - Useful and Interesting Application*. DOI : 10.5772/intechopen.83633.
- Sciau, Ph., Werwerft, M., Vernhet, A., Bémont, C., 1992.** Recherche sur les températures de cuisson et la nature des engobes des céramiques sigillées de la Graufesenque. *Revue d'Archéométrie*, 16 : 89-95.

Sciau, Ph., Leon, Y., Goudeau, P., Fakra, S. C., Webb, S., Mehta, A., 2011. Reverse engineering the ancient ceramic technology based on X-ray fluorescence spectromicroscopy. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26: 969-976. DOI: 10.1039/C0JA00212G.

Sciau, Ph., Noé, L., Colomban, Ph., 2016. Metal nanoparticles in contemporary potters' master pieces: Lustre and red « pigeon blood » potteries as models to understand the ancient pottery. *Ceramics International*, 42: 15349-15357. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.06.179.

Sciau, Ph., Brouca-Cabarrecq, C., Pinto, A., 2019. Les glaçures de céramiques chinoises colorées au fer : un matériau historique à fort potentiel en science de la matière ?. *Technè*, 47 : 144-149 (en cours de publication).

Sharma, S.K., Simons, B., Joder Jr., H.S., 1983. Raman study of anorthite, calcium Tschermak's pyroxene, and gehlenite in crystalline and glassy states. *American Mineralogist*, 68: 1113-1125.

Shebanova, O. N., Lazor, P., 2003. Raman spectroscopic study of magnetite (FeFe₂O₄): a new assignment for the vibrational spectrum. *Journal of Solid State Chemistry*, 174: 424-430. DOI: 10.1016/S0022-4596(03)00294-9.

Sickafus, K.E., John, M.W., Norman, W.G., 1999. Structure of spinel. *Journal of American Ceramic Society*, 82 (12): 3279-3292. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1999.tb02241.x.

Simsek, G., Colomban, Ph., Wong, S., Zhao, B., Rougeulle, A., Liem, N. Q., 2015. Toward a fast non-destructive identification of pottery: The sourcing of 14th-16th century Vietnamese and Chinese ceramic shards. *Journal of Cultural Heritage*, 16(2): 159-172. DOI: 10.1016/j.culher.2014.03.003.

Smith, G.D., Clark, R.J.H., 2004. Raman microscopy in archaeological science. *Journal of Archaeological Science*, 31: 1137-1160. DOI: 10.1016/j.jas.2004.02.008.

Smith, D.C., Bouchard, M., Lorblanchet, M., 1999. An initial Raman microscopic investigation of prehistoric rock art in caves of the Quercy District, S.W. France. *Journal of Raman Spectroscopy*, 30(4): 347-354. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4555(199904)30:4<347::AID-JRS379>3.0.CO;2-A.

Srisawad, N., Chaitree, W., Mekasuwandumrong, O., Praserttham, P., Panpranot, J., 2012. Formation of CoAl₂O₄ Nanoparticles via Low-Temperature Solid-State Reaction of Fine Gibbsite and Cobalt Precursor. *Journal of Nanomaterials*, 1. DOI: 10.1155/2012/108369.

Sun, X., Liu, Zhao, Z., Guo, M., Bao, M., Zhao, J., Tian, J., Zhang, J., Shen, L., Zhou, Y., Li, L., Guo, M., 2007. Les fouilles du four de Huangye dans le comté de Gong (Henan Province). *Huaxia Archaeology*, 4: 106-1929 (en Chinois).

Sundius, N., 1959. Some aspects of the technical development in the manufacture of the Chinese pottery wares of pre-Ming age. *Bulletin of the Museum of Fine Art*, 33: 107-123.

Tian, Yiheng, 1600. *Liu qing ri zha* ("Miscellanei sur des objets d'art précieux"). (Republished 1995), Shanghai Classics Publishing House, Shanghai.

Tite, M. S., 1969. Determination of the firing temperature of ancient ceramics by measurement of thermal expansion: a reassessment. *Archaeometry*, 11(1): 131-143. DOI: 10.1111/j.1475-4754.1969.tb00636.x.

Tite, M. S., 1999. Pottery Production, Distribution, and Consumption - The Contribution of the Physical Sciences. *Journal of Archaeological Method and Theory*, 6 (3): 181-233. DOI: 10.1023/A:1021947302609.

Tite, M.S., Wood, N., 2005. The technological Relationship between Islamic and Chinese glazed Ceramics prior to 16th Century AD. In : Revue annuelle de la Société française d'Etude de la céramique orientale (eds.), *Taoci : Chine-Méditerranée, Routes et échanges de la céramique avant le XVI^e siècle*, 4, Edition Findakly, Paris.

Tite, M.S., Freestone, I.C., Bimson, M., 1984. A Technological Study of Chinese Porcelain of the Yuan Dynasty. *Archaeometry*, 26(2): 139-154. DOI: 10.1111/j.1475-4754.1984.tb00329.x

Tite, M.S., Freestone, I.C., Wood, N., 2012. An investigation into the relationship between the raw materials used in the production of Chinese porcelain and stoneware bodies and the resulting microstructure. *Archaeometry*, 54(1): 37-55. DOI: 10.1111/j.1475-4754.2011.00614.x.

Torkian, L., Daghighi, M., Boorboor, Z., 2013. Simple and Efficient Rout for Synthesis of Spinel Nanopigments, *Journal of Chemistry*, Article ID 694531. DOI: 10.1155/2013/694531.

Trigault, N., 1616. *Histoire de l'expédition chrestienne au royaume de la Chine*. Horace Cardon, Lyon.

Van Lith, J.-P., 2000. *La céramique : dictionnaire encyclopédique*. Editions de l'Amateur, Paris.

Verger, L., 2015. *Les oxydes de chrome dans les pigments et les décors de porcelaine*. Thèse de Chimie Physique, Université Pierre et Marie Curie, Paris.

Viti, C., Borgia, I., Brunetti, B., Sgamellotti, A., Mellini, M., 2003. Microtexture and microchemistry of glaze and pigments in Italian Renaissance pottery from Gubbio and Deruta. *Journal of Cultural Heritage*, 4(3): 199-210. DOI: 10.1016/S1296-2074(03)00046-3.

Wang, Zongmu, 1556. *Jiang xi sheng da zhi. Tao shu* ("Chorographie de la province du Jiangxi. Volume sur les céramiques"). Disponible en chinois moderne.

Wang, Shimao, 1589. *Kui tian wai cheng* ("Annales écrites en retraite").

Wang, Q., 2006. The seventeenth century: a turning point in porcelain production in Jingdezhen. In: Chen, X., White, A. (eds.), *Seventeenth Century Jingdezhen Porcelain : from the Shanghai Museum and the Bulter's collections*. Scala Publishers, London: 43-57.

Wang, T., 2016. *A Multi-scale Study of Ancient Ceramics Using a Series of Analytical Techniques*. Thèse en Physique de la Matière, Université de Toulouse – INSA Toulouse, Toulouse.

Wang, L., Wang, C.S., 2011. Co speciation in blue decorations of blue-and-white porcelains from Jingdezhen kiln by using XAFS spectroscopy. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26(9): 1796-1801. DOI: 10.1039/c0ja00240b.

Wang, Q., Chin, L., Wang, C., 1993. *Underglaze Blue and Red: Elegant Decoration on Porcelain of Yuan, Ming and Qing*. Multi-Art, Hong Kong.

Wang, L., Zhu, J., Yan, Y., Xie, Y. et Wang, C., 2009. Micro-structural characterization of red decorations of red and green color porcelain (Honglvcai) in China. *Journal of Raman Spectroscopy*, 40(8): 998-1003. DOI: 10.1002/jrs.2218.

Wang, T., Zhu, T.Q., Feng, Y.X., Fayard, B., Pouyet, E., Cotte, M., De Nolf, W., Salomé, M., Sciau, Ph., 2016a. Synchrotron radiation-based multi-analytical approach for studying underglaze color: The microstructure of Chinese Qinghua blue decors (Ming dynasty). *Analytica Chimica Acta*, 928: 20-31. DOI: 10.1016/j.aca.2016.04.053.

Wang, W., Zhu, J., Jiang, J., Xu, C., Wu, S., Guan, L., Zhang, Z., Wu, M., Du, J., 2016b. Microscopic analysis of « iron spot » on blue-and-white porcelain from Jingdezhen imperial kiln in early Ming dynasty (14th-15th century). *Microscopy Research and Technique*, 79: 1123-1130. DOI: 10.1002/jemt.22766.

Wang, T., Zhu, T., Brunet, M., Deshayes, C., Sciau, Ph., 2016c. Raman study of Yuan Qinghua porcelain: the highlighting of dendritic CoFe₂O₄ crystals in blue decoration. *Journal of Raman Spectroscopy*, 48(2): 267-270. DOI: 10.1002/jrs.5029.

Watt, J.C.Y., 1979. Notes on the use of cobalt in later Chinese ceramics. *Ars Orientalis*, 11: 63-85.

Wen, R., Wang, C.S., Mao, Z.W., Huang, Y.Y., Pollard, A.M., 2007. The chemical composition of blue pigment on Chinese blue-and-white porcelain of the Yuan and Ming Dynasties (AD 1271-1644). *Archaeometry*, 49(1): 101-115. DOI: 10.1111/j.1475-4754.2007.00290.x.

Wen, R., Pollard, A.M., 2016. The Pigment Applied to Islamic *Minai* Wares and the Correlation with Chinese Blue-and-White Porcelain. *Archaeometry*, 58(1): 1-16. DOI: 10.1111/arc.12143.

Wen, J., Chen, Z., Zeng, Q., Hu, L., Wang, B., Shi, J., Zhang, G., 2019. Multi-micro analytical studies of blue-and-white porcelain (Ming dynasty) excavated from Shuangchuan island. *Ceramics International*, 45(10): 13362-13368. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.04.031.

Weyl, W.A., 1951. *Coloured Glasses*. Society of Glass Production, Sheffield.

Widjaja, E., Hong Lim, G., Lim, Q., Mashadi, A. B., Garland, M., 2011. Pure component Raman spectral reconstruction from glazed and unglazed Yuan, Ming and Qing shards: a combined Raman microscopy and BTEM study. *Journal of Raman Spectroscopy*, 42(3) : 377-382. DOI : DOI 10.1002/jrs.2721.

Wood, N., 1978. *Oriental glazes*. Pitman, London.

Wood, N., 1983. Provenance and technical studies of Far Eastern ceramics. In : K. Meitoku, *Trade ceramics studies 3*. Japan Society for the Study of Oriental Trade Ceramics, Kamakura: 119-144.

Wood, N., 1984. Some implications of recent analysis of Song yingqing ware from Jingdezhen. In: Shanghai Institute of Ceramics, eds., *Scientific insights on ancient Chinese pottery and porcelain*. Science Press, Beijing: 261-264.

Wood, N., 1999. *Chinese Glazes : Their origins*. Chemistry and Recreation. A & C Black Ltd, London.

Wood, N., Tite, M.S., Doherty, C., Gilmore, B., 2007. A technological examination of ninth-tenth century AD Abbasid blue-and-white ware from Iraq, and its comparison with eight century AD Chinese blue-and-white sancai ware. *Archaeometry*, 49(4): 665-684. DOI: 10.1111/j.1475-4754.2007.00327.x

Wu, J., Leung, P.L., Li, J.Z., Stokes, M.J., Li, M.T.W., 2000. EDXRF studies on blue and white Chinese Jingdezhen porcelain samples from the Yuan, Ming and Qing dynasties. *X-ray Spectrometry*, 29(3): 239-244.

DOI : 10.1002/(SICI)1097-4539(200005/06)29:3<239::AID-XRS423>3.0.CO;2-V .

Wu, J., Li, J.Z., Deng, Z.Q., Wang, C.S., 2004. Chinese Jingdezhen blue and white imperial porcelain. *Science in China Series E Technological Science*, 47(3): 366-375.

Wu, J., Pau, L.L., Li, J.Z., 2007. A study of the composition of Chinese Blue and White Porcelain. *Studies in Conservation*, 52 (3): 188-198. DOI: 10.1179/sic.2007.52.3.188.

Wu, X.H., Zhang, C., Goldberg, P., Cohen, D., Pan, Y., Arpin, T., Bar-Yosef, O., 2012. Early pottery at 20 000 years ago in Xianrendong Cave, Chine. *Science*, 336: (6089) : 1696-1700. DOI : 10.1126/science.1218643.

Wu, J., Zhang, M.-L., Wu, J.-M., Li, Q.-J. Cao, J.-W., Li, Q.-H., Zhao, H.-X., 2015. Raman and EDXRF Study on Overglaze Decorations of Jingdezhen Ceramics. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 35(5): 1266-1270 (en chinois). DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2015)05-1266-05.

Xie, G., Feng, S., Feng, X., Li, Y., Han, H., Wang, Y., Zhu, J., Yan, L., Li, L., 2009. Study on the elemental features of ancient Chinese white porcelain at Jingdezhen by INAA. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 267(5): 821-824. DOI: 10.1016/j.nimb.2008.12.020.

Yanyi, G., 1987. Raw materials for making porcelain and the characteristic of porcelain wares in North and South China ancient time. *Archaeometry*, 29(1): 3-19. DOI :10.1111/j.1475-4754.1987.tb00393.x

Yaocheng, C., Yanyi, G., Hong, C., 1994. Sources of cobalt pigment used in Yuan blue and white porcelain wares. *Oriental Art*, 40(1): 14-19.

Yap, C.T., 1988. A quantitative spectrometric analysis of trace concentrations of manganese and cobalt in ceramics and the significance of As/Co and Mn/Co ratios. *Journal of Archaeological Science*, 15: 173-177.

Yap, C.T., Tang, S.M., 1984. X-ray fluorescence analysis of modern and recent Chinese porcelains. *Archaeometry*, 26: 78-81.

Yu, K.N., Miao, J.M., 1996. Non-destructive analysis of Jingdezhen Blue and White porcelains of the Ming dynasty using EDXRF. *X-ray Spectrometry*, 25(6): 281-285.

Yu, K.N., Miao, J.M., 1997. Locating the origins of blue and white porcelains using EDXRF. *Applied Radiation and Isotopes*, 48(7): 959-953.

Yu, K.N., Miao, J.M., 1998. Multivariate analysis of the energy dispersive X-ray fluorescence results from blue and white Chinese porcelains. *Archaeometry*, 40(2): 331-339. DOI: 10.1111/j.1475-4754.1998.tb00841.x

Yu, K.N., Miao, J.M., 1999. Characterization of blue and white porcelains using Mn/Fe ratio from EDXRF, with particular reference to porcelains of the Xuande period (1426 to 1435 A.D.). *Applied Radiation and Isotopes*, 51(3): 279-283. DOI: 10.1016/S0969-8043(99)00059-7.

Zayat, M., Levy, D., 2000. Blue CoAl_2O_4 Particles Prepared by the Sol–Gel and Citrate–Gel Methods. *Chemistry of Materials*, 12(9): 2763-2769. DOI: 10.1021/cm001061z.

Zboril, R., Mashlan, M., Petridis, D., 2002. Iron (III) Oxides from Thermal Processes Synthesis, Structural and Magnetic Properties, Mössbauer Spectroscopy Characterization, and Applications. *Chemistry of Materials*, 14(3) : 969–982. DOI: 10.1021/cm0111074 .

Zhang, F. K., 2000. *Science of Chinese ancient ceramics*. Shanghai People's Fine Arts Publishing House, Shanghai (en Chinois).

Zhang, F., Cowell, M., 1989. Les sources de pigment bleu cobalt dans la Chine ancienne. *Sciences archéologiques et de la conservation*, 1 : 23-27 (en Chinois).

Zhang, A., Mu, B., Luo, Z., Wang, A., 2017. Bright blue halloysite/CoAl₂O₄ hybrid pigments: Preparation, characterization and application in water-based painting. *Dyes and Pigments*, 139: 473-481. DOI: 10.1016/j.dyepig.2016.12.055.

Zhang, A., Mu, B., Wang, X., Wen, L., Wang, A., 2018a. Formation and Coloring Mechanism of Typical Aluminosilicate Clay Minerals for CoAl₂O₄ Hybrid Pigment Preparation. *Frontiers in Chemistry*, 6: Article 125. DOI: 10.3389/fchem.2018.00125.

Zhang, A., Mu, B., Li, H., An, X., Wang, A., 2018b. Cobalt blue hybrid pigment doped with magnesium derived from sepiolite. *Applied Clay Science*, 157: 111-120. DOI: 10.1016/j.clay.2018.02.032

Zhong D., Guo M., Hu Y., Liu S., Dong J., Li Q., 2019. Non-destructive Analysis of Iron Rich Porcelains Excavated from Qingliangsi Site in Baofeng County, Henan Province. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 39: 172-179.

Zhou, R., 2004. Les usages liés à la céramique à Jingdezhen. Jiangxi gaoxiao chubanshe, Nanchang (en Chinois).

Zhou, Y., Hu, Y., Tao, Y., Sun, J., Cui, Y., Wang, K., Hu, D., 2016. Study on the microstructure of the multilayer glaze of the 16th-17th century export blue-and-white porcelain excavated from Nan'ao-I Shipwreck. *Ceramics International*, 42(15): 17456-17465. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.08.050.

Zhu, T. Q., Huang, H., Wang, H. M., Hu, L. M., Yi, X. B., 2011. Comparison of celadon from the Yaozhou and Xicun kilns in the Northern Song Dynasty of China by X-ray fluorescence and microscopy. *Journal of Archaeological Science*, 38(11): 3134–40. DOI: 10.1016/j.jas.2011.07.017.

Zhu, J., Luo, W., Chen, D., Xu, W., Ming, C., Wang, C. et al., 2013. New insights into the role of Mn and Fe in coloring origin of blue decoration of blue-and-white porcelains by XANES spectroscopy. *Journal of Physics: Conference Series*, 430(1): 012066.

Zhu, T.Q., Ding, X., Kusimba, C.M., Feng, Z.Y., 2015. Using laser ablation inductively coupled plasma mass spectroscopy (LA-ICP-MS) to determine the provenance of the cobalt pigment of Qinghua porcelain from Jingdezhen in Yuan Dynasty of China (1271-1368AD). *Ceramics International*, 41(8) : 9878-9884. DOI : 10.1016/j.ceramint.2015.04.064.

Zhu, T.Q., Zhang, Y.C., Xiong, H., Feng, Z.Y., Li, Q., Cao, B.L., 2016. Comparison of the Different Types of Qinghua Porcelain from Jingdezhen in the Yuan Dynasty of China (ad 1271–1368) by Micro X-ray Fluorescence Spectroscopy (μ-XRF) and Microscopy. *Archaeometry*, 58(6): 966-978. DOI: 10.1111/arc.12215.

Zoppi, A., Lofrumento, C., Castelluchi, E.M., Sciau, Ph., 2008. Al-for-Fe substitution in hematite: the effect of low Al concentrations in the Raman spectrum of Fe₂O₃. *Journal of Raman spectroscopy*, 39(1): 40-46. DOI: 10.1002/jrs.1811.

SOURCES ANCIENNES ET BIBLIOGRAPHIE

Zuo, J., Xu, C., Hou, B., Wang, C., Xie, Yi, Qian, Y., 1996. Raman spectra of Nanophase Cr_2O_3 . *Journal of Raman Spectroscopy*, 27(12): 921-923. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4555(199612)27:12<921::AID-JRS57>3.0.CO;2-L.

Zuppiroli, L., Bussac, M.-N., Grimm, C., 2003. *Traité des couleurs*. Presses polytechniques universitaires romandes, Lausanne.

La porcelaine à décor bleu et blanc, ou porcelaine *qinghua*, est l'une des céramiques les plus célèbres au monde. Produite dès le XIII^e siècle dans les fours de Jingdezhen (province du Jiangxi), elle se caractérise par l'usage d'un décor sous glaçure à base de métaux de transition (cobalt principalement mais également fer ou manganèse). Ce type de porcelaine est constitué d'une structure en couche qui se prête particulièrement bien à une décomposition en différents systèmes (glaçure, zone pigmentaire, pâte, interface entre la pâte et la glaçure dans les zones sans décor). Notre thèse a pour objet l'étude de la microstructure des différents systèmes et sous-systèmes constituant la porcelaine afin, par une approche de type «*rétro-ingénierie*», de remonter aux procédés techniques à l'origine de la fabrication de ces objets. Pour ce faire, 33 échantillons datés des dynasties Yuan (1279-1368), Ming (1368-1644) et Qing moyenne (1736-1850), fabriqués sur le site de Jingdezhen, ont été étudiés selon une approche multi-analytique.

L'étude a permis de mettre en évidence une homogénéité de la composition et des conditions de cuisson des pâtes à haute température, traduisant la standardisation du procédé technique. Les glaçures sont également relativement homogènes à l'exception de certaines glaçures plus riches en calcium qui permettaient une cuisson à plus basse température. Les évolutions technologiques les plus importantes concernent le pigment de cobalt employé pour peindre le décor bleu sous glaçure. Les analyses ont permis de confirmer deux origines différentes du minerai : un cobalt riche en fer probablement originaire de Perse, employé sous la dynastie Yuan (1279-1368), et un cobalt local riche en manganèse et nickel utilisé à partir de la dynastie Ming moyenne (1436-1572). On voit également se développer au Ming moyen (1436-1572), un pigment de synthèse, l'aluminate de cobalt (CoAl_2O_4) probablement formé par la réaction à haute température du minerai de cobalt et d'une argile aluminosiliceuse. Le pigment de cobalt obtenu est ensuite mélangé à des phases riches en calcium entraînant la croissance de cristaux aciculaires d'anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), autour des grains de pigment, durant la cuisson. La présence de nombreux gros grains de pigments riches en cobalt, entourés d'une couche épaisse de cristaux d'anorthite permet l'obtention de la couleur bleue la plus intense. Enfin, l'étude fine de la microstructure a permis d'identifier des microstructures «*déviantes*» appartenant à des vases qui pourraient être des copies modernes.

Blue-and-white porcelain, or *qinghua* porcelain, is one of the most famous types of ceramics in the world. Produced since the 13th century in Jingdezhen kilns (Jiangxi Province), it is defined by the use of an underglazed decoration based on transition elements (mainly cobalt but also iron or manganese). This type of porcelain presents a layered structure easily divided in different systems (glaze, pigment zone, body, body-glaze interface in white zones). Our thesis is dedicated to the microstructural study of the different systems and sub-systems by a “reverse-engineering” approach to uncover the manufacturing process. To do so, we studied 33 samples from the Yuan (1279-1368), Ming (1368-1644) and Middle Qing (1736-1850) Dynasties, produced in Jingdezhen, using a multi-analytical approach.

This study highlighted the uniformity in chemical composition and firing conditions of the body implying the standardisation of the manufacturing process. Glaze chemical compositions are also rather homogeneous except from some glazes richer in calcium, which could allow the use of a lower firing temperature. The main technological evolutions concern the underglazed blue pigment. The chemical composition confirmed two geological origins: a Fe-rich cobalt probably from Persia used during the Yuan Dynasty (1279-1368), and a local Mn-rich and Ni-rich cobalt used since the Middle Ming Dynasty (1279-1368). We also observed the development of a synthesis pigment, cobalt aluminate (CoAl_2O_4), during the Middle Ming Dynasty (1436-1572). It was probably synthesised from the high temperature reaction of cobalt ore with an aluminosiliceous clay. The cobalt pigment is then mixed with Ca-rich phases leading to the growth of anorthite crystals ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) around the pigment grains during firing. The bright blue colour is obtained with the presence of large Co-rich pigment grains surrounded by a thick anorthite layer. Finally, the microstructure study allows us to identify “deviant” microstructure on wares which could be modern copies.