



HAL
open science

Couleurs minérales et végétales. Matérialité, technicité, apparence. Développements méthodologiques en archéométrie.

Aurélie Mounier

► To cite this version:

Aurélie Mounier. Couleurs minérales et végétales. Matérialité, technicité, apparence. Développements méthodologiques en archéométrie.. Chimie. Université Bordeaux Montaigne, 2023. tel-04366274

HAL Id: tel-04366274

<https://hal.science/tel-04366274>

Submitted on 3 Jan 2024

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.

Couleurs minérales et végétales.

Matérialité, technicité, apparence. Développements méthodologiques en archéométrie.

Aurélie MOUNIER



Université Bordeaux Montaigne, Archéosciences Bordeaux, UMR 6034

10 mars 2023

Maria MELO, Professeure Université Nouvelle de Lisbonne
Laurent SERVANT, Professeur Université de Bordeaux
Caroline TOKARSKI, Professeure Université de Bordeaux
Pascal BERTRAND, Professeur Université Bordeaux Montaigne
Rémy CHAPOULIE, Professeur Université Bordeaux Montaigne

Rapporteur
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur

Remerciements

De nombreuses personnes ont contribué de près ou de loin à ce travail et à ces années de recherche. Chaque rencontre a été riche et a apporté une pierre à l'édification de mes problématiques de recherche. J'ai reçu des soutiens sans faille, bénéficié de collaborations de longue date, beaucoup de confiance et je souhaite, aujourd'hui, remercier toutes ces personnes qui ont croisé mon chemin. La liste est longue, je ne pourrai citer ici tout le monde mais sachez que j'aurai une pensée pour chacun d'entre vous.

Dans le cadre de l'exercice de la HDR, je remercie les membres du jury Maria, Caroline, Pascal et Rémy d'avoir accepté de discuter de mon parcours et de mes travaux. A Laurent, le garant de cette HDR au croisement de diverses disciplines et sections.

Un grand merci à l'Université Bordeaux Montaigne (notamment son Ecole Doctorale), au Centre National de la Recherche Scientifique pour les contrats obtenus et la valorisation de mes travaux. Aussi, pour leur soutien financier, la région Nouvelle Aquitaine, le labex des Sciences Archéologiques de Bordeaux et le Grand Programme de Recherche « Human Past ».

De nombreuses institutions ont largement contribué au bon déroulement de mes travaux de recherche en donnant les accès et les autorisations d'études : la DRAC Aquitaine et Midi-Pyrénées, la Mairie de Bordeaux, le musée d'Aquitaine, le musée d'ethnographie de Bordeaux, le musée de Saragosse, d'Aubusson, de Libourne, de Cluny, la Manufacture des Gobelins, le Mobilier National... Dans ces lieux, nous avons été accompagnés par des équipes de conservateurs, restaurateurs, régisseurs qui ont permis les analyses et le bon déroulement des missions et la mise en place de notre méthodologie analytique *in situ*.

Le développement des collaborations, des problématiques et de nouvelles méthodes a été largement impulsé par Floréal Daniel qui m'a pris sous son aile dès 2004 et m'a embarquée dans l'aventure de l'analyse des pigments et des peintures. Nous avons sillonné les routes de la Gironde, de la Dordogne, des Pyrénées et d'Espagne pour aller étudier des œuvres. Nous avons voyagé en Europe et aux USA pour exposer nos travaux par des conférences. On aura mangé du Saltimbocca à Rome, Florence ou Sienne, les tétons de Sainte Agathe à Catane, du crocodile à Tampa. On aura survécu aux fientes de pigeons des églises humides et froides d'Aquitaine, aux spectres de l'au-delà dans les maisons médiévales, aux prélèvements à 8 m de haut en équilibre sur une échelle... Merci à toi, Flo, pour toutes ces belles années.

Une grande gratitude à Sylvain Lazare de l'ISM pour nos années de développement autour du LED μ SF, pour m'avoir encouragée dans le dépôt du brevet, pour vos conseils et votre bienveillance, mêmes des années après votre départ en retraite.

Plus récemment, un grand merci à Rémy pour avoir cru au pôle « Pigment », pour ton soutien, nos codirections de thèses et échanges divers.

Une pensée lumineuse pour Ourida avec qui nous avons refait un autre monde. Merci pour ta présence, tes encouragements, ton écoute attentive, ta joie de vivre et ton énergie !

Merci à Maud et Markus pour nos années de travaux autour des polychromies médiévales... une belle collaboration à renouveler !

L'étude de la tapisserie m'a amenée à accompagner Hortense et Pauline dans leur codirection de thèse. J'ai rencontré deux jeunes super chercheuses, sérieuses, bosseuses avec qui j'adore travailler et je suis certaine que nous resterons en contact encore longtemps ! Vous m'avez fait grandir, merci. De fil en aiguille, la rencontre avec Charlotte Marembert a ouvert une multitude de pistes de recherche sur les couleurs et matières tinctoriales.

Plus largement, je souhaite témoigner toute ma reconnaissance envers les collègues de l'IRAMAT-CRP2A/Archéosciences Bordeaux, de l'ISM (Laurent, Colette, Gwénaëlle, Christian), d'Archeovision-prod (Pascal, Loïc, Bruno & co), d'Ausonius, de PACEA, du Centre F.-G. Pariset (Pascal, Haude), d'UBM (Pascal R.) et du CBMN (Caroline, Boutayna) pour les plus proches. Aussi, aux collègues de l'université de Saragosse (Josefina), Bilbao (Kepa) et collaborations plus récentes (Université Nova de Lisbonne, INHA, LRMH)...

Pour leur accompagnement, merci à l'équipe d'Aquitaine Sciences Tranfert (chef de projet, ingénieurs, juristes) pour le dépôt du brevet, la levée de fonds, la maturation (réalisation d'un prototype) et la signature d'une licence d'exploitation.

Je remercie l'équipe enseignante en Archéométrie d'UBM de m'avoir offert la possibilité de donner des heures de cours depuis 2007 ainsi que la Maison pour la Science d'Aquitaine.

Un merci aux Médias tels que le CNRS (Journal du CNRS, CNRS Images, CNRS Innovations, TF1, Radio Télévision Suisse (RTS)... pour la valorisation.

Enfin, j'envoie mes plus belles pensées à mon noyau dur, les proches qui partagent mon quotidien pour leur soutien sans faille. Mes enfants, Mayline et Shan pour avoir bien su grandir, pour leur empathie et leur compassion à mon égard, d'avoir accepté mes absences ponctuelles et que mon travail s'invite un peu trop souvent à la maison ! À toi qui a élu domicile sous mon nombril et qui m'a accompagnée dans l'écriture de cette HDR, une véritable raison pour engager ce travail rédactionnel et clore ce projet. À ma maman pour avoir toujours cru en moi ; à ma sœur pour son amour ; à mon frère pour ses clins d'œil ; à mes grands-parents, mon père et tous les autres... À toi, mon compagnon, pour avoir apporté tant de lumière et cette si belle énergie à ma vie, de m'avoir permis de poser un autre regard sur ces milliers de petites choses. Merci !

*À mes dizygotes, Mayline et Shan,
parce que tout vivre à deux est bien plus fun ;)*

Sommaire

Avant-propos	p.9
Introduction	p.11
I- Mise en place de l'étude des pigments et peintures murales médiévales à l'IRAMAT-CRP2A (2004-2010)	p.12
I-1 Apports de la chimie à la réinterprétation d'une peinture du XVI ^e siècle. Le forgeron nègre, château de Bannes (Dordogne)	p.16
I-2 La restauration excessive et impertinente d'une peinture médiévale au début du XIX ^e siècle : le cas de Saint-Macaire en Gironde	p.17
I-3 « Fantômes » de dorures dans la peinture murale médiévale dans le sud-Ouest de la France	p.18
I-4 Aspects perceptifs dans la peinture médiévale. Le cas des « faux-bleus »	p.22
I-5 L'image dévoilée. Vers une restitution virtuelle des polychromies.....	p.25
I-6 Iconographie et hiérarchie implicite des matériaux	p.28
I-7 Déplacements d'ateliers et circulation de matières premières	p.31
I-8 Histoire des pratiques et des techniques de dorure	p.33
I-9 Assurer la pérennité des œuvres du patrimoine. Conservation préventive et curative	p.35
I-10 Méthodologie traditionnelle employée lorsque l'échantillonnage est permis...p.37	
II- Les enluminures médiévales, un tournant dans le développement méthodologique (2012-2016)	p.39
II-1 Émergence d'une nouvelle approche analytique	p.39
II-2 Boîte à outils	p.40
Conclusion des parties I et II	p.43
III- De la couleur minérale vers la couleur végétale (XI^e – XIX^e s.). Évolution des problématiques et poursuite des développements méthodologiques (2016-2022...)	p.45
III-1 Les colorants d'origine végétale et animale.....	p.47
III-2 Développements méthodologiques.....	p.50
III-3 Quelques applications	p.54
III-3-1 Les fleurs du Japon dans l'art de l'estampe du Musée de Saragosse (Espagne)	p.54

III-3-2 Les couleurs retrouvées des tapisseries XVIII ^e s. d'Aubusson (Creuse)....	p.65
III-3-3 Les textiles sibériens en peaux de poisson du Musée Ethnographique de Bordeaux (Aquitaine)	p.71
III-3-4 Une icône de la tapisserie médiévale, « La Dame à la Licorne » (Musée de Cluny)	p.73
Conclusion de la partie III	p.77
Synthèse finale et perspectives	p.79
IV- Bibliographie succincte	p.84

Avant-propos

Ma double formation en histoire de l'art et en physique appliquée me positionne à l'interface entre les sciences humaines et les sciences dures, ce qui représente un atout certain pour le portage de programmes de recherche et l'encadrement de doctorants ayant reçu, entre autres, l'enseignement du Master « Archéométrie » de l'université Bordeaux Montaigne. Ce mémoire retrace en trois volumes l'évolution de mes recherches, problématiques et objets étudiés, mon parcours et mes publications en vue d'obtenir mon Habilitation à Diriger des Recherches autour de l'étude de la couleur.

Mes recherches, menées à l'IRAMAT-CRP2A depuis une quinzaine d'années dans le cadre de divers contrats (doctoral, postdoctoral, ingénieure de recherche en CDD) et projets¹, m'ont permis d'être lauréate au concours d'ingénieure de recherche du CNRS et de prendre mes fonctions au sein de ce même laboratoire le 1^{er} décembre 2018.

L'originalité de mes travaux, essentiellement pluridisciplinaires, me permet d'aborder une œuvre selon différents points de vue : historique (étude des sources écrites), histoire de l'art (description de l'œuvre, iconographie), processus de création (chaîne opératoire, identification des matériaux et techniques, provenance et procédés de fabrication...), compréhension des phénomènes d'altération, grâce aux analyses physico-chimiques dont les résultats aident la conservation et la restauration des œuvres, la perception et la restitution virtuelle des couleurs. Par exemple, ces différents aspects ont été traités au cours de mon doctorat qui portait sur l'étude des *dorures dans les peintures murales du Sud-Ouest de la France* (Mounier, 2010) ou, plus récemment, pour la restitution du portail Royal de la cathédrale de Bordeaux (Mounier, Daniel, 2016).

Outre la maîtrise des différentes techniques analytiques, j'ai aussi contribué au développement et à l'évolution de la méthodologie puisque l'usage de méthodes portables, non-invasives est devenu indispensable à l'étude d'œuvres de musée. J'ai notamment participé au développement de nouveaux systèmes comme l'imagerie hyperspectrale, la fluorimétrie, des méthodes spectroscopiques dans le domaine visible ou proche infra-rouge (FORS-VIS, FORS-NIR), ouvrant de nouveaux champs d'études comme celui des colorants des textiles et tapisseries. J'ai aussi contribué à la réalisation de base de données de spectres de référence ce qui constitue aujourd'hui un référentiel important (~5000 spectres). En 2014, avec deux de mes collègues et grâce à l'accompagnement de la SATT Aquitaine, nous avons déposé un brevet d'invention auprès de l'INPI (1^{er} brevet d'UBM) pour un spectrofluorimètre portable à LED (LED_μSF) permettant l'analyse des pigments, colorants et

¹ Participation active à plus d'une quinzaine de projets : expérience solide (montage de projet, ...) et dialogue facilité avec les détenteurs des œuvres (conservateurs, restaurateurs, musées, DRAC, mairies...).

liants grâce à des sources ultraviolettes.² Le système est aujourd'hui commercialisé par une société allemande, Freiberg Instruments, et voit des applications dans des domaines aussi divers que l'agro-alimentaire, le contrôle qualité ou la pharmaceutique.

Nos résultats, largement publiés, donnent au laboratoire dans ce domaine une reconnaissance internationale, notamment à travers ma participation à de nombreux colloques nationaux et internationaux, la publication d'articles dans des revues à comité de lecture faisant référence en la matière. Je suis membre du groupe de travail « Scientific Research » de l'ICOM-CC (international Council of Museums-Conservation Committee) depuis 2012.

Du point de vue de l'encadrement et de la formation, j'ai eu l'occasion de co-encadrer une quinzaine de stagiaires de diverses formations (histoire de l'art, physique, chimie) et niveaux (licence, master 1 et master 2, DUT de mesures physiques) dont trois ont soutenu une thèse. Actuellement, je suis co-directrice de deux thèses, l'une portant sur l'étude des colorants des tapisseries XVIII^e à Aubusson, dont le financement a été obtenu grâce à un programme de la région Nouvelle Aquitaine que je porte, et l'autre sur la tenture de la Dame à la licorne (XV^e, Musée de Cluny, allocation CNRS et projet GPR). J'ai également dispensé des cours (magistraux et travaux dirigés) dans mes domaines de compétences aux étudiants de licence « histoire de l'art et archéologie » et de master « régie des œuvres » sur les méthodes d'analyse et datation en archéométrie, sur des thèmes comme : l'étude des peintures murales et des enluminures médiévales ; l'application de l'imagerie hyperspectrale et la fluorimétrie ; les 'digital humanities' ; l'art et la science (expertise et authentification des œuvres d'art, méthodes d'imagerie et d'analyse des peintures...), pigments, matières colorantes et dégradation. En 2018, je me suis aussi investie dans le cadre de formations proposées par la Maison pour la Science en Aquitaine pour des professeurs de collèges et lycées, à travers une intervention sur l'interaction lumière / matière. Ces différentes implications auprès d'un public varié m'ont permis d'acquérir une forte expérience d'encadrement et d'enseignement, et de stimuler mon goût pour la formation et la transmission des connaissances.

Enfin, dans le cadre de l'Appel à Manifestation d'Intérêt (AMI) pour les Grands Programmes de Recherche (GPR) de l'IdEx, je suis l'une des « Principal Investigators » du projet « Human Past » porté par Francesco D'Errico et Adeline le Cabec de PACEA. Avec Bruno Dutailly (ingénieur CNRS à Archeovision) nous avons en charge l'une des grandes questions posées dans le cadre de ce GPR : *How can the study of cultural heritage improve our knowledge of the human past while promoting its protection and strengthening societal and community development ?* À ce titre, j'anime, coordonne et

² Brevet en France en décembre 2014 (n°1463318) et extension de protection internationale, en décembre 2015 (PCT/FR2015/053744) ; signature d'une Licence d'exploitation en juillet 2018 avec une société allemande, Freiberg Instruments.

organise les projets de recherche d'une cinquantaine de collègues appartenant au Département des Sciences Archéologiques de Bordeaux.

Le détail de mon parcours universitaire, contrats, programmes de recherche, encadrements, responsabilités et enseignements seront développés dans le volume 2.

Introduction

L'histoire de l'art considérée notamment comme une analyse de l'image dans ses aspects esthétiques, formels et focalisés sur l'œuvre, est née au XVIII^e siècle (Winckelmann, 1764). Elle possède sa propre méthodologie basée sur les aspects très variés dans le champ des sciences humaines : sociaux (Hauser, 1951), iconologiques (Panofski, 1967), etc... Cependant, l'analyse de l'œuvre telle que nous la voyons aujourd'hui peut être gênée en raison du passage du temps qui a le plus souvent perturbé l'image plus ou moins profondément en raison de l'altération des matériaux, le jaunissement des vernis, les repeints et restaurations successives.

La prise en compte de la dimension matérielle de l'œuvre, au-delà des aspects formels, est par conséquent, une nécessité qui a conduit depuis la fin du XIX^e siècle (Chaptal, Chevreul, ...) et plus encore au cours du XX^e, avec la création de laboratoires scientifiques associés aux musées (C2RMF), à faire contribuer les sciences physiques et chimiques à l'interprétation et l'analyse de l'historien de l'art. Ces disciplines traitent de problématiques liées, d'une part, à la question des techniques, des pratiques d'atelier, de la circulation de matériaux et, d'autre part, à la compréhension des phénomènes d'altération, la modification des couleurs, la mise en évidence de repeints ou de restaurations, l'évolution de la perception des couleurs, travaux qui peuvent conduire à une restitution aussi fidèle que possible de l'état originel de l'objet. On sait, sur ce dernier point, les apports de la restitution numérique 3D à la compréhension de sites archéologiques, par exemple.

Dans une première partie, il s'agira de passer en revue les différents apports et problématiques traitées de 2004 à 2010 avec l'implantation d'une nouvelle thématique de recherche au sein de l'IRAMAT-CRP2A : l'étude des pigments et matières colorantes portée par Floréal Daniel, ingénieur de recherche CNRS. En effet, j'ai pu, dès ma maîtrise, découvrir l'archéométrie et me former à l'étude et l'analyse des peintures anciennes. J'ai ainsi participé à de nombreux projets de recherches et développé un partenariat local et international.

Dans une seconde partie, je m'attacherai à montrer comment une autre manière de travailler a émergé entre 2010 et 2016.

Dans une troisième partie, je montrerai comment les problématiques de recherche ont évolué et comment le développement méthodologique a permis de traiter de nouveaux sujets de recherche comme l'étude des colorants issus

de matières végétales. Ainsi, j'ai largement contribué à l'acquisition et à la mise en place d'une méthodologie nouvelle, portable et non-invasive.

L'idée générale est de montrer l'apport des analyses pour la compréhension des œuvres, d'une époque, des matériaux et techniques employés, de l'apport à l'histoire de l'art et à notre connaissance plus générale des matériaux de la couleur pour des œuvres allant du XI^e au XX^e siècle. Les résultats issus de chacune des études ont été publiés et vous pourrez vous y référer aisément.

I- Mise en place de l'étude des pigments et peintures murales médiévales à l'IRAMAT-CRP2A (2004-2010)

De ma contribution à l'étude d'une trentaine de peintures murales médiévales (entre le XI^e et le XVII^e siècle) dans le Sud-Ouest de la France et le nord de l'Espagne, j'ai tiré quelques exemples qui illustreront les différents aspects de l'apport des méthodes des sciences dites « exactes » au champ de connaissances de l'histoire de l'art.

Ces recherches ont été conduites dans le cadre de projets financés en contexte national ou international à l'IRAMAT-CRP2A. J'y ai conduit mon travail de thèse portant sur le double aspect des pratiques et techniques de dorure dans les peintures murales médiévales et des relations qui s'établissent entre matériaux de la peinture et iconographie.

Par ailleurs, j'ai contribué à la plupart des projets développés au sein du pôle « peintures et matières colorantes » ce qui m'a confrontée aux diverses problématiques liées aux relations entre l'image, son altération et sa restitution. Ces résultats ont pour la plupart été présentés à la communauté scientifique lors d'une vingtaine de colloques internationaux (ICOM, ISA, ICOMOS, GMPCA, ...) et dans des articles de revues à comité de lecture.

Durant ces années, je me suis formée sur les différents appareils du laboratoire et j'ai ainsi pu mener moi-même toutes les analyses.

Une méthodologie analytique a été mise en place afin d'observer et identifier les matériaux (pigments, liants, supports) et leurs altérations (Figure 1). Une fois les autorisations obtenues de la part du conservateur de l'œuvre ou de l'édifice étudié, d'effectuer des micro-prélèvements, une campagne d'échantillonnage était mise en place. Cette phase a toujours été menée en lien étroit avec le restaurateur des peintures murales en activité sur les chantiers sur lesquels nous sommes intervenus. Un examen des peintures en sa présence était riche en informations et les échanges permettaient de sélectionner les zones à analyser et procéder à un échantillonnage pertinent réalisé à l'aide d'un scalpel, à la fois minime (de l'ordre de quelques millimètres carrés) et représentatif de l'ensemble des couleurs ou altérations.

De retour au laboratoire, les prélèvements étaient référencés et observés aux microscopes optique et électronique à balayage. Cela permettait de

photographier à différents grossissements les échantillons, d'observer les couleurs, les éventuelles superpositions de couches ou altérations de surface. Lorsque la dimension du prélèvement était suffisante, une inclusion dans une résine permettait de réaliser une coupe stratigraphique.

Une analyse élémentaire était ensuite pratiquée sur les échantillons bruts ou inclus afin d'identifier les éléments présents dans les différentes couches (couche picturale, couche préparatoire, support...). En fonction des éléments trouvés dans les couches colorées, des hypothèses d'identification pouvaient ainsi être faites. Pour confirmer cela, des analyses moléculaires étaient menées par spectrométrie Raman. Par comparaison des spectres enregistrés sur les échantillons et ceux de la base de données, une identification était obtenue.

Enfin, dans certains cas, l'identification de la technique picturale et donc du liant employé était nécessaire, notamment dans le cas de peintures *a secco*³, pour les détrempe⁴ ou les peintures à l'huile (huile de lin). Nous avons expérimenté deux méthodes, les tests de coloration sur coupes minces et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) en mode réflectance totale atténuée (ATR). La première technique consiste à inclure l'échantillon dans une résine, réaliser plusieurs lamelles très fines et déposer un colorant⁵ qui permet de détecter la présence de protéines ou lipides, en colorant la couche où le liant est présent. Plus couramment, nous avons mené des analyses par IRTF/ATR à l'Institut des Sciences Moléculaires de Bordeaux. Dans le cadre de divers projets collaboratifs, nous avons bénéficié d'une formation et d'un accès facilité à certains appareils. L'avantage de la méthode est de pouvoir identifier précisément le liant. L'inconvénient majeur est la nécessité d'écraser l'échantillon sous une cellule de diamant qui rend, par la suite, l'échantillon inutilisable pour d'autres analyses. C'est pour cela que cette analyse était réalisée en dernier dans notre protocole et sur une sélection limitée d'échantillons.

Entre 2007 et 2010, d'autres méthodes sont venues compléter certaines études notamment l'usage de lampes ultraviolettes pour détecter les rehauts, vernis ou liants utilisés, la colorimétrie pour mesurer les couleurs, la spectrofluorimétrie pour des études plus poussées des liants employés dans les techniques de la dorure dans les peintures murales, et la mise en place de protocoles de vieillissements accélérés à l'humidité et température ou à la lumière.

Davantage de détails sur les méthodes sont donnés en I-10.

³ Peinture murale exécutée sur un enduit sec à base de chaux. La mise en couleur est achevée avec des pigments détrempeés dans de l'eau de chaux.

⁴ Technique de peinture où les couleurs sont broyées à l'eau puis délayées avec de la colle (d'os, de nerf, de peau de lapin... ou de la gomme arabique).

⁵ Pour les protéines, nous avons utilisé le noir amide 1, 2 et 3 et la fuchsine acide ; le noir soudan pour les lipides.

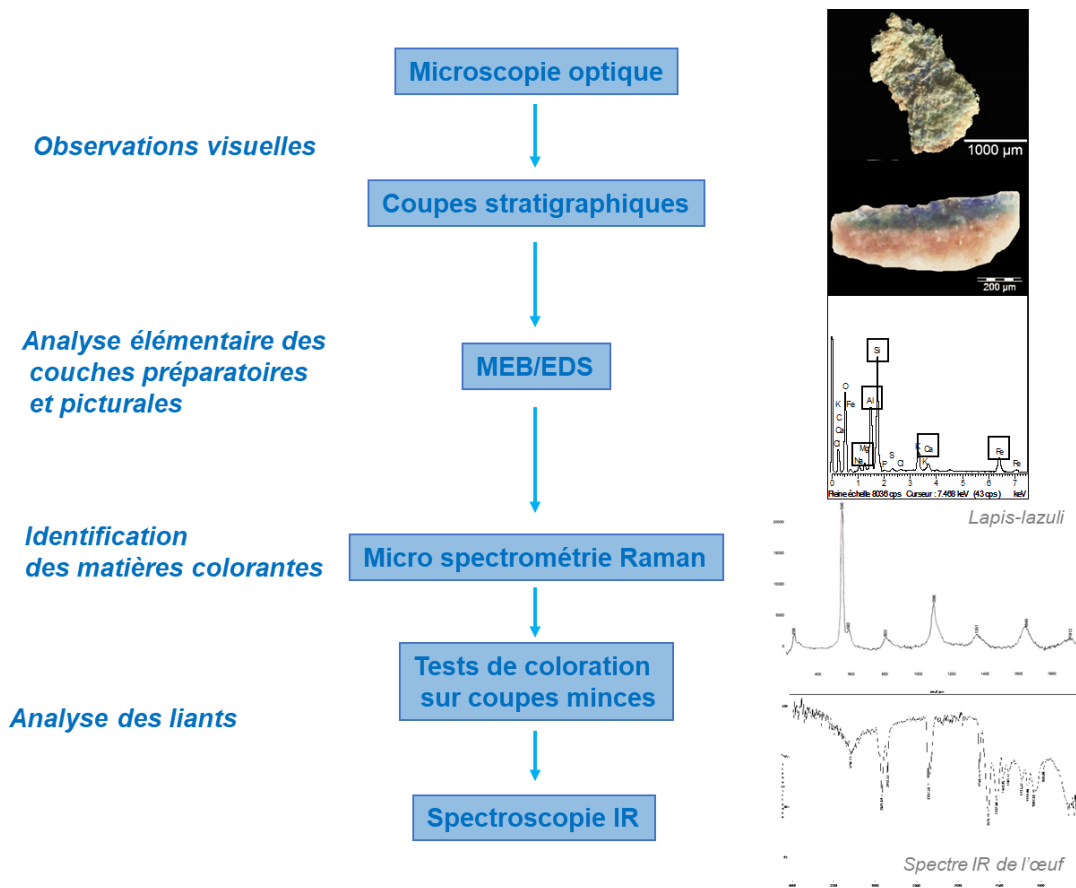


Figure 1 : Méthodologie appliquée à l'étude des peintures murales entre 2004-2010.

La couleur des peintures murales médiévales est essentiellement d'origine minérale. Majoritairement, on retrouve les ocres, ocre rouge (pigment hématite Fe_2O_3) et ocre jaune (pigment goethite $\text{FeO}(\text{OH})$) qui étaient des matériaux facilement accessibles et peu onéreux.

Pour les rouges, on utilise aussi le minium (oxyde de plomb Pb_3O_4) qui pouvait être trouvé en minéral souvent associé à la céruse mais aussi fabriqué par l'homme en calcinant du blanc de plomb. Le cinabre (sulfure de mercure HgS) pigment onéreux, était également employé.

Pour les jaunes, on retrouve également -mais plus rarement - l'orpiment (As_2S_3).

Le vert peut être réalisé à partir d'argiles vertes constituées de céladonite, un phyllosilicate du potassium $(\text{K}(\text{Mg},\text{Fe})(\text{Fe},\text{Al})(\text{OH})_2)$ et/ou de glauconie, silicate de fer hydraté $((\text{K},\text{Na})_2(\text{Fe}_{3+},\text{Fe}_{2+},\text{Al},\text{Mg})_4[\text{Si}_6(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_{20}](\text{OH})_4)$. On trouve également le vert au cuivre, la malachite ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$).

Les bleus sont de l'azurite ou du lapis-lazuli. Le premier est extrait des montagnes de Bohême, en Allemagne. C'est un carbonate de cuivre bleu ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$). Le second provient d'Afghanistan, d'Iran ou du Chili. Il est plus cher car son extraction demande un travail plus long, la roche étant

composée de lazurite ($\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24}\text{Na}_8\text{S}_2$), de calcite (CaCO_3) et de pyrite (FeS_2). Il faut donc séparer le pigment semi-précieux de lazurite (bleue) de la calcite et de la pyrite de fer afin d'éliminer les impuretés et obtenir un pigment le plus pur possible, lui conférant une couleur plus soutenue.

Le noir est souvent un noir de carbone (charbon de bois ou graphite), des oxydes de fer (Fe_3O_4) (la magnétite), en moindre mesure du noir d'ivoire. Les blancs sont issus de la calcite, autrement appelée blanc de Meudon, du blanc d'Espagne (carbonate de calcium, CaCO_3), pigment assez commun, et du blanc de plomb ou céruse ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$), un pigment obtenu à partir de lames de plomb attaquées par du vinaigre.

Dans le cadre des polychromies sur sculpture, on retrouve d'autres pigments comme le résinate de cuivre vert et des laques rouge et jaune de type garance et stil-de-grain.

La méthodologie présentée ci-dessus est particulièrement bien adaptée à la mise en évidence de la présence de ces pigments. L'analyse élémentaire donne les éléments présents et permet de proposer des hypothèses qui seront confirmées par spectrométrie Raman.

I – 1. Apports de la chimie à la réinterprétation d'une peinture du XVI^e siècle. Le « Forgeron nègre », Château de Bannes (Dordogne)

Les peintures de la tour méridionale du château de Bannes (Dordogne), recouvertes d'un badigeon rose furent dégagées en 1997 lors d'une campagne de restauration (Figure 2). L'étude iconographique consécutive à la redécouverte de ces peintures rencontrait quelques difficultés, liées aux carnations des personnages dont celle, énigmatique, d'un « forgeron nègre » déjà mentionné par le Marquis de Fayolle qui, en 1890, fit une description de ces peintures.



Figure 2 : Le forgeron nègre, château de Bannes (1m²).

L'analyse en laboratoire de quelques échantillons prélevés à la demande d'un historien d'art mit en évidence que la couleur actuelle du visage et des mains était due en réalité à une altération des blancs de plomb (PbCO₃) et du massicot (PbO) employés à l'origine pour donner une couleur rosée pour les carnations des figures. Les analyses ont identifié un sulfure de plomb et un œuf entier comme liant. Ce noircissement est dû à la présence d'un liant de type œuf et au badigeon rose qui recouvrait les peintures du XVI^e s.



Cette information permet de réorienter l'interprétation iconographique puisque le personnage principal n'était plus noir mais avait à l'origine une coloration

rosée. Par ailleurs, la compréhension du phénomène d'altération permettait d'envisager des méthodes chimiques et physiques (par laser, Cf. thèse de Sébastien Aze, 2005) de réversion de l'altération des blancs de plomb ou de faire appel à des méthodes de restitution virtuelle pour redonner une couleur aux carnations proches de l'origine. Pour plus d'informations, voir mon mémoire de maîtrise (Mounier, 2005).

I – 2. La restauration excessive et impertinente d'une peinture médiévale au début du XIX^e siècle : le cas de Saint-Macaire en Gironde

Il est parfois difficile, à l'œil, de distinguer les parties originales d'une peinture médiévale sous des repeints ou des restaurations postérieures. Le cas des peintures du XV^e s., de l'église Saint-Sauveur à Saint-Macaire (Gironde) en est un cas exemplaire (Figure 3).



Figure 3 : Saint-Macaire, repeints de Sandré, 1825 (~1m²).

Ces peintures furent restaurées en 1825 (avant la création des Monuments Historiques et des contrôles qu'ils avaient pour mission d'exercer) par un peintre verrier nommé Sandré (qui a signé son intervention, Figure 2). Ce « restaurateur » a, de toute évidence, réinterprété abusivement les scènes qu'il

ne comprenait pas, rendant plus difficile l'étude iconographique qui accompagna la campagne de restauration de ces peintures en 2006. L'échantillonnage et l'analyse des pigments employés par Sandré montra la garantie acquise de leur innocuité pour les couches médiévales sous-jacentes. Malgré l'incertitude à propos de l'état global de la couche picturale médiévale (malgré les quelques sondages qui se révélèrent rassurants sur ce point) et la facilité avec laquelle il était possible de retirer la peinture de Sandré, très pulvérulente, il fut décidé, en concertation, de conserver celle-ci comme témoignage. En parallèle, une tentative de restitution virtuelle basée sur l'analyse des pigments de la couche médiévale a montré que l'apparence des peintures avait été profondément modifiée par la restauration du XIX^e siècle. Seule une zone témoin fut dégagée pour témoigner de la présence de la peinture du XV^e siècle.

La palette des couleurs médiévale (azurite, cinabre, minium, ocre jaune et rouge) a été remplacée par des couleurs « typiques » du XIX^e siècle comme le sulfate de baryum, rouge de mars, ocre jaune, bleu de cobalt, vermillon (des tons « cassés » par l'ajout de sulfate de baryum blanc) qui, de plus, se sont altérées en entraînant des dégradations chromatiques (ce fut le cas de l'atacamite). Des liants organiques, à base de protéines, sont également identifiés. Ceci permettrait d'écarter l'hypothèse de la fresque pure proposée comme la technique utilisée pour leur exécution. Nous considérons qu'il s'agit plutôt d'une technique picturale à la chaux (sur enduit sec) ou mixte. Les repeints de Sandré en 1825 sont probablement appliqués à la détrempe (c'est-à-dire, avec un liant protéinique, tels que la colle, la caséine ou la gomme).

I – 3. « Fantômes » de dorures dans la peinture murale médiévale dans le Sud-Ouest de la France

La question de l'échantillonnage est primordiale pour garantir la pertinence de l'interprétation des données de l'analyse. Il est souvent nécessaire d'avoir recours à des méthodes d'imagerie sous éclairage UV, notamment pour distinguer les repeints ou les zones comportant des liants organiques sur les peintures murales médiévales. Nos travaux ont montré que, souvent, ces zones fluorescentes, localisées dans des zones précises de l'image (auréoles, attributs de saints ou d'apôtres, ...) sont les dernières traces d'éléments décoratifs métalliques (dorures) aujourd'hui disparues (voir les publications de Mounier *et al.*, entre 2009 et 2013).



Figure 4 : Meyrals, XVI^e s. Détail de la peinture de la voûte montrant le négatif d'un semi d'étoiles dorées selon la technique du zwishgold (or sur argent sur cire), aujourd'hui quasi totalement disparues (une étoile mesure ~ 5cm²).

Mes recherches ont montré que la dorure associée aux couleurs dans les peintures murales médiévales, tient une place importante au sein des thèmes iconographiques. L'inventaire des sites effectué dans le Sud-Ouest de la France illustre le fait que la dorure était très présente dès le XII^e siècle. Or les constituants de ce type de décor sont fragiles. La feuille métallique a souvent disparu et seule subsiste la couche adhésive d'origine organique. C'est pourquoi nous avons utilisé la propriété de ces liants à fluorescer sous éclairage UV afin de détecter les zones anciennement dorées. Dans les zones importantes du point de vue symbolique (auréole du Christ, couronne de la Vierge...), lorsque des fluorescences jaunes étaient visibles, nous avons constaté, après analyse de micro-prélèvements, que ces zones étaient des vestiges de dorures. Sur les coupes stratigraphiques des échantillons prélevés, c'est la couche de mixtion (liant) qui fluoresce. À Moissac (XII^e s., Tarn-et-

Garonne), par exemple, des fluorescences jaunes ont été observées, grâce à une caméra multispectrale, sur les auréoles des personnages importants. L'échantillonnage et les analyses de prélèvements qui y ont été réalisés ont montré la présence d'une feuille métallique (étain) et de blanc de plomb sur une couche préparatoire composée d'ocre jaune. L'étude de la fluorescence des liants organiques et en particulier des mixtions (liant lipidique + siccatif au plomb) employés pour coller la feuille métallique a permis de définir les conditions d'observation et de comprendre la spécificité de la fluorescence en fonction du type de liant et de son état d'altération. Grâce à ces outils, une recherche systématique des traces d'anciennes dorures dans les peintures murales du Sud-Ouest de la France a montré l'étendue des pratiques et la diversité des techniques de dorures sur des peintures dont l'apparence ne laissait pas soupçonner cette richesse de l'ornementation. Ce fut le cas des peintures de la tour de Veyrines à Mérignac (XIII^e s., Gironde), dont les analyses ont montré la présence d'étain et d'argent, associés au plomb et à l'ocre rouge sur les cordes d'instruments de musique, également sur celles de l'église Saint-Nicolas à Nogaro (XI^e s., Gers), de l'ancien logis abbatial à Moissac (XII^e s., Tarn-et-Garonne), sur la façade occidentale de la cathédrale de Cahors (XIII^e s., Lot), les peintures funéraires de la chapelle Sainte-Anne de la cathédrale Saint-André de Bordeaux (XIV^e, Gironde)...

L'étude par spectrofluorimétrie d'une dizaine de liants employés dans les techniques de dorure a permis de les discriminer et d'expliquer les fluorescences observées *in situ*. Les vieillissements accélérés d'huile de lin et d'huile de lin mêlée à du blanc de plomb (mixtion) notamment, montrent que la longueur d'onde dominante de la fluorescence se déplace vers les grandes longueurs d'onde, du bleu vers le jaune. Le blanc de plomb accélère ce vieillissement et augmente de manière significative l'intensité de fluorescence. Une fois établi ce constat, nous avons pu comprendre le phénomène de fluorescence et les chercher sur les sites pour trouver des traces d'éventuels anciens décors métalliques. Une fois ces fluorescences détectées et en fonction de la représentation (auréole, Christ...), nous effectuons un prélèvement pour l'analyser en laboratoire. L'apport de la fluorimétrie pour l'étude des fluorescences observées dans le cas des décors métalliques a été publié dans deux articles (Mounier *et al.*, 2011a et b).

L'analyse des micro-prélèvements effectués dans une quinzaine de sites montre que les techniques de dorure employées entre le XII^e et le XVI^e siècle sont variées : décors métalliques à la feuille d'or, d'argent et d'étain pour les périodes anciennes. La diversité de nature de ces métaux montre la volonté de hiérarchiser les scènes. Le choix du type de dorure est orienté par des considérations symboliques, économiques et/ou techniques ou par souci de réalisme (clés, épées, brocart appliqué). Toutes les feuilles métalliques ont été appliquées selon la technique de la mixtion (huile de lin mêlée à des composés de plomb (minium et blanc de plomb principalement). La technique de la dorure évolue peu entre le XI^e et le XVI^e siècle mais se diversifie davantage à la fin de la période considérée (*sgraffito*, *zwichgold*, brocart appliqué...) en

multipliant les couches et effets colorés. Dans tous les sites étudiés, il s'est aussi avéré qu'il existe un lien étroit entre le décor métallique et les pigments employés. Souvent, auprès de la feuille d'or, on retrouve le cinabre et le lapis-lazuli ; auprès de l'argent, le minium et l'azurite ; auprès de la feuille d'étain, des ocres. Ceci est vrai lorsque plusieurs types de feuilles métalliques ont été utilisées sur une même peinture (par exemple sur les peintures funéraires d'Arnaud de Puylehaut à la cathédrale Saint-André de Bordeaux). Si uniquement la feuille d'étain a été utilisée, le métal a pu être recouvert d'un vernis jaune pour lui donner l'aspect de l'or (technique de la fausse dorure décrite dans les traités anciens) et il sera souvent associé à des pigments onéreux (cathédrale Saint-Etienne de Cahors, chapelle de Moissac) (Mounier *et al.*, 2013a).

Un travail expérimental a été mené afin de procéder à des recreations de dorures réalisées selon les recettes anciennes. J'ai accompagné des restauratrices et je me suis formée à la pose de la feuille d'or pour comprendre les différentes techniques. Aussi, nous avons pu mener un certain nombre de tests sur ces échantillons modèles, notamment des vieillissements accélérés.

En effet, par l'étude du micro climat de la chapelle de l'ancien logis abbatial de Moissac où sont conservées des peintures du XII^e, nous avons pu constater que ce sont les fortes variations thermo-hygrométriques et les modifications architecturales qui ont causé la perte des peintures et décors métalliques. Lorsque les feuilles métalliques subsistent, l'or ternit, l'argent s'altère notamment en sulfure d'argent et l'étain en hydro-romarchite (Daniel, Mounier, 2010). Des vieillissements accélérés d'éprouvettes de dorure réalisées selon des recettes anciennes permettent d'observer les types de dégradation. Des traitements de désinfestation par fumigation sur ces éprouvettes ont été testés afin d'évaluer leur action sur les peintures et les retables (Daniel *et al.*, 2011).

La plupart des sites étudiés ont fait l'objet de campagnes de restauration et de mesures de conservation afin de stabiliser leur environnement. Les ressources de l'informatique ont été utiles pour proposer une restitution virtuelle (3D) des peintures murales de la chapelle de l'ancien logis abbatial de Moissac. L'objectif a été de rendre à la chapelle l'aspect qu'elle a pu connaître à l'époque médiévale en remplaçant les dorures et en simulant les ambiances en fonction des modifications architecturales (ouvertures et fermetures) depuis l'état originel jusqu'au plan actuel (Mounier *et al.*, 2010).

I – 4. Aspects perceptifs dans la peinture médiévale. Le cas des « faux-bleus »

Certaines peintures murales médiévales du Sud-Ouest de la France comportent des plages colorées objectivement grises mais qui sont qualifiées bleues par les observateurs en dépit du fait qu'elles ne comportent aucun pigment bleu. Une quinzaine de sites à l'est de Bordeaux ont été étudiés pour traiter de cette question des « faux-bleus ». À titre d'illustration, la figure 5 montre la Vierge revêtue d'un manteau dont la couleur est difficile à définir. S'agit-il d'un bleu ? D'un gris ?



Fig. 5 : Beynac, château XVI^e s. Le manteau bleu de la Vierge (cl. F. Daniel ; ~80cm²).

Les mesures colorimétriques réalisées sur les plages colorées et l'analyse physico-chimique des matériaux par des méthodes spectrométriques, a confirmé que les pigments employés étaient des mélanges de calcite (blanc) et de noir de carbone (noir). Cette information fut cruciale dans l'interprétation iconographique de l'historien de l'art, Pascal Ricarrère, qui nous accompagnait car depuis toujours, ces couleurs « grises » étaient pour lui bien « bleues ». Il a ainsi pu reprendre ces interprétations et discuter de cette question des faux-bleus (Daniel *et al.*, 2012). Une étude psychophysique expérimentale menée en partenariat avec le laboratoire de psychologie de l'université de Bordeaux a montré que ces zones, reproduites sur ordinateur (après un calibrage adapté), étaient codées comme bleues même dans les premières étapes des traitements visuels les plus automatiques. La majorité des observateurs dénommait cette couleur bleue surtout dans un contexte sémantique favorable, par exemple lorsqu'il s'agissait d'un trait prototypique de l'objet (manteau de la vierge, ciel). L'équipe s'était installée, par exemple, au château de Beynac et les visiteurs devaient nommer la couleur du manteau de la Vierge. La proportion de dénomination bleue augmentait beaucoup sur site, vraisemblablement en raison d'effet de contexte et des conditions d'éclairage. La démonstration sur une quinzaine de peintures du Sud-Ouest de la France, de l'utilisation de cette illusion colorée à l'époque médiévale témoigne d'une part d'une conception de la couleur fondée sur la théorie aristotélicienne en vigueur (sur un axe) très différente de la théorie trichromatique actuelle et, d'autre part, de la connaissance implicite par les peintres des lois de contrastes simultanés qui seront théorisées par Chevreul au XIX^e siècle (Chevreul, 1839). En effet, Aristote disait que toutes les couleurs pouvaient être produites à partir d'un savant mélange de blanc et de noir (Barthelemy de Sainte Hilare, 1847). Chevreul expliquera pourquoi un gris peut être perçu bleu quand il est entouré de jaune et de rouge par contraste simultané.

Contrairement à d'autres couleurs pour lesquelles la matière première était disponible et bon marché, l'emploi de bleu obligeait à des stratégies réfléchies. En dehors des bleus « objectifs » caractérisés par la nature des pigments employés (azurite, lapis-lazuli, aérinite, ...), on a manifestement utilisé pour des raisons économiques, iconographiques ou esthétiques, des mélanges de pigments bon marché - calcite et noir de carbone - permettant d'obtenir des plages colorées qui sont qualifiées bleues. Il ne s'agit pas, dans le cas de ces « faux bleus », d'une imitation mais d'une conception différente des couleurs à l'époque médiévale où on classait les couleurs uniquement par leur luminosité entre le blanc et le noir. Dans cette philosophie, toutes les couleurs peuvent n'être qu'un mélange bien précis de blanc et de noir, considérés comme deux couleurs primaires. Le noir pouvait donc être considéré comme le plus sombre des bleus.

Les problématiques abordées au cours de ces travaux nécessitent de rassembler des compétences spécifiques et de constituer un consortium, qui ne s'attache pas seulement à la matérialité de la peinture, des pigments, des couleurs mais aussi à leur impact visuel et leur perception.

Les questions de perception peuvent intervenir d'une part au stade de la création (dans la relation possible entre pathologies et style de peinture, par exemple) et d'autre part du point de vue de l'observateur (lié soit à la physiologie et le fonctionnement des capteurs (cônes) soit au traitement de l'information par le cerveau et les aspects cognitifs). Ces aspects rendent compte d'un certain nombre d'imprécisions (subjectivité) dans l'interprétation normale (métamérisme, contraste simultanée, contraste de couleur, couleurs accidentelles, ...) ou pathologique des effets colorés (daltonisme).

Enfin les aspects culturels prennent en compte les relations entre représentation et société (iconographie, symbolique des couleurs, nuances, pratiques d'ateliers, approvisionnement, modes, ...).

Les travaux ont aussi montré l'importance des conditions d'éclairages. Des simulations de divers éclairages ont pu être testées pour voir comment l'ambiance lumineuse joue sur la perception des couleurs (Daniel *et al.* 2016).

C'est en adoptant différents points de vue que nous avons pu aborder la question peu traitée et pourtant souvent constatée des « faux bleus » dans la peinture murale médiévale. On sait que le bleu est une couleur peu employée dans la peinture au Moyen Âge, au moins avant le XI^e siècle, certainement à cause des difficultés d'approvisionnement et de son coût. La diversité des matériaux employés est donc une source significative d'informations sur les relations entre couleur et représentation, sur les aspects économiques (commanditaires) ou les circulations de matériaux ou d'ateliers.

Les arguments culturels impliquent que notre appréciation des couleurs peut différer par rapport à l'époque médiévale. Nommer les couleurs telles que nous les concevons aujourd'hui est une vision réductrice. Or, les historiens de la couleur s'accordent à dire qu'au Moyen Âge, le noir et le bleu étaient deux couleurs confondues, de sorte que la présence de pigments noirs sur un fond blanc pouvait être considérée comme une sorte de bleu (plus ou moins saturé). Un exemple significatif est donné par Pastoureau (2008) : Il s'agit d'un "diable bleu" représenté sur le plafond peint de l'église de Zillis (Suisse) vers 1120-1125 (thème de la tentation du Christ au désert). Du reste, plus tardivement on rencontre dans nombre de peintures des couches fines de lapis-lazuli sur une sous-couche noire épaisse. Celle-ci joue le rôle de tonalité et la couche de surface, de nuance. Les raisons économiques sont, bien sûr, une des motivations de ce procédé mais il est sous-tendu par une appréciation culturelle des couleurs.

Pour pouvoir aboutir dans ce domaine à des résultats pertinents, il est nécessaire de faire appel à des domaines variés, comme les théories de la perception. Le domaine de la couleur recouvre une aire partagée entre art et science, entre physique et psychologie. Cette question des aspects matériels et culturels et psychophysiques de la perception ouvre de nombreuses perspectives de recherches, mais sortent de mon champ de compétences. C'est pourquoi une collaboration s'est établie entre le CRPAA et des psychologues

de l'ex université de Psychologie Bordeaux Segalen. L'étude de la peinture et des arts de la couleur en général doit prendre en compte l'ensemble des relations qui s'établissent entre la peinture et l'œil qui la regarde. Ces différents aspects sont d'ordres matériels, sensoriels et perceptifs, culturels. Les aspects matériels s'attachent à caractériser, par des moyens physico-chimiques, les techniques et matériaux de la peinture (nature et provenance des pigments, colorants, liants, ...), mais aussi les effets colorés dus à l'état de surface, à la texture, aux conditions d'éclairement.

Nous avons certes travaillé sur certains aspects de la perception des couleurs (physiologie, psychologie) influencée par le contexte (environnement de la couleur) qui fit l'objet de grand intérêt au XIX^e siècle. On connaît surtout les travaux de Chevreul sur le contraste simultané (contraste de clarté (ou de ton suivant Chevreul) de couleur et de saturation). Chevreul proposait une loi selon laquelle lorsque deux couleurs sont juxtaposées « elles perdent ce qu'elles ont de semblable » et paraissent plus différentes qu'elles ne le sont réellement. Ces travaux constituent un socle pour les interprétations mais la question des « faux-bleus », traitée par exemple dans les travaux récents, n'est connue que par des exemples dans la peinture médiévale du Sud-Ouest de la France (voir article Daniel *et al.*, 2012 ; 2016). Pourtant, d'autres exemples existent dans le nord et pour des périodes plus anciennes.

I – 5. L'image dévoilée. Vers une restitution virtuelle des polychromies

La restitution par les dessins et aquarelles et la restauration physique des peintures sont des tentatives de retrouver l'image originelle. Aujourd'hui les moyens informatiques permettent de restituer virtuellement l'aspect d'un site archéologique en ruines, la polychromie d'origine d'un portail gothique et contribue à satisfaire les prescriptions selon lesquelles la conservation doit être préventive toujours, curative si nécessaire et que la restauration (dont le but est essentiellement esthétique) soit minimaliste, réversible, lisible et interfère le moins possible avec l'œuvre originale.

La restitution numérique 2D ou 3D, s'appuyant sur les résultats de l'analyse des prélèvements et sur l'observation des vestiges de matières colorantes permet de proposer des hypothèses fondées sur l'analyse iconographique liée à une analyse physico-chimique des matériaux et de proposer une restitution virtuelle proche de l'image telle qu'elle apparaissait à l'époque de la réalisation. Par exemple, la restitution virtuelle 3D des peintures murales et des dorures de la voûte de la chapelle de l'ancien logis abbatial de Moissac a été une des applications des travaux entrepris lors de ma thèse (Mounier *et al.*, 2010). Ce site a été choisi en raison de la complexité et la diversité des changements intervenus dans le bâtiment et des conséquences, notamment environnementales, qui ont provoqué la perte des décors métalliques (et d'une partie des peintures). La restitution visait à rendre virtuellement à la chapelle

les éléments perdus de son décor médiéval (dorures), retrouver l'ambiance d'origine en éliminant les modifications apportées à l'architecture au cours des siècles et en simulant différents types d'éclairage permettant de jouer sur la réflexion de la lumière sur les dorures. Ces techniques, en rapide évolution, doivent être considérées comme de véritables outils de recherche où historiens de l'art, architectes, restaurateurs, physico-chimistes enrichissent les modèles et comme des outils de communication.

La redécouverte de polychromies sur les murs extérieurs exposés aux intempéries comme les façades de la cathédrale de Cahors ou d'Amiens, est rendue possible grâce aux vestiges millimétriques adhérant encore à la pierre et aux méthodes de restitution virtuelle qui ont vu le jour depuis quelques années. On peut supposer, sans risque, que de nombreuses découvertes de traces de polychromies verront le jour, lors de campagnes de restauration, comme celles observées sur le portail occidental de la cathédrale Saint-Etienne de Cahors dont les analyses auxquelles j'ai participé, ont permis de proposer une restitution de la polychromie et des dorures sur des personnages et les éléments architecturaux (voussures). La présence de polychromies permet de donner de la vie aux personnages, d'accentuer le regard, de mettre en avant certaines figures (notamment par la présence d'or et de matériaux onéreux) et de sublimer le travail des sculpteurs. Ce type d'étude est incontournable pour livrer une bonne interprétation iconographique. Il permet d'apprécier les alternances colorées, les différences de teintes, les figures ou les détails mis en valeur. Bien souvent, la polychromie était considérée et conçue comme faisant partie intégrante de l'œuvre. Elle doit donc, aujourd'hui, être prise en considération, même si la peinture est lacunaire et si les pigments ont disparu ou se sont altérés. Les analyses permettent de retrouver les pigments et donc les couleurs originales. Les outils du numérique offrent la possibilité de « repeindre » virtuellement les monuments et faire redécouvrir ces couleurs vives aujourd'hui disparues.

En 2013, une nouvelle étude a commencé, en collaboration avec Markus Schlicht, historien de l'art à Ausonius (Université Bordeaux Montaigne, UMR 5607) et la DRAC Aquitaine, sur les polychromies du portail Royal de la cathédrale Saint-André de Bordeaux. Malgré le peu de traces de polychromies subsistant, les analyses de laboratoire et *in situ* ont permis d'identifier les pigments. La palette est conforme aux peintures du XIII^e siècle (azurite, cinabre, malachite, blanc de plomb, ocres...). Nos recherches se sont particulièrement focalisées sur trois statues dans l'objectif de restituer la polychromie originelle sur un modèle 3D obtenu par photogrammétrie par l'équipe d'Archeovision. Cette étude a par la suite été étendue à l'ensemble du portail (tympan, voussures...) pour le restituer dans un état proche de l'originel (Schlicht *et al.*, 2013 ; Daniel *et al.*, 2015 ; Mounier, Daniel, 2016).

Deux campagnes d'échantillonnage ont été menées afin de prélever dans les zones les plus représentatives de l'ensemble des polychromies et dans des zones discrètes. La figure 6 montre un exemple d'étude d'un échantillon

prélevé sur une des croix qui décoraient le drapé du Christ. La croix apparaissait verte, les analyses ont montré qu'il s'agissait en réalité d'un pigment bleu, l'azurite mélangé à du blanc de plomb déposé sur une couche d'un colorant rouge, une couche de minium, une couche de blanc de plomb et de la pierre. Cette couche de blanc de plomb directement appliquée sur la pierre à l'aide d'une huile a été trouvée sur l'ensemble des échantillons. Cette technique était connue pour les peintures en extérieur. Elle jouait le rôle de couche imperméabilisante et empêchait les remontées salines des murs pour protéger les couches picturales et éviter leur desquamation.

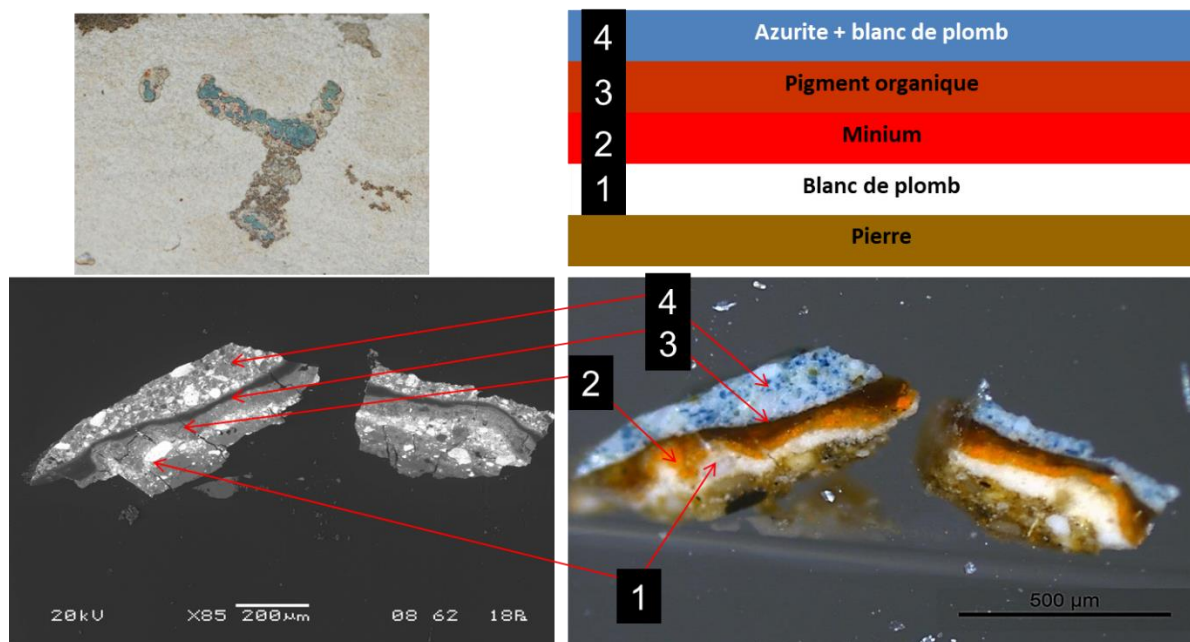


Fig. 6 : Coupe stratigraphique et identification des pigments employés d'un échantillon prélevé sur le portail Royal dans le motif de croix qui orne le drapé du Christ.

À partir des différentes analyses, la restitution des couleurs a pu être menée par une chercheuse artiste peintre, Maud Mulliez, formée par Archeovision. Cela a offert la possibilité de bénéficier de son expérience et de son geste. En effet, elle a utilisé une grande tablette graphique et un stylet pour réellement peindre les différentes couches. Cette méthode a permis d'éviter les aplats et de simuler les traits du pinceau et les épaisseurs de couches. L'un des résultats obtenus est présenté en figure 7.



Fig. 7 : Exemple de la restitution virtuelle d'un des anges du tympan du Portail Royal permise grâce aux analyses physico-chimiques qui ont identifié les pigments d'origine, au travail de l'historien d'art sur l'organisation des couleurs, d'une artiste peintre qui a su retrouver le geste du peintre pour éviter de plaquer les couleurs et aux informaticiens pour la photogrammétrie qui a donné un modèle virtuel. @Archeovision.

L'archéométrie, multidisciplinaire par nature, offre un vaste champ d'application qui, à l'interface entre l'histoire de l'art et la physico-chimie et au-delà de l'étude des matériaux et leur altération au cours du temps, peut contribuer à éclairer d'autres problématiques (économique, technique, geste). Aussi, la restitution numérique permet de faire connaître au grand public les résultats de nos recherches et de faire redécouvrir des monuments aujourd'hui de couleur pierre, revêtus de couleurs vives tels qu'ils pouvaient être vus à l'époque médiévale. C'est toute une éducation visuelle et esthétique que nous avons à mener pour expliquer au public que l'aspect visuel des œuvres aujourd'hui n'est certainement pas celui de leur époque de création. Un regard neuf et coloré est à poser sur bon nombre d'œuvres d'art qui nous sont parvenues aujourd'hui. En cela, les développements informatiques offrent de véritables voies de recherche et de valorisation des résultats à tout public.

I – 6. Iconographie et hiérarchie implicite des matériaux

La place de la dorure dans les peintures murales médiévales du Sud-Ouest de la France, est notable quantitativement - nombre d'exemples oubliés

ont été réaffirmés lors mon travail de thèse - mais surtout qualitativement, par le type de relation - sémantique ? - que ce décor métallique entretient d'une part avec les autres matériaux (pigments) en raison de leur nature ou leur coût et d'autre part avec l'iconographie, la hiérarchie des scènes et des personnages. La dorure, localisée pour des raisons symboliques sur les personnages importants, sur les scènes remarquables (l'auréole du Christ, celle de la Vierge), est également employée pour des raisons pratiques, pour représenter la réalité matérielle de certains objets eux-mêmes métalliques (calice, clé, épée...) ou la richesse des vêtements (brocart appliqué). La variété des métaux (or, argent, étain) et des techniques de la dorure doit être étudiée dans les relations qu'elle entretient avec la hiérarchie des scènes dans le programme iconographique (Mounier *et al.*, 2009, 2010 et 2013). Par exemple, sur les peintures murales funéraires de la chapelle Sainte-Anne de la cathédrale Saint-André de Bordeaux (figure 8), le soleil, au registre supérieur, représentant Dieu en gloire, est doré à l'or et le métal est associée au lapis-lazuli et au cinabre, pigments de valeur. Dans le registre inférieur, dans la représentation d'une Vierge à l'enfant, une feuille d'argent est employée et associée à des pigments moins coûteux comme le minium et l'azurite. Enfin, dans les zones de moindre importance, les petits motifs (étoiles, par exemple) sont recouverts de feuilles d'étain. Le choix des matériaux contribue à la présentation et facilite la lecture des scènes. L'emploi de la dorure peut aussi avoir la fonction symbolique de représenter ce qui ne peut l'être, le divin, l'immatériel. Plus prosaïquement, l'utilisation de feuilles métalliques et de pigments chers soulèvent, bien entendu, des questions d'ordre économique, de disponibilité des ressources, d'approvisionnement et de pratiques techniques, comme celle consistant à donner l'apparence de dorure à l'or en colorant une feuille d'étain d'une couche de vernis.



Fig. 8 : Peintures funéraires d'Arnould de Puylehaut, XIV^e s., registre supérieur : Dieu en gloire sous la représentation d'un soleil doré à la feuille d'argent associé à du cinabre (~3m²) ; registre inférieur : Vierge à l'enfant avec uniquement sa couronne dorée associée à du minium (~1.5m²). Sur les côtés de la scène, des dorures à la feuille d'étain associées à des ocres. On observe une hiérarchisation des matériaux en fonction de la symbolique de la représentation.

La hiérarchisation et l'organisation des couleurs se retrouvent tout aussi bien sur des portails gothiques où quelques restes de polychromies subsistent ou encore sur des plaques en albâtre anglais. En effet, l'étude des restes de polychromies médiévales, quel que soit le support, montrent qu'il existait une véritable organisation des couleurs facilitant la lisibilité, n'ayant pas forcément un rapport direct avec la matérialité des objets représentés mais voulant représenter un monde irréel, idéal. L'approche matérielle s'est avérée à maintes reprises incontournable dans l'étude du rapport sculpture / couleur

et représentation / symbolique (Mounier *et al.*, 2020). La couleur joue un rôle fondamental dans la représentation. Elle donne corps, mouvement, expression dans les visages et confère aux personnages une certaine importance ou des indices pour les identifier (par exemple, les bourreaux représentés sur les plaques en albâtre anglais ont tous les visages peints en jaune-marron leur conférant un aspect réel et indiquant qu'il s'agit d'un personnage négatif alors que la Vierge ou le Christ auront dans la plupart des cas, le visage non peint (albâtre) ou rosés (Voir le Portail royal) (Schlicht *et al.*, 2021). Je ne développerai pas davantage l'apport de l'analyse des restes de polychromies sur les albâtres anglais, plusieurs articles et livres ont été publiés à ce sujet mais l'étude a permis de retrouver les couleurs d'origine et de proposer plusieurs restitutions numériques de plaques sélectionnées et emblématiques afin de redécouvrir les couleurs et leur organisation.

I – 7. Déplacements d'ateliers et circulation de matières premières

Dans certains cas, l'analyse des matériaux offre des informations sur les modes d'approvisionnement et la circulation des matières premières par des ateliers itinérants. Les peintures murales de la chapelle de l'ancien logis abbatial de Moissac (Tarn-et-Garonne), celles de l'église St-Nicolas à Nogaro (Gers) et de Notre-Dame de Vals (Ariège) sont remarquables – ce sont les seuls exemples attestés à ce jour en France - par l'emploi du pigment bleu d'aérinte. Les gisements d'où ce pigment était extrait sont localisés en Espagne, entre Aragon et Catalogne, raison pour laquelle il est abondamment employé dans les peintures, notamment romanes, du nord de l'Espagne, non pas, comme d'autres types de pigments bleus, pour des zones limitées mais aussi pour de plus vastes surfaces. Il existe un gisement en France, à Saint-Pandelon (Landes), dont on ne sait pas s'il a été exploité à l'époque médiévale (figure 9).



Fig. 9 : Aérinte utilisée sur le fond des peintures de l'ancien logis abbatial de Moissac (~1 m²) ; échantillons d'aérinte provenant de trois gisements différents ; Localisation de la présence d'aérinte dans les peintures murales (carrés bleus) et gisements (carrés rouges.)

L'étude des matériaux peut contribuer à la compréhension des échanges humains, des matériaux et des techniques. La découverte de ce pigment dans les fonds d'une voûte peinte à Moissac et les similitudes stylistiques de ces peintures avec celles de la salle capitulaire du monastère Sainte-Marie de Sigena (Aragon, Espagne), sont les indices d'un atelier itinérant des deux côtés des Pyrénées (Daniel *et al.*, 2008). Dernièrement, l'identification de ce pigment dans le Piémont Italien sur des peintures XII^e à l'Abbaye de Novalesa relance l'hypothèse d'un atelier itinérant qui aurait œuvré le long des Pyrénées du Pays Basque à l'Italie (Aceto *et al.*, 2019). Une réflexion sur l'emploi particulier de ce pigment semble être une piste de travail à développer. Des échanges avec Maurizio Aceto sont engagés pour poursuivre ce travail autour de la caractérisation de l'aérinte tout en prenant en compte les thèmes représentés, l'histoire de l'art, la hiérarchie des pigments qui est de mise dans tous les sites étudiés, la provenance et l'usage de ce pigment.

I – 8. Histoire des pratiques et des techniques de dorure

Les analyses physico-chimiques apportent de nombreuses informations sur l'histoire des techniques et les pratiques ancestrales. Depuis l'antiquité, les métaux - l'or ou, d'une manière générale, les différents matériaux et procédés qui produisent des finitions à effet métallique - contribuent, aux côtés des pigments, à l'art de la couleur en architecture, peinture ou sculpture. L'or participe à des pratiques et des codes propres à une société. Son utilisation n'est pas seulement justifiée par des considérations esthétiques qui le mettent en accord avec les couleurs (pigments) qui lui sont associées. Sa présence permet également, et surtout, d'affirmer les symboles auxquels il est attaché (richesse, pouvoir, brillance...).

Au-delà de ces considérations esthétiques ou sociales, la mise en œuvre technique de ces décors permet de comprendre les intentions des commanditaires, les effets recherchés et les moyens engagés. Les études de vestiges de dorures impliquent donc que les aspects physiques, chimiques et techniques soient aussi pris en compte. Ils sont nécessaires pour explorer les relations existant entre, d'une part, les matériaux et techniques de la dorure dans les peintures murales et, d'autre part, dans une perspective historique, les contraintes (architecturales, économiques...) liées au site et les fonctions sociales de cet élément de décor (esthétique, symbolique, de prestige).

Grâce à l'aide de la Direction Régionale des Affaires Culturelles (DRAC Aquitaine), au concours d'historiens d'art et de restaurateurs, une quinzaine de sites médiévaux dans le Sud-Ouest où il semblait possible de rencontrer de la dorure a été étudiée. La détection des traces d'anciennes dorures a été menée en faisant appel aux propriétés de fluorescence sous UV des matériaux constituant les dorures (liants organiques). Dans ces zones, des micro-prélèvements ont été réalisés et leur étude en laboratoire a permis de comparer les données analytiques avec les informations bibliographiques recueillies sur la dorure (figure 10). L'ensemble des données aide à la détermination des indices caractéristiques des techniques et matériaux utilisés et à l'évaluation des effets recherchés (éclat, brillance) en fonction du type de métal ou de leur sous-couche. Pour l'époque médiévale, trois métaux sont employés : l'or (figure 11a), l'argent et l'étain. Toutes les dorures sont appliquées selon la technique de la mixtion, c'est-à-dire, à l'aide d'un liant de type huile de lin mélangé à un pigment au plomb.



Fig. 10 : Exemple d'une fluorescence jaune observée sur les peintures murales de l'ancien logis abbatial de Moissac, caractéristique de l'emploi d'un liant lipidique, sous UV (~50 cm²). L'échantillonnage dans des zones spécifiques des peintures ont permis de mettre en évidence la présence d'anciens décors métalliques, ici à la feuille d'étain collée sur une couche de mixtion (huile + blanc de plomb).

L'étude matérielle de nombreux sites, de diverses époques (XI^e – XVI^e siècle) a permis de mettre en évidence une plus grande variété de techniques à partir du XV^e siècle (Mounier *et al.*, 2013). En effet, les vêtements des personnages principaux se recouvrent de brocart appliqué où les feuilles d'or et d'étain se superposent sur un nombre de couches important dont une épaisse couche de cire qui permet de donner du volume et de simuler les étoffes (Figure 11-2-4). Parfois, un jeu de glacis permet de simuler des décors, des fils d'or et des motifs sur les vêtements. On cherche à se rapprocher d'un rendu réaliste, à donner du volume aux formes, à détacher les personnages importants du fond des scènes comme c'est le cas des peintures murales de la chapelle Saint-Exupère à Blagnac (Haute-Garonne).

La comparaison entre les recettes anciennes décrites dans les traités (Moine Théophile, Cennini...) et la réalité matérielle actuelle des dorures (ou de leurs traces) encore en place, montre qu'entre le XI^e siècle et le XVI^e siècle, la technique de la dorure évolue peu, puis se diversifie davantage au début de la Renaissance. Le jeu porte davantage sur les matériaux, leur association et leur superposition (Mounier *et al.*, 2021).

La plupart de ces décors ont disparu ou se sont altérés. Les recherches archéométriques contribuent à la prise en compte des conditions de conservation et à la préconisation de mesures de conservation préventive.

Ces recherches ont permis de définir un moyen de détection de ces dorures *in situ*, d'étudier la technique d'application de ces décors, de comprendre les phénomènes de dégradation de la couche adhésive de ces feuilles métalliques (la mixtion) et de pouvoir restituer ces décors perdus afin de faire le lien entre leur présence et la représentation.

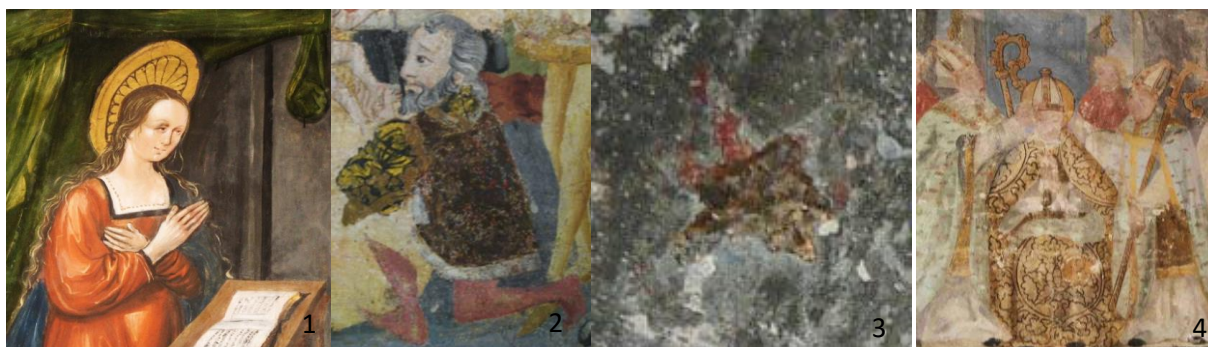


Fig. 11 : Par exemple, l'étude a permis d'identifier des dorures à la feuille d'or au château de Meyrals (1, ~1m²), d'argent et d'étain et des techniques plus complexes comme celles du sgraffito sur le retable d'Audignon (2, ~10 cm²), du *zwischengold* dans l'église de Nogaro (3, 5 cm²) et du brocart appliqué dans la chapelle Saint-Exupère de Blagnac (4, ~40 cm²).

I – 9. Assurer la pérennité des œuvres du patrimoine. Conservation préventive et curative

La recherche en archéométrie nourrit indirectement nos connaissances en matière de conservation des œuvres. La peinture murale a ceci de spécifique que son devenir est intimement lié à l'état du bâtiment (église, château, maison, chapelle, cathédrale...) dans lequel elle se trouve. Or au cours des siècles il est fréquent que celui-ci ait subi de nombreuses modifications architecturales et des utilisations diverses qui n'ont pas toujours favorisé les conditions de conservation idéales. Les conséquences sont diverses : altération des pigments, décolllements de la couche picturale, cristallisation de sels en surface, développement de micro-organismes, fragilisation des enduits...

L'étude de l'environnement et en particulier des conditions climatiques dans lequel les peintures sont exposées, est nécessaire non seulement pour comprendre les altérations constatées mais également et surtout, pour proposer des solutions de conservation préventive. A Moissac j'ai notamment suivi durant une année les variations du microclimat dans la chapelle et ainsi contribué à expliquer les raisons qui ont conduit à la perte des décors de la moitié nord de la voûte et aux cristallisations qui voilent périodiquement les peintures et en gênent la lisibilité (Mounier, 2006). En parallèle, des vieillissements simulés dans des enceintes climatiques ont permis de reproduire les dégradations sur des éprouvettes de matériaux tests (calcaire, pigments, liants, dorures reproduites selon les techniques anciennes) et de les comprendre.

Par ailleurs, lorsque des traitements curatifs sont nécessaires, comme c'est le cas de la fumigation, il est nécessaire d'en évaluer l'impact sur les œuvres. J'ai participé à une étude menée dans ce sens pour sélectionner des méthodes de substitution du bromure de méthyle aujourd'hui interdit pour le traitement des œuvres du patrimoine. Les méthodes de désinfection par injection de gaz

dans des édifices ou chambres, pour certaines au stade de recherche, ont été appliquées sur des recreations de dorure pour analyser leur effet sur les pigments et métaux. En effet, quand des boiseries (stalles, mobilier...) dans une église sont infestés d'insectes, l'ensemble du bâtiment est fermé et un gaz est injecté dans tout l'édifice qui renferme également des peintures. Cette étude a été menée pendant plusieurs années en collaboration avec le CICRP de Marseille pour étudier l'impact de ces gaz sur les métaux, pigments, liants et supports en pierre et bois. Les échantillons réalisés avec l'aide d'une restauratrice professionnelle ont été traités par 4 gaz différents et dégradés artificiellement dans des enceintes climatiques où l'on faisait varier l'humidité relative et la température et dans des enceintes de dégradation à la lumière UV. Tous les matériaux ont été analysés avant et après fumigation et avant et après dégradation pour en étudier les effets du traitement insecticide et du vieillissement. Nous avons pu observer de fortes dégradations, notamment avec le cyanogène (figure 12). Parfois, la feuille d'or s'est complètement desquamée, la couche d'azurite est devenue verte (à cause du liant lipidique) ou noire. Des rapports ont été établis et des propositions de choix de gaz ont été émis en fonction des matériaux présents dans les édifices à traiter (Daniel et al., 2011 ; 2012).

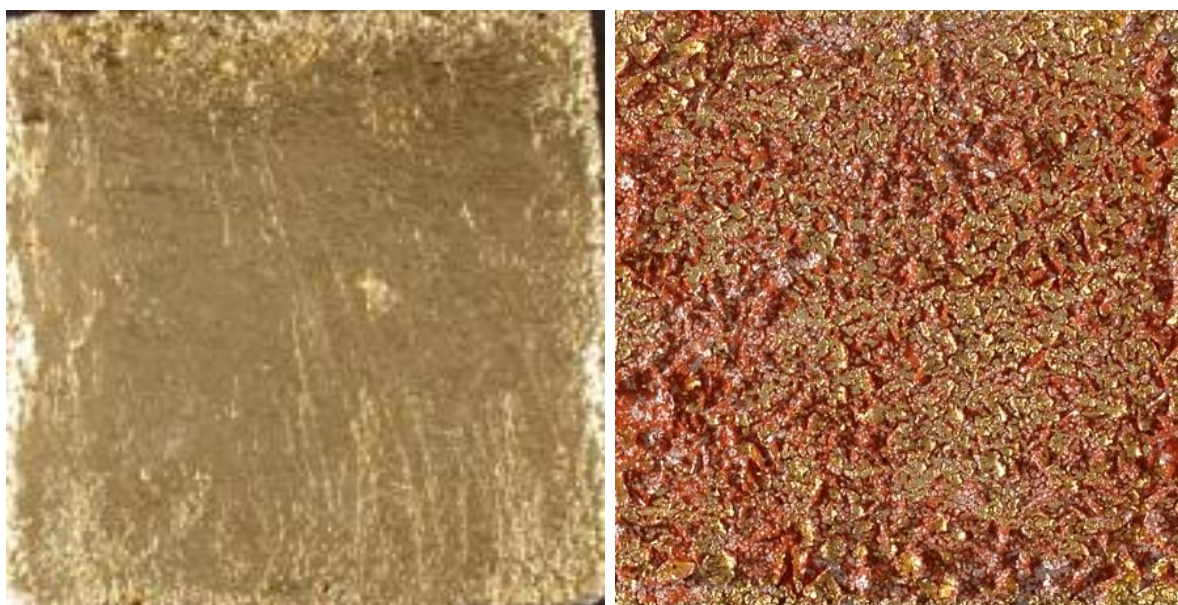


Fig. 12 : Exemple d'un échantillon modèle de dorure à l'or à la détrempe sur bol d'Arménie (œuf) dégradé au C_2N_2 (Cyanogène, gaz utilisé dans la fumigation) avant et après vieillissement à la température et humidité relative (~6 x 6 x 3 cm).

I-10 Méthodologie traditionnelle employée lorsque l'échantillonnage est permis

Revenons brièvement sur la méthodologie appliquée à l'étude des peintures murales lorsque l'échantillonnage est autorisé. Les analyses physico-chimiques ont donc été essentiellement réalisées sur des microprélèvements, en laboratoire. La diversité des problématiques rencontrées nous a parfois amenés, ponctuellement, à travailler avec des laboratoires partenaires selon les projets (ISM, CRITT-DIAC, CICRP...).

La prise en considération des aspects matériels, techniques, d'altérations, de conservation et de perception de la couleur a nécessité la mise en œuvre de méthodes instrumentales de « paillasse », parfois d'instruments portables pour observer les peintures ou mesurer la couleur.

Sur le terrain, la spectroradiométrie ou la spectrocolorimétrie permettent les mesures de couleur (coordonnées colorimétriques situées dans un espace colorimétrique normalisé) et l'acquisition de spectres de réflectance parfois caractéristiques des pigments employés. Les observations sous éclairage UV permettent de localiser des repeints, restaurations ou la présence de matériaux organiques comme les liants. Nous avons montré que les liants protéiniques émettent une émission de fluorescence bleue, tandis que les liants lipidiques fluorescent dans le jaune lorsqu'ils sont dégradés.

Au laboratoire, les micro-prélèvements (de l'ordre du mm²) effectués au scalpel sont observés sous microscope optique ou loupe binoculaire. Si la taille de l'échantillon le permet, une coupe stratigraphique peut être réalisée sur un prélèvement conditionné dans une résine par des techniques d'enrobage spécifiques, afin d'observer et analyser la superposition des couches picturales. Ce qui donne des informations matérielles et techniques sur les méthodes employées par les peintres pour mélanger ou disposer leurs matériaux.

La spectrométrie de rayons X en dispersion d'énergie couplée à un microscope électronique à balayage (MEB/EDS) permet d'obtenir la composition chimique élémentaire des échantillons ou des coupes stratigraphiques (enduit, pigments). Cela permet d'obtenir des indications sur les pigments employés, la séquence et la composition des couches préparatoires et picturales. L'imagerie a permis, par contraste élémentaire, de montrer les couches métalliques et de pouvoir les mesurer. En effet, l'or (Au), l'argent (Ag) et l'étain (Sn) apparaissent en surbrillance et l'on peut facilement les détecter et les mesurer sur coupe stratigraphique. Si la coupe stratigraphique n'est pas possible, ce type d'analyse ne peut pas être utilisé seul car tous les éléments des différentes couches (couche préparatoire, couche picturale, altérations de surface...) sont mélangés et rendent parfois l'interprétation difficile.

La spectrométrie Raman et la base de données de spectres de référence de matières colorantes contribuent à déterminer la nature des matériaux (cinabre, malachite, azurite...) et de leurs altérations (hydro-romarchite, cristallisation de sels de surface...). Néanmoins, la présence d'un liant organique peut rendre l'analyse impossible à cause de la présence d'une fluorescence importante qui masque les raies propres au pigment.

L'identification des liants organiques menée sur coupe stratigraphique par des tests de coloration a vite été abandonnée au profit de méthodes spectroscopiques par infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) – en mode ATR, notamment. Ce dernier type d'analyse m'a été rendu possible grâce aux collaborations que j'ai pu mettre en place avec l'Institut des Sciences Moléculaires (ISM) de l'Université de Bordeaux. Le principal inconvénient de ces méthodes est que l'échantillon est détruit par l'analyse et ne sera donc pas réutilisable par la suite.

Une phase expérimentale a toujours été définie, notamment afin de mieux comprendre les phénomènes d'altérations. Pour l'étude des peintures murales, j'ai réalisé des échantillons tests faits à partir de pigments, de liants, de feuilles d'or obtenus auprès de fournisseurs spécialisés ou en faisant appel à des spécialistes (restaurateurs, artistes...). Les reproductions de peintures anciennes vieilles dans une enceinte climatique permettent d'étudier les effets du vieillissement accéléré thermo-hygro-métrique (cycles de températures élevées et de variations rapides de l'humidité relative). J'ai également mis en place des protocoles de vieillissements à la lumière sous ultraviolets, notamment afin d'étudier l'effet du vieillissement des liants organiques sur leurs propriétés de fluorescence. Cela permet à la fois de comprendre les fluorescences observées *in situ* mais aussi de détecter les bandes, dans le domaine infrarouge, caractéristiques d'un état de dégradation avancé.

L'étude des liants menée avant et après dégradation par spectrofluorimétrie a permis de comprendre la fluorescence des liants, leur dégradation et d'identifier les agents fluorophores à l'origine de l'émission de fluorescence observée *in situ*.

L'ensemble de ces méthodes s'est donc avéré pertinent pour étudier les pigments minéraux, les feuilles métalliques et les liants employés dans les peintures murales médiévales afin de répondre à un certain nombre de problématiques. Les résultats ont été largement publiés. La bonne connaissance des matériaux de la peinture liée à ces études diverses et l'évolution des problématiques nous a amené à travailler sur de nouveaux objets peints, les enluminures médiévales. Les pigments, laques et feuilles de métal déposés sur parchemin ouvraient de nouvelles perspectives de recherche et la nécessité d'adapter notre méthodologie. Ce sujet fera l'objet de la seconde partie de ce mémoire.

II- Les enluminures médiévales, un tournant dans le développement méthodologique (2012-2016)

Entre 2012 et 2015, un nouveau programme de recherche a vu le jour : l'étude des enluminures médiévales de la collection Marcadé (trésor de la cathédrale Saint-André de Bordeaux). Ce travail a été mené en collaboration avec l'ISM, la DRAC, la BnF, l'IRAMAT-CEB et les restauratrices de la collection (Rebecca Zea et Coralie Barbe). Cette collection restaurée est aujourd'hui conservée à la cathédrale de Bordeaux dans la salle du trésor avec un roulement des enluminures exposées.

Cette collection de 41 enluminures, peintures découpées de leurs manuscrits, contient des feuillets datés entre le XIII^e et le XVI^e siècle et de provenances diverses (France, Italie, Allemagne, Pays-Bas et Espagne). Une dizaine d'enluminures a été choisie pour analyse, en concertation avec la conservatrice et les restauratrices, parmi les plus représentatives de l'ensemble de la collection.

II-1 Émergence d'une nouvelle approche analytique

Les enluminures sont des objets multi matériaux, fragiles et très réactifs aux conditions thermo-hygrométriques. Les pigments (cinabre, minium, azurite, malachite, ocres...) sont amalgamés à l'aide d'un liant de type protéinique (colle de peau de lapin, colle d'os...) ou d'une détrempe (colle + gomme arabique) puis déposés sur une peau d'animal travaillée, un parchemin (vélin, peau de chèvre, mouton, porc, agneau...). Souvent, pour les feuillets les plus anciens, des feuilles d'or ou d'argent sont collées sur un *gesso* (gypse + pigment rosé) à l'aide d'une colle. Pour les plus récents, on retrouve l'emploi de laques (colorant fixé sur un support minéral comme l'alun ou la calcite) et d'or à la coquille (feuilles d'or broyées en paillettes et déposées à l'aide d'un liant au pinceau). Cette préciosité et multiplicité des matériaux nécessitent l'emploi de nombreuses techniques analytiques pour l'identification des différents composants (minéraux, métaux, liants organiques, laques, encres). Les soucis de conservation et de réactivité à la température, notamment, poussent à utiliser des méthodes d'analyses rapides nécessitant peu de manipulations et d'éclairage.

Aussi, l'impossibilité de prélever implique une méthodologie spécifique, non destructrice et le développement de techniques d'analyses portatives. Mon année de post-doctorat a permis, entre autres, d'adapter les techniques de laboratoire à l'étude des enluminures. Pour ce faire, des recreations (échantillons modèles faits selon les recettes des techniques décrites dans les traités anciens) ont été menées afin de réaliser des spectres de référence et

d'optimiser le choix des techniques et les paramètres analytiques. Pour cela, nous avons collaboré avec un enlumineur, l'atelier Renaud Marlier, qui produit ses pigments et réalise des reproductions d'enluminures médiévales. Il nous a fourni près de 150 pigments et laques en poudre et appliqués sur parchemin. Aussi, selon nos besoins, il a réalisé le *facsimile* d'une enluminure du XIV^e, ce qui nous a permis de tester nos appareils et de constituer une base de données de spectres de référence. Une fois les paramètres validés et optimisés, nous avons pu passer à l'étude de la sélection d'enluminures de la collection Marcadé.

Ce nouveau type d'objet a poussé l'équipe à développer une nouvelle approche et des méthodes spécifiques, notamment pour pallier l'impossibilité à prélever et pour étudier les matériaux organiques (liants et laques).

II-2 Boîte à outils

Nous avons acquis des spectromètres de réflectance par fibres optiques (FORS) dans le visible et le proche infrarouge et adapté nos appareils de « paillasse » pour réaliser des mesures sans contact et sans avoir recours au prélèvement. C'est ainsi que nous avons pu déplacer un microscope optique, un spectromètre de fluorescence de rayons X et un spectromètre d'absorption en réflexion diffuse (SARD) vers les ateliers de restauration pour effectuer les mesures directement sur les œuvres. Au laboratoire, nous avons ajouté un bras déporté sur le spectromètre Raman ou un jeu de fibres optiques pour déporter la chambre d'analyse d'un spectrofluorimètre. La complémentarité de ces méthodes a permis d'effectuer les premières analyses mais ces adaptations nécessitaient, malgré tout, une manipulation des objets.

En 2013, nous avons obtenu le financement pour l'achat d'une caméra hyperspectrale et lancé un marché public. L'imagerie hyperspectrale est une technique développée par la Nasa qui, dans les années 1990, a été détournée de son application première pour être étendue à l'analyse des matériaux des œuvres d'art. Les premières études ont été publiées dans les années 2000 pour l'identification de textes effacés (palimpsestes d'Aristote) Il s'agissait encore de systèmes imposants et fixes. L'équipe de Delaney *et al.* a mené de nombreuses études dès 2010 sur des peintures de Picasso (Delaney *et al.*, 2010), sur des enluminures (Ricciardi *et al.*, 2011). Le laboratoire du Louvre a été le premier à s'équiper d'un tel appareil mais uniquement pour un usage en laboratoire. Nous avons été le premier laboratoire à acquérir un système mobile. Nous avons été suivis par d'autres laboratoires en France (CRC⁶, LAMS⁷...).

⁶ CRC : Centre de recherche sur la conservation, UAR 3224, Paris.

⁷ LAMS : Laboratoire d'Archéologie Moléculaire et Structurale, UMR 8220, Paris

Cette méthode transportable permet de scanner l'œuvre (en moins d'une minute) et d'enregistrer, pour chaque pixel, un spectre de réflectance. La mesure est sans contact, rapide et non-invasive. Rapidement, on obtient des spectres sur la totalité de l'œuvre et à partir de ces spectres, on peut reconstituer des images en RGB, NG (niveau de gris) ou IRFC (infrarouge fausse couleur) ce qui permet, dans certains cas, d'identifier des pigments, des reprises, de distinguer deux pigments avec une couleur très proche dans le visible... À partir des données, on peut réaliser des traitements statistiques par ACP (analyses en composantes principales) et des classifications supervisées où l'on compare les spectres enregistrés sur l'objet avec ceux d'une base de données. Le logiciel est capable de fournir une cartographie des pigments identifiés. Ces différents aspects ont été largement publiés (Mounier et al., 2014-2019).

Le système (SPECIM) que j'ai contribué à définir, permet de travailler aussi bien en laboratoire que sur le terrain. La caméra se positionne sur un rail de translation qui peut être fixé sur un support métallique fixe ou sur des pieds photos permettant ainsi de s'installer dans le lieu de conservation de l'objet. Des lampes halogènes sont fixées autour de la caméra et se déplacent en même temps qu'elle, ce qui offre un éclairage homogène. La rapidité avec laquelle le scan d'une peinture murale peut être obtenu (1m² par scan) et la somme d'informations acquises (à chaque pixel de l'image un spectre de réflectance est mesuré) amplifie considérablement les possibilités d'étude des peintures. Le cube de données obtenu est ensuite normalisé à l'aide d'un blanc de référence et d'un noir. Nous avons également doté le système d'un éclairage UV amovible permettant la possibilité de localiser les zones restaurées, les liants organiques et les anciennes traces de dorures. Il est possible d'enregistrer les spectres d'émission de fluorescence. L'interprétation de cet ensemble de données exige la constitution préalable d'une base de données spectrales des matériaux susceptibles d'avoir été employés, seuls ou en mélange, dans différents types de peinture entre le XI^e et le XVI^e siècle. Dans un premier temps, l'effort a surtout porté sur les matériaux des peintures murales et des enluminures. Constituer une telle base de données demande de nombreuses recherches préalables sur les techniques de préparation des pigments, des liants et des éventuels mélanges. La mise en œuvre est longue et demande une expérience pratique, chose que j'ai commencé à acquérir avec de nombreuses recreations faites à partir des matériaux bruts (gomme arabique, colle de peau de lapin, blanc d'œuf, préparation du bois de brésil ou de la cochenille...). Ce type de préparation est long, doit être conforme aux recettes décrites dans les textes anciens et doit prendre en compte tous les types de matériaux et leurs combinaisons pour se rapprocher au mieux de la réalité.

Afin de compléter la caractérisation des pigments, nous avons réfléchi à développer un nouvel outil pour identifier les matériaux organiques comme les liants ou les laques. En effet, peu de systèmes portables disponibles sur le marché permettraient de les étudier sans avoir recours au prélèvement. Il

existait des spectromètres infrarouge utiles pour caractériser les liants mais aucun appareil pour étudier les colorants. Or nous avons montré l'intérêt de la spectrofluorimétrie pour l'étude des matériaux organiques (Mounier *et al.*, 2011a, b avec un système imposant et non portable. C'est pourquoi nous avons inventé un spectrofluorimètre à LED permettant d'enregistrer en quelques secondes un spectre d'émission de fluorescence. Nous avons choisi des éléments légers, peu chers mais suffisamment performants pour obtenir des résultats comparables avec ceux obtenus avec nos appareils de « paillasse ». Nous avons également assemblé des éléments compatibles avec les propriétés des matériaux constitutifs des enluminures et des contraintes liées à la conservation de ces types d'objets. Les mesures devaient être sans contact, rapides et respecter l'innocuité des œuvres. Pour cela, nous avons choisi un mini spectromètre Thorlabs (200-1000 nm), une fibre optique (\varnothing 400 μ m) et des LEDs UV (285 nm et 375 nm) de faible puissance. Afin d'éliminer la réflexion de la LED lors de la mesure, nous avons associé des filtres (respectivement à 310 nm et 450 nm). La tête de mesure est positionnée sur une approche millimétrique, ce qui permet d'atteindre les 4 cm de distance de travail. Le tout est fixé sur un pied photo, ce qui permet d'étudier les œuvres directement dans leur lieu de conservation, que ce soit horizontalement ou verticalement. Le système a été décrit dans de nombreux articles (Mounier *et al.*, 2019), c'est pourquoi je n'entrerai pas davantage dans les détails techniques. Cette invention a fait l'objet d'un dépôt de brevet en décembre 2014. Le premier prototype a été amélioré et un second appareil encore plus miniaturisé a vu le jour et est aujourd'hui commercialisé par une société allemande (Freiberg Instruments) avec qui nous avons signé une licence d'exploitation en juillet 2018. Vous retrouverez l'histoire de ce brevet dans le volume 2 de cette HDR.

Une fois le système établi et les paramètres validés, la constitution d'une base de données (BDD) de spectres d'émission de fluorescence de référence a été engagée. Tous les résultats obtenus avec le système portable ont été comparés avec les résultats obtenus avec les appareils de laboratoire dont la résolution est supérieure et qui présentent également l'avantage d'enregistrer les spectres d'excitation (d'absorption). Une fois cette BDD suffisamment fournie en matière de spectres de pigments, liants et laques médiévales, des tests ont été menés sur des *facsimile* dont la composition de chaque matériau était connue. Les résultats et l'innocuité de la méthode vis-à-vis des enluminures nous ont permis de valider la méthode et sa complémentarité avec la caméra hyperspectrale (Mounier *et al.*, 2014a, b ; 2015 ; 2016 ; 2017).

Ces deux dernières méthodes se sont avérées être des outils précieux, puissants et très complémentaires. Dans le cadre de l'étude des enluminures, nous avons pu identifier la majorité des éléments grâce à la complémentarité des techniques. Un article de synthèse des résultats a été publié en 2017 dans le journal *Color Research and Application*. Auprès de l'azurite, du cinabre, du minium, de l'orpiment, du blanc de plomb, de la malachite et de l'indigo, des

laques de stil-de-grain, nerprun, cochenille, bois de brésil ont ainsi pu être identifiées en combinant données hyperspectrales et fluorimétrie.

La mise en œuvre de la caméra hyperspectrale et le développement d'un nouveau système de fluorimétrie portable, adaptés aux problématiques archéologiques, ont ouvert un large champ de recherche méthodologique appliquée au patrimoine. Leur rapidité d'exécution et leur caractère non-invasif ont permis par la suite de développer de nombreuses collaborations et de nouvelles applications en offrant la possibilité d'étudier des œuvres et des collections de musées, fragiles et assez peu étudiées.

Conclusion des parties I et II

L'expérience acquise, tant du point de vue de l'histoire de l'art que de la conservation et du développement méthodologique, grâce à ces premiers travaux de recherche, divers et pourtant centrés sur une thématique spécialisée, m'a permis de tisser des liens, d'établir des relations entre des aspects iconographiques, historiques, matériels ou de conservation préventive. Dans les premières années de recherche, tous les sites, ou presque, en accord avec les autorités en charge de la conservation des peintures murales et de leurs édifices, ont fait l'objet de campagnes d'échantillonnage. Si dans le cas d'étude de peinture murale, l'autorisation de prélever est souvent possible, il n'en est pas de même pour les objets plus fragiles ou les œuvres de musées, comme les enluminures. Effectivement, si l'iconographie des peintures murales et de manuscrits est comparable, les matériaux et techniques employées ainsi que les aspects liés à la conservation sont très différents. L'apport de nos recherches passées et les liens que nous avons pu établir avec d'autres chercheurs de diverses disciplines ouvrent de nombreuses perspectives comme l'étude d'œuvres sensibles et fragiles aux conditions thermo-hygrométriques (lumière, température...), les notions de perception, d'éclairage... L'étude des peintures de manuscrits où l'échantillonnage est interdit a donc demandé une réflexion sur notre protocole analytique et l'adaptation de notre méthodologie afin d'approcher les questions matérielles et techniques de ces objets tout en préservant l'intégrité de l'œuvre. Les développements méthodologiques ont été poursuivis et les méthodes ont été appliquées à d'autres types d'objets. La partie III de ce mémoire présentera brièvement d'autres applications dans une perspective évolutionniste et chronologique tant au niveau des œuvres, des problématiques traitées, des matériaux étudiés que des méthodes développées ou acquises.

J'espère que cette première partie aura montré comment nous avons abordé l'étude des peintures à l'IRAMAT-CRP2A au cours des dix premières années de l'implantation de cet axe de recherche, en mêlant histoire de l'art, histoire des techniques, processus de création, perception de la couleur, altération, conservation-restauration et restitution numérique (Figure 12).

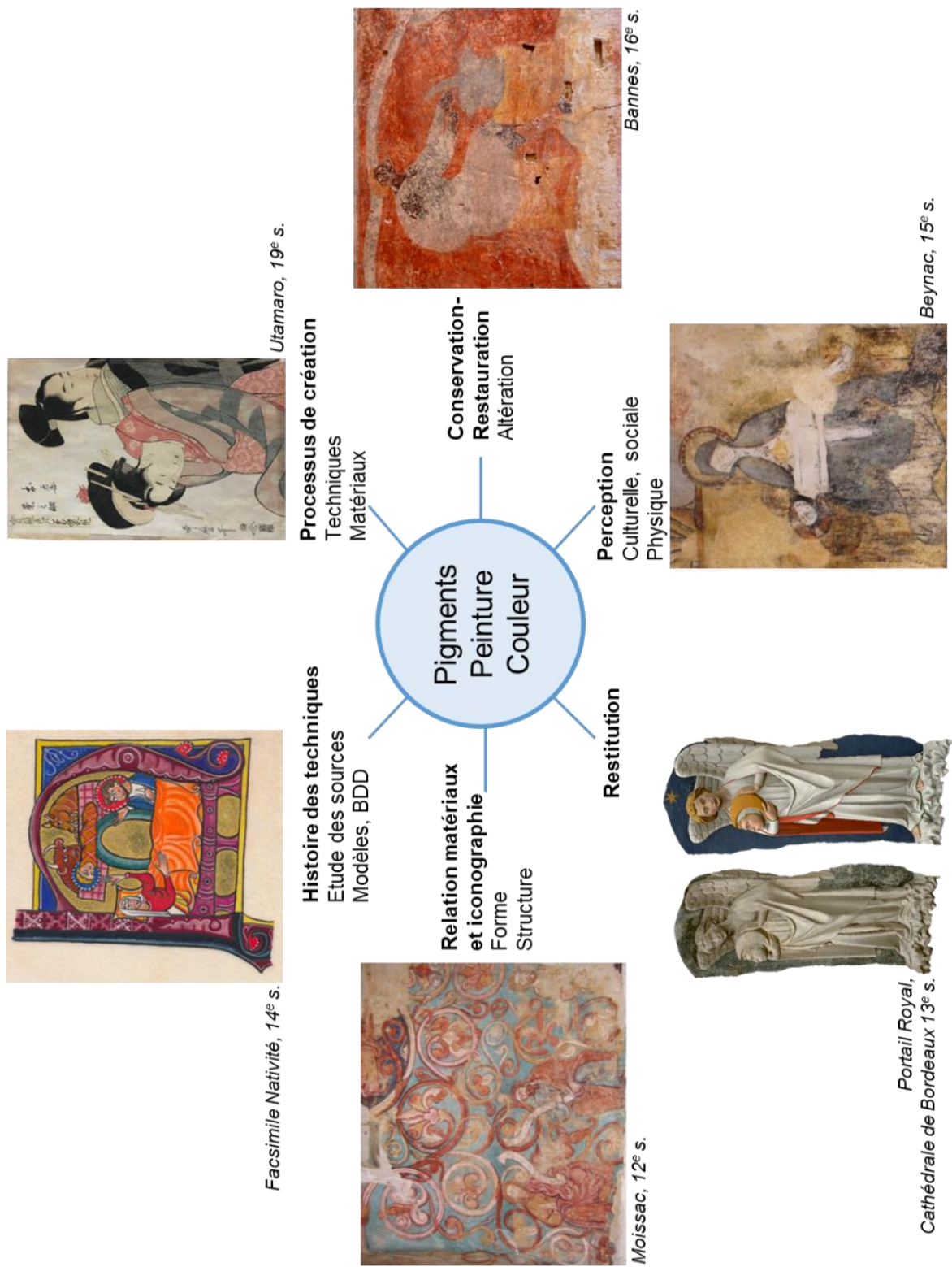


Fig. 12 : Schéma représentant les différents aspects abordés lors de l'étude d'une œuvre colorée.

III – De la couleur minérale vers la couleur végétale (XI^e – XIX^e s.). Évolution des problématiques et poursuite des développements méthodologiques (2016-2022...)

Les études sur les pigments, colorants et plus largement sur la couleur dans ses différents aspects (symboliques, matériaux, perception, altération...) répondent à des considérations diverses (analytique, matériel, technique, iconographique et de conservation). Ce type d'études menées dans des musées sur des objets fragiles et précieux nécessite des méthodes spécifiques, non invasives (comme l'imagerie hyperspectrale ou la spectrofluorimétrie à LED) existantes ou développées depuis quelques années au sein de l'IRAMAT-CRP2A (aujourd'hui Archéosciences Bordeaux), pour l'identification des pigments et plus largement la caractérisation des matériaux. En amont, la création de bases de données est incontournable afin d'interpréter les résultats obtenus *in situ* sur des œuvres anciennes et suggère une parfaite connaissance des matériaux et techniques employés et décrits dans les traités anciens. Par ailleurs, la mise en œuvre de ces techniques anciennes permet de mieux comprendre le rendu des peintures, les difficultés de réalisation, la connaissance des matériaux et de pouvoir les étudier/analyser à chaque étape d'élaboration.

L'expérience acquise dans l'étude des peintures anciennes, peintures médiévales murales ou de manuscrits, mais aussi des peintures de chevalet, montre que la palette du peintre se développe et s'enrichit, d'une part, par la fabrication de pigments organiques venant de l'extraction des colorants des végétaux et, d'autre part, par l'essor des pigments artificiels, industriels.

L'étude des colorants végétaux nécessite des méthodes d'analyses spécifiques et la connaissance du procédé d'élaboration car la couleur obtenue peut varier selon de nombreux facteurs (époque de la récolte de la matière première, matière à teindre, quantité de matière colorante utilisée, traitements physiques ou chimiques, simple décoction de plantes ou trempage, fermentation, séchage, mordantage grâce à des sels métalliques, pH...). La réalisation de référentiels de ces divers colorants permet d'établir une base de données de spectres de référence des colorants seuls ou en mélange mais aussi d'effectuer des tests de vieillissement afin d'aider à la compréhension des phénomènes d'altération et, par conséquent, des résultats obtenus.

Les développements méthodologiques engagés depuis de nombreuses années ont également permis d'ouvrir nos recherches à l'étude des textiles (III-3) et de renouveler et élargir nos collaborations. Ainsi, nous avons pu travailler avec la Cité Internationale de la tapisserie d'Aubusson (Creuse), le Musée Ethnographique de Bordeaux et d'autres laboratoires comme l'Institut de Chimie et de Biologie des Membranes et des Nano-objets (CBMN), l'Institut d'Optique d'Aquitaine (LP2N), le Centre François-Georges Pariset, les Gobelins, le Mobilier National...

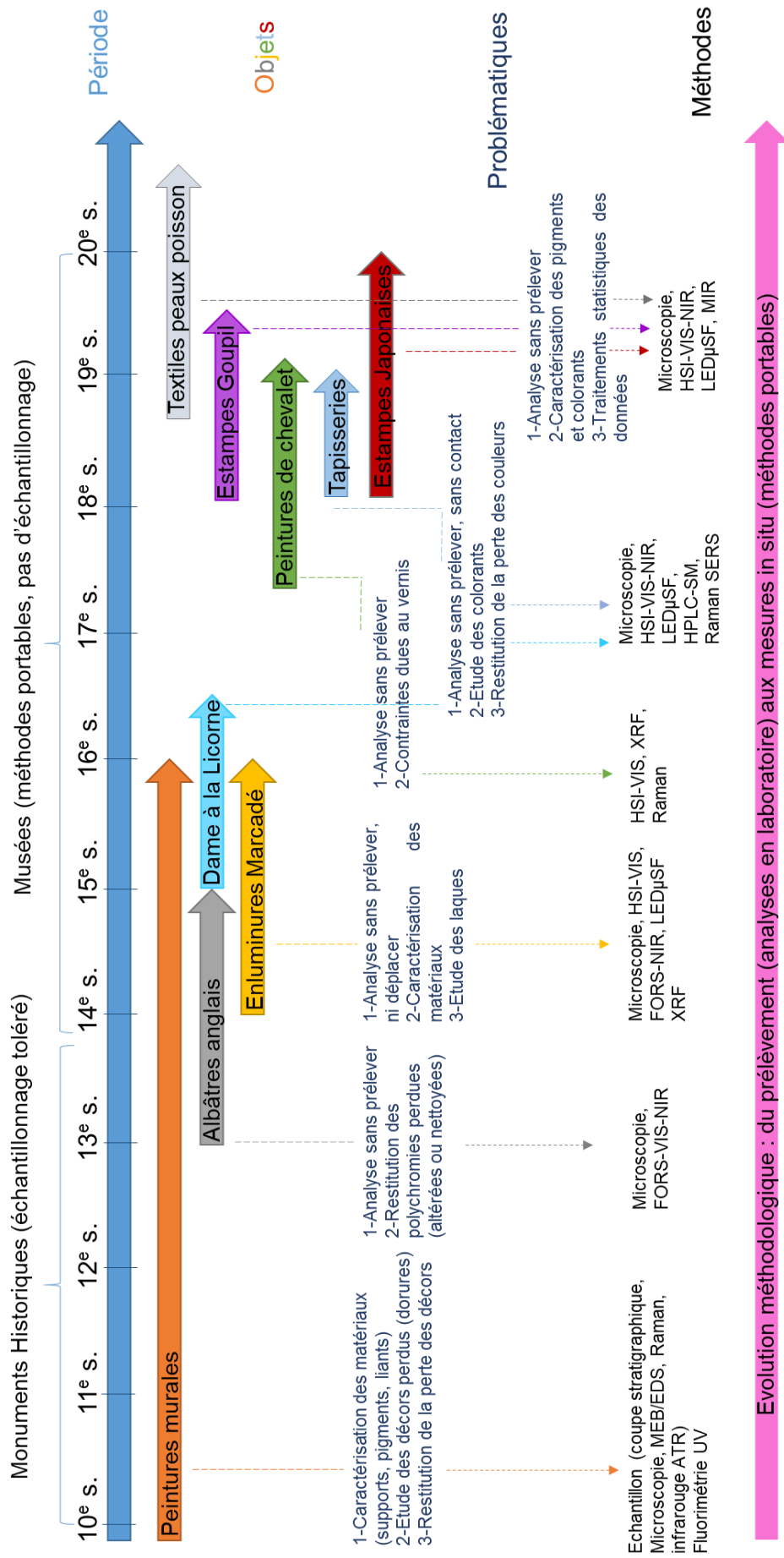


Fig. 13 : Schéma représentant l'évolution des époques, objets, problématiques et méthodologie au cours des dix dernières années

III-1 Les colorants d'origine végétale et animale

Plusieurs centaines d'espèces de plantes peuvent être utilisées pour leurs propriétés tinctoriales et, par extension, pour leurs pigments, extraits et utilisés pour la coloration de différents matériaux, la fabrication d'encres naturelles ou de peintures végétales (Cardon, 2003). Les pigments sont, selon les cas, contenus dans les feuilles (indigotier), les fleurs (safran), les fruits (brou de noix) ou les graines (rocouyer), les racines (curcuma, garance), le bois (bois de campêche), ou encore la sève (dragonnier). Il existe en Europe un certain nombre de végétaux qui étaient cultivés pour la teinture mais aussi pour la peinture. D'un point de vue chimique, on dénombre les colorants du groupe des quinones qui colorent en rouge : le millepertuis (*Hypericum perforatum*), la garance (*Rubia tinctorium*), extraite de plantes tinctoriales à anthraquinones (Rubiacees, Polygonacées, Rhamnacees...). Les plantes à flavonoïdes colorent en jaune. Le principe tinctorial de la gaude sauvage (*Reseda luteola L.*) est devenu rare ; sa cueillette est aujourd'hui interdite en France. Il fut étudié et isolé dès le début du XIX^e siècle par Eugène Chevreul. Les nerpruns (de la famille des Rhamnus) font aussi partie de cette famille. Les caroténoïdes comme le safran (*Crocus sativus*) sont aussi représentés. Les teintures « à anthocyanes », le plus souvent à base de baies ou de fruits (nerprun, bourdaine...), sont connues en Europe depuis la préhistoire, mentionnées dans le premier traité des teintures connu (Rosetti, 1548).

Dans le sud de la France notamment, on retrouve la culture de la garance, de l'indigo ou du nerprun pour obtenir respectivement des teintes rouges, bleues ou jaunes. La garance extraite du rhizome du *rubia tinctorum* est originaire du Proche-Orient et les plus anciennes utilisations remontent à l'Antiquité Égyptienne (4000 avant J-C) pour la teinture de tissus. Elle était connue de Vitruve et de Pline pour la peinture. Elle était cultivée dans les Flandres dès le IX^e s. Au XVI^e s., le monopole de sa culture revient aux Hollandais et n'est quasiment plus cultivée en France et sera très tôt importée d'Orient. Le nerprun est un arbuste de régions tempérées, exploité dans le sud de la France depuis le XV^e siècle. Les baies peuvent être utilisées à divers degrés de maturité (vert, rouge ou noir), offrant différentes tonalités. Les baies du nerprun sont à la base de la préparation du stil-de-grain. Les teintes obtenues sont très fugaces et souvent apposées en rehauts sur des pigments inorganiques ou sur de petites zones (décors floraux, oiseaux...) dans les enluminures).

Trois colorants d'origine animale étaient également exploités. La pourpre, extraite du coquillage *Murex brandaris*, fut largement exploitée par les phéniciens dans tout le pourtour méditerranéen. Pour 10 000 coquillages, 1g de colorant pur était obtenu, ce qui lui conférait un prix onéreux et un caractère précieux. Le principe colorant est un indigoïde donnant des colorations bleues, rouges et pourpres en fonction de l'espèce et l'origine du coquillage et des conditions de préparation (apport en oxygène...). Sa couleur

est fragile à la lumière et il fut rapidement abandonné. Le kermès est extrait du corps desséché de la femelle d'une cochenille *Kermes vermilio* qui parasite le chêne kermès (*Quercus coccifera*). Il était connu et exploité dès l'Antiquité pour la teinture dans tout le pourtour méditerranéen. Il fut ensuite très employé durant le Moyen Age et faisait l'objet de nombreux échanges commerciaux entre le nord-ouest méditerranéen et le nord de l'Europe. Aux XIII^e et XIV^e s., Narbonne et Montpellier détenaient le monopole de la production d'un kermès de très bonne qualité. Le kermès était ramassé dans le midi de la France et en Espagne mais n'est plus exploité aujourd'hui. Avec la découverte de l'Amérique, le carmin de cochenille (*Dactylopius coccus*) entre en concurrence et supprime la cochenille européenne (Perego, 2005). Ce petit insecte est encore aujourd'hui très utilisé dans l'industrie alimentaire sous le nom de E120 pour donner une coloration rosée à la charcuterie ou aux fraises tagada !

Deux types de rouges étaient très utilisés et importés d'Inde comme le bois de Sappan (*Caesalpinia sappan*) et bois de brésil (*Caesalpinia brasiliensis*) exportés d'Inde. Le terme "sappan" vient en Europe à travers le néerlandais qui appelaient Sappan le bois de brésil qui est exporté du Japon (Perego, 2005). Le bois de brésil provenant d'Inde ou du Moyen Orient était très utilisé chez les teinturiers flamands du Moyen Age entre le XI^e et le XVI^e s. Celui d'Amérique va sérieusement concurrencer le produit oriental pour des raisons de rendu (plus colorant) et économique (moins onéreux). Son utilisation sera présente jusqu'au XIX^e s. même si l'apparition de colorants synthétiques comme l'aniline va fortement les concurrencer dès les années 1860 (Perego, 2005). Le sang du dragon est la résine de *Daemonorops sp.* (Inde, Sumatra ou Malaisie), fournie par le fruit, une petite baie ronde de la taille d'une grande cerise, recouverte d'écailles inversées. À maturité, il est recouvert d'une couche de résine rouge qui suinte entre les écailles du tronc de l'arbre. Les colorants sont des flavonoïdes, dont le principal est la dracorubine, les colorants mineurs sont la dracorhodine, les flavanes, les chalcones, les biflavonoïdes et un triflavonoïde (Perego, 2005). Le sang-dragon était probablement connu des Égyptiens. Les Grecs et les Romains l'appréciaient pour ses propriétés médicinales (astringent et cicatrisant). Dès le Moyen Age, il était utilisé dans la composition des vernis gras pour donner de l'éclat à l'or ou pour l'imiter (*auripetrum*), on le passait donc sur l'étain et l'argent pour leur donner l'aspect de l'or (Mounier, 2010). Cette technique se perpétuera avec le « vermeil », en dorure sur bois, associé au rocou, à la gomme gutte et au safran.

De nombreux colorants rouges ont été importés d'Amérique, on retiendra la cochenille et le bois de brésil. La cochenille est un composé à base d'antraquinone (acides carminique, kermesique et flavokermesique, ainsi que d'autres anthraquinones mineures récemment identifiées) (Stathopoulou *et al.*, 2013 ; Lang *et al.*, 1992). L'utilisation de la cochenille connut un essor important dans les peintures de manuscrit dès le XVI^e siècle et était connu au Japon dès 1800. L'extraction du principe colorant des bois de brésil

(*Caesalpinia echinata*) a débuté en Asie du Sud mais fut, dès la découverte de l'Amérique en 1492, supplantée par la production américaine. Ce pigment organique apparaît au XII^e s., son nom venant du latin *brasilium*, « couleur de braise » et sa présence est attestée dans les enluminures (Melo *et al.*, 2014 ; Mounier *et al.*, 2014a & b ; Perego, 2005). D'un point de vue chimique, dans les deux cas, le chromophore principal est l'acide organique appelé braziléine.

L'étude de divers objets peints ou teints (enluminures, estampes, textiles...) montre une variété de recettes et de choix spécifiques de colorants en fonction des facilités d'approvisionnement ou du type d'objet. Par exemple, dans le cadre de l'étude des enluminures médiévales, les recettes médiévales sont nombreuses et décrites dans de nombreux traités (Héraclius, XI^e s. ; Pierre de St Audemar en 1300 ; Cennino Cennini, XIV^e s. ; Jehan Le Bègue, XV^e s...). Les ingrédients sont divers et le temps d'extraction, à froid ou à chaud, peut varier de quelques heures à plusieurs jours. Pour les bois rouges, le colorant peut être extrait avec de la lessive de cendre ou du blanc d'œuf. Le colorant peut être fixé sur de l'alun, parfois additionné de carbonate de calcium. Le kermès et le bois de brésil étaient employés dès les XIII^e et XIV^e siècles mais leur essor se verra nettement dès la fin du XV^e s. Au début, leur usage est limité, sur de petites zones et en rehaut sur des couches pigmentées inorganiques. À partir du XV^e s. et surtout au XVI^e s., on assiste à une utilisation systématique de ces colorants, favorisée par la découverte de l'Amérique et les échanges commerciaux. L'utilisation de colorants « locaux » peut être un indicateur de provenance et d'attribution de certaines miniatures dont on a perdu l'ouvrage originel. L'identification de ces colorants offre une aide précieuse à l'interprétation iconographique, à la datation et la provenance de ces feuillets enluminés. L'usage du stil-de-grain, nerprun, bourdaine, kermès, cochenille et bois de brésil sous forme de laques est attesté dans un certain nombre d'enluminures, notamment dans celle de la collection Marcadé (trésor de la cathédrale de Bordeaux) qui constitue un bel échantillonnage de plus de quarante miniatures, datées entre le XIV^e et le XVI^e siècle, provenant d'Allemagne, France, Pays-Bas, Espagne et Italie (Mounier, Daniel, 2017a).

Au Japon, on utilise de nombreux colorants typiques tels que le carthame (*Carthamus tinctorius*) ou la comméline commune (*Commelina communis*) qui donnent des tons jaunes, violets, orange... Le carthame est une sorte de gros chardon de 1,5 m de haut, avec des feuilles raides et épineuses. Sa composition contient deux groupes de colorants : un colorant jaune (carthamol, isocarthamol ...) et un rouge (la carthamone = carthamine, l'acide carthaminique). Le colorant extrait de la comméline commune est un anthocyanine métallique (commelinine) composée de six molécules, chacune composée d'une anthocyanine et d'une flavone et de deux atomes de magnésium. La cochenille, l'indigo, le bois de brésil sont aussi connus et utilisés. Pour le jaune, on trouve la gomme gutte (gamboge), une résine extraite de garcinias (famille des Guttifères), arbres cultivés dans le sud-est asiatique.

D'autres colorants existent et nous en verrons quelques exemples dans la partie « Applications ».

Face à la multitude de colorants, de recettes de préparation, de provenances et de possibilités de teintes obtenues, une étude systématique s'impose en fonction de l'œuvre étudiée. En effet, l'objet, sa datation et sa provenance définissent un cadre et nécessitent une étude approfondie des traités anciens de recettes pour mieux appréhender le matériau. Une phase expérimentale est incontournable pour comprendre les interactions, les procédés techniques et la constitution d'un nuancier pour la réalisation d'une base de données la plus exhaustive possible de spectres de référence obtenus avec chacune de nos méthodes. L'étude des colorants impose également la contrainte de leur fugacité à la lumière. Nos méthodes devront donc être rapides et présenter une totale innocuité à l'égard des œuvres afin d'éviter toute décoloration ou dégradation.

III-2 Développements méthodologiques

L'imagerie hyperspectrale dans le domaine du visible (400-1000 nm), méthode innovante, développée à l'IRAMAT-CRP2A a prouvé que les applications de ce type d'instrument ouvrent de nouvelles voies de recherche en apportant à chaque point d'image les spectres de réflectance mais aussi de nombreux traitements statistiques permettant de cartographier la plupart des matériaux, ce qui offre une vision globale de l'œuvre (Mounier & al., 2014a, 2014b ; Mounier & Daniel 2015). L'adaptation de ce système avec un éclairage UV est une piste à développer. L'acquisition récente (2019) d'une caméra hyperspectrale dans le domaine du proche infrarouge (1000-2500 nm) a permis de mieux appréhender l'étude des matières organiques (colorants, papiers, textiles) et vient ainsi compléter la gamme du visible. Deux thèses (Carole Biron, 2019 et Hortense de La Codre, 2023) ont contribué au développement de ces méthodes afin d'optimiser le choix des paramètres, le traitement statistique des données et l'exploitation des résultats, en accord avec la problématique d'histoire de l'art. L'un des gros avantages de ces appareils, outre leur portabilité, est la possibilité, à partir des spectres, de reconstituer des images afin de cartographier, par exemple, les zones où de la laine ou de la soie ont été utilisés dans une tapisserie. Ainsi, nos travaux ont cherché à améliorer les procédés de classification, c'est-à-dire la cartographie des matériaux utilisés, identifiés grâce à des bases de données. Dans le cadre des enluminures médiévales, nous avons uniquement travaillé avec une base de données externe où les spectres de l'œuvre étaient comparés à ceux enregistrés sur des échantillons modèles neufs à l'aide de l'outil SAM (Spectral Angle Mapper). Cette méthode a fait ses preuves mais est aussi parfois imparfaite quand il s'agit d'identifier les matériaux (laques ou pigments) altérés. Aussi, le support des échantillons modèles peut interférer dans le

spectre global et le modifier légèrement, ce qui complique parfois l'interprétation. Dernièrement, afin d'améliorer cette classification, la base de données interne via des *endmembers* a été développée. Dans ce cas, les spectres doivent être « nettoyés », lissés et propres avant que le logiciel identifie les spectres moyens qui caractérisent l'ensemble des données. Il va ainsi identifier, par exemple, une dizaine de *endmembers* qui sont, selon lui, les dix matériaux colorés les plus purs utilisés. Dans tous les cas, l'interprétation finale nécessite de multiplier les méthodes, de confronter les divers résultats et de comparer ces *endmembers* à des bases de données de spectres de référence de matériaux neufs et vieillis afin de préciser leur identification (De La Codre *et al.*, 2021). Au-delà de l'apport de ces techniques dans la connaissance des matériaux, ces outils offrent des moyens puissants de communication et de présentation des résultats, très visuels (imagerie en lien avec des spectres de réflectance) et suffisamment bien résolus pour être précis.

La seconde approche sera d'exploiter la fluorescence sous UV des colorants organiques. La spectrofluorimétrie est donc une technique de choix pour l'analyse des composés organiques fluorescents (de la Rie, 1982 ; Clarke, 1999). Elle permet de déterminer, par l'étude des spectres d'émission et d'excitation de pigments et de liants de référence, sur des appareils de laboratoire, les fluorophores qui sont à l'origine de l'émission de fluorescence. Les appareils de paillasse nécessitent un prélèvement ou le déplacement des œuvres vers le laboratoire, ce qui est la plupart du temps impossible. Le temps d'analyse par point est d'environ 5 minutes, c'est pourquoi, nous avons développé un système portable, miniature, utilisant des sources excitatrices de faible puissance afin d'éviter toute dégradation de l'œuvre. Ce système, le LED μ SF (breveté en 2014), permet d'enregistrer les spectres d'émission de fluorescence des matériaux en les excitant grâce à des LED ultraviolettes. Les temps d'analyse ne dépassent pas 50 s et son poids léger (≤ 1.5 kg) permet une acquisition *in situ* facile et rapide.

Cependant, l'interprétation des spectres d'émission de fluorescence nécessite une longue et minutieuse étude préalable sur des appareils de laboratoire : préparation des éprouvettes selon les techniques connues par les textes, analyse de chaque composé et de mélanges afin de prendre en compte l'influence de l'environnement (liant, mélange, épaisseur des couches...). La réalisation d'une base de données de spectres de référence qui seront comparés aux spectres obtenus *in situ* avec le LED μ SF portable, est indispensable. La spectrofluorimétrie de laboratoire a été menée à l'Institut des Sciences Moléculaires (avec une SPEX FluoroLog 212). Pour les mesures *in situ*, le LED μ SF positionné très rapidement recueille les spectres d'émission obtenus lors de l'excitation avec le rayonnement ultraviolet de LEDs de faible puissance. Le système et ses applications sont décrits dans deux chapitres de livres (Mounier *et al.*, 2019 ; 2022).

Les colorants, très sensibles à la lumière et à l'humidité peuvent se décolorer ; c'est un phénomène connu et étudié. Certains pigments pâlissent, d'autres changent de couleur (le carthame passe du rouge au jaune ; le *dayflower* du bleu-violet au gris). L'interprétation des résultats doit prendre en considération ce phénomène, c'est pourquoi l'étude de l'altération de certains colorants a été entreprise. Des vieillissements thermo-hygrométriques sont menés grâce à une enceinte climatique. Pour le vieillissement à la lumière, deux lampes UV ont été confectionnées avec deux sources excitatrices à 285 et 375 nm à la fois pour étudier l'innocuité de ces deux LED dans le cadre des analyses menées par le LED μ SF mais surtout pour étudier la dégradation des colorants sur de longues durées d'irradiation. Une première étude menée sur de la cochenille, de l'indigo et sur le mélange des deux a montré que l'indigo était stable même après 12h d'irradiation tandis que la cochenille passe du violet à l'orangé après une dizaine d'heures d'irradiation. Ce phénomène est accéléré dans le cas du mélange ce qui permet de penser que l'indigo joue un rôle dans l'accélération de l'altération de la cochenille (Mounier, Daniel, 2017c).

Pour étudier la décoloration des colorants, le *microfading* est une méthode de choix. Il s'agit d'une technique micro-destructive inventée en 1999 par Whitmore *et al* et Ford & Druzik, 2013, pour étudier la sensibilité à la lumière des matériaux. Il est utilisé dans le domaine de la conservation pour comparer la vitesse de décoloration de matières colorantes par rapport à des standards de référence (laines bleues) (Bacci *et al.*, 2002 ; Del Hoyo-Meléndez & Mecklenburg, 2012). Le choix de la longueur d'onde d'excitation de décoloration joue aussi un rôle important dans la vitesse de la dégradation qui doit être prise en compte (Lerwill *et al.*, 2015). Les laines bleues ISO sont utilisées dans les tests de tenue des couleurs et des teintures à la lumière. La technique de *microfading* a été publiée (Whitmore *et al.* 1999 ; 2001 ; 2002 ; Bowen *et al.* 2002).

La charte « ISO Blue Wool » a été utilisée comme référence. Elle se présente sous la forme d'une carte sur laquelle se trouvent huit carrés de laine teinte avec 8 colorants bleus de solidité différente. Les écarts colorimétriques ΔE^* sont calculés entre l'étalon de référence et l'étalon irradié. S'il est supérieur ou égal à 3 cela signifie que la décoloration est perceptible par l'œil (Yoshizumi *et al.*, 2003). Ainsi, il est possible d'estimer pour chaque type de colorant, le temps d'éclairement nécessaire à l'apparition d'une décoloration perceptible par l'œil. Ce type d'étude a déjà été appliqué à des colorants comme le *dayflower* utilisé dans les estampes japonaises dont nous avons déjà parlé (Sasaki, Coombs, 2005 ; Connors *et al.*, 2005), la cochenille, l'acide carminique (Favaro *et al.*, 2001), les colorants jaunes (Crews, 1982) ou le bleu de Prusse, par exemple (Kirby & Saunders, 2004).

Par ailleurs, on peut penser que l'envers d'une tapisserie, protégé de la lumière, conserve des couleurs non pas identiques, mais proches de ce qu'elles devaient être au moment où la tapisserie a été achevée. La mesure des

couleurs de l'envers et du revers dans la même zone, avant et après dépoussiérage, permet d'apprécier l'altération due aux particules fines et d'estimer les phases de la décoloration due à la lumière.

La mesure de la couleur sur l'avvers et le revers permet de se faire une meilleure idée des couleurs utilisées au XVIII^e siècle, et de combattre cette vision erronée d'un XVIII^e siècle aux tonalités délavées ou pastel et de proposer une restitution virtuelle des couleurs d'origine.

Pour l'étude des colorants jaunes des tapisseries, un montage de type « fadomètre » a été conçu à l'aide d'une lampe au xénon, d'une fibre optique et d'un spectromètre permettant de dégrader un colorant et de suivre régulièrement la perte de couleur grâce à des mesures par spectrométrie de réflectance par fibre optique et par colorimétrie. Les divers tests effectués ont montré que les jaunes sont fragiles à la lumière et se dégradent dès 10 minutes d'exposition dans nos tests de vieillissement. La recette joue également un rôle important dans la vitesse de dégradation. L'étude menée, par exemple, sur les colorants jaunes (gaude, genêt, sarrette, bois d'inde et fustet), difficile à distinguer par leurs spectres de réflectance dans le domaine du visible très proches, a montré que les trois premiers se distinguent par la présence de la bande de la chlorophylle avant dégradation (pointée à 670 nm). Très rapidement, cette bande disparaît après un éclairage intensif. Cette bande a été retrouvée sur la grande Verdure d'Aubusson sur le revers protégé de la lumière par une doublure (Mounier *et al.*, 2020 ; De La Codre *et al.*, 2021). Cette information est un indice tout à fait pertinent pour la discrimination des colorants jaunes couramment utilisés dans les tapisseries. Des études sont encore en cours pour repousser les limites des traitements des données afin de les séparer davantage. Les mesures de couleurs et la fluorimétrie permettront rapidement de suivre la dégradation. La connaissance de la couleur d'origine, outre la compréhension du phénomène d'altération, offre une aide précieuse pour l'interprétation iconographique et la description des couleurs en fonction du thème ou du personnage représenté.

Pour améliorer les tests de dégradation, nous avons lancé un marché simplifié pour l'acquisition d'un fadomètre où tous les paramètres seront contrôlés (puissance de la lampe, distance de travail, enregistrement des spectres de réflectance automatiquement...). Ce fadomètre, développé par l'institut Fotonowy en Pologne, permettra de mener à la fois des expériences en laboratoire et directement devant les œuvres sur une zone de l'ordre du millimètre. Ce type de mesure est, par exemple, utilisé par le Musée du Quai Branly sur les textiles pour connaître la tenue à la lumière de certaines couleurs afin d'optimiser leur exposition et l'éclairage dans les salles de musée. L'appareil devrait être livré au cours du premier semestre 2023.

III-3 Quelques applications

De nombreuses études ont été menées et la plupart ont été largement publiées c'est pourquoi ne seront présentées ici que quelques applications extraites de programmes de recherche beaucoup plus vastes. Pour plus de détails, je vous invite à vous référer aux publications.

III-3-1 Les fleurs du Japon dans l'art de l'estampe du Musée de Saragosse (Espagne)

En 2016, un nouveau programme de recherche porté par F. Daniel a été engagé afin d'étudier une collection d'estampes japonaises (collection Torralba) conservée au Musée de Saragosse. Une thèse de doctorat a été menée par Carole Biron dont l'un des objectifs était de développer l'imagerie hyperspectrale dans le proche infrarouge. Pour ma part, j'ai travaillé sur l'analyse de ces estampes par fluorimétrie et avec la caméra hyperspectrale dans le domaine du visible. L'étude s'est focalisée sur quelques ukiyo-e (XVII^e-XIX^e s) reflétant des changements sociaux et économiques de la société japonaise d'artistes aujourd'hui reconnus (Utamaro, Koryûsai, Harunobu, Eisen). Ces gravures sur papier ont d'abord été mises en couleur avec des produits locaux avant de voir arriver l'usage de nouvelles couleurs avec l'importation de pigments occidentaux avec l'ouverture des frontières du Japon au milieu du XIX^e s.

La palette de couleurs a donc augmenté au cours du temps et une approche expérimentale de ces matériaux a été nécessaire pour réaliser un nuancier exhaustif. C'est ainsi que des échantillons modèles de gravure selon les techniques japonaises ont été reproduites en laboratoire avec des pétales de comméline commune, pistil de carthame, indigo... L'imagerie hyperspectrale et la fluorimétrie se sont avérées des méthodes de choix pour leur étude, à la fois rapides et très complémentaires. Elles ont pu être déployées dans les réserves du musée lors de diverses missions.

Les études ont montré que dans les estampes japonaises, on dénombre (hors pigments industriels importés d'occident à partir de la fin du XVIII^e et début XIX^e s.) une vingtaine de pigments dont plus de la moitié sont inorganiques et employés dans la peinture médiévale occidentale (ocres, vermillon, minium, calcite, azurite, malachite...). D'autres, notamment les colorants, proviennent de l'exploitation de plantes tinctoriales locales (carthame, rouge de millepertuis, comméline commune...). Les techniques et matériaux traditionnels employés à l'origine de cet art ont subi des évolutions induites par les échanges de plus en plus importants entre le Japon et l'occident, par exemple, et l'importation de pigments (smalt, bleu de Prusse),

puis par le développement des colorants synthétiques dans la deuxième moitié du XIX^e siècle. C'est ainsi, par exemple, que nous avons montré que le bleu de Prusse a peu à peu remplacé l'indigo (Smith, 2005) ou les colorants synthétiques pour les roses et violets qui ont littéralement supplanté la comméline commune et le carthame (Mounier *et al.*, 2018 ; Biron *et al.*, 2020). Nous avons également pu montrer que certains colorants s'altèrent rapidement. La comméline commune devient grise au contact de l'humidité, le carthame passe du rouge au jaune après une exposition prolongée à la lumière.

La confrontation des colorants d'Occidents et d'Orient ainsi que leurs recettes et applications a enrichi notre connaissance sur les échanges, les influences, les usages et les matériaux et techniques employés.

Aparté sur la comméline commune, dayflower, aobana (étude inédite)

∞ La plante, culture et usage

La comméline commune, *commelina communis* L., fait partie de la famille des *commelinaceae*. C'est une vivace herbacée à tiges cassantes. La plante sélectionnée est une annuelle, sa plantation a lieu au printemps (mai-juin) et la floraison survient au courant de l'été. La fleur ne dure qu'une journée. Elle est présente nativement dans de nombreux pays de l'Asie du sud et du sud-est. Elle croît dans les prairies humides, lisières de forêts ou en bordure de route. Sa taille varie de 30 à 60 cm de haut.

Aussi appelée « tsuyukusa » et « aobana », la comméline commune est un colorant végétal bleu / violet. Le colorant est extrait des pétales et stocké dans des feuilles de papier connues sous le nom d'aigami (« papier indigo »). Il perd sa couleur et devient gris en présence d'humidité (Sasaki, Coombs, 2005). Afin de récolter davantage de colorant, les botanistes japonais ont fabriqué une comméline hybride présentant des pétales plus grands. La floraison de cette comméline hybride (*Commelina communis* L. var. *hortenis*, Makino) se produit aussi durant l'été (Sasaki, Coombs, 2005). Aujourd'hui, le pigment est encore produit en utilisant les techniques traditionnelles. La culture est rare en Europe et la saison de cueillette dure seulement un mois à partir de la mi-juillet, car la fleur a besoin de températures relativement élevées (30°C) et, comme la récolte se fait tôt le matin, elle se termine avant midi (Sasaki, Webber, 2002).

Le colorant est une supramolécule constituée de métalloanthocyanine (commelinine) composée d'un agrégat de six molécules de malonylawobanin (C₃₉H₃₉O₂₂), six molécules de flavonocommelin (C₂₈H₃₂O₁₅) et deux ions de magnésium (Rondo *et al.*, 1991 ; Sasaki & Webber, 2002) (Fig. 14). Le glucose présent dans le malonylawobanin et le flavocommelin explique pourquoi le bleu de la comméline est très fugace en présence d'humidité. À notre connaissance, seuls les spectres de réflectance de la comméline

commune ont été publiés dans le but de suivre la décoloration du colorant en présence de lumière ou d'humidité (Connors *et al.*, 2005 ; Sasaki, Coombs, 2005).

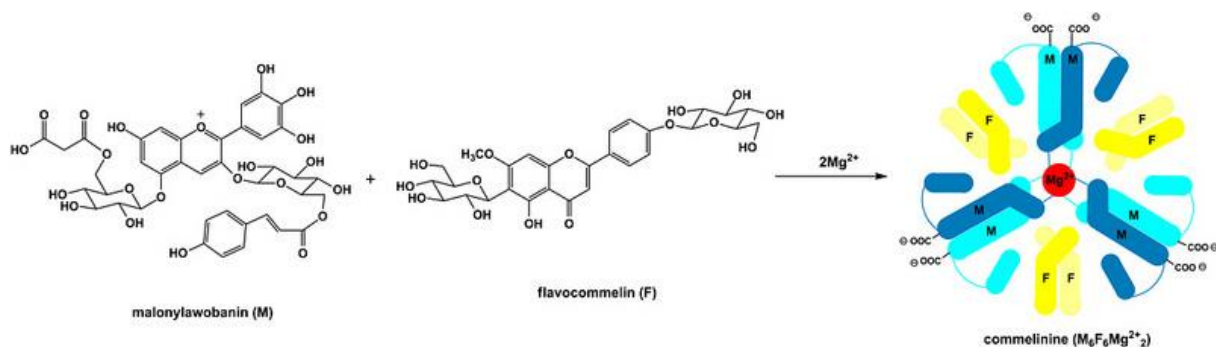


Figure 14 : molécules de la comméline commune d'après un schéma du Pr Kumi Yoshida.

La comméline commune était très utilisée pour le dessin préparatoire, par exemple, sur les tissus avant de déposer les colorants qui tenaient à l'eau. En effet, la comméline étant soluble dans l'eau, le tissu, une fois lavé, perdait totalement le dessin sous-jacent pour ne laisser que les autres teintures. Dans les estampes, il aurait été le premier bleu utilisé, supplanté par l'indigo, lui-même par le bleu de Prusse au début du XIX^e siècle⁸. Ce pigment était long à produire avec peu de rendement, c'est pourquoi il était assez cher (Fig. 15).



Figure 15 : Estampe d'Hiroshige représentant la récolte de la comméline commune au lever du soleil. Au fond, les montagnes et le lac Biwa et Kyoto. Série des 53 stations du Tokaido

∞ Tentative de plantation de la comméline à domicile en Gironde.

Afin d'étudier ce colorant, d'enregistrer les spectres de réflectance et de fluorescence, nous avons dû cultiver cette plante (Fig.16). Les graines ont été achetées au Conservatoire National des Plantes à Parfum, Médicinales et

⁸ https://sites.google.com/site/fluordoublet/home/colors_and_light/tuyukusa

Aromatiques. Cinq petites graines ont été plantées par pot début mai. Les premiers germes sont sortis au bout de trois semaines à un mois. À partir de mi-juin, avec les premières chaleurs (>30°C) et une humidité importante, trois à quatre pieds se sont développés par pot et/ou plants avec une taille d'environ 10-15 cm début juillet.



31/05/2018



02/06/2018



04/06/2018 et 17/06/2018



29/06/2018



05/07/2018 et 14/07/18 : 1ere fleur !!



14/07/2018 au soir...



21/07/18, 22/07/2018 et 02/08/2018



19/08/2018



19/08/2018, 4 à 5 fleurs éclosent...



25/08/2018, 6 fleurs éclosent en même temps !

Figure 16 : photos prises entre fin mai 2018 et août 2018 afin de suivre la mise en culture et la croissance de la comméline commune.

∞ Caractérisation de la comméline commune

Un certain nombre de méthodes ont été mises en œuvre afin de caractériser la comméline commune qui a été assez peu étudiée. Les articles publiés sont la plupart du temps en japonais et traitent de la décoloration de ce colorant. Seuls des mesures colorimétriques et des spectres de réflectance ont été publiés.

Les spectres de réflectance obtenus montrent bien la présence de deux bandes d'absorption vers 600 et 655 nm. Ces mêmes bandes ont été pointées par Connors *et al.* en 2005 et Sasaki & Coombs en 2005 (Fig. 17). Ces bandes sont exploitables et visibles seulement si le colorant n'est pas saturé. On note une forte réflectivité dans l'infrarouge.

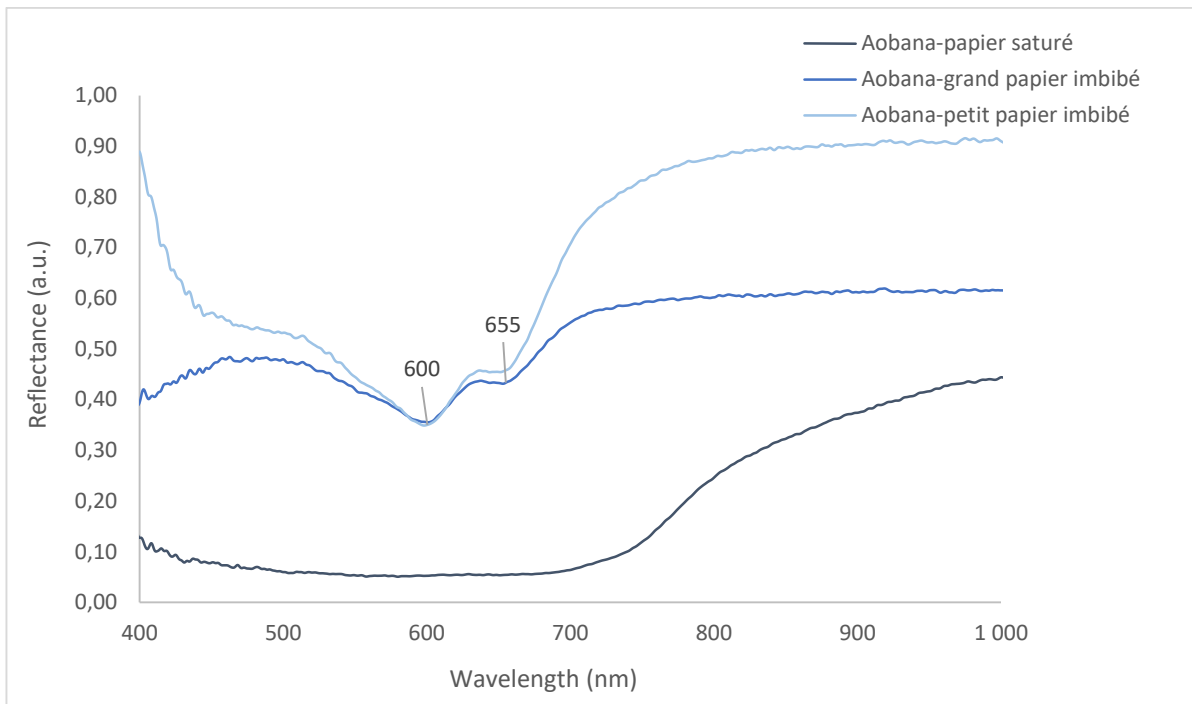


Figure 17 : Spectres de réflectance obtenus sur la comméline imbibée dans le papier japonais à plus ou moins forte concentration. Lorsque le papier est saturé, le spectre est plat et remonte dans l'infrarouge. L'allure de son spectre est proche de celui de l'indigo avec une bande d'absorption vers 730 nm et une remontée du spectre dans l'infrarouge. Dès que le colorant est moins saturé, on note deux bandes d'absorption à 600 et 655 nm qui sont caractéristiques.

Les spectres d'émission de fluorescence montrent un signal important lorsque le colorant n'est pas trop saturé dans le papier (Fig. 18). On voit la bande relative à la fluorescence du papier vers 500 nm. Les bandes vers 615 nm (colorant imbibé dans le papier) ou 625 nm (colorant dissout dans de l'eau) et 688 nm (imbibé dans papier) ou 695 nm (dissout) appartiennent au colorant. La bande autour de 688-695 nm pourrait correspondre à la fluorescence de résidus de chlorophylle en présence de flavonoïdes (Romani *et al.*, 2010 ; Clementi *et al.*, 2008).

Lorsque l'on compare les spectres d'émission de fluorescence de la comméline commune sur papier et sur verre (Fig. 19), on remarque que la fluorescence du papier vers 500 nm décale les bandes propres à la comméline vers des longueurs d'onde plus courtes.

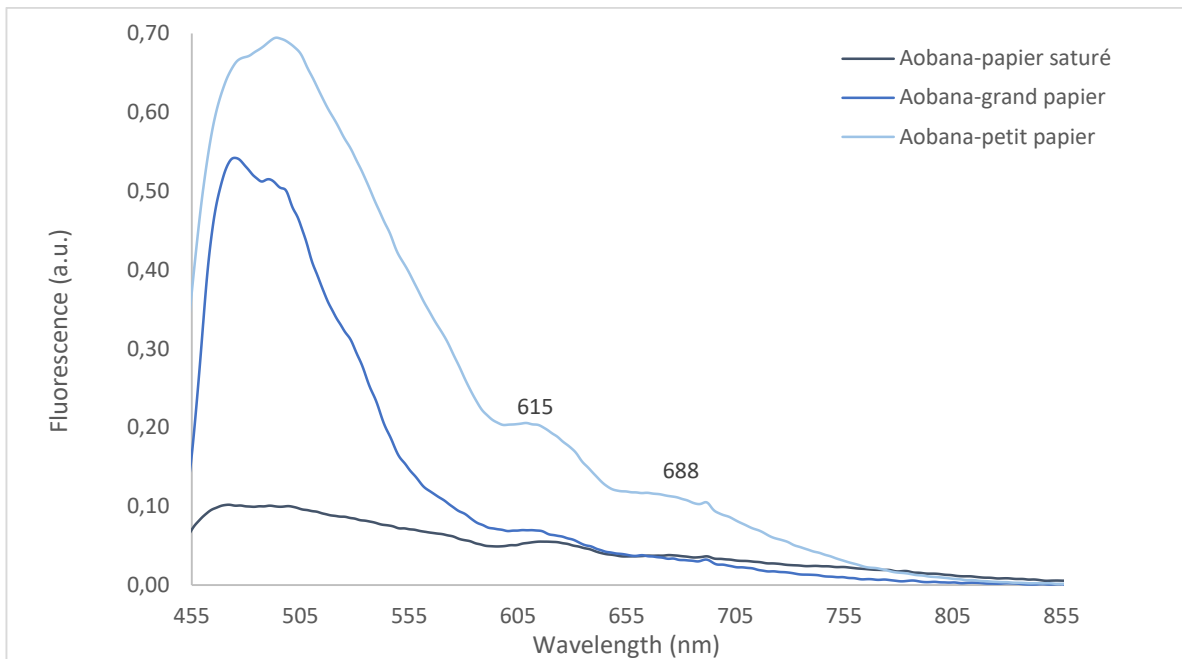


Figure 18 : Spectre d'émission de fluorescence L375, F455 pour un temps d'analyse de 10s pour le saturé et celui sur le grand papier contre 3s pour l'aobana imbibé dans le petit papier. On note deux bandes, une à 615 nm et une autre vers 688 nm qui peut être attribuée aux anthocyanes et à la chlorophylle. La large bande vers 500 nm correspond à la fluorescence du papier. Ici aussi, moins le pigment est saturé, plus le signal est fort.

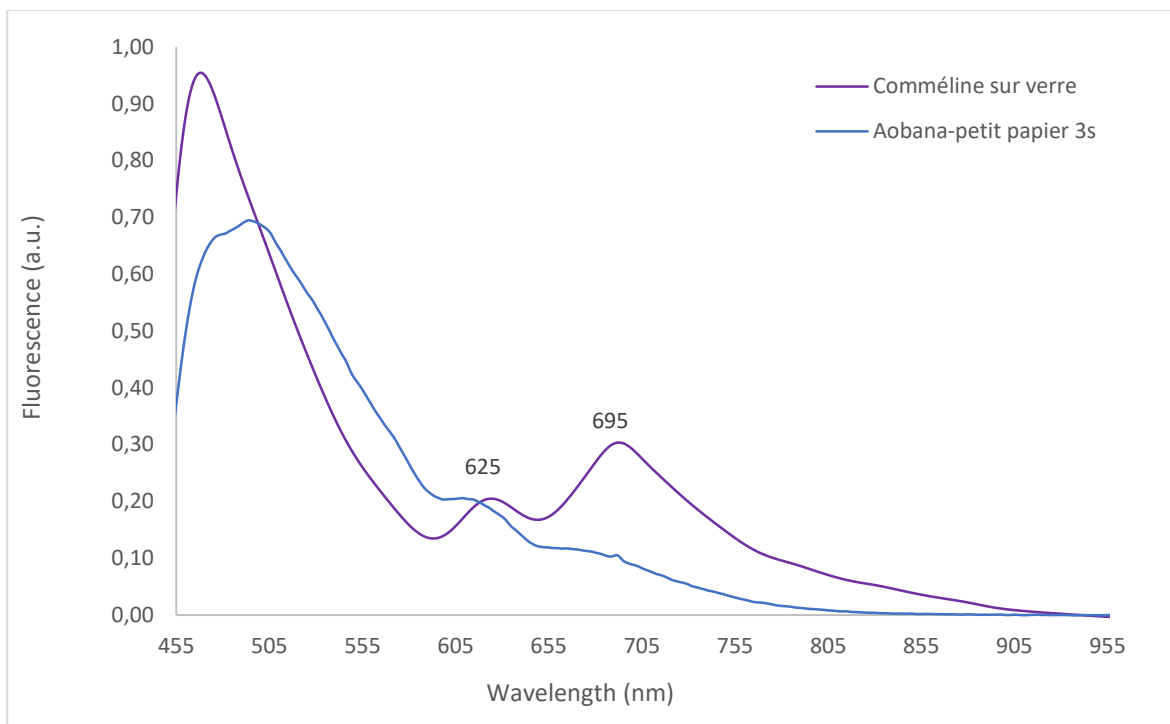


Figure 19 : Comparaison des spectres d'émission de fluorescence de la comméline commune déposée et séchée sur du verre et absorbé dans du papier. Dans le cas du dépôt sur papier, on voit que la fluorescence du papier vers 500 nm décale les longueurs d'onde vers les plus courtes. (625 nm \rightarrow 615 nm et 695 nm \rightarrow 688 nm).

∞ Application aux estampes japonaises

La comméline commune a surtout été utilisée dans la peinture traditionnelle japonaise et dans les estampes japonaises. Elle est utilisée pour réaliser des tonalités violettes et bleutées. Deux exemples d'usage seront présentés ci-dessous. On a pu l'identifier dans une estampe du XIX^e siècle de Eisen conservée au Musée de Saragosse et faisant partie de la collection Torralba. Elle est aussi présente sur l'estampe représentant la princesse Sakura et le moine Seigen, réalisée au XIX^e siècle par Toyokuni III/Kunisada, estampe achetée dans le cadre de notre programme de recherche (collection CRP2A).

Une beauté (Fig. 20) : Femme représentant la beauté (réf Musée 49868) conservée au Musée de Saragosse. Elle serait datée de 1825 et fait partie de la série des huit paysages de la capitale de l'Est. Elle porte le kimono traditionnel, le fond est décoré de branches de cerisier en fleurs. Le vert, le rose, le jaune et le violet dominant.

La princesse Sakura (Fig. 21) : Grande scène kabuki de la pièce communément appelée « Sakura-hime », qui raconte l'histoire du désir du prêtre dépravé Seigen pour la princesse Sakura, qui se termine par la tragédie et la mort. La princesse s'agenouille à gauche en souriant alors qu'elle tient un poème dans sa main. Habillé dans le manteau de son moine et portant un chapelet de perles de prière, Seigen regarde attentivement la princesse, un léger froncement de sourcils sur son visage. Un yakko ou un valet de pied attend à droite, en regardant Seigen avec une expression concernée. Un mur de pierre remplit l'arrière-plan, avec des cerisiers en fleurs au-dessus et des marches à droite. Magnifiquement détaillé avec un motif floral bruni dans la robe pourpre de Seigen. Un beau triptyque avec des feuilles au format Oban (25 x 37 cm) de cette histoire classique.



Figure 20 : Estampe de Eisen d'environ 1825, conservée au Musée de Saragosse (49868) représentant la beauté. Format Oban (38,5 x 26,5 cm).



Figure 21 : Estampe de Kunisada datée aux alentours de 1850 (coll. CRP2A). À gauche, la princesse Sakura, le moine Seigen au centre et le serviteur à droite (25 x 30 cm).

Les spectres de réflectance montrent bien la présence des deux bandes d'absorption de la comméline vers 600 et 655 nm (Connors *et al.*, 2005 ; Sasaki & Coombs, 2005), légèrement décalées vers les plus courtes longueurs d'onde sur les estampes (594 et 645 nm) (Fig. 22). Ce décalage s'explique par le mélange de pigments qui a été fait pour obtenir le violet. En effet, la comméline a été mélangée vraisemblablement au carthame qui présente une bande d'absorption à 530 nm (Mounier *et al.*, 2018). On remarque que le spectre de réflectance de la comméline réfléchit dans l'infrarouge, cela se voit d'ailleurs sur l'imagerie lorsque l'on compare l'image RGB et celle faite en IRFC avec la caméra hyperspectrale. Le bleu-violet du manteau apparaît rouge vif en IRFC (Fig. 23a&b).

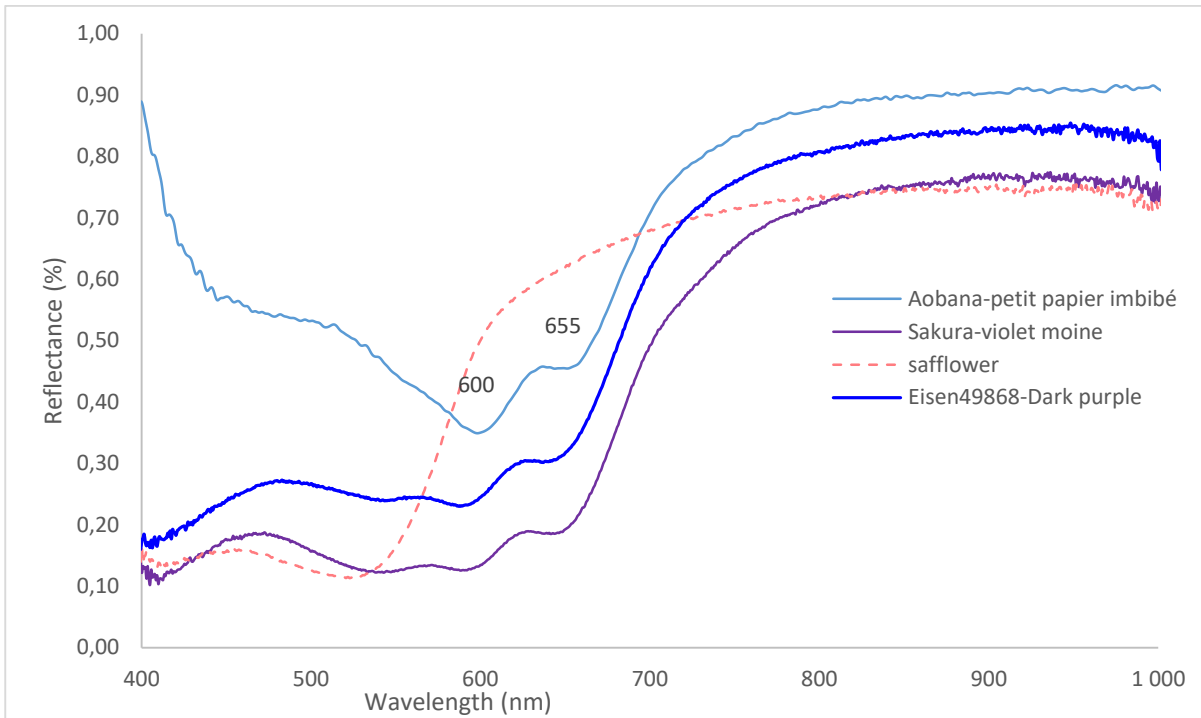


Figure 22 : Spectres de réflectance de la comméline commune, du carthame (safflower) rouge avec sa bande d'absorption à 530 nm et du violet de l'estampe d'Eisen et du manteau du moine Seigen dans l'estampe de Sakura. Nous sommes donc en présence ici d'un mélange carthame + comméline commune pour la réalisation du violet.



Figure 23a : Image RGB obtenue à partir des spectres de réflectance par caméra hyperspectrale (R=650, G=540, B=450 nm).



Figure 23b : Image IRFC (R=900, G=650, B=540 nm). La comméline commune violette devient rouge dans l'infrarouge.

Les spectres d'émission de fluorescence ont été acquis avec un temps très court de 4 s maximum (Fig. 24). La bande du papier est visible dans tous les cas autour de 500 nm. On retrouve également dans tous les exemples, une bande vers 580 nm, une vers 615 nm (pour Sakura) et 610 nm (pour Eisen) et une autre vers 685-688 nm. La bande à 580 nm n'est pas visible sur le spectre de la comméline témoin ce qui suggère l'emploi d'un mélange pour réaliser le ton violet. Un pigment rouge semble avoir été utilisé. Au vu du temps d'analyse qui est court et du maximum d'émission de fluorescence pointé à 580 nm sur Sakura et 560 nm sur Eisen, cela suggère l'emploi de carthame rouge qui émet vers 590 nm (Fig. 25). Sur l'estampe d'Eisen, la couche picturale est tellement transparente que la fluorescence du papier a dû provoquer le déplacement de la longueur d'onde maximale vers les plus courtes longueurs d'onde. Ce rouge aurait été mélangé au bleu de la comméline pour réaliser du violet. La bande à 688 nm suggère la présence de résidus de chlorophylle qui émettent une fluorescence en présence de flavonoïdes (présents dans les fleurs utilisées lors de la fabrication du colorant) (Romani *et al.*, 2010 ; Clementi *et al.*, 2008).

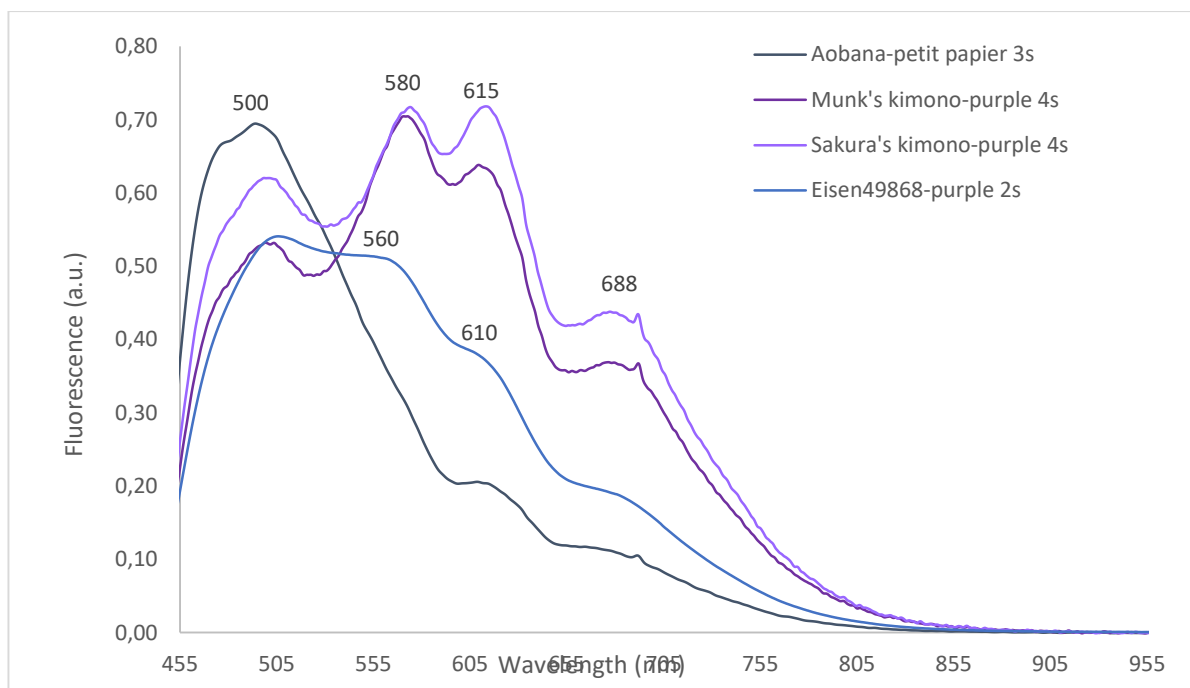


Figure 24 : Spectres d'émission de fluorescence de la comméline commune sur papier, notre référence, et des différents spectres obtenus dans les violets des deux estampes. On constate que l'on a dans tous les cas, la présence de la fluorescence du papier vers 500 nm. On a une bande vers 560-580 nm, une vers 610-615 nm et une autre vers 688 nm.

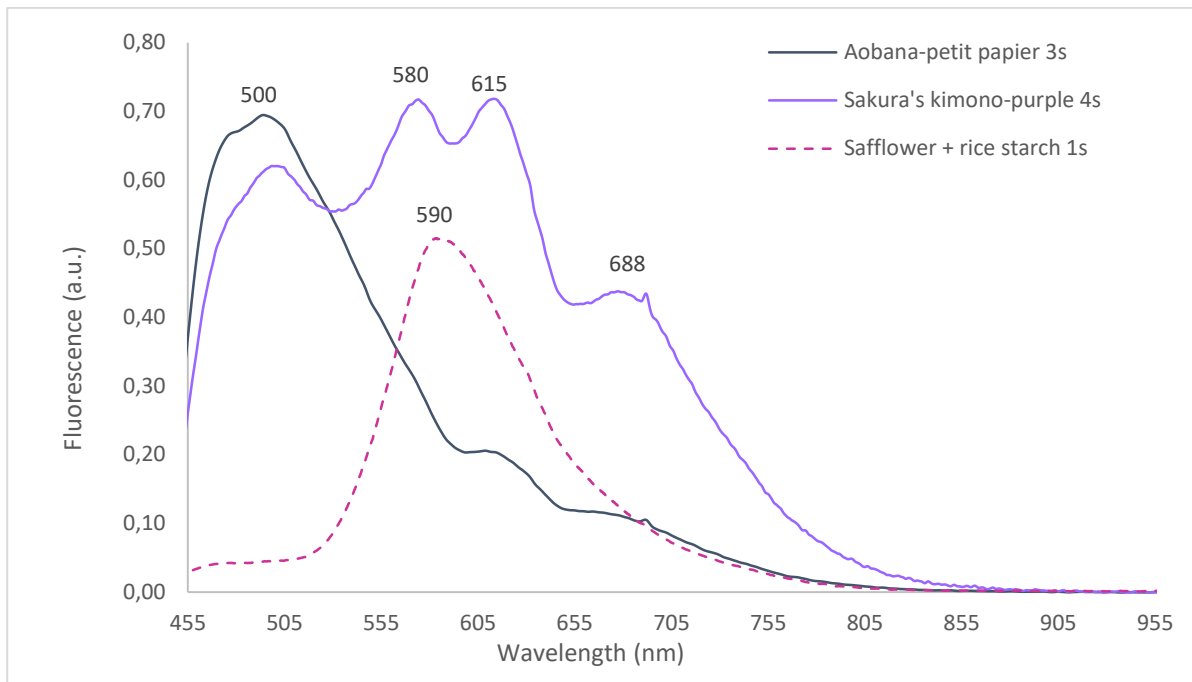


Figure 25 : Spectres d'émission de fluorescence de la comméline commune de référence sur papier, du carthame (590 nm) et du violet du kimono de Sakura.

L'étude de la comméline, originale par différents aspects, montre que cette plante typique du Japon est assez peu étudiée. Des analyses complémentaires et la poursuite des mesures en fluorimétrie de « paillasse » permettraient de compléter ces premières observations et d'aller plus loin dans la compréhension de sa coloration et du processus de décoloration qui la caractérisent.

III-3-2 Les couleurs retrouvées des tapisseries du XVIII^e s. d'Aubusson (Creuse)

Après l'étude des colorants fixés sur papier, nous nous sommes intéressés aux colorants fixés sur des fibres textiles.

En 2019, j'ai obtenu le financement de la région Nouvelle Aquitaine pour un projet de recherche pluridisciplinaire (histoire de l'art, histoire, conservation, restauration, analyse physico-chimique, restitution) sur les tapisseries aux armes du Conte de Brühl conservées à la Cité Internationale de la tapisserie d'Aubusson (Creuse). Un doctorat a également été associé à ce programme de trois ans pour étudier les matériaux des tapisseries par des méthodes non-invasives. Hortense de La Codre a soutenu ses travaux début 2023.

Aubusson est inscrite sur la liste du Patrimoine culturel immatériel de l'humanité par l'UNESCO depuis 2009. Ce label de qualité témoigne d'une

tradition séculaire des savoir-faire techniques. Aubusson faisait partie des trois Manufactures Royales au XVIII^e s. avec celles des Gobelins et de Beauvais.

Nous avons eu l'opportunité de travailler sur deux verdure, spécialités d'Aubusson afin d'en retrouver les matériaux et techniques, comprendre les phénomènes de dégradation, de perte de couleur et de proposer une restitution des couleurs, véritable restauration des couleurs grâce aux méthodes numériques. La grande verdure aux armes du conte de Brühl venait d'être acquise par la Cité et allait faire l'objet d'une campagne de restauration. Pour cela, les restauratrices avaient retiré la doublure sur le revers ce qui nous a offert la possibilité de l'étudier sur les deux faces. Une aubaine, sachant que la partie protégée par la doublure en lin avait mieux conservé ses couleurs.

Dans les tapisseries du XVIII^e, on retrouve un certain nombre des colorants déjà cités plus haut mais certains seront privilégiés, les colorants de grand teint (Hellot, 1750) qui présentent une qualité supérieure, une meilleure stabilité à la lumière (la gaude, la garance, l'indigo). À cela s'ajoute l'usage de mordants (alun, tartre, étain) qui permettent la fixation des colorants sur les fibres textiles (principalement soie et laine pour les tapisseries d'Aubusson) et de jouer sur la coloration obtenue. L'étude de la couleur et de la tenue de ces colorants dans le temps permet de retrouver les couleurs d'origine et de comprendre les altérations subies par leur exposition à la lumière. La collaboration avec une teinturière belge aura permis de fabriquer un nuancier à partir de près de 400 recettes utilisées dans la teinture de haute qualité. Ce nuancier est le fruit d'expérimentations de recettes. Il permet d'étudier l'impact de chaque composé sur la couleur et sur sa tenue dans le temps ainsi que de constituer une base de données exhaustive de spectres de référence avec tous nos appareils portables. Aussi, l'un des principaux objectifs était de pouvoir identifier *in situ* les colorants employés. Les difficultés sont nombreuses à cause de colorants appartenant parfois à la même famille chimique (comme les jaunes : gaude, genêt, fenugrec...). Le défi était de développer des traitements mathématiques spécifiques permettant de trouver dans les milliers de spectres enregistrés, des bandes caractéristiques les différenciant. Pour cela, tous les paramètres (vieillissements, mordants, pH, fibres textiles...) ont dû être pris en compte pour tenter cette caractérisation sans prélèvement. Au final, les résultats ont permis de replacer les tapisseries d'Aubusson dans le contexte plus large de la tapisserie du XVIII^e en Europe et de mieux comprendre les choix techniques et de matériaux qui ont été faits, ainsi que de leur impact sur la perception des couleurs et leur dégradation. Les problématiques sont nombreuses mais tendent vers une meilleure connaissance des matériaux organiques, de leur usage et la volonté d'éviter tout échantillonnage de l'œuvre. Plusieurs articles ont été publiés (cf De La Codre *et al.* et un livre à paraître sur ce sujet (collectif, 2023)).

Les analyses ont permis d'identifier les colorants (indigo, cochenille, garance, gaude, tanins, mélanges pour obtenir les verts ou violets...), les

mordants (alun, étain pour la cochenille, fer pour les fauves...) et les textiles (laine et soie). Dans ce cas également, la réalisation d'un nuancier s'est avérée très utile et une étape incontournable pour l'identification des matériaux et de leurs altérations (perte de couleur notamment).

La rencontre avec Charlotte Marembert (artisan teinturière belge) a été déterminante dans le cadre de ce projet de recherche et la collaboration scientifique se poursuit aujourd'hui dans le cadre d'un autre projet sur la tenture de la « Dame à la Licorne ». Nous avons été en immersion dans son atelier afin de nous familiariser avec les procédés et expérimenter la teinture sur laine et soie (Fig. 26). Charlotte nous a fourni près de 600 échantillons différents. Une partie du travail de la doctorante, dans un premier temps, a été de recenser toutes les recettes dans les traités anciens. Ensuite, un protocole expérimental strict a été mis en place. Nous avons constitué une liste des recettes avec les proportions de tous les ingrédients et pour chaque échantillon, le pH a été mesuré, les températures des bains mesurées, afin de suivre tous les paramètres. Nous avons réalisé pour chaque recette, le procédé de base, puis fait varier le pH, les pourcentages de mordants et nous avons demandé des bains de suite qui permettent, à partir d'un même bain de teinture, de teindre le textile avec une gradation de couleur (du plus saturé au plus clair). Ces différentes recettes ont permis ensuite d'enregistrer pour chaque échantillon des spectres de référence avec tous nos appareils et de constituer une base de données exhaustive des colorants utilisés dans la teinture au XVIII^e s. De ce travail, deux ou trois articles sont parus et plusieurs conférences à deux, trois ou quatre voix ont été données.



Figure 26 : Charlotte Marembert dans son atelier de teinture à Bruxelles, teinture en cuve d'indigo, de garance et résultat des bandes de laines teintées. @CNRS Images

Sur certains échantillons, des tests de vieillissements artificiels à la lumière ont été menés pour comprendre la perte de couleur et la dégradation des couleurs en fonction de la recette, du textile et du colorant.

Une méthodologie spécifique a été mise en œuvre et de nombreux questionnements sur les traitements des données, sur les paramètres et résolutions de nos caméras hyperspectrales ont été menés. En effet, l'étude des textiles nécessite une résolution fine car chaque fil (de l'ordre de quelques microns) est teint et peut être teint en différentes couleurs. Lorsque l'on fait une analyse ponctuelle ou même par imagerie hyperspectrale et que l'on extrait un spectre, il faut s'assurer que l'on a bien un spectre correspondant à une seule couleur et non à plusieurs fils. Aussi, la tapisserie, même si elle paraît plane est, en réalité, plutôt ondulée. Le fil est rond et lorsque l'on éclaire les fils lors d'une mesure, il y a nécessairement des zones d'ombre et de lumière. Le traitement des données et le choix des spectres caractéristiques est donc très important pour éviter les erreurs d'interprétation.

Les résultats ont été largement publiés et présentés, je ne donnerai pas de détail supplémentaire ou de résultat. Je vous renvoie à la thèse d'Hortense de La Codre (2023) co-dirigée par moi-même où vous pourrez apprécier les avancées méthodologiques et les principaux résultats obtenus.

Au-delà des aspects matériels, nous avons travaillé en collaboration avec Archeovision pour proposer une restauration numérique de la tapisserie. Des ortho photographies en très haute définition ont été réalisées sur les deux faces pour obtenir un modèle numérique permettant, à la fois de visualiser les résultats des analyses, de contextualiser la tapisserie dans son environnement supposé d'origine et de proposer une restitution des couleurs et montrer, ainsi, au grand public, l'état original des couleurs avant dégradation à la lumière. Un écran tactile devrait être installé dans le musée, à côté de la tapisserie, pour que le public visualise nos analyses, quelques résultats et des états avant et après restauration, ainsi que le revers de la tapisserie aujourd'hui protégé par une doublure et jamais accessible par le public. Cette démarche a été décrite dans le livre que nous publions (Brepols) et qui résume l'ensemble des travaux menés sur cette tapisserie depuis trois ans (Collectif, 2023).

En parallèle, nous avons travaillé sur un système d'informations référencées (SIR3D), en développement à Archeovision, afin d'offrir une interface destinée aux chercheurs pour visualiser l'ensemble des résultats. Sur le modèle numérique, chaque point est référencé. Les données (spectres de fluorescence de rayons X, mesures colorimétriques, imageries hyperspectrales dans le visible, le proche infrarouge, la fluorimétrie...) sont intégrées au modèle. Lorsque l'on fait une recherche sur un point (pixel) de l'image dans les zones analysées, le système est capable de sortir tous les spectres associés au pixel. Ce qui permet de comparer les spectres sur un même point d'analyse et de confronter toutes les données pour identifier les matériaux. Ainsi, on peut comparer les données sur les deux faces, en simultanément. Dans le cas de la tapisserie, cette avancée présente un grand avantage car on peut visualiser sur un même point les spectres des deux faces, celle exposée et celle protégée par la doublure. On peut superposer les cartographies des textiles et des colorants et facilement attribuer le colorant à un type de fibre textile (on peut, par exemple, dire que dans l'eau de l'étang, l'indigo a été fixé sur de la laine tandis que dans le ciel, il est fixé sur de la soie...). Ce développement méthodologique est propre à Archeovision et a été réalisé dans un premier temps pour étudier les grottes préhistoriques et recenser sur une même interface (un modèle 3D) toutes les données analytiques obtenues. Ils multiplient aujourd'hui les applications pour améliorer leur système. En collaborant avec l'équipe, nous avons pu exposer nos besoins spécifiques et repousser les limites du premier SIR3D afin de développer de nouvelles possibilités. À terme, l'équipe réfléchit à créer un logiciel permettant directement aux chercheurs d'intégrer eux-mêmes leurs données. L'outil offre la possibilité de rassembler en un seul modèle toutes les données enregistrées, d'échanger, discuter avec l'équipe sur les résultats obtenus, d'extraire des spectres en temps réels, les comparer entre eux... Par nos études, on contribue également aux développements de l'intelligence artificielle et aux supports qu'offre ce type de système comme outil de la recherche. Il constitue pour nous

un outil formidable de compilation de la multitude de données obtenues en une seule base de données.

La figure 27 illustre ce SIR3D appliqué à la grande verdure d'Aubusson. Deux images hyperspectrales ont été faites dans la même zone des oiseaux. Si l'on superpose les cartographies hyperspectrales (VIS et SWIR), on note que l'eau bleue apparaît verte en infrarouge et le spectre d'absorbance indique les bandes de la laine (spectre vert). L'indigo est donc teint sur laine. La poule apparaît en blanc en infrarouge et le spectre indique les bandes caractéristiques de la soie. Pour le héron, sur la cartographie hyperspectrale VIS, on extrait le spectre de réflectance de la garance dans les plumes rouges et de l'indigo pour l'eau. Cette visualisation en temps réel offre de nombreux avantages et la possibilité de rassembler toutes les données en une seule interface. Le gain d'exploitation des données est non négligeable et permet de confronter facilement les spectres obtenus avec les différents appareils et les zones d'analyse.

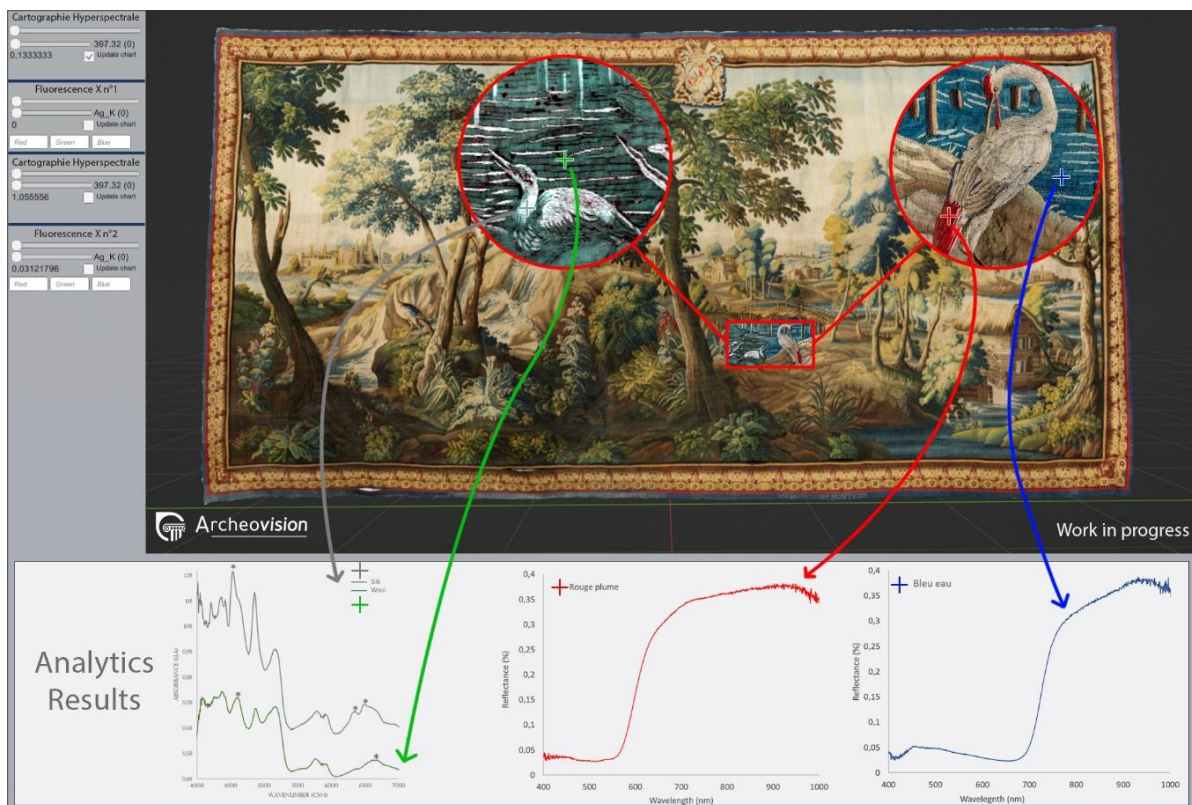


Figure 27 : Capture d'écran de l'interface du SIR3D permettant de visualiser et comparer les spectres (ici réflectance et absorbance) obtenus avec divers appareils sur un même point d'analyse. On peut, par exemple, noter que le rouge des plumes du héron est de la garance, le bleu de l'eau est de l'indigo teint sur laine @Archeovision.

Le projet Aubusson a donc largement contribué au développement du traitement des données hyperspectrales, de la compréhension des phénomènes d'altération des colorants à la lumière et d'outils numériques pour les chercheurs permettant de visualiser tous les résultats obtenus au cours de trois années d'étude mais aussi avec la possibilité de présenter les

résultats et une restauration des couleurs numériquement pour le grand public.

III-3-3 Les textiles sibériens en peaux de poisson du Musée Ethnographique de Bordeaux (Aquitaine)

En 2020, une collaboration avec le musée ethnographique de Bordeaux a été mise en place pour l'étude des couleurs et des pigments employés pour le décor de trois vêtements en peau de poissons du XIX^e s. des peuples nomades du Bassin du Fleuve Amour. L'arsenal de méthodes physicochimiques employé est un des moyens pour comprendre ces peuples de Sibérie orientale et pour comparer leurs pratiques avec celle de cultures voisines, japonaise, chinoise ou russe, non seulement dans leurs aspects matériels (matières premières employées) mais aussi sur la symbolique des couleurs comme on peut le montrer à la lumière des sources ethnographiques. C'est ainsi que les FORS dans le visible et le proche infrarouge, le microscope de poche (dinolite) et la caméra hyperspectrale mobile IQ ont été déployés dans les réserves du musée pour étudier les matériaux. On retrouve donc toujours la même méthodologie sans contact, légère et non-invasive.

En 2020, nous nous sommes équipés, grâce à un marché simplifié, d'une caméra hyperspectrale IQ (SPECIM), ultraportable, qui ressemble à un appareil photo et qui peut être facilement déplacée vers les objets. L'éclairage reste celui des lampes halogènes. L'appareil est placé sur un pied photo et le scan est réalisé en quelques secondes. Si sa résolution est moins bonne (capteur CMOS, 512 pixels x 204 bandes spectrales avec une taille de pixel de l'ordre de 17,58 x 17,58 μm^2), sa portabilité permet d'être amenée dans les lieux exigus ou difficiles d'accès (comme des grottes préhistoriques) et de pouvoir l'emporter aisément en avion. Cette caméra est venue avantageusement compléter les deux autres qui ne sont que transportables car beaucoup plus volumineuses.

Sur les trois objets étudiés, seuls quelques résultats obtenus sur une robe Nanaï sont présentés (Fig. 28). L'étude de ces objets jamais étudiés d'un point de vue matériel, a permis d'identifier le poisson utilisé pour réaliser les vêtements : *salmonidae* typiques de la région de Sibérie (Fig. 28 E). Cette information a été recueillie auprès de Pascal Deynat, Dr en ichtyologie de l'université Paris 7, spécialiste des poissons cartilagineux, à qui nous avons envoyé les images obtenues au microscope optique.

Les bleus ont été identifiés grâce aux spectres de référence de notre base de données de colorants. Dans ce cas, on note que le bleu devient rouge en infrarouge fausse couleur (bandes à R=900, G=650 et B=540 nm). De l'indigo a été identifié sur le haut du manteau, on retrouve la bande d'absorption caractéristique vers 670 nm (Fig. 28 F) et la bande d'émission de fluorescence

vers 720-730 nm. Ce qui est intéressant ici, est la présence de comméline commune avec ses bandes d'absorption à 600 et 655 nm (Fig. 28 G et H) et émission de fluorescence à 615 et 680 nm. Pour les autres couleurs, le rouge semble être soit du bois de brésil (préparé à partir de l'écorce de l'arbre), soit de la garance (obtenue à partir des racines). Le colorant jaune, plus difficile à identifier, fait partie de la famille des flavonols (la berbérine, l'amur cork tree ou le curcuma sont les plus probables). Par ailleurs, un certain nombre de mélanges ont été effectués pour obtenir des teintes roses, violettes ou vertes.

La comméline commune sibérienne semble exister malgré le rude climat. Nous pouvons tout de même imaginer que des échanges de matières premières ont pu avoir lieu avec le Japon pour obtenir les colorants. La preuve de l'usage de la comméline dans ces contrées laissent penser que l'on pourrait l'identifier sur d'autres objets ou textiles. Un projet plus vaste serait donc intéressant à développer.

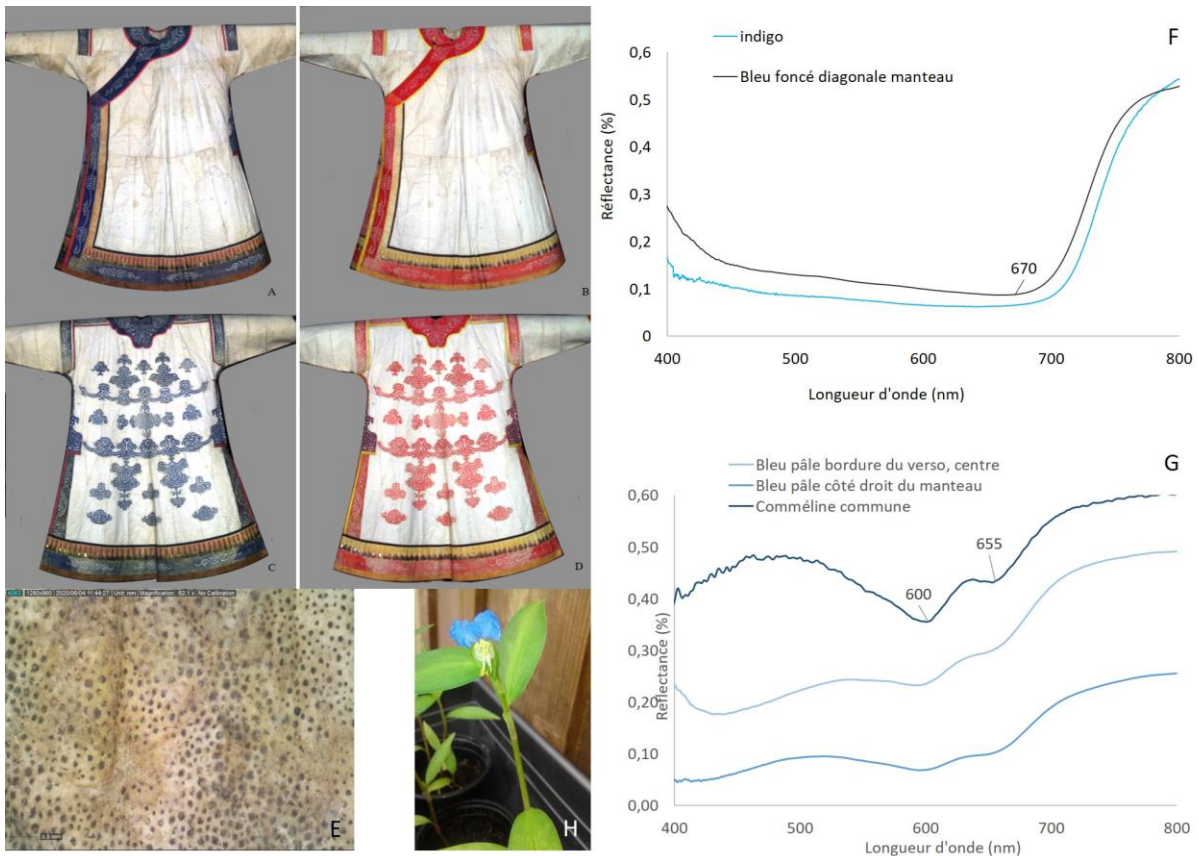


Figure 28 : Robe Nanai recto (A) et verso (C) image RGB et IRFC (B et D). Image au microscope optique révélant le détail de la peau de poisson (E, x170), les spectres de réflectance de deux zones bleues (F et G) et de la comméline commune (H).

III-3-4 Une icône de la tapisserie médiévale, La Dame à la Licorne (Musée de Cluny)

Les travaux menés sur les tapisseries d'Aubusson ont suscité un grand intérêt de la part des conservateurs de textiles de divers musées et les rencontres ont permis de faire naître en 2021 un nouveau programme de recherche sur l'iconique tenture de la « Dame à la Licorne ». Ce projet rassemble également de nombreuses disciplines et partenaires (LRMH, Musée de Cluny, Mobilier National, Manufacture des Gobelins, Atelier de teinture Myrobolan). Un contrat doctoral CNRS est associé au projet.

La tenture de la Dame à la Licorne se compose de six tapisseries créées vers 1500. Elles représentent les cinq sens : le toucher, le goût, l'odorat, l'ouïe et la vue. Un sixième sens semble être représenté par la tapisserie nommée « À mon seul désir » qui pourrait indiquer l'amour courtois ou le libre arbitre, la femme renonçant aux plaisirs temporels. Elle est interprétée comme la mise en image d'une quête spirituelle ou des allégories courtoises tirées du Roman de la Rose (XIII^e siècle, œuvre de Guillaume de Lorris et Jean de Meung).

Georges Sand qui la découvrit en 1841 au château de Boussac (Creuse) alerta Prosper Mérimée, alors inspecteur des Monuments Historiques. Selon la description de l'époque, huit tapisseries constituaient l'œuvre, deux auraient donc aujourd'hui disparu.

L'ensemble de tapisseries a été acquis en 1882 par le Musée de Cluny et est aujourd'hui considérée comme « la Joconde » du Musée de Cluny. Il s'agit de tapisseries de haute lisse en laine et soie mesurant entre 3.11 m à 3.77 m x 2.90 m à 4.73 m. Le carton aurait été réalisé à Paris par l'artiste peintre Jean d'Ypres, très actif à Paris entre 1480 et 1510. Le modèle a probablement été inspiré par « Les Très Petites Heures d'Anne de Bretagne ». Le tissage proviendrait des Flandres, un des principaux centres de production européens de la tapisserie de l'époque. Selon les armoiries présentes sur la tapisserie, le commanditaire de l'œuvre serait Antoine II Le Viste qui dût la commander à Arras.

Après son acquisition par le Musée de Cluny, les six tapisseries médiévales de la Dame à la licorne (XV^e s., Musée de Cluny) ont subi près d'une douzaine d'interventions de restauration. L'une des plus importantes a été menée à la fin du XIX^e s. par Jules-André Lavaux, engagé par la Manufacture des Gobelins pour réaliser ce travail. Elle a consisté à retisser la bande horizontale dans le bas des tapisseries, vraisemblablement avec de la laine de rebut teintée avec des colorants naturels ou synthétiques mis au point par l'atelier de teinture des Gobelins. Cette bande s'est aujourd'hui altérée alors que les couleurs de la teinture médiévale semblent stables (Fig. 29a). La question de l'usage de colorants synthétiques pour la réalisation de cette bande se pose. L'atelier de teinture a en effet progressivement tiré parti de la chimie, évoluant

peu à peu de la méthode pragmatique des « secrets de fabrique » vers une méthode expérimentale plus scientifique.

L'objectif principal de ce programme consiste à analyser sans contact, d'une part, les colorants naturels d'origine et, d'autre part, ceux utilisés pour les restaurations successives, en particulier dans les zones fortement altérées afin de comprendre les phénomènes de dégradation à travers une phase incontournable d'expérimentation de la teinture. La réalisation d'un nuancier de teintures médiévales et des recettes de colorants synthétiques utilisés à partir du XIX^e s. a été réalisée en 2022. La constitution d'une base de données de spectres de référence avec les appareils portables disponibles à Archéosciences Bordeaux est bien avancée. L'étude de la dégradation des colorants sera menée en 2023 pour comprendre pourquoi les colorants utilisés lors de la restauration du XIX^e n'ont pas tenu à la lumière et se sont fortement dégradés. Pour cela, un fadomètre est en cours d'acquisition. Conformément à notre méthodologie, une comparaison des spectres de la base de données avec ceux obtenus sur les tapisseries permettra d'identifier les matériaux (textiles, mordants et colorants) et, nous l'espérons, les différentes phases de restauration.

Au-delà des questionnements sur l'interprétation iconographique que suscite cette œuvre, l'analyse des matériaux anciens et synthétiques et de leurs altérations viendra nourrir des réflexions sur la substitution des colorants naturels par les teintures synthétiques ainsi que, plus généralement, sur l'éthique de la restauration et de la conservation des textiles. Le XIX^e siècle correspond à une période de grands bouleversements avec le développement de la chimie qui va totalement modifier l'approche de la couleur et la production à grande échelle de colorants synthétiques dont le pouvoir colorant est bien supérieur à celui des teintures naturelles.

Le constat d'état, réalisé en 2011, a révélé la présence de poussières et de tensions dues au mode d'accrochage. En outre, la tapisserie a fait l'objet de nombreux prêts contribuant sans doute à sa dégradation. La restauration engagée en 2011 a nécessité le travail de cinq restauratrices afin de retirer la doublure, dépoussiérer, micro-aspirer, laver, consolider et remettre une doublure. L'exposition des tapisseries dans le musée dès leur acquisition a certainement joué un rôle dans la dégradation des couleurs, que ce soit par la lumière naturelle ou l'usage de lumière artificielle (lumière du jour dans le bâtiment Boeswillwald, dans les années 1950 dans la salle dite « Trouvelot » ou dans les années 1990). La scénographie et l'éclairage ont été revus, en privilégiant des éclairages de type LED et en dédiant une salle spécifique à la tenture.

Les tapisseries sont particulièrement sensibles à la lumière, de façon cumulative et irréversible. La lumière décolore les textiles et affaiblit les fibres. La photo-dégradation est un phénomène très fréquent dans le milieu culturel, susceptible de causer des altérations structurelles irréversibles si des mesures de conservation préventive ne sont pas entreprises. C'est pourquoi, l'étude des

fibres textiles et des mordants ainsi que leur impact sur la teinture ou la tenue dans le temps est incontournable.

Concernant la méthodologie mise en œuvre, on retrouve les mêmes appareils : microscope numérique (dinolite), caméras hyperspectrales VIS et SWIR, FORS, XRF portable, LED μ SF, fadomètre, colorimètre. En complément, des analyses par chromatographie seront menées au LRMH qui est déjà intervenu en 1997 et 2012 pour réaliser quelques prélèvements et analyses. Celles-ci pourront être exploitées et comparées à nos données hyperspectrales.

La collaboration avec Charlotte Marembert a également permis la réalisation d'un nouveau nuancier constitué de recettes de colorants synthétiques. Deux semaines d'expérimentations ont été nécessaires. Elles se sont déroulées au sein du laboratoire pour mieux contrôler tous les paramètres (température, pH, ...) et utiliser du matériel de chimie (béchers, agitateurs, plaques chauffantes, balances de précision, hottes...). Aussi, certains mordants (au chrome, notamment) étant potentiellement dangereux ou polluants, nous avons préféré mener l'expérience dans un laboratoire adapté avec des protections (lunettes, gants, blouses, hottes) à disposition. Les échanges, les conseils et l'initiation à la teinture synthétique fut également une riche expérience et a soulevé de nombreuses perspectives de recherche notamment sur la cochenille et l'orseille, deux colorants naturels, sur des questions de provenance et de couleur obtenue en fonction de la recette.

Les premières analyses menées ont permis de cartographier et d'identifier les textiles : principalement de la laine avec quelques rehauts de soie pour les zones blanches/beiges. Dans la partie médiévale, de la garance pour le rouge, vraisemblablement de la gaude pour le jaune et de l'indigo pour les bleus, un mélange jaune et bleu indigo pour obtenir du vert ont été identifiés. Dans la bande restaurée, contrairement à la tradition selon laquelle elle aurait été tissée à partir de colorants synthétiques, les analyses montrent l'usage de colorants naturels, les mêmes que ceux utilisés pour les zones médiévales. Cette information essentielle bouscule les croyances et la compréhension des spécialistes qui ont toujours expliqué cette différence de teinte par l'emploi de colorants synthétiques. Le traitement des données hyperspectrales, notamment dans le SWIR ou en IRFC à partir des données visibles montre de nombreuses restaurations ponctuelles dans les parties les plus anciennes. Dans le fond rouge, par exemple, de l'alizarine semble avoir été utilisée pour combler des lacunes dans la garance (Fig. 29b, c, d). L'imagerie hyperspectrale, par un choix astucieux des longueurs d'onde, offre un outil visuel très appréciable pour localiser les restaurations. On peut voir des points de couture et certains petits détails invisibles à l'œil nu et parfois non décelés par l'œil pourtant expert des restauratrices (Claisse *et al.*, 2023).

Afin d'expliquer pourquoi les couleurs de la bande du XIX^e se sont affadies, quelques pistes ont été mises en avant grâce aux analyses. Par exemple, les observations au microscope dinolite ont montré une technique de tissage particulière, appelé le chiné. Il consiste à tisser des fils de différentes

couleurs (ici jaune gaude, rouge garance et violet de cochenille) (Fig. 29e et f). Elle a certainement été choisie pour atténuer les couleurs et se rapprocher de celles déjà affadies de la partie originelle. Cette méthode en « trompe l'œil » a permis d'homogénéiser l'ensemble et de faciliter la lecture afin d'éviter une coloration trop différente entre les parties anciennes et la bande ajoutée. L'usage de laines de rebut, du chiné et d'un tissage moins serré que dans la partie médiévale joue dans le rendu actuel. En effet, les couleurs ont continué à se dégrader petit à petit, au fil des expositions de la tapisserie. Les premiers traitements des analyses de fluorescence X ont montré l'absence d'un mordant spécifique ce qui a pour conséquence une non tenue des colorants sur la fibre. Cette défaillance de technique de teinture ou les tests effectués sur ces laines de rebut ajoutent un argument en faveur de la décoloration de cette bande. Ce phénomène est visible sur les six tapisseries (Claisse *et al.*, 2023).

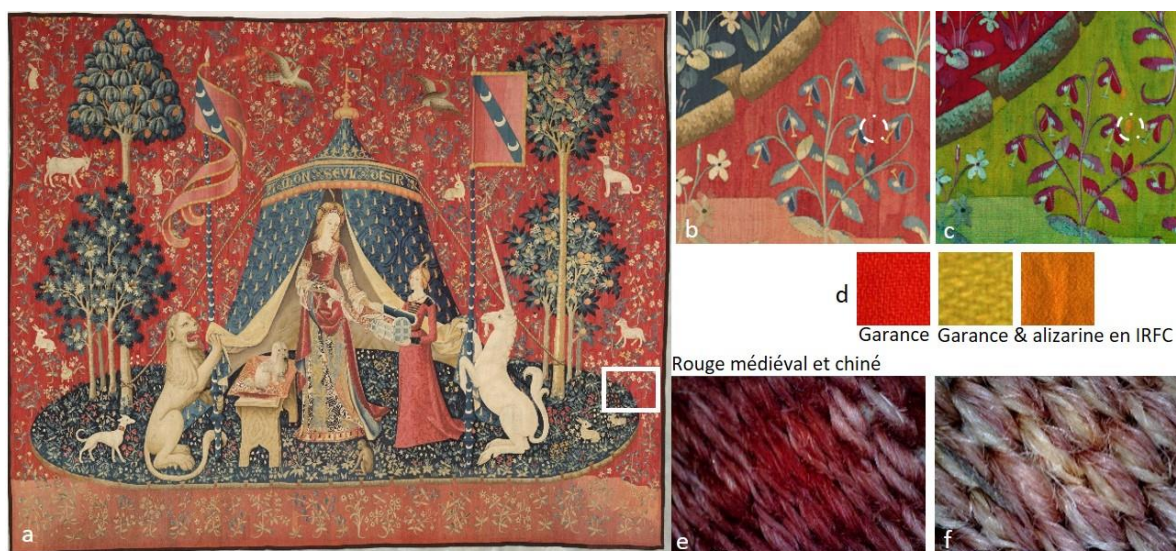


Figure 29 : Tapisserie « A mon seul désir » Dame à la licorne (a) ; détail montrant la zone médiévale et la bande en bas restaurée et plus claire (b) ; image en IRFC de cette même zone avec l'apparition de points oranges (c) ; nuancier de garance en RGB et IRFC ainsi que d'alizarine (d) ; détail x50 du tissage médiéval de garance (e) et du chiné (f).

Nous travaillons actuellement sur le traitement des données pour tenter de distinguer les colorants synthétiques des naturels qui présentent souvent les mêmes molécules et donc les mêmes bandes. Certaines pistes, comme l'imagerie en IRFC ou les spectres dans le SWIR, sont exploitées. Les premiers résultats sont encourageants et révèlent de nombreux retissages. Ce travail de recherche faisant l'objet d'une thèse et de développements en cours, je ne divulguerais pas davantage de résultats.

À notre connaissance, aucun programme de recherche ne s'est penché sur la question de la restauration des tapisseries, que ce soit d'un point de vue matériel (quels colorants ?) ou éthique. Les conservateurs et restaurateurs rencontrés depuis le début de ce programme ont montré un grand intérêt pour cette étude et sont ravis de pouvoir partager leurs connaissances. Un livre sur

l'histoire de la restauration des tapisseries est envisagé à l'issue de ce projet. Les contributeurs seront nombreux et de diverses disciplines car cette question de la restauration intéresse à la fois les historiens de l'art, les restaurateurs, les conservateurs, les physico-chimistes et plus largement les spécialistes des textiles.

Conclusion de la partie III

Depuis 2016, nous nous sommes lancé le défi d'étudier les œuvres d'art sans les toucher ni prélever. Pour cela, un certain nombre de modifications ont dû être menées tant au niveau des méthodes employées que des sujets traités. Le passage de l'étude des matériaux inorganiques à l'organique ouvre un champ d'étude beaucoup plus vaste et plus complexe. Nous avons dû équiper le laboratoire d'outils permettant l'analyse organique et la combinaison et la complémentarité de l'imagerie hyperspectrale avec la fluorimétrie ont révolutionné notre approche et les possibilités. Nous avons ainsi pu accéder à des œuvres fragiles, de musées, rarement étudiées du point de vue archéométrique à cause de la nécessité d'avoir recours à un prélèvement. C'est le cas des manuscrits, textiles ou œuvres très lacunaires (albâtres anglais...). Même si l'UMR s'est équipée de nouveaux appareils, nous avons collaboré avec d'autres laboratoires de notre université (ISM, CBMN, PACEA) pour avoir accès à leurs appareils (spectrofluorimètres, spectromètres infrarouge à transformée de Fourier (de « paillasse » et portables), spectrométrie de masse...). Nous nous sommes formés aux méthodes et avons pu avoir un accès facilité pour mener à bien nos analyses en toute autonomie. Ces collaborations ont mené à des co-directions de thèse ou à de nombreux partenariats dans le cadre de programmes de recherche. La maîtrise des outils et les relations qui se sont nouées, ont, entre autres, permis de déposer un brevet commun avec l'ISM (LED_μSF), d'asseoir notre expertise et d'avoir accès à des chefs-d'œuvre comme les estampes japonaises de Hokusai, les peintures de chevalet de Goya ou, dernièrement, à la tenture de la Dame à la Licorne.

L'ouverture à l'analyse organique et récemment aux colorants synthétiques développés à partir de la fin du XIX^e siècle ouvre tout un champ d'investigations. Cela demande le développement de nouvelles méthodes de traitement des données pour tenter, sans recours au prélèvement, de distinguer, par exemple, les matériaux naturels des synthétiques ou de mélanges. Des méthodes invasives et destructrices comme la chromatographie et la spectrométrie de masse ont déjà fait leurs preuves pour l'étude de ces composés. Le défi réside dans l'analyse non-invasive et sans contact.

L'ensemble des travaux menés, au-delà de la caractérisation des matières premières, nourrit les questionnements de l'histoire de l'art ou

l'archéologie mais aussi répond à des problématiques de conservation ou de pérennité des œuvres dans le temps.

La collaboration avec Archeovision et l'apport des outils informatiques permettent de restaurer numériquement, virtuellement, les objets sans toucher à l'œuvre originale et offre un support évolutif et interactif qui trouve son utilité, tant pour les chercheurs que pour le grand public.

L'interdisciplinarité et les collaborations nombreuses et variées entre différentes disciplines sont des facteurs de réussite et d'avancées. Le choix de publications majeures présentées dans le volume 3 illustre les apports à l'archéométrie, la richesse des sujets traités et les avancées importantes en terme de méthodologie appliquée aux œuvres du Patrimoine Culturel.

Synthèse finale et perspectives

La palette de couleur est large et variée depuis la préhistoire jusqu'à nos jours. La liste des pigments et colorants s'est agrandie au fil des siècles et même si la chimie a vu l'apparition de nombreux colorants de synthèse, les pigments minéraux et colorants végétaux ou animaux persistent et sont encore utilisés, pour certains (Fig. 30).



Figure 30 : Apparition des pigments / colorants au fil du temps sachant que la majorité sont encore en usage. L'apparition de nouveaux matériaux de la couleur n'ont pas forcément mis fin à l'emploi de plus anciens.

Associés à ces matériaux de la couleur, une multitude de procédés techniques de création ont vu le jour. Heureusement, nous gardons la trace écrite d'un certain nombre de recettes qui nous permet d'expérimenter la couleur. Cette phase est essentielle dans la compréhension des processus de création et dans le résultat obtenu plusieurs siècles plus tard. Les collaborations avec des artisans peintres, enlumineurs, tanneurs, restaurateurs, artistes ou teinturiers ont indéniablement nourri nos réflexions, optimisé les résultats obtenus et ajouté un aspect pratique incontournable, à mon sens, pour comprendre les objets ou œuvres étudiées.

Au-delà de l'expérimentation, la réalisation d'échantillons modèles ou de nuanciers offre des supports où chaque composé est connu, maîtrisé et un référentiel solide et exhaustif afin d'améliorer l'identification des matériaux lors du traitement des données. Actuellement, tous matériaux confondus (peintures, enluminures, estampes, textiles...), notre base de données de

spectres de référence atteint largement les 5000 spectres. Nous devons réfléchir à la manière de mettre en forme ces bases de données afin de les uniformiser et regrouper l'ensemble des spectres dans une seule base. La fusion avec Archeovision dans le cadre de notre nouvelle UMR devrait faciliter cette réflexion de constitution d'une base de donnée unique.

La méthodologie analytique a été développée au fur et à mesure des problématiques traitées et des objets étudiés. Le passage de l'échantillonnage aux mesures *in situ* sans contact a révolutionné notre approche et nous a poussé à développer de nouveaux appareils, procédés ou traitement de données. Nous poursuivons aujourd'hui ces développements et de nombreuses autres pistes de recherche émergent comme l'étude de colorants plus spécifiques très peu étudiés comme l'orseille ou la comméline commune.

Nous réfléchissons également à un projet de recherche autour de la collection exceptionnelle d'éventails (objets fragiles et multi-matériaux) conservée au musée d'Aquitaine. En 2022, deux collectionneurs bordelais Jean Suire et Patrick Lorient ont déposé leur collection unique de 2000 pièces au musée d'Aquitaine. Une exposition a permis de révéler ces objets au grand public du 16 juin au 20 novembre dernier. Leur provenance est variée (Europe et Asie) pour des datations oscillant entre le XVII^e et le XXI^e siècle. Selon les contextes culturels, il est tour à tour objet de parure, masque, accessoire de communication, de puissance en Égypte ancienne, de mode, de guerre de danse et d'arts martiaux au Japon, de communication, de séduction. Dans l'avenir, l'éventail se positionne comme climatisation autonome, sans apport d'énergie, un véritable défi mondial. C'est également un objet de mode raffiné, le reflet d'une société, d'une époque mais peut tout aussi être utilisé comme un banal support publicitaire. *Certains éventails sont insolites : éventails à systèmes, carnets de bals, éventails cocardes, écrans de cheminées, éventails de poupées... Les autres, peints, gravés, imprimés, brodés, pailletés, à plumes, en dentelles, sont signés de peintres et d'éventaillistes renommés et leur fabrication nécessite des matériaux précieux et le savoir-faire des artisans*⁹.

Objet de toutes époques et en tous lieux, ils comportent de nombreuses entrées et points de vues à exploiter que ce soit sur des aspects matériels (archéométrie, diversité des matériaux : plumes, bois, ivoire, papier, nacre, dentelle, feuilles de lotus...) qu'immatériels (sociologiques, historiques et esthétiques, codes...). L'éventail est né avec la chaleur, depuis qu'à la Préhistoire, le premier homme eut l'idée d'agiter une feuille de palme pour se procurer un peu d'air frais. Huit éventails ont été retrouvés dans la tombe royale de Toutankhamon. Les plus anciens éventails chinois conservés à ce jour sont en bambou datant du II^e siècle avant Jésus-Christ. Au Japon, les éventails ont toujours été très utilisés par toutes les classes sociales, que ce soit pour entretenir le feu en cuisine ou pour diriger les troupes de l'armée. En 1540, les portugais rentrant du Japon vont l'introduire en Europe où les

⁹ <https://www.musee-aquitaine-bordeaux.fr/fr/article/exposition-lair-du-temps>

éventails fixes ont été utilisés jusqu'à la fin du XVI^e siècle et ont été progressivement remplacés par les éventails pliables. Au XVII^e siècle, ils ne sont plus uniquement destinés à l'aristocratie, chaque femme désirant avoir son propre éventail. Ils sont devenus les supports de réflexion des artistes qui peignaient sur les feuilles, tels des tableaux. Les éventails étaient extrêmement populaires. Le XVIII^e siècle fut l'âge d'or de l'éventail en Europe. Au début du XIX^e siècle, les éventails entrent dans une période de déclin avant de connaître un second âge d'or au début du XX^e siècle pour disparaître au début des années 1930.

Ce bref historique demande à être étoffé et de réunir les partenaires pour en étudier tous les aspects. On pourra se questionner sur le fait que l'éventail soit uniquement un témoignage de notre patrimoine historique ou bien l'objet du futur qui trouvera sa place dans notre époque en tant qu'accessoire écologique, raffiné et original ? Quand la canicule s'installe, se déploient les éventails. La méthodologie, non invasive et sans contact développée ces dernières années, pourra être mise à contribution de manière avantageuse. Le musée d'Aquitaine est déjà très favorable à l'émergence d'un tel programme de recherche. Nous engagerons une série de rencontres et réunions pour construire un projet qui pourra avoir une envergure à l'échelle européenne puisque d'autres collections sont présentes au Victoria and Albert Museum, au Fan Museum de Greenwich et au musée municipal de Madrid.

Les développements méthodologiques engagés ont aussi permis d'augmenter nos champs de compétences et de travailler sur des objets auparavant rarement étudiés. C'est ainsi que nous avons pu passer de l'étude des pigments minéraux majoritairement présents dans les peintures murales aux colorants des estampes japonaises ou des tapisseries. Les problématiques propres à l'histoire de l'art, l'archéologie ou la conservation ont pu être traitées tout en ouvrant de nouvelles pistes de recherches, notamment grâce au développement de méthodes analytiques sans contact et transportables. Nous poursuivrons bien entendu ces nouvelles acquisitions et développements.

L'acquisition d'un fadomètre (livraison prévue en 2023) permettant le suivi de la dégradation des colorants au cours du temps offrira une meilleure compréhension des phénomènes d'altération et une meilleure maîtrise des spectres enregistrés sur des œuvres ayant subi les effets du temps qui peuvent être bien différents de l'aspect d'origine et des spectres initiaux que nous aurions pu enregistrer sur les « œuvres neuves », tout juste sorties d'atelier. Ces tests seront bien évidemment faits sur des échantillons témoins, refait pour l'occasion et en accord avec les recettes anciennes.

Un Raman portable viendra avantageusement compléter notre arsenal analytique au printemps 2023. Nous pourrons ainsi compléter nos analyses et développer l'analyse SERS (Surface Enhanced Raman Spectroscopy) pour faciliter l'identification des colorants et s'affranchir de la fluorescence, problème récurrent pour l'analyse de ce type de matériau.

Nous focalisons également nos efforts sur le traitement des données hyperspectrales par le développement d'outils en langage de programmation Python pour pousser le traitement des cubes de données. En effet, nous cherchons, par exemple, à transformer tous les spectres de réflectance obtenus dans le domaine du visible en coordonnées chromatiques RVB, ce qui permettrait de faciliter les restitutions numériques des couleurs de manière très précise. Nous cherchons aussi à traiter les données hyperspectrales dans le proche infrarouge pour tenter de discriminer les colorants naturels des synthétiques... autant de pistes à exploiter pour repousser les limites techniques et de traitement du signal.

Nous réfléchissons également à étendre la gamme spectrale de notre arsenal de caméras hyperspectrales au moyen infrarouge (MIR). En effet, l'étude sur les estampes japonaises avaient montré que le moyen IR permettait de mieux discriminer les colorants que dans le proche infrarouge. Le MIR offrirait également de nombreux avantages pour l'identification des liants organiques utilisés dans les peintures. Nous savons que certaines sociétés travaillent au développement de ces nouvelles caméras, qui restent, somme toute, assez onéreuses. Le montage d'un programme de recherche associé à l'application de ce système devrait pouvoir se justifier aisément.

Enfin, pour des gammes plus lointaines encore, des contacts ont été pris avec des collègues du laboratoire de l'Intégration du Matériau au Système (IMS) pour l'application du terahertz pour les peintures, par exemple, qui permettra de révéler les différentes couches, les tableaux cachés sous un autre ou de visualiser des repeints.

L'expérience de ces dernières années, notamment avec les thèses co-dirigées ouvrent de belles perspectives et les avancées sont nombreuses tant au niveau méthodologique, humaine que de notre positionnement dans la recherche en archéométrie en local et à l'international.

Les nombreuses études menées et publiées nous placent aujourd'hui comme des références en matière d'imagerie hyperspectrale, fluorimétrie portable ou étude des textiles. Nous sommes régulièrement sollicités pour étudier de nouvelles collections, expertiser un article, un projet ou devenir partenaire d'un programme de recherche.

L'équipe a toujours œuvré pour la valorisation des résultats et nous sommes encore très souvent sollicités pour participer à des événements à destination du grand public (Cap sciences, les Échappées inattendues – La science racontée par le CNRS, interview ou tournage de reportages par des chaînes ou des radios). Ces dernières années ont également vu l'accroissement des demandes pour participer à l'enseignement universitaire avec l'ajout au programme des méthodes d'analyse portables comme l'imagerie hyperspectrale ou de formations pour les professeurs du secondaire.

L'étude de la couleur connaît un essor particulier depuis ces cinq dernières années et offre de nombreux supports de communication car elle fait appel à nos cinq sens et à diverses disciplines. Par nos analyses et notre méthodologie, nous espérons repousser ses limites, améliorer sa caractérisation, sa compréhension afin de la retranscrire le plus justement possible quand elle a disparu ou s'est fortement altérée. Le pôle pigment-couleur d'Archéosciences Bordeaux se développe tant d'un point de vue de l'arsenal analytique, que de la reconnaissance à l'international ou l'attraction humaine avec le recrutement de doctorants et d'ingénieurs. On note aussi un engouement pour des collègues travaillant sur des céramiques ou autres matériaux qui commencent à modifier leur façon de travailler et leur approche en cherchant à limiter l'échantillonnage et profiter, par exemple, des avantages de l'imagerie hyperspectrale pour identifier les matériaux de la couleur. Cette vaste problématique a aujourd'hui pris une place importante au sein du laboratoire et fait partie des axes de recherche de la nouvelle UMR et plus largement, du Grand Programme de Recherche « Human Past ».

IV - Bibliographie succincte

Aceto M., Calà E., Cantamessa S., Agostino A., Fenoglio G., Capra V., Brun G., 2019, From the Pyrenees to the Alps: Evidence of the use of aerinite on XII century fresco paintings at Novalesa abbay (Piemonte), *Journal of Archaeological Science: reports*, 25, 15-24. <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2019.03.036>

Aristote, Psychologie. Opuscules : traité de la sensation et des choses sensibles, chap. III, traduction de J. Barthelemy Saint-Hilaire, 1847, Paris, Dumont, 445p.

Aze S., 2005, Altérations chromatiques des pigments au plomb dans les œuvres du patrimoine, thèse de doctorat, Université d'Aix Marseille, 210 p.

Bacci M., Mencaglia A., Senesi F., Mignani A.G., 2002, Equivalent light dosimetry in museums with Blue Wool Standards and optical fibers, in: 15th Optical Fiber Sensors Conference Technical Digest.

Biron C., Mounier A., Le Bourdon G., Servant L., Chapoulie R. and Daniel F., 2019, A blue can conceal another! Non-invasive multi-spectroscopic analyses of mixtures of indigo and Prussian blue, *Color research & Application* 45, 2, 262-274. <https://doi.org/10.1002/col.22467>

Biron C., 2019, Pigments et colorants dans l'art de l'estampe japonaise ukiyo-e (XVIIIe - XIXe siècles) : apports de l'imagerie hyperspectrale et de la spectroscopie infrarouge, doctorat en Sciences Archéologiques soutenu à l'université bordeaux Montaigne, co-direction R. Chapoulie et L. Servant.

Biron C., Mounier A., Perez-Arantegui J., Le Bourdon G., Servant L., Chapoulie R., Roldán García C., Almazan D., Díez-de-Pinos N., Daniel F., 2020, Colours of the « images of the floating world ». Non-invasive analyses of Japanese ukiyo-e woodblock prints (18th and 19th centuries) and new contributions to the insight of oriental materials, *MicroChemical Journal* 152, 104374. doi.org/10.1016/j.microc.2019.104374.

Biron C., Mounier A., Le Bourdon G., Servant L., Chapoulie R. and Daniel F., 2020, Revealing the colours of ukiyo-e by short wave infrared range hyperspectral imaging (SWIR), *MicroChemical Journal* 155, <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.104782>.

Cardon D., 2003, Le monde des teintures naturelles, Belin, Paris.

Cennini C., 14th, réédité en 1991, Il libro dell'arte, Berger-Levrault, Paris, 188-313.

Chevreul M. E., 1839, De la loi du contraste simultané des couleurs et de l'assortiment des objets colorés et de l'assortiment des objets colorés

considérés d'après cette loi dans ses rapports avec la peinture, les tapisseries. Paris: Pitois-Levrault, 721p, rééd. Paris: Léonce Laguet (1969).

Claisse P., de La Codre H., Chapoulie R., Dallel M., Novik W., Daniel F., Mounier A., 2023, Dyes and textile fibres of an iconic tapestry set from the medieval period to the present day: The Lady and the Unicorn (15th century, Musée de Cluny), InArt Paris 2022, EPJ Plus (soumis).

Clarke, M., 1999, A new technique for the non-destructive identification of organic pigments, dyes and inks in-situ on early mediaeval manuscripts, using 3-D fluorescence reflectance spectroscopy, art '99 (6th. International Conference of the Associazione Italiana Prove Non Destructive Monitoraggio Diagnostica on Non-Destructive Testing and Microanalysis for the Diagnostics and Conservation of the Cultural and Environmental Heritage), Rome, 17-20 May 1999: Vol. II, pp. 1421-1436.

Clementi C., Doherty B., Gentili P.L., Miliani C., Romani A., Brunetti B.G., Sgamellotti A., 2008, Vibrational and electronic properties of paintings lakes, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 92, 25–33.

Collectif, Art et Sciences. Les Couleurs retrouvées des Tapisseries d'Aubusson. Textes réunis et édités par Pascal-François Bertrand, Turnhout, Brepols, 2023 (soumis).

Connors S.A., Whitmore P.M., Keyes R.S., Coombs E.I., 2005, The identification and light sensitivity of Japanese woodblock print colorants: the impact on art history and preservation, Scientific research on the pictorial arts of Asia, in: Paul Jett, John Winter, Blytlie McCarthy (Eds.), Proceedings of the Second Forbes Symposium at the Freer Gallery of Art, in association with the Freer Gallery of Art, Smithsonian Institution, 35–47.

Crews, Patricia Cox, 1982, “The Influence of Mordants on the Lightfastness of Yellow Natural Dyes.” *Journal of the American Institute for Conservation* 21, 43–58.

Daniel F., Laborde B., Mounier A., Coulon E., 2008, Le pigment d'aérinite dans deux peintures murales romanes du sud-ouest de la France, *Archéosciences – Revue d'archéométrie*, 32, 83-91.

Daniel F., Mounier A., 2010 - Alteration of gildings on mediaeval mural paintings – Réunion intermédiaire de l'ICOM CC “Multidisciplinary conservation, a holistic view for historic interiors” on line <http://www.icom-cc.org/54/document/alteration-of-gildings-on-mediaeval-mural-paintings/?id=797>

Daniel F., Baslé K., Mounier A., Queixalos I., Robbiola L., 2011, Gas substitutes for methyl bromide in cultural heritage: disinfestation of historical monuments. *Journal of Entomological and Acarological Research*, Serie II, 43 (2): 211-227.

Daniel F., Mounier A., Ricarrère P., 2012, Of some blue and bluish-grey pigments ("false blue") in medieval mural paintings in the South West of France, Proceedings of the 39th International Symposium for Archaeometry, Louvain, 329-334.

Daniel F., Baslé K, Mounier A, Queixalos I, Robbiola L, Ducom P, Ciesla Y, Fritsch J, 2012, The disinfection of historical monuments: Gas substitutes for methyl bromide. Actes de la 9e conférence internationale CAF "Controlled atmosphere and Fumigation in Stored Products", octobre 2012, Antalya (Turquie), 222-230.

Daniel F., Mounier A., Aramendia J., Gomez L., Castro K., Fernández Ortiz de Vallejuelo S., Schlicht M., 2015, Raman and SEM-EDX analyses of the « Royal Portal » of Bordeaux cathedral for the virtual restitution of the statuary polychomy, *Journal of Raman Spectroscopy*, DOI: 10.1002/jrs.4770.

Daniel F., Mounier A., Ammari F., Brockbank-Chasey S., Delord S., 2016, Effects of illuminants on the colour perception of paintings. Application of hyperspectral imaging, 41st International Symposium on Archaeometry (ISA), 15 – 21 May 2016, Kalamata, Greece.

De la Rie, E.R., 1982. Fluorescence of paint and varnish layers (part I). *Studies in Conservation*, 27, 1-7; (part II). *Studies in Conservation*, 27, 65-69; (part III). *Studies in Conservation*, 27, 102-108.

De la Codre, H., Marembert C., Claisse P., Daniel F., Mounier A., 2021, Non-invasive characterization of yellow dyes in tapestries of the 18th century. Influence of composition on degradation, *Color Research & Application*, 46, 3. DOI: 10.1002/col.22646

De La Codre H., Daniel F., Chapoulie R., Servant L., Mounier A., 2021, Investigating the materials used in eighteenth-century tapestries from the three French Royal Manufactories: inputs of hyperspectral approaches, *EPJP* 136: 1193. <https://doi.org/10.1140/epjp/s13360-021-02184-3>.

De La Codre H., Aupetit C., Chapoulie R., Servant L., Mounier A., 2022, Light-fastness of blue indigo in 18th Century French tapestries, Special number of Dyes in History & Archaeology (40th birthday of DHA symposium), DHA 2021 at the British Museum (sous presse).

De La Codre H., 2023, Textiles et colorants des tapisseries : développement d'une méthodologie d'analyses sans-contact. Le cas des tapisseries fines dites "Verdures" d'Aubusson, thèse de doctorat, Université Bordeaux Montaigne.

De La Codre H., Daniel F., Marembert C., Servant L., Chapoulie R., Mounier A., 2023, Étude physico-chimique des tapisseries du XVIIIe siècle. Mise en place d'une méthodologie non invasive adaptée aux tapisseries, dans le collectif « Les Couleurs retrouvées des tapisseries d'Aubusson », Brepols, (soumis).

De La Codre H., Daniel F., Bertrand P-F., Servant L., Chapoulie R., Mounier A., 2023, Étude physico-chimique de la Grande Verdure aux Armes du Comte de Brühl, dans le collectif « Les Couleurs retrouvées des tapisseries d'Aubusson », Brepols,(soumis).

De La Codre H., Bertrand P-F., Daniel F., Servant L., Chapoulie R., Mounier A., 2023, Étude comparative des matériaux et des colorants dans les manufactures royales de tapisserie (Gobelins, Beauvais et Aubusson), dans le collectif « Les Couleurs retrouvées des tapisseries d'Aubusson », Brepols, (soumis).

Delaney J.K., Zeibel J.G., Thoury M., Littleton R., Palmer M., Morales K.M., de la Rie E.R., Hoenigswald A., 2010, Visible and infrared imaging spectroscopy of Picasso's Harlequin Musician: Mapping and identification of Artists Materials in situ, *Applied Spectroscopy*, 64, 6, 584-594.

Del Hoyo-Meléndez J. M. & Mecklenburg M., 2012, Micro-fading Spectrometry: A Tool for Real-time Assessment of the Light-fastness of Dye/Textile Systems, *Fibers and Polymers* 2012, 13, 8, 1079-1085. DOI 10.1007/s12221-012-1079-7.

Favaro G., Miliani C., Romani A., Vagnini M., 2002, Role of protolytic interactions in photo-aging processes of carminic acid and carminic lake in solution and painted layers, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 192–197. DOI: 10.1039/b104595b.

Ford B. and Druzik J., 2013, Microfading: The State Of The Art For Natural History Collections. *Collection Forum* 27(1),54–71.

Hauser A., *The Social History of Art*, 3 volumes, 1951.

Hellot J., "L'art de la teinture des laines et des étoffes de laine en grand teint et petit teint", Paris, 1750.

Heraclius, X^e, XI^e s, « Liber de coloribus et artibus Romanorum », publié par M.P. Merrifield, *Original treatises, Dating from the XIIth to XVIIIth Centuries on the Arts of Painting*, Londres, 1849, 2 Vol.

Kirby J. & Saunders D., 2004, Fading and Colour Change of Prussian Blue: Methods of Manufacture and the Influence of Extenders, *National Gallery Technical Bulletin*, 25.

Lang P.L., M.V. Orna, L.J. Richwine, T.F. Mathews, R.S. Nelson, 1992, The visible and infrared microspectroscopic characterization of organic red pigments removed from three medieval byzantine manuscripts, *Microchem. J.* 46, 234–248.

Le Bègue J., au XVth c., in *Experimenta de Coloribus*, traduction and publication in "Original Treatises on the Arts of Painting" de M. Merrifield, reedited by Dover, 1967.

Lerwill A., Brookes A., Townsend J H., Hackney S., Liang H., 2015, Micro-fading spectrometry: investigating the wavelength specificity of fading, *Appl. Phys. A* 118:457–463. DOI 10.1007/s00339-014-8645-3.

Melo M. J., Otero V., Vitorino T., Araujo R., Muralha V.S.F., Lemos A., Picollo M., 2014, A spectroscopic study of brazilwood paints in medieval books of hours, *Appl. Spectrosc.* 68 (4) 434–444.

Mounier A., 2005, Étude et analyses physico-chimiques de peintures murales de la Renaissance des châteaux de Bannes et de Montaigne (Dordogne), Mémoire de Maitrise de Physique Appliquée à l’histoire de l’art, Université Bordeaux 3, 130p.

Mounier A., 2006, Les peintures murales de la chapelle de l’ancien logis des abbés de Moissac (XIIe siècle, Tarn et Garonne) – Analyse et Conservation, Rapport financé par le Ministère de la Culture Paris.100p.

Mounier, A., 2010, Aurum, argentum et aliae res innumerabiles. Les dorures dans les peintures murales médiévales du Sud-Ouest de la France, thèse de doctorat, Université Bordeaux 3 [Bordeaux Montaigne].

Mounier A., Mora P., Daniel F., 2010, La photogrammétrie appliquée à la restitution virtuelle des peintures murales de la chapelle de l’ancien logis abbatial de Moissac (XIIe s, France) Colloque Arch-I-Tech 17, 18, 19 novembre 2010 Cluny, éditions Ausonius, Actes du colloque, 119-128.

Mounier A., Belin C., Daniel F., 2011a, Spectrofluorimetric study of the ageing of mixtions used in the gildings of mediaeval wall paintings, *Environmental Science and Pollution Research (ESPR)*, 18, 5, 772-782.

Mounier A., Dayet L., Belin C., Daniel F., 2011b, Étude de la fluorescence des liants employés dans les dorures sur peintures murales médiévales, *Archéosciences – Revue d’archéométrie*, 35, 19-28.

Mounier A., Daniel F., 2013a, Sgraffito, zwischgold et brocart appliqué. La dorure dans tous ses états au sein de quelques peintures murales (XIe - XVIe siècle) du Sud-Ouest de la France. *Archeosciences – Revue d’archéométrie*, 37, 33-40.

Mounier A., Le Bourdon G., Aupetit C., Belin C., Servant L., Lazare S., Lefrais Y. and Daniel F., 2014a, Hyperspectral imaging, spectrofluorimetry, FORS and XRF for the non-invasive study of mediaeval miniatures materials. TechnArt 2013, Amsterdam ICOM, Analytical Spectroscopy in Art and Archaeology at the Rijksmuseum Amsterdam, 23-27 sept. 2013, *Heritage Science*, 2:24.

Mounier A., Daniel F., 2014b, Hyperspectral imaging for the study of two medieval Italian miniatures (XIIIth C.) in the “MARCADÉ Collection”, LACONA 10, University of Sharjah, United Arab Emirates, 9 – 13 June 2014,

Studies in conservation, 60, issue S1, pp. S200-S209. DOI 10.1179/0039363015Z.S200 00000000225.

Mounier A., Denoël C., Daniel F., 2015, Multidisciplinary study of medieval illuminations of Marcadé Collection (Treasury of Saint-Andre Cathedral of Bordeaux). "Inside Illuminations - Art technical research & the illuminated manuscript", Bruxelles, 5 June 2014. Séries "Corpus of Illuminated Manuscripts, 23" (Illuminare, Centre for the Research of Medieval Art) (sous presse).

Mounier A., Lazare S., Le Bourdon G., Aupetit C., Servant L., Daniel F., 2016, LED μ SF: A new portable device for fragile artworks analyses. Applications on medieval pigments, Technart 2015, 27-30 avril 2015, Catane, *MicroChemical Journal*, 126C, 480-487. DOI 10.1016/j.microc.2016.01.008.

Mounier A., Denoël C., Daniel F., 2016, Material identification of three French medieval illuminations of the XVIth Century by Hyperspectral Imaging (Treasury of Bordeaux Cathedral, France), COLOURS2015, Evora, Portugal, 24-26 sept. 2015, *Color Research and Application Journal*, 41, 3, DOI: 10.1002/col.22042.

Mounier A., Daniel F., 2016, Éléments pour une méthodologie spécifique en vue de la restitution ou la restauration virtuelle de polychromies incomplètes. Chapitre du livre « Le portail Royal de la Cathédrale de Bordeaux, redécouverte d'un chef d'œuvre » texte réunis et édités par Markus Schlicht, Ed. Ausonius, *Mémoires* 44, 151-168.

Mounier A., Daniel F., 2017, Pigments & Dyes in a collection of medieval illuminations (14th – 16th century), *Color Research and Applications* 42, 807-822. DOI 10.1002/col.22146.

Mounier A., Daniel F., Lazare S., 2019, LED μ SF : un nouveau système pour l'étude de la fluorescence UV des matériaux. Le cas des peintures anciennes à l'épreuve d'un spectrofluorimètre portable, in : Instrumentation portable. Quels enjeux pour l'archéométrie ? sous la dir. De Benech, Christophe ; Cantin, Nadia ; Languille, Marie-Angélique ; Mazuy, Arnaud ; Robinet, Laurianne ; Zazzo, Antoine, Éditions des Archives Contemporaines, coll. « Sciences Archéologiques », France, 99-121, ISBN :9782813003294, doi : 10.17184/eac.9782813003294.

Mounier A., Lazare S., Le Bourdon G., Aupetit C., Servant L., Daniel F., 2016, LED μ SF: A new portable device for fragile artworks analyses. Applications on medieval pigments, Technart 2015, 27-30 avril 2015, Catane, *MicroChemical Journal*, 126C, 480-487. DOI 10.1016/j.microc.2016.01.008.

Mounier A., Le Bourdon G., Aupetit C., Lazare S., Perez-Arantegui J., Almazan D., Aramendia J., Prieto-Taboada N., Fdez-Ortiz de Vallejuelo S., Daniel F., 2018, Red and blue colours on 18th-19th century Japanese woodblock prints: In situ analyses by spectrofluorimetry and complementary

noninvasive spectroscopic methods, *MicroChemical Journal* 140, pp129-141. DOI:10.1016/j.microc.2018.04.023.

Mounier A., Schlicht M., Mulliez M., Pacanowski R., Lucat A., Mora P., 2020, In search of the lost polychromy of English medieval alabaster panels in the Southwest of France, *Color Research and Application*, 1-23, doi.org/10.1002/col.22482.

Mounier A., De la Codre H., Marembert C., Claisse P., Daniel F., 2020, Rediscover the faded colours of an 18th century tapestry kept in the Cité Internationale de la Tapisserie in Aubusson (France), in Proceedings of the International Colour Association (AIC) symposium Natural Colours – Digital Colours 20, 24-26/11/2020, Avignon, France, 178-185.

Mounier A., Lazare S., Daniel F., de La Codre H., Aupetit C., Le Bourdon G., 2022, Analysis of Artworks by Handheld Spectrofluorimeter (LED μ SF), in Springer Series on Fluorescence, Springer, Cham. 4243, chapter 42. https://doi.org/10.1007/4243_2022_42.

Panofsky E., *Essais d'iconologie. Thèmes humanistes dans l'art de la Renaissance*, Trad. de l'anglais par Claude Herbertte et Bernard Teyssèdre, Présenté et annoté par Bernard Teyssèdre, Collection Bibliothèque des Sciences humaines, Gallimard, 1967, 408p.

Pastoureau M., 2008, *Noir. Histoire d'une couleur*, Edition du Seuil, 216p.

Perego F. 2005, *Dictionnaire des matériaux du peintre*. Paris, Edition Belin, 895 p.

Ricciardi P., Delaney J.K., 2011, Combining visible and infrared imaging spectroscopy with site specific, in-situ techniques for material identification and mapping, in *Revista de historia da arte*, série W, N°1, pp. 253-261.

Romani A., Clementi C., Miliani C., Favaro G., 2010, Fluorescence spectroscopy: a powerful technique for the noninvasive characterization of artworks, *Acc. Chem. Res.* 43, 6, 837–846.

Rondo T., Yoshida K., Yoshikane M., Goto T., 1991, Mechanism for color development in purple flower of *Commumelina communis*, *Agric. Biol. Chem.* 55, 11, 2919–2921.

Rosetti G., *Instructions in the Art of the Dyers Which Teaches the Dyeing of Woolen Cloths, Linens, Cottons, and Silk by the Great Art as Well as by the Common*. Translation of the First Edition of 1548.

Pierre de Saint-Audemar, 15th, *Librum de coloribus faciendis*, publié par Van Acker L., 1972, *Carmina: Petrus de Sancto Audemaro, librum de coloribus faciendis XVe*, Pierre le peintre, Turnholti, Brepols, 246p.

Sasaki S., Webber P., 2002, A study of dayflower blue used in ukiyo-e prints, *Stud. In Conserv.* 47 (sup3), 185–188.

Sasaki S., Coombs E.I., 2005, Dayflower blue: its appearance and lightfastness in traditional Japanese prints, Scientific research on the pictorial arts of Asia, in: Paul Jett, John Winter, Blytlie McCarthy (Eds.), Proceedings of the Second Forbes Symposium at the Freer Gallery of Art, in association with the Freer Gallery of Art, Smithsonian Institution, 48–56.

Shimoyama S. & Noda Y., 1997, Determination of dyestuffs used for colored yarn of the ancient Chinese Brocade by the three-dimensional fluorescence spectrum using fibre optics, *Bunseki Kagaku*, 46, 7, 571-578.

Shimoyama S. & Noda Y., 1997, Determination of dyestuffs used for ancient “Green” colored cloth by the three-dimensional fluorescence spectrum using the fiber optics, *Bunseki Kagaku*, 46, 10, 791-799.

Shimoyama S., Noda Y., Kathuhara S., 1998, Non-destructive determination of colorants used for traditional Japanese ukiyo-e woodblock prints by the three-dimensional fluorescence spectrum using fibre optics, *Bunseki Kagaku*, 47, 2, 93-100.

Shimoyama S. & Noda Y., 1998, Quenching effect of Fe(II) and Cu(II) ions on the fluorescence intensity of coloring cloth in the three-dimensional fluorescence spectra, *Bunseki Kagaku*, 47, 5, 295-301.

Shimoyama S., Matsui H., Shimoyama Y., 2006, Non-destructive identification of blue colorants in Ukiyo-e prints by visible-near infrared reflection spectrum obtained with a portable spectrophotometer using fiber optics, *Jap. Soc. Analyt. Chem. Bunseki Kagaku* 55, 2, 121–126.

Schlicht M., Mounier A., Daniel F., 2014, Polychromie médiévale et photogrammétrie 3D : la restitution des couleurs d’origine d’un ange du portail Royal (vers 1250) de la cathédrale de Bordeaux, *Virtual Retrospect* 27-19 nov. 2013, 63-71.

Schlicht M., Mounier A., Mulliez M., Mora P., Pacanowski R., Les couleurs des albâtres anglais. Polychromie, production et perception, Pessac, Ausonius éditions, collection PrimaLun@ 11, 2021, <https://una-editions.fr/couleurs-des-albatres-anglais>.

Smith H. D., 2005, Hokusai and the blue revolution in Edo prints, In John T. Carpenter, ed., *Hokusai and His Age: Ukiyo-e Painting, Printmaking, and Book Illustration in Late Edo Japan* (Amsterdam: Hotei Publishing) 234-69.

Stathopoulou K., Valianou L., Skaltsounis A.L., Karapanagiotis I., Magiatis P., 2013, Structure elucidation and chromatographic identification of anthraquinone components of cochineal (*Dactylopius coccus*) detected in historical objects, *Anal. Chim. Acta* 804, 264–272.

Winckelmann J.J., l'Histoire de l'art de l'Antiquité, Le Livre de Poche, 1764 (éd 2005), 885p.

Whitmore, P.M., X. Pan, and C. Bailie. 1999. Predicting the fading of objects: Identification of fugitive colorants through direct non-destructive lightfastness measurements. *Journal of the American Institute for Conservation* 38:395–409.

Couleurs minérales et végétales.

Matérialité, technicité, apparence. Développements méthodologiques en archéométrie.

Aurélie MOUNIER



Université Bordeaux Montaigne, Archéosciences Bordeaux, UMR 6034

10 mars 2023

Maria MELO, Professeure Université Nouvelle de Lisbonne
Laurent SERVANT, Professeur Université de Bordeaux
Caroline TOKARSKI, Professeure Université de Bordeaux
Pascal BERTRAND, Professeur Université Bordeaux Montaigne
Rémy CHAPOULIE, Professeur Université Bordeaux Montaigne

Rapporteur
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur

Sommaire

Préambule	p. 5
Curriculum Vitae détaillé	p. 6
1. Cursus et diplômes	p. 6
2. Expériences post doctorales.....	p. 8
3. Distinctions	p.10
Prix Ministère de la Culture et de la Communication 2007	
Brevet	
4. Responsabilités en matière de programmes de recherche	p.16
5. Enseignement	p.19
6. Encadrement.....	p.22
Contrat CDD	
Doctorats	
Encadrement ou co-encadrement de travaux universitaires niveau Master 2	
Encadrement ou co-encadrement de travaux universitaires niveau Master 1	
Encadrement ou co-encadrement de travaux d'IUT	
7. Responsabilités administratives et collectives	p.26
Responsabilités administratives	
Responsabilités collectives : GPR WP5, leader Action 1, Instrumentation portable, Procédures de marchés publics pour l'acquisition de nouveaux appareils	
8. Responsabilités d'expertise	p.30
9. Formations suivies	p.31
10. Diffusion et valorisation (liste non-exhaustive)	p.31
11. Production scientifique	p.35

Préambule

Ce second volume présente un curriculum vitae détaillé. Nous passerons en revue mon cursus universitaire et les diplômes obtenus depuis 2001. Viendront ensuite mes expériences postdoctorales à travers les divers contrats à durée déterminée obtenus et les distinctions reçues. Une part sera réservée aux responsabilités de recherche (portage de projets) et financements.

Depuis 2007, je me suis également investie tous les ans, de manière ponctuelle, dans les enseignements proposés par l'Université Bordeaux Montaigne (de la Licence 2 au Master 2) et à la Maison pour la Science d'Aquitaine (Professeurs de collèges et lycées). L'encadrement d'étudiants, de doctorants ou d'ingénieurs recrutés est une activité qui m'a toujours plu, au-delà de la formation car la transmission et les échanges ont toujours été enrichissants.

Je m'investis dans des responsabilités administratives et collectives au sein de mon UMR (co-responsable d'un axe de recherche, responsable des appareils portables) et plus largement dans le cadre du LabEx 'Laboratoire des Sciences Archéologiques de Bordeaux' (2010-2021), du Grand Programme de Recherche (2022-2026) et du Département des Sciences Archéologiques de Bordeaux.

J'exerce également des responsabilités d'expertise en tant que rapporteur d'articles scientifiques ou de programmes de recherche.

Enfin, j'attache une importance particulière à la diffusion et valorisation de nos travaux tant auprès du monde de la recherche scientifique qu'auprès du grand public par la réalisation de reportages, films, émissions de radio, articles de vulgarisation, réalisation d'expositions ou d'animation lors des journées du patrimoine ou d'événements comme la fête de la Science...

Une dernière partie listera l'ensemble de ma production scientifique.

Quelques éléments seront plus particulièrement développés comme la grande aventure que fût le dépôt d'un brevet suite à l'invention d'un nouvel appareil analytique dans une université de SHS.

Curriculum Vitae détaillé

MOUNIER Aurélie, Marie

Née le 08 juillet 1983 à Arcachon (33, France)

Nationalité : française

2 enfants, le 3^e en route

Situation professionnelle : Depuis le 1^{er} décembre 2018 : Ingénieure de Recherche CNRS, BAP D (CNU de la thèse : section 28 'Milieux denses et matériaux', HDR présentée en section 31 'Chimie théorique, physique, analytique').

Unité de recherche : Archéosciences Bordeaux. Matériaux, Temps, Images, Sociétés UMR 6034 CNRS-Université Bordeaux Montaigne-Université de Bordeaux, créée au 1^{er} janvier 2022. Anciennement IRAMAT-CRP2A (Institut de Recherches sur les ArchéoMATériaux, Centre de Recherche en Physique Appliquée à l'Archéologie) UMR 5060-Université Bordeaux Montaigne.

1. Coursus et diplômes

Après avoir quitté les Landes pour l'Université Bordeaux Montaigne, j'ai pu intégrer des études en Histoire de l'Art et Archéologie. Très vite, je me suis passionnée pour la peinture, l'époque médiévale et la physique appliquée. Le choix d'option et de renforcement dans ces matières m'ont permis d'affiner mes choix et de m'orienter vers un DEA portant sur l'étude des Archéomatériaux. Un DESS sur les méthodes physiques appliquées au patrimoine culturel m'a permis de poursuivre ma formation, de découvrir de nouvelles problématiques et d'approfondir ma formation sur les outils analytiques. L'inscription en doctorat fut une évidence et le soutien de Floréal Daniel, ingénieur de recherche CNRS et d'Ayed Ben Amara a permis d'obtenir un programme de recherche financé par la région et une bourse de thèse BDI CNRS pour mener à bien ce projet. Ces premiers travaux de recherche ont surtout porté sur l'étude des matériaux et altérations des peintures murales médiévales à travers de nombreux exemples en Aquitaine. Le doctorat a permis d'approfondir la question des décors métalliques (feuilles d'or, d'argent et d'étain) dans les peintures murales médiévales en tentant de trouver un moyen de les détecter, de les localiser et les analyser. Retrouver les traces de ces décors disparus ou très altérés et les matériaux et techniques utilisés a permis de faire le lien entre la représentation, l'iconographie et le métal employé.

2007-2010 **Doctorat en Sciences Archéologiques**, Université Bordeaux Montaigne, IRAMAT-CRPAA (UMR 5060), Pessac.

Aurum, argentum et aliae res innumerabiles, Les dorures dans les peintures murales médiévales du Sud-Ouest de la France.

Programme de recherche/financement : BDI CNRS, projet région « Décors du bâti médiéval : Carreaux de pavement, dorure sur peinture murale »,

Mention très honorable avec les félicitations du jury. Rattachée **section CNU 28.**

2007 **DESS « Matériaux du patrimoine culturel » « Méthodes physiques appliquées au patrimoine culturel »**, Université Bordeaux Montaigne, IRAMAT-CRPAA (UMR 5060), Pessac.

Deux types de peintures murales médiévales en Midi-Pyrénées : les peintures de l'église de Saint-Aventin et de la chapelle de l'ancien logis des abbés de Moissac (XIIe siècle).

Mention TB.

2006 **DEA « Matériaux du patrimoine culturel » « Archéomatériaux »**, Université Bordeaux Montaigne, IRAMAT-CRPAA (UMR 5060), Pessac.

Étude sur les peintures murales de la chapelle de l'ancien logis des abbés de Moissac. Analyse et Conservation (XII^e siècle, Tarn et Garonne).

Mention TB. Major de la promotion.

2005 **Maîtrise de Physique Appliquée à l'histoire de l'art**, Université Bordeaux Montaigne, IRAMAT-CRPAA (UMR 5060), Pessac.

Étude et analyses physico-chimiques de peintures murales de la Renaissance des châteaux de Bannes et de Montaigne (Dordogne).

Mention TB.

2004 **Licence d'Histoire de l'art et Archéologie**, options Renforcement médiéval et physique appliquée à l'Archéologie, Université Michel de Montaigne, Bordeaux 3.

2001 **Baccalauréat ES**, Lycée de Borda, Dax (40)

2. Expériences post doctorales

À la suite de mon doctorat, j'ai eu quelques mois de vacances en attendant de pouvoir reprendre un sujet de recherche plus important sur l'étude d'une collection d'enluminures médiévales en tant que postdoctorante. Ce nouveau projet a nécessité de revoir et repenser la méthodologie employée jusqu'alors, puisque ces objets d'étude n'autorisent ni le prélèvement, ni le déplacement des œuvres vers le laboratoire pour analyse. C'est ainsi que nous avons dû nous équiper, acquérir de nouveaux appareils ou adapter les existants. J'ai ainsi participé et appris à monter un marché auprès de l'Université Bordeaux Montaigne pour l'achat d'un système d'imagerie hyperspectrale.

À l'issue de ce contrat postdoctoral, j'ai bénéficié de nombreux contrats d'ingénieure de recherche durant quatre années qui ont permis de maintenir l'activité, développer nos méthodes analytiques et inventer un système qui n'existait pas mais qui nous permettait de compléter avantageusement notre arsenal d'appareils portables tout en étant très complémentaire des systèmes existants. En février 2018, j'ai entamé un nouveau contrat postdoctoral pour travailler sur la polychromie des albâtres anglais.

Cette même année (2018), le CNRS a ouvert un poste d'ingénieur de recherche pour l'IRAMAT-CRP2A. Après avoir été lauréate au concours national, j'ai intégré l'équipe en tant qu'ingénieure de recherche le 1^{er} décembre 2018 en tant que stagiaire et comme titulaire le 1^{er} décembre 2019.

Outre les diplômes obtenus à l'Université Bordeaux Montaigne, depuis 2007, j'œuvre au sein de l'unité mixte de recherche IRAMAT-CRP2A devenue Archéosciences Bordeaux, soit depuis une quinzaine d'années.

Déc 2019 **Ingénieure de Recherche CNRS titulaire,** IRAMAT-CRP2A (UMR5060), Pessac

Déc 2018 **Ingénieure de Recherche CNRS stagiaire,** IRAMAT-CRP2A (UMR5060), Pessac

2018 **Postdoctorat,** IRAMAT-CRP2A (UMR5060), Pessac

Analyse des polychromies des plaques en albâtre anglais en Nouvelle Aquitaine en vue de la restitution des couleurs perdues. Projet labex LaScArBx ALBATRES (porteur Ausonius, UMR 5607) (fév. 2018 - novembre 2018).

2014-2018 **Ingénieure de Recherche,** IRAMAT-CRPAA (UMR5060), Pessac

- *Étude d'échantillons provenant de peintures murales de temples Incas.* (1^{er} janv au 16 février 2018)
- *Étude d'une collection d'estampes Japonaises par imagerie hyperspectrale et fluorimétrie. Valorisation du brevet et industrialisation de l'appareil.* Projet INDIGO, (Janv. à déc. 2017)
- *Étude d'une collection d'estampes Japonaises par imagerie hyperspectrale et fluorimétrie. Valorisation du brevet et industrialisation de l'appareil.* Projets CRA ENLUMINURE - INDIGO (Janv. à août 2016)
- *Imagerie hyperspectrale et valorisation du brevet déposé en décembre 2014 (Salon des Innovatives SHS, Exposition...).* Projet CRA ENLUMINURE/labex LaScArBx HYPERSPEC (Mars à sept. 2015)
- *Imagerie hyperspectrale appliquée à l'étude de la perception des peintures murales.* Projet CRA, « Manteau Bleu » porté par S. Delord (Laboratoire de psychologie, Université de Bordeaux). (Janv à Fév. 2015)
- *Développement de l'imagerie hyperspectrale et de la spectrofluorimétrie appliquées aux peintures murales et enluminures médiévales ainsi qu'à des grottes ornées, où l'échantillonnage est interdit.* Projet Labex LaScArBx « HYPERSPEC. Imagerie hyperspectrale et spectrofluorimétrie appliquées aux matériaux archéologiques (Caractérisation, altérations, taphonomie) porté par F. Daniel (CRPAA), collaboration ISM (Bordeaux 1), PACEA (Bordeaux 1). (Sept.2013-dec. 2014)

2012-2013 **Postdoctorat**, IRAMAT-CRPAA (UMR 5060), Pessac.

2013

Adaptation de méthodes spectroscopiques à l'étude non invasive d'enluminures médiévales : Projet Région, « Étude multidisciplinaire des enluminures médiévales de la Collection Marcadé (Trésor de la cathédrale de Bordeaux) » porté par F. Daniel (CRPAA), en partenariat avec la Bibliothèque Nationale de France, la DRAC Aquitaine, l'ISM (UB). (1 an).

2011 **Vacations de recherche**, IRAMAT-CRPAA (UMR 5060), Pessac.

Caractérisation des matériaux constitutifs de peintures murales du Sud-Ouest de la France ; Étude de l'emploi des bleus, notamment de

(2 mois) *l'aérinite*. Projet de la Communauté de Travail des Pyrénées : « Les ressources naturelles dans le patrimoine architectural des zones de montagne. Exploitation, utilisation, analyse et mise en valeur, porté en Aquitaine par F. Daniel, collaboration IRAMAT-CRP2A / Univ. Barcelone/ Univ. Saragosse/ Univ. Pays Basque, (2010-2012).

3. Distinctions

Prix Ministère de la Culture et de la Communication

En 2006, un prix d'un montant de 2745€ m'a été attribuée par le Ministère de la Culture et de la Communication et plus particulièrement par la direction de l'architecture et du patrimoine pour la formation et la recherche pour mon mémoire de recherche sur *les peintures murales de l'ancien logis abbatial de Moissac (XII^e s., Tarn-et-Garonne), Analyse et Conservation*. En effet, mon dossier a été sélectionné par leur appel à projet pour être financé. Cette aide financière m'a permis de mener à terme les analyses et d'approfondir les recherches sur l'identification des matériaux et sur les problèmes de conservation qui se posaient. L'étude a duré environ six mois et a ainsi permis de livrer des réponses concrètes aux problématiques posées par le restaurateur et la conservatrice du centre d'art roman de Moissac. Deux exemplaires de mon mémoire ont été fournis au Ministère de la culture et de la communication, direction de l'architecture et du patrimoine, sous-direction des monuments historiques et des espaces protégés Mission ingénierie et références techniques de Paris et à la direction régionale des affaires culturelles de la région Midi-Pyrénées, Conservation régionale des monuments historiques de Toulouse.

Brevet

En 2013, nous avons commencé un nouveau programme de recherche sur une collection d'enluminures médiévales faisant partie du trésor de la Cathédrale Saint-André de Bordeaux. L'étude archéométrique de ces objets fragiles et très réactifs aux conditions thermo-hygrométriques nécessitaient la mise en place d'une méthodologie spécifique, non-invasive et sans contact avec les œuvres. De plus, l'échantillonnage et le déplacement des œuvres étaient proscrits. Les enluminures sont des objets complexes, multi-matériaux et multicouches (parchemin, pigments, liants, laques).

Nous nous sommes donc équipés de nouveaux appareils analytiques (caméra hyperspectrale, FORS-VIS-SWIR) et avons dû adapter nos appareils de laboratoire pour pouvoir déporter les chambres d'analyse. C'est ainsi que le

spectromètre Raman s'est vu doter d'un bras déporté, que le spectrofluorimètre de paillasse a été associé à un microscope et un jeu de fibres optiques... Ces adaptations ont été utiles pour travailler sur des *facsimile* ou échantillons témoins mais nous avons dû pousser davantage les développements, notamment pour étudier les matériaux organiques (liants et laques). C'est ainsi que nous avons cherché, avec Sylvain Lazare, directeur de recherche au CNRS à l'Institut des Sciences Moléculaire de l'Université de Bordeaux et Floréal Daniel, ingénieur de recherche CNRS à l'IRAMAT-CRP2A, à concevoir un nouvel appareil portable et léger pour étudier ces matériaux organiques. Nous voulions miniaturiser un spectrofluorimètre de paillasse. En effet, aucun système sur le marché répondait à nos critères. L'appareil devait répondre aux contraintes liées à la fragilité des enluminures, au temps consacré aux analyses, à la taille des zones d'analyse tout en gardant un bon signal sur bruit, une réponse rapide et répétable et un coût de production faible. C'est ainsi que l'aventure du fluorimètre portable a démarré, en 2014.

Le développement a nécessité plusieurs mois de conception, tests, validations et adaptations. Nous avons ainsi choisi les composants les mieux adaptés pour ce type d'objets. C'est ainsi que des LEDs de faible puissance ont été choisies comme sources excitatrices. Le système a été doté de deux LEDs, une à 285 nm dont nos recherches ont démontré qu'elle était bien adaptée à l'analyse des matériaux organiques protéiniques et les pigments bleus ; une autre à 375 nm qui a prouvé être un bon compromis pour l'analyse des liants lipidiques, pigments et colorants rouges et jaunes. Associés à ces LEDs, des filtres, respectivement à 310 nm et 450 nm, permettent de couper la réflexion de la LED. Pour enregistrer le signal émis par l'échantillon, un mini spectromètre Thorlabs permettant d'enregistrer les spectres d'émission de fluorescence entre 200 et 1000 nm a été choisi pour sa gamme spectrale, sa résolution et sa taille. Une fibre optique de diamètre 400 μm permet de récolter le signal et de l'envoyer pour traitement au spectromètre. Une interface d'exécution a été créée et une carte Arduino permet de contrôler la mesure, de choisir les paramètres d'analyse, le temps d'acquisition, de choisir la LED, le filtre et de lancer la mesure. Le traitement du signal se fait grâce au logiciel Thorlabs associé au spectromètre. Le temps d'analyse est très court, de l'ordre de quelques secondes et sans contact avec l'œuvre. En effet, deux lasers rouges permettent d'ajuster la distance de travail avec l'objet qui a été fixée à 4 cm, distance acceptable pour les conservateurs de musée. Une approche millimétrique permet d'atteindre les 4 cm requis et se visualise grâce à la superposition parfaite des deux lasers rouges, qui indique que nous sommes bien focalisés sur la zone d'analyse qui est un disque de 5 mm. Le système est aujourd'hui connu sous le nom : LED μ SF (LED micro SpectroFluorimètre).

Après environ six mois de développement en laboratoire, nous avons contacté la Satt Aquitaine pour leur faire part de nos recherches. La Satt, aujourd'hui AST (Aquitaine Sciences Transfert) a pour mission d'accélérer la transformation des inventions issues de la recherche académique en innovation. Au vu de l'intérêt de notre projet, l'équipe d'ingénieur et de porteur

de projet a souhaité nous accompagner dans le dépôt de brevet pour notre invention. C'est ainsi qu'a démarré la longue aventure de dépôt de brevet. Nous avons dû rédiger de nombreux dossiers : déposer une déclaration d'invention (31 pages, déposée en avril 2014) et de savoir-faire auprès de la Satt, un mémoire technique pour y lister tous les aspects techniques, le choix des composants, l'intérêt de l'appareil, ses propriétés... ainsi que réaliser des dessins de notre montage afin d'expliquer l'assemblage et d'argumenter sur le choix de chacun des composants. Ces divers documents ont ensuite été mis en forme par un cabinet privé spécialisé dans la rédaction de brevet (3 versions, 18 pages) ce qui a demandé de nombreux allers-retours pour valider ou compléter les fichiers. Le brevet a ensuite été déposé auprès de l'INPI en décembre 2014. Il s'agissait du premier brevet d'invention de l'Université Bordeaux Montaigne. Le mémoire technique a servi à appuyer notre demande d'investissement (3 versions, 19 pages) pour la réalisation d'un prototype industriel. Notre projet a été sélectionné par AST pour passer à l'étape suivante de la réalisation d'un prototype. Un cahier des charges (17 pages) a été rédigé et diffusé par un appel d'offre. 50K€ ont ainsi été obtenus et l'entreprise Erma électronique (Groupe Charbonnier), basée à La Teste, près de Bordeaux, a été choisie pour nous accompagner dans la réalisation d'un prototype industriel. Nous avons accueilli durant une semaine un de leurs ingénieurs qui est venu faire de nombreux tests, comprendre notre technologie et proposer éventuellement des améliorations qui n'ont, au final, pas été retenues car notre système était déjà optimisé. En 2015, nous avons reçu notre 1^{er} prototype industriel qui est toujours en fonctionnement actuellement. Il correspond parfaitement à nos attentes et nous l'utilisons régulièrement dans la plupart des études que nous menons. L'appareil s'est intégré avantageusement dans notre méthodologie et livre des résultats très complémentaires de nos autres méthodes. Une demande de protection à l'international (PCT) a été déposée un an plus tard, en décembre 2015 auprès de l'Europe, des USA et du Japon. En 2022, une liste des pays plus restreinte a été faite pour une protection en Allemagne, Belgique, Grande-Bretagne, France et Suisse. AST et l'université Bordeaux Montaigne ont pris en charge le paiement des redevances annuelles qui protègent le brevet et permettent de le maintenir existant durant 20 ans. À chaque étape, de nouveaux documents ont dû être rédigés pour argumenter sur notre innovation et sur son caractère unique. Dans chaque Pays où le brevet est protégé, nous avons reçu des contre-brevets, des objections, publications et argumentaires remettant en cause l'antériorité de notre système. Un jeu de questions-réponses a été engagé à chaque étape par le biais du cabinet de brevet choisi par AST.

Dès le départ, même si je n'étais qu'en post-doctorat, j'ai été la responsable scientifique de ce projet. Les quotes-parts entre les inventeurs ont été décidées : 45 % pour Aurélie Mounier, 45 % pour Sylvain Lazare et 10 % pour Floréal Daniel. Depuis, mes deux collègues sont partis en retraite, Sylvain début 2016 et Floréal en juillet 2021. Nous sommes toujours aujourd'hui en

contact, je leur fais part des avancées, articles et je prends toujours autant de plaisir à échanger avec eux autour de la science mais pas que...

Entre 2016 et 2017, nous avons œuvré pour trouver un industriel qui aurait pu être intéressé pour commercialiser l'appareil. De nombreux échanges et démonstrations ont eu lieu. Nous avons focalisé nos efforts sur la société XGlab, basée à Milan, qui est spécialisée, entre autres, dans la vente de systèmes d'analyse portables pour l'étude des œuvres d'art. Avec la responsable de notre dossier à AST et Floréal Daniel, nous sommes allés à Milan faire une présentation de notre appareil en argumentant sur le besoin et sur la technologie et nous avons fait des démonstrations (le tout en anglais). Ce fut une belle expérience. Malheureusement, XGlab rencontrait des difficultés financières et a décliné la possibilité de nous accompagner.

En parallèle, nous avons poursuivi les développements de notre prototype afin de le doter de nouvelles sources excitatrices en confectionnant une roue à LEDs permettant de multiplier les possibilités et pouvoir choisir sa LED en fonction du matériau étudié.

Après une année d'échanges infructueuse avec la société italienne, nous sommes repartis à la recherche d'un industriel et nous nous sommes tournés vers Freiberg Instruments, une société allemande, à qui nos collègues du laboratoire spécialisés en datation leur achètent des machines. Je suis donc partie avec Elodie Duru, responsable de notre projet pour AST, à Freiberg pour présenter notre technologie à leur équipe d'ingénieurs en juillet 2017. Quelques mois plus tard, le directeur de Freiberg Instruments est venu au sein de notre laboratoire pour revoir notre prototype et étudier avec nous les potentialités du marché. Nous lui avons organisé des démonstrations en situation dans une société privée d'expertise d'œuvre d'art (CIRAM à Martillac) et au Musée Ethnographique de Bordeaux qui détient, notamment, une collection de textiles. La société a accepté de nous accompagner et a développé un nouveau prototype plus compact avec un écran tactile. Une Licence d'exploitation exclusive a été signée en juillet 2018. La société a donc ajouté l'appareil à sa gamme de produits et le propose à la vente.

Ils ont conçu un système ingénieux de modules (LED + filtre) qui viennent se clipser sur le boîtier permettant de choisir la LED excitatrice. Le système a également été doté d'une LED blanche afin de pouvoir sur le même point d'analyse enregistrer à la fois le spectre d'émission de fluorescence et de réflectance. En effet, nous avons demandé à ce que cette LED blanche soit ajoutée afin d'avoir un système deux en un. Dès 2014, nos études ont montré que ces deux méthodes sont complémentaires. Sur ce nouveau prototype, on retrouve un temps d'analyse bref, l'usage de deux lasers rouges pour focaliser le spot d'analyse et une approche millimétrique. L'appareil peut se tenir à la main ou être positionné sur un trépied. Les avantages sont que la puissance des LEDs peut être modifiée, que plusieurs modules de LEDs sont à disposition, qu'une LED blanche permet aussi d'acquérir les spectres de réflectance, qu'une caméra permet d'observer la zone d'analyse et que tous les

paramètres sont accessibles via un écran tactile. Malheureusement, l'équipe de Freiberg n'a pas suivi nos recommandations et le boîtier est trop petit pour respecter les angles et distances prévues entre la LED, le filtre, la lentille de focalisation et l'objet qui assurent un spot d'analyse de l'ordre de 5 mm de diamètre. Leur système présente un spot d'analyse de 1 cm², ce qui n'est pas acceptable. Si ce prototype présente sur le papier de nombreux avantages, dans l'usage, il n'est pas adapté aux applications du Patrimoine Culturel qui nécessitent un spot d'analyse suffisamment petit pour travailler sur des détails et pour ne pas éclairer une trop grande partie de l'œuvre inutilement. Après divers tests et échanges, une nouvelle solution a été proposée en adaptant sur le module une nouvelle lentille qui permet aujourd'hui d'atteindre un spot de 5 mm de diamètre. Pour le moment cet ajout a uniquement été fait sur les LEDs à 365 nm et 285 nm. La LED blanche ne fonctionne pas.

La société a reçu un franc succès lors de leurs démonstrations dans des congrès d'industriels, principalement dans l'agro-alimentaire, pour étudier le raisin (maturité), le miel (afin de définir la fleur butinée) ou autre. Dans le cas de l'industrie pharmaceutique, alimentaire ou autre, la taille du spot d'analyse n'est pas un problème. Cependant, le prototype n'est pas encore adapté à nos applications. Nous sommes donc toujours en échange avec la société pour améliorer notre système. Nous sommes également en pourparlers avec AST pour éventuellement laisser à Freiberg Instruments la Licence pour les applications industrielles et sous-licencier une autre société plus spécialisée pour les applications aux œuvres d'art.

Pour mener nos études, nous utilisons encore notre premier prototype et nous publions régulièrement les résultats obtenus. L'appareil fait partie intégrante de notre méthodologie et nous accompagne dans tous les musées ou sites.

Cette expérience a rythmé de nombreuses années de mon début de carrière et a constitué un accélérateur tant pour la reconnaissance de nos travaux de recherche que dans le champ des objets et collections pouvant ainsi être analysés. Au-delà du monde de la recherche et de l'innovation, j'ai reçu un soutien sans faille de mes deux collègues qui ont tout mis en œuvre pour la réussite de ce projet, qui m'ont accompagnée et ont suivi toutes les avancées, déceptions, freins, réussites, même en retraite. Je reste persuadée que ce brevet a joué en ma faveur lors du concours d'ingénieure de recherche au CNRS par rapport aux autres candidats. Le dépôt d'un brevet dans une Université de SHS et toute la valorisation qui a été menée par le CNRS notamment pour faire connaître ce système a largement contribué à la reconnaissance de cette invention. Durant toutes ces années, j'ai souvent été sollicitée pour donner une interview, une conférence invitée, un séminaire dans un laboratoire ou un musée, à participer à des tables rondes... Notre projet a également été retenu pour participer à deux 'Salon des Innovatives SHS' (2015 et 2019), au congrès CURIE (2018) ou au Salon International des Musées (SITEM 2020). Nous avons tenu un stand lors du colloque TECHNART

à Bilbao en 2017 où je présentais dans une conférence les résultats obtenus sur les colorants présents dans les estampes japonaises de la Collection Torralba (Musée de Saragosse). De nombreuses démonstrations ont ainsi été faites devant un public averti et enthousiaste. J'ai également participé à la communication liée au LED μ SF par la réalisation de flyers commerciaux présentant la technologie et rédigé la page web pour le site web de Freiberg Instruments. Cette aventure est très riche et m'a permis d'élargir mes champs de compétences et de découvrir d'autres milieux (industriels). Elle demande patience et rigueur mais, quoi qu'il en soit, elle reste une belle expérience.

Ce projet est toujours d'actualité et en cours de développement. La fluorimétrie est une niche dans le domaine du patrimoine et peu de collègues utilisent cette méthode. Nous sommes aujourd'hui connus et reconnus pour cette innovation. De nouvelles collaborations sont en train de voir le jour avec les spécialistes de la fluorimétrie en Europe (notamment avec Maria Melo de l'Université Nova de Lisbonne) qui souhaitent venir utiliser notre appareil. Nous avons également été sollicités récemment pour participer à la rédaction d'un chapitre de livre publié par Springer sur la fluorimétrie appliquée au Patrimoine Culturel, un article qui fera foi sur toutes les applications possibles de cette méthode dans l'étude des œuvres d'art. Notre système portable sera donc à nouveau mis à l'honneur.

Huit ans plus tard, au moins six étudiants (dont trois doctorantes) ont été formés à l'utilisation et au traitements de données avec le LED μ SF. Nous pouvons nous réjouir de la poursuite des développements, des études menées avec cet appareil, des nouvelles demandes de collaborations à l'international pour utiliser le système et de la nécessité à former les jeunes sur cette technologie.

2014 Brevet INPI (FRANCE n°1463318, 24/12/2014).

Co-inventeur d'un microspectrofluorimètre à LED portable (avec Floréal Daniel, IRAMAT-CRP2A et Sylvain Lazare, ISM, UB).

2015 Extension de la protection à l'international (PCT/FR2015/053744, 23/12/2015).

2018 Contrat de **Licence** signé avec Freiberg Instruments (Allemagne) au 22/06/18.

2022 Validation du brevet délivré par l'office européen (PCT) : Allemagne, Belgique, Grande-Bretagne, France et Suisse.

2006 Prix du Ministère de la Culture et de la Communication pour la formation et la recherche, de la direction de l'architecture et du patrimoine pour mon Mémoire de DEA sur « Les peintures murales

de la chapelle de l'ancien logis des abbés de Moissac (XIIe siècle, Tarn et Garonne), Analyse et Conservation ».

Stage de recherche effectué à l'IRAMAT-CRP2A, UMR 5060 CNRS - Université de Bordeaux 3.

4. Responsabilités en matière de programmes de recherche

Depuis 2004, j'ai participé à une vingtaine de programmes de recherches financés par les régions dont notamment la région Nouvelle Aquitaine, le LabEx LaScArBx, le GPR... Jusqu'en 2018, la plupart des projets était portés par Floréal Daniel, mon collègue en charge de l'étude des pigments et matières colorantes à l'IRAMAT-CRP2A. J'ai aussi été partenaire de certains programmes en tant que post-doctorante ou autre contrats. Dans tous les cas, je me suis investie dans l'organisation et la rédaction des projets. J'ai été la personne qui a mené les analyses des œuvres ou le développement méthodologique, la rédaction des rapports et articles, tout cela en étroite collaboration et encadrement de Floréal Daniel. Depuis mon recrutement au CNRS et le départ en retraite récent (2021) de mon collègue, j'assure la coordination des projets de recherche que je construis.

Ces projets illustrent l'évolution des objets étudiés et donc des problématiques associées. On note également la richesse des collaborations et partenariats tant avec des laboratoires de recherche scientifiques français et étrangers (espagnols, japonais, suisses, italiens, belges) que de musées, institutions (Musée de Saragosse, Cité Internationale de la tapisserie d'Aubusson, Musée de Cluny, DRAC, BNF, Archives Nationales, Manufacture des Gobelins...) et chercheurs de disciplines variées (historiens d'art, conservateurs de musée, psychologues, neuroscientifiques, chimistes, physiciens, ...). Les collaborations furent nombreuses, riches et productives puisqu'un certain nombre de publications ont vu le jour suite aux recherches menées.

Les projets listés ci-dessous sont par ordre chronologique. Rappelons que le laboratoire de rattachement était l'IRAMAT-CRP2A avant le 1^{er} janvier 2022. Depuis, il est devenu Archéosciences Bordeaux.

Projet Région [PEINTURES MURALES](#) (2004-2006) - [Validité et limites de méthodes non destructives pour l'examen et l'analyse des peintures murales](#). Programme financé dans le cadre de l'action interrégionale Aquitaine et Midi-Pyrénées. Porteur Floréal Daniel.

Projet Région [DORURES](#) (2007-2010) - [Décors du bâti médiéval dans le sud-ouest. Carreaux de pavement et dorures sur peinture murale](#). Coordination : Ayed Ben Amara (MDC). Co-financement CNRS d'une bourse de thèse sur

l'étude des dorures en peinture murale (directeur de thèse : Pr. Françoise Bechtel, encadrant : Floréal Daniel). Thèse d'Auréli Mounier (soutenue en décembre 2010).

Projet CTP1 (2005-2007) - [El romanico de montana : materiales, tecnicas y colores](#). Partenaires Aquitaine (IRAMAT-CRPAA) ; Catalogne (Université de Barcelone) ; Aragon (Université de Saragosse). Coordinateur du projet : Marius Vendrell. Coordinateur régional (Aquitaine) : Floréal Daniel.

Projet FUMIGATION (2008-2011) - [Effets de la fumigation par quatre gaz \(en vue de la substitution du bromure de méthyle\) des matériaux du patrimoine](#). Partenaires IRAMAT-CRPAA, CICRP, INRA, TRACES. Coordinateur : Katia Baslé (CICRP).

Projet CTP2 (2009-2011) - [Les ressources naturelles dans le patrimoine architectonique des zones de montagne. Exploitation, utilisation, analyse et mise en valeur](#). Partenaires Aquitaine (IRAMAT-CRPAA) ; Midi Pyrénées (Université de Toulouse, FRAMESPA) ; Catalogne (Université de Barcelone) ; Aragon (Université de Saragosse). Coordinateur du projet : Josefina Perez Arantegui. Coordinateur régional (Aquitaine) : Floréal Daniel.

Projet Région ENLUMINURES (2012-2015) - [Etude multidisciplinaire des enluminures médiévales de la Collection Marcadé \(Trésor de la cathédrale de Bordeaux\)](#). Partenaires : Bibliothèque Nationale de France, atelier de restauration de Rebecca Zea et de Coralie Barbe, DRAC Aquitaine. Coordination Floréal Daniel.

Projet PEPS FAUX BLEUS (2012-2013) - [La question des faux bleus dans la peinture murale médiévale : Réalité physique et perception psychologique](#). Partenaires INSERM U846, CESC, IRAMAT-CRP2A. Coordination Sandrine Delord (UB2).

Projet CTP3 (2012-2014) - [Echanges de matériaux, de savoirs et de techniques à travers les Pyrénées](#). Partenaires Aquitaine (IRAMAT-CRPAA) ; Aragon (Université de Saragosse). Pays Basque (Université de Bilbao). Coordinateur du projet : Josefina Perez Arantegui. Coordinateur régional (Aquitaine) : Floréal Daniel.

Projet Labex HYPERSPEC (2013-2014) - [Imagerie hyperspectrale appliquée aux matériaux archéologiques](#). Partenaires PACEA, UPB, ISM. Coordination Floréal Daniel.

Projet CRA MANTEAU BLEU (2014-2017). « [Le manteau bleu de la vierge](#) ». [Psychologie et patrimoine culturel : Influence de l'environnement lumineux sur la perception des couleurs dans la peinture murale médiévale](#). Partenaires IRAMAT-CRP2A, INSERM U846, CESC. Coordination Sandrine Delord (UB).

Projet COSCH-COST GERMOLLES CASE STUDY (2015-2017). [Contribution of spatial and spectral imaging techniques to the re-examination of conserved](#)

but poorly documented wall paintings for their long term preservation: application to the wall paintings of the Ducal Palace of Germolles. Partenaires : IRAMAT-CRP2A, Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques, ArTeHIS, Le2i, IFAC-CNR, SUPSI, Institut Royal du Patrimoine Artistique (KIK-IRPA). Coordination : Christian Degryny.

Projet INDIGO (2016-2019). Couleurs du « monde flottant ». Caractérisation de colorants organiques dans les peintures par des méthodes non invasives. Application aux estampes japonaises Ukiyo-e de la collection Torralba (Musée de Saragosse). Partenaires : Musée de Saragosse, Institut Universitaire d'investigation en sciences de l'environnement de Saragosse, Université de Kyoto, Institut des Sciences Moléculaires de l'université de Bordeaux. Coordination Floréal Daniel.

Projet LabEx (2018-2021). ALBATRES, Polychromie, pigments, perception : les albâtres anglais de la fin du Moyen Âge conservés sur le territoire aquitain. Partenaires : IRAMAT-CRP2A, Institut d'optique d'Aquitaine (LP2N), Musée d'Aquitaine, Archeovision. Coordination Markus Schlicht (Ausonius).

Projet Région Nouvelle Aquitaine (2019-2022) AUBUSSON. Les couleurs retrouvées des tapisseries fines d'Aubusson (XVIIIe s.). Culture matérielle : conception, production, caractérisation, altération et conservation. Partenaires : Centre François-Georges Pariset, Institut des Sciences Moléculaires, Chimie et biologie des membranes et des nano-objets (CBMN), Cité internationale de la tapisserie d'Aubusson, Archéovision, Atelier Myrobolan. Coordination Aurélie Mounier (Archéosciences Bordeaux).

Projet Emergence (2019-2022). MEDIEVAL ART ACROSS TIME. Erudition and restorations on medieval works of art (17th-19th centuries). Partenaire : IRAMAT-CRP2A/Archéosciences Bordeaux. Coordination Haude Morvan (Ausonius).

Grand Programme de Recherche (GPR) (2021-2029). HUMAN PAST, Partenaires principaux : PACEA, Ausonius, IRAMAT-CRP2A/Archéosciences Bordeaux. Coordination Francesco D'Errico et Adeline Le Cabec. Pincipal Investigators du workpackage 5 : Aurélie Mounier et Bruno Dutailly « How can the study of cultural heritage improve our knowledge of the human past while promoting its protection and strengthening societal and community development? » Leader de l'action 1 sur la couleur : Aurélie Mounier.

Projet ERC (2022-2027). TEXTILES IN THE SILK ROAD. Etude des textiles orientaux des dynasties nomades le long de la route de la soie (-4e - 14e s.). Partenaires : Archéosciences Bordeaux, Musée des Confluences, Musée du textile à Lens. Coordination Anna Caiozzo (Université d'Orléans). CST de la thèse de Jade Clerc-Dejour : Aurélie Mounier (ERC déposée).

Projet CNRS (2022-2024) DAME A LA LICORNE. Les tapisseries de la Dame à la Licorne (XVe siècle). La couleur, l'esprit, le temps. Du métier au musée : cinq siècles d'histoire matérielle. Allocation doctorale CNRS pour Pauline

Claisse. Coordination Aurélie Mounier (Archéosciences Bordeaux). Co-direction de la thèse : Dr Aurélie Mounier, Pr Rémy Chapoulie, Dr Mohamed Dallel.

Projet Action Innovantes du Grand Programme de Recherche 'Human Past' (2022-2023) [PALIT. Palette d'une icône de la tapisserie : reproduction des couleurs naturelles et synthétiques de la tenture de la Dame à la Licorne \(15e s., Musée de Cluny\)](#). Partenaires : Musée de Cluny, Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques, Institut des Sciences Moléculaires de l'université de Bordeaux, les Archives nationales, l'Atelier des Gobelins, Institut National d'Histoire de l'Art (INHA). Coordination Aurélie Mounier (Archéosciences Bordeaux).

Projet Action Innovantes du Grand Programme de Recherche 'Human Past' (2023). [Goupil. La Collection Goupil : un siècle d'histoire de la reproduction mécanique d'œuvres d'art](#). Partenaires : Musée d'Aquitaine. Coordination Francesca Galluzzi (+ Aurélie Mounier et Rémy Chapoulie).

Projet Action Innovantes du Grand Programme de Recherche 'Human Past' (2023-2024). [TRAQUER. Essai de restitution de la polychromie au temple d'Apollon à Delphes](#). Partenaires : LP2N, Université Paris Saclay, Ecole Française d'Athènes, Archimède UMR 7044, LABRI. Coordination Vincent Baillet (Plateforme technologique Archeovision, rattachée à Archéosciences Bordeaux).

Projet ANR [EFFIGIES. Images de soi : Monuments funéraires à effigies du Moyen-âge \(XIII^e – XV^e siècles\)](#). Partenaires pour le WP2 « Matériaux et techniques ». Porté par Haude Morvan (Ausonius) (soumis fin 2022).

Autres (sélection) :

Étude des peintures du clocher porche de la cathédrale de Bordeaux (2011).

Étude des peintures du portail Royal de la cathédrale de Bordeaux (2013).

Étude d'échantillons colorés trouvés dans le cadre des fouilles menées par Eneko Hiriart (Archéosciences Bordeaux) sur le site de La Peyrouse en Dordogne (2012).

Étude de la Dame à la Corne « Vénus de Laussel », Musée d'Aquitaine (2022).

Étude des peintures de l'abbaye de Sablonceaux, Charente (2022).

5. Enseignement

Durant ma deuxième année de thèse, j'ai pu m'investir dans la formation des étudiants en histoire de l'art de l'université de Bordeaux Montaigne dans le cadre de travaux dirigés les sensibilisant aux méthodes employées en archéométrie pour dater, analyser, caractériser, prospecter... Cette première expérience en matière d'enseignement m'a permis de développer mes capacités à adapter mon discours à un public d'étudiants en licence 2, à être didactique,

patiente et à proposer de nombreux exemples concrets pour faciliter la compréhension de phénomènes physico-chimiques parfois complexes.

Une fois docteure, on m'a confiée de nouveaux enseignements pour le master ROMAP (Régie des œuvres et médiation de l'architecture et du patrimoine) pour des cours montrant le lien entre art et sciences et pour les licences 2 option Archéométrie pour leur parler d'analyse de peintures murales et peintures de manuscrits. En 2018 et 2019, j'ai été sollicitée pour donner des cours aux professeurs de collèges et lycées dans le cadre des formations de la Maison pour la science en Aquitaine. L'objectif était de leur apporter des exemples concrets d'application et d'expériences pour tenter de rendre leurs cours plus abordables et intéressants au vu des élèves (et notamment des filles) qui décrochent et boudent les études en physique-chimie. J'ai beaucoup apprécié contribuer à cette noble cause. Je reste convaincue que les applications permettent de mieux comprendre des phénomènes, formules, interactions ou lois physico-chimiques. Réconcilier les élèves avec les sciences est un vrai challenge. J'espère avoir offert de nouvelles idées et applications aux professeurs.

À partir de 2020, j'ai pu initier les étudiants de Master 2 Sciences Archéologiques à l'imagerie hyperspectrale tout en poursuivant les cours au licence 2 sur l'analyse des peintures médiévales.

En 2022, on m'a confiée de nouveaux cours, notamment pour le Master 2 Musée et Patrimoine (anciennement ROMAP) pour leur parler de pigments, couleurs, matières colorantes et de leurs altérations. J'assurerai aussi de nouveaux cours pour les Master 1 Archéométrie en 2023 tout en poursuivant des interventions pour les licences 2^e année.

Construire et donner un cours est une expérience ponctuelle dans mon quotidien d'ingénieure de recherche mais c'est un moment que j'apprécie. Je prends beaucoup de plaisir à faire connaître mes travaux, tant au niveau des problématiques traitées que dans l'explication des méthodes, des phénomènes physico-chimiques ou de ce qu'est l'archéométrie en matière de couleur. J'espère pouvoir continuer à m'investir dans l'enseignement, c'est toujours une parenthèse enrichissante.

Sept.- **Chargée de TD** (Licence 2 Histoire de l'art), Université de Bordeaux
déc 3 « Science, art et archéologie » (volume horaire : **24h TD**).
2008

Sept.- **Vacataire non contractuelle** (Master 2 ROMAP, Université de
déc Bordeaux), « Art et Sciences » et « Digital Humanities » (volume
2014 horaire : **4h CM et 4h TD**).

Sept. **Vacataire non contractuelle** (Master 2 ROMAP, Université de
2015 Bordeaux), « Art et Sciences » (volume horaire : **4h CM**).

- Mars 2017** ***Vacataire non contractuelle*** (Licence 2 histoire de l'art, Université Bordeaux Montaigne), option Archéométrie, (volume horaire : **6h CM**)
- Avril 2018** ***Vacataire non contractuelle*** (Licence 2 histoire de l'art, Université Bordeaux Montaigne), option Archéométrie, (volume horaire : **4h CM**)
- Avril 2018** ***Vacataire non contractuelle*** pour la formation des Professeurs des collèges et lycées, Maison pour la Science en Aquitaine, Université de Bordeaux (**3h TD**).
- Fév. 2019** ***Vacataire non contractuelle*** pour la formation des Professeurs des collèges et lycées, Maison pour la Science en Aquitaine, Université de Bordeaux (**3h TD**).
- Avril 2019** ***Vacataire non contractuelle*** (Licence 2 histoire de l'art, Université Bordeaux Montaigne), option Archéométrie, (volume horaire : **4h CM**)
- Avril 2020** ***Vacataire non contractuelle*** (Licence 2 histoire de l'art, Université Bordeaux Montaigne), option Archéométrie, (volume horaire : **4h CM**)
- Nov. 2020** ***Vacataire non contractuelle*** (Master 2 Sciences Archéologiques, Université Bordeaux Montaigne), imagerie hyperspectrale, (volume horaire : **2h CM, 2hTD**)
- Avril 2021** ***Vacataire non contractuelle*** (Licence 2 histoire de l'art, Université Bordeaux Montaigne), option Archéométrie, (volume horaire : **4h CM**)
- Nov. 2021** ***Vacataire non contractuelle*** (Master 2 Sciences Archéologiques, Université Bordeaux Montaigne), imagerie hyperspectrale, (volume horaire : **4h CM, 2hTD**)
- Avril 2021** ***Vacataire non contractuelle*** (Licence 2 histoire de l'art, Université Bordeaux Montaigne), option Archéométrie, (volume horaire : **4h CM**)
- Nov. 2021** ***Vacataire non contractuelle*** (Master 2 Sciences Archéologiques, Université Bordeaux Montaigne), imagerie hyperspectrale, (volume horaire : **3h CM, 3hTD**)
- Avril 2022** ***Vacataire non contractuelle*** (Licence 2 histoire de l'art, Université Bordeaux Montaigne), option Archéométrie, (volume horaire : **2h CM, 2hTD**).
- Oct. 2022** ***Vacataire non contractuelle*** (Master 2 Musée et Patrimoine, Université Bordeaux Montaigne), pigment-colorant et dégradation, (volume horaire : **1h CM, 3hTD**)

Fév. 2023 **Vacataire non contractuelle** (Licence 2 histoire de l'art, Université Bordeaux Montaigne), option Archéométrie, (volume horaire : **2h CM et 2h TD**).

Mars-avril 2023 **Vacataire non contractuelle** (Master 1 Archéométrie, Université Bordeaux Montaigne), pigment-colorant-dégradation, hyperspectral (volume horaire : **3h CM, 5hTD**)

6. Encadrement

Contrat CDD

Depuis le 1^{er} septembre 2022, je supervise une ingénieure d'étude pour une durée de 44 mois recrutée dans le cadre du Grand Programme de Recherche « Human Past ». L'expérience de ce recrutement a montré une attractivité importante de la communauté pour notre laboratoire. 26 dossiers de candidatures ont été reçus à l'international avec majoritairement des docteurs. 5 ont été choisis pour l'audition et notre choix s'est porté sur le profil de Francesca Galluzzi (Dr de l'université de Bordeaux, Institut CBMN, Plateforme Protéome). Elle est basée à Archéosciences Bordeaux. Elle interviendra dans toutes les études autour de la couleur (peintures, arts graphiques, textiles, céramiques...). J'ai assuré sa formation sur les outils portables et le traitement des données et je lui confie des tâches spécifiques. Elle accompagne également mes doctorantes pour des aides ponctuelles ou de courtes études. Elle participera à toutes les missions de terrain (Musée Goupil, de Cluny, d'Aquitaine, Sablonceaux, Delphes...). Elle participe aux analyses, à la rédaction des rapports et articles.

Sept 2022-avril 2025 **IE** recrutée dans le cadre du GPR Human Past pour le WP5, action 1. Francesca Galluzzi viendra en appui aux études de la couleur sur tout support. Archéosciences Bordeaux.

Doctorats

Depuis 2010, j'ai eu l'occasion de contribuer à l'encadrement de deux thèses et d'en codiriger deux autres.

En 2015, j'ai largement contribué à la relecture de la thèse de Stéphanie Castandet « *Matériaux et décors colorés dans l'abbatiale Cluny III : approche archéométrique* » soutenue le 19 février 2016, sous la direction du Pr Nicolas Reveyron, Université de Lyon. Il s'agissait de l'étude de peintures murales et polychromies avec l'existence de décors métalliques.

Entre 2016 et 2019, j'ai travaillé en collaboration avec Carole Biron dont la thèse en Sciences Archéologiques portait sur les « *Pigments et colorants dans l'art de l'estampe japonaise ukiyo-e (XVIIIe - XIXe siècles) : apports de l'imagerie hyperspectrale et de la spectroscopie infrarouge* » soutenue le 28 novembre 2019, sous la direction des Pr Rémy Chapoulie (IRAMAT-CRP2A) et Laurent Servant (ISM), encadrée par Floréal Daniel. Je l'ai formée à l'imagerie hyperspectrale et autres méthodes portables. J'ai réalisé les missions de terrain avec elle et les analyses en fluorimétrie. J'ai également lu et corrigé sa thèse. Tous les articles publiés sur le sujet, durant sa thèse, sont communs.

Après mon recrutement au CNRS, j'ai déposé un programme région sur l'étude des tapisseries d'Aubusson en 2019 dans lequel j'ai demandé une allocation de thèse. Comme le projet a rencontré un franc succès auprès de la région Nouvelle Aquitaine, j'ai eu l'honneur de codiriger la thèse en Physique Appliquée d'Hortense de La Codre. Pour cela, j'ai obtenu de l'école doctorale *Montaigne Humanité* une Autorisation à Diriger une Thèse. Ce fut une expérience très enrichissante, très formatrice et une très belle collaboration.

En 2019, j'ai lancé un nouveau programme de recherche sur l'étude des matériaux de la tenture de la Dame à La Licorne, conservée au Musée de Cluny (XV^e s.) en mettant l'accent sur les colorants (synthétiques) utilisés lors des diverses restaurations subies (12 au total) depuis le XIX^e siècle. Ce projet a obtenu une allocation de thèse par le CNRS et un financement du GPR « Human Past » pour l'environnement de la thèse. J'ai également l'honneur de pouvoir codiriger la doctorante sur ce sujet passionnant avec Rémy Chapoulie et Mohamed Dallel du Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques.

Dans le cadre des deux thèses, au-delà de la coordination des projets et des équipes impliquées, j'accompagne de près les doctorantes que ce soit sur le terrain pour réaliser les analyses, dans la préparation des congrès et articles ou tout autre besoin. Nous formons une équipe et partageons idées, points de vue, bibliographies, conférences à plusieurs voix... J'essaie de les impliquer au maximum dans la vie de laboratoire, dans l'enseignement à UBM, actions de valorisation, échanges, achats d'appareils ou développements.... Je prends également à cœur leur devenir et tente de les présenter à d'autres chercheurs pour leur ouvrir des pistes de recrutement après la thèse. Encadrer des doctorants est une tâche que j'affectionne particulièrement. On les voit prendre confiance petit à petit, prendre en main le sujet, devenir intarissables, prendre de l'assurance et des initiatives, on les voit grandir et acquérir de nombreuses compétences, autant d'atouts pour les préparer au monde de la recherche.

Enfin, depuis le 1^{er} septembre 2022, je fais partie du Comité de Suivi de Thèse en Histoire de Jade Clerc-Dejour qui s'est inscrite en thèse à l'Université d'Orléans sous la direction d'Anna Caïozzo. Le sujet porte sur « *L'iconographie des textiles d'Asie Centrale, des Sogdiens à la conquête arabe (VIe au IXe siècle)* ». Une partie archéométrique est prévue avec l'analyse de certains textiles.

- Sept 2021-
déc 2024** **ADT** ED Université Bordeaux Montaigne. Co-direction thèse Pauline Claisse avec Pr Rémy Chapoulie et Mohamed Dallel (IR-LRMH). Titre de la thèse : « *Les tapisseries de la Dame à la Licorne (XVe siècle). La couleur, l'esprit, le temps. Du métier au musée : cinq siècles d'histoire matérielle d'une icône de la tapisserie* ». Projet GPR-bourse de thèse CNRS.
- Mai 2019-
déc. 2022** **ADT** ED de l'Université Bordeaux Montaigne. Co-direction thèse d'Hortense de La Codre avec Pr Rémy Chapoulie (UBM) et Pr Laurent Servant (UB). « *Textiles et colorants des tapisseries : développement d'une méthodologie d'analyses sans-contact. Le cas des tapisseries fines dites "Verdures" d'Aubusson* ». Projet + bourse CRNA.
- Sept 2022-
déc. 2025** **CST** : Participation au comité de suivi de thèse de Jade Clerc-Dejour (thèse Orléans avec Anna Caiozzo).

Encadrement ou co-encadrement de travaux universitaires niveau Master 2

Toujours dans cette dynamique d'encadrement, j'ai toujours eu l'habitude de co-superviser ou superviser des étudiants en stage de Master. Les former sur les appareils, leur faire découvrir nos problématiques de recherche, les accompagner dans la rédaction d'un mémoire, la préparation d'un article ou d'une présentation orale animent les programmes de recherches ou études menées. C'est au cours de ma thèse que j'ai réellement commencé à encadrer des M2, à les former, à orienter leurs travaux et corriger leur mémoire. Les sujets de stages sont listés ci-dessous par ordre chronologique. Ils démontrent une évolution des sujets et des problématiques traitées ainsi que de nombreuses collaborations avec d'autres laboratoires (ISM, CBMN, Archeovision...).

Dayet Laure, **2008**, *Étude de la fluorescence UV des liants dans les dorures*, Mémoire de Master 2 Recherche Archéométrie. Stage effectué à l'IRAMAT-CRP2A et l'ISM. Co-encadrement avec Floréal Daniel. Devenir : thèse réalisée au CRP2A et soutenue en 2012, ATER Université Toulouse.

Castandet Stéphanie, **2008**, *Les décors métalliques dans les peintures murales (11e – 17e siècle) – Technique et altération*, Mémoire de Master 2 Recherche Archéométrie. Stage effectué à l'IRAMAT-CRP2A. Co-encadrement avec Floréal Daniel. Devenir : thèse soutenue en 2016, recrutée à CIRAM (Martillac).

Biron Carole, **2015**, *Approches spectroscopiques appliquées aux matériaux des enluminures*, Mémoire de Master 2 Recherche, Stage effectué à l'IRAMAT-CRP2A et ISM. Co-encadrement avec Floréal Daniel. Devenir : thèse soutenue en 2019, recrutée dans un musée comme assistante de conservation, chargée

des collections de l'écomusée du Daviaud, La Barre-de-Monts, Musée Charles Milcendeau, Soullans.

Fabien Loustalot, **2019**, *Application de méthodes portables et non invasives à l'étude de la tapisserie de verdure aux armes du comte de Brühl*, Master 2 Archéologie, sciences pour l'archéologie « Archéométrie », Stage effectué à l'IRAMAT-CRP2A. Co-encadrement avec Floréal Daniel.

Pauline Claisse, **2020**, *Dégradation de colorants des tapisseries XVIII^e s. Comparaison de la sensibilité à la lumière de 3 colorants (gaude, garance, indigo) à l'aide de standards (laines bleues)*, Master 2 « Archéométrie », Stage effectué à l'IRAMAT-CRP2A. Encadrement A. Mounier. Devenir : doctorante sous ma direction sur la tenture de la Dame à la Licorne.

Jade Clerc-de-jour, **2020**, « *Couleurs de l'Amour* ». *Pigments et colorants de vêtements sibériens en peau de poisson*. Collections du Musée d'Ethnographie de Bordeaux, M2 « Archéométrie », Stage effectué à l'IRAMAT-CRP2A en collaboration avec le Musée Ethnographique de Bordeaux. Devenir : en thèse avec Anna Caïozzo à Orléans, je suis dans son CST et partenaire de l'ERC déposé.

Marianne Heupepok, **2020**, *LC-MS method development for the analysis of 2 of the main dyes used in Aubusson tapestries (R. tinctorium and R. luteola)*, Master 2 Analyses Chimiques et contrôle qualité du médicament et autres produits de santé, stage effectué au CBMN, UB. Co-encadrement avec Bourayna Frih.

Chloé Pathé, **2020**, *Réalisation d'une borne interactive en Unity pour la visualisation d'albâtres peints*, Master 2 Informatique pour l'image et le son, Institut d'optique d'Aquitaine, équipe L2PN, stage effectué à Archeovision. Co-encadrement avec Bruno Dutailly.

Maya Yaacoub, **2021**, *Identification of Chlorophyll in historical tapestries. Characterization of natural pigments in textiles using LC-MS*, Master 2 Analyse Chimique et Contrôle Qualité des produits de santé, stage effectué au CBMN d'UB. Co-encadrement avec Boutayna Frih.

Jules Poeuf, **2023**, *Etude de l'usage des colorants synthétiques dans les restaurations des tapisseries anciennes (éthique, production, conservation)*, M2 « Archéométrie » de l'Université Bordeaux Montaigne, Stage effectué à Archéosciences Bordeaux. Co-encadrement avec Pauline Claisse.

Encadrement ou co-encadrement de travaux universitaires niveau Master 1

Laborde Barbara, **2006**, *L'aérinite, un pigment spécifique des peintures murales dans les Pyrénées*, Mémoire de Master 1 Archéométrie. Stage effectué à l'IRAMAT-CRP2A. Co-encadrement avec Floréal Daniel.

Alice Lemaire, **2021**, *Provenance, qualité et coût des matériaux (laine, soie et colorants) utilisés dans la fabrication des tapisseries des Manufactures Royales des Gobelins, Beauvais et Aubusson au XVIII^e siècle*, Master 1 « Archéométrie ». Stage effectué à l'IRAMAT-CRP2A. Encadrement.

Encadrement ou co-encadrement de travaux d'IUT

Je me suis aussi investie dans l'encadrement d'étudiants d'IUT qui ont des stages relativement courts à effectuer (2,5 à 3 mois) mais qui sont souvent à l'aise avec l'utilisation d'appareils analytiques. La prise en main est rapide et ils sont souvent vite opérationnels. Bien évidemment, l'aspect « histoire de l'art ou archéologique » est souvent plus abstrait pour eux.

Lancelot Gillain, **2017**, *Fluorimétrie de pigments et colorants*, stage effectué à l'IRAMAT-CRP2A dans le cadre d'un DUT en chimie en analyse, IUT mesures physiques, Bordeaux. Co-encadrement avec Floréal Daniel.

Esther Vega, **2021**, *Étude de la dégradation de trois jaunes (la gaude, le genêt, la sarrette) et d'un bleu (l'indigo) utilisés dans les tapisseries XVIII^e siècles*, stage à l'IRAMAT-CRP2A dans le cadre d'un DUT en chimie en analyse, option chimie analytique et de synthèse, IUT Montpellier. Encadrement.

7. Responsabilités administratives et collectives

Responsabilités administratives

En avril 2022, j'ai été élue pour représenter l'UMR au sein du Conseil de Département des Sciences Archéologiques de Bordeaux dirigé par Bruno Maureille (DU) et Solange Rigaud (DUA). Les équipes de PACEA (UB), Ausonius (UBM), Archéosciences Bordeaux (UBM, UB) ainsi que des institutions comme l'INRAP, des musées (Musée d'Aquitaine, de la Préhistoire...) constituent les principaux acteurs. Nous échangeons sur la vie du département, les enjeux politiques, nous proposons des appels à projets pour lesquels nous examinons ensuite les projets déposés et nous animons le Département par l'organisation de séminaires ou autre.

Depuis, je suis co-responsable et animatrice de l'axe de recherche 2 de notre UMR : « Bâtir, façonner, représenter » pour toute la durée du quinquennat (2022-2027). L'objectif est de fédérer l'équipe, de développer de nouveaux projets (communs ou autres), de suivre l'actualité scientifique, de faire remonter les besoins en termes de ressources humaines ou équipements, d'organiser des séminaires, de faire vivre la science et de partager les avancées ou questionnements de chacun. Plusieurs sous-axes sont traités comme l'étude de la couleur et des couleurs (de la pierre, des peintures, des céramiques, ... sur tous supports et la couleur numérique). On retrouve également des problématiques autour des savoir-faire techniques avec les

changements et circulation des techniques. Enfin, nous traitons de la matérialité au sens des œuvres. Cet axe rassemble des chercheurs, des enseignants chercheurs, des ingénieurs, des doctorants travaillant sur des périodes et des objets d'étude variés. C'est ainsi que nous participons à l'animation scientifique de notre laboratoire, que nous parlons sciences et que nous proposons des actions d'échanges (séminaires, conférences) entre scientifiques mais aussi avec le grand public (Nuit des chercheurs, Fête de la Science, Animations à Cap sciences...).

En mars 2022, j'ai été nommée membre du conseil de laboratoire. Je participe et m'implique dans les réunions quasiment mensuelles organisées par la direction pour prendre des décisions communes, évoquer la recherche, les avancées, les besoins, les demandes de postes et les éventuels soucis. Je représente les ITA et l'axe de recherche 2 de notre UMR.

Responsabilités collectives

GPR WP5, leader Action 1

Depuis 2020, je suis *Principal Investigator* du work package (WP) 5 du Grand Programme de Recherche (GPR) *Human Past* porté par Francesco D'Errico et Adeline le Cabec (PACEA, UB). Dès 2019, j'ai été intégrée à l'équipe de chercheurs pour participer à la construction de ce projet sur 8 ans qui rassemble les équipes de PACEA, Ausonius et Archéosciences Bordeaux. L'implication pour le collectif est grande, les réunions du board des PI sont mensuelles, nous organisons des séminaires mensuels et deux appels à projets par an. Nous sommes également en charge des recrutements des ingénieurs, post doctorants, doctorants et stagiaires pour lesquels nous écrivons ou supervisons les fiches de postes, étudions les dossiers de candidatures, faisons les entretiens et le suivi des recrutements. Nous avons également en charge la gestion du budget de notre WP (environ 600 K€ pour le WP5).

Le WP5 traite l'une des grandes questions posées dans ce GPR, à savoir : *How can the study of cultural heritage improve our knowledge of the human past while promoting its protection and strengthening societal and community development?* Avec Bruno Dutailly (IE PACEA & Archéosciences Bordeaux), nous tentons d'animer cette grande question dans laquelle trois actions sont menées.

La première action « Production, conservation, perception et restauration numérique d'objets du patrimoine » (dont je suis la leader), rassemble des collègues s'intéressant à la restitution des couleurs (compréhension de la production de la couleur, savoir-faire techniques, de leurs altérations... par le biais d'analyses physico-chimiques). Nous œuvrons pour le développement

d'une méthodologie analytique spécifique avec des applications sur des céramiques, des tapisseries et des polychromies antiques.

La seconde action « Sites et objets de notre Patrimoine Culturel (3D) » (avec pour leader Bruno Dutailly) cherche à développer et exploiter un outil de base de données en 3D (SIR 3D) avec des applications aux grottes ornées, monuments, objets archéologiques... Grâce à la plateforme Archeovision, ce sont des collections de modèles 3D qui sont mises à disposition en ligne, à des fins de recherche, de pédagogie et de valorisation (virtiothèque, ostéothèque...).

La troisième et dernière action « Éditions critiques numériques : un nouveau challenge pour la conservation et l'interprétation des textes anciens » (leader Olivier Devillers) s'intéresse aux éditions des textes anciens grecs et latins. Des réflexions sont menées pour savoir comment enregistrer les inscriptions et ouvrages anciens pour les conserver, comment créer des bases de données de référencement de ces ouvrages au format numérique.

Avec Bruno Dutailly, nous coordonnons cette équipe constituée d'une cinquantaine de personnes venant de trois unités de recherche différentes. Notre rôle est d'animer cette grande question, effectuer un suivi de tous les projets, insuffler une dynamique, rassembler la communauté, être force de proposition, les accompagner dans le montage de projets et à leur écoute si besoin.

Cette responsabilité collective de coordination scientifique d'un vaste programme de recherche demande de la patience et du temps. La confrontation d'équipes diverses regroupées pour servir une même grande question s'avère être une fonction très enrichissante, bien que chronophage ! L'enjeu est important et la valorisation de ce programme via des publications de haut niveau est une condition *sine qua non*. La cohésion et l'implication de tous sont essentielles à la réussite de cette belle entreprise. La coordination d'une des grandes questions, qui m'a été attribuée, participe à ma formation. Cela a permis une réelle immersion dans la recherche qui se fait sur le campus bordelais et plus particulièrement dans les laboratoires impliqués dans le Département des Sciences Archéologiques de Bordeaux. Cette mission offre de nouvelles rencontres, l'émergence de nouveaux programmes de recherche, collaborations et publications.

Instrumentation portable

Je suis responsable du parc instrumental portable excepté la fluorescence de rayon X et la LIBS. J'ai donc en charge une dizaine d'équipements permettant d'observer (microscopes de poche) et d'analyser les matériaux de la couleur de manière non-invasive et sans contact (spectromètres de réflectance par fibres optiques dans le domaine du visible, du proche infrarouge, trois caméras hyperspectrales (une ultraportable et deux dans le visible et proche infrarouge) et un fluorimètre portable.

Je suis également en charge de deux appareils permettant d'effectuer des vieillissements accélérés sur des matériaux témoins. Une enceinte climatique permettant de faire varier la température et l'humidité relative et un fadomètre utilisé pour étudier la tenue à la lumière des colorants.

J'assure la maintenance des appareils et la formation des collègues (permanents, doctorant(e)s ou stagiaires).

Procédures de marchés publics pour l'acquisition de nouveaux appareils

J'ai participé au montage d'une procédure de marché Public de l'Université Bordeaux Montaigne pour l'achat de trois systèmes d'imagerie hyperspectrale permettant d'enregistrer des spectres de réflectance pour identifier les matériaux. En 2013, je me suis investie dans l'achat d'une caméra hyperspectrale dans le domaine du visible (55K€ HT). En 2019, un nouveau marché a été édité pour acquérir une caméra dans le domaine du proche infrarouge (107K€ HT). Enfin, en 2020, j'ai engagé un marché simplifié pour l'achat d'un système hyperspectral ultraportable dans le domaine du visible (25K€ HT).

En 2022, un marché simplifié a été rédigé afin d'acquérir un fadomètre, un appareil permettant d'étudier la dégradation des colorants à la lumière sur des fonds CPER (36K€ HT).

Avril 2022 **Membre élue au Conseil du Département des Sciences Archéologiques de Bordeaux**, pour 2 ans.

Avril 2022 **Co-Responsable de l'axe de recherche 2 de l'UMR Archéosciences Bordeaux « Bâtir, façonner, représenter »** (La couleur et les couleurs, changements et circulation des techniques, de la matérialité au sens des œuvres). Animations, séminaires...

Mars 2022 **Membre nommée du Conseil de laboratoire de l'UMR Archéosciences Bordeaux (UMR6034)**, pour 5 ans.

Depuis 2020 (2019) **PI (Principal Investigator) du Grand Programme de Recherche "Human Past"** porté par F. D'Errico et Adeline le Cabec, Université de Bordeaux, PI du WP5 "Cultural Heritage". **Leader** de l'action 1 « couleur ». Animations, recrutements, organisation de séminaires...

Depuis 2020 **Responsable des appareils de spectroscopie portable** (microscopes optiques de poche, spectromètres de réflectance par fibres optiques (visible, proche infrarouge), caméras hyperspectrales (IQ-VIS-SWIR), fluorimètre portable (LED μ SF), fadomètre).

8. Responsabilités d'expertise

Depuis la soutenance de ma thèse, j'ai été sollicitée pour mon expertise en matière d'analyse de pigments, de développement méthodologique ou d'usage de techniques spécifiques comme l'hyperspectral ou autre.

J'ai ainsi expertisé une dizaine d'articles scientifiques pour des revues comme *MicroChemical Journal*, *Spectrochimica Acta Part A*, *Heritage Science*, *Color research & Application*, *The European Physical Journal Plus...* sur des thématiques telles que l'étude des objets où les pigments et colorants sont présents (peintures, estampes, sculptures...) par imagerie hyperspectrale ou méthodes spectroscopiques non invasives.

Depuis 2012, mon expérience et mon expertise ont permis d'intégrer l'International Council Of Museum, Conservation Committee (ICOM-CC) et le groupe de travail « Scientific Research ». Cela me permet d'accéder à des congrès spécifiques, de me tenir informée des dernières avancées en matière de conservation du Patrimoine Culturel, des enjeux mondiaux de conservation ou restauration, de rencontrer mes homologues et d'accéder à de la littérature spécifique.

Entre 2015 et 2016, j'ai sollicitée pour participer à un programme COSCH (Colour & Space in Cultural Heritage) autour des peintures murales du château de Germolles où Christian Degriigny, enseignant chercheur et porteur du projet, a réuni un consortium de spécialistes français, italiens, belges, suisses. Mon expertise portait à la fois sur l'étude des peintures murales médiévales, les dorures et l'imagerie hyperspectrale. Plusieurs réunions scientifiques ont eu lieu à Germolles (Bourgogne), à Bruxelles ainsi qu'une mission analytique. L'étude a fait l'objet de deux articles communs.

Enfin, depuis 2021, je suis membre du collège d'experts du Domaine de recherche et d'Innovation Majeur (DIM) Matériaux anciens patrimoniaux devenu en 2022, le DIM Patrimoines matériels – innovation, expérimentation et résilience. On me demande régulièrement de reviewer des projets avec des bourses de thèse ou des post-doctorats associés.

Depuis 2021 Membre du collège d'experts « **DIM** Matériaux anciens et patrimoniaux (**MAP**) » devenu en 2022 le « **DIM** Patrimoines matériels – innovation, expérimentation et résilience (**PAMIR**) ».

2015-2016 Expert **COST-Action TD1201**, *Contribution of spatial and spectral imaging techniques to the re-examination of conserved but poorly documented wall paintings for their long term preservation: application to the wall paintings of the Ducal Palace of Germolles*. Financement Europe. Coordination : Christian Degriigny (E-CR Haute Ecole Arc de Conservation-Restauration). Projet **COSCH** (Colour & Space in Cultural Heritage): « *Germolles case study* ».

Depuis 2012 Membre du groupe de travail «**Scientific Research**» de **I'COM-CC** (International Council of Museums – Conservation Committee).

Depuis 2010 **Reviewer** pour *MicroChemical Journal*, *Spectrochimica Acta Part A*, *Heritage Science*, *Color Research & Application*, *Journal of Cultural Heritage*, *Studies in Conservation*, *BUCEMA*, *EPJ Plus (The European Physical Journal Plus)*.

9. Formations suivies

Afin de parfaire mes compétences, outre les formations ponctuelles promulguées par les fournisseurs des appareils acquis, j'ai suivi trois formations. Dès 2008, j'ai suivi une formation sur la prévention des risques professionnels liés à l'utilisation de lasers et de produits chimiques. En effet, dans le cadre des analyses que je peux mener, je suis amenée à utiliser des lasers (Raman notamment) ou des produits chimiques pour la préparation d'échantillons ou dans le cadre d'expérimentations en teinture synthétique.

En 2014, suite à l'acquisition d'une caméra hyperspectrale, j'ai souhaité me former au traitement statistique des données. En effet, le jeu de données obtenu est très conséquent et le traitement des spectres enregistrés est nécessaire.

En 2019, j'ai suivi une semaine de formation à la spectrométrie de masse dans le cadre d'une école d'été organisée par Caroline Tokarski au CBMN d'UB. Cette formation m'a offert la possibilité de découvrir la chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse. J'étais intéressée pour développer mes compétences en vue du programme de recherche sur les tapisseries et plus précisément sur la caractérisation des colorants organiques que je venais d'obtenir.

- 2008 **Prévention des risques professionnels, lasers et chimiques**, Talence, 17-18 mars 2008, CNRS.
- 2014 Formation en **statistique** ... Du protocole expérimental vers la description et l'analyse des données..., 24 au 26 sept. 2014, CNRS.
- 2019 Summer Schools on "Advanced mass spectrometry applied to cultural heritage" 17th - 21st June, 2019, Bordeaux.

10. Diffusion et valorisation (liste non-exhaustive)

Dès le début de mes études et tout au long de ma jeune carrière, j'ai mis un point d'honneur à mener des actions de diffusion et de valorisation de nos recherches tant auprès de la communauté scientifique (voir point 11 sur la

liste plus précise des publications) que du grand public. Je trouve légitime de faire connaître auprès de tous, les résultats de nos travaux de recherches, menés dans les laboratoires des universités, en grande partie financés par l'état ou les régions.

C'est ainsi que nous avons, dès 2004, souvent participé à des animations ou visites lors des journées du Patrimoine. J'ai également donné des conférences grand public ou dans des sociétés savantes (Périgueux, CIAP...). Nous avons aussi fait le choix de proposer des films illustrant nos programmes de recherches (Enluminures, fluorimètre, Albâtres, Aubusson, Dame à la Licorne). Ces films/reportages ont été soit financés par nos projets de recherche, soit par le CNRS qui nous a sollicité pour réaliser un reportage. Ces films ont souvent été suivis d'autres types de reportage (TF1), émissions radio ou articles de presse.

Dans le cadre du dépôt de brevet dont je suis la co-inventrice, de nombreuses actions de valorisation ont été menées. Dès 2015, le développement d'un nouvel appareil d'analyse a suscité l'intérêt du CNRS et de l'INSHS qui a sélectionné notre projet pour participer au Salon des Innovatives SHS en 2015 (à Paris) et 2019 (à Lille). Pour cela, de nombreux supports ont été préparés (film de 3 minutes, posters, présentations, supports de communication disséminés sur Paris...). De nombreux articles de presse ont suivi, il était à la fois original et peu commun de voir le dépôt d'un brevet dans une université de SHS. L'impact de notre participation à ces événements et d'une telle invention a entraîné une invitation pour les 10 ans du Musée du quai Branly en 2016, des invitations pour présenter notre technologie dans des équipes de recherche, journées d'études, congrès (CURIE en 2018), salons comme le Salon International des Musées (SITEM) en 2020, lieu de rencontre incontournable de tous les professionnels de musées. Parallèlement, la fondation de Bordeaux nous a aidé à chercher un mécène pour poursuivre le développement de notre invention. C'est ainsi que j'ai été l'invitée d'honneur du tournoi de tennis Primrose à Bordeaux en 2016 pour la journée au féminin.

L'impact de cette invention a été grand et a permis de développer nos contacts, diversifier nos champs d'action et de nous faire connaître tant auprès des collègues scientifiques que d'un public plus large. J'éprouve toujours beaucoup de plaisir à communiquer et présenter nos travaux et développements à un public varié. Les échanges sont toujours riches et l'exercice demande de pouvoir s'adapter aux auditeurs, d'être précis tout en vulgarisant ses recherches.

2022 Tournage **reportage CNRS** sur le projet Dame à la licorne. Sortie janvier 2023.

2021 Tournage **reportage TF1** sur le projet tapisseries d'Aubusson (diffusé lors du journal de l'édition du weekend, mars 2021).

Émission radio sur le projet Aubusson et les couleurs pour la RTS (Radio Télévision Suisse).

- 2021 **Court métrage** de 4 min. « Polychromie, pigments, perception : les albâtres anglais de la fin du Moyen Age conservés sur le territoire aquitain ». Projet labex 2018-2021, porteur Markus Schlicht.
- 2021 Réalisation d'un **film** de 7 min « A la recherche des couleurs disparues. La polychromie médiévale des albâtres anglais ». Programme universitaire de recherche Labex 2018-2021, Porteur Markus Schlicht.
Film sélectionné pour participer au concours du 18^e Festival International du Film d'Archéologie de Bordeaux, Icronos (25-29 octobre 2022).
- 2020 Tournage d'un **film** de 7 min avec le pôle **CNRS images** sur le projet région Aubusson.
- 2020 17 mars à 18h (reportée à 2023 à cause du covid), Schlicht, Mounier, Mulliez, **À la recherche des couleurs perdues**, Musée d'Aquitaine, Bordeaux.
- 2020 **SITEM** Paris Carrousel du Louvre, 28 au 30 janvier 2020. Projet **LED μ SF** sélectionné par le CNRS pour être présenté au Salon International des Musées sur le stand du CNRS. Démonstrations, speed-dating de 8 min et participation à une table ronde d'une heure intitulée : « Perception d'une œuvre : quand voir n'est plus suffisant ! ».
- 2019 **Conférence grand public au CIAP de Bordeaux**. M. Schlicht (AUSONIUS) et A. Mounier (IRAMAT-CRP2A). **Retrouver les couleurs médiévales. Les albâtres de Saint-Michel de Bordeaux (vers 1500)**, Jeudi 28 novembre 2019, 18h, Bordeaux Patrimoine Mondial, Centre d'interprétation de l'architecture et du patrimoine (CIAP), 2-8 Place de la Bourse, 33000 Bordeaux.
- 2019 **Salon Innovatives SHS**, Lille 14 au 16 Mai 2019 du LED μ SF breveté en décembre 2014. Réalisation de 3 posters, diffusion en boucle du film de 3 minutes réalisé en 2015, participation à un speed-dating de 3 min pour présenter le système et démonstrations.
- 2018 **Congrès C.U.R.I.E., 4 au 6 juin 2018 à Nantes**
Invitation à participer à la table ronde de l'Atelier 2.2 : Les tendances de l'innovation en SHS afin de présenter le brevet.
- 2018 **Salon SIPPA (Salon International des Professionnels des Patrimoines à Arles)** Résultats des analyses sur les baguettes des plafonds peints médiévaux de l'Hôtel Arlatan par imagerie

hyperspectrale et fluorimétrie. Puis seconde conférence à propos du spectrofluorimètre LED μ SF version 2. Arles, 17 et 18 Mai 2018.

- 2017 **Invitée d'honneur** pour la journée au féminin du tournoi de tennis Primrose à Bordeaux. Soutenue par la **Fondation de Bordeaux** dans la recherche de mécénat. Interview pour TV7.
- 2017 **Tenue d'un stand au colloque Technart** à Bilbao (2-5 Mai 2017) pour la présentation du spectrofluorimètre LED μ SF.
- 2016 **Conférence Invitée par le réseau CAIRN** dans le cadre d'une journée d'étude sur les enjeux de l'instrumentation portable pour l'archéométrie, MNHN, Paris.
- 2016 **Invitation par le CNRS pour les 10 ans du Musée du Quai Branly**. Présentation du fluorimètre LED μ SF (wikiradio du CNRS).
- 2015 **Le spectrofluorimètre (LED μ SF)** sur une **fresque murale** de 145m*4m dans les couloirs du **métro Paris-Montparnasse** (septembre-octobre 2015). Fait suite au salon Innovatives SHS (sélection de notre projet et demande du CNRS).
- 2015 **Communiqué de presse** dans le **Journal du CNRS** pour la valorisation du **LED μ SF**.
- 2015 Exposition au **Salon Innovatives SHS** du LED μ SF breveté en décembre 2015. Réalisation de **2 posters** et **d'un film de 3 minutes** pour présenter le système et ses applications. Paris 15 et 16 juin 2015.
- 2015 Participation à la réalisation d'un **film de 10 minutes** sur l'imagerie hyperspectrale appliquée aux enluminures médiévales de la collection Marcadé (projet CRA ENLUMINURES).
- 2015 **Participation à l'Exposition** organisée par le Labex **LaScArBx** à propos du projet **HYPERSPEC** : réalisation de **4 posters** sur l'imagerie hyperspectrale appliquée aux peintures médiévales (murales et de manuscrits).
- 2014 Participation à **l'exposition du Muséum national d'histoire naturelle** « Trésors de la Terre », exposition semi-permanente de la Galerie de minéralogie. Demande d'Ingrid Verleye, iconographe afin d'illustrer la présence de pigments sur une enluminure (orpiment, cinabre, malachite, azurite).
- 2009 **Journées du Patrimoine : Conserver – Restaurer. Valorisons notre Patrimoine !** Musée des Beaux-Arts, Bordeaux. Présentation de l'activité « Peinture Murale » à l'IRAMAT-CRPA (UMR 5060).

- 2008 **Conférence à la Société Historique et Archéologique de Périgueux.** *Apport des analyses physico-chimiques des peintures murales du 6 rue Notre-Dame à Périgueux*, avec Pascal Ricarrère.
- 2006 **Journées du Patrimoine :** Animation et présentation d'une étude sur les peintures murales de l'église Saint-Jean-Baptiste d'Origne, Gironde.
- 2006-2007 **Attachée au patrimoine, Seigneurie de Lassalle de Bidos, Pyrénées-Atlantiques**
Mise en valeur de ce site privé en vue de l'ouverture au public lors des Journées du Patrimoine 2006 et 2007.
- 2004 **Maison du Patrimoine - Oloron Sainte-Marie, Pyrénées - Atlantiques**
Chargée de l'accueil et des visites du musée archéologique.

11. Production scientifique

Vous trouverez dans cette section toute la production scientifique depuis 2005. Les références ont été classées de manière chronologique et en fonction de la classification de l'HCERES.

[ACL –Articles dans des revues internationales ou nationales avec comité de lecture répertoriées par l'HCERES ou dans les bases de données internationales.](#)

2007

1. Ricarrère P., Laroche J., Daniel F., Mounier A., 2007 - **Périgueux, 6 rue Notre-Dame : nouvelles peintures murales, nouvelles perspectives**, *Bulletin Monumental*, 165, 4, 378-381.

2008

2. Daniel F., Laborde B., Mounier A., Coulon E., 2008, **Le pigment d'aérinite dans deux peintures murales romanes du sud-ouest de la France**, *Archéosciences – Revue d'archéométrie*, 32, 83-91.

2009

3. Mounier A, Daniel F., Bechtel F., 2009, **L'illusion de l'or – Imitation de dorures dans les peintures murales médiévales.** *Archéosciences – Revue d'archéométrie*, 33 : Authentication and analysis of goldwork, 397-404.

2011

4. Mounier A., Belin C., Daniel F., 2011, **Spectrofluorimetric study of the ageing of mixtions used in the gildings of mediaeval wall paintings**, *Environmental Science and Pollution Research* (ESPR), Vol.18, Issue 5, 772-782.
5. Mounier A., Dayet L., Belin C., Daniel F., 2011, **Etude de la fluorescence des liants employés dans les dorures sur peintures murales médiévales**, *Archéosciences – Revue d’archéométrie*, 35, 19-28.
6. Daniel F., Baslé K., Mounier A., Queixalos I., Robbiola L., 2011, **Gas substitutes for methyl bromide in cultural heritage: disinfestation of historical monuments**. *Journal of Entomological and Acarological Research*, Serie II, 43 (2): 211-227.

2013

7. Mounier A., Daniel F., 2013, **Sgraffito, zwischgold et brocart appliqué. La dorure dans tous ses états au sein de quelques peintures murales (XIe - XVIe siècle) du Sud-Ouest de la France**. *Archeosciences – Revue d’archéométrie*, 37, 33-40.
8. Mounier A., Daniel F., 2013, **The role of the under-layer on the coloured perception of gildings in mediaeval mural paintings**. *Open Journal of Archaeometry*, Vol 1:e16, p 77-79.

2014

9. Mounier A., Le Bourdon G., Aupetit C., Belin C., Servant L., Lazare S., Lefrais Y. and Daniel F., 2014, **Hyperspectral imaging, spectrofluorimetry, FORS and XRF for the non-invasive study of mediaeval miniatures materials**. TechnArt 2013, Amsterdam ICOM, Analytical Spectroscopy in Art and Archaeology at the Rijksmuseum Amsterdam, 23-27 sept. 2013, *Heritage Science*, 2:24.
10. Mounier A., Daniel F., 2014, **Hyperspectral imaging for the study of two medieval Italian miniatures (XIIIth C.) in the “MARCADE Collection”**, LACONA 10, University of Sharjah, United Arab Emirates, 9 – 13 June 2014, *Studies in conservation*, 60, issue S1, pp. S200-S209. DOI 10.1179/0039363015Z.S200 000000000225.

2015

11. Daniel F., Mounier A., Aramendia J., Gomez L., Castro K., Fernández Ortiz de Vallejuelo S., Schlicht M., 2015, **Raman and SEM-EDX analyses of the « Royal Portal » of Bordeaux cathedral for the virtual restitution of the statuary polychomy**, *Journal of Raman Spectroscopy*, DOI: 10.1002/jrs.4770.
12. Mounier A., Lazare S., Le Bourdon G., Aupetit C., Servant L., Daniel F., 2016, **LED_uSF: A new portable device for fragile artworks analyses. Applications on medieval pigments**, Technart 2015, 27-30 avril 2015, Catane, *MicroChemical Journal*, 126C, 480-487. DOI 10.1016/j.microc.2016.01.008.

2016

13. Daniel F., Mounier A., Pérez-Arantegui J., Pardos C., Prieto-Taboada N., Fdez-Ortiz de Vallejuelo S., Castro K., 2016, **Hyperspectral imaging applied to the analysis of Goya paintings in the Museum of Zaragoza (Spain)**, Technart 2015, 27-30 avril 2015, Catane, *MicroChemical Journal*, 126, 113-120. DOI:10.1016/j.microc.2015.11.044.
14. Mounier A., Denoël C., Daniel F., 2016, **Material identification of three French medieval illuminations of the XVIth Century by Hyperspectral Imaging (Treasury of Bordeaux Cathedral, France)**, COLOURS2015, Evora, Portugal, 24-26 sept. 2015, *Color Research and Application Journal*, vol. 41, n° 3, DOI: 10.1002/col.22042.
15. Daniel F., Mounier A., 2016, **Mobile hyperspectral imaging for the non-invasive study of a mural painting in the Belves Castle (France, 15th C).**, *STAR: Science & Technology of Archaeological Research*, DOI: 10.1080/20548923.2016.1183942
16. Degriigny C., Piqué F., Papiashvili N., Guery J., Mansouri A., Le Goïc G., Detalle V., Martos-Levif D., Mounier A., Wefers S., Tedeschi C., Cucchi M., Vallet J-M, Pamart A., Pinette M., 2016, **Technical Study of Germolles' wall paintings: the input of imaging techniques**, *Virtual Archaeology Review* 7 (15), 1-8. <http://dx.doi.org/10.4995/var.2016.5831>.

2017

17. Daniel F., Mounier A., Perez-Arantegui J., Pardos C., Prieto-Taboada N., Fernandez-Ortiz de Vallejuelo S., Castro K., 2017, **Comparison between non-invasive methods used on paintings by Goya and his contemporaries: hyperspectral imaging vs. point-by-point spectroscopic analysis**, *Analytical & Bioanalytical Chemistry*, DOI 10.1007/s00216-017-0351-5.
18. Mounier A., Daniel F., 2017, **Pigments & Dyes in a collection of medieval illuminations (14th – 16th century)**, *Color Research and Applications* 42, 807-822. DOI 10.1002/col.22146.

2018

19. Mulliez M., Mounier A., Mora P., Espinasse L., Daniel Fr, Daniel F., 2018, **La couleur des peintures murales antiques dans les restitutions 3D : observations, mesures et retranscriptions virtuelles**, XXIXe colloque AFPMA, Louvres (Val d'Oise) – vendredi 18 et samedi 19 novembre 2016, in Julien Boislève, Alexandra Dardenay et Florence Monier (éd.), *Peintures et stucs d'époque romaine. Études toichographologiques. Actes du 29e colloque de l'AFPMA, Bordeaux, 2018*. Ausonius Editions, *Pictor*. ISBN : 9782356132444.
20. Mounier A., Le Bourdon G., Aupetit C., Lazare S., Perez-Arantegui J., Almazan D., Aramendia J., Prieto-Taboada N., Fdez-Ortiz de Vallejuelo S., Daniel F., 2018, **Red and blue colours on 18th-19th century Japanese woodblock prints: In situ analyses by spectrofluorimetry and complementary noninvasive spectroscopic methods**, *MicroChemical Journal* 140, 129-141. DOI:10.1016/j.microc.2018.04.023.

2019

21. Biron C., Mounier A., Le Bourdon G., Servant L., Chapoulie R. and Daniel F., 2019, **A blue can conceal another! Non-invasive multi-spectroscopic analyses of mixtures of indigo and Prussian blue**, *Color research & Application* 45 (3). DOI: 10.1002/col.22467

2020

22. Biron C., Mounier A., Perez-Arantegui J., Le Bourdon G., Servant L., Chapoulie R., Roldán García C., Almazan D., Díez-de-Pinos N., Daniel F., 2020, **Colours of the « images of the floating world ». Non-invasive analyses of Japanese ukiyo-e woodblock prints (18th and 19th centuries) and new contributions to the insight of oriental materials**, *MicroChemical Journal* 152, 104374. doi.org/10.1016/j.microc.2019.104374.
23. Mounier A., Schlicht M., Mulliez M., Pacanowski R., Lucat A., Mora P., 2020, **In search of the lost polychromy of English medieval alabaster panels in the Southwest of France**, *Color Research and Application*, 1-23, doi.org/10.1002/col.22482.
24. Biron C., Mounier A., Le Bourdon G., Servant L., Chapoulie R. and Daniel F., 2020, **Revealing the colours of ukiyo-e prints by short wave infrared range hyperspectral imaging (SWIR)**, *MicroChemical Journal* 155, <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.104782>.

2021

25. De la Codre, H., Marembert C., Claisse P., Daniel F., Chapoulie R., Servant L., Mounier A., 2021, **Non-invasive characterization of yellow dyes in tapestries of the 18th century: Influence of composition on degradation**, *Color Research & Application*, 1-10, DOI: 10.1002/col.22646.
26. Hiriart E., Chevillot C., Hantrais J., Corbasson C., Sarrazin-Robert J-C., Mathé V., Bertaud A., Brochot M., Colin S., Coutelier C., Demierre M., Drieux M., Ephrem B., Fabiani M., Gay P., Loirat D., Méniel P., Moreau C., Mounier A., Olmer F., Poigt T., Pradier H., Rolland J., Rousseau E., Steinmann R., Valette R., Vissac C., 2021, **Le sanctuaire celtique de la Peyrouse » à Saont-Félix-de-Villadeix (Dordogne) : résultats de la campagne 2020**, *Aquitania*.
27. De la Codre H., Daniel F., Chapoulie R., Servant L., Mounier A., 2021, **Investigating the materials used in eighteenth-century tapestries from the three French Royal Manufactories: inputs of hyperspectral approaches**, *The European Physical Journal Plus* 136, N° 1193, <https://doi.org/10.1140/epjp/s13360-021-02184-3>.

2022

28. Sciuto C., Cantini F., R. Chapoulie, Cou C., De La Codre H., Gattiglia G., Granier X., Mounier A., Sorrentino G., Palleschi V., Raneri S., 2022, **What lies beyond sight? Applications of ultraportable hyperspectral imaging**

(VIS-NIR) for archaeological fieldwork, *Journal of Field Archaeology*, Maney Publishing, 1-14. DOI 10.1080/00934690.2022.2135066.

29. De La Codre H., Aupetit C., Chapoulie R., Servant L., Mounier A., 2022, **Light-fastness of blue indigo in 18th Century French tapestries**, Special number of Dyes in History & Archaeology (40th birthday of DHA symposium), Proceedings of DHA 2021 at the British Museum (sous presse).

2023

30. Claisse P., de la Codre H., Nowik W., Daniel F., Chapoulie R., Dallel M., Mounier A., 2022, **Contactless approach using hyperspectral imaging and microspectrofluorimetry to reveal the 19th-century restorations of 'Mon seul désir' part of the Lady and the Unicorn tapestry**, *The European Physical Journal Plus* (soumis).

ACLN – Articles dans des revues avec comité de lecture non répertoriées dans des bases de données internationales.

2008

31. Mounier A., 2008 - **Apport des analyses physico-chimiques des peintures murales du 6 rue Notre-Dame à Périgueux**, Bulletin de la Société Historique et Archéologique du Périgord, 144, 334-336.

2017

32. Mounier A., Denoel C., Daniel F., 2017, **Multidisciplinary study of medieval illuminations of Marcadé Collection (Treasury of Saint-Andre Cathedral of Bordeaux)**. "Inside Illuminations - Art technical research & the illuminated manuscript", Bruxelles, 5 June 2014. Séries "Corpus of Illuminated Manuscripts, 23" (Illuminare, Centre for the Research of Medieval Art) (sous presse).

2020

33. Schlicht M., Mounier A., 2020, **Pourquoi la sculpture médiévale était-elle peinte ? À propos des polychromies de la porte des Flèches, du portail Royal et des albâtres anglais de Saint-André**. Revue historique de Bordeaux et du Département de la Gironde, Revue historique de Bordeaux.

BRE – Brevets

34. **µspectrofluorimètre à LEDs portable (LED_µSF) : dépôt auprès de l'INPI le 24/12/2014**. Réf : France n° 14 63318.

Extension PCT à l'international : décembre 2015 : PCT/FR2015/053744.
Licence d'exploitation Freiberg Instruments 2018.

Inventeurs : Aurélie Mounier (IRAMAT-CRP2A, UBM), Floréal Daniel (IRAMAT-CRP2A, UBM), Sylvain Lazare (ISM, UB).

ASCL – Articles dans des revues sans comité de lecture

Non concerné

C-INV – Conférences données à l'invitation du Comité d'organisation d'un congrès national ou international

2014

35. Delord, S. Daniel, F., Mounier, A., et Ricarrère, P., 2014, **Discrimination visuelle de la couleur... à l'époque médiévale !** Séminaire invité à la Journée Trans-axes « Discrimination » du *Laboratoire Psychologie, Santé, Qualité de Vie* (EA 4139) de l'université Bordeaux, 15 Janvier 2014.
36. Mounier A, Daniel F., **Analyses physico-chimiques de la polychromie du Portail Royal**, 2014, Journée d'études du CESCO, Poitiers, 6 mai 2014, *Le Portail Royal de la cathédrale de Bordeaux*.
37. Mounier A., 2014, **Multidisciplinary study of medieval illuminations of Marcadé Collection (Treasury of Saint-Andre Cathedral of Bordeaux)**, in the conference "Inside illuminations" Art Technical Research & the Illumination Manuscript, Bruxelles, 5 juin 2014, KIK-IRPA.

2015

38. Mounier A., 2015, **Spectral imaging applied to gildings on medieval wall painting in Southwest of France**, Germolles case study 29-30 january 2015, Germolles, Contribution of spatial and spectral imaging techniques to the re-examination of conserved but poorly documented wall paintings for their long term preservation: application to the wall painting of the Ducal Palace of Germolles, Projet Européen COST action TD 1201, COSCH (Colour and Space in Cultural Heritage).
39. Mounier A., 2015, **Etoffes de pierre. Techniques d'imitation du textile dans les peintures médiévales du Sud-Ouest de la France**, colloque : Imiter le textile en polychromie à la fin du moyen âge. Le cas du « brocart appliqué » : enjeux interdisciplinaires, 10/11 décembre 2015, Université Grenoble Alpes/CRHIPA – ARC Nucléart, CEA Grenoble.

2016

40. Mounier A., 2016, **Hyperspectral imaging: an introduction to the technique and application to Germolles wall paintings**, Germolles case study, final meeting 4-5 july 2016, KIK-IRPA, Bruxelles, Contribution of spatial and spectral imaging techniques to the re-examination of conserved but poorly documented wall paintings for their long term preservation: application to the wall painting of the Ducal Palace of Germolles, Projet Européen COST action TD 1201, COSCH (Colour and Space in Cultural Heritage).

41. Mounier A., 2016, **LED μ SF : un nouveau système pour l'étude de la fluorescence UV des matériaux. Le cas des peintures anciennes à l'épreuve d'un spectrofluorimètre portable**, Journée thématique du réseau CAI-RN « Instrumentation portable : quels enjeux pour l'archéométrie ? », 24 novembre 2016, MNHN, Paris.

2017

42. Mounier A., 2017, **Couleurs et matières des peintures anciennes. Les développements analytiques récents pour l'étude d'œuvres fragiles ou de musées**, au sein de l'UMR « Surface du Verre et Interfaces du CNRS, Saint-Gobain, Aubervilliers.
43. Mounier A., 2017, **Couleur sous lumière noire. Application du LED μ SF (spectrofluorimètre portable à LED) à l'étude des peintures anciennes**, dans le cadre du séminaire « Parlons-en » du CICRP de Marseille.

2018

44. Mounier A., 2018, **Les matériaux de la couleur dans les baguettes et closoirs des plafonds peints de l'Hôtel d'Arlatan à Arles**, 4^e édition du Salon SIPPA, 16-18 Mai 2018, Arles.
45. Mounier A., 2018, **Le LED μ SF. Un fluorimètre portable pour l'étude de la fluorescence UV des matériaux, le cas des peintures anciennes**, 4^e édition du Salon SIPPA, 16-18 Mai 2018, Arles.
46. Mounier A., 2018, **Le LED μ SF®. Un fluorimètre portable pour l'étude des matériaux des peintures anciennes**, congrès C.U.R.I.E., dans l'Atelier 2.2 : Les tendances de l'innovation en SHS 4 au 6 Juin 2018, Nantes.

2019

47. Mounier A., 2019, **"Aurum, argentum et aliae res innumerabiles. A la redécouverte des décors métalliques dans les peintures murales du Sud-Ouest de la France"**, Journée de la SFIIC, pôle dorure, le 18 avril 2019.

2022

48. Mounier A., de La Codre H., Claisse P., Marembert C., 2022, **Du Moyen âge au siècle des lumières, expérimenter les recettes des couleurs des tapisseries. Mise au point d'une méthodologie sans contact pour l'identification des colorants et textiles des tapisseries**, séminaire ISINA, 11-15 juillet 2022, Pau.

C-ACTI – Communications avec actes dans un congrès international

2008

49. Daniel F., Mounier A., Laborde B., Coulon E., 2008, **Pigment aerinite as a sign of artist circulation through Pyreneas in the mediaeval period.**

Actes du « V Congresso Nazionale di Archeometria "Scienza e Beni Culturali », Syracuse, 25-29 février 2008, p. 307-316.

2010

50. Daniel F., Mounier A., 2010 - **Alteration of gildings on mediaeval mural paintings** – Réunion intermédiaire de l'ICOM CC "Multidisciplinary conservation, a holistic view for historic interiors" on line <http://www.icom-cc.org/54/document/alteration-of-gildings-on-mediaeval-mural-paintings/?id=797>
51. Mounier A., Mora P., Daniel F., 2010, **La photogrammétrie appliquée à la restitution virtuelle des peintures murales de la chapelle de l'ancien logis abbatial de Moissac (XIIe s, France)** Colloque Arch-I-Tech 17, 18, 19 novembre 2010 Cluny, éditions Ausonius (Communication orale et article dans les actes p. 119-128).

2011

52. Mounier A., Daniel F., Bechtel F., 2011, **Gilding techniques in mural paintings: three examples in the Romanesque period in France.** Proceedings of the 37th International Symposium for Archaeometry "Archeometry 2008", 12-16 Mai 2008, Sienna, Italie, sous la direction d'Isabella Turbanti-Memmi, Springer, p. 273-278.

2012

53. Daniel F., Mounier A., Ricarrère P., 2012, **Of some blue and bluish-grey pigments ("false blue") in medieval mural paintings in the South West of France,** Proceedings of the 39th International Symposium for Archaeometry, Louvain, 329-334.
54. Daniel F., Baslé K., Mounier A., Queixalos I., Robbiola L., Ducom P., Ciesla Y., Fritsch J., 2012, **The disinfestation of historical monuments: Gas substitutes for methyl bromide.** Actes de la 9e conférence Internationale CAF "Controlled atmosphere and Fumigation in Stored Products", octobre 2012, Antalya (Turquie), 222-230.

2014

55. Mounier A., Le Bourdon G., Aupetit C., Belin C., Servant L., Lazare S., Lefrais Y. and Daniel F., 2014, **Hyperspectral imaging, spectrofluorimetry, FORS and XRF for the non-invasive study of mediaeval miniatures materials.** TechnArt 2013, Amsterdam ICOM, Analytical Spectroscopy in Art and Archaeology at the Rijksmuseum Amsterdam, 23-27 sept. 2013, *Heritage Science*, 2:24.
56. Schlicht M., Mounier A., Daniel F., 2014, **Polychromie médiévale et photogrammétrie 3D : la restitution des couleurs d'origine d'un ange du portail Royal (vers 1250) de la cathédrale de Bordeaux,** *Virtual Retrospect* 27-19 nov. 2013, 63-71.
57. Mounier A., Daniel F., 2014, **Hyperspectral imaging for the study of two medieval Italian miniatures (XIIIth C.) in the "MARACADE**

Collection", LACONA 10, University of Sharjah, United Arab Emirates, 9 – 13 June 2014.

2015

58. Mounier A., Lazare S., Le Bourdon G., Aupetit C., Servant L., Daniel F., 2016, **LED μ SF: A new portable device for fragile artworks analyses. Applications on medieval pigments**, Technart 2015, 27-30 avril 2015, Catane, *MicroChemical Journal*, DOI 10.1016/j.microc.2016.01.008.
59. Daniel F., Mounier A., Pérez-Arantegui J., Prieto-Taboada N., Fdez-Ortiz de vallejuelo S., Castro K., 2015, **Hyperspectral imaging applied to the analysis of Goya paintings in the Museum of Zaragoza (Spain)**, Technart 2015, 27-30 avril 2015, Catane.
60. Mounier A., Lazare S., Le Bourdon G., Aupetit C., Daniel F., 2015, **Spectrofluorimetry applied to medieval miniatures: definition of a new portable device (LED μ SF)**, EuroAnalysis 2015, Bordeaux, 6-10 septembre 2015.
61. Mounier A., Denoël C., Daniel F., 2015, **Hyperspectral imaging on three French medieval illuminations of the XVI century (Treasury of Bordeaux Cathedral, France)**, COLOURS2015, Evora, Portugal, 24-26 sept. 2015.

2016

62. Mounier A., Daniel F., 2016, **Pigments & Dyes in a collection of medieval illuminations (14th – 16th century)**, inArt 2016, 2nd International Conference on Innovation in Art Research and Technology, 21-25 March 2016, Ghent, Belgique.
63. Mulliez M., Mounier A., Mora P., Espinasse L., Daniel Fr, Daniel F., 2016, **La couleur des peintures murales antiques dans les restitutions 3D : observations, mesures et retranscriptions virtuelles, le triclinium 7 de la Maison de Neptune et Amphitrite à Herculaneum**, XXIXe colloque AFPMA, Louvres (Val d'Oise) – vendredi 18 et samedi 19 novembre 2016, *Pictor 7*.

2017

64. Mounier A., Le Bourdon G., Aupetit C., Lazare S., Perez-Arantegui J., Daniel F., 2017, **In situ spectrofluorimetric analysis of red & blue colours on 18-19th centuries Japanese engravings (Torralba collection, Zaragoza Museum, Spain)**, TECHNART 2017, 2-5 mai 2017, Bilbao, Spain.

2019

65. Mounier A., Daniel F., Biron C., Loustalot F., Bertrand P.F., 2019, **UV-VIS-NIR in situ analyses for the identification of dyes used in a 18th C. high quality tapestry of Aubusson (France). The case of the Verdure fine of the Brühl Count's coat of arms**, Technart 2019, 6-10 May 2019, Bruges, Belgium.

2020

66. Mounier A., De la Codre H., Marmebert C., Claisse P., Daniel F., 2020, **Rediscover the faded colours of an 18th century tapestry kept in the Cité Internationale de la tapisserie in Aubusson (France)**, in Proceedings of the International Colour Association (AIC) symposium Natural Colours – Digital Colours 20, 24-26/11/2020, Avignon, France, 178-185.

2021

67. Mounier A., Daniel F., 2021, **Etoffes de pierre. Techniques d'imitation du textile dans les peintures médiévales du Sud-Ouest de la France**, CeROArt [En ligne], HS 2021, mis en ligne le 4 mars 2021. DOI : <https://doi.org/10.4000/ceroart.7381>.

2022

68. De La Codre H., Aupetit C., Chapoulie R., Servant L., Mounier A., 2022, **Light-fastness of blue indigo in 18th Century French tapestries**, Special number of Dyes in History & Archaeology (40th birthday of DHA symposium), DHA 2021 at the British Museum.
69. Mulliez M., Mounier A., Schlicht M., Mora P., Daniel F., 2022, **Les albâtres peints de la fin du Moyen Âge en Aquitaine : de l'analyse des matériaux à la restitution matérielle et numérique**, *Pictor* 8, p39-44.
70. de La Codre H., Bertrand P., Servant L., Chapoulie R., Mora P., Mounier A., **The impact of colours fading on our sense of 18th century tapestries**, AIC Toronto, juin 2022.
71. Claisse P., de la Codre H., Chapoulie R., Dallel M., Daniel F., Mounier A., **Dyes and textile fibres of an iconic tapestry set from the medieval period to the present day: The Lady and the Unicorn (15th century, Musée de Cluny)**, InArt Paris 2022.
72. Mulliez M., Mounier A., Schlicht M., 2022, **The Polychromy of English Medieval Alabaster Panels Preserved in Aquitaine (France). From Material Analysis and Experimentation to Physical and Digital Reconstructions**, Berlin.
73. Morvan H., Mounier A., Mulliez M., Picot J., 2022, **La tombe du cardinal Hugues Aycelin (m. 1297) à Clermont : restauration/réinvention d'une tombe polychrome au XIX^e siècle**, journée d'étude « les couleurs de la mémoire, Tombes médiévales polychromes et mise en scène funéraire (XIII^e-XV^e siècles, MSHA, 20/21 juin 2022.
74. de La Codre H., Bertrand P., Servant L., Chapoulie R., Mora P., Mounier A., **The impact of colours fading on our sense of 18th century tapestries**, AIC Toronto, juin 2022.

C-ACTN – Communications avec actes dans un congrès national

2008

75. Mounier A., 2008 - **Apport des analyses physico-chimiques des peintures murales du 6 rue Notre-Dame à Périgueux**, Société Historique et Archéologique du Périgord.

2022

76. Cantin N., Teodorescu L., Ledevin R., Pigot L., Ben Amara A., Mounier A., Roux V., 2022, **Le sel dans les pâtes céramiques agent décolorant ?**, XXIIIe colloque du GMPCA Archéométrie, Chambéry, 2-6 Mai 2022.

C-COM - Communications orales sans actes dans un congrès international ou national

2009

77. Mounier A, Daniel F., Bechtel F., 2009, **L'illusion de l'or – Imitation de dorures dans les peintures murales médiévales**. Communication orale au Colloque Aurum, Paris, 11-13 Mai 2009, C2RMF, publié dans Archéosciences, 33, 2009, p. 397-404.

2011

78. Daniel F., Baslé K., Mounier A., Queixalos I., Robbiola L., 2011, **Gas substitutes for methyl bromide in cultural heritage disinfection of historical monuments**. Meeting on Cultural Heritage Pests, Piacenza, June 2011.
79. Mounier A., Daniel F., 2011, **Case studies of atypical wall paintings conservation in southwest of France, (XIIth to XVIth century)** 1er colloque ICOMOS, Florence, avril 2011.

2013

80. Mounier A., Daniel F., Le Bourdon G., Aupetit C., Belin C., Lazare S., 2013, **Analyse non invasive des matériaux organiques dans les enluminures médiévales par spectrofluorimétrie**. Colloque du GMPCA 2013, Caen.
81. Ricarrère P., Daniel F., Mounier A., Knoblauch K., Delord S., 2013, **Perception de la couleur. La question des « faux bleus » à l'époque médiévale**. Société Internationale des Médiévistes, Paris, Symposium 2013 : La couleur, 27-29 June, Paris.
82. Mounier A., Daniel F., 2013, **Le mat et le brillant. L'utilisation des feuilles métalliques dans les peintures murales médiévales**. Société Internationale des Médiévistes, Paris, Symposium 2013 : La couleur, 27-29 June, Paris.

2016

83. Mounier A., Daniel F., 12-02-2016, **Imagerie hyperspectrale appliquée aux matériaux archéologiques**, Restitution du projet labex HYPERSPEC, Haut Carré, Talence.
84. Mounier A., Daniel F., 22-10-16, **LED μ SF, Spectrofluorimétrie UV pour l'identification des pigments et liants des oeuvres du Patrimoine**, Restitution projet Labex devant le comité scientifique, Saint-Emilion.

2021

85. Morvan H., Mounier A., Mulliez M., 2021, **La restauration de l'ancienne chapelle des Jacobins de Clermont dans les années 1860**, Etudier et restaurer le bâti médiéval (1850-1950). Acteurs, méthodes, enjeux, colloque international en ligne 3-5 juin 2021.

C-AFF - Communications par affiche dans un congrès international ou national

2007

86. Daniel F., Laborde B., Mounier A., Coulon E., Stouffs JM., 2007, **L'aérinite dans deux peintures murales romanes du sud-ouest de la France**, Colloque d'archéométrie 2007, Aix en Provence (France), 18-21 avril 2007.

2008

87. Daniel F., Mounier A., Laborde B., Coulon E., 2008, **Le pigment d'aérinite dans deux peintures murales romanes du sud-ouest de la France**, colloque d'Archéométrie, Syracuse, 25-29 février 2008.
88. Mounier A., 2008 - **Les dorures dans les peintures murales médiévales en Aquitaine Historique**, Doctoriales 2008 du 5 au 10 octobre 2008 au VVF d'Anglet.

2010

89. Mounier A., Daniel F., 2010, **Role of the under-layer on the coloured perception of gilts in mediaeval mural paintings**, 38th International Symposium on Archaeometry, May 10-14, 2010 in Tampa, Florida.

2011

90. Mounier A., Dayet L., Belin C., Daniel F., 2011 - **Etude de la fluorescence des liants employés dans les dorures sur peintures murales médiévales**, GMPCA, Montpellier, 6 - 10 Avril 2009.
91. Mounier A., Daniel F., 2011, **Sgraffito, zwischgold et brocart appliqué. La dorure dans tous ses états au sein de quelques peintures murales (XVe et XVIe siècles) du Sud-Ouest de la France**, GMPCA, Liège, 11-15 avril 2011.

2012

92. Daniel F., Mounier A., Ricarrère P., 2012, **Of some blue and bluish grey pigments in medieval mural paintings in the South West of France**, International Symposium of Archaeometry, 39th International Symposium of Archaeometry 2012, Louvain, mai 2011.

2014

93. Daniel F., Mounier A., Lefrais Y., 2014, **Mobile Hyperspectral imaging for the non-invasive study of a mural painting in the Belves Castle (France, 15th C)**, International Symposium of Archaeometry, 19-23 may 2014, Los Angeles (USA).
94. Daniel F., Mounier A., Castro Ortiz de Pinedo K., Fernández Ortiz de Vallejuelo S., Mora P., Lemaitre P., Schlicht M., 2014, **The Royal portal of the cathedral of Bordeaux. Physico-chemical study, preservation and virtual restitution of the statuary polychromy**, ICOM-CC 17th Triennial Conference, Melbourne, Australia, September 15-19 2014.

2016

95. Daniel F., Mounier A., Pérez-Arantegui J., Pardos C., Prieto-Taboada N., Fernández Ortiz de Vallejuelo S., Castro Ortiz de Pinedo K., 2016, **Goya's pigments. Non-invasive methods applied to 5 paintings in the Museum of Zaragoza (Spain)**, 41st International Symposium on Archaeometry (ISA), 15 – 21 May 2016, Kalamata, Greece.
96. Daniel F., Mounier A., Ammari F., Brockbank-Chasey S., Delord S., 2016, **Effects of illuminants on the colour perception of paintings. Application of hyperspectral imaging**, 41st International Symposium on Archaeometry (ISA), 15 – 21 May 2016, Kalamata, Greece.
97. Mounier A., Lazare S., Le Bourdon G., Aupetit C., Daniel F., 2016, **Micro-spectrofluorimetric study of pigments on fragile paintings using a LED portable system (LED μ SF)**, 4th International Congress Chemistry for Cultural Heritage, July 6-8 2016.

2018

98. Mounier A., Daniel F., Lazare S., Schueler N., 2018, **A new version of the LED μ SF for in situ non-invasive spectrofluorimetric analyses of paintings**, 42nd International Symposium on Archaeometry, Mérida, Yucatàn, México, 20-26 Mai 2018.
99. Biron C., Mounier A., Le Bourdon G., Chapoulie R., Servant L., Daniel F., 2018, **A blue can cancel another! Non-invasive analyses of indigo mixtures used in Japanese Ukiyo-e prints**, Dyes in History and Archaeology 37, Lisbon, 25-26 october 2018.

2019

100. Biron C., Mounier A., Le Bourdon G., Chapoulie R., Servant L., Daniel F., 2019, **Revealing the colours of ukiyo-e by hypespectral Imagery in visible and short wave infrared ranges**, Technart, 6-10 may 2019, Bruges, Belgium.

101. Pérez-Arantegui J, Rabehl B., Gil A., Biron C., Mounier A., Daniel F., Roldán C., Almazán D., and Díez-de-Pinos N., 2019, **Non-invasive multi-analytical approach to characterize traditional and new pigments in Japanese woodblock printings: new contributions to the insight of oriental materials**, Technart, 6-10 may 2019, Bruges, Belgium.
102. Mounier A., Schlicht M., Mulliez M., Pacanowski R., Mora P., 2019, **In search of the lost polychromy of English medieval alabaster panels in south-western France**, Technart, 6-10 may 2019, Bruges, Belgium.
103. Mounier A., Daniel F., Biron C., and Bertrand P. F., 2019, **Materials identification of a 18th C. high quality tapestry of Aubusson (France) by UV-VIS-NIR in situ analyses. The case of the Verdure fine of the Brühl Count's coat of arms**, DHA 38, Amsterdam 6-8 nov 2019.

2022

104. de La Codre H., Servant L., Chapoulie R., Mounier A., 2022, **Colour degradation of 18th century Aubusson tapestries**, ISA 2020-2022, Lisbonne.
105. Claisse P., de la Codre H., de Chancel-Bardelot B., Chapoulie R., Dallel M., Mounier A., 2022, **Reveal restorations from the 19th century of a medieval tapestry using non-invasive methods, the Lady and the Unicorn**, ISA 2020-2022, Lisbonne.
106. de La Codre H., Servant L., Chapoulie R., Mounier A., 2022, **The impact of colour fading on our sense of 18th century tapestries**, AIC 2022, 14-17 juin 2022, Toronto. Hortense received the Colour Group (Great Britain)'s Robert W G Hunt International Poster Awards.
107. Claisse P., de la Codre H., Chapoulie R., Dallel M., Daniel F., Mounier A., 2022, **Dyes and textile fibres of an iconic tapestry set from the medieval period to present day: The Lady and the Unicorn (15th century, Musée de Cluny)**, InArt 2022, 30 juin-1er juillet 2022, Paris.

OS - Ouvrages scientifiques (ou chapitres de ces ouvrages)

2010

108. Mounier A., Daniel F., 2010, **Tècniques i materials de la pintura en relacio amb la disposicio, en l'arquitectura, dels elements del programa iconogràfic.** (*Techniques et matériaux de la peinture en relation, dans l'architecture, des éléments du programme iconographique*). Dans : Giraldez P. Vendrell M. (Coord.), *Romanic de muntanya. Materials, tècniques i colors*. Ed. El Clavell, 2010, 177 p. (en catalan).

2016

109. Mounier A., Daniel F., 2016, **Éléments pour une méthodologie spécifique en vue de la restitution ou la restauration virtuelle de**

polychromies incomplètes. Chapitre du livre « Le portail Royal de la Cathédrale de Bordeaux, redécouverte d'un chef d'œuvre » texte réunis et édités par Markus Schlicht, Ed. Ausonius, Mémoires 44, pp151-168.

2017

110. Degrigny C. & Piqué F., with the participation from Cucchi M. Detalle V., Farrugia J-P., Le Goïc G., Mansouri A., Martos-Levif D., Mérienne F., Mounier A., Pamart A., Tedeschi C., Vallet J-M., and Wefers S., 2017, **Wall paintings in the Château de Germolles: an interdisciplinary project for the rediscovery of a unique fourteenth-century decoration**, COSCH book, Chapter 4, 67-86, in Digital Techniques for Documenting and Preserving Cultural Heritage A Study of Spectral Imaging Acquisition and Processing for Cultural Heritage, Collection Development, Cultural Heritage, and Digital Humanities series.

2019

111. Mounier A., Daniel F., Lazare S., 2019, **LED μ SF : un nouveau système pour l'étude de la fluorescence UV des matériaux. Le cas des peintures anciennes à l'épreuve d'un spectrofluorimètre portable**, in : Instrumentation portable. Quels enjeux pour l'archéométrie ? sous la dir. De Benech, Christophe ; Cantin, Nadia ; Languille, Marie-Angélique ; Mazuy, Arnaud ; Robinet, Laurianne ; Zazzo, Antoine, Editions des Archives Contemporaines, coll. « Sciences Archéologiques », France, p99-121, ISBN :9782813003294, doi : 10.17184/eac.9782813003294.

2021

112. Schlicht M., Mounier A., Mulliez M., Mora P., Pacanowski R., **Les couleurs des albâtres anglais. Polychromie, production et perception**, Pessac, Ausonius éditions, collection PrimaLun@ 11, 2021, <https://una-editions.fr/couleurs-des-albatres-anglais>.
113. Morvan H., Mounier A., Mulliez M., 2021, **Restaurer les églises médiévales en Auvergne au XIX^e siècle : l'atelier de Maurizio Belli, peintre-plâtrier (1816-1873)**, in *Repenser l'art médiéval. Hommage à Xavier Barral i Altet*.

2022

114. Mounier A., Lazare S., Daniel F., de La Codre H., Aupetit C., Le Bourdon G., 2022, **Analysis of Artworks by Handheld Spectrofluorimeter (LED μ SF)**, in Springer Series on Fluorescence, Springer, Cham. 4243, chapter 42. https://doi.org/10.1007/4243_2022_42.
115. Schlicht M., Mounier A., Mulliez M., with the assistance of Mora P. & Pacanowski R., **The colours of English alabaster panels. Medieval polychromy, production and perception**, Pessac, Ausonius éditions, collection PrimaLun@ 11, 2022 (version de 2021 traduite en anglais).

2023

116. Morvan H., Mounier A., Mulliez M., Picot J., 2023, **Nineteenth-century restorations on French medieval tombs**, dans Paul Cockerham et Christian Steer (dir.), *Tomb monuments in Medieval Europe*, Shaun Tyas (sous presse).
117. De La Codre H., Daniel F., Marembert C., Servant L., Chapoulie R., Mounier A., 2023, **Étude physico-chimique des tapisseries du XVIII^e siècle. Mise en place d'une méthodologie non invasive adaptée aux tapisseries**, in Art et Sciences. Les Couleurs retrouvées des Tapisseries d'Aubusson. Textes réunis et édités par Pascal-François Bertrand, Turnhout, Brepols, 2023 (sous presse).
118. De La Codre H., Daniel F., Bertrand P-F., Servant L., Chapoulie R., Mounier A., 2023, **Étude physico-chimique de la Grande Verdure aux Armes du Comte de Brühl**, Art et Sciences. Les Couleurs retrouvées des Tapisseries d'Aubusson. Textes réunis et édités par Pascal-François Bertrand, Turnhout, Brepols, 2023 (sous presse).
119. De La Codre H., Bertrand P-F., Daniel F., Servant L., Chapoulie R., Mounier A., 2023, **Étude comparative des matériaux et des colorants dans les manufactures royales de tapisserie (Gobelins, Beauvais et Aubusson)**, Art et Sciences. Les Couleurs retrouvées des Tapisseries d'Aubusson. Textes réunis et édités par Pascal-François Bertrand, Turnhout, Brepols, 2023 (sous presse).

PV - Publications de vulgarisation (ou chapitres de ces ouvrages)

Non concerné

DO - Direction d'ouvrages ou de revues

Non concerné

AP - Autres productions

2014

120. **2014**_Participation à **l'exposition du Muséum national d'histoire naturelle** « Trésors de la Terre », exposition semi-permanente de la Galerie de minéralogie. Demande d'Ingrid Verleye, iconographe afin d'illustrer la présence d'orpiment et de cinabre sur une même œuvre ainsi que malachite et azurite. (**MAR98** : Initiale D historiée, tirée d'un antiphonaire français, XVI^e s., vers 1530, Pentecôte ; **MAR79** : livre liturgique, Allemagne XV^e-XVI^e s : initiale L avec *Noli me tangere*.)

2015

121. **2015**_Exposition Labex Lascarbx du projet **HYPERSPEC** : réalisation de **4 posters** sur l'imagerie hyperspectrale appliquée aux peintures médiévales (murales et de manuscrits).

- 122. **2015**_Réalisation d'un **film de 10 minutes** sur l'imagerie hyperspectrale appliquée aux enluminures médiévales de la collection Marcadé (projet CRA ENLUMINURES).
- 123. **2015**_Exposition au **Salon Innovatives SHS**, Paris 15 et 16 juin 2015 du LED μ SF breveté en décembre 2014. Réalisation de **2 posters** et **d'un film de 3 minutes** pour présenter le système et l'application.
- 124. **2015**_Communiqué de presse dans le **Journal du CNRS** pour valoriser le LED μ SF.
- 125. **2015**_Participation à une **fresque murale** de 145m*4m dans le **métro Paris-Montparnasse** pour exposer des images du LED μ SF et son application (septembre-octobre 2015). Fait suite aux Innovatives SHS (sélection de notre projet et demande du CNRS).

2016

- 126. **2016**_Communiqué de presse dans la lettre de l'Université Bordeaux Montaigne : « Un objet / un chercheur » pour valoriser le LED μ SF.
- 127. **2016**_Invitation par le CNRS pour fêter les **10 ans du Musée du Quai Branly**. Présentation du LED μ SF, émission radio enregistrée en direct et diffusée sur la wikiradio du CNRS.

2017

- 128. **2017**_Invitée d'honneur au tournoi de tennis Primrose de Bordeaux pour la journée de la femme (en rapport avec mon brevet en sciences humaines).

2018

- 129. **2018**_Invitée au **Salon SIPPA (Salon International des Professionnels des Patrimoines à Arles)** pour présenter les résultats obtenus sur les baguettes des plafonds peints médiévaux de l'Hotel Arlatan par imagerie hyperspectrale et fluorimétrie. Puis seconde conférence pour les initiés afin de présenter le LED μ SF version 2. Arles, 17 et 18 Mai 2018.
- 130. Mounier A., 2018, **Le LED μ SF®. Un fluorimètre portable pour l'étude des matériaux des peintures anciennes**, congrès C.U.R.I.E., dans l'Atelier 2.2 : Les tendances de l'innovation en SHS 4 au 6 Juin 2018, Nantes.

2019

- 131. **2019**_Exposition au **Salon Innovatives SHS**, Lille 14 au 16 Mai 2019 du LED μ SF breveté en décembre 2014. Réalisation de 3 posters, diffusion en boucle du film de 3 minutes réalisé en 2015, participation à un speedating de 3 min pour présenter le système et démonstrations.
- 132. M. Schlicht (AUSONIUS) et A. Mounier (IRAMAT-CRP2A). **Retrouver les couleurs médiévales. Les albâtres de Saint-Michel de Bordeaux (vers 1500)**, Jeudi 28 novembre 2019, 18h, Bordeaux Patrimoine Mondial,

Centre d'interprétation de l'architecture et du patrimoine (CIAP), 2-8 Place de la Bourse, 33000 Bordeaux.

2020

133. **2020, SITEM** Paris Carrousel du Louvre, 28 au 30 janvier 2020. Projet **LED μ SF** sélectionné par le CNRS pour être présenté au Salont International des Musées sur le stand du CNRS. Démonstrations, speedating de 8 min et participation à une table ronde d'une heure intitulée : « Perception d'une œuvre : quand voir n'est plus suffisant ! ».
134. **2020** 17 mars à 18h, Schlicht, Mounier, Mulliez, **À la recherche des couleurs perdues**, Musée d'Aquitaine, Bordeaux.
135. **Nov 2020**. Film réalisé par le pôle CNRS Image : **Les couleurs perdues d'Aubusson. Retrouver les couleurs du siècle des Lumières**. Programme de recherche région porté par Aurélie Mounier (2019-2022), 7.37 min. Diffusé sur Youtube, le site d'UBM, le site du CNRS image.
136. **2020**. Article de Presse dans le **Journal du CNRS** et dans la **revue Carnets de Science du CNRS** sur **Les couleurs perdues d'Aubusson**.

2021

137. **2021** : Interview et **émission radio en live avec RTS** (Radio Télévision Suisse) équivalent de la tête au carré sur le thème de la couleur. Focus sur le programme **Aubusson** et l'étude des colorants dans les tapisseries 18e.
138. **2021** : Tournage d'un reportage sur le programme Aubusson porté par Aurélie Mounier par TF1. Reportage diffusé lors du **Journal TF1 dans l'édition du weekend**.
139. **2021** : Interview sur le programme Aubusson sur le thème « Comment la science aide à la conservation des œuvres d'art » pour la revue « La Croix ».

2022

140. **2022-2023** : tournage d'un reportage par le CNRS-Images sur notre projet autour de la Dame à la Licorne (15^e s., Musée de Cluny).
141. **2022** : sélection pour le 18e Festival International du Film d'Archéologie de Bordeaux – ICRONOS de notre film : "A la recherche des couleurs disparues. La polychromie médiévale des albâtres anglais ". Concours du 24 au 28 octobre 2022.

Rapports divers (liste non-exhaustive)

2006

142. Mounier A., Daniel F., 2006, **Les peintures murales de la chapelle de l'ancien logis des abbés de Moissac (XII^e siècle, Tarn et Garonne) – Analyse et Conservation**, Rapport Ministère de la Culture Paris.

2008

143. Daniel F., Mounier A., 2008, **Effet de gaz de désinfection sur les matériaux constituant les enduits peints dorés**, Rapport CICRP, Marseille.
144. Mounier A., Daniel F., 2008, **Peintures murales d'une maison médiévale au 22 rue Labat à Marmande (47)**. Etude préliminaire, Rapport Mairie de Marmande.

2009

145. Daniel F., Mounier A., 2009, **Effet du C2N2, gaz de désinfection, sur les matériaux constituant les enduits peints dorés**, rapport de la convention de recherche avec le CICRP (Marseille).
146. Mounier A., Daniel F., 2009, **Analyse physico-chimique de peintures murales du château de Montaigne (Dordogne) en vue d'une restitution « virtuelle » des décors**, Rapport DRAC Aquitaine.
147. Mounier A., Daniel F., 2009, **Polychromies et dorures du bloc de l'ancien couvent des Cordeliers d'Oloron Sainte-Marie, Béarn, 64** – Etude préliminaire, Rapport DRAC Aquitaine / SRA Aquitaine.
148. Mounier A., Daniel F., 2009, **Peintures murales de la chapelle Sainte-Anne, Cathédrale Saint-André de Bordeaux, Gironde, 33** – Etude préliminaire, Rapport DRAC Aquitaine.
149. Mounier A., Daniel F., 2009, **Dorures des peintures murales funéraires de la chapelle Sainte-Anne de la Cathédrale Saint-André de Bordeaux, Gironde**, Rapport DRAC Aquitaine.
150. Mounier A., Daniel F., 2009 - **Dorures et polychromies des peintures murales de l'église Saint-Jean-Baptiste de Sorde-l'Abbaye, Landes (40)** – Etude préliminaire, Rapport DRAC Aquitaine.

2010

151. Mounier A., Daniel F., 2010 – **Dorures de l'oratoire du château La Roque de Meyrals, Dordogne (24)**. Rapport DRAC Aquitaine et propriétaire du château.
152. Mounier A., Daniel F., 2010 – **Dorures des peintures des niches et bas-relief de la chapelle du Sacré-Cœur de la cathédrale Saint-Etienne de Cahors, Lot**. Rapport DRAC Midi-Pyrénées et restauratrice (Françoise Tollon).
153. Mounier A., Daniel F., 2010 – **Dorures de la chapelle Saint-Exupère de Blagnac, Midi-Pyrénées (31)**. Mairie de Blagnac (Marie Ténégal) et restauratrice (Françoise Tollon).

2011

154. Mounier A., Daniel F., 2011, **Analyse de prélèvements de peintures murales de l'église Sainte-Calixte de Cazaux-Fréchet (départ. 65)** (à Jean-Marc Stouffs, restaurateur).

155. Mounier A., Daniel F., 2011, **Analyse de prélèvements de peintures murales de la chapelle Saint-Jean-Des-Vignes de Saint Placard (dép. 31)** (à Jean-Marc Stouffs, restaurateur).
156. Mounier A., Daniel F., Ricarrère P., 2011 - **Analyse des pigments provenant de l'ancienne tour-porche de la cathédrale Saint-André de Bordeaux**. Rapport Drac Aquitaine, SRA.

2013

157. Mounier A., 2013, **Adaptation de méthodes spectroscopiques à l'étude non-invasive d'enluminures médiévales**, Rapport de fin d'année de Post-doctorat – Région Aquitaine.

2022

158. Mounier A., 2022, **La dame à la corne, analyses non-invasives et sans contact des traces de couleurs de la Vénus de Laussel**, conservée au Musée d'Aquitaine, projet ERC Quanta (F. D'Errico).
159. Mounier A., 2022, **Étude préliminaire des trois estampes de la collection Goupil**, Musée d'Aquitaine, projet Région R. Chapoulie.

Thèse de Doctorat, mémoires de fin d'études

2005

160. Mounier A., 2005, **Étude et analyses physico-chimiques de peintures murales de la Renaissance des châteaux de Bannes et de Montaigne (Dordogne)**, Mémoire de Maitrise de Physique Appliquée à l'histoire de l'art, Université Bordeaux 3, 130p.

2006

161. Mounier A., 2006, **Les peintures murales de l'ancien logis des abbés de Moissac (XIIe, Tarn-et-Garonne), Analyse et conservation**, Mémoire de DEA (Master 2 Recherche) 'Matériaux du patrimoine culturel « Archéomatériaux »', Université Michel de Montaigne Bordeaux 3, 100p.

2007

162. Mounier A., 2007, **Deux « types » de peintures murales du XIIe s. en Midi-Pyrénées : Les peintures murales de l'église de Saint-Aventin et de la chapelle de l'ancien logis des abbés de Moissac**, Mémoire de Master 2 professionnel « Matériaux du patrimoine culturel, Méthodes physiques appliquées au Patrimoine culturel », Université de Bordeaux 3, 64p.

2010

163. Mounier A., 2010, **Aurum, argentum et aliae res innumerabiles. Les dorures dans les peintures murales médiévales du Sud-Ouest de la**

France, thèse de Doctorat en « Sciences Archéologiques », soutenue le 2 décembre 2010. Université de Bordeaux 3, 460p. Félicitations du jury.

Couleurs minérales et végétales.

Matérialité, technicité, apparence. Développements méthodologiques en archéométrie.

Aurélie MOUNIER



Université Bordeaux Montaigne, Archéosciences Bordeaux, UMR 6034

10 mars 2023

Maria MELO, Professeure Université Nouvelle de Lisbonne
Laurent SERVANT, Professeur Université de Bordeaux
Caroline TOKARSKI, Professeure Université de Bordeaux
Pascal BERTRAND, Professeur Université Bordeaux Montaigne
Rémy CHAPOULIE, Professeur Université Bordeaux Montaigne

Rapporteur
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur

Sélection de publications

Ce dernier volume présente une sélection d'articles publiés dans des revues reconnues par la section CNU 31 pour laquelle cette habilitation à diriger des recherches est présentée. On retrouve, par exemple, des journaux comme *Environmental Science & Pollution Research (ESPR)*, *Archéosciences*, *Heritage Science*, *Studies in Conservation (SiC)*, *Raman Spectroscopy*, *MicroChemical journal (MCJ)*, *Color Research & Application (CR&A)*, *the European Physical Journal Plus (EPJ+)*. La contribution est essentiellement orientée vers le développement méthodologique et analytique appliqué à des problématiques d'histoire de l'art ou de conservation, à proprement parler de l'archéométrie. Ce sont également des articles importants pour la communauté avec des retombées certaines en matière de connaissance, d'outils analytiques, de nouvelles façons de traiter les données ou de présentation de méthodes et méthodologies développées et approuvées par notre équipe.

Par exemple, les deux premiers articles montrent la méthode que nous avons développée pour détecter *in situ* les restes de décors métalliques souvent invisibles à l'œil nu. Cela a permis de détecter ces décors dans de nombreux sites et révéler la richesse des matériaux et techniques employées dans les dorures médiévales.

D'autres articles évoquent le fluorimètre portable (LED μ SF) inventé et breveté avec, à la fois les aspects techniques et la présentation de la technologie, ainsi que les applications possibles.

De nombreux articles évoquent nos travaux précurseurs sur l'imagerie hyperspectrale, ses apports, ses avantages et ses possibilités ainsi que sa complémentarité avec d'autres méthodes portables récemment acquises par l'équipe. Dès 2014, nous avons publié des articles appliqués à une œuvre, une collection, un type d'objet particulier en montrant l'intérêt d'utiliser des méthodes non-invasives, sans contact avec l'objet permettant ainsi d'accéder à des œuvres rarement étudiées (enluminures, estampes japonaises, albâtres...). Ces études ont eu un impact certain à l'international et l'on constate que l'imagerie hyperspectrale s'est invitée dans l'arsenal analytique de nombreuses équipes. Les publications récentes montrent que cette méthode a été adoptée et s'intègre parfaitement à une méthodologie de terrain. Depuis deux ou trois années, l'imagerie hyperspectrale est citée comme technique de caractérisation aux côtés des méthodes plus traditionnelles comme la Libs, le Raman, la fluorescence de rayons X dans les topics des congrès internationaux et fait parfois partie intégrante de sessions spécifiques (Technart 2023, Lacona XIII en 2022...). Nous avons toujours cherché à garder une antériorité et avons poussé le traitement des données et complexifié les approches en étudiant des œuvres de plus en plus fragiles, multicouches, multimatériaux où l'organique prend une place importante aujourd'hui (tapisseries, textiles...).

L'une de nos dernières publications sur la dégradation de l'indigo, par exemple, a révolutionné les croyances bien installées sur le fait que l'indigo est le colorant le plus stable. Nous avons montré que lorsqu'il est fixé sur de la soie, il s'altère rapidement jusqu'à devenir quasiment blanc. La conférence argumentée d'Hortense de La Codre dans un congrès international de ce résultat a suscité un grand intérêt de la communauté « Dyes in History & Archaeology » et nous sommes aujourd'hui bien intégrées dans ce groupe.

Pour l'étude sur la Dame à la Licorne, nos efforts portent sur l'étude des matériaux (colorants, mordants et fibres textiles) utilisés lors des nombreuses restaurations. En effet, les six tapisseries qui composent cette tenture médiévale présentent une bande dans le bas entièrement retissée à la fin du XIX^e siècle. Cette bande est aujourd'hui très dégradée et les couleurs paraissent plus fades que dans les zones médiévales. Il est communément accepté que cette décoloration provient de l'usage de colorants synthétiques, considérés comme moins stables. Or, la combinaison de l'imagerie hyperspectrale et de la fluorimétrie montrent qu'en réalité des colorants naturels ont été employés. Cette information cruciale est en train de bouleverser toutes les croyances et explications données sur cette perte de couleur. Les conservateurs, restaurateurs, historiens de l'art sont donc dans l'attente du traitement de nos résultats qui sonne comme une révélation. Aussi, le développement des traitements des données hyperspectrales et notamment de l'imagerie en infrarouge fausse couleur et dans le proche infrarouge en cours, permettront de révéler les zones restaurées, souvent invisibles à l'œil nu, de les localiser et de les analyser. Toute une étude est engagée sur la reproduction des colorants synthétiques susceptibles d'avoir été utilisés lors de restaurations récentes afin de les cartographier et les visualiser.

Les articles choisis pour ce dernier volume résultent pour la plupart, d'un travail de recherche interdisciplinaire approfondi et illustrent mon parcours et mon profil à l'interface entre plusieurs disciplines, la chimie, la physique, l'archéométrie, la conservation et l'histoire de l'art.

La liste exhaustive de l'ensemble des publications produites depuis 2005 se trouve dans le volume 2. Ils se répartissent dans des revues spécifiques propres à l'archéométrie (Archéosciences, STAR, Open Journal of Archaeometry, Journal of field Archaeology...), à l'étude des matériaux des œuvres du Patrimoine Culturel (Heritage Science, Raman Spectroscopy, Analytical and Bioanalytical Chemistry, Virtual Archaeology Review...), aux aspects de conservation (Studies in Conservation, Journal of Entomological and Acarological Research, ...) ou au développement méthodologique (MicroChemical Journal,...). Quelques articles traitent davantage d'histoire de l'art ou d'archéologie (Pictor, Aquitania, Revue Historique de Bordeaux, Bulletin de la Société Historique et Archéologique du Périgord, Bulletin Monumental, Mémoires...). Certains sont issus de revues à comité de lecture,

d'autres d'actes de colloque ou de chapitres de livres. Ils sont écrits en français, anglais et catalan.

J'ai ici fait le choix de présenter certains articles où j'apparais en second auteur, mes collègues Floréal Daniel ou Carole Biron étant les premiers auteurs mais avec qui nous avons collaboré de près et pour lesquels ma contribution fut importante. À partir de 2021, ayant obtenu l'Autorisation à Diriger des Thèses (ADT), je suis volontairement dernier auteur, en tant que porteuse et coordinatrice des programmes de recherche associés. À mon sens, les doctorantes que j'ai codirigées doivent être positionnées en premier auteur. En effet, je pense qu'il est essentiel pour un doctorant de pouvoir valoriser son travail par des publications et d'être reconnu pour le travail de recherche fourni dans le cadre de son doctorat. Un article est sous presse, le dernier papier est soumis mais l'impact de l'article est tel que j'ai, malgré tout, fait le choix de l'intégrer.

Les thématiques ou objets d'étude traités, dans les articles qui suivent, permettent de retracer le développement méthodologique engagé depuis 2007 et d'illustrer la variété des œuvres analysées. C'est ainsi que vous pourrez apprécier le passage d'une méthodologie traditionnelle sur prélèvement au développement de méthodes portables sans contact avec l'œuvre. Vous voyagerez de l'époque médiévale à l'époque moderne voire contemporaine à travers l'étude de peintures murales (dorures), enluminures, polychromies, albâtres anglais, tableaux de chevalet, estampes japonaises, tapisseries.

1. **Mounier A.**, Belin C., Daniel F., 2011, **Spectrofluorimetric study of the ageing of mixtions used in the gildings of mediaeval wall paintings**, *Environmental Science and Pollution Research (ESPR)*, Vol.18, Issue 5, 772-782.
2. **Mounier A.**, Dayet L., Belin C., Daniel F., 2011, **Etude de la fluorescence des liants employés dans les dorures sur peintures murales médiévales**, *Archéosciences – Revue d'Archéométrie*, 35, 19-28.
3. **Mounier A.**, Le Bourdon G., Aupetit C., Belin C., Servant L., Lazare S., Lefrais Y. and Daniel F., 2014, **Hyperspectral imaging, spectrofluorimetry, FORS and XRF for the non-invasive study of mediaeval miniatures materials**. TechnArt 2013, Amsterdam ICOM, Analytical Spectroscopy in Art and Archaeology at the Rijksmuseum Amsterdam, 23-27 sept. 2013, *Heritage Science*, 2:24.
4. **Mounier A.**, Daniel F., 2015, **Hyperspectral imaging for the study of two medieval Italian miniatures (XIIIth C.) in the "MARCADE Collection"**, LACONA 10, University of Sharjah, United Arab Emirates, 9 – 13 June 2014, *Studies in conservation*, 60, issue S1, pp. S200-S209. DOI 10.1179/0039363015Z.S200 000000000225.

5. Daniel F., **Mounier A.**, Aramendia J., Gomez L., Castro K., Fernández Ortiz de Vallejuelo S., Schlicht M., 2015, **Raman and SEM-EDX analyses of the « Royal Portal » of Bordeaux cathedral for the virtual restitution of the statuary polychromy**, *Journal of Raman Spectroscopy*, DOI: 10.1002/jrs.4770.
6. **Mounier A.**, Lazare S., Le Bourdon G., Aupetit C., Servant L., Daniel F., 2016, **LED μ SF: A new portable device for fragile artworks analyses. Applications on medieval pigments**, Technart 2015, 27-30 avril 2015, Catane, *MicroChemical Journal*, 126C, 480-487. DOI 10.1016/j.microc.2016.01.008.
7. **Mounier A.**, Denoël C., Daniel F., 2016, **Material identification of three French medieval illuminations of the XVth Century by Hyperspectral Imaging (Treasury of Bordeaux Cathedral, France)**, COLOURS2015, Evora, Portugal, 24-26 sept. 2015, *Color Research and Application Journal*, vol. 41, n° 3, DOI: 10.1002/col.22042.
8. Daniel F., **Mounier A.**, Perez-Arantegui J., Pardos C., Prieto-Taboada N., Fernandez-Ortiz de Vallejuelo S., Castro K., 2017, **Comparison between non-invasive methods used on paintings by Goya and his contemporaries: hyperspectral imaging vs. point-by-point spectroscopic analysis**, *Analytical & Bioanalytical Chemistry*, DOI 10.1007/s00216-017-0351-5.
9. **Mounier A.**, Daniel F., 2017, **Pigments & Dyes in a collection of medieval illuminations (14th – 16th century)**, *Color Research and Applications* 42, 807-822. DOI 10.1002/col.22146.
10. **Mounier A.**, Le Bourdon G., Aupetit C., Lazare S., Perez-Arantegui J., Almazan D., Aramendia J., Prieto-Taboada N., Fdez-Ortiz de Vallejuelo S., Daniel F., 2018, **Red and blue colours on 18th-19th century Japanese woodblock prints: In situ analyses by spectrofluorimetry and complementary noninvasive spectroscopic methods**, *MicroChemical Journal* 140, 129-141. DOI:10.1016/j.microc.2018.04.023.
11. **Mounier A.**, Daniel F., Lazare S., 2019, **LED μ SF : un nouveau système pour l'étude de la fluorescence UV des matériaux. Le cas des peintures anciennes à l'épreuve d'un spectrofluorimètre portable**, in : Instrumentation portable. Quels enjeux pour l'archéométrie ? sous la dir. De Benech, Christophe ; Cantin, Nadia ; Languille, Marie-Angélique ; Mazuy, Arnaud ; Robinet, Laurianne ; Zazzo, Antoine, Editions des Archives Contemporaines, coll. « Sciences Archéologiques », France, p99-121, ISBN :9782813003294, DOI : 10.17184/eac.9782813003294.
12. Biron C., **Mounier A.**, Perez-Arantegui J., Le Bourdon G., Servant L., Chapoulie R., Roldán García C., Almazan D., Díez-de-Pinos N., Daniel F., 2020, **Colours of the « images of the floating world ». Non-invasive analyses of Japanese ukiyo-e woodblock prints (18th and 19th**

centuries) and new contributions to the insight of oriental materials,
MicroChemical Journal 152, 104374.
DOI.org/10.1016/j.microc.2019.104374.

13. Mounier A., Schlicht M., Mulliez M., Pacanowski R., Lucat A., Mora P., 2020, **In search of the lost polychromy of English medieval alabaster panels in the Southwest of France**, *Color Research and Application*, 1-23, doi.org/10.1002/col.22482.
14. Biron C., Mounier A., Le Bourdon G., Servant L., Chapoulie R. and Daniel F., 2020, **Revealing the colours of ukiyo-e prints by short wave infrared range hyperspectral imaging (SWIR)**, *MicroChemical Journal* 155, DOI.org/10.1016/j.microc.2020.104782.
15. De la Codre H., Daniel F., Chapoulie R., Servant L., Mounier A., 2021, **Investigating the materials used in eighteenth-century tapestries from the three French Royal Manufactories: inputs of hyperspectral approaches**, *The European Physical Journal Plus* 136, N° 1193. DOI.org/10.1140/epjp/s13360-021-02184-3.
16. De La Codre H., Aupetit C., Chapoulie R., Servant L., Mounier A., 2022, **Light-fastness of blue indigo in 18th Century French tapestries**, Special number of Dyes in History & Archaeology (40th birthday of DHA symposium), Proceedings of DHA 2021 at the British Museum (sous presse).
17. Mounier A., Lazare S., Daniel F., de La Codre H., Aupetit C., Le Bourdon G., 2022, **Analysis of Artworks by Handheld Spectrofluorimeter (LED_uSF)**, book chapter in Springer Series on Fluorescence, Springer, Cham. 4243, chapter 42. DOI.org/10.1007/4243_2022_42.
18. Claisse P., de La Codre H., Chapoulie R., Dallel M., Nowik W., Daniel F., Mounier A., 2023, **Original and restored materials revealed by contactless and micro-invasive methods of the Lady and the Unicorn tapestry "Mon seul désir"**, *The European Physical Journal Plus* 138:832. DOI.org/10.1140/epjp/s13360-023-04435-x

Spectrofluorimetric study of the ageing of mixtions used in the gildings of mediaeval wall paintings

Aurélié Mounier · Colette Belin · Floréal Daniel

Published online: 15 December 2010

© Springer-Verlag 2010

Abstract

Introduction In the Middle Ages, we could find gildings on mural paintings. Gold, silver or tin leaves were applied according to distemper or mixtion technique. For the first one, a binder as glue is necessary, and for the second, a lipidic binder is used to stick the metallic leaf. Studies of gildings materials characterization show that the mixtion technique, with a mordant, is the most common. Linseed oil seems to be the binder used. It is always mixed with a siccativ agent as lead. Because of bad conditions of conservation, the gildings do not resist anymore, only remain traces of metal or the adhesive under-layer. Thanks to the binder fluorescence, we can nowadays detect ancient gildings.

Objective The purpose of this paper is to study the degradation of the linseed oil, generally mixed with lead white to give a mordant for the metallic leaf, by spectrofluorimetry.

Materials and methods To understand in situ fluorescence, gildings recreations, linseed oil and lead white are aged in

hygro-thermal and ultraviolet (UV) light (313 nm) climatic rooms and under UV irradiation. Irradiation wavelengths are chosen according to the maximum of absorption of linseed oil and the bibliography (296, 313 and 366 nm=mercury bands).

Results In comparison with results (in situ UV lamp, spectrofluorimetry), excitation wavelength chosen is 366 nm. Irradiations at 366 nm of linseed oil and linseed oil mixed with lead white show the most degrading effect in the fluorescence to the big wavelength. Lead white plays an important siccativ role; it increases the intensity fluorescence and accelerates the drying of linseed oil. This study also allows to show that 366 nm wavelength is good for the in situ observation.

Keywords Gildings · UV fluorescence · Gildings recreation · Linseed oil · Lead white · Mixtion · Accelerated ageing

Responsible editor: Philippe Garrigues

A. Mounier (✉) · F. Daniel
Institut de Recherche sur les Archéomatériaux–Centre
de Recherche en Physique Appliquée à l’Archéologie
(IRAMAT–CRPAA, UMR 5060),
Université Bordeaux–CNRS,
Pessac, France
e-mail: mounieraurelie33@yahoo.fr

F. Daniel
e-mail: fdaniel@u-bordeaux3.fr

C. Belin
Institut des Sciences Moléculaires, UMR 5255,
Université de Bordeaux 1/CNRS,
Talence, France
e-mail: c.belin@ism.u-bordeaux1.fr

1 Introduction

Gildings are elements of decoration sometimes found on mediaeval mural paintings. The study of the gilding techniques is particularly interesting from a historic point of view because of the aesthetic, symbolic and prestigious criteria which are at the origin of the realization of these golden decorations. In the Middle Ages, paintings, in particular by fresco, were decorated for the greater part with lights, metallic decorations, glass inlays to give more volume, relief and to add reflections and brilliance to the colour (Pastoureau 1999). These additions were glued on the wall, by means of an organic binder, which confers them a bigger fragility. Of these metallic decorations often remain some traces because their mode of application

makes them sensitive to the numerous factors of degradation, in particular environmental, to which they are subjected during centuries. Often, only remain the rests of organic binders which served to glue the metallic leaf and thanks to their detection, it is possible for us to locate an ancient gilding today.

So, traces of gildings were discovered in some murals, thanks to the yellow fluorescence brought about under an ultraviolet (UV) source (Mounier et al. 2010a, b). As an example, on the murals of the chapel of the ancient abbey house in Moissac, a very intense yellow fluorescence was observed on the haloes of the most important characters (Fig. 1), in particular that of the Christ. This fluorescence directed our sampling, and the analysis of the micro-samples showed the presence of an ancient gilding on a tin leaf glued, thanks to a mixture layer composed of linseed oil and lead white.

This empirical approach was insufficient. It was necessary, for a more systematic study of the metallic decorations in murals, to study the phenomenon of the organic binders' fluorescence. Indeed, two main techniques of gilding are used: by tempera or by mixture (Théophile 1996; Cennini 1991). In the first case, the pigment is mixed with an organic binder as glue or Arabic gum which allows to glue the metallic leaf. In the second case, a lipidic binder, as linseed oil, is used associated with a siccativ as litharge (PbO). This last technique is most frequently found on mural paintings, that is why this study concerns the influence of the degradation of the linseed oil on the fluorescence.

The objective was to observe the degradation of binder under (linseed oil) light ageing and the role played by the lead white. This study also allows discussing the relevance of the wavelength used for the in situ observation (366 nm) with devices usually used for that purpose.



Fig. 1 Yellow fluorescence on the halo of one of the characters represented on the mural paintings of the vault of the ancient abbey home in Moissac

2 Materials and methods

2.1 Samples preparation

Analyses have been carried out on linseed oil and on a mixture of oil and lead white, deposited on glass slides. Linseed oil+lead white were also applied on a calcareous support. These samples have been set dry for 1 year in daylight at room temperature. Lead white was also studied apart.

Gildings recreations have been prepared by a restorer (SINOPIA) according to ancient techniques and stratigraphic structure found in mediaeval mural paintings. The gold leaf was applied according to the mixture technique (mixture of linseed oil and lead white) on a support at fresco (mortar: *arricio* and *intonaco*) and a sublayer of red ochre. Table 1 presents a summary of samples, their conservation conditions and their reference name.

2.2 Accelerated ageing

Several simulations have been carried out to take various parameters into account: the dark, the daylight, UV radiation and humidity rate. Two types of ageing were tested: UV ageing and hygro-thermal ageing (Table 2).

Photochemical irradiation experiments of linseed oil and linseed oil+lead white were carried out by using a high-pressure Hg/Xe lamp equipped with a monochromator (Jobin-Yvon) (power, 1,760W). The irradiation zone measures 1.3×0.6 cm. The distance between the sample and the UV source was 17 cm; width of the slits is 10 mm.¹

Three wavelengths were chosen: 296, 313 and 366 nm (V_{Ir296} , V_{Ir313} and V_{Ir366}), according to the data collected in the bibliography. Maximum time irradiation lasted until 159 h and the fluorescence follow-up to various times duration (Table 2).

The gildings recreations were submitted to an artificial ageing by exposure to controlled UV radiations by UV B of 313 nm wavelength (V_{313c}) (QUV Accelerated Weathering Tester). During the ageing, the samples have been kept in a constant temperature of 45°C. The irradiance of the source is 0.71 W/m² when samples are placed at the distance of 4.5 cm imposed by the configuration device. The exposure to UV lasted 400 h (approximately 17 days).

Samples of linseed oil and linseed oil+lead white on glass slides and on limestone have been submitted to a thermo-hygrometric ageing (V_{HT}) in a climatic chamber (Vötsch VC 4018). The chosen protocol includes 8 h cycles (four phases of 90 min each), with ascents and descents of

¹ Samples were irradiated in a black room at ambient temperature (25°C to 29°C) and a relative humidity of 20 %; the temperature, measured with a thermocouple on the sample, was 26°C to 29°C.

Table 1 Samples summary, preparation, conservation conditions and their reference name before ageing

Samples	Preparation	Conservation conditions	References
Linseed oil (hl)	Spread in the brush on glass slide	Day light, ambient temperature during 1 year	$V_0=1$ year
Linseed oil+lead white (hl+bp)	Spread in the brush on glass slide and on limestone	Day light, ambient temperature during 1 year	$V_0=1$ year
Lead white (bp)	Deposited on glass slide		$V_0=0$ day
Gildings recreations (PM5)	According to a mixtion technique	Ambient temperature shielded from light during 2 years	$V_0=2$ years

30 min between every cycle. These conditions are similar to those studies on the alterations of pigments in mural paintings (Aze 2005). The phases, the temperature conditions and the relative humidity settled in this protocol are:

- High humidity: temperature (T)=18°C, relative humidity (RH)=85 %
- Low temperature: $T=-10^\circ\text{C}$, RH=0%
- Dry heat: $T=40^\circ\text{C}$, RH=25%
- Wet heat: $T=30^\circ\text{C}$, RH=60%

This 8 h cycle was repeated 90 times for a total duration of 4 weeks. To facilitate the comparison of the organic binders with the gildings recreations, linseed oil deposited on glass slides was also subjected to the same hygro-thermal ageing.

2.3 Analytical methods

The UV–Vis absorption spectrum was realized for linseed oil deposited on a quartz slide with a spectrophotometer Hewlett Packard 8452A.

Fluorescence measurements were performed using a Fluorolog SPEX 212 spectrofluorimeter, equipped with double monochromators on both the excitation and emission beams. The excitation lamp is a 450 W high-pressure xenon

lamp, and a thermoelectrically refrigerated photomultiplier (Hamamatsu R928) is used for signal detection, using the photon counting mode. Fluorescence signals are given in the following in “counts per second” (cps). Data acquisition and data processing were computer controlled (SpectraAcq Data-max run by the Grams/32 software). Both excitation and emission spectra (recorded with 4 nm bandwidth) were corrected for instrumental factors. The measurements are made in mode “front face”. The emitted light is collected according to an angle of 22.5° with regard to the excitation beam.

3 Results

The linseed oil used in our samples focuses on an absorption spectrum, at initial state T_0 , with three maximal intensities at 273, 286 and 326 nm. The spectrofluorimetric study was made out of different wavelengths excitations at 254, 273, 286, 313, 326 and 366 nm, very often mentioned in the bibliographical data (Larson et al. 1991; Karoui et al. 2006; De la Rie 1982a) and correspond to those of a mercury vapour lamp. Thoury (2006) also showed that the most interesting excitation wavelengths for the study of varnishes are between 300 and 366 nm.

For the excitation wavelengths of 254, 273 and 286 nm, the results are not really significant (very weak fluorescence). For the 313, 326 and 366 nm excitation wavelengths, the fluorescence intensity is much higher and the spectral envelope covers the domain of 350–600 nm (Fig. 2).

The 313 and 326 nm excitation wavelengths allow to study the evolution of two fluorophores families: the first one centred towards 380 nm (a) and the other at about 430 nm (b).

The 366 nm excitation wavelength allows to follow the fluorescence emitted in the visible range (400–600 nm) and, by concern of comparison between the results of laboratory and those observed in situ, with the eye as the detector. This wavelength was chosen for the whole study and for all the results presented below.

1. Irradiation ageing

- Linseed oil fluorescence before and after ageing for an irradiation at 366 nm

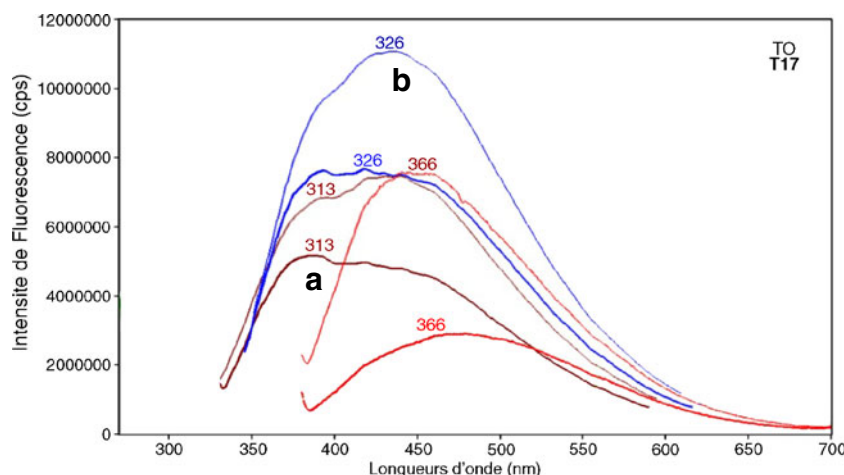
Table 2 Accelerated ageing undergone on the different samples, notations and times of ageing

Samples	V_{HT}	V_{IR}			V_{313c}
		296	313	366	
Linseed oil (hl)	x	x	x	x	
Linseed oil+lead white (hl+bp)	x	x	x	x	
Lead white (bp)			x	x	
Gildings recreations (PM5)	x				x

For the hygro-thermal ageing (V_{HT}), the time duration of experiment was 720 hours. For the irradiation ageing to 296, 313 and 366 nm (V_{I296} , V_{I313} and V_{I366}), time irradiation is noted: T_0 (before ageing), T_{17} (after 17 h of ageing), and T_{159} (after 159 h of ageing). For the study to 313 nm controlled in climatic chamber (V_{313c}), the time to exposure was 400 h

x type of ageing undergone

Fig. 2 Emission spectra at λ_{ex} 313, 326 and 366 nm before and after irradiation at 366 nm (V_{I366}) during 17 h (T_{17}). Two fluorophores families are present, one (a) at 380 nm and the other one (b) at 430 nm



Linseed oil deposited on glass slides 1 year before and then kept under daylight at room temperature (T_0) has been submitted to three series of irradiation (Tables 1 and 2). The layers of oil were not really regular, neither still dry.

For every irradiation series, the same protocol was respected:

- Complete study by fluorescence at T_0 , T_{17} and T_{159} (Table 2)
- Study of the fluorescence intensity evolution and of the spectral envelope, according to the ageing time.

After irradiation at 366 nm, the intensity of fluorescence decreases gradually with the irradiation time and the maximum shifts towards higher wavelengths (from 444 nm for T_0 to 480 nm for T_{159}) (Fig. 3).

The 296 and 313 nm irradiations also provoke intensity variations and a spectral evolution but in lower proportions. The normalization of spectra intensity at T_0 and T_{17} shows

that before ageing, three samples have more or less the same spectral signature. Spectra are practically superimposed (Fig. 4). Seventeen irradiation hours at 296 nm does not provoke (or little) changes of the spectrum. On the other hand, the 313 nm irradiation lead to a shift towards high wavelengths but lesser than for the 366 nm irradiation. Contrary to the result obtained for the 366 nm irradiation, the spectral shift obtained after 313 nm irradiation comes along with an increase of the fluorescence intensity in the range (450–550 nm) and not of a decrease.

The excitation fluorescence spectra observed for the observation wavelengths of 450 and 520 nm allows to explain this spectral evolution (Fig. 5).

Before irradiation (T_0), spectra present a maximum towards 368 nm which corresponds to the absorption domain of the polyunsaturated compounds containing double bounds of type linoleic acid. After 17 h of ageing (T_{17}) and even more after 159 h of irradiation (T_{159}), this

Fig. 3 Emission spectra of linseed oil aged at different times with a 366 nm irradiation (0 to 159 h)

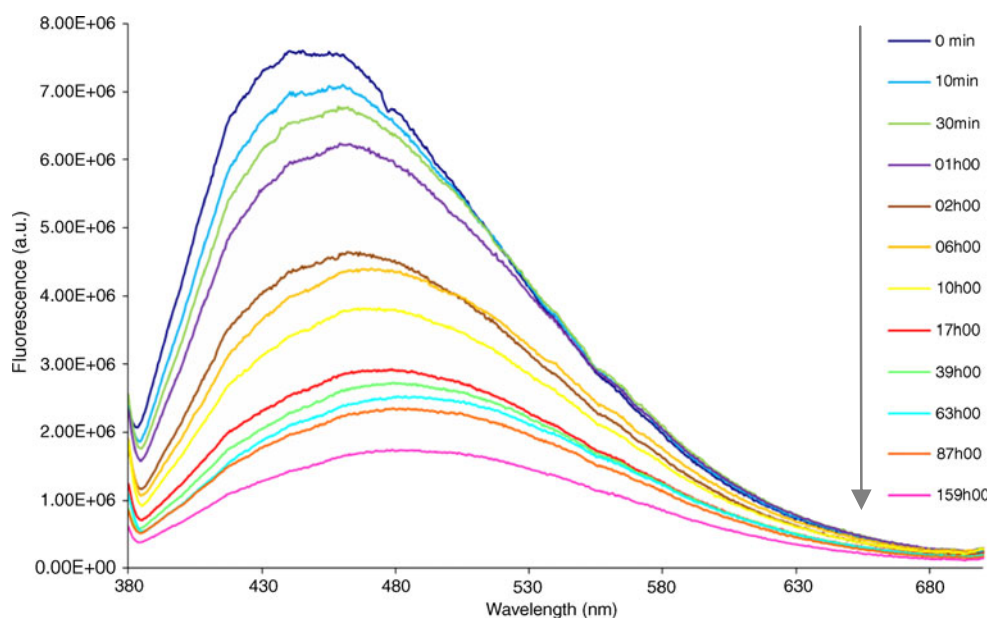
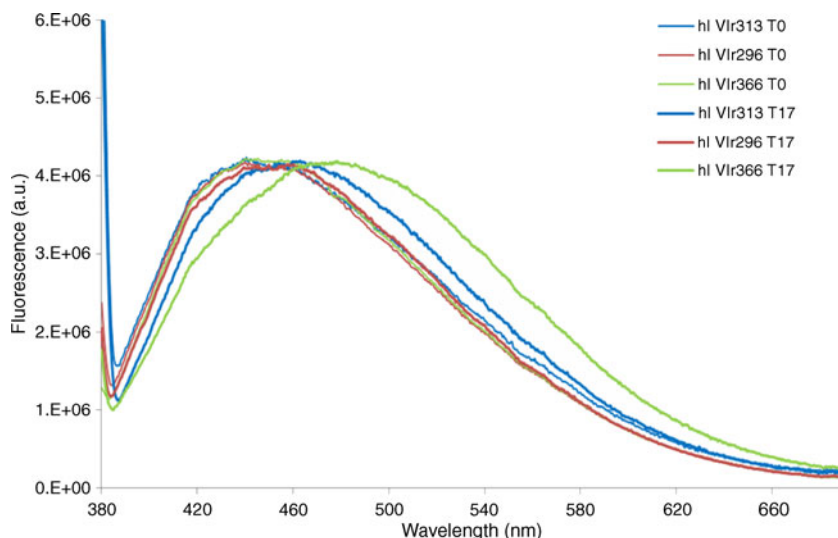


Fig. 4 Normalized emission spectra of linseed oil before and after 313, 296 and 366 nm irradiations (T_0 , T_{17} and T_{159})



maximum disappears in favour of a maximum towards 330 nm. We can suppose that the polyunsaturated compounds had been transformed into smaller compounds which absorb in UV. This hypothesis was supported by the increase of the fluorescence in the range 350–400 nm, for λ_{ex} 313 and 326 nm, after irradiation (Fig. 2). In 1 year, samples have aged “naturally”. There was formation of hydro-peroxides. During the irradiation, the photo-oxidation phenomenon amplifies the decomposition of peroxides, which explains the decrease of absorbance towards 368 nm. The formed radicals absorb towards the shorter wavelengths, here towards 330 nm (result consolidated by the increase of the fluorescence intensity (a) to the detriment of the fluorescence intensity (b) for λ_{ex} 313 and 326 nm) (Fig. 2).

The excitation spectra obtained by observation at 520 nm also shows an intensity increase in the superior range at 400 nm which explains the extension of the

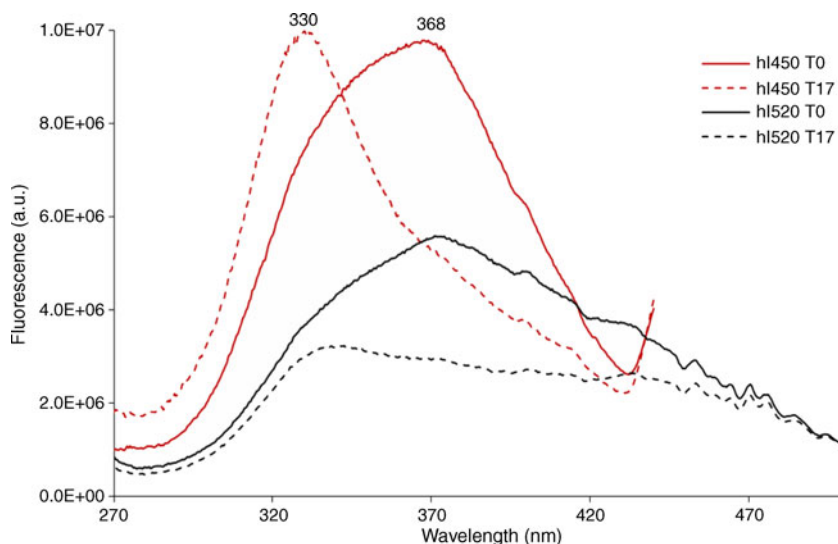
emission spectrum towards the high wavelengths. This corresponds to the formation of compounds which give yellow fluorescence.

(b) Addition effect of lead white

Lead white is the main pigment used up to half of the nineteenth century, both for the paintings and for the gildings because it can be used with a big variety of organic binders, in particular with siccative oils as linseed oil. To understand its impact on the binder fluorescence, lead white deposited on a glass slide was irradiated 17 h at 366 nm in the same conditions used for the linseed oil and for the mixture linseed oil+lead white.

Before irradiation, the fluorescence was very weak. After 17 h of irradiation, the lead white presents an intense fluorescence in the visible range (400–600 nm) and its excitation fluorescence spectrum covers the UV rays domain. Lead white is considered as a fluorescent white

Fig. 5 Excitation spectra of linseed oil before and after 366 nm irradiation (λ_{obs} , 450 and 520 nm)



which absorbs UV and emits in the visible. After irradiation under 366 nm, the sample is slightly yellow. After irradiation under 313 nm, it turns brown.

For the sample of lead white mixed with linseed oil, before irradiation (T_0), it presents an important fluorescence with regard to the only linseed oil. After normalization spectra (linseed oil spectrum $\times 1.6$ factor), the spectral answer is globally the same, with a very light extension towards the higher wavelengths >500 nm (Fig. 6). As for the oil, during irradiation at 366 nm, the fluorescence intensity decreases gradually and the spectrum moves towards the high wavelengths. This shift is always more important than for the oil; the maximum of the spectrum at 444 nm for T_0 , 484 nm for T_{17} and 500 nm for T_{159} .

This result confirms that the presence of lead white amplifies the yellowing. The spectrum of linseed oil+lead white after 17 h of irradiation is the same than for oil after 159 h irradiation (Fig. 6).

The increase of fluorescence is connected to the lead white fluorescence. The shift, more important towards the high wavelengths (bathochrome effect), is connected to the drying speediness of the film. By drying, the film structure becomes more and more waterproof to the oxygen. Lead white accelerates the drying of the oil, increases the cohesion of its molecules and amplifies the formation of fluorescent compounds. The reactions of photo-oxidation become unimportant, only contaminants are photodegradable and are transformed into compounds which get a yellow fluorescence.

By-products of the degradation process appear with, maybe, a reaction between the carboxylic functions of the oil and carboxylic metallic (Matteini et al. 2009). These hypotheses join those of De la Rie (1982a) who had shown the influence of lead white on the intensification of the linseed oil fluorescence. To explain this phenomenon, he

suggests two mechanisms. Lead accelerates the drying process and new fluorescence appears due to the formed products of degradation, or lead influence the luminescence of the degradation products by formation of metallic complexes.

The study of the mixtion sample, before and after irradiation in 366 nm, confirms some observations made directly on mural paintings. The fluorescence signal is higher than for the only linseed oil. The phenomenon of yellowing is accelerated. Compared with the in situ observations, the presence of lead white can explain the strong fluorescence intensity. If this one is yellow, the presence of a lipidic binder is the most likely hypothesis.

Various factors influence the ageing of oil. The increase of the temperature accelerates the drying processes and the oil cross-linking. Afterward, the dried oil seems as relatively thermostable. The use of siccativ pigments, salts of metals such lead, cobalt or iron, also accelerates the oil drying. The thickness of the film eventually can play a role. Differences of polymerization inside the oil film are indeed observed depending to the depth (Mallégol et al. 2001b; Stenberg et al. 2005).

2. Thermo-hygrometric ageing effect (V_{HT})

In the darkness, the temperature variations, in the range -10°C to $+40^{\circ}\text{C}$, accompanied with the relative humidity variations from 0% to 85%, cause only weak modifications on the spectral answer but amplify the fluorescence intensity (Fig. 7). This increase can be explained by the absence of light in the chamber as results observed by De la Rie (1982b, part II) and by ourselves.

A similar result was obtained on samples prepared for the UV irradiations. During these irradiations, unexposed samples (to UV) were kept in the dark at room temperature. An increase of the fluorescence intensity was observed

Fig. 6 Emission spectra normalized of linseed oil and linseed oil mixed with lead white before (T_0) and after 366 nm irradiation (T_{17} and T_{159})

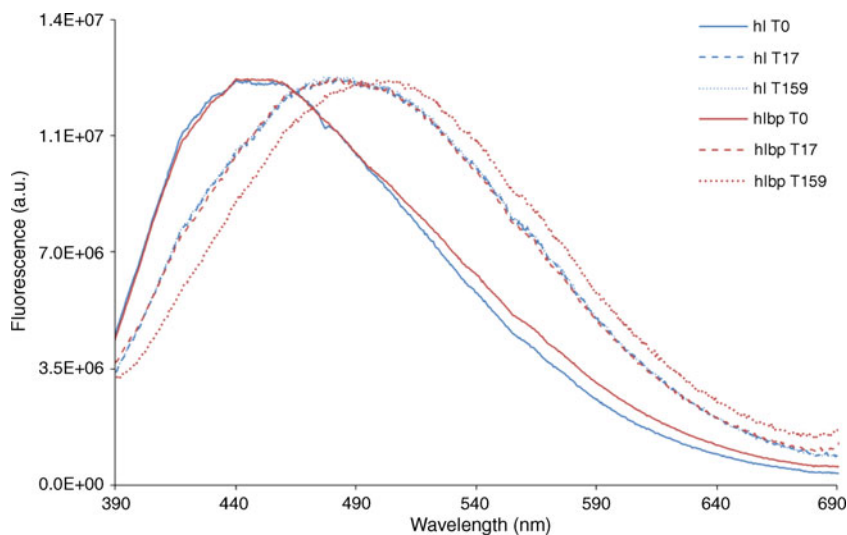
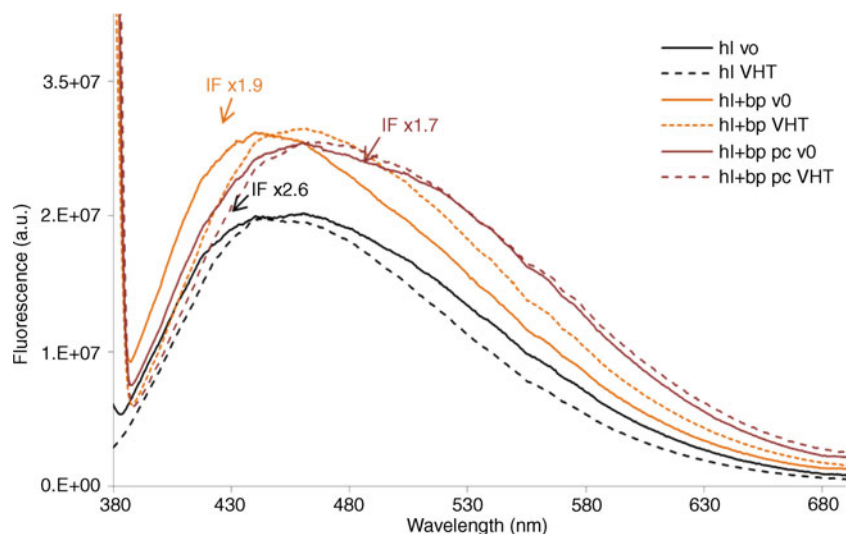


Fig. 7 Emission spectra of linseed oil and linseed oil+lead white, on a glass slide and on limestone, before and after hydro-thermal ageing (V_{HT}). Correction factors to normalized spectra are indicated (IF)

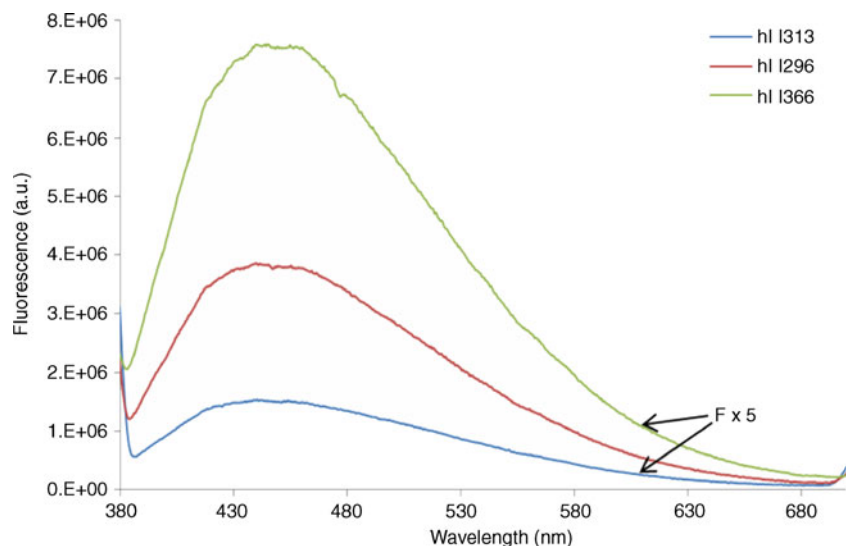


according to the time between the different irradiations (V_{Ir313} , V_{Ir296} and V_{Ir366} nanometres).

From the beginning to the first sample of linseed oil 313 nm irradiation and of the last one at 366 nm, it has lasted 1,200 h and the fluorescence intensity increased by an approximately 5 factor (Fig. 8). This result is in agreement with that obtained with the thermo-hygrometric ageing (2.6 for 720 h).

The extension towards the big wavelengths of the linseed oil+white lead spectrum (shift, 440 to 462 nm; so 22 nm after 720 h) can be explained by the faster contaminants oxidation which leads to a yellowing of the sample. In the case of linseed oil, the sample is less dry, the peroxides oxidation is not finished and no (or very few) reactions occur. That explains a spectral answer which varies with the proportion of peroxides and the formed radicals: no yellowing phenomenon.

Fig. 8 Emission spectra of linseed oil before ageing to V_{Ir313} , V_{Ir296} and V_{Ir366} . Fluorescence intensity was multiply by 5 between the first sample analysed and the last one



The thermo-hygrometric ageing of linseed oil+lead white on calcareous support gives similar results: intensity increase and a very light shift of the spectrum, which are interesting for the comparison with the in situ measures (Fig. 7).

3. Gilding recreation according to ancient techniques

To make the link between the theoretical study and the in situ observations, ageing studies were carried out on gildings recreations (Table 1). The metal leaf was taken away from the zone corresponding to the analysis zone in order to show the mixtion layer.

After thermo-hygrometric ageing and UV-controlled ageing (313 nm), no significant shift of the maximum of fluorescence is observed. Only the fluorescence intensity increases slightly (Fig. 9). This result is in agreement with that obtained with the linseed oil+lead white on calcareous

support but also with those obtained for the irradiation under UV at 313 nm during 17 h.

By considering the age of samples (2 years) and the various undergone accelerated ageing, we can deduce that the metallic leaf plays a protective role against the degradation of the adhesive layer. Whatever the type of ageing, the maximal wavelength did not change (Fig. 9). It is in approximately at 454 nm. The weak fluorescence intensity before ageing can be explained by the fact that linseed oil and lead white, in the initial state, are not fluorescent.

The more the metallic leaf is incomplete, the more the mordant is going to degrade because of bad preservation conditions (desquamation due to the climatic variations, to bad weather, microorganisms and restorations) (Daniel and Mounier 2010). The organic binder deteriorates faster directly in the air contact and light, submitted to temperature variations and atmospheric pollution.

These results explain why the observation of these gildings recreations, under UV Wood lamp at 366 nm, does not show significative difference in fluorescence whatever the ageing type.

4. Sites studies

Observations under UV lamp permit to detect ancient gildings remains on 15 sites. Micro-samples have been realized on the fluorescent zones according to symbolic iconographic theme. In all case, analysis show the presence of metallic leaves applied according to the mixtion technique. To identify the family binder, we observe cross sections under UV light with a microscope and IRTF analysis have been carried out.

For example, in the Saint-Andre cathedral of Bordeaux, the UV lamp allowed to detect also gilding traces on the Virgin crown in the funeral paintings of Arnaud de

Puylehaut. The fluorescence was light yellow, little intense. The sample analyses show that the crown was “gilded” with a silver leaf on a minium and linseed oil under-layer (Mounier et al. 2010c; Daniel and Mounier 2010).

In the Saint-Etienne cathedral of Cahors, gildings were discovered on the western portal. Tin and gold leaves are localized on floral motives, as fleur-de-lys (Czerniak et al. 2007), on haloes and music instruments. A sample has been taken out of a halo figure; it counts four layers. SEM/EDS, Raman spectrometry and Fourier transform infrared (FTIR) analysis allow to identify materials. On the wall, an orange layer composed of minium and red ochre was applied. Then, a white layer of lead white, calcite and a lipidic binder is put to receive a thickness layer of yellow ochre. Finally a gold leaf (1 μm) was deposited (Fig. 10a).

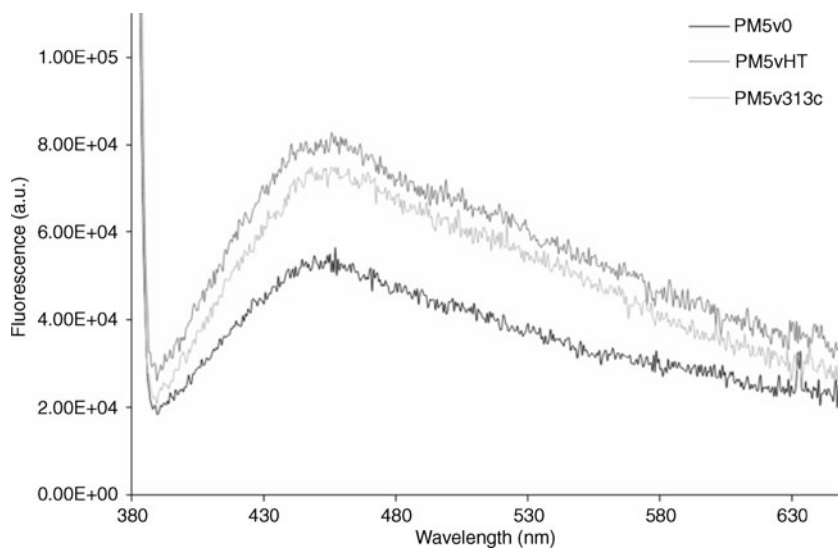
The observations of the cross sections under UV source coupled with a microscope show that the mordant layer gives a yellow fluorescence (Fig. 10b). According to the in situ observations with the Wood lamp, the yellow fluorescence given under UV light on microscope, and the results of analysis, the spectrometric study of linseed oil mixed to lead white also support all this results.

Experiments on spectrofluorimetric analysis have been carried out on real samples from different sites, but their small size (<1 mm) does not permit to obtain result for this preliminary study.

4 Discussion

This preliminary study is in agreement with the results presented in various papers. During the ageing of linseed oil, two phenomena took place simultaneously: formation of small compounds which absorb in the UV (max at 330 nm) and formation of compounds which absorb in the

Fig. 9 Emission spectra of gildings recreations before and after hygro-thermal and UV 313c ageing (V_0 , V_{HT} and V_{313c})



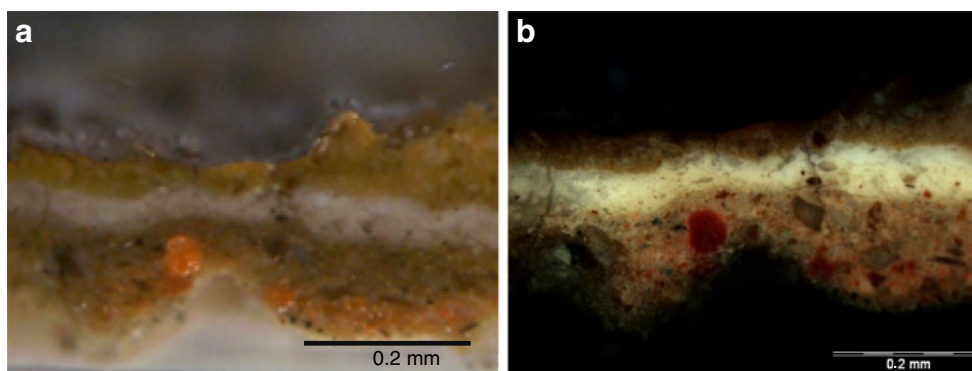


Fig. 10 **a** Cross section observed under microscope of a sample realized on a halo figure in the portal of the Cahors cathedral. From the wall to the surface: red ochre layer+minium, lead white+calcite+lipidic binder, yellow ochre and gold leaf. **b** Cross section observed

under UV source coupled with a microscope of this sample. The mixture layer composed of lead white+calcite+lipidic binder shows a yellow fluorescence

blue ($\lambda > 400$ nm) and emit in the yellow range (Mallégol et al. 2001a). These phenomena can be reversed according to the oil degradation processes. Indeed, the action of the light on the ageing process of a siccativ oil is complex. First of all, we notice that a linseed oil film submitted to light dries more quickly and turns yellow. However, we observed that a film exposed to light and then placed in the dark turns yellow, but becomes again colourless if it is again exposed to light (De la Rie 1982c). The same phenomenon has been observed on paintings, which darken when placing them in the dark and then appear to find their original tint when they are exposed to the light (Masschelein-Kleiner 1992).

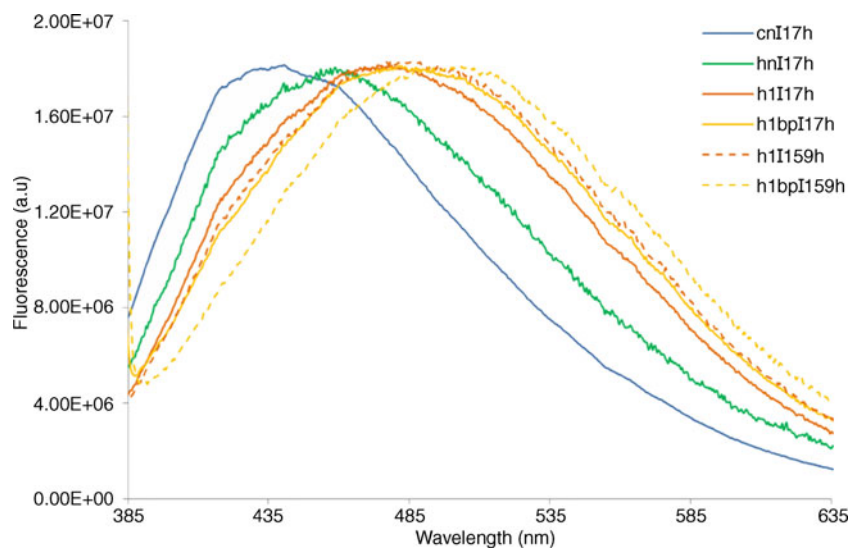
At the same time, accelerated ageing was realized to study the yellowing. The yellowing is correlated to an increase of the absorbance of the oil in the range of 300–400 nm and an increase of the fluorescence intensity towards 500 nm. On the opposite, the bleaching which appears for a longer time exposure to light is accompanied

with a decrease of the absorbance below 400 nm (Mallégol et al. 2001a). It is generally admitted that the yellowing is caused by the apparition of photo-unstable compounds, in particular combined polycetones, during the oxidation. A more recent hypothesis proposes that the oxidation of the impurities contained in oil can participate secondly to the yellowing (Mallégol et al. 2001a).

The fluorescence excitation spectra of the mixture (lead white+linseed oil) confirm that the formed compounds are the same that for the linseed oil. That is due to the speed of the phenomenon: the film is thinner, more regular and dries more quickly.

Generally, “ageing”, for an oil, is a succession of oxidation and auto-oxidation phenomena that can be described in several stages. First is about the phenomena of auto-oxidation which lead to the drying of the oil by cross-linking reactions (Lazzari and Chiantore 1999), which we call siccativation.

Fig. 11 Emission spectra after ageing at 366 nm, irradiation of nerve glue (T_{17} : $\lambda_{\max}=441$ nm), walnut oil (T_{17} : $\lambda_{\max}=458$ nm), linseed oil (T_{17} : $\lambda_{\max}=478$ nm and T_{159} : $\lambda_{\max}=480$ nm), linseed oil+lead white (T_{17} : $\lambda_{\max}=482$ nm and T_{159} : $\lambda_{\max}=500$ nm)



For the weak evolution of the spectral envelope of the samples aged on thermo-hygrometric conditions, it is necessary to keep in memory that before the ageing, samples were stored for 1 year in the natural light and at room temperature. Films not dried were subjected to the reversible phenomena of yellowing and bleaching according to the conditions of thermo-oxidation and photo-oxidation (Mallégol et al. 2001b). It explains the spectral answer, connected to these conditions, for the sample at T_0 . The light gap of the spectral envelopes in the range 380–440 nm can be explained by the fact that in the dark, the photo-oxidation phenomena are non-existent. It is the thermo-oxidation phenomena that are facilitated and which lead to the decomposition of peroxides. This phenomenon is translated by a decrease of the absorbance towards 368 nm and a decrease of the fluorescence intensity in the range 380–440 nm (previous results and Mallégol et al. 2001b).

It was demonstrated that for temperatures $\leq 40^\circ\text{C}$, the oxidation of peroxides was in competition with another phenomenon connected to the kinetics of the decomposition of hydro-peroxides which gave radicals of low mobility. Consequently, the oxidation of contaminants is facilitated with regard to that of peroxides and leads to a yellowing of the sample. In the case of the addition of lead white, which accelerates the drying and consequently the decomposition of hydro-peroxides, the oxidation of contaminants is faster (Mallégol et al. 2001b).

Infrared analyses do not permit to show the degradation and oxidation phenomena of linseed oil on the recreated sample of mixtion in glass slide. However, FTIR/ATR is a good technique to identified binder family present in the real samples (lipidic binder), but it is a destructive method.

Spectrofluorimetry is an appreciable technique for this type of study which requires development to in situ analysis. Thereafter, we are purchasing an optical fibre coupled with a microscope on a spectrofluorimeter to study small samples. We are expecting a spectrofluorimeter system to be portable to avoid sampling and give directly in situ analysis.

5 Conclusions

The spectrofluorimetry is a suited technique to follow the evolution of binders during ageing and permits to verify characteristics of the linseed oil ageing.

This study allowed to show that 366 nm wavelength is effective for the in situ observation of oil binders used for the gildings techniques. The excitation at 366 nm proposes a correlation between the in situ observations and the laboratory study. The ageing of the linseed oil provokes a shift of the maximum fluorescence towards the higher

wavelengths which is even more pronounced with lead white. The addition of this pigment accelerates the phenomenon and gives a brighter signal. The mixtion layer shows, under UV light coupled with microscope, a yellow fluorescence on various sites. The same study, led in parallel on a walnut oil and a nerve glue, shows that we can recognize the nature of the fluorescent organic binders, thanks to the in situ observed colour at 366 nm (Fig. 11), which goes to the same direction as the results obtained previously (Mounier et al. 2010b). After irradiation at 366 nm, nerve glue gives a blue fluorescence, walnut and linseed oil in the green-yellow and linseed oil+white lead towards the yellow, especially after a long irradiation time (159 h).

Obviously, the presence of fluorescence is not always associated to the presence of an ancient gilding. It is thus necessary to couple this observation with the localization of the fluorescence in the image and the iconographic programme because these metallic decorations are especially employed to heighten symbolically important zones of the image (haloes, stars, crowns, St. Peter's keys) and the observation of layers because their aspect is different from the mural paintings (thicker, fat, metallic tracks, black altered zones for silver or tin). By considering the case of the gilding, the presence of a fluorescence in a zone with strong symbolism may indicate the presence of a gilding (or of a light); the colour and the fluorescence intensity also inform about materials and, thus, about technique: if the fluorescence is blue-green, we are in the presence of a proteinic binder; if it is yellow, it is a lipidic binder. If it is yellow and very intense, we are certainly in the presence of a mixtion (lead white+oil).

References

- Aze S (2005) *Altérations chromatiques des pigments au plomb dans les œuvres du patrimoine*, thèse de doctorat de l'Université d'Aix Marseille, 210 pages
- Cennini C, XIV^e, réédité en (1991) *Il libro dell'arte*, Berger-Levrault, Paris, p.188-313
- Czerniak V, Stouffs J-M, Tessariol M, Daniel F (2007) *Le décor peint et la polychromie du portail occidental de la cathédrale Saint-Étienne de Cahors*. Tome LXVII, Mémoires de la Société Archéologique du Midi de la France, pp 97–112
- Daniel F, Mounier A (2010) *Alteration of gildings on mediaeval mural paintings*, Réunion intermédiaire de l'ICOM CC "Multidisciplinary conservation, a holistic view for historic interiors" <http://www.icom-cc.org/54/document/alteration-of-gildings-on-mediaeval-mural-paintings/?id=797>. Accessed 23–26 Mar 2010
- De la Rie ER (1982a) *Fluorescence of paint and varnish layers (part I)*. *Stud Conserv* 27:1–7
- De la Rie ER (1982b) *Fluorescence of paint and varnish layers (part II)*. *Stud Conserv* 27:65–69
- De la Rie ER (1982c) *Fluorescence of paint and varnish layers (part III)*. *Stud Conserv* 27:102–108
- Karoui R, Kempes B, Bamelis F, De Ketelaere B, Merten K, Schoonheydt R, Decuypere E, De Baerdemaeker J (2006)

- Development of a rapid method based on front-face fluorescence spectroscopy for the monitoring of egg freshness: 1-evolution of thick and thin egg albumens. *Eur Food Res Technol* 223:303–312
- Larson L, Shin K, Zink J (1991) Photoluminescence spectroscopy of natural resins and organic binding media of paintings. *J Am Inst Conserv* 30(1):89–104
- Lazzari M, Chiantore O (1999) Drying and oxidative degradation of linseed oil. *Polym Degrad Stab* 65:303–313
- Mallégol J, Lemaire J, Gardette J-L (2001a) Yellowing of oil-based paints. *Stud Conserv* 46(2):121–131
- Mallégol J, Gonon L, Lemaire J, Gardette J-L (2001b) Long-term behaviour of oil-based varnishes and paints. 4. Influence of film thickness on the photooxidation. *Polym Degrad Stab* 72:191–197
- Masschelein-Kleiner L (1992) *Liants, vernis et adhésifs anciens*. Bruxelles, Institut Royal du Patrimoine Artistique, 3e éd. 123 p
- Matteini P, Camaiti M, Agati G, Baldo MA, Muto S, Matteini M (2009) Discrimination of paintings binders subjected to photo-ageing by using microspectrofluorometry coupled with deconvolution analysis. *J Cult Herit* 10:198–205
- Mounier A, Daniel F, Bechtel F (2010a) Gilding techniques in mural paintings: three examples in the Romanesque period in France. Proceedings of the 37th International Symposium of Archaeometry “Archeometry 2008”, Siena, 12–16 May 2008 (in press)
- Mounier A, Dayet L, Belin C, Daniel F (2010b) Etude de la fluorescence des liants employés dans les dorures sur peintures murales médiévales. *Archéosciences–Revue d’archéométrie* (in press)
- Mounier A, Daniel F, Bechtel F (2010c) L’illusion de l’or–Imitation de dorures dans les peintures murales médiévales. *Archéosciences–Revue d’archéométrie* (in press)
- Pastoureau M (1999) Le temps mis en couleurs: des couleurs liturgiques aux modes vestimentaires (XIIe–XIIIe siècles), Bibliothèque de l’école des Chartres, Vol. 157, N1, p.111–135
- Stenberg C, Svensson M, Johansson M (2005) A study of the drying of linseed oils with different fatty acid patterns using FTIR-spectroscopy and chemiluminescence (CL). *Ind Crops Prod* 21:263–272
- Théophile (Moine), XII^e s., réédité en (1996) *Essais sur divers arts*, publié par le Cte Charles de l’Escalopier, réédition Laget, Nogent Le Roi, pp 39–44
- Thoury M (2006) Identification non-destructive des vernis des œuvres d’art par fluorescence UV. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie Paris VI

Fluorescence UV des liants employés dans les dorures sur peintures murales médiévales

UV Fluorescence of the Binding Media Used in Gilding of Mediaeval Mural Paintings

Aurélie MOUNIER*, Laure DAYET*, Floréal DANIEL* et Colette BELIN**

Résumé : Les peintures de la chapelle de l'ancien logis abbatial de Moissac ont été examinées in situ sous éclairage UV. La présence de fluorescences jaunes sur les auréoles de certains personnages s'est révélée être l'indicateur de l'existence d'une ancienne dorure. Des fluorescences de ce type, caractéristiques d'un liant organique, ont déjà été observées dans d'autres sites où des traces de dorure sont également présentes. Une étude par spectrofluorimétrie montre que les spectres de fluorescence des deux types chimiques de liants les plus couramment employés dans la technique de la dorure sont différents. Pour se rapprocher de l'état d'altération des liants anciens, une étude de l'évolution de la fluorescence après vieillissement accéléré, a également été conduite.

Abstract: *Paintings of the vault of the old abbey home of Moissac were examined using a UV source. The presence of yellow fluorescence on the halos figures is an indicator of the presence of historical gilding. Fluorescence of this type, characteristic of an organic binder, was already observed in other sites where traces of gilding are also present. A spectrofluorimetric study shows that the fluorescence spectra of the two chemical types of binders most usually used in the technique of gilding are different. To better understand the condition of aged binders, a study of the fluorescence evolution following accelerated ageing was also carried out.*

Mots clé : fluorescences UV, liants lipidiques et protéiniques, dorure, peintures murales médiévales.

Keywords: *UV fluorescences, lipidic, proteinaceous binders, gilding, Romanesque wall paintings.*

1. INTRODUCTION

On a tort de considérer le décor médiéval et en particulier la peinture murale, une de ses expressions les plus caractéristiques, comme un art austère et entièrement soumis à la rigueur de la technique à la fresque. À l'époque romane les peintures étaient rehaussées de décors métalliques, d'incrustations de verre afin de donner plus de volume et de relief et d'ajouter à la couleur, reflets et brillance. Nous

avons aujourd'hui, la plupart du temps, perdu ces décors et seule reste visible la couche sous-jacente à la feuille métallique, celle qui a permis l'adhésion du métal. C'est pourquoi l'étude des procédés de dorure est particulièrement intéressante d'un point de vue historique, en raison des critères non seulement esthétiques mais également symboliques et de prestige qui sont à l'origine de la réalisation des décors dorés.

Récemment, dans de nombreux sites de peintures datées du XI^e au XIV^e siècle, des traces d'anciennes dorures (à l'or,

* Institut de Recherche sur les Archéomatériaux (IRAMAT – CRPAA, UMR 5060), université Bordeaux – CNRS. (mounieraurelie33@yahoo.fr) (fdaniel@u-bordeaux3.fr)

** Institut des Sciences Moléculaires, UMR 5255, université de Bordeaux 1/CNRS, (c.belin@lpcm.u-bordeaux1.fr)

l'argent ou l'étain) ont été mises au jour (Mounier *et al.*, 2009a). Elles sont en général localisées dans des zones à forte charge symbolique : sur les auréoles de personnages importants (évangélistes, Christ, anges musiciens). C'est le cas des peintures de la chapelle de l'ancien logis abbatial de Moissac (Tarn-et-Garonne). On les trouve aussi sur des motifs décoratifs secondaires : les étoiles qui parsèment le fond des décors (absidiole sud de l'église Saint-Nicolas de Nogaro, Gers) ou bien les fleurettes et fleurs-de-lys sur le portail de la cathédrale Saint-Etienne de Cahors (Lot) (Czerniak *et al.*, 2007).

Sur une même peinture, diverses techniques de dorure peuvent cohabiter. On en trouve la description dans les traités anciens (Pline l'Ancien (I^{er} siècle), Théophile (XI^e siècle), Cennino Cennini (XIV^e siècle), Watin, (XVIII^e siècle), etc.). On constate à la lecture de ces « manuels techniques » que de l'antiquité au XVIII^e siècle, les modes d'application des décors métalliques ont subi peu de modifications. On dénombre deux principales techniques qui comportent des variantes et qui seront considérées ici :

– *La dorure à la détrempe*. Elle nécessite, pour faire adhérer la feuille métallique, l'emploi d'un liant organique de type colle protéinique (colle de peau, de nerf, d'os...) ou de gomme arabique.

– *La dorure à la mixtion*. Elle demande l'emploi d'un liant lipidique de type huile de lin, associé à de la céruse, par exemple, pour son pouvoir siccatif. Les analyses physico-chimiques effectuées montrent que la technique à la mixtion est la plus courante (Katsibiri, 2004 ; Toniolo *et al.*, 1998, Bonaduce, 2006).

Les décors métalliques ainsi apposés à sec, à l'aide d'un liant organique, présentent une plus grande fragilité et une moins bonne conservation. Il ne reste souvent de ces décors métalliques que quelques traces car leur mode d'application les rend sensibles aux nombreux facteurs de dégradation, notamment environnementaux, auxquels ils ont été soumis au cours des siècles. Le plus souvent, il n'en subsiste que les résidus de liants organiques qui ont servi à faire adhérer la feuille métallique. C'est par leur détection qu'il nous est possible aujourd'hui de situer l'emplacement d'une dorure ancienne. C'est, par exemple, grâce à la fluorescence jaune provoquée par un éclairage sous lampe UV (fig. 1) que des traces de dorure ont été découvertes récemment dans certaines peintures murales du sud-ouest de la France (Mounier *et al.*, 2009a).

En ce qui concerne les métaux, l'or, l'étain, l'argent ont été utilisés (Nadolny, 2006). L'étain semble être le plus économique et peut être employé sous l'or ou recouvert d'un vernis jaune pour imiter l'or. Le choix de l'étain à la place de l'argent s'explique par ses meilleures qualités de conservation (Mounier *et al.*, 2009b).



Figure 1 : (Voir planche couleur) Fluorescence jaune obtenue sous UV grâce à une caméra multispectrale sur l'auréole d'un des personnages des peintures murales de la voûte de la chapelle de l'ancien logis abbatial de Moissac (XII^e siècle Tarn-et-Garonne). L'aspect bleuté de l'image correspond à la réflexion de la lumière ultraviolette par le support et non à une fluorescence.

Figure 1: (See colour plate) Yellow fluorescence obtained under UV with a multispectral camera on the halo of one of the characters on the mural paintings of the chapel vault of the ancient abbey home in Moissac (12th c., Tarn-et-Garonne). The bluish aspect of the image corresponds to the ultraviolet light reflexion by the support and not to a fluorescence.

D'un point de vue chimique, les liants utilisés dans la peinture sont donc de quatre types : protéinique, lipidique, polysaccharidique, ou un mélange lipides/protéines. Les plus utilisés dans les dorures sont les deux premiers : liants protéiniques, de type colle d'os ou colle de nerf constitués plus particulièrement de molécules de collagène et des dérivés de cette protéine. D'autres types de colles protéiniques existent, notamment la caséine ou le blanc d'œuf; liants lipidiques, les huiles siccatives sont des triglycérides, c'est-à-dire des esters du glycérol (un triple alcool) et d'acides gras (acides à longue chaîne carbonée) (Masschelein-Kleiner, 1992 ; Perego, 2005).

Les analyses faites sur des échantillons d'huile de lin montrent que l'huile fraîche produit un signal de fluorescence faible, avec une longueur d'onde maximale proche de 470-480 nm (De la Rie, 1982b; Chrysoulakis, 1989). En séchant, l'intensité de fluorescence a tendance à augmenter lorsque l'huile est placée dans l'obscurité ou chauffée à 100 °C, et la longueur d'onde maximale devient supérieure à 500 nm (De la Rie, 1982b; Mallécol *et al.*, 2001). La longueur d'onde d'émission des protéines semble être toujours inférieure à

470 nm (Larson *et al.*, 1991 ; Nevin *et al.*, 2006 ; Nevin *et al.*, 2007). Le jaune d'œuf vieilli (préparation en 1937) présente un maximum de fluorescence supérieur, centré vers 580 nm (Larson *et al.*, 1991). Les changements observés sur la longueur d'onde maximale après des temps de séchage différents (3 mois, 4 mois ou 1 an) sont peu marqués (Nevin et Anglos, 2006, Nevin *et al.*, 2006 ; Nevin *et al.*, 2007). Les travaux réalisés dans ce domaine sont récents (Thoury *et al.*, 2007 ; Nevin *et al.*, 2008). Ils traitent des conséquences des altérations chimiques des liants sur l'émission de fluorescence. Les résultats permettent, par exemple, d'identifier des vernis utilisés en restauration en comparant le spectre UV de fluorescence à celui de vernis connus et vieillis artificiellement (Thoury *et al.*, 2007). Une autre étude a été mise en œuvre afin de différencier les liants protéiniques employés en peinture (œuf, blanc d'œuf et jaune d'œuf, lait et caséine) ainsi que les colles à base de collagène (peau de lapin, os, parchemin et colle de poisson [Nevin *et al.*, 2008]).

À la lumière des résultats déjà publiés et par comparaison avec notre expérience sur l'examen *in situ* de décors métalliques dans les peintures murales médiévales, il paraissait intéressant de mener une étude, dont les objectifs sont essentiellement méthodologiques, à propos de la fluorescence des différentes familles chimiques de liants employés dans les techniques de dorure et de l'influence du vieillissement artificiel sur leurs propriétés de fluorescence afin de répondre aux questions suivantes :

Peut-on par observation UV *in situ*, retrouver des zones anciennement dorées grâce au liant résiduel ? La couleur de la fluorescence peut-elle nous renseigner sans ambiguïté sur la technique de dorure employée ?

L'identification et l'analyse d'une dorure sur une peinture apportent des informations importantes. À l'historien d'art, elle permet de hiérarchiser les différents éléments de l'iconographie. Au restaurateur, la connaissance de la nature des matériaux utilisés (feuille d'or ou d'argent, collée avec de l'huile de lin, de la cire ou une colle animale) oriente ses choix dans les traitements et les produits à appliquer pour la préservation de ces décors.

2. EXPÉRIMENTAL

Échantillons

Des échantillons de liants purs ont été déposés sous forme de films (sur des lames de verre). Le tableau 1 résume l'ensemble des échantillons étudiés (un choix de neuf types de liants parmi les plus utilisés à l'époque médiévale pour la réalisation de dorures).

Les liants purs ont été achetés dans le commerce. La colle d'os (colle d'os en perles), la colle de nerf (colle de nerfs en grains), la caséine, la gomme arabique brute et l'huile de noix ont été fournies par la société Okhra (Roussillon).

	Liants	λ_{\max} (bibliographie) en nm	Nos liants de référence et fournisseur	λ_{\max} (nm) mesurée
Lipides	Huile de lin	540 (Chryssoulakis <i>et al.</i> , 1989 ; Larson <i>et al.</i> , 1991)	Huile de lin clarifiée Lefranc et Bourgeois	545
	Jaune d'œuf		Huile de noix Okhra 555	526
Protéines	Blanc d'œuf	420-440 (Nevin <i>et al.</i> , 2006 ; 2007 ; 2008)	Blanc d'œuf	433
	Colles protéiniques	400-475 (Chryssoulakis <i>et al.</i> , 1989 ; Nevin <i>et al.</i> , 2006 ; 2007 ; 2008)	Colle d'os Okhra Colle de nerf en grains Okhra	435 436
	Caséine	435 (Larson <i>et al.</i> , 1991 ; Nevin <i>et al.</i> , 2006)	Caséine Okhra	456
Glucides	Gomme arabique	451 (Larson <i>et al.</i> , 1991)	Gomme arabique Okhra	439

Tableau 1 : Longueur d'onde maximale donnée par les analyses de fluorimétrie sur les liants purs. On constate que la longueur d'onde d'émission maximale pour les lipides est supérieure à 500 nm et pour les protéines, inférieure à 450 nm.

Table 1: Maximum wavelength given by fluorimetric analyses on pure binders. It is noted that the maximum emission wavelength for the lipids is higher than 500 nm and for the proteins lower than 450 nm.

L'huile de lin (huile de lin clarifiée) provient de la société Lefranc et Bourgeois (Le Mans).

Une première série de films a été laissée à sécher. Le « séchage » des huiles correspond à une réticulation et demande plus de temps que les liants protéiniques, c'est pourquoi elles ont été laissées à vieillir naturellement pendant deux ans. Quatre séries de liants purs sur lame de verre ont été préparées. Des vieillissements accélérés de ces liants ont été réalisés selon deux protocoles différents (thermo-hygrométrie [V1] ou sous UV [V2]) qui seront décrits plus loin. Les échantillons non vieillis sont codifiés V0.

Méthodes

Fluorescence UV

L'étude expérimentale de la fluorescence des liants organiques en fonction de leur nature chimique et de leur état de dégradation est réalisée à l'aide d'un spectrofluorimètre de laboratoire SPEX Fluorolog, modèle 212 qui se compose d'une source arc xénon de 450 W, donnant un rayonnement polychrome continu, d'un double monochromateur constitué de réseaux plans pour l'excitation, d'un compartiment porte-échantillon, d'un second double monochromateur à réseaux pour l'émission, d'un photomultiplicateur. Les paramètres d'acquisition choisis sont les suivants : angle de 22,5° entre le faisceau incident et le détecteur; excitatrice de 366 nm, mode à flux exciteur constant. La largeur de fente est de 2,2 mm ce qui correspond à une bande passante de 4 nm, pour un pas de 0,5 nm et un temps d'intégration de 0,5 seconde. Aux spectres obtenus ont été appliqués une fonction corrective, ce qui permet de s'affranchir des contraintes liées à l'instrumentation. La calibration est réalisée avec une substance fluorescente (Rhodamine).

Le choix des conditions opératoires a été déterminé par la nécessité de comparer les informations obtenues par d'autres moyens d'examen de la fluorescence des liants :

– l'examen *in situ* réalisé à l'aide d'une caméra multispectrale ARTIST (Art Innovation) ($\lambda = 365$ nm). La source UV est une lampe à mercure avec une irradiation UV comprise entre 3 000 et 90 000 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ qui dépend de la distance de travail.

– une source UV montée sur un microscope optique permettant l'examen des prélèvements et, en particulier, de leur coupe stratigraphique. La source Exfo X-Cite series 120PC est une lampe au mercure. Le filtre d'excitation permet de sélectionner une bande d'UV de 360 à 370 nm et un autre filtre avec une longueur d'onde inférieure à 400 nm permet d'éliminer la lumière émise par l'échantillon.

Pour la mise en œuvre, divers paramètres sont à prendre en compte et doivent être les plus proches possibles pour comparer et expliquer les résultats :

a) λ d'excitation : La source UV ($\lambda = 365$ nm) utilisée *in situ* en association avec la caméra multispectrale est comparable à celle du spectrofluorimètre (362-366 nm) et à celle couplée à un microscope optique (360-370 nm).

b) Zone analysée : elle varie énormément d'un appareil à l'autre : 0,8 x 2 mm pour le spectrofluorimètre; ~ 50 cm² pour la caméra multispectrale et de l'ordre du micromètre au microscope. La zone d'analyse doit être considérée car selon la méthode employée, on ne travaille pas à la même échelle.

Pour l'exploitation des données seront prises en considération la longueur d'onde à l'intensité maximale (λ_{max}) et la couleur. $L\lambda_{\text{max}}$ est un caractère quantifiable très souvent utilisé pour comparer des spectres de fluorescence entre eux. Les longueurs d'onde correspondant au maximum d'intensité ont été déterminées pour chaque liant, ainsi que le domaine de couleur correspondant (tableau 1 et 2).

Vieillissements artificiels

1- Le vieillissement thermo-hygrométrique des échantillons (sur lames de verre) a été réalisé dans une enceinte climatique (Vötsch VC 4018). Le protocole utilisé comprend des cycles de huit heures qui comportent quatre phases de 90 minutes, avec des montées et descentes de trente minutes entre chaque cycle selon un protocole utilisé pour le vieillissement accéléré de pigments (Aze, 2005). Les différentes phases et les conditions de température et humidité relative suivies dans ce protocole sont les suivantes :

	L*	a*	b*
Lipides			
Huile de lin	93,2	29,7	28,1
Huile de noix	88,5	37,2	7,5
Jaune d'œuf	85,9	44,0	60,3
Mélange			
Œuf entier	51,4	-0,2	-55,0
Protéines			
Blanc d'œuf	50,7	-30,7	-65,8
Colle d'os	62,8	-37,9	-56,8
Colle de nerf	57,8	-2,5	-62,7
Caséine	48,6	-1,3	-45,5

Tableau 2 : Coordonnées chromatiques déterminées à partir du spectre de fluorescence UV des différents liants purs.

Table 2: Given chromatics coordinates from the UV fluorescence spectrum of the various pure binders.

– une phase de forte humidité : température (T) de 18 °C et une humidité relative (HR) de 85 %

– une phase de basse température : T = -10 °C, HR = 0 %

– une phase de chaleur sèche : T = 40 °C, HR = 25 %

– une phase de chaleur humide : T = 30 °C, HR = 60 %

Ce cycle de huit heures a été répété 90 fois pour une durée totale de quatre semaines.

2- Le vieillissement artificiel par exposition aux rayonnements UV a été réalisé dans une enceinte qui permet d'irradier les échantillons par des UV B de longueur d'onde 313 nm et les maintient à une température constante de 45 °C (QUV Accelerated Weathering Tester). L'irradiance de la source est de 0,71 W/m² lorsque les échantillons sont situés à la distance de 4,5 cm. L'exposition aux UV a duré 400 heures au total, soit environ 17 jours.

3. RÉSULTATS

λ_{max} de l'émission de fluorescence des liants avant vieillissement

Certaines limitations de la méthode doivent être prises en compte. Certains pigments sont des inhibiteurs de fluorescence (les ocres, notamment), d'autres au contraire apportent une fluorescence supplémentaire. C'est pourquoi il est difficile de travailler sur des mélanges. Il faut tenir compte également de la fluorescence du support. La comparaison de la fluorescence des liants sur des lames de verre et sur pierre calcaire montre que l'on n'observe pas les mêmes résultats. Le calcaire a sa propre émission de fluorescence (rose violet) qui varie selon sa teneur en eau. On peut penser que la fluorescence du support a une influence sur la fluorescence émise finale observée.

Selon la bibliographie citée plus haut, les huiles sèches ont une λ_{max} > 500 nm, les protéines et les glucides ont une λ_{max} < 450 nm, ce qui est confirmé par nos résultats (tableau 1) obtenus sur les colles protéiniques, la gomme arabique et les huiles sèches. Nous avons, en plus, mené notre étude sur de l'œuf. La partie la plus riche en lipides (jaune d'œuf) a une λ_{max} > 500 nm, la plus riche en protéines (blanc d'œuf) est inférieure à 450 nm.

Deux groupes parmi les liants non vieillis se différencient (tableau 1) :

– Les liants protéiniques (caséine, colles et blanc d'œuf), la gomme arabique et l'huile de noix ont une émission de fluorescence dans le bleu-pourpre, avec une longueur d'onde comprise entre 430 et 456 nm. L'œuf entier peut également être placé dans ce groupe, avec une longueur d'onde maximale d'émission à 423 nm, dans le domaine du violet.

– L'huile de lin et le jaune d'œuf ont une λ_{max} supérieure à 500 nm, c'est à dire dans le domaine du vert et vert-jaune.

L'émission de fluorescence du jaune d'œuf est connue et due à la présence des acides aminés aromatiques des protéines, des phospholipides et des produits dérivés. Les protéines contiennent trois acides aminés qui contribuent à la fluorescence UV : la tyrosine, la phénylalanine et le tryptophane. L'observation de l'émission de fluorescence du jaune d'œuf excité à 436 nm montre, par exemple, un maximum de fluorescence entre 520 et 570 nm (Gaspard *et al.*, 2008). Dans notre étude, le jaune d'œuf excité à 366 nm montre un maximum d'émission de fluorescence centré à 555 nm, ce qui va dans le même sens que la bibliographie (figure 2).

Ces résultats sont cohérents avec ce que nous trouvons dans la littérature, en particulier pour les protéines, excepté toutefois pour le jaune d'œuf (Castillejo *et al.*, 2002). Nous avons constaté cependant que pour ce dernier, l'épaisseur du film a une influence sur l'intensité relative des différentes bandes du spectre. Une étude plus poussée serait nécessaire pour mieux comprendre les différences entre nos résultats et ceux présentés dans les études antérieures.

La fluorimétrie est donc un moyen fiable de discriminer les grandes familles de liants. Les protéines et les lipides n'ont pas la même allure de spectre d'émission de fluorescence et leurs longueurs d'onde maximales sont différentes.

Correspondance du spectre d'émission de fluorescence en coordonnées chromatiques

Dans la mesure où nous cherchons à mettre en évidence des variations de couleur, des diagrammes de chromaticité $a^* b^*$ ont été réalisés pour l'ensemble des liants. L'avantage

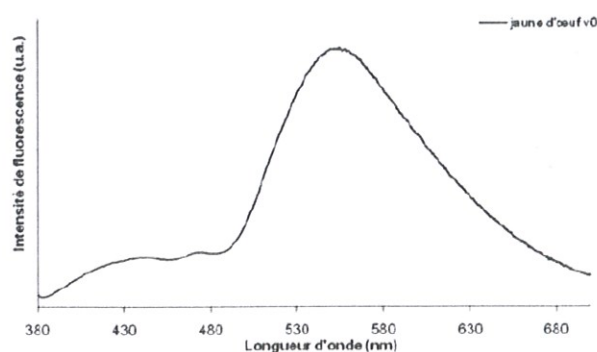


Figure 2 : Spectre d'émission de fluorescence du jaune d'œuf avant vieillissement. Le maximum de fluorescence est centré vers 555 nm.

Figure 2: Emission fluorescence spectrum of the egg yolk before ageing. The fluorescence maximum is about 555 nm.

de ces diagrammes est de prendre en compte l'ensemble du spectre¹. Ils semblent plus appropriés que la longueur d'onde pour définir ce que l'on voit visuellement et permet de donner la gamme chromatique de la fluorescence. À l'intérieur de ces diagrammes, les échantillons se distinguent par une valeur de b^* positive (jaune) ou négative (bleu), a^* étant toujours négative (vert).

Si l'on transpose les spectres d'émission de fluorescence en coordonnées chromatiques $L^*a^*b^*$, deux grandes familles se distinguent : les huiles (dans le quart jaune vert) et les protéines (dans le quart vert bleu) (figure 3).

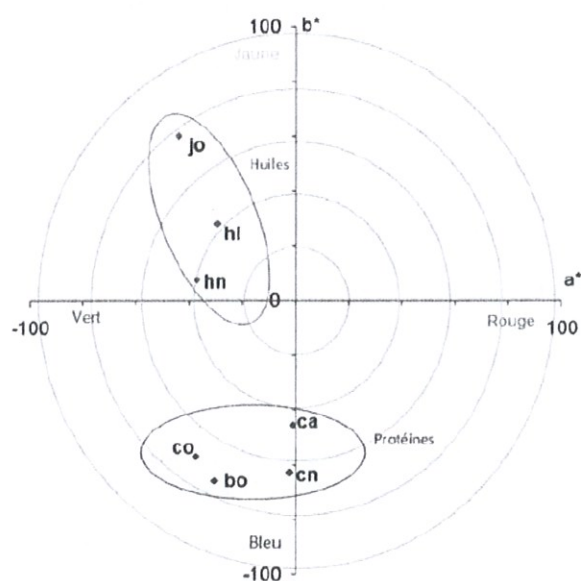


Figure 3 : (Voir planche couleur) Diagramme de chromaticité des longueurs d'ondes maximales des différents liants étudiés. Les huiles (jo : jaune d'œuf; hl : huile de lin; hn : huile de noix) fluorescent avec une λ_{max} dans le jaune-vert. Les protéines (ca : caséine; cn : colle de nerf; co : colle d'os; bo : blanc d'œuf) avec une λ_{max} dans le bleu.

Figure 3: (See colour plate) Chromaticity diagram of maxima wavelengths of the various studied binders. The oils (jo: egg yolk; hl: linseed oil; hn: walnut oil) give a fluorescence with a λ_{max} in yellow-green. The proteins (ca: casein; cn: nerve glue; co: bone glue; bo: egg white) with a λ_{max} in blue.

1. Les données du spectre de fluorescence ont été reportées dans le logiciel de traitement de spectres d'un spectrophotomètre Minolta CS-S1W, qui à partir de l'ensemble du spectre, fournit les coordonnées chromatiques correspondantes (L^* , a^* , b^* ou Xxy).

Influence du vieillissement sur l'émission et la couleur de la fluorescence des liants

Dans l'ensemble, les vieillissements n'ont que très peu d'effets pour les colles et la gomme arabique, la λ_{max} ne variant pas de plus de 20 nm (tableau 3). Pour le blanc d'œuf, l'œuf et la caséine, on note un déplacement de la longueur d'onde maximale vers les grandes longueurs d'onde et un élargissement de la bande d'émission pour certains protocoles de vieillissement. Pour tous ces liants, la longueur d'onde maximale est toujours inférieure à 500 nm, et comprise dans les domaines du bleu pourpré au bleu-vert.

Le vieillissement à la lumière produit le plus d'effet sur le déplacement de la longueur d'onde maximale ainsi que sur la couleur (tableau 4). Le vieillissement thermo hygrométrique semble avoir peu d'effets. L^* n'a pas été pris en compte car il est fonction de l'épaisseur du film de colle. Celui-ci n'était pas constant et uniforme entre les éprouvettes. Les coordonnées chromatiques a^* et b^* sont en relation avec la couleur de l'émission de fluorescence observée (donc avec les données de l'imagerie). Ce sont ces paramètres que nous avons choisi d'exploiter.

La tendance générale montre un déplacement des coordonnées chromatiques après vieillissement. La colle d'os semble moins sensible à ces types de vieillissement. La caséine est la protéine qui subit le plus d'évolution. La fluorescence émise dans l'espace chromatique du bleu des protéines tend vers le vert après vieillissement accéléré (figure 4).

	Non vieillis (V0)	Vieillis T, HR (V1)	Vieillis lumière (V2)
Lipides			
Huile de lin	545	—	—
Huile de noix	526	—	—
Jaune d'œuf	555	—	—
Protéines			
Blanc d'œuf	433	434	470
Colle d'os	435	450	459
Colle de nerf	436	434	451
Caséine	456	496	469
Glucides			
Gomme arabique	439	450	—

Tableau 3 : Longueurs d'onde maximales de fluorescence des liants frais (V0) sur lame de verre. Longueurs d'onde maximales d'émission des liants sur lame de verre vieillis (V1 : Vieillissement thermo-hygrométrique; V2 : Vieillissement sous UV).

Table 3: Maximum wavelength fluorescence of the pure binders (V0) on glass slide. Maximum emission wavelength of binders on glass slide aged (V1: Hygro-thermal ageing; V2: UV light ageing).

	V0			V1 (Vacc Temp)			V2 (Vacc Lumière)		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
Colle d'os	62,8	-37,9	-56,8	61,7	-36,5	-58,3	67,0	-38,4	-49,5
Colle de nerfs	57,8	-2,5	-62,7	61,6	-6,6	-57,6	68,5	-18,4	-48,6
Caséine	48,6	-1,3	-45,5	84,2	35,9	20,0	77,8	-35,3	-32,4

Tableau 4 : Coordonnées chromatiques déterminés à partir du spectre de fluorescence UV de trois protéines (colle d'os, colle de nerf et caséine) témoins, vieillis par température et humidité relative et à la lumière.

Table 4: Chromatic coordinates determined from the UV fluorescence spectrum of three proteins (bone glue, nerve glue and casein) references, aged by temperature and relative humidity and by UV light.

Il semble que les protocoles de vieillissement, et donc les facteurs environnementaux que l'on fait varier, favorisent plus ou moins la fluorescence de l'un ou de l'autre des composés fluorescents. L'influence de l'épaisseur des films ne doit pas non plus être négligée².

On n'observe pas d'effet significatif du vieillissement thermique sur la longueur d'onde maximale de l'émission de fluorescence des protéines, sauf peut-être un léger décalage lorsqu'elles ont été soumises au vieillissement à la lumière (figure 5).

En ce qui concerne les huiles, selon la bibliographie, on s'attend à des modifications qui ont, du reste, été constatées par FTIR (avec la disparition des bandes C-H, ce qui correspond à une réticulation³). Les vieillissements artificiels devraient provoquer un déplacement de la longueur d'onde maximale vers des valeurs plus élevées (effet bathochrome).

Observation de la dégradation des liants par spectrométrie infrarouge

Pour l'ensemble des liants, frais et vieillis, des spectres d'absorption infrarouge ont été enregistrés, dans le but d'étudier les dégradations des liants.

Sur les spectres des colles notamment, on observe des changements sur les bandes vers 3290-3270 cm^{-1} ($\nu\text{N-H}$), et celles vers 1540-1530 cm^{-1} ($\delta\text{N-H}$ et $\nu\text{C-N}$). Ces bandes sont caractéristiques du collagène. Le décalage de ces bandes semble indiquer une dénaturation plus poussée du collagène et de ses dérivés, en particulier une désorganisation de leur structure (Rabotyagova *et al.*, 2008; Wisniewski *et al.*, 2007).

En ce qui concerne l'huile de lin, on note des changements sur les bandes vers 2950-2850 cm^{-1} ($\nu\text{C-H}$) et vers 1750-1720 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{O}$). La diminution d'intensité des

2. Donnée non prise en compte dans cette étude

3. Phénomène d'oxydation des acides gras insaturés d'une huile siccatrice conduisant à la formation d'un réseau tridimensionnel.

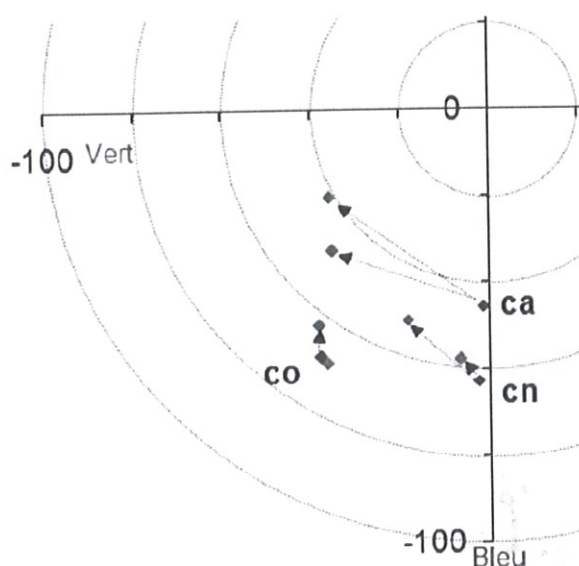


Figure 4 : (Voir planche couleur) Diagramme chromatique montrant l'évolution de la longueur d'onde maximale après vieillissement. On note un léger déplacement des longueurs d'ondes maximales des protéines (ca : caséine; cn : colle de nerf; co : colle d'os) du bleu vers le vert (effet bathochrome). Ceci est encore plus marquant au vieillissement à la lumière. (Figure 4 : (See colour plate) Chromatic diagram showing the maximum wavelength evolution after ageing. We notice a weak displacement of the proteins maxima wavelength (ca: casein; cn: nerve glue; co: bone glue) blue towards the green (bathochrome effect). This is even more outstanding with the light ageing.

bandes de vibration $\nu\text{C-H}$ corrélée au décalage de la bande de vibration $\nu\text{C}=\text{O}$ de 1740 cm^{-1} environ à 1720 cm^{-1} , (Figure 6) nous indique que des phénomènes d'oxydation importants se sont produits, avec sans doute l'apparition de nouveaux groupements carbonyles ($\text{C}=\text{O}$) et une disparition progressive des liaisons esters (Malléol *et al.*, 2000).

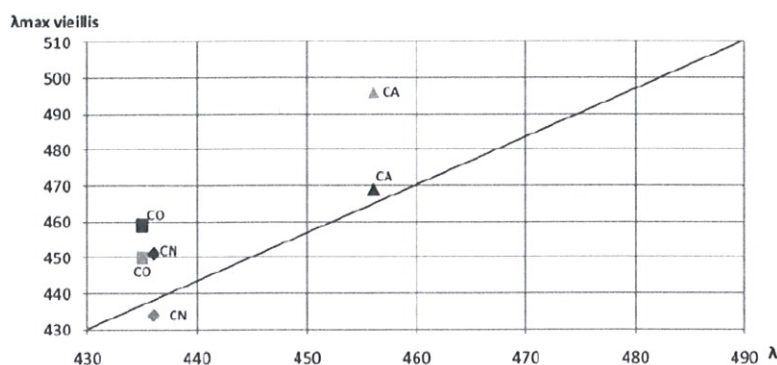


Figure 5 : Graphique représentant l'influence du vieillissement accéléré (thermique en gris clair et à la lumière en noir) sur la longueur d'onde maximale de trois liants protéiniques (colle de nerf : CN; colle d'os : CO et caséine : CA). Au dessus de la diagonale, la longueur d'onde maximale augmente après le vieillissement.

Figure 5: Graphic representing the accelerated ageing influence (thermal in light grey and with the light in black) on the maximum wavelength of three proteinic binders (nerve glue: CN; bone glue: CO and casein: CA). Above the diagonal, the maximum wavelength increases after the ageing.

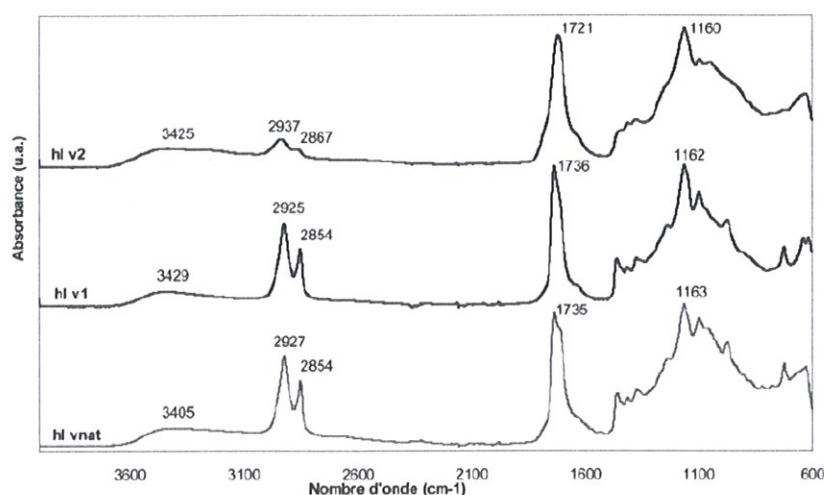


Figure 6 : Spectres infrarouge de l'huile de lin, échantillon de référence (v0) et échantillons vieillis (vnat, v1, v2). On note des changements sur les bandes (vC-H) vers 2950-2850 cm⁻¹ et vers 1750-1720 cm⁻¹ (vC=O). La diminution d'intensité des vC-H corrélée au décalage de la bande de vibration vC=O de 1740 cm⁻¹ environ à 1720 cm⁻¹, indiquent des phénomènes d'oxydation.

Figure 6: Infrared spectra of the linseed oil, reference sample (v0) and aged samples (vnat, v1, v2). We notice modifications on the bands (vC-H) towards 2950-2850 cm⁻¹ and towards 1750-1720 cm⁻¹ (vC=O). The intensity decrease of vC-H correlated with the vibration band gap vC=O of about 1740 cm⁻¹ to 1720 cm⁻¹, indicate oxidation phenomena.

4. CONCLUSION

L'observation sous UV permet, dans certains cas, de situer les zones où un décor métallique, aujourd'hui disparu ou altéré, a pu exister. La fluorescence est spécifique à la famille chimique du liant qui est, elle-même, caractéristique de la technique. Ceci a été vérifié par spectrofluorimétrie.

L'examen *in situ* à l'aide d'une caméra multispectrale, les observations sous microscope optique et sous UV de coupes stratigraphiques et l'analyse par spectrofluorimétrie apportent donc des informations complémentaires entre elles et vont dans le même sens. Après vieillissement, les liants voient leur longueur d'onde maximale augmenter. Pour l'huile, le vieillissement à la lumière accélère le processus d'oxydation et a le plus d'effet.

Des vieillissements plus longs peuvent être envisagés afin d'approfondir l'étude de la fluorescence et de la dégradation des liants, notamment pour les huiles. L'étude de mélanges (huile + blanc de plomb) est en cours afin de connaître les effets des siccatifs sur la fluorescence. L'association de liants à différents pigments (ocre rouge, cinabre, azurite) est également une piste à exploiter car on suppose que le pigment a un rôle non négligeable dans la fluorescence observée.

L'étude de la fluorescence UV de liants frais et de liants vieillis nous a permis de déterminer des groupes de liants, en prenant en compte la longueur d'onde maximale d'une part, et les coordonnées chromatiques a* et b* d'autre part. L'une comme l'autre permettent d'observer les variations de fluorescence de façon simple et efficace. Les diagrammes de chromatocité, toutefois, rendent compte de l'ensemble des spectres, ils sont donc plus pertinents que la longueur

d'onde maximale pour comparer les domaines chromatiques de la fluorescence (bleu-vert pour les protéines, œuf et gomme arabique $\lambda < 500$ nm; vert-jaune pour les huiles $\lambda > 520$ nm).

Remerciements

Merci à Thierry Buffêteau de l'Institut des Sciences Moléculaires de l'université de Bordeaux I, qui nous a donné accès au spectromètre infrarouge à transformée de Fourier.

Bibliographie

- AZE, S., 2005. *Altérations chromatiques des pigments au plomb dans les œuvres du patrimoine – Étude expérimentale des altérations observées sur les peintures murales*, Thèse de doctorat, Université de droit, d'économie et des sciences d'Aix-Marseille, p. 82-83.
- BONADUCE I., COLOMBANI M.-P. and DIRING S., 2006 – Identification of gaulic in old gildings by gaschromatography – mass spectrometry, *Journal of chromatography*, vol. 1107, 1-2, p. 226-232.
- CASTILLEJO, M. et al., 2002. Analytical study of the chemical and physical changes induced by KrF laser cleaning of tempera paints, *Anal. Chem.*, 74 (18), p. 4662-4671.
- CENNINI, C. XIV^e siècle, (DÉROCHE, C.), réédition 1991 – *Le livre de l'art (Il libro dell'arte)*. Paris, Berger-Levrault, 408 p.
- CHRYSSOULAKIS et Y., CHASSERY, J.-M., 1989. *The application of physicochemical methods of analysis and image processing techniques to painted works of art*, Athènes, University of Athens, 162 p.
- CZERNIAK, V., STOUFFS, J.-M., TESSARIOL, M. et DANIEL, F., 2007. Le décor peint et la polychromie du portail occidental de la cathédrale Saint-Etienne de Cahors. *Mémoire de la Société Archéologique du Midi de la France*, Tome LXVII, Toulouse.
- DE LA RIE, E. R., 1982. Fluorescence of paint and varnish layers (part I), *Studies in Conservation*, 27, p. 1-7.
- DE LA RIE, E. R., 1982. Fluorescence of paint and varnish layers (part II), *Studies in Conservation*, 27, p. 65-69.
- DE LA RIE, E. R., 1982. Fluorescence of paint and varnish layers (part III). *Studies in Conservation*, 27, p. 102-108.
- GASPARD S., OUJJA M., MORENO P., MÉNDEZ C., GARCIA A., DOMINGO C., CASTILLEJO M., 2008. Interaction of femtosecond laser pulses with tempera paints, *Applied Surface Science*, 255, p. 2675-2681.
- KATSIBIRI, O., 2004. Investigation of the gilding technique in two post-Byzantine wall paintings using micro-analytical techniques, *Spectrochimica acta part B*, 59, p. 1593-1599.
- LARSON, L., SHIN, K. et ZINK, J., 1991. Photoluminescence Spectroscopy of Natural Resins and Organic Binding Media of Paintings, *Journal of the American Institute for Conservation*, 30 (1), p. 89-104.
- MALLEGOL, J., LEMAIRE, J. et GARDETTE, J.-L., 2000. Long-term behaviour of oil-based varnishes and paints, Photo- and thermooxydation of cured linseed oil, *Polymer degradation and Stability*, 72, p. 191-197.
- MALLEGOL, J., LEMAIRE, J. et GARDETTE, J.-L., 2001a. Yellowing of oil-based paints. *Studies in conservation*, 46 (2), p. 121-131.
- MASSCHELEIN-KLEINER, L., 1992. *Liants, vernis et adhésifs anciens*, Bruxelles, Institut Royal du Patrimoine Artistique, 3^e éd. 123 p.
- MOUNIER, A., DANIEL, F. et BECHTEL, F., 2009a. Gilding techniques in mural paintings: three examples in the romanesque period in France. *Proceedings of the 37th International Symposium on Archaeometry*, 12-16 Mai 2008, Sienna, Italie, sous presse.
- MOUNIER, A., DANIEL, F. et BECHTEL, F., 2009b. L'illusion de l'or – Imitation de dorures dans les peintures murales médiévales. Communication orale, Colloque Aurum, Paris, C2RMF, 11-13 mai 2009.
- NEVIN, A. et ANGLOS, D., 2006. Assisted Interpretation of Laser-Induced Fluorescence Spectra of Egg-Based Binding Media Using Total Emission Fluorescence Spectroscopy. *Laser Chemistry*, Volume 2006, ID 82823, 5 p.
- NEVIN, A., CATHER, S., ANGLOS, D. et FOTAKIS, C., 2006. Analysis of protein-based binding media found in paintings using laser induced fluorescence spectroscopy. *Analytica Chimica Acta*, 573-574, p. 341-346.
- NEVIN, A., COMELLI, D., VALENTINI, G., ANGLOS, D., BURNSTOCK, A., CATHER, S. et CUBEDDU, R., 2007. Time-resolved fluorescence spectroscopy and imaging of proteinaceous binders used in paintings. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 388, p. 1897-1905.
- NEVIN, A., ANGLOS, D., CATHER, S. et BURNSTOCK, A., 2008. The influence of visible light and inorganic pigments on fluorescence excitation emission spectra of egg-, casein- and collagen-based painting media, *Applied Physics A*, 92, 8 p.
- NEVIN, A., CATHER, S., BURNSTOCK, A. et ANGLOS, D., 2008. Analysis of protein-based media commonly found in paintings using synchronous fluorescence spectroscopy combined with multivariate statistical analysis, *Applied Spectroscopy*, 62, 5, p. 481-489.
- PEREGO, 2005. *Dictionnaire des matériaux du peintre*. Paris, Belin, 895 p.
- PLINE, 1^{er} siècle (réédition 1999, ZEHNACKER, H.). *Histoire Naturelle*, Chap. XXXIII, Nature des métaux, Paris, Les Belles Lettres, coll. « Classiques en poche ».
- RABOTYAGOVA, O., CEBE, P. et KAPLAN, D., 2008. Collagen structural hierarchy and susceptibility to degradation by ultraviolet radiation, *Materials Science and Engineering C*, 10p.

- THEOPHILE (le moine), XII^e siècle, (GUICHARD, J.-M., L'ESCALOPIER, C), réédition 1996.** *Essai sur divers arts*, Nogent-Le-Roi, J. Laget, 314 p.
- THOURY M., ELIAS, M., FRIGERIO, J.-M. et BARTHOU, C., 2007.** Nondestructive Varnish Identification by Ultraviolet Fluorescence Spectroscopy, *Applied Spectroscopy*, 61, 12, p. 1275-1282.
- TONIOLO, L., COLOMBO, C. BRUNI, S. FERMO, P., CASOLI, A., PALLA, G. et BIANCHI, C. L., 1998.** Gilded Stuccoes of the Italian Baroque, *Studies in Conservation*, Vol. 43, 4, p. 201-208.
- WATIN, J.-F., 1773.** *L'art du peintre, doreur, vernisseur* [etc.], Paris, Édition Grangé, 2^{de} édition, p. 141-171. [En ligne] site internet Gallica; [<http://gallica2.bnf.fr/?lang=fr>], consulté le 2 mai 2008.
- WISNIEWSKI, M., SIONKOWSKAA, A., KACZMAREK, H., LAZARE, S., TOKAREV, V. et BELIN, C., 2007.** Spectroscopic study of a KrF excimer laser treated surface of the thin collagen films, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 188, p. 192-199.



RESEARCH ARTICLE

Open Access

Hyperspectral imaging, spectrofluorimetry, FORS and XRF for the non-invasive study of medieval miniatures materials

Aurélie Mounier^{1*}, Gwénaëlle Le Bourdon², Christian Aupetit², Colette Belin², Laurent Servant², Sylvain Lazare², Yannick Lefrais¹ and Floréal Daniel¹

Abstract

Background: Illuminated manuscripts are complex multi-layer and multi-material objects. To this difficulty, from the analytical point of view, is added the impossibility of removing samples from these paintings for the study of their materials and techniques. There are relatively few analytical methods that satisfy these constraints as the availability of non-invasive techniques adapted to painted manuscripts is limited and mainly focused on the characterization of inorganic compounds. In the context of a research project on the analytical study of the forty miniatures in the Marcadé collection (Treasury of the Saint-André Cathedral of Bordeaux, XIII to XVI century), the potential of two non-invasive methods, hyperspectral imaging (HSI) and spectrofluorimetry is explored.

Results: The methodological development of these techniques as well as preliminary tests on miniatures recreated according to medieval recipes and materials, allowed the validation of the analytical parameters and the creation of a database of reference spectra (parchments, pigments, binders). Hyperspectral imaging associates reflectance spectra with each pixel of the image and treats the signal received in various wavelengths. The characteristics of the spectral signal in VIS range or NIR are used to get an identification and a localization of the components. It allows the study of the entire image and offers lots of ways to work: comparison of spectra, mapping, principal component analyses and false color images. Spectrofluorimetry is a sensitive method which gives information on fluorescent organic compounds under UV or visible light. Emission and excitation spectra of five red pigments in binding media have been collected. These methods were compared with X-ray fluorescence spectrometry for the qualitative analysis and mapping of the inorganic elements in a facsimile which had been purposely reproduced by an illumination painter who worked with original medieval recipes for the sake of developing the present study.

Conclusions: The combination of all these techniques allows good identification of all the materials used on an illuminated manuscript. The pertinent selection of the wavelengths used with the HSI system and a preliminary database and study of materials under UV and white light is described in this paper.

Keywords: Hyperspectral imaging, Spectrofluorimetry, Reflectance spectra, Pigments, Miniatures collection

* Correspondence: mounieraurelie33@yahoo.fr

¹IRAMAT – CRPAA, Institut de Recherche sur les Archéomatériaux, UMR CNRS 5060, Centre de Recherche en Physique Appliquée à l'Archéologie, Université de Bordeaux 3, Maison de l'archéologie, Esplanade des Antilles, 33607 Pessac, France

Full list of author information is available at the end of the article

Introduction

This paper is a preliminary methodological study and implementation of non-destructive techniques for the study of fragile objects for which sampling is prohibited. Eventually, the findings will be used to examine the illuminations of the Marcadé collection (treasury of the Cathedral of Bordeaux).

The Marcadé collection consists of a group of forty-two illuminations, among other objects (paintings, sculptures, liturgical vestments and silver objects). It was given to the Cathedral of Bordeaux by canon Marcadé in 1947. These illuminations, little studied so far, will be exhibited in 2015 in the cathedral, in a room specially designed for this collection.

Restoration actions have been undertaken and a three-year project³ started with the goal of completing the historical, stylistic and physicochemical analysis of this set of miniatures dating from the XIII to the XVI century. The project brings together experts from different disciplines (archaeometrists, physical chemists and conservators) providing a platform for the exchange of knowledge and practices implemented around these particular types of heritage objects. The stylistic study of the illuminated miniatures, which is a prerequisite for a study of the collection, has revealed some pertinent features of the objects such as approximate dates and likely geographic sources (France, Italy, Spain, Germany and the Netherlands).

Non-destructive methods that do not require contact with the object were selected with the main ones being hyperspectral imaging, fiber optic reflectance spectroscopy (FORS) and fluorimetry. Applying a combination of art historical and analytical methods to this collection enhances our knowledge of the physical objects, helps to identify the sources and any changes in techniques of illumination in medieval times, and guides the choice of restoration treatments.

To reach this main goal, a second preliminary objective was established, which consisted of defining a specific methodology based on the spectrometric analysis of the works. The project thus aims at developing a methodology more generally applicable to the study of the collections of museums (paintings, pastels, graphic art) which are too seldom studied from a technical point of view because of the double constraint connected to the impossibility of transporting the objects to the laboratory and of performing invasive sampling.

In addition to common preliminary methods of examination commonly used on paintings such as infrared reflectography (IRR) or inspection under ultraviolet illumination, hyperspectral imagery allows for the recognition of particular zones of interest (gildings, overpainting), the study of the preparatory underdrawing, the identification of pigments and the acquisition of an overview of the entire object, thus ensuring the relevance of the sampling [1-3].

If the methods of analysis currently available often allow a characterization of pigments, at present information concerning the organic materials (binders, glues, resins, etc.) is difficult to obtain without using sampling, which turns out to be totally excluded when studying medieval manuscripts. The solution to this difficulty lies in the development of in-situ spectrometric analysis techniques that are well adapted to this type of cultural heritage object and therefore highly appreciated. Some methods such as fluorimetry, Raman or IR spectrometry are effective in this respect but require an adaptation of the laboratory devices to the constraints of the in-situ analysis of manuscript paintings.

Non-destructive analysis methods such as Raman spectrometry have been widely used for the characterization of pigments [4,5]. Some of these methods (diffuse reflectance spectrometry, X-rays fluorescence spectrometry) are portable and allow in situ analysis while protecting the integrity of ancient objects (characterization of the materials of the color, elementary analysis of metallic layers) [6-10].

Infrared spectrometry and spectrofluorimetry allow for the identification of organic materials. Indeed, numerous papers demonstrate the utility of infrared spectrometric analysis of pigments and ink [11], binders like gum arabic [12] and egg white [13] as well as of supports such as parchment [14]. Publications containing reference spectra show that they present characteristics allowing the identification of the organic components of illuminations.

The aim of this paper is to combine various techniques for the discrimination, identification and mapping of materials commonly and mostly used on medieval manuscripts. This paper focuses on five red pigments: three inorganic (red lead, cinnabar, red ochre) and two organic (cochineal and brazil wood) mixed with different binders (gum arabic and rabbit skin glue). We tried to show how point analysis and global imaging are complementary methods, but mainly how the former techniques are a preliminary approach and essential for the understanding and treatment of results obtained with the latter methods such as hyperspectral imaging.

Experimental

Experimentation on reference test materials is necessary to validate the analytical techniques and to identify the optimum parameters for the analysis of the materials of illuminations before applying them to the Marcadé collection.

- Ancient materials and illumination techniques are cited in the bibliography [15-17]. Five red pigments (red lead, cinnabar, red ochre, brazil wood and cochineal) were studied with FORS and fluorimetry, alone and mixed with the two most commonly used organic binders (gum arabic and rabbit skin glue).

Nine other pigments were also studied alone or mixed with gum arabic with FORS and HSI: lead tin yellow (type II), orpiment, lapis-lazuli, azurite, Egyptian blue, malachite, lead white, calcite and carbon black.

- Binder preparation: gum arabic was previously ground in a mortar: one part in weight of gum arabic for two parts of water. The gum was placed in a nylon stocking and soaked in deionized water for 5 hours so that the solution is melted and fluid enough to be placed on the quartz plate [17,18]. For the rabbit skin glue, one part was mixed with two parts of deionized water and then allowed to warm in a water bath at a temperature below 40°C to avoid denaturing the collagen [18].
- Pigments preparation: Pigments were supplied by Ôkhra society. The inorganic pigments as red lead (Pb_3O_4), cinnabar (HgS) and red ochre (Fe_2O_3) were just mixed with the binder and applied on glass or quartz slides. The two organic pigments (cochineal and brazil wood) were prepared in the laboratory according to ancient techniques.
 - The preparation of cochineal takes about 3 hours. 10 g of cochineal was crushed in an agate mortar and soaked in 1/8 liter of sodium ash wood for 2 hours. The solution was filtered and boiled. 1/8 liter of a saturated solution of alum in demineralized water was then added to the mixture off the heat. The mixture was passed through a filter (gauze pad) and then left to dry in the shade (recipe taken from “the manuscript of Padua” (XVII century) [19]).
 - Brazil wood requires three days of preparation. The wood chips were first pulverized using a kitchen blender. 4.3 g were placed in a jar and then covered with an egg white. The mixture was left to macerate for two days. 1.65 g of powdered alum +0.86 g of brazil wood were mixed and then melted in gummed water. This mixture was poured into the jar on brazil wood and egg white, and left to macerate again for one day. Everything was passed through gauze and allowed to dry in a wide-bottomed container (this recipe is taken from two treatises: *Illuminandi De Arte*, XIV century [17] p. 65 and *Jehan Le Begue, Experimenta of coloribus pro illuminando libro*, XV century, p 54 § 16) [20].
 - The five red pigments mixed with the two binders were prepared on quartz plates for the study of fluorescence to avoid any contribution from the substrate. Two quartz plates were coated with preparations to measure the analysis reproducibility. The fourteen pigments mixed with the gum arabic were deposited on glass plates for the FORS and HSI analyses.
- A facsimile of a medieval miniature^b was made according to the medieval techniques on a sheepskin parchment by an illuminator (Marlier’s workshop) for the XRF and HSI analyses. The painting measures about 7 × 8 cm. Only one face of the parchment is painted. Nine pigments were used: azurite, lapis-lazuli, cinnabar, cochineal, orpiment, yellow ochre, lead white, carbon black and gold shell. Two preparation binders were carried out: glue sturgeon swim bladder and gum arabic mixed with egg white and honey.

The painting to be analyzed by XRF was positioned in a holder made of two rigid paper cards, with the top one containing a window (2 × 2 cm) in order to avoid distortion of the parchment caused by variations in ambient temperature or relative humidity.

Methods

Fiber Optics Reflectance Spectroscopy (FORS)

FORS analysis was performed with a system marketed by Ocean Optics composed of a HL2000 tungsten light source (20-watt bulb) optimized for the VIS-NIR (360–2000 nm). A FVA-UV variable attenuator is added to control the light intensity. Fiber optic reflection/back-scattering probes are used for measuring specular or diffuse reflectance and fluorescence. Six illumination fibers are set around one read fiber of 200 μm diameter. The RPH-1 aluminum probe holder allows us to position the fiber with an angle of 45° or 90°. Data were carried out using R software and curves with Excel.

X Ray Fluorescence (XRF)

The X ray spectrometry fluorescence device (SEIKO, SEA 6000VX) has an X-ray tube of 50 kV with a rhodium target. The detector SDD type (50 mm²; resolution 155 eV) is cooled by Peltier. It provided a He flux for detecting light elements and global detection from Na to U. It is equipped with four sizes of probe collimators (3 × 3 mm/1.2 × 1.2 mm/0.5 × 0.5 mm and 0.2 × 0.2 mm). The specimen holder is motorized and larger (270 × 220 × 150 mm, 5 kg max.). The repositioning accuracy is about 5 μm. It permits qualitative and quantitative analysis (with standards) and qualitative cartography.

Qualitative analysis and cartography have been done on a facsimile of a medieval painting. For these analyses, we used 15 and 50 kV. The image size is 480 × 500 pixels (=50 μm/pixel) with a collimator at 0.2 × 0.2 mm. The time per pixel is 10 ms and 3 accumulations were used. The time required for a mapping is about 2 hours.

Spectrofluorimetry

Fluorescence measurements were performed using a Jobin-Yvon Fluorolog SPEX 212 spectrofluorimeter equipped

with a double monochromator on both the excitation and emission beams. The excitation lamp is a 450 W high pressure xenon lamp. A thermoelectrically cooled photomultiplier (Hamamatsu R928) is used for the signal detection, using the photon counting mode. Fluorescence signals are expressed in “counts per second” (cps). Data acquisition and data processing were computer controlled (SpectrAcq Datamax runned by the Grams/32 software). Both excitation and emission spectra (recorded with 4 nm bandwidth) were corrected for instrumental factors. The measurements are made in mode “front face”. The emitted light is collected according to an angle of 22.5° with respect to the excitation beam.

Hyperspectral imaging (HSI)

The hyperspectral system is provided by LOT-Quantum Design Sarl and developed by SPECIM (Finland). The CCD camera has a 1600 × 840 pixels resolution; the entrance slit is 30 μm wide. The focal length of the lens is 23 mm. The translation system measures 1.30 m and was controlled by IDAQ software. The hyperspectral system works horizontally or vertically. Two halogen lamps illuminate the sample. A ProPhotonix Cobra slim UV line scan illuminator of 30 cm also allows excitation at 365 nm for UV fluorescence imaging. The treatment of the data cube is performed with ENVI 5.0 + IDL software. For the study of illuminations, the experimental conditions are: working distance of 31.5 cm, scan speed at 3 mm/s and exposure time at 25 ms.

Results and discussion

FORS-DRS

Non-invasive techniques such as the Fiber Optics Reflectance Spectroscopy (FORS) technique and Diffuse Reflectance Spectrometry (DRS) have been used for the study of illuminations for twenty years and allow the identification and discrimination of pigments.

As all FORS spectra of the five red pigments are different and characteristic (Figure 1), the inflection points can be used to characterize each pigment. For example, the points at 550 nm and 600 nm are characteristic of red lead. We must also consider the shape of the curve (e.g., convex or concave).

Principal Component Analysis (PCA) also allows discrimination of spectra. The spectra must first be normalized to diminish the influence of intensity variations. Spectral data below 500 nm were not included since they have no influence for red pigments.

The points which characterize each red pigment on the PCA plot are well separated (Figure 2). So we are able to assume that pigment identification is possible. If the spectrum of an unknown pigment is added to the data, it should be close to the reference pigment.

FORS is of great interest for the pigments identification, but it is a point technique and does not permit imagery.

X-ray fluorescence (XRF)

X-ray fluorescence spectroscopy allows the identification of some pigments with characteristic elements and offers the possibility of elemental mapping. XRF offers the possibility of mapping and localizing pigments, thereby

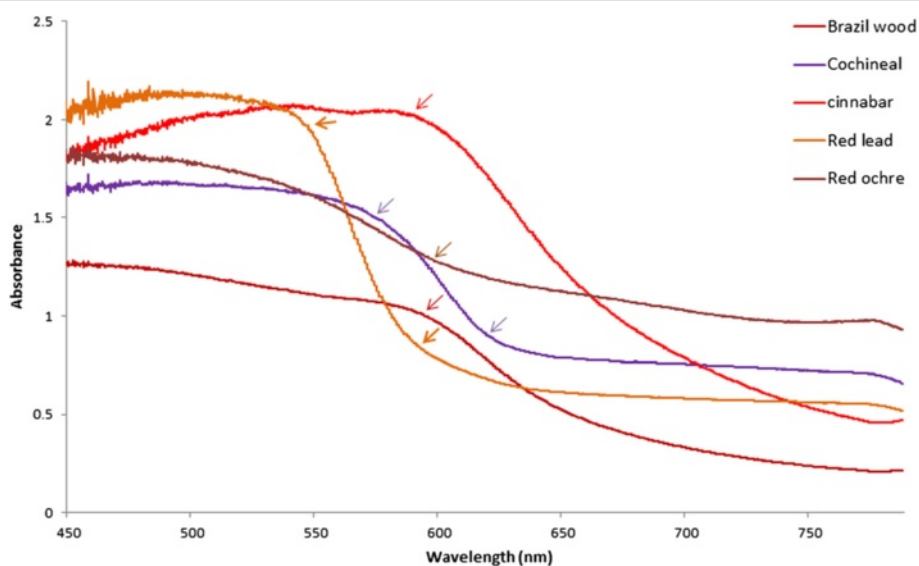
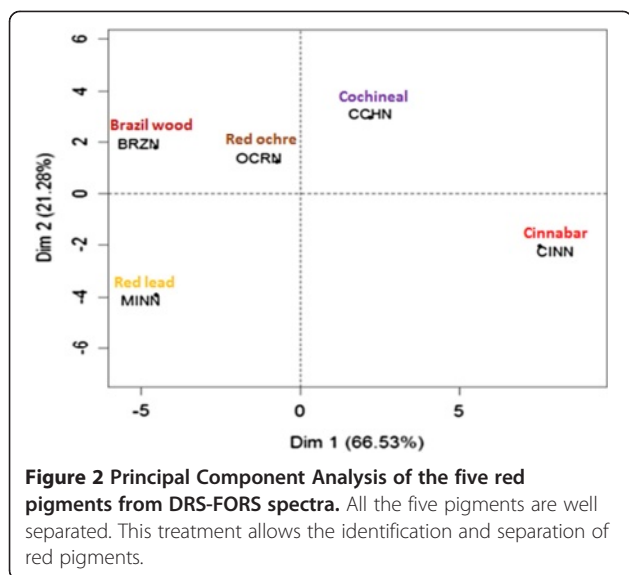


Figure 1 DRS-FORS spectra of the five red pigments. All the curves are different and inflection points are characteristic of each pigment. For example, points at 550 and 600 nm are specific to red lead.



producing an elemental map (Figure 3). The presence of copper on blue zones is attributed to azurite ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$); lead in white zones to lead white (PbCO_3); gold for the gilding of the background of the scene; sulfur and mercury for cinnabar (HgS) for the red halo; and arsenic for the yellow pigment orpiment (As_2S_3).

XRF allows for reliable identification of some inorganic compounds. Though it is difficult with this technique to distinguish between the blue pigment azurite and Egyptian blue based on the presence of copper, hyperspectral imaging can be used to readily tell these pigments apart (see below). Also, the presence of lead corresponds to lead white as well as to red lead, which may make it difficult to identify which pigments are present depending on the color of the analyzed area. Organic pigments (cochineal, brazil wood) or binders are not recognizable by this technique.

Spectrofluorimetry

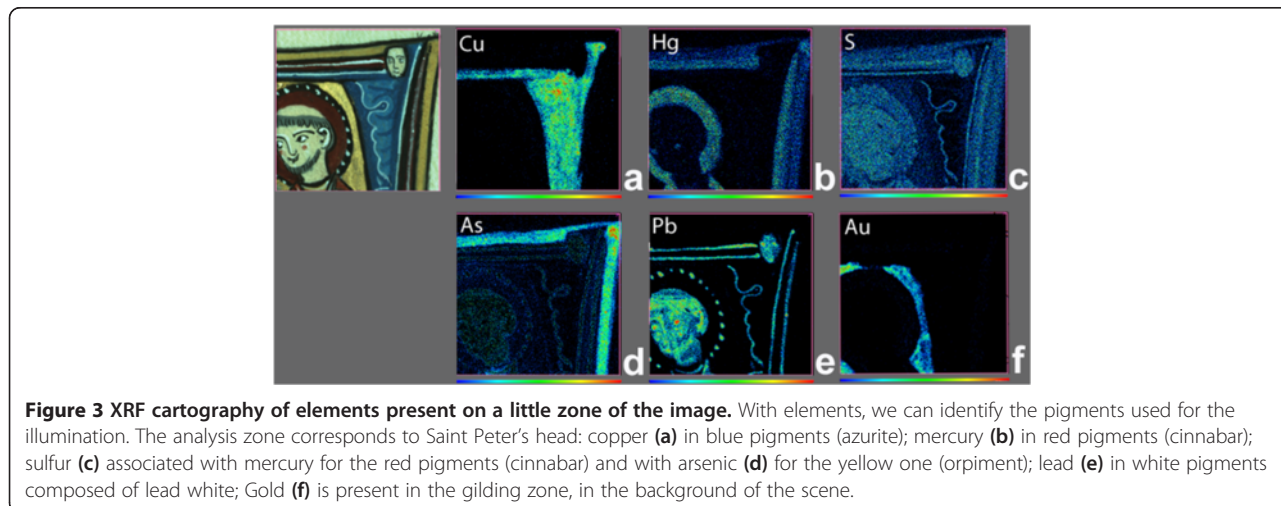
Spectrofluorimetry, known for the study of fluorescence binders or organic pigment, has also proved to be a technique for the identification and discrimination of inorganic pigments [21,22].

The aim of these measurements is to evaluate the potential of spectrofluorimetry for the discrimination between the five red pigments and to collect detailed spectroscopic information useful for further hyperspectral imaging investigations.

This paper focuses on the results obtained with the 366 nm excitation wavelength (λ_{exc}) which proved to be appropriate for the characterization of the binding media and pigments under consideration. This excitation wavelength is widely used and has been validated in previous studies [23-27].

The emission spectra acquired on the different pigments mixed with gum arabic as binder are presented in Figure 4 and the spectra collected on samples prepared with rabbit skin glue in Figure 5. The spectra show fluorescence emission bands in two spectral regions. Emission bands from 380 to 540 nm are related to the binder, and features from 540 to 700 nm are characteristic of the pigments.

The emission spectra of the un-pigmented films present emission features in the region of 380–540 nm. Both gum arabic and rabbit skin glue present broad bands centered at 440 nm ($\lambda_{\text{exc}} = 366$ nm) that originate from multiple fluorophores. Indeed, gum arabic is a complex mixture mainly made of carbohydrates, uronic acids and proteins. In addition, chemical analyses revealed the presence of residues of tryptophan and phenolic compounds [28], both also being contributors to fluorescence emission. Upon excitation at 366 nm, the fluorescence from the amino acids of proteins is not excited and the observed feature can be ascribed to the degradation products of the amino acids (phenylalanine, tyrosine and tryptophan)



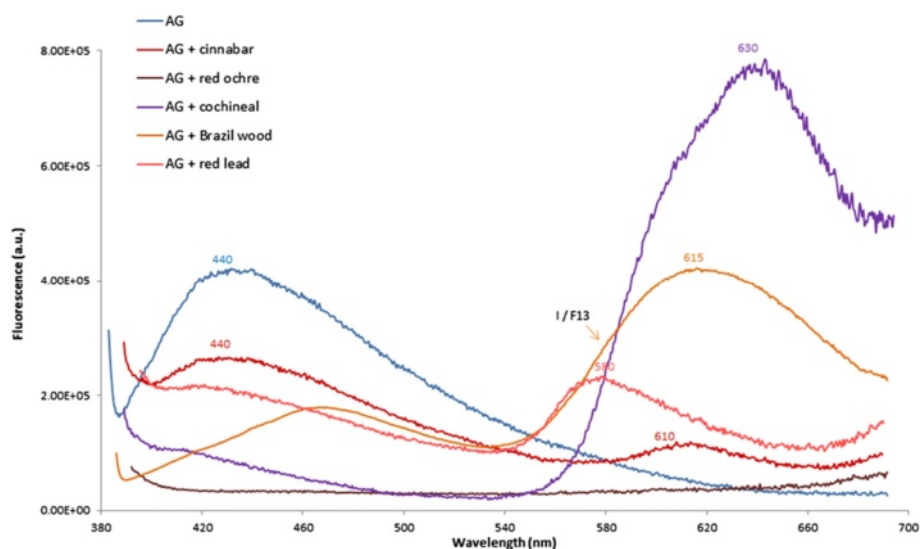


Figure 4 Fluorescence emission spectra ($\lambda_{exc} = 366$ nm) from films of gum arabic and gum arabic mixed with the five red pigments. Gum arabic shows emission at about 440 nm. Red lead presents additional emission at 580 nm, cinnabar at 610 nm, cochineal at 630 nm and brazil wood around 615 nm (intensity divided by factor 13). No fluorescence is observed with red ochre.

and to compounds formed between sugars and reducing proteins in the Maillard reaction [24,29-31]. When adding the pigments, changes are observed in the intensity and maximum position of the fluorescence of the gum arabic, due to the interactions between the binder and pigments. The fluorescence from rabbit skin glue can also be attributed to the products of photo-oxidation,

combinations and modifications of amino acids from proteins found in collagen (tryptophan-free) [32-35] and it is also influenced by the pigment-binder interactions.

Most of the emission spectra acquired from the films made of pigments mixed with the binding media exhibit additional characteristic bands in the region of 540 to 700 nm. Whatever the binder (gum arabic or rabbit skin

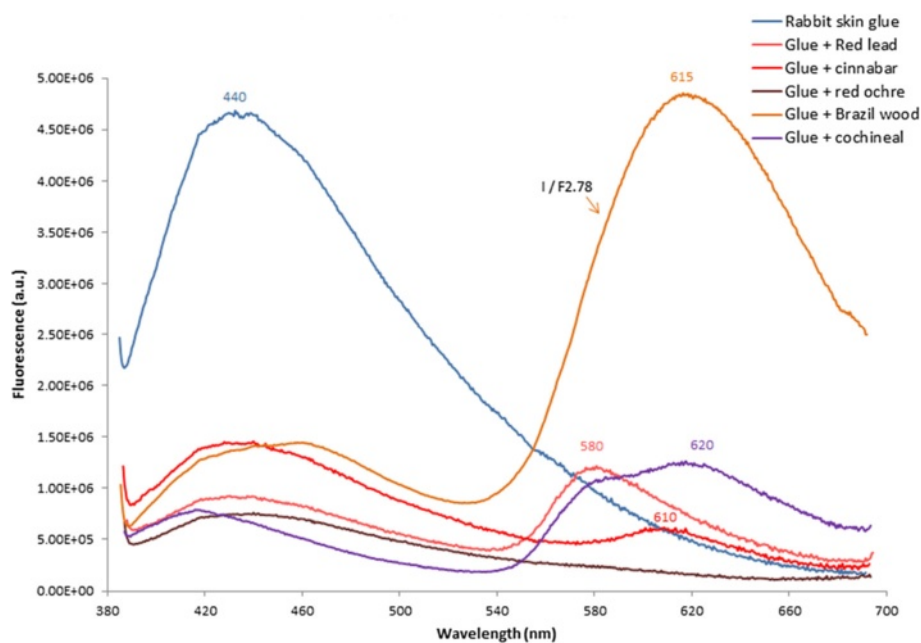


Figure 5 Fluorescence emission spectra ($\lambda_{exc} = 366$ nm) from films of rabbit skin glue and rabbit skin glue mixed with the five red pigments. Rabbit skin glue presents emission at about 440 nm. Red lead shows additional emission maximum at 580 nm, cinnabar at 610 nm, cochineal at 620 nm and brazil wood around 615 nm (intensity divided by factor 2.78). Red ochre shows very weak fluorescence.

glue), the wavelength of this emission band is observed at the same position.

Mixed with both binders, cinnabar (HgS) shows a second fluorescence emission with a maximum wavelength at 610 nm which corresponds to the semiconductor HgS [36,37]. Red lead (Pb_3O_4) presents a band at 580 nm that could be associated with irregularities in the crystal structure or presence of impurities [25].

Regarding the organic pigments, a broad band is observed at 615 nm for the films containing brazil wood and at a longer wavelength (620–630 nm) for cochineal. In the case of cochineal, this emission can be attributed to its fluorescent anthraquinone based constituents (predominantly carminic, kermesic and flavokermesic acids, and also other minor anthraquinones recently identified [38,39]). Several fluorimetric studies of anthraquinoid colorants have been performed, such as on purpurin and alizarin currently used as madder lake [22,40].

Red ochre (Fe_2O_3) does not show any additional fluorescence emission. In case of the mixture with gum arabic, a decrease is observed in the fluorescence attributed to the binding medium that could be explained by a quenching effect [41].

In order to confirm the attribution of the emission bands observed in the 540–700 nm region to the pigment, acquisition of excitation spectra was performed in addition to the emission spectra. Excitation spectra were acquired from the films made of each pigment-binder mixture (Figure 6) and were compared to the absorption spectra conducted on the pigment powders without a

binder (Figure 7). For each pigment, the observation wavelength used to acquire the excitation spectrum corresponds to the observed peak position of the maximum of fluorescence emission. The excitation spectra carried out on cochineal and brazil wood films are similar to the absorption spectra measured from the pigments powders, even if some slight differences can be observed and explained by the nature of the pigments (mixtures that can contain absorbing but not fluorescing species). However, this confirms that the observed fluorescence peaks in the 540–700 nm mainly originate from the red pigments.

Spectrofluorimetry proves to be an effective tool for the characterization and differentiation of these red pigments whatever the binder. The technique provides characteristic emission wavelengths that can directly be used for pigment mapping with hyperspectral camera under UV light.

Hyperspectral imaging under halogen light

Hyperspectral imaging was done on the facsimile reproduced using ancient medieval techniques and on a range of pigments commonly used in medieval manuscripts, such as lead white, orpiment, azurite or red lead. An RGB image is obtained (R = 700 nm; G = 550 nm; B = 448 nm) (Figure 8, left) with a matrix of reflectance spectra (400 to 1000 nm) associated with each pixel of the image.

An infrared false color (IRFC) image is also obtained by selecting one infrared band for the red band, and two others in the visible range for green and blue band (R → 900 nm; G → 650 nm; B → 550 nm). The comparison of

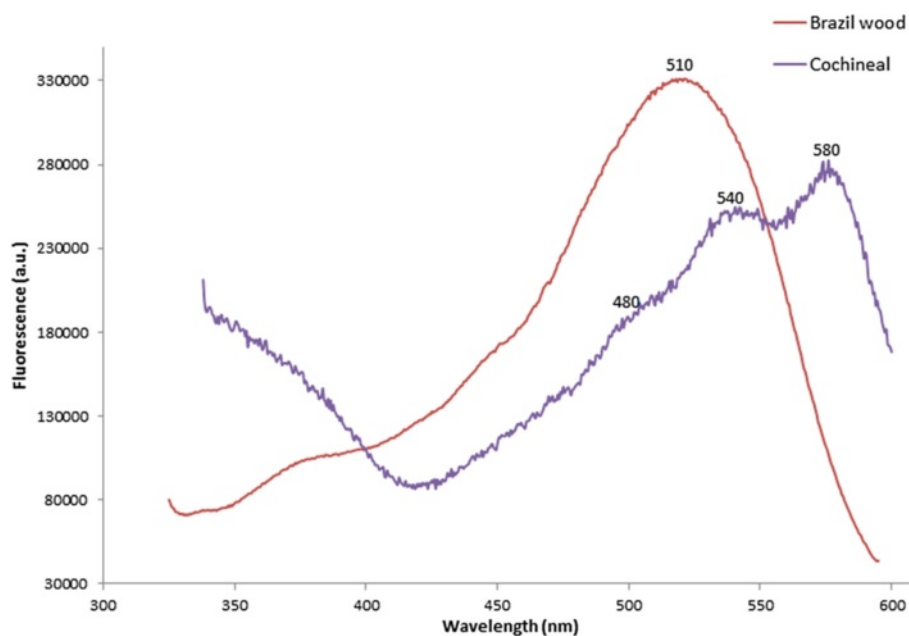


Figure 6 Fluorescence excitation spectra from films of gum arabic mixed with brazil wood and cochineal. (Observation wavelengths $\lambda_{obs} = 615$ nm for brazil wood and $\lambda_{obs} = 640$ nm for cochineal).

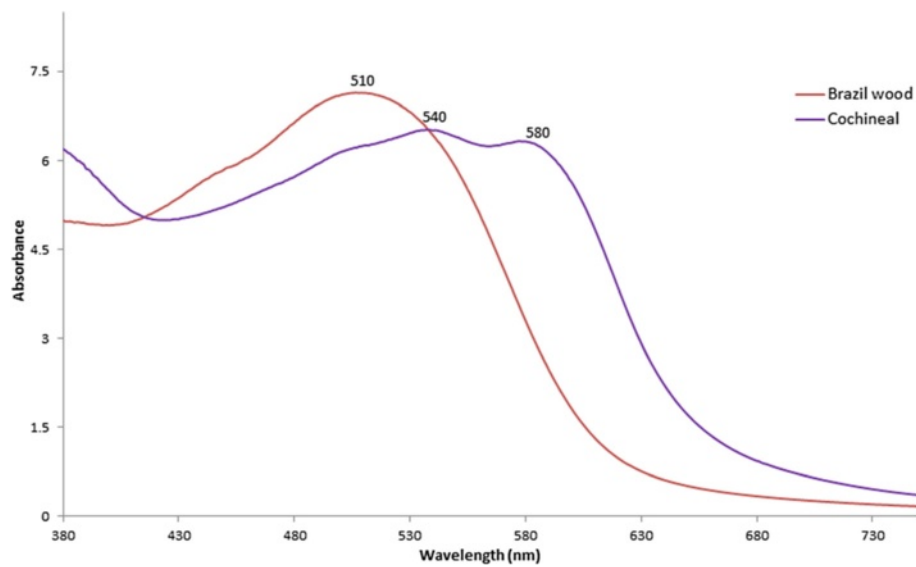


Figure 7 Absorption spectra of brazil wood and cochineal on powders.

the IRFC image of the reference pigments with those of the illumination allows us to hypothesize about the nature of the pigments used in the painting. For example, the pigment that appears yellow in IRFC is cinnabar, as in the red dress of Saint-Peter and the halo of the angel. The dark blue of the capital letter U is composed of lapis-lazuli (Figure 8, right).

The advantage of this technique is the collection of a reflectance spectrum in each pixel of the image. These spectra are used for the identification of the pigments if a database of reflectance spectra with reference pigments is constituted. To simplify, on red pigments, as we have seen before by FORS, the shape of the spectra and the inflection points of the different pigments are characteristic of

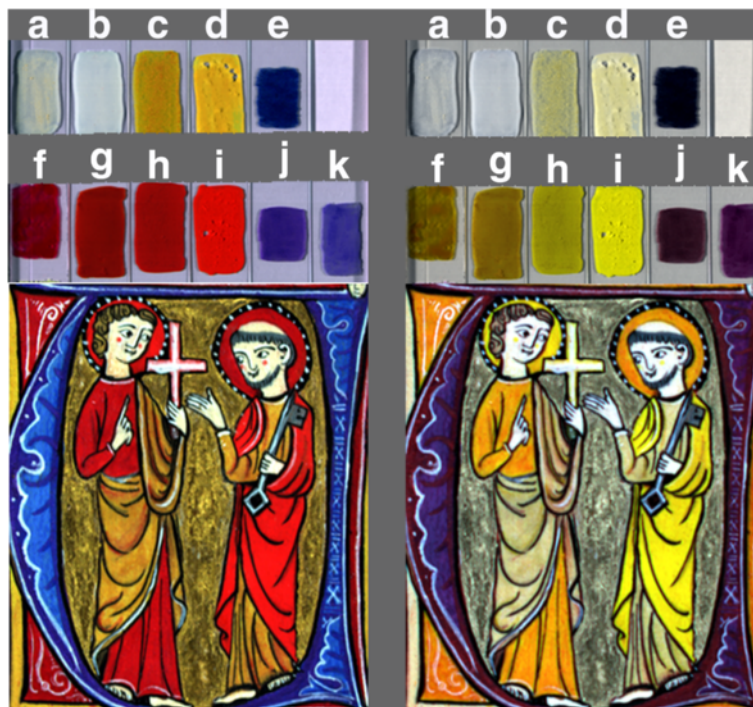


Figure 8 RGB (left) and IRFC (right) images of pigments and of the Marlier facsimile miniature. Pigments are calcite (a), lead white (b), orpiment (c), lead tin yellow (type II) (d), azurite (e), cochineal (f), red ochre (g), red lead (h), cinnabar (i), lapis-lazuli (j), Egyptian blue (k).

their nature. The comparison of spectra permits a mapping of the different pigments on the painting. Figure 9 is an example of assigning pigments references to the painting from the reflectance spectra. The software assigns a color code (named classification) to each pigment identified on the image (for instance, dark red is associated with cinnabar, orange with orpiment and bright red with cochineal deposited on cinnabar).

Another possibility for the treatment of the data is to perform a Principal Component Analysis (PCA) giving a representation on a plane (two axes) of the collected spectra (Figure 10). In fact, HSI generates a considerable amount of data. One of the difficulties is the problem of visualizing data that has many variables. The problem can be simplified by replacing a group of variables with a single new variable. PCA is a data-processing technique for taking high-dimensional data, using the dependencies between the variables to represent it in a more tractable, lower-dimensional form, without losing too much information. PCA seeks the linear combinations of the original variables in such a way that the derived variables capture maximal variance. The method generates a new set of variables, called principal components. Each principal component is a linear combination of the original variables. All the principal components are orthogonal to each other, so there is no redundant information. The principal components as a whole form an orthogonal basis for the space



Figure 9 Mapping (classification) of the pigments based on spectra comparison: dark blue color corresponds to "azurite", turquoise blue to "lapis lazuli", dark red to "cinnabar", bright red to "cochineal on cinnabar", dark yellow to "orpiment" and pale pink to "white lead".

of the data. PCA obtained can be considered as a spectral signature of the painting. It is specific to each miniature. Even if the visual appearance of two illuminations (RGB image) seems close, the PCA representation can be different if the nature of the pigments is different.

This technique allows the mapping of the different pigments, through imagery and without sampling. It's a good technique along with FORS, XRF and UV fluorescence to identify painting materials.

Hyperspectral imaging under UV light

The facsimile of a painting was also scanned with hyperspectral camera under UV light to observe the fluorescence and try to identify the pigments and/or binders.

For red pigments analyzes conducted by spectrofluorimetry allowed, the definition of the wavelength of the maximum emission fluorescence of each. Once the image acquisition under UV is completed, a wavelength can be selected and a mapping of the pigment that you want to locate on the illumination is done. For example, an experiment conducted on cinnabar shows that the fluorescence of pigments has a weak intensity, the image corresponding to the emission at 610 nm of the cinnabar defined by spectrofluorimetry, yields little contrast.

False color ultraviolet was done to allow a better observation of this emission of cinnabar which is present on the dresses and halos of the two characters. For this, three bands were chosen (R → 590 nm, G → 610 nm, B → 800 nm), a setting which strongly highlights the emission at 610 nm. What appears green is cinnabar (Figure 11).

The spectrofluorimetric study was essential to select the right wavelengths for mapping the pigment that only fluoresces at 610 nm, for example. HSI under UV light is another way to identify and map the materials used in illumination.

Conclusion

The methodological development of these techniques as well as preliminary tests on miniatures recreated according to medieval recipes and materials, allowed the validation of the analytical parameters and the creation of a database of reference spectra (parchments, pigments, binders).

Hyperspectral imaging allows the study of the entire image and offers a lot of ways to work: comparison of spectra, mapping, principal component analysis and false color images. Hyperspectral imagery was approved to its application to fragile paintings, without damage and could be applied on many Cultural Heritage objects for imagery and identification of materials. However, for a pertinent selection of the parameters to be used with the hyperspectral system, a preliminary database and study of materials under UV and visible light is needed. Two techniques are needed for the constitution of this database: FORS to

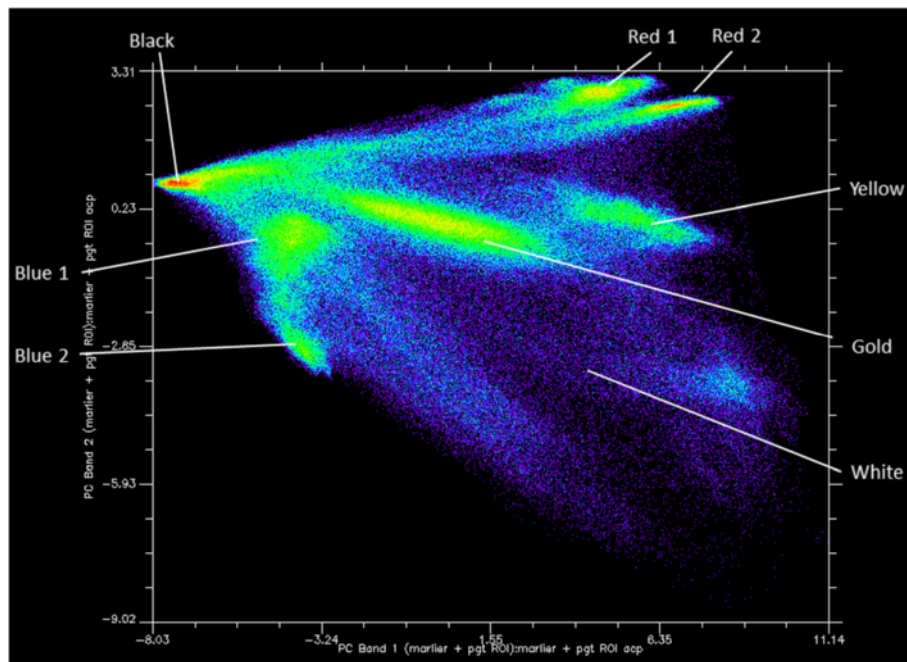


Figure 10 PCA showing the distribution of the pigments present in the illumination.



Figure 11 UV False color of the facsimile at 610 nm (R =590 nm, G =610 nm & B =800 nm). Thanks to spectrofluorimetric study, the imagery under UV obtained with the hyperspectral camera allows us to map the cinnabar which emits fluorescence at 610 nm.

analyze reflectance spectra under halogen light; and spectrofluorimetry under UV light.

Spectrofluorimetry has proven to be an effective identification technique for the red pigments and for organic binders as regard the emission and excitation spectra.

Fluorimetric analysis and reflection spectrometry are prerequisites and necessary complements to hyperspectral imaging in order to select the best wavelengths function to be used.

These methods were compared with X-ray fluorescence spectrometry for the qualitative analysis and mapping of the inorganic elements in a facsimile purposely reproduced by an illumination painter who worked with original medieval recipes for the sake of developing the present study. XRF is required to confirm results obtain with both fluorimetry and hyperspectral imagery techniques. The novelty of this study is the application of HSI and fluorimetry and the use of the maximum wavelength obtain with the emission spectra to select one band with the HSI for mapping pigments on the painting. Consequently, the mapping obtained by XRF and the HSI are very complementary and present all the criteria of choice for applications on fragile works of the cultural heritage.

This first step study allows us to develop the methodology and the techniques. The study of the Marcadé collection may be considered through the combination of these three methods and with the help of Raman spectroscopy which has proven its worth in this field of study.

Endnotes

^aCoordinated by Floréal Daniel (IRAMAT-CRPAA), supported by the Aquitaine region, University of Bordeaux –Montaigne and the Labex LaScArBx.

^bThe illumination is dated from the XIV century; it is a storied letter “U” representing the apostle Peter accepting the cross of martyrdom from an angel. This is a Dominican antiphonal (Municipal Library of Colmar, in the coast cod. 311, fol.123). The parchment comes from Lieutard Ets and measures 15 cm × 15 cm).

Competing interests

The authors declared that they have no competing interests.

Authors' contributions

AM prepares samples and models; performs analyses and interprets results of HSI, FORS, XRF and Spectrofluorimetry with the help of YL, GLB and CA; is the lead author of the article. GLB and CA performed spectrofluorimetric analyses and GLB helps for writing the spectrofluorimetric and absorption results. CB, SL and LS participated to the project and gave their help for the data interpretation for spectrofluorimetry and absorption analyses. YL is responsible for the XRF analyses. FD is the coordinator of the project and helps for the interpretation of results, preparation and corrections of this paper. All authors read and approved the final manuscript.

Acknowledgements

This study is part of a project supported by the Aquitaine region (France), University of Bordeaux, CNRS and the LaScArBx Cluster of excellence. We thank the cultural institutions of the Direction Régionale des Affaires Culturelles for their support and for providing access to the Marcadé collection of manuscripts and Charlotte Denoël, curator at the National Library of France. Thanks are also given to Lydie Bourgeois and Alexandre Fargues for the absorption measurements (ICMCB, Institute for Condensed Matter Chemistry of Bordeaux).

Author details

¹IRAMAT – CRPAA, Institut de Recherche sur les Archéomatériaux, UMR CNRS 5060, Centre de Recherche en Physique Appliquée à l'Archéologie, Université de Bordeaux 3, Maison de l'archéologie, Esplanade des Antilles, 33607 Pessac, France. ²ISM, Institut des Sciences Moléculaires, CNRS/Université Bordeaux - UMR 5255 - Bâtiment A12, 351 Cours de la Libération, 33405 Talence, Cedex, France.

Received: 1 April 2014 Accepted: 18 October 2014

Published online: 24 October 2014

References

1. Delaney JK, Zeibel JG, Thoury M, Littleton R, Palmer M, Morales KM, de la Rie ER, Hoenigswald A: **Visible and infrared imaging spectroscopy of Picasso's Harlequin Musician: mapping and identification of artists materials in situ.** *Appl Spectrosc* 2010, **64**(6):584–594.
2. Comelli D, Nevin A, Valentini G, Osticioli I, Castellucci EM, Toniolo L, Gulotta D, Cubeddu R: **Insights into Masolino's wall paintings in Castiglione Olona: advanced reflectance and fluorescence imaging analysis.** *J Cult Herit* 2011, **12**:11–18.
3. Cosentino A: **Identification of pigments by multispectral imaging; a flowchart method.** *Herit Sci* 2014, **2**:8.
4. Coupry C: **A la recherche des pigments.** In *Revista de Historia da Arte, série W, N°1*; 2011:127–136.
5. Bicchieri M, Monti M, Piantada G, Sodo A: **Illuminations: secrets, alchemy and conservation in three case studies.** In *Revista de historia da Arte, série W, N°1*; 2011:175–181.
6. Aceto M, Agostino A, Gulmini M, Pellizi E, Bianca V: **A protocol for non-invasive analysis of miniature paintings.** In *Revista de Historia da Arte, série W, N°1*; 2011:231–241.
7. Aceto M, Agostino A, Fenoglio G, Baraldi P, Zannini P, Hofmann C, Gamillscheg E: **First analytical evidences of precious colourants on Mediterranean illuminated manuscripts.** *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* 2012, **95**:235–245.
8. Aceto M, Agostino A, Fenoglio G, Idone A, Gulmini M, Picollo M, Ricciardi P, Delaney JK: **Characterization of colourants on illuminated manuscripts by portable fibre optic UV-visible-NIR reflectance spectrophotometry.** *Anal Meth* 2014, **6**:1488–1500.
9. Picollo M, Aldrovandi A, Migliori A, Giacomelli S, Scudieri M: **Non-invasive XRF and UV-VIS-NIR reflectance spectroscopic analysis of materials used by Beato Angelico in the manuscript graduate N°558.** In *Revista de Historia da Arte, série W, N°1*; 2011:219–227.
10. Ricciardi P, Delaney JK: **Combining visible and infrared imaging spectroscopy with site specific, in-situ techniques for material identification and mapping.** In *Revista de historia da arte, série W, N°1*; 2011:253–261.
11. Guineau B: *Applications de la spectrométrie (rayons X, Infra Rouge, Raman) à la mise en évidence de lazurite et de bleu de Prusse dans des poudres minérales*, Actes des 3e rencontres internationales d'archéologie et d'histoire d'Antibes, ed. A.P.D.C.A, Valbonne; 1983:75–90.
12. Cui SW, Philips GO, Blackwell B, Nikiforuk J: **Characterization and properties of acacia Senegal (L.) Willd. Var. senegal with enhanced properties (Acacia (sen) SUPERGUMTM): Part 4. Spectroscopic characterization of Acacia senegal var. senegal and Acacia (sen) SUPERGUMTM arabic.** *Food Hydrocolloids* 2007, **21**:347–352.
13. Bruni S, Cariati F, Casadion F, Toniolo L: **Identification of pigments on a XV^e century illuminated parchment by Raman and FTIR microspectroscopies.** *Spectromchim Acta A* 1999, **55**:1371–1377.
14. Mannucci E, Pastorelli R, Zerbi G, Bottani CE, Faccini A: **Recovery of ancient parchment: characterization by vibrational spectroscopy.** *J Raman Spectrosc* 2000, **31**:1089–1097.
15. Théophile (Moine): *XI^e s., réédité en 1996, Essais sur divers arts, publié par le Cte Charles de l'Escalopier*. Nogent Le Roi: Réédition Laget; 39–44.
16. Cennini C, Xlve, réédité en 1991: *Il libro dell'arte*. Paris: Berger-Levrault; 188–313.
17. Anonymous, Xlve s: *De Arte illuminandi (L'Art de l'enluminure)*, traduit par Louis Dimier, Ed. Paris: Louis Rouard et fils; 1927.
18. Niederhauser M: *Alchimie de l'enluminure, 80 recettes éprouvées*. Paris: Eyrolles éditions; 2011:126.
19. Anonymous, XVII century: **Manuscrit de Padoue.** In *Original Treatises on the Arts of Paintings of Mary Merrifield, Londres, 1849, reedited by Dover*; 1967. 702 §116.
20. Le Bègue J: *XV century, in Experimenta de Coloribus, traduction and publication in "Original Treatises on the Arts of Painting" de M. Merrifield, reedited by Dover*; 1967.
21. Carden ML: **Use of ultraviolet light as an aid to pigment identification.** *APT Bull* 1991, **23**:26–37.
22. Claro A, Melo MJ, Schäfer S, Seixas de Melo JS, Pina F, Jan van den Berg K, Burnstock A: **The use of microspectrofluorimetry for the characterization of lake pigments.** *Talanta* 2008, **74**:922–929.
23. Larson L, Shin K, Zink J: **Photoluminescence spectroscopy of natural resins and organic binding media of paintings.** *J Am Inst Conserv* 1991, **30**(1):89–104.
24. Karoui R, Kemps B, Bamelis F, De Ketelaere B, Merten K, Schoonheydt R, Decuyper E, De Baerdemaeker J: **Development of a rapid method based on front-face fluorescence spectroscopy for the monitoring of egg freshness: 1-evolution of thick and thin egg albumens.** *Eur Food Res Technol* 2006, **223**:303–312.
25. De la Rie ER: **Fluorescence of paint and varnish layers (part I). Studies in Conservation, 27, 1–7; (part II). Studies in Conservation, 27, 65–69; (part III).** *Stud Conserv* 1982, **27**:102–108.
26. Mounier A, Dayet L, Belin C, Daniel F: **Etude de la fluorescence des liants employés dans les dorures sur peintures murales médiévales.** *Archéosciences* 2011, **35**:19–28.
27. Mounier A, Belin C, Daniel F: **Spectrofluorimetric study of the ageing of mixtions used in the gildings of medieval wall paintings.** *Environ Sci Pollut Res* 2011, **18**(5):772–782.
28. Renard D, Lavenant-Gourgeon L, Ralet MC, Sanchez C: **Acacia senegal Gum: continuum of molecular species differing by their protein to sugar ratio, molecular weight, and charges.** *Biomacromolecules* 2006, **7**:2637–2649.
29. Machiels D, Istasse L: **La réaction Maillard: importance et applications en chimie des aliments.** *Ann Med Vet* 2002, **146**(6):347–352.
30. Matteini P, Camaiti M, Agati G, Baldo M-A, Muto S, Matteini M: **Discrimination of paintings binders subjected to photo-ageing by using microspectrofluorometry coupled with deconvolution analysis.** *J Cult Herit* 2009, **10**(N°2):198–205.
31. Brambilla L, Riedo C, Baraldi C, Nevin A, Gamberini MC, D'Andrea C, Chiantore O, Goidanish S, Toniolo L: **Characterization of fresh and aged**

- natural ingredients used in historical ointments by molecular spectroscopic techniques: IR, Raman and fluorescence. *Anal Bioanal Chem* 2011, **401**:1827–1837.
32. Nevin A, Cather S, Anglos D, Fotakis C: Analysis of protein-based binding media found in paintings using laser induced fluorescence spectroscopy. *Anal Chim Acta* 2006, **573–574**:341–346.
 33. Nevin A, Anglos D, Cather S, Burnstock A: The influence of visible light and inorganic pigments on fluorescence excitation emission spectra of egg-, casein- and collagen-based painting media. *Appl Phys A Mater Sci Process* 2008, **92**(5):69–76.
 34. Gaspard S, Oujja M, Moreno P, Méndez C, García A, Domingo C, Castillejo M: Interaction of femtosecond laser pulses with tempera paints. *Appl Surf Sci* 2008, **255**(5):2675–2681.
 35. Oujja M, Pouli P, Domingo C, Fotakis C, Castillejo M: Analytical spectroscopic investigation of wavelength and pulse duration effects on laser induced changes of egg-yolk based tempera paints. *Appl Spectrosc* 2010, **64**:528–536.
 36. Oujja M, García A, Romero C, R. Vázquez de Aldana J, Moreno P, Castillejo M: UV laser removal of varnish on tempera paints with nanosecond and femtosecond pulses. *Phys Chem Chem Phys* 2011, **13**:4625–4631.
 37. Oujja M, Sanz M, Rebollar E, Marco JF, Domingo C, Pouli P, Kogou S, Fotakis C, Castillejo M: Wavelength and pulse duration effects on laser induced changes on raw pigments used in paintings. *Spectrochim Acta A* 2013, **102**:7–14.
 38. Stathopoulou K, Valianou L, Skaltsounis AL, Karapanagiotis I, Magiatis P: Structure elucidation and chromatographic identification of anthraquinone components of cochineal (*Dactylopius coccus*) detected in historical objects. *Anal Chim Acta* 2013, **804**:264–272.
 39. Lang PL, Orna MV, Richwine LJ, Mathews TF, Nelson RS: The visible and infrared microspectroscopic characterization of organic red pigments removed from three medieval byzantine manuscripts. *Microchem J* 1992, **46**:234–248.
 40. Miliani C, Romani A, Favaro G: Acidichromatic effects in 1,2-di- and 1,2,4-tri-hydroxyanthraquinones: a spectrophotometric and fluorimetric study. *J Phys Organ Chem* 2000, **13**:141–150.
 41. Casini A, Loti F, Piccolo M, Stefani L, Aldrovandi A: Fourier transform interferometric imaging spectrometry: a new tool for the study of reflectance & fluorescence of polychrome surfaces. *Conserv Sci* 2002, **38**:248–252.

doi:10.1186/s40494-014-0024-z

Cite this article as: Mounier et al.: Hyperspectral imaging, spectrofluorimetry, FORS and XRF for the non-invasive study of medieval miniatures materials. *Heritage Science* 2014 **2**:24.

Publish with **ChemistryCentral** and every scientist can read your work free of charge

“Open access provides opportunities to our colleagues in other parts of the globe, by allowing anyone to view the content free of charge.”

W. Jeffery Hurst, The Hershey Company.

- available free of charge to the entire scientific community
- peer reviewed and published immediately upon acceptance
- cited in PubMed and archived on PubMed Central
- yours — you keep the copyright

Submit your manuscript here:
<http://www.chemistrycentral.com/manuscript/>



ChemistryCentral

Original research paper

Hyperspectral imaging for the study of two thirteenth-century Italian miniatures from the Marcadé collection, Treasury of the Saint-Andre Cathedral in Bordeaux, France

Aurélie Mounier, Floréal Daniel

IRAMAT-CRPAA, Institut de Recherche sur les Archéomatériaux, Université Bordeaux Montaigne Maison de l'archéologie, Pessac, France

Illuminated manuscripts are complex multi-layered and multi-material objects which include a support, preparatory layer, pigment layers, and often highlights. During research into a collection of medieval miniatures (Marcadé collection, Treasury of the Saint-Andre Cathedral in Bordeaux, France) dating from the thirteenth to the sixteenth centuries, two Italian illuminations were studied using hyperspectral imaging. This technique associates reflectance spectra with each pixel of the image. The characteristics of the spectral signal in the visible range are used to map pigments comparing reflectance spectra obtain with those of our reference library of medieval pigments. The exploitation of the data cube of the hyperspectral imaging was completed by point analyses such as Raman and X-ray fluorescence spectroscopy commonly used for the identification of pigments. A methodological development as well as preliminary tests on models made according to medieval recipes and materials (parchments, pigments, and binders, alone and combined together), allowed the validation of the analytical parameters and the development of a database of reference spectra. In the two Italian miniatures, the palette was identified and corresponds to typical medieval pigments as lapis lazuli, red lead, lead white, green copper-based pigment, and probably anthraquinone-based pigments such as brazilwood and kermes. Gold foil gilding decorates the corners of the images.

Keywords: Medieval miniatures, Hyperspectral imaging, Non-invasive analytical techniques, Reflectance spectra, Pigments

Introduction

History of art and conservation of paintings require knowledge of the artists' materials used, such as colorants, binders, and preparatory layers. This information can also provide insight into the artist's working methods. Knowledge of the materials used in illuminated manuscripts is based on recipes, described in ancient texts such as *Experimenta in coloribus* by Jehan le Bègue (Merrifield, 1967; Villela-Petit, 1995; Turner, 1998); in synthesis works of ancient sources (Loumyer, 1996); in studies around materials (Guineau, 2005) and on recent analyses (Best *et al.*, 1995; Clarke, 2001; Roger *et al.*, 2003). In this last case, the quality of information about the material

nature of miniatures depends on the implementation of analytical methods (which are essentially non-destructive (fiber optic reflectance spectroscopy (FORS), hyperspectral imaging (HSI), X-ray fluorescence (XRF), and Raman spectroscopy)). However, these methods involve point analysis and the quality of the results and their interpretation depends on the choice of the analyzed zone. It is thus important beforehand to have prior knowledge of the likely constituents of the whole painting. This preliminary stage can be achieved by HSI. In recent years, research carried out mostly on paintings has proved that imaging spectroscopy techniques can be efficiently used for material identification and mapping on works of art (Liang *et al.*, 2010, 2011b; Liang, 2011a; Ricciardi & Delaney, 2011; Delaney *et al.*, 2014). The development of such *in situ* tools capable of examining the entire surface of a painting, or at least of guiding the selection of zones for

Correspondence to: Aurélie Mounier, IRAMAT-CRPAA, Institut de Recherche sur les Archéomatériaux (IRAMAT), UMR CNRS 5060, Centre de Recherche en Physique Appliquée à l'Archéologie (CRPAA), Université Bordeaux Montaigne Maison de l'archéologie, Esplanade des Antilles, 33607 Pessac, France. Email: mounieraurelie33@yahoo.fr

further study using point analytical methods (FORS, Raman, and XRF), is of interest to the technical art historians and conservation professionals. However, HSI reaches its limits in the case of mixtures, or for organic pigments, although studies to differentiate the red dyes continue (Vitorino *et al.*, 2014). Further, point analyses such as FORS in the NIR range (mainly 800–1700 nm) give good complementary data to distinguish some pigments and binders (Picollo *et al.*, 2011; Delaney *et al.*, 2014).

In the context of a research project on the analytical study of the medieval miniatures in the Marcadé collection (thirteenth to sixteenth century), now in the Treasury of the Saint-Andre Cathedral in Bordeaux, France the potential of hyperspectral imaging is explored.

At the beginning of the twentieth century, paintings, statues, objects of the silversmith's trade and illuminations were collected by Canon Jean Marcadé. In September 1939, this collection was placed under the protection of the administration of the Fine Arts. After the Second World War, in October 1947, Canon Marcadé donated the collection to the French State. From then on it was intended to store the Marcadé collection in the cathedral of Bordeaux to ensure both its protection and public access.

Among the works of art in the collection are forty-one illuminations from detached folios, some containing written text and decorated initials. Almost all of these illuminations were taken from manuscripts which were either liturgical – Bibles, breviaries, antiphonaries and choir books, or devotional – and books of hours produced between the thirteenth and the middle of the sixteenth century. Canon Marcadé acquired fragments of long dismembered manuscripts.

On the occasion of the conservation of these illuminations prior to display in a room fitted out within the cathedral of Bordeaux, an ongoing multidisciplinary study was begun to examine the history of the collection, the iconography of the paintings, and to add to knowledge of their materials – in particular colourants and their possible colour changes – and the techniques of this set of illuminations (Mounier *et al.*, 2015).

Objects

Reference pigments

The quality of the hyperspectral data interpretation (images and spectra) is based on that of the reference database. That of the CRP2A considers 150 organic and inorganic pigments used in medieval times and applied to parchment, following historic recipes such as those of Cennini (CENNINI EDITOR, 1991), Theophilus (de l'Escalopier, 1996) and in *De arte illuminandi* (Dimier, 1929), as discussed by Niederhauser (2011) and Mounier *et al.* (2015). (Fig. 1). These reference pigments also allowed us to define the optimum

analytical parameters (exposure time, working distance, power) for analysis of the illuminated manuscripts.

Illuminations

A part of the Marcadé collection was possibly acquired in (or from) Italy. These illuminations are among the oldest of the collection. Two historiated initials can be located to Tuscany, ca. 1300 and even attributed to the hand of one of the illuminators working on some of the manuscripts of the Treasury of Cortone, in Arezzo under Bolognese influence (Gauthier, 1978–1979). One is a letter U in the *Ascension* (MAR_95) and one is a letter E in the *Adoration of the Magi* (MAR_96). The palette is the same for both illuminations and is limited to five colors (blue, red, green, black, white for highlights) and the gilding. Shades of red and blue found in the drapery highlights are added to the chromatic palette.

While the collection is fairly well preserved, some alterations have been observed. On the two Italian illuminations where green pigment is present, the paint layer appears powdery and loss of material is significant (Fig. 2). The green pigments have disappeared or are more deteriorated in zones where red lines (cinnabar) were drawn on the back of the folio to to represent musical staves. Furthermore, the musical notes on the reverse were likely painted with iron-gall ink which has affected the parchment, and the degradation is visible as darkened areas on the recto of the image (MAR_95, in the left tower). This alteration is visible (to the naked eye) and more clearly on the infrared images (850–1000 nm) acquired by HSI. The condition of the paint layers is poor and characterized by deformations and the presence of numerous historical adhesives, spots, cracks, and abrasions. The gold leaves are incomplete in places and reveal a pink-colored preparatory layer (*gesso*). The parchment left as a reserve for faces and architectural elements is used their background color. The white highlights present a network of cracks.

Methods

The illuminations were observed under a binocular microscope (Zeiss) and the images recorded with an Olympus DP50 charge-coupled device (CCD) camera cooled by a Peltier element. The images were taken at $\times 6$ and $\times 25$ magnifications with an annular fiber optic light.

Hyperspectral remote sensors collect image data simultaneously in hundreds of narrow, adjacent spectral bands. These measurements make it possible to derive a continuous spectrum for each image cell. In this research, the hyperspectral CCD camera (HS-XX-V10E), developed by SPECIM (Finland) has a



Figure 1 Charts of reference medieval pigments. Traditional medieval pigments have been prepared in accordance with medieval techniques by a specialist (Renaud Marlier) and are painted on parchment.

1600 × 840 pixel resolution, a spectral resolution of 2.8 nm and a wavelength range between 400 and 1000 nm. The focal length is 23 mm. The rail allowing the horizontal displacement of the camera system measures 1.30 m and was controlled by the IDAQ software. The painting is illuminated by two halogen lamps at 45°, 60 cm away from the miniatures.



Figure 2 Lacuna in the green layer. This powdery pigment has disappeared or is more deteriorated in zones where red lines were drawn on the back to represent a musical stave.

The treatment of the data cube is performed with ENVI 5.0 + IDL software. For the study of the illuminations, the experimental conditions are: working distance: 31.5 cm, scan speed: 3 mm/s, and exposure time: 25 ms. Spectral IDAQ software provides data acquisition, storage, and wavelength calibration. This technique generates data which can be treated, by selecting three wavelengths, to obtain an RGB image ($R = 670 \text{ nm}$; $G = 550 \text{ nm}$; $B = 448 \text{ nm}$) with a matrix of reflectance spectra (400–1000 nm) associated with each pixel of the image. An infrared false color (IRFC) image can be also obtained by selecting an infrared band in place of the red band, and selecting two others in the visible range for the green and blue band ($R \rightarrow 900 \text{ nm}$; $G \rightarrow 650 \text{ nm}$; $B \rightarrow 550 \text{ nm}$). The comparison of the IRFC image of the reference pigments with those of the illumination and the database spectra allows us to hypothesize about the nature of the pigments used in the painting. By a procedure known as ‘classification’, the software compares the reflectance of the reference spectra of our database with those obtained from the miniature.

However, because the spectral range is limited by the equipment and there remained uncertainties about certain pigments or binders, it is necessary to

confirm pigment identification by other classical methods such as XRF and Raman spectrometry (Fig. 3). XRF spectroscopy allows the identification of characteristic chemical elements of inorganic pigments. However, organic pigments (cochineal, kermes, brazilwood, and madder) or binders are not recognizable by this technique. Consequently the mappings obtained by XRF and hyperspectral imaging are complementary. As both techniques are non-invasive, they present all the required criteria for application on fragile works of our cultural heritage.

XRF is carried out using a SEIKO, SEA 6000VX instrument equipped with a Rh tube. A helium flush is used to be able to detect light elements ($>Na$). The SDD type detector (50 mm^2 ; resolution 155 eV) is cooled by the Peltier effect. The specimen holder is motorized and the repositioning accuracy is about $5\text{ }\mu\text{m}$. This allows qualitative and quantitative analyses (with standards) and qualitative mapping. Only qualitative analyses at 15 keV without filter for light elements ($\geq Na$) and 50 keV with a lead filter for the heavy elements ($\leq U$) have been done on the medieval miniatures. Because of the reactivity of the parchment and its propensity to curl, we work in defocused mode

which requires increasing the working distance (5 mm in normal mode to 15 mm in defocused mode). The analysis area was $1.54 \times 1.54\text{ mm}$.

Whenever possible, areas for analysis are chosen so that no decoration is present in the corresponding area on the verso of the manuscript folio. This is done in order to avoid superimposing on the spectrum all those elements present in the thickness of the illuminations, which would be revealed by the depth of penetration of the X-rays.

The pigments were identified by Raman spectrometry using a Renishaw RM 2000 coupled to a Leica DMLM confocal microscope, which permits a large range of magnifications for the analysis and also a CCD detector. A $\times 50$ lens and a red laser (633 nm) were used. The power of the laser was set at 1% giving, in this case, sufficient signal without risk to the paint. The spot size was calculated at 772 nm . In spite of the fluorescence due to the presence of organic binders used in paint, the protein support itself and of some green pigments (Coupry, 2011), most of the pigments were identified by comparing them with published databases (Bell *et al.*, 1997).

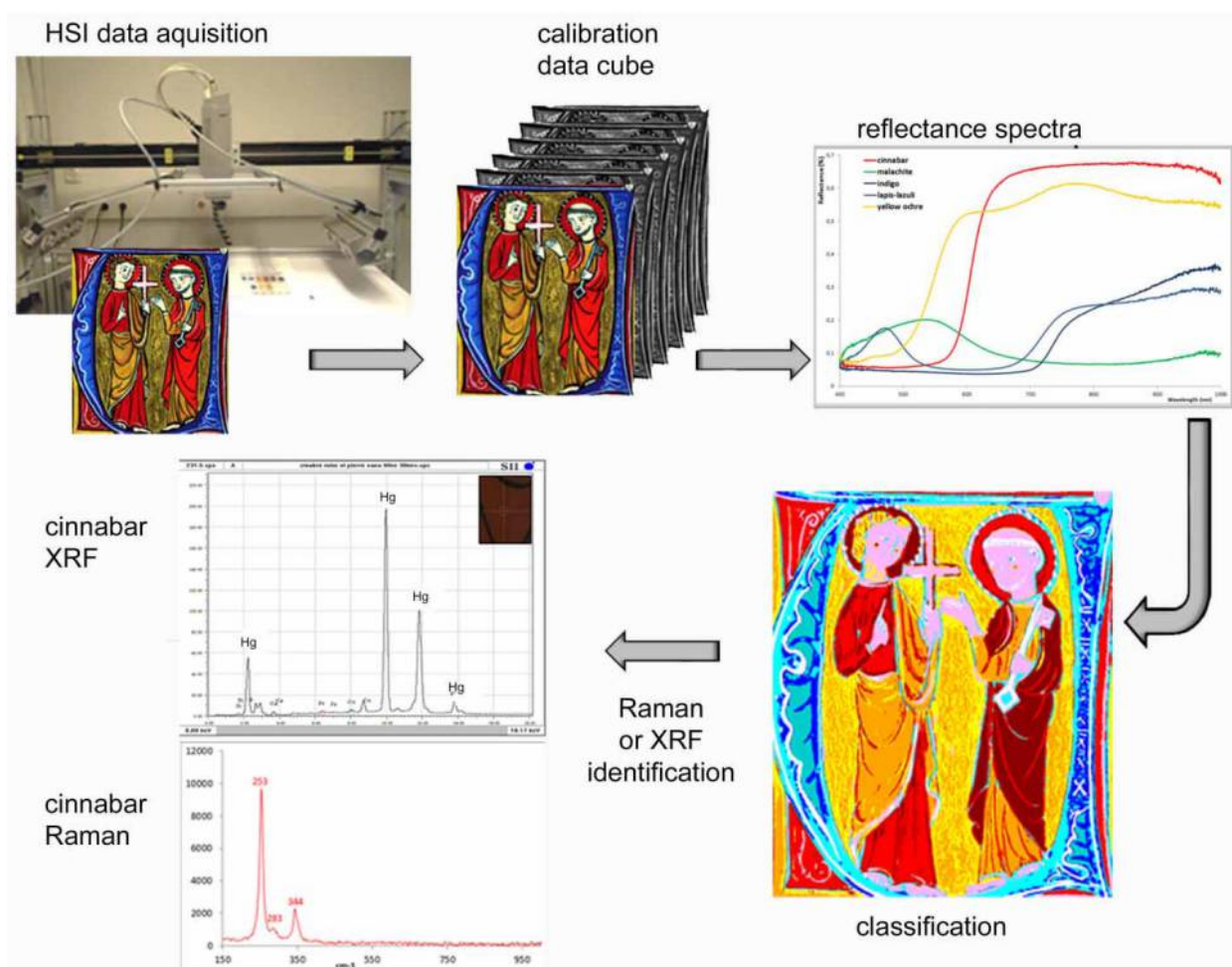


Figure 3 Schema of the analytical approach.

Results and discussion

Both illuminations were observed by optical microscopy with a range of magnifications ($\times 6$, $\times 12$, $\times 25$, and $\times 50$) to observe the technique of application of pigments, overlapping of layers, changes, and lacuna in materials and in the parchment. The identification of the animal origin of the parchment is possible by the observation of its structure by optical microscopy. The skin presents follicles, which correspond to the hairs of the animal, and the organization of these follicles allows us to identify the animal used (Juchauld *et al.*, 2010). In the parchment of the illumination MAR_96, the presence of large follicles associated with smaller ones indicates that it is a sheep skin.

Analytical results

In both illuminations under study, the same pigments were identified by several complementary methods (Table 1). RGB and IRFC images are obtained for the two illuminations which represent the initial U in the *Ascension* (MAR_95) and the initial letter E in the *Adoration of the Magi* MAR_96 (Fig. 4A–D).

IRFC allows hypotheses about the nature of the pigment used by comparing colors with that of the same images (RGB and IRFC) of reference pigments

(Cucci *et al.*, 2011). It is particularly used for the identification of the blue pigments. Smalt, lapis, and indigo become pink or red (Fig. 4B and D) whereas azurite remains blue. Although the method is less effective for the yellow and the red, red lead becomes yellow and verdigris becomes dark blue, as is shown in the IRFC image obtained on the reference pigment chart.

ENVI software can attribute an arbitrary color to every pixel of the image based on the comparison between reflectance spectra of each pixel with the database. This classification enables the mapping of pigment distribution on the illumination. The software assigns a black color when reflectance spectra do not match with any spectra of the library. The classification method does not provide satisfactory results in the case of mixtures and pigments with near reflectance spectra as anthraquinones or carmine-based red pigments (Picollo *et al.*, 2011). To facilitate and limit the problem of identification, the maps are produced using a spectral angle mapper algorithm (angle tolerance value: 0.4) which allows the better separation of two pigments (Cesaratto *et al.*, 2013). The results of the classification confirm, with good accuracy, those of the comparison between RGB and IRFC images (Fig. 5). Point analysis was then used to confirm classifications.

Table 1 Results from XRF and Raman spectroscopy. For XRF, elements are classified from high to low concentration on the surface of the illuminated manuscript (MAR_95 and MAR_96)

Ref.	Localization of point analysis	Color	HSI classification hypothesis	XRF results	Raman identification
95	Sky blue	Blue	Lazurite	S, Na, Si, K	Lazurite
	Christ dress	Dark blue	Poor quality lazurite + kermes	S, Na, Si, K	Lazurite
	Beard of the character (bottom right)	Light blue	Poor quality lazurite	S, Na, Si, K	Lazurite
	Mantle of Christ	Red	Red lead	Pb	Red lead (Pb ₃ O ₄)
	Mantle of the character (bottom left)	Red	Brazilwood + chalk	Al, K, Ca	–
	Background	Green	Copper acetate Copper salts <i>Vert au sel</i>	Cu, Si, K	–
	The cross pattern at left	White	Lead white 2PbCO ₃ -Pb(OH) ₂	Pb	Lead white 2PbCO ₃ -Pb(OH) ₂
	Beard of the character (bottom left)	Brown	Umber	Mg	
	Top left corner	Doré	Gold leaf burnished	Au	
		Skin	White of Meudon	Ca	Calcite
96	Blue zone of the letter E in the center	Blue	Lazurite	S, Na, Si, K	Lazurite
	Dress of the Magi at left	Dark blue	Poor quality lazurite + kermes	S, Na, Si, K	Lazurite
	In the initial letter E	Light blue	Poor quality lazurite	S, Na, Si, K	Lazurite
	Red above the Virgin	Red	Red lead	Pb	Red lead (Pb ₃ O ₄)
	Dark red under the initial letter E (top right)	Red	Brazilwood and chalk	–	–
	Background	Green	Copper acetate Copper salts <i>Vert au sel</i>	Cu, Cl	–
	Flowers pattern in red of the central region	White	Lead white 2PbCO ₃ -Pb(OH) ₂	Pb	Lead white 2PbCO ₃ -Pb(OH) ₂
	Back of the illumination on music note	Black	Carbon black	–	Carbon black
	Dress of the first Magi	Brown	Umber	Mg	
	In the four corners	Doré	Gold leaf burnished	Au	
	Skin	White of Meudon	Ca	Calcite	



Figure 4 (A, B) Hyperspectral imaging. From left to right: RGB and IRFC images of the illuminated manuscript representing the letter U in 'Ascension' (MAR_95). (C, D) Hyperspectral imaging. From left to right: RGB and IRFC images of the illuminated manuscript representing the letter E in the *Adoration of the Magi* (MAR_96).

The white highlights were painted with lead white ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$), confirmed by Raman and XRF (Table 1). Three blue pigments were used: a light blue, another more saturated one, and a very dark one. In all three cases, the reflectance spectra correspond to lazurite, an aluminosilicate ($(\text{Na}, \text{Ca})_8[(\text{S}, \text{Cl}, \text{SO}_4, \text{OH})_2](\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})$) which is one of the components of lapis lazuli, also identified by

Raman spectrometry on the bright blue making up the letter E (MAR_96) (Fig. 6). The light blue is a mixture of lapis lazuli with lead white as suggested by the XRF analysis (Table 1). Lapis lazuli was rare and expensive – the only known source was Afghanistan and it required a complex process to extract the pigment from the stone. Natural ultramarine has a very high stability in light and although it is



Figure 5 HSI classification ('bq' for 'poor quality' and 'hq' for 'high quality').

a sulfur-containing compound, it was regularly mixed with lead white with no reported occurrence of blackening of the lead white pigment to lead sulfide (Aze, 2005). The HSI classification proposes the identification of a 'poor quality' lapis lazuli for the light blue and a 'poor quality' lapis lazuli mixed with kermes for the dark blue. This mixture is described in ancient treatises such as Cennini Cennini's *Il libro dell'Arte* (CENNINI EDITOR, 1991), in which various methods are described for enhancing the coloration of a poor quality lapis lazuli with kermes or brazilwood. The poor quality lapis lazuli contains many impurities and its color is light blue. Several processes allowed the extraction of lazurite but the final quality will never be that of a high-quality lapis lazuli. It is difficult or impossible to differentiate red organic pigments based on cochineal and kermes by the methods used, as both coloring agents are anthraquinones and were deposited on the same mineral support (alum and/or calcite). However this illumination being dated around 1300 is likely to contain kermes which was

used widely in Europe (North of Spain, south-east of France or Italy). Madder was more commonly used in the North of Europe (Kirby & White, 1996).

Two types of red pigments are present. The orange one is red lead (minium). Raman spectrometry confirmed the presence of red lead on the mantle of Christ (MAR_95) and the red on the center of the image, above the initial letter E (MAR_96) (Fig. 7). Chemically, red lead is a lead oxide (Pb_3O_4 , or $2 PbO \cdot PbO_2$). The second red is an organic pigment unidentified by Raman spectrometry because of its fluorescence. XRF revealed the presence of Al, K, and Ca which could correspond to the alum and the mordant to fix the dye. The comparison with reflectance spectra of the illumination with those of the references suggests the presence of brazilwood on the coat of the character at the bottom and on the halo of Christ in the illumination MAR_95 as well as on the coat of the first Magus in the MAR_96 painting (Fig. 8). By comparing the spectra of brazilwood on both illuminations with, that of spectra of the database, it seems that the brazilwood lake was mixed with chalk. This information is possible because

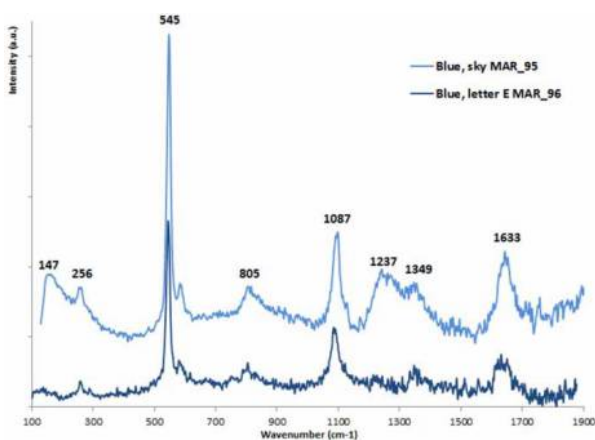


Figure 6 Raman spectrum of lapis lazuli (Bell et al., 1997) from the blue pigment used in particular for the letter E in the illumination.

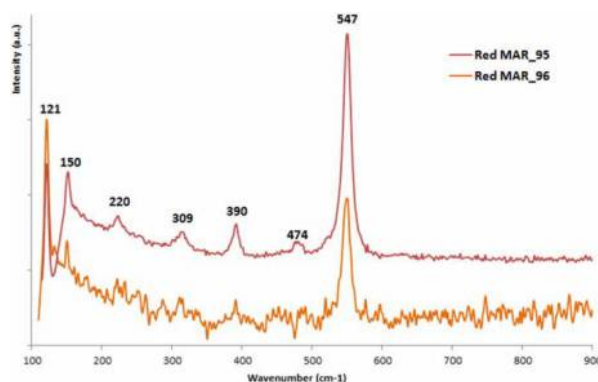


Figure 7 Raman spectra of the red orange identified as red lead.

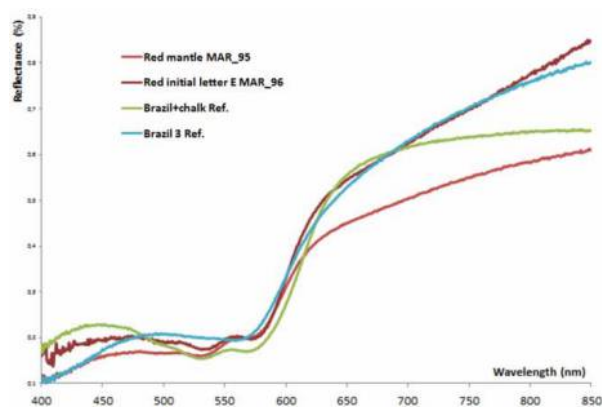


Figure 8 Reflectance spectra of the dark red pigment together with reference spectra of brazilwood red and brazilwood red mixed with chalk.

before the discovery of America, brazilwood came mainly from India or Asia (Perego, 2005). High performance liquid chromatography would be needed to confirm unambiguously the presence of brazilwood and kermes.

Based on HSI classification (MAR_95 and MAR_96) diverse copper-based green pigments are suggested by their reflectance spectra in the VNIR range, probably '*vert au sel*', copper salts, and verdigris. The elementary analysis by XRF shows the presence of Cu, Si, and K for MAR_95 and Cu and Cl for MAR_96 (Table 1). However, whereas in current usage the term verdigris refers to copper salts of acetic acid (copper acetates), there are in fact various blue-green and green corrosion products formed on the surface of copper, copper alloys, and copper ores which can be used as pigments (Kühn, 1970). Their differentiation is attempted by analyzing their reflectance spectra in the infrared range (between 1000 and 2000 nm) (Ricciardi *et al.*, 2013) and comparing them with several types of copper-based greens in the database, whose variability in the reflectance spectra is explained by the diversity of historical recipes describing the numerous ways of preparing them and the possible degradation of the pictorial layers. For example, the '*vert au sel*' consists in coating copper blades, from Cyprus in medieval times, with honey, salt, and vinegar in a closed bowl. It is all left for a few days. Upon opening, the pigment is removed and then crushed with some vinegar before use (Perego, 2005). Indeed, Theophilus described a '*viride hispanicum*' and a '*viride salsum*' (l'Escalopier, 1996). The first is composed of copper salts of acetic acid, hence verdigris, while the '*viride salsum*' is formed when copper covered with honey and salt is exposed to the vapors of urine or acetic acid (Kühn, 1970).

Verdigris (a term which appears at the end of the fourteenth century) or *verdets* (an older term from the beginning of the fourteenth century) is also

prepared from copper blades covered with cooking salt sealed in a box into which hot vinegar is poured. The whole mixture is left for several weeks up to six months) under a dunghill or under the ground to keep it warm, as recommended by Pierre de Saint-Audemar, fifteenth century (Van Acken, 1972). Other techniques use tartar, soap, or urine.

Copper resinate is distinguishable from the others by the presence of Al and K coming for his preparation (use of alum for example). Verdigris contains mostly Cu while copper acetate contains Cu, Fe, Cl, Al, and K. The malachite in our database, supplied by Marlier, contains Cu and Si. The *vert au sel* pigment is distinguished from the others by the presence for the major elements of Na, Cl (salts), and Cu in lower quantity.¹ Qualitative analysis of chemical elements used in the composition of green does not specify their nature except for the MAR_96 where the absence of Na suggests the use of verdigris. Copper green, sensitive to the sulfur-containing compounds, is more altered in zones where, on the back of the illumination, the stave lines were drawn with cinnabar (HgS).

Raman spectra indicate that the gold leaf was fixed on a preparatory layer (*gesso*) containing gypsum and hematite. This technique is described by Theophilus (l'Escalopier, 1996) and Cennini (CENNINI EDITOR, 1991). On the back of the illumination, black musical notes are represented on a red stave, drawn using irongall ink. Copper and iron were identified with XRF analysis. The stave is painted with cinnabar, commonly used for red ink in the illuminations of this period. The identified pigments correspond to the medieval palette. The complementarity of the three methods, applied to the whole collection will allow us to establish comparisons between these and other illuminations dated between the thirteenth and the sixteenth centuries, from the Marcadé collection.

Conclusion

The pigments identified on the two Italian miniatures from the Marcadé collection correspond to materials commonly used in medieval times. The combination of methods based on imaging and point analysis has demonstrated its usefulness by providing an overall view which directed the choice of specific areas for point analyses. Generally, the pigments used for the medieval illuminations are natural minerals (lapis lazuli, cinnabar) and organic lakes from vegetable or animal sources, extracted from kermes or brazilwood. Other pigments were synthesized and include verdigris or *verdets*. According to their use, some compositions are difficult to study because of ternary mixtures, of

¹The nine types of green copper pigments, prepared by Marlier's workshop, were analyzed by SEM-EDX (SEM, JEOL JSM-6460LV), 20 KeV, BSE mode, low vacuum (20 Pa), WD = 8 mm.

superimposed layers of highlights to imitate relief, volumes, folds, or simply because the materials are not referenced in databases.

From a methodological point of view, hyperspectral imaging can be applied to fragile paintings without damage, and more generally to cultural heritage objects for imaging and identification of materials. Other techniques allow mapping of pigments or binders include XRF, Raman, and fluorescence imaging. Fluorescence imaging and fluorescence lifetime imaging proven to be efficient tools to identify binders or pigments and could be used in the future to complement analysis of these works, but the use of UV lighting or lasers require careful assessment of photodegradation (Liang, 2011a; Mounier *et al.*, 2014; Nevin *et al.*, 2014). The advantage of HSI, compared with other techniques is its rapidity of scanning and the acquisition of data for the entire image. Many of the pigments used in illuminated manuscripts can be identified and mapped by imaging reflection spectroscopy. The availability of a relatively rapid procedure would allow the survey of a large number of folios, increasing the possibility of obtaining significant results and providing a chance for extensive comparisons which are relevant both for art history and for the assessment of possible degradation. In the addition data acquired constitutes an important reference for future monitoring of the manuscripts and their stability.

Acknowledgements

This study is part of a project supported by the Aquitaine region (France), University of Bordeaux Montaigne and CNRS and the LaScArBx Cluster of excellence. This project has received support from the French State, and was managed by the National Research Agency under the program Future Investments bearing the reference ANR-10-LabX-52. We thank the cultural institutions of the Direction Régionale des Affaires Culturelles for their support and for providing access to the Marcadé collection of manuscripts and Charlotte Denoël, curator at the National Library of France.

References

Aze, S. 2005. Altérations chromatiques des pigments au plomb dans les œuvres du patrimoine. Etude expérimentale des altérations observées sur les peintures murales. PhD thesis, Université d'Aix-Marseille III, France, p. 210.

Bell, Ian M., Clark, Robin J.H. & Gibbs, Peter J. 1997. Raman Spectroscopic Library of Natural and Synthetic Pigments (pre-~1850 AD), University College London, 20, Gordon Street, www.chem.ucl.ac.uk/resources/raman/speclib.html Accessed May 2015.

Best, S.P., Clark, R.J.H., Daniels, M.A.M., Porter, C.A. & Whitnall, R. 1995. Identification by Raman Microscopy and Visible Reflectance Spectroscopy of Pigments on an Icelandic Manuscript». *Studies in Conservation*, 40: 31–40.

Cesaratto, A., Nevin, A., Valentini, G., Brambilla, L., Castiglioni, C., Toniolo, L., Fratelli, M. & Comelli, D. 2013. A Novel

Classification Method for Multispectral Imaging Combined with Portable Raman Spectroscopy for the Analysis of a Painting by Vincent Van Gogh. *Applied Spectroscopy*, 67(11): 1234–41.

Clarke, M. 2001. The Analysis of Medieval European Manuscripts. *Reviews in Conservation*, 2: 3–17.

Coupry, C. 2011. A la recherche des pigments, in *Revista de Historia da Arte*, série W, N°1, pp. 127–36.

Cucci, C., Casini, A., Picollo, M., Poggesi, M. & Stefani, L. 2011. A Hyper-spectral Scanner for High Quality Image Spectroscopy: Digital Documentation and Spectroscopic Characterization of Polychrome Surfaces, in ART11, In 10th International Conference on Non-destructive Investigations and Micro Analysis for the Diagnostic and Conservation of Cultural and Environmental Heritage, 13–15 April, Firenze.

Delaney, J.K., Ricciardi, P., Deming Glinsman, L., Facini, M., Thoury, M., Palmer, M. & René de la Rie, E. 2014. Use of Imaging Spectroscopy, Fiber Optic Reflectance Spectroscopy, and X-ray Fluorescence to Map and Identify Pigments in Illuminated Manuscripts. *Studies in Conservation*, 59(2): 91–101.

Déroche, C. (ed.) 1996. Theophilus's *On divers arts*. L'Union: Laget, pp. 39–44. [Written in the 12th century].

Dimier, L. (ed. and tr). 1927. *De arte illuminandi*. Paris: Louis Rouard et fils [First published 14th century].

EDITOR. 1991. Cennino Cennini's *Il libro dell'arte*, Berger-Levrault, traduction of Colette Déroche, pp. 188–313. [First published 14th century].

Gauthier, M.-M. 1978–1979. Enluminures découpées au Trésor de la cathédrale de Bordeaux. *Bulletin de la Societe Nationale des Antiquaires de France*, 234–8.

Guineau, B. 2005. Glossaire des matériaux de la couleur et des termes techniques employés dans les recettes de couleurs anciennes, *De Diversis Artibus*, Brépols, 791 p.

Juchauld, F., Bonnenberger, P. & Komenda, A. 2010. Identification de l'espèce animale des cuirs de reliure et des parchemins, dans *Bibliologia* 30: matériaux du livre médiéval. Paris: Brepols.

Kirby, J. & White, R. 1996. The Identification of Red Lake Pigment Dyestuffs and a Discussion of Their Use. *National Gallery Technical Bulletin*, 17, 56–80.

Kühn, H. 1970. Verdigris and Copper Resinate. *Studies in Conservation*, 15: 12–36.

Liang, H. 2011a. Advances in Multispectral and Hyperspectral Imaging for Archaeology and Art Conservation, *Applied Physics A*, Material Science & Processing.

Liang, H., Keita, K., Pannel, C. & Ward, J. 2010. A SWIR Hyperspectral Imaging System for Art History and Art Conservation. In: IX Congreso Nacional del Color, 29 June–2 July 2010. Alicante: Universidad de Alicante, pp. 189–92.

Liang, H., Lange, R., Howard, H. & Spooner, J. 2011b. Non-invasive Investigations of a Wall Painting Using Optical Coherence Tomography and Hyperspectral Imaging, *O3A: Optics for Arts, Architecture, and Archaeology* III.

Loumyer, G. 1996. Les traditions techniques de la peinture médiévale, éd. Librairie Arts et Métiers, L'Union (Toulouse).

Merrifield, M.P. 1967. Jehan Le Bègue's *Experimenta de Coloribus*, in *Original Treatises dating from the XIIth to XVIIth Centuries on the Arts of Painting*. New York: Dover Publications. [First published 1849].

Mounier, A., Le Bourdon, G., Aupetit, C., Belin, C., Servant, L., Lazare, S., Lefrais, Y. & Daniel, F., 2014. Hyperspectral imaging, spectrofluorimetry, FORS and XRF for the non-invasive study of mediaeval miniatures materials. *Heritage Science*, 2:24.

Mounier, A., Denoël, C. & Daniel, F. 2015. Multidisciplinary Study of Medieval Illuminations of Marcadé Collection (Treasury of Saint-Andre Cathedral of Bordeaux), invited conference at the workshop 'Inside illuminations' Art Technical Research & the Illumination Manuscript, Bruxelles, 5 June 2014, KIKIRPA, series 'Corpus of illuminated Manuscripts, 23' (illuminate, Center for the Research of Medieval Art), (accepted).

Niederhauser, M. 2011. *Alchimie de l'enluminure*, 80 recettes éprouvées, Paris, Eyrolles éditions, 126p.

Perego, F. 2005. *Dictionnaire des matériaux du peintre*. Paris. Édition Belin, p. 895.

Piccolo, M., Aldrovandi, A., Migliori, A., Giacomelli, S. & Scudieri, M. 2011. Non-invasive XRF and UV-VIS-NIR Reflectance Spectroscopic Analysis of Materials Used by Beato Angelico in the Manuscript Graduate N°558, in *Revista de Historia da Arte*, série W, N°1, pp. 219–27.

- Ricciardi, P. & Delaney, J.K. 2011. Combining Visible and Infrared Imaging Spectroscopy with Site Specific, In-situ Techniques for Material Identification and Mapping, in *Revista de Historia da Arte*, série W, N°1, pp. 253–61.
- Ricciardi, P., Pallipurath, A. & Rose, K. 2013. 'It's Not Easy Being Green': A Spectroscopic Study of Green Pigments Used in Illuminated Manuscripts. *Analytical Methods*, 5(16): 3819–24.
- Roger, P., Villella-Petit, I. & Vandroy, S. 2003. Les laques de brésil dans l'enluminure médiévale : reconstitution à partir de recettes anciennes. *Studies in Conservation*, 48(3): 155–70.
- Turner, Nancy. 1998. The Recipe Collection of Joannes Alcherius and the Painting Materials Used in Manuscript Illumination in France and Northern Italy, c. 1380–420, pp. 45–50, *Studies in Conservation*, IIC.
- Turner, Nancy. 1998. The Recipe Collection of Joannes Alcherius and the Painting Materials Used in Manuscript Illumination in France and Northern Italy, c. 1380–420, pp. 45–50, *Studies in Conservation*, IIC.
- Van Acker, L. (ed.) 1972. Carmina, Pierre de Saint-Audemar's *Librum de coloribus faciendis*. Brussels@ Brépols. [First published in Turnholti in the 15th century by Pierre le peintre].
- Villella-Petit, Ines. 1995. *La peinture médiévale vers 1400, autour d'un manuscrit de Jean Lebègue*, Thèse de l'école des Chartes.
- Vitorino, T., Casini, A., Cuzzi, C., Melo, M.J., Piccolo, M. & Stefani, L. 2014. Hyper-Spectral Acquisition on Historically Accurate Reconstructions of Red Organic Lakes. *Computer Science*, 8509: 257–64.

Raman and SEM-EDX analyses of the 'Royal Portal' of Bordeaux Cathedral for the virtual restitution of the statuary polychromy

Floréal Daniel,^a Aurélie Mounier,^a Julene Aramendia,^b Leticia Gómez,^b Kepa Castro,^{b*} Silvia Fdez-Ortiz de Vallejuelo^b and Markus Schlicht^c



The chemical analysis of the remains of paintings from the Royal Portal of Bordeaux Cathedral was carried out by *in situ* analytical techniques and by laboratory techniques after sampling. Even though, nowadays, portable systems have a good performance and provide reliable results, in the present case, the *in situ* approach failed, and the analysis had to be carried out in the laboratory. The obtained results were used to propose a virtual restitution of the polychromy and to have an idea of how this portal was when it was built in the XIII century. During the analysis, the degradation process of pigment azurite was studied through the determined decay products, such as copper oxalate (moolooite) and copper basic sulfate (brochantite). This degradation seems to occur because of the presence of oxalic acid in the chemical system, as other calcium oxalates (weddellite) were identified as a degradation product of calcareous support. Copyright © 2015 John Wiley & Sons, Ltd.

Additional supporting information may be found in the online version of this article at the publisher's web site.

Keywords: portable Raman; SEM/EDX; wall painting; 3D restitution; pigments; moolooite

Introduction

Having a look in literature, one can possibly see that portable instrumentation is present in many fields of scientific research. The number of applications is growing, and some of them are impressive. Raman spectroscopy is one of those techniques that, thanks to technology and the miniaturization of lasers and components, allows us to perform *in situ* analysis in many scientific fields. In the recent years, there have been published applications on forensic science, control of borders and counterfeit analysis.^[1–4] Some promising uses in the field of medicine and *in situ* diagnostic can be also found in literature^[5,6] as well as in the field of food analysis and agriculture.^[7,8] The field of geology, geochemistry and gemmology has also taken advantage of portable Raman instrumentation.^[9–13]

Portable Raman spectroscopy has become available also for the analysis of cultural heritage,^[14–17] because the use of traditional analytical systems to analyse valuable artworks is almost impossible, because large sampling procedures are forbidden. Whenever cultural heritage has to be analysed, non-destructive mobile instrumentation is the best option to both obtain the information *in situ* and keep the integrity of the artworks. Some time ago, laboratory instruments performed better than mobile ones.^[18] It is clear that during the design of the mobile instruments, some concessions have to be made in order to create a compact and stable instrument. However, nowadays, it is possible to say that the results obtained by *in situ* analysis are as good and have the same quality as those obtained by laboratory instruments.^[19,20] It is true that laboratory instrumentation is, in general, well positioned in an air-conditioned room, on a solid laboratory table, guaranteeing optimal alignment conditions and so on. When making a comparison

with in-field instrumentation, one has to take into account that the recording of data under optimal conditions of samples is a very different approach than the recording of *in situ* data in non-ideal conditions (i.e. open atmosphere, vibrations, sunlight and low working temperatures) and usually working within a limited time and space.^[21,22] There are some studies where advantages and drawbacks of modern portable Raman instruments are described in the field of cultural heritage,^[23–26] as well as in the field of geosciences,^[27] pointing out the role of the focal plane precision, how the exposure time of an individual scan affects the signal-to-noise ratio and how the intensity of the background ambient light may be reflected in the spectral quality and instrumental performance.

Unfortunately, even though *in situ* approach often supplies enough information about the nature and state of preservation of the artwork, there are cases in which the obtained data are not conclusive. In those cases, it has to be supported by cross-sectional analysis in the laboratory.^[21] Despite the fact that sampling for cross-sectional analysis is micro-destructive, it is often necessary as it provides the chance to obtain more information regarding

* Correspondence to: Kepa Castro, University of the Basque Country (UPV/EHU), Barrio Sarriena s/n, 48940, Leioa, Spain.
E-mail: kepa.castro@ehu.es

a IRAMAT-CRP2A, Centre de Recherche en Physique Appliquée à l'Archéologie, IRAMAT UMR 5060-Université de Bordeaux3/ CNRS, Pessac Cedex, France

b University of the Basque Country (UPV/EHU), Barrio Sarriena s/n, 48940, Leioa, Spain

c Centre d'Etudes Supérieures de Civilisation Médiévale, Université de Poitiers - UMR 7302, Poitiers Cedex 9, France

the raw materials used in the original artwork. But even in this case, *in situ* analysis is very useful because it helps in the selection of the more interesting sampling points. In this way, it is possible to restrict the large number of samples that should be needed for a complete analytical study if only laboratory instrumentation was used. Large sampling would be scientifically correct but not applicable in the field of cultural heritage.

Sometimes, Raman microscopy is used together with scanning electron microscopy coupled with an energy dispersive X-ray spectrometer (SEM-EDX). In this sense, the last works concerning this methodology in the cultural heritage field include the determination of Sibyks,^[28] rock art,^[29] bronzes^[30] and miniatures.^[31] Thanks to this combination of techniques, the sample surface can be explored more extensively, as they give information about the distribution of either an element (SEM-EDX) or a compound (Raman) along the cross sections.

In the present work, we present the comparison of the analysis carried out in the Royal Portal of Bordeaux Cathedral by using different approaches: on the one hand, by portable Raman and, on the other hand, by Raman microscopy and SEM-EDX in the laboratory. The aim of the analysis was the determination of the remains of the pigments for the virtual restitution of the statuary polychromy.

Royal Portal of Bordeaux Cathedral and samples

Reserved to special events such as solemn royal or archiepiscopal entries, the Royal Portal of the Cathedral of Bordeaux (France) was constructed and sculpted around the years 1240/1250. The recent campaign of cleaning and restoration of the Royal Portal allowed for the release of remains of the polychromy that covered originally all the sculptures (middle of the XIII century) and be the opportunity to realize the study of the scarce polychromy.^[32] The artistic quality of the sculptures and its polychromy justifies the researches to restore the whole polychromy. The portal consists of three levels: doors, statues in foot and the tympanum sculptured with arches containing sculptures. Remains of polychromy were discovered on the third level (Fig. S1). As many other medieval portals, the Royal Portal was completely painted.^[33] The study was undertaken to answer these questions concerning the polychromy of the angels of the arches of the tympanum. The perception of the sculpture changes with the polychromy, which is, today, very incomplete. It was interesting to try a virtual restitution by means of a 3D digitalization after the chemical analysis.

Some of the analyses presented in this study were carried out with microsamples taken from the Royal Portal. More than 60 zones were analysed, of which half in the form of samples taken from the paintings and the others were analysed *in situ*. Thirteen samples were taken from an angel situated at the level of the tympanum (first arch, fourth level) as well as on the sun and the moon held by two angels, in the centre of the tympanum, in the upper level (Fig. S2). Fifteen others were taken from other elements of the tympanum and the statues of chamfer (Table S1). The samples (~1 mm²) were taken by means of a scalpel.

Experimental

To fulfil the proposed objectives, the following instrumentation was used: on the one hand, portable set-ups for *in situ* analysis and, on the other hand, laboratory instrumentation for further analysis.

In the case of *in situ* analysis, molecular characterization was carried out by Raman spectroscopy by using a handheld InnoRaman ultramobile spectrometer (B&WTEK_{INC}, Newark, DE, USA) provided with a 785-nm excitation laser with a nominal laser power of 225 mW and a charge coupled-device detector (Peltier cooled). The microprobe was handled manually directly on the surface of the wall painting. The acquisition of data was effected with BWSpec 3.26 software (B&WTEK_{INC}), and the analysis, treatment and interpretation of the results were realized with Omnic Nicolet software. All the spectra were obtained with a resolution of 3 cm⁻¹ in a spectral range of 125–2000 cm⁻¹.

In the case of laboratory analysis, pigments were identified by Raman spectrometer Renishaw RM 2000 including a Leica DMLM confocal microscope, which permits a large range of magnifications for the analysis and a charge coupled-device detector. The spectra were acquired between 50 and 2000 cm⁻¹ at 5 mW to avoid thermal decomposition of mineral phases. The acquisition time and the number of scans were set to obtain the best signal-to-noise ratio. An ×50 lens and a red laser (633 nm) were used. The power of the laser was set at 1%. In order to obtain cross sections, microsamples were included in a polyester matrix resin autopolymer (Sody 33) to which a curing agent (3% by mass of the resin) is added. A first layer is applied, and then after polymerization, the sample is deposited on a droplet of liquid resin, which is allowed to polymerize again before covering with a second layer of resin. After drying and stripping, the inclusion is cut transversely to the paint layer by means of a diamond wire saw. The section is then pre-polished on a lathe fitted with abrasive discs (15 μm) and finally polished (6, 3 and 1 μm) in water. Examination and elemental analysis of microsamples were carried out with a low-vacuum SEM, Jeol Jsm 6460LV, which allows the observation and the analysis without previous preparation of the sample (conductive coating). SEM is coupled to EDX Oxford INCA 300. Experimental conditions were the following: 20-kV accelerating voltage, 20-Pa vacuum, 8-mm working distance, 150× to 1000× magnification and backscattered electron shadow image mode.

The interpretation of Raman results was accomplished by comparison with standard Raman spectra from the e-Visart and e-Visarch databases^[34,35] and spectra obtained from online databases such as RRUFF.^[36,37]

Results

The analytical results are summarized in Table S1 (portable Raman) and Table S2 (SEM-EDX and Raman). The chromatic pallet is in accordance with the medieval period and more precisely with the XIII century.^[38]

In situ analysis

With regard to *in situ* analyses, more than 30 areas of the portal were analysed. In Fig. S3, the localizations of all measurements areas from Royal Portal are shown, where small remains of pigments can be observed in some parts of the wall painting.

By means of Raman spectroscopy, the pigments and compounds summarized in Table S1 were identified together with the elemental characterization. As it can be seen, only a few pigments were determined. For example, in many red areas, vermilion/cinnabar (HgS)^[39] was seen (main Raman bands at 252 and 343 cm⁻¹), especially in those figures that were considered important, such as Jesus Christ. In contrast, in other red areas, red lead was used (Pb₃O₄,

main Raman bands 120, 150, 388 and 548 cm^{-1}). Vermilion/cinnabar was a very expensive pigment only used to paint relevant figures. Because of fluorescence problems and to the pigment scarcity, only in one spectrum, it was possible to identify a blue pigment, azurite ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$), which was determined, thanks to its main Raman band at 406 cm^{-1} . Besides, only in another spectrum, a green pigment was detected, terreverte ($\text{K}[(\text{Al},\text{Fe})(\text{Fe},\text{Mg})](\text{Al},\text{Si})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), which was determined, thanks to its main Raman band at 135 cm^{-1} . In contrast, lead white ($2\text{PbCO}_3\cdot\text{Pb}(\text{OH})_2$)^[40] was found all over the Royal Portal (main Raman band around 1050 cm^{-1}), alone or mixed with other pigments. Carbon black was also found in some areas (amorphous carbon, broad Raman bands at 1300 and 1600 cm^{-1}).

All these pigments were found over a support characterized by the presence of calcite (CaCO_3 , Raman bands at 155, 280, 711 and 1085 cm^{-1}), quartz (SiO_2 , Raman bands at 464 cm^{-1}) and a characteristic luminescence pattern due to the presence of a silicate (bands at 1259, 1357, 1434 and 1554 cm^{-1}). As it will be described in the following, decay products such as calcium oxalate weddellite and gypsum were determined in many areas of the Royal Portal.

Laboratory analysis after sampling

Fortunately, the analysis carried out in the laboratory with the microsamples was more satisfactory. The presence of a preparatory layer based on lead white was determined in all the samples, as can be seen in the cross sections shown in Fig. S4 and according to the analysis carried out. This layer allows us to isolate the pictorial layers of the water circulation in the wall as well as to prepare the surface

for the pigment layers. This fact could explain why during the *in situ* analysis, lead white appeared in many spectra.

For the blue-green colour, azurite (Fig. S5) was used. The presence of chlorine could explain the change of blue azurite into green atacamite ($\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$). While azurite was detected during *in situ* analysis with difficulties (only the main peak was seen), by laboratory analysis, the obtained spectra were of high quality. In order to determine the presence of atacamite, a deep study of the blue-green areas was carried out, from which more spectra were acquired. Even though the quality of the obtained spectra was not very good because of the poor signal-to-noise ratio, the bands belonging to the copper oxalate moolooite ($\text{CuC}_2\text{O}_4\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n < 1$), Raman bands at 1515 and 560 cm^{-1} ; Fig. 1) and to the copper sulfate brochantite ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$, Raman band at 976 cm^{-1} ; Fig. 2) were detected. Unfortunately, the main bands of atacamite are overlapped by those of calcium oxalate weddellite, which are present in many spectra. Thus, the results were not conclusive with regard to the presence of atacamite because any spectra of isolated atacamite were recorded. However, its presence cannot be discarded. The presence of moolooite and brochantite is really interesting because it seems that azurite is being degraded by becoming into green sulfate and oxalate. This issue is discussed in the following because it has been described as a very similar degradation process for malachite.^[41]

Red is represented by various pigments: red ochre (Fe_2O_3 , main Raman bands at 220vs, 286vs, 402 m cm^{-1} , found in zones of less importance, as the border of bottom of the dresses), red lead (in the collar of the dresses; Fig. S5) and cinnabar in symbolically richer zones (as the representation of the sun or the moon). According to

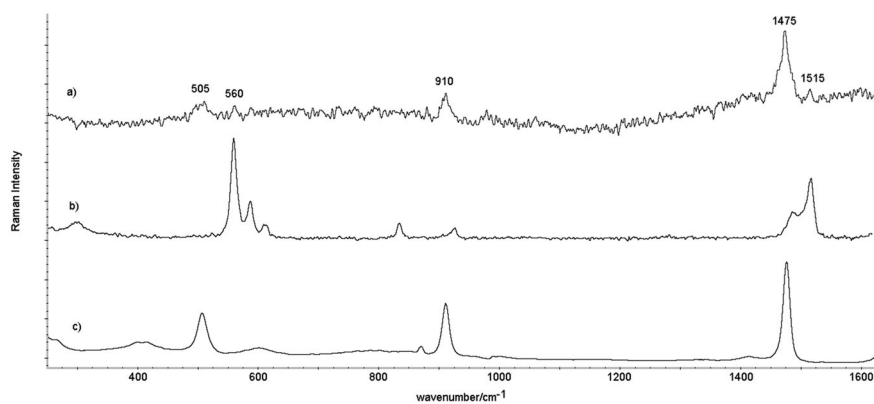


Figure 1. Laboratory Raman spectra of (a) blue sample, (b) spectrum of a moolooite standard and (c) spectrum of a weddellite standard.

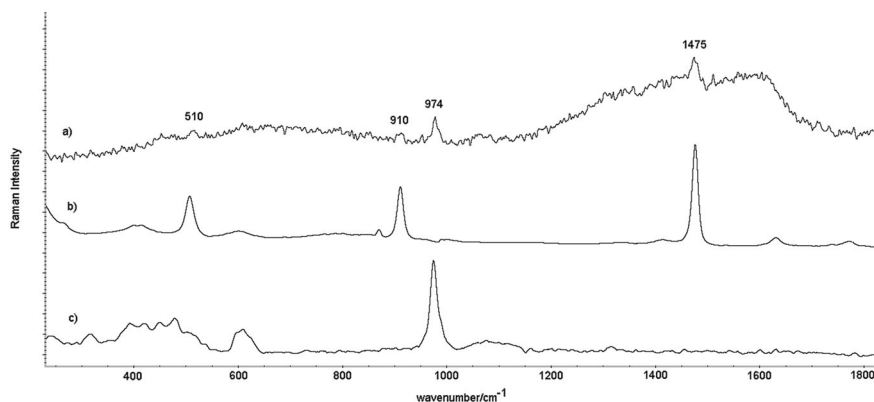


Figure 2. Laboratory Raman spectra of (a) blue sample, (b) spectrum of a weddellite standard and (c) spectrum of a brochantite standard.

laboratory analysis, these red pigments were used alone or mixed. The same red pigments were found by *in situ* Raman analysis except red ochre. In the case of the yellow colour, two different pigments were found. On the one hand, yellow ochre was found (FeOOH, main Raman bands at 300 m, 387 s and 416 m cm⁻¹), for example, in the book of the Virgin, and on the other hand, massicot (PbO, main Raman bands at 143vs and 289 s cm⁻¹) was found on the bottom of an arch. Any of these pigments were identified *in situ*. SEM-EDX analysis found gold in this area. As in the case of *in situ* analysis, carbon black was found for the black colour or mixed with other pigments to darken the hue.

It is necessary to notice an important presence of phosphorus in the samples. It could involve bone black or bone white (on the internal and outside canopy). In the brown colour (the hair of the angel, the halo, on the censer or still on the vegetable frieze), the phosphorus is present in high proportion according to SEM-EDX. Moreover, its presence is connected to samples, which seem 'gleaming' in the optical microscope, and it was often localized in the first layer on the stone. Another possible source of phosphorus is the excretion of the pigeons, which can cover the details of the architecture. This excretion contains 2% of phosphoric acid, capable of corroding stone (carbonates) and some metals.

Alterations and degradation pathways

Calcite and quartz, components of some stone and their alterations were identified. In urban zones, the atmosphere is (or was, in other times) rich in sulfur-containing compounds (pollutant gases mainly). In the sheltered black zones protected by rains and streaming, there is no washing by water, but the steam of mists and fogs or water condensation can wet occasionally the stone. The atmospheric particles that settle on surfaces are cemented by crystallizations of salts, in particular, gypsum (calcium sulfate dihydrate, CaSO₄·2H₂O), formed largely by interaction of water and atmospheric gaseous pollutants (SO_x) with the stone. The deposits, called black crusts, are hardened, fine and smoother.^[42] Gypsum was detected by both *in situ* and laboratory analyses all over the surface of the Royal Portal of the Cathedral.

Besides, bacteria occurring in the sulfur cycle are particularly dangerous and produce some hydrogen sulfide and some sulphuric acid. The hydrogen sulfide (H₂S) by reacting with iron salts gives iron sulfide, which colours stones in black.^[43]

The growth of lichens causes the formation of organic acids and oxalates. Oxalic acid reacts with calcite to form calcium oxalate (weddellite, CaC₂O₄·2H₂O and whewellite, CaC₂O₄·H₂O). These products cannot be washed and eliminated, and they can also group together under the characteristic shape of the oxalic patina. In some areas of the Royal Portal, weddellite was identified by Raman spectroscopy, *in situ* as well as in laboratory. The presence of oxalic acid can be risky for some pigments, carbonates mainly. For example, in the case of blue azurite (a basic copper carbonate), Raman analysis showed the presence of green copper oxalate moolooite that was formed because of the attack of oxalic acid to azurite. This reaction and decay process could explain the colour change seen in some blue areas.

Moreover, basic sulfate brochantite was determined in areas where azurite was present. In the case of a chemical system with a high concentration of sulfate (notice that gypsum was present on the surface and it is partially soluble), as the biological attack is going on (acidification of the chemical system by introduction of oxalic acid), it is possible to develop brochantite and finally moolooite from azurite. Copper oxalate is formed as the final product of degradation, which, in addition, is very stable and insoluble in water and/or acid

rain. There are studies that suggested this chemical changes in chemical systems where malachite was present^[41] and further confirmed,^[44] but it is the first time that it is described for azurite in real samples, even though it was already probed in synthetic samples.^[45]

The presence of chlorides (detected by SEM-EDX) in the blue-green pigments could also indicate a change of the azurite into atacamite. It must be taken into account that Bordeaux is very close to Gironde estuary, and the Garonne River even has a tidal bore that reaches the village of Cambes; thus, there is a clear influence of the marine aerosol. However, Raman spectra were not conclusive. Atacamite could be present because the same studies that describe the formation of copper oxalate and copper sulfate from malachite also describe the formation of atacamite if high concentration of chloride is present in the chemical system, as in the case of the Royal Portal of the Cathedral in Bordeaux. Unfortunately, any atacamite Raman spectra could be recorded because of the overlapping with the bands of calcium oxalate also present in high extent on the surface of the wall painting.

In situ analysis versus laboratory analysis

Even though *in situ* Raman analysis allows us to detect some pigments, some problems arose. On the one hand, fluorescence became a handicap, and many acquired spectra were useless for the determination of the materials. Besides, the colour remains were so small that the Raman microprobe could not focus on the little grains of the pigments, and the analysis became a challenge.

It must be taken into account that Raman signal coming from the sample strongly depends on the intensity of the laser and on the spot size. If the laser spot is small, the laser is highly focused, and consequently, the Raman scattering is favoured. The spot sizes of portable system are usually wide. Besides, the laser spot and focus should be kept constant during the measurement, a fact difficult to achieve when working in a scaffolding. In contrast, it is possible to perform laboratory measurements with longer acquisition times, maintaining the focus and increasing the signal-to-noise ratio. This is not always possible if *in situ* analysis is carried out because the access time to the art object is often restricted. In addition, working in the laboratory, it is possible to overcome some problems such as fluorescence (trying to do photobleaching or performing the analysis with other wavelength laser). Working outside the sunlight can be a problem because some spectral interference can arise.^[21] In the laboratory, in contrast, Raman spectra are acquired in dark.

Finally, the analysts may only have limited access to the art work and therefore do not have the possibility to make repeated measurements. Thus, these unique measurements are the only data, and the results obtained on that occasion should be of enough quality. Unfortunately, this fact does not always happen, and it is even worse if fluorescence is present, as it was the case in the Cathedral of Bordeaux.

Some authors^[46] state that for many *in situ* applications, a lower spectral resolution compared with high-resolution laboratory instrumentation is insufficient for degradation studies of pigments, binders and substrates. However, this fact depends on the quality of the spectrometer (always linked to its cost) as well as on the type of degradation (i.e. highly similar minerals). Some of the problems that occur during *in situ* analysis have been collected in literature.^[24,27,46]

3D restitution

The study of the polychromy of the portal allowed us to show that a single layer covered the sculptures; it overlapped in three or four

sublayers; the last one of which, lead white, could serve as preparation layer. The painters used a restricted colour range, ochre, red lead, cinnabar, azurite and carbon. The colour was used in a rather economic way and 'targeted' by the medieval painters, while all the clothes of the characters, the canopies and the bottom of arches remained white; the coloured layers covered only the linings of dresses and tunics as well as the attributes. Concerning the linings of the dresses, there was a systematic alternation of the colours (red – green) in the upper part of the tympanum. Borders were underlined in black. Faces, hands and feet were covered with a pink skin. Analyses showed that the bottom of the tympanum was painted in azurite blue and that golden stars strew the bottom. Fruits are painted with some red lead.

In the case of the accessory objects of the Virgin, carbon black was identified. In a censer, we could suspect that it was painted in golden or yellow, but we found no yellow pigment, but in a red zone, we found the presence of red lead. The red pigment that figures the blood of Christ was identified by Raman (cinnabar). As regards the colour of borders at the foot of the clothes and in collars, pigments are the same to that for the other parts of the polychromy. Red borders are obtained with red lead, black with carbon black and blue with azurite over a preparation layer of lead white. The red tunic of Christ is probably painted with red lead or, maybe, an organic red. Little blue decorative motifs are painted with a mixture of azurite and lead white. Hair is differently handled according to the characters. On the sculptures representing the sun or the moon, the colour is the one which their attributed symbolically: red (cinnabar) for the sun and white (lead white and possibly an organic pigment which would confer on it a purple tint?) for the moon.

The obtained results were of use as basis to the virtual restitution of the Royal Portal (Fig. S1). The digitalization was made by photogrammetry based on dense matching techniques and algorithms SIFT (BUNDLER, PMVS) on one of the sculptures of the Royal Portal (1D4 angel). The 3D model will at the same time allow us to inform the current state of the statue and its polychromy and to judge, on a reliable scientific basis, the visual effect produced by this polychromy of the XIII century (Fig. 3).



Figure 3. Three-dimensional restitution of an angel from the Royal Portal.

The restitution of the polychromy consisted in filling, according to reasoned criteria, the gaps 'piercing' the coloured surfaces today, to apply restored and completed colours on a three-dimensional virtual support and to preserve at best the modelling of coloured surfaces by the sets of shade and light, which generates the sculpture. Colour does not simply recover the sculpture. Certain visual accents of the statues (eyes and borders of the clothes) are not expressed by the artistic means of the sculptor, but by polychromy alone. Furthermore, the polychromy of the Royal Portal attracts our attention to particular parts of the statues, which turn out to be the most important: white clothes and fonts background the pink faces and yellow-golden hair; deep blue eyes and scarlet red lips are highlighted by the softer pink tone of the faces.^[47]

Analyses by non-invasive portable methods inevitably have to be a part of a specific methodology for the restitution of the colours of polychromies (portals, sculptures, murals, etc.) on which only micro-zones of original pigments remain.^[48]

Conclusion

The analysis of pigment remains by Raman spectroscopy as well as by SEM-EDX was used for the restitution of the Royal Portal of the Cathedral of Bordeaux. All the pigments were identified combining all the information obtained by molecular and elemental techniques. However, even though several studies have demonstrated the good performance and qualities of portable instrumentation, in the present case, the obtained results during *in situ* analysis were poor. In the case of Raman spectroscopy, fluorescence became a problem, and in many acquired spectra, the signals of the pigments were overlapped. Sometimes, the remains were so small that the focusing step on the little grains became a challenge, as was the case of *in situ* Raman analysis. To sum up, the sampling process and the consequent laboratory analysis were the best approach to obtain the chemical information.

Leaving aside the problems during *in situ* analysis, the degradation of azurite into moolooite has to be highlighted. In addition, brochantite was found as an intermediate mineral phase of the degradation pathway. Unfortunately, it was not possible to demonstrate by Raman spectroscopy the presence of atacamite as intermediate mineral phase of the same chemical decay. In addition to this, the analysis carried out was crucial to make the chromatic restitution of the paintings lost and to know how the Royal Portal of the Cathedral looked.

Acknowledgements

This study was realized within the framework of a project financed by the Working Community of Pyrenees (Basque Country Government ref. CTP12-P10 and Conseil Régional Aquitaine – Université Bordeaux Montaigne Convention no. 12012223) and with the cooperation of the Regional Cultural Affairs Directorate Aquitaine, Ministry of Culture and Communication (Patrick Lemaître). The 3D restitution was performed by Pascal Mora, 3D Archéovision, UPS SHS no. 3551, University of Bordeaux 3 – Archéopôle.

References

- [1] X. Zhang, X. Qi, M. Zou, J. Wu, *J. Raman Spectrosc.* **2012**, *43*, 1487.
- [2] E. M. A. Ali, H. G. M. Edwards, *J. Raman Spectrosc.* **2014**, *45*, 253.
- [3] A. Kwiatkowski, M. Czerwicka, J. Smulko, P. Stepnowski, *J. Forensic Sci.* **2014**, *59*, 1358.
- [4] Y. L. Loethen, J. D. Rodriguez, *Am. J. Anal. Chem.* **2015**, *6*, 559.

- [5] C. L. Cheng, H. H. Chang, S. Y. Lin, *Biomed. Spectrosc. Imaging* **2012**, *1*, 17.
- [6] T. H. S. Hsu, S. Y. Lin, *Biomed. Spectrosc. Imaging* **2014**, *3*, 161.
- [7] M. Motoyama, K. Chikuni, T. Narita, K. Aikawa, K. Sasaki, *J. Agric. Food Chem.* **2013**, *61*, 69.
- [8] J. Trebolazabala, M. Maguregui, H. Morillas, A. de Diego, J. M. Madariaga, *Spectrochim. Acta A* **2013**, *105*, 391.
- [9] D. H. M. Lin, D. Manara, P. Lindqvist-Reis, T. Fanghänel, K. Mayer, *Vib. Spectrosc.* **2014**, *73*, 102.
- [10] A. O. Marshall, C. P. Marshall, *Astrobiology* **2013**, *13*, 814.
- [11] P. Vitek, J. Jehlička, H. G. M. Edwards, *Appl. Spectrosc.* **2013**, *67*, 767.
- [12] J. Dong, Y. Han, J. Ye, Q. Li, S. Liu, D. Gu, *J. Raman Spectrosc.* **2014**, *45*, 596.
- [13] J. Jehlička, P. Vandenabeele, *J. Raman Spectrosc.* **2015**. DOI:10.1002/jrs.4732.
- [14] A. Hernanz, J. M. Gavira-Vallejo, J. F. Ruiz-López, S. Martín, Á. Maroto-Valiente, R. de Balbín-Behrmann, M. Menéndez, J. J. Alcolea-González, *J. Raman Spectrosc.* **2012**, *43*, 1644.
- [15] S. Lahlil, M. Lebon, L. Beck, H. Rousselière, C. Vignaud, I. Reiche, M. Menu, M. P. Paillet, F. Plassard, *J. Raman Spectrosc.* **2012**, *43*, 1637.
- [16] M. Maguregui, U. Knuutinen, I. Martínez-Arkarazo, A. Giakoumaki, K. Castro, J. M. Madariaga, *J. Raman Spectrosc.* **2012**, *43*, 1747.
- [17] P. Colomban, A. Tournié, M. C. Caggiani, C. Paris, *J. Raman Spectrosc.* **2012**, *43*, 1975.
- [18] P. Vandenabeele, K. Castro, M. Hargreaves, L. Moens, J. M. Madariaga, H. G. M. Edwards, *Anal. Chim. Acta* **2007**, *588*, 108.
- [19] M. C. Caggiani, P. Colomban, C. Valotteau, A. Mangone, P. Cambon, *Anal. Meth.* **2013**, *5*, 4345.
- [20] D. Mancini, A. Tournié, M. C. Caggiani, P. Colomban, *J. Raman Spectrosc.* **2012**, *43*, 294.
- [21] M. Irazola, M. Olivares, K. Castro, M. Maguregui, I. Martínez-Arkarazo, J. M. Madariaga, *J. Raman Spectrosc.* **2012**, *43*, 1676.
- [22] J. Aramendia, L. Gomez-Nubla, K. Castro, I. Martínez-Arkarazo, D. Vega, A. Sanz López de Heredia, A. García Ibáñez de Opakua, J. M. Madariaga, *J. Raman Spectrosc.* **2012**, *43*, 1111.
- [23] P. Colomban, Non-destructive Raman analysis of ancient glasses and glazes, in *Modern Methods for Analysing Archaeological and Historical Glass*, Ed. K. Janssens, **2013**, 275–300.
- [24] D. Lauwers, A. G. Hutado, V. Tanevska, L. Moens, D. Bersani, P. Vandenabeele, *Spectrochim. Acta A* **2013**, *118*, 294.
- [25] G. Barone, D. Bersani, V. Crupi, F. Longo, U. Longobardo, P. P. Lottici, I. Aliatis, D. Majolino, P. Mazzoleni, S. Raneri, V. Venuti, *J. Raman Spectrosc.* **2014**, *45*, 1309.
- [26] M. Veneranda, M. Irazola, A. Pitarch, M. Olivares, A. Iturregui, K. Castro, J. M. Madariaga, *J. Raman Spectrosc.* **2014**, *45*, 228.
- [27] P. Vitek, J. Jehlička, H. G. M. Edwards, *Appl. Spectrosc.* **2013**, *67*, 767.
- [28] F. Marte, V. P. Careaga, N. Mastrangelo, D. L. Faria, M. S. Maier, *J. Raman Spectrosc.* **2014**, *45*, 1046.
- [29] E. Lopez-Montalvo, V. Villaverde, C. Roldan, S. Murcia, E. Badal, *J. Archaeol. Sci.* **2014**, *52*, 535.
- [30] C. Soffritti, E. Fabbri, M. Merlin, G. L. Garagnani, C. Monticelli, *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *313*, 762.
- [31] A. M. Cardeira, S. Longelin, A. Le Gac, I. Nogueira, M. L. Carvalho, M. Manso, *Appl. Spectrosc.* **2013**, *67*, 1376.
- [32] M. Schlicht, Restauration du portail Royal de la cathédrale de Bordeaux, **2013**, Bulletin Monumental, (forthcoming).
- [33] D. Verret, D. Steyaert, La couleur et la pierre. Polychromie des portails gothiques, Conference Proceedings, Amiens 12–14 October 2000, Paris, Picard, **2002**.
- [34] M. Pérez-Alonso, K. Castro, J. M. Madariaga, *Current Anal. Chem.* **2006**, *2*, 89.
- [35] K. Castro, M. Pérez-Alonso, M. D. Rodríguez-Laso, J. M. Madariaga, *Anal. Bioanal. Chem.* **2005**, *382*, 248.
- [36] I. M. Bell, R. J. H. Clark, P. J. Gibbs, *Spectrochim. Acta A* **1997**, *53*, 2159.
- [37] R. Dows, The RRUFF project: an integrated study of the chemistry, crystallography, Raman and infrared spectroscopy of minerals, Program and Abstracts of the 19th General Meeting of the International Mineralogical Association in Kobe, Japan, **2006**, O03-13.
- [38] D. V. Thompson, *The Materials and Techniques of Medieval Painting*, Dover Publications, New York, **1956**.
- [39] R. J. Gettens, R. L. Feller, W. T. Chase, *Stud. Conserv.* **1972**, *17*, 45.
- [40] R. J. Gettens, H. Kühn, W. T. Chase, *Stud. Conserv.* **1967**, *12*, 125.
- [41] K. Castro, A. Sarmiento, I. Martínez-Arkarazo, J. M. Madariaga, L. A. Fernández, *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 4103.
- [42] M. Pérez-Alonso, K. Castro, I. Martínez-Arkarazo, M. Angulo, M. A. Olazabal, J. M. Madariaga, *Anal. Bioanal. Chem.* **2004**, *379*, 42.
- [43] M. T. Hannachi, *Ocean Environ. Fluid Res.* **2013**, *1*, 6.
- [44] S. Švarcová, D. Hradil, J. Hradilová, E. Kočí, P. Bezdička, *Anal. Bioanal. Chem.* **2009**, *395*, 2037.
- [45] A. Zoppi, C. Lofrumento, N. F. C. Mendes, E. M. Castellucci, *Anal. Bioanal. Chem.* **2010**, *397*, 841.
- [46] P. Vandenabeele, H. G. M. Edwards, J. Jehlička, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 2628.
- [47] M. Schlicht, A. Mounier, F. Daniel, Polychromie médiévale et photogrammétrie 3D: la restitution des couleurs d'origine des statues du portail royal (vers 1250) de la cathédrale de Bordeaux. Proceedings of Virtual Retrospect Symposium, Bordeaux, 27–29 Nov. **2013**, 63–71.
- [48] A. Mounier, F. Daniel, Eléments pour une méthodologie spécifique en vue de la restitution ou la restauration virtuelle de polychromies incomplètes. Le cas du portail Royal de la Cathédrale Saint-André de Bordeaux in Actes du Colloque du CESC (6 mai 2014), Bordeaux, Ausonius (collection Mémoires, 40), **2015**.

Supporting information

Additional supporting information may be found in the online version of this article at the publisher's web site.



LED μ SF: A new portable device for fragile artworks analyses. Application on medieval pigments[☆]



Aurélie Mounier^{a,*}, Sylvain Lazare^b, Gwénaëlle Le Bourdon^b, Christian Aupetit^b, Laurent Servant^b, Floréal Daniel^a

^a IRAMAT-CRPA, Institut de Recherche sur les ArchéoMATériaux (IRAMAT), UMR CNRS 5060, Centre de Recherche en Physique Appliquée à l'Archéologie (CRPA) Université Bordeaux Montaigne, Maison de l'archéologie, Esplanade des Antilles, 33607 Pessac, France

^b ISM, Institut des Sciences Moléculaires, CNRS / Université Bordeaux, - UMR 5255, - Bâtiment A12, 351 Cours de la Libération, 33405 Talence Cedex, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 9 July 2015

Received in revised form 15 January 2016

Accepted 16 January 2016

Available online 22 January 2016

Keywords:

μ spectrofluorimetry

Portable device

LEDs

Medieval pigments

ABSTRACT

Spectrofluorimetry is a method, among others, with the utmost sensitivity suitable for the analysis of organic materials. Commonly available devices allow us to work on small objects, or powders or on samples deposited on quartz plates. However, the study of fragile artworks (canvas paintings, pastels, medieval manuscripts) on which sampling is prohibited and which cannot be moved to laboratories requires light portable equipment for the in situ analysis of the artwork without contact or preparation. The system has to be sensitive, non-invasive, time-effective, and with a small footprint in order to perform the data acquisition within the conservation or restoration room for the sake of minimal disturbance. A new spectrofluorimeter device using LEDs sources (LED μ SF) has been designed and its performance evaluated for the in situ characterization of artworks of our Cultural Heritage components. This equipment, invented by the authors of this paper, has recently been patented. The system has two excitation sources (LEDs at 285 and 375 nm). The excitation light is focused onto a small spot on the sample and the excited fluorescence is optically collected and coupled into the fiber of the spectrometer. This confocal arrangement of the measurement head eliminates most of the stray light. Filters are associated with the LED to cut their reflection and their second-order effects (570 and 750 nm). The signal emitted by the sample is transmitted by an optical fiber connected to a Thorlabs mini-spectrometer (200–1000 nm). The choice of LEDs is based on various studies of the analysis of binders and pigments. 285 nm is used to study the fluorescence of blue or yellow pigments (lapis-lazuli, azurite, Egyptian blue; orpiment, lead tin yellow, stil-de-grain...) and some organic binders (protein glue, gum Arabic). 375 nm induces fluorescence of lipid binders (egg yolk, linseed oil) and red pigments (red lead, cinnabar, cochineal...). The measurements obtained have been compared with conventional laboratory equipment currently used on pigments in mediaeval paintings.

The analyses have defined the characteristic bands of the fluorescence emission of some red, blue, and yellow pigments (e.g. the red lead gives maximum fluorescence at 580 nm; cinnabar at 610 nm, bucktooth around 530 nm...). The characteristic maxima emission wavelengths allow us to discriminate most of the pigments mixed with different binders, deposited on quartz plates, on parchment or on illuminated facsimile.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

In the framework of a project studying a collection of medieval illuminations (Marcadé coll., Treasury of Bordeaux cathedral), a mobile system has been developed in order to overcome the impossibility of sampling the manuscripts and/or displacing them to the laboratory for analysis by hyperspectral imaging or micro-spectrofluorimetry [1–3].

The new device, recently patented, is based on the fluorescence properties of some materials when excited under UV light. Actually,

the molecules absorb the incident excitation light, usually in the ultraviolet, to form a short living (ps-ns) excited electronic state which eventually (with quantum yield of a few percent) re-emits a photon of lower energy (larger wavelength) quite rapidly. This re-emission of fluorescent light occurs in any direction at random and with a wavelength spectrum which is quite characteristic of the structure of the molecule. This particular feature of the fluorescence spectra can be used to perform a rapid analysis of the sample of art thanks to fluorescence detectors having adequate sensitivity and a handy configuration adapted to the artwork environment.

Generally, spectrofluorimetry consists of recording emission and excitation spectra in order to identify the fluorophores and is used less frequently for measuring the fluorescence lifetime. High-performance bench top laboratory devices are equipped with high-power xenon

[☆] Selected papers presented at TECHNART 2015 Conference, Catania (Italy), April 27–30, 2015.

* Corresponding author.

E-mail address: mounieraurelie33@yahoo.fr (A. Mounier).

sources and both excitation and emission monochromators, providing high sensitivity and selectivity. Sample compartments in a basic configuration are designed to work with cells or slides. They are therefore perfectly adapted for the characterization of model samples, e.g. films made of binder mixed with pigments and deposited on a quartz slide.

However, these systems did not allow us to work on the Marcadé collection which has, among other artworks, 41 illuminations dating from the 14th to the 16th century which cannot be moved from their storage room. Firstly, their fragility and the conditions for conservation of the manuscripts paintings require *in situ* analysis. Secondly, their sizes vary from 6 to 60 cm and would not fit the requirements of the laboratory systems without a great deal of handling. These considerations led us to the successful development of a new, small, and mobile device adapted to the study of the collection.¹

This new portable, lightweight device named LED μ SF can be positioned very fast and it quickly collects the emission spectra obtained upon excitation with the ultraviolet radiation of LEDs (light emission diodes), which are small powerful modern light sources. This new system was tested on models of medieval materials (pigments and binders) and the results were compared with those obtained with laboratory instruments. Moreover, a reference database has been constructed for future fast recognition of pigments and binders commonly used in medieval times.

Emission signals from paint layers can be affected by several chemical and physical phenomena. The binder concentration, the formation of different compounds (mixtures of pigments and binder), and chemical-quenching phenomena induced by some pigments can affect the fluorescence spectra. In addition, pigments may scatter and absorb the emission of the surrounding fluorescent binder [4]. Phenomena of auto-absorption between fluorophores of the fluorescent species also occur [5]. All these phenomena can change the spectral distribution and lead to a shift in the emission maxima and/or to the formation of other new bands, causing some difficulties in the interpretation of fluorescence emission [4]. To reduce these impacts on the fluorescence, a mathematical treatment based on the Kubelka–Munk theory should be applied [4–6] to correct luminescence of the binders from the effect of organic materials in paintings.

Correction for fluorescence spectra distorted by the presence of scattering and absorbing particles has not been applied as the aim of this work was essentially to assess the ability of the LED spectrofluorimeter device to measure the emission signal of medieval pigments and binders with a good signal/noise ratio and sensitivity and to show that the spectra, compared with our database, can lead to the identification of the pigments.

2. Materials and instrumentation

2.1. Materials

The reference pigments are hand-made pigments² prepared in our laboratory according to the recipes described in medieval treatises or supplied by the OKHRA Company.

In a first approach, the analyses were focused on

- red pigments: red lead, cinnabar, red ochre, cochineal, and brazilwood;
- blue: azurite, lapis-lazuli, and Egyptian blue ;
- yellow pigments: orpiment, lead tin yellow (type II), buckthorn, bucktooth, stil-de-grain. Organic and inorganic pigments were mixed with either one or several binders including gum Arabic, rabbit skin glue, and egg white, and were deposited on quartz slides.

One hundred fifty pigments were studied and included on a color chart on parchment and one *facsimile* of medieval illumination was prepared by Marlier's workshop. For the colors chart, the pigments were applied with a distemper technique. The *facsimile* is copied from the same Dominican antiphonary (14th). Pigments were applied with proteinic (fish glue) or sugar binders (gum Arabic, honey). The theme represented is the Nativity. The pigments most used in medieval times, blue, yellow, and red, are employed (aforesaid). Gold leaf is used on the background.

2.2. Instrumentation

2.2.1. Portable LED μ SF (LED micro-spectrofluorimeter)

The system (Fig. 1) is composed of a Thorlabs spectrometer (CCS200/M) with a range from 200 to 1000 nm and a fiber optic (\varnothing 400 μ m). The UV sources are two low-power LEDs, at 375 nm (5 mW) and 285 nm (300 μ W), for the excitation of materials.

LEDs have associated filters: 320 nm for the LED at 285 and 455 nm for the other one. Filters allow the removal of the band due to the reflection of the LED and to the second-order effects, which are respectively 375 and 750 nm and 285 and 570 nm.

Depending on the artworks to be analyzed, it may be necessary to lower the intensity of the UV sources. For fragile objects or when the signal is saturated, it can be adjusted by neutral density filters (0.1, 0.3, or 0.6).

A black occultation system can be added to exclude contributions from external light. The working distance is about 4 cm and adjusted with lasers. The investigation area on the sample is about 1 mm in diameter.

An Arduino module (open hardware circuit including a microcontroller which can be programmed to analyze and produce electrical signals) allows control of the working distance, LED lighting, the choice of parameters (such as integration time), and the start of the analysis. It permits the activation/deactivation of laser pointers, with a red light indicator, to get the adequate working distance and the activation/deactivation of the UV sources with their respective light indicators.

The software allows the selection of the integration time with increments of 1 s to 50 s with a display of the programmed exposure duration, which cannot exceed 50 s. The time depends on the response of the materials analyzed (low or saturated signal).

Each spectrum has been corrected taking into account the background noise during the measurement to improve the signal to noise ratio. The spectra were then subject to smoothing thanks to the Thorlabs software.

The LED μ SF is light (weight < 1.5 kg), portable (15 \times 15 \times 8 cm) and is powered and controlled by USB connection to a portable computer and by means of a graphic interface. The prototype stand is a tripod on which a motorized translation system is easily adapted to provide a horizontal or vertical motion for accurate positioning without contact on fragile objects such as manuscripts for example. It is continuously adjustable in height up to a maximum of 1.5 m high. It has a central column that can be reversed and a 90° adjustable swivel to adjust the tilt.

To validate the results obtained by LED μ SF, they are compared with those obtained using two benchtop devices.

2.2.2. Benchtop fluorescence systems

Measurements were performed using a Horiba Jobin-Yvon SPEX Fluorolog-2 spectrofluorimeter equipped with double monochromators on both the excitation and emission beams. The excitation lamp is a 450 W high-pressure xenon lamp. A thermoelectrically cooled photomultiplier (Hamamatsu R928) is used for the signal detection, using the photon counting mode. Fluorescence signals are expressed in "counts per second" (cps). Data acquisition and data processing were computer controlled (SpectrAcq Datamax run by the Grams/32

¹ This system is the result of many years collaboration between the Institut des Sciences Moléculaires of the University of Bordeaux and our laboratory, the Centre de Recherche en Physique Appliquée à l'Archéologie of the University of Bordeaux Montaigne (France). The device was patented on 24th December 2014 with the INPI (Institut International de la Propriété Industrielle). ERMA Electronique (France) is the manufacturer of our system.

² Workshop of Renaud Marlier, France.



Fig. 1. 375 nm LED in action with our lab prototype on a facsimile reproduced in accordance with the medieval techniques. The analytical head of the LED μ SF device built by the manufacturer Erma Electronique. The head is finely positioned by means of a micrometric X-Y stage in particular to adjust the working distance and the analyzed spot. The system supported by a tripod for in situ analysis.

software). Both excitation and emission spectra (recorded with 4 nm bandwidth) were corrected for instrumental factors. The measurements are made in the “front face” mode. The emitted light is collected within an angle of 22.5° with respect to the excitation beam.

Micro-spectrofluorimetry was carried out using a system Horiba Jobin-Yvon Fluorolog-3, coupled to an Olympus BX51 microscope via optical fibers. It was also equipped with a pressure xenon excitation lamp at 450 W lamp, a double monochromator for excitation, and a single monochromator for the emission beam. Spatial resolution was controlled via pinholes to select the analysis zone of microscopic size (from 5 to 100 μm using an X20 objective). Similar systems equipped with fiber optic are not yet popular and reports of applications on Cultural Heritage are scarce [7,8].

Emission spectra were collected exciting at wavelength ($\lambda_{\text{exc}} = 366 \text{ nm}$) using a dichroic filter of 375 nm and from a 100 μm spot.

The validation of the system was done on reference samples (NIST) and then on models of medieval samples. The recorded spectra were corrected to take the instrumental function into account.

The question of the impact of UV light on the materials studied is essential. Considering the portable system, LEDs deliver low power and very short time analysis (50 s maximum against 5 min for benchtop devices). Furthermore, density filters were used to reduce the intensity of the incident beam on the sample. In a previous study with benchtop devices, cinnabar proved to be the most fragile pigment, so density filters were added to reduce the power sent on to the sample. 375 nm is a commonly used excitation wavelength (wood lamp, for example) to view repairs and damages on paintings that may be invisible in ordinary light. As LED at 285 nm is more harmful, the integration time is increased progressively, depending on the nature of the fluorescence. Iterations tests (between 5 and 10 iterations) on a same point of analysis showed that the maximum wavelength does not change. As powerful xenon lamps used in some laboratory instruments give off heat, a cooling system is necessary. LEDs emit no or little heat.

Regarding microspectrofluorimetry measurements, the effect of the excitation wavelength, when exciting at 366 nm, was studied and allowed us to determine the maximum power acceptable below the damage threshold for the fragile objects. The irradiance is 400 $\mu\text{W}\cdot\text{mm}^{-2}$ and attenuation grids were used to minimize the power.

The test was dictated by the cinnabar which appears to be the most photosensitive pigment and could present blackening when power is too high. This phenomenon was observed and became known after using analytical techniques with lasers such as Raman spectroscopy [9]. An irradiance of 55 $\mu\text{W}\cdot\text{mm}^{-2}$ was found to be the maximum supportable for the cinnabar. So, the analyses and spectra presented here were obtained with these conditions set up within the system.

3. Results and discussion

Results are organized by color. First, we give the results obtained with the portable LED μ SF and laboratory instruments. The validation of the emission spectra is provided with a benchtop spectrofluorimeter allowing the acquisition of both excitation and emission spectra on materials prepared on quartz slides. Microspectrofluorimetry was also applied to validate emission spectra from small areas and to work on model samples and details of the *facsimile*.

3.1. Red pigments

Emission spectra of 5 red pigments mixed with gum Arabic were analyzed using the portable LED μ SF (Fig. 2) and compared to the spectra acquired using the laboratory instrument (Figs. 3 & 4).

With the LED μ SF, the emission spectra were obtained using the excitation wavelength λ_{exc} at 375 nm. Cinnabar gives a maximum emission wavelength at 612 nm, red lead at 587 nm, cochineal at 640 nm, and brazilwood at 630 nm. Red ochre gives a very low fluorescence, and no characteristic band appears.

These results show that these five red pigments could be distinguished on the basis of their maximum of fluorescence emission band and by the shape of the spectrum (narrowband, wide band, etc.).

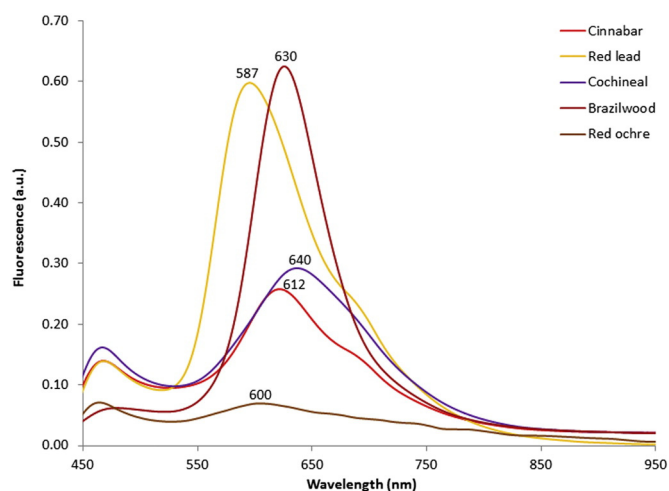


Fig. 2. Emission spectra of the five red pigments (red lead (integration time: 30 s), cinnabar (50 s), red ochre (30 s), brazilwood (10 s), and cochineal lake (30 s)) obtained with the LED μ SF at exc375 nm. We note that the five spectra are different and therefore pigments could be distinguished. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

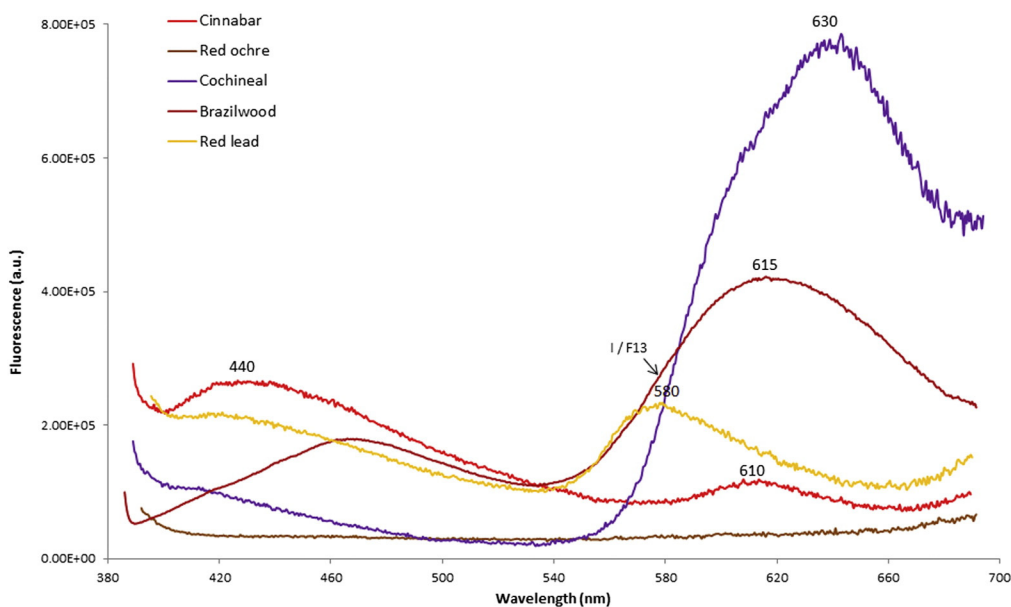


Fig. 3. Emission spectra of the five red pigments (red lead, cinnabar, red ochre, brazilwood, and cochineal lake) obtained with the benchtop system (λ_{exc} 366 nm). The five spectra present different maxima wavelengths and pigments could be distinguished. To facilitate the comparison of the 5 spectra, the brazilwood spectrum intensity was divided by a factor 13. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Given the lower resolution of the LED μ SF than the benchtop devices, these results can be in good agreement with those previously obtained and published [1,10].

With the benchtop devices (Figs. 3 & 4), cinnabar (HgS) shows a fluorescence emission with a maximum wavelength at 610–612 nm which corresponds to the semiconductor HgS [11,12]. Red lead (Pb₃O₄) presents a band at 578–580 nm that could be associated with irregularities in the crystal structure or the presence of impurities [13].

Regarding the organic pigments, a broad and more intense band is observed at 615–618 nm for the films containing brazilwood and at a longer wavelength (630–633 nm) for cochineal. For brazilwood, the main chromophore is a weak organic acid called brazilein. The maximum observed depends on the substrate used for the fixation of the dye. In our case, we used alum and we showed in a previous article [1] that excitation and absorption spectra of brazilwood gave a

maximum at 510 nm. Brazilwood studied with other substrates such as chalk or lead showed that the maximum could be different and moved toward larger wavelengths (560 nm) when the substrate is different [14].

In the case of cochineal, this emission can be attributed to its fluorescent anthraquinone-based constituents which are predominantly carminic, kermesic, and flavokermesic acids, and also other recently identified minor anthraquinones [15,16]. Several fluorimetric studies of anthraquinoid colorants have been performed. They show the same maximum (>630 nm) for cochineal [5,17,18], such as on purpurin and alizarin currently used as madder lake [7,19].

Red ochre (Fe₂O₃) does not show any significant characteristic fluorescence emission. Where there is a mixture with gum Arabic, a decrease is observed in the fluorescence of the binding medium that could be explained by a quenching effect [20].

In order to confirm the attribution of the emission bands observed in the 540–700 nm region to the pigment, acquisition of excitation spectra was performed in addition to the emission spectra. For example, the excitation spectra carried out on cochineal and brazilwood films are similar to the absorption spectra measured from the pigment powders, even if some slight differences can be observed and are explained by the nature of the pigments (mixtures containing absorbing but not fluorescent species). However, this confirms that the observed fluorescence peaks in the 540–700 nm mainly originate from the red pigments [1].

Almost the same maxima are obtained for these five red pigments even if differences are observed for organic pigments with a shift of the band of about 10 or 15 nm toward short wavelengths (Table 1). Despite the loss in signal intensity, measurements using microspectrofluorimetry demonstrate the good correlation between the results obtained on the different devices and offer in addition a spatial resolution of major interest for the study of small areas. Other studies noted a very significant loss of intensity with the fiber system [7]. What is important is that the maxima band of emission fluorescence of pigments and the shape and intensity ratio for the spectra are equivalent.

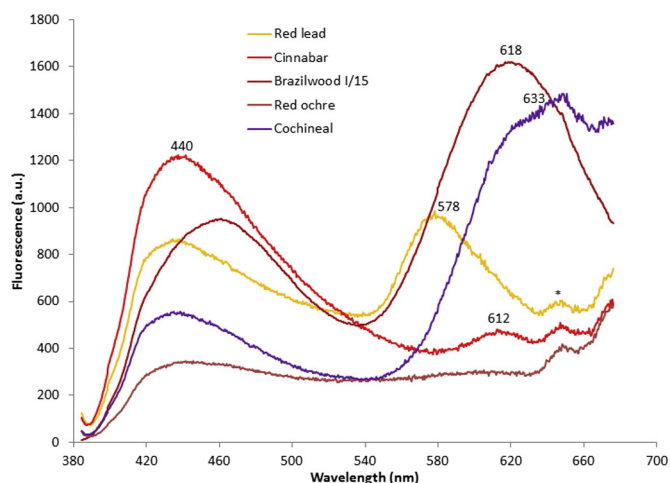


Fig. 4. Emission spectra of the five red pigments (red lead, cinnabar, red ochre, brazilwood, and cochineal lake) obtained with the microspectrofluorimeter (λ_{exc} 366 nm). The maxima of the five spectra are the identical to those obtained with the two others system. Pigments are distinguished. The band noted * is an artifact. To facilitate the comparison of the 5 spectra, the brazilwood spectrum intensity was divided by a factor 15. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

3.2. Blue pigments

Emission spectra obtained on three blue pigments mixed with gum Arabic (azurite, lapis-lazuli, and Egyptian blue) are given in Fig. 5.

Table 1

Maxima wavelengths of emission of fluorescence observed for each red pigments depending the device employed. We note a good correspondence of the max wavelengths between the three devices. The two benchtop devices (λ_{exc} 366 nm) present the same max (Δ_{max} 3 nm) and the same shape of the curves. For inorganic pigments, the portable device (λ_{exc} 375 nm) presents a good matching with the benchtop devices. The bigger variations are for the organic pigments (Δ_{max} 15 nm). *nb: Narrowband; w.i: wide & intense; m: medium.

Pigments	LED μ SF (λ_{max})	Benchtop spectrofluorimeter (λ_{max})	Microspectrofluorimeter (λ_{max})
Cinnabar	612 nm <i>nb*</i>	610 nm <i>nb</i>	612 nm <i>nb</i>
Red lead	587 nm <i>m.nb</i>	580 nm <i>m.nb</i>	578 nm <i>m.nb</i>
Red ochre	—	—	—
Cochineal	640 nm <i>w</i>	630 nm <i>w.i</i>	633 nm <i>w.i</i>
Brazil wood	630 nm <i>w.i</i>	615 nm <i>w.i</i>	618 nm <i>w.i</i>

With the LED μ SF, the excitation at 285 nm was chosen to stimulate the common band of the three blues near 440 nm. Azurite presents a characteristic band at 440 nm. Lapis-lazuli presents a second band at 710 nm. And the Egyptian blue exhibits two extra bands at 560 and 890 nm. These data show that the three pigments can be discriminated (Fig. 5).

With the *benchtop system*, spectra of these three blue pigments were acquired in an emission range which did not allow us to observe the features reported on the spectra measured using the LED μ SF above 560 nm. Beyond, there is no information while the three blue pigments differ between 560 and 900 nm with the bands at 560, 710, and 890 nm (Table 2).

3.3. Yellow pigments

The five yellow pigments investigated were widely used in medieval manuscripts: orpiment, lead tin yellow, bucktooth, buckthorn, and stil-de-grain.

“Buckthorn” or “nerprun” and bucktooth are extracted from *Rhamnus* shrubs, whose botanical *Rhamnaceae* family includes nearly 100 species in Asia and Central Europe. Their use started at the end of the Middle Ages until the 19th century, employed as dyestuff for dyeing textiles and lake for paintings [21]. From a chemical point of view, the colored compounds are flavonoids (green fruits), anthraquinones (red berries), and anthocyanins (black fruits). The origin of the different maxima observed on fluorescence spectra is usually associated with the appearance of the ripeness of the fruits of these vegetal species. “Stil-de-grain” is the result of a mixture of “buckthorn” with tin, aluminum, and chlorine [22]. The fluorescence could be modified by the

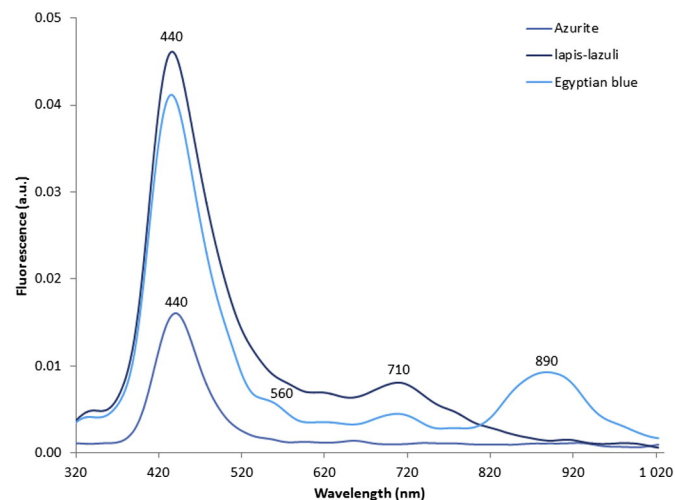


Fig. 5. Emission spectra of three blue pigments with an integration time of 30 s (azurite, lapis-lazuli, and Egyptian blue) obtained with the LED μ SF (exc 275 nm). Azurite gives one fluorescence band, lapis-lazuli, two and the Egyptian blue three fluorescence bands which allow us to distinguish them. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

maturity of the berries with the formation of sugar and the glycosylation which perturbs the hydrogen bond and perturbs the absorption spectrum [23].

With the LED μ SF, spectra have been acquired using the excitation wavelength 285 nm in order to detect the emission bands of pigments from 400 nm. Lead tin yellow presents a maximum of fluorescence emission around 543 nm, orpiment at 523 nm, bucktooth at 520 nm, buckthorn at 571 nm, and stil-de-grain at 550 nm (Fig. 6). The maximum emission bands of orpiment and bucktooth are similar but the orpiment spectrum is wider spread toward the short wavelengths. The system enables us to properly distinguish them.

Emission spectra measured with the *benchtop device* were obtained using the excitation at 366 nm. The reason is that excitation source at 285 nm cannot be used because the spectra are cut at 570 nm (spectrometer grating 2nd-order diffraction of 285 nm) masking the band of some yellow pigments. On the opposite of the results obtained with LED μ SF (λ_{exc} 285 nm), at the excitation wavelength of 366 nm, the spectra from orpiment and lead tin yellow do not show any characteristic emission band. Spectrum from bucktooth gives a maximum emission wavelength at about 524 nm, buckthorn at 580, and stil-de-grain at 550 nm (Fig. 7). These emission maxima wavelengths seem to be in accordance with the appearance of the maturity of the berries. The bucktooth prepared with green fruits presents a band of shorter wavelength (524 nm). The maximum observed for stil-de-grain is intermediate and can be explained by the maturity of the fruit or of the alum and/or the tin added to fix the pigment. Then, the buckthorn is prepared with fruit at full maturity (red or black fruit) and presents its maximum emission toward the larger wavelength (580 nm).

Only a few papers report the fluorescence of stil-de-grain but results from Romani et al. [24] indicate that many factors can influence the fluorescence emission such as pH, the substrate and the maturity of the berries. In the paper, the authors indicate that the emission spectrum can be attributed to quercitrin and emits at 425 nm in their case. Fluorophores could be flavonoids with maxima absorption spectrum at 256 and 350 nm.

Concerning the results obtained for yellow pigments (Table 3), the comparison of fluorescence maxima indicates there is a good agreement between the two sets of data.

Table 2

Comparison of the maxima wavelengths of the fluorescence emission of the three blue pigments between the LED μ SF (λ_{exc} 285 nm) and the benchtop system (λ_{exc} 285 nm). For azurite, we obtain a spectrum with the portable device which allows us to identify it. With the benchtop system, bands are attributed to the binder (gum Arabic) and no to the pigment. The lapis-lazuli spectra are equivalent with the two devices. Egyptian blue was just identified with the portable system, no spectrum was obtain with the benchtop device. *nb: Narrowband; w.i: wide & intense; m: medium.

Pigments	LED μ SF (λ_{max})	Benchtop spectrofluorimeter (λ_{max})
Azurite	440 nm <i>i.nb</i>	418, 439 nm <i>w</i> (gum Arabic)
Lapis-Lazuli	440 <i>i.nb</i> , 710 nm <i>m.nb</i>	476 nm <i>w.i</i>
Egyptian blue	440 <i>i.nb</i> , 560, 714 <i>m.nb</i> & 890 nm <i>m.nb</i>	—

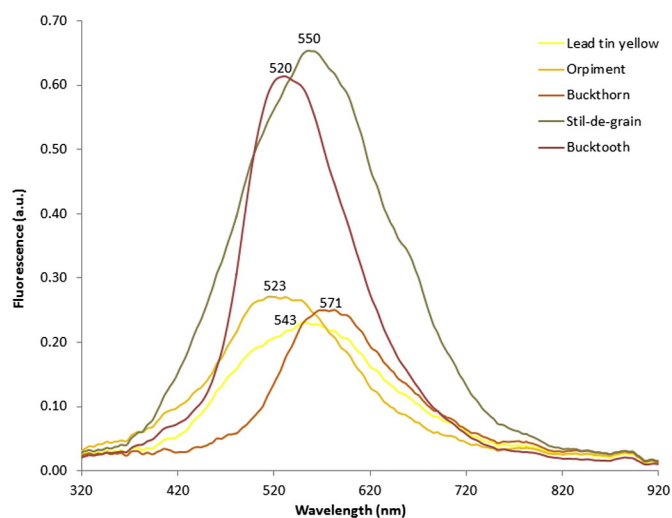


Fig. 6. Emission spectra of five yellow pigments with an integration time of 50 s (orpiment, lead tin yellow type II, buckthorn, bucktooth, and stil-de-grain) obtained with the LED μ SF (exc 275 nm). We note that the five spectra are different and pigments could be distinguished. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

3.4. Application to facsimile

Red and blue pigments were investigated using the portable system on the *facsimile*.

The mobile system (LED μ SF) enabled to easily distinguish the three red pigments (Fig. 8) by comparison between the reference spectra and those obtained on red pigments of the facsimile (λ_{exc} 375 nm). The red of Mary's dress is identified as cinnabar because the spectrum presents a maximum emission at 613 nm. For the bed cover, red lead presents a band with a maximum at 590 nm. And for the purple bed, the spectrum indicates cochineal with a maximum at 630 nm which could be attributed with brazilwood regarding its reference emission maximum. The shift of the maximum toward short wavelength could be explained by the mixture with lead white to give a pink color.

Blue colors on the facsimile analyzed using the LED μ SF also present characteristic features. The blue pigment on the top left corner of the image presents one band at 440 nm, attributed to azurite after

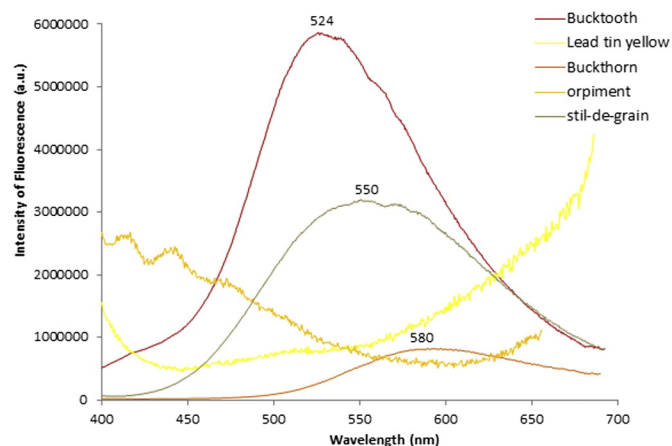


Fig. 7. Emission spectra of five yellow pigments (orpiment, lead tin yellow type II, buckthorn, bucktooth, and stil-de-grain) obtained with the benchtop system (λ_{exc} 366 nm). No emission spectrum was obtained for orpiment and lead tin yellow. For the three organic pigments, we point the same maxima that of those obtained with the portable device. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Table 3

Comparison of the maxima wavelengths obtained on yellow pigments with the LED μ SF (λ_{exc} 285 nm) and the benchtop system (λ_{exc} 366 nm). With the portable device, we obtain five different spectra which allow us to distinguish them. With the benchtop device, we just obtain the same bands for the organic pigments, no band appears for lead tin yellow or orpiment. *nb: Narrowband; w.i: wide & intense; m: medium.

Pigment	LED μ SF (λ_{max})	Benchtop spectrofluorimeter (λ_{max})
Lead tin yellow	543 nm <i>m.w</i>	—
Orpiment	523 nm <i>m.w</i>	—
Bucktooth	520 nm <i>i.nb</i>	524 nm <i>w.i</i>
Buckthorn	571 nm <i>i.nb</i>	580 nm <i>w</i>
Stil-de-grain	550 nm <i>w.i</i>	550 nm <i>m.w</i>

comparison with a reference spectrum of this pigment. A second blue pigment was identified on the bottom right corner. The spectrum presents an intense band at 445 nm and a little one at 730 nm. These two bands correspond to the lapis-lazuli of our database (440 and 710 nm). Finally, a third blue pigment was identified on Joseph's blue coat. Thanks to the three bands of the spectrum (440, 700, and 890 nm), the pigment can be identified as Egyptian blue. These results are consistent with pigments used to make this facsimile. This demonstrates the potential of the LED μ SF device to record fluorescence emission spectra and by comparison with our database, to enable the identification of pigments.

3.5. Binders

Three types of organic binders were used on this *facsimile*: fish glue, distemper (composed of gum Arabic, egg white, and honey) and a mixture of distemper and fish glue (Fig. 9). They were analyzed with the LED μ SF.

Using an excitation at 275 nm, fish glue shows a maximum at 440 nm, the distemper a large band (440–490 nm), and the distemper with glue at 470 nm. As regards the normalized spectra, the three types of binders could not be easily distinguished by the LED μ SF. The emission wavelength of the protein seems to always be below 470 nm [25–27]. A previous study of binders used in medieval paintings showed that gum Arabic, glues, and egg white give maximum emission wavelengths between 430 and 460 nm [28]. The fluorescence of protein can be attributed to the products of photo-oxidation, combinations, and modifications of amino acids from proteins found in collagen (tryptophan-free) [26,29–31].

More generally, the principal binders used in medieval times have been characterized using the LED μ SF system (Fig. 10). Gum Arabic and fish glue spectra present the same shape with a large band and a maximum of fluorescence emission around 440 nm and it is impossible to distinguish them with the aid of emission spectra only.

Fresh linseed oil emits at 430 nm and aging effect induces a shift of the maximum wavelength toward longer wavelength, here to 560 nm. This phenomenon can be explained by the aging process which transforms the molecules in contact with air and light by oxidation and photochemistry. Two phenomena take place: the formation of small compounds which absorb in the UV and the formation of compounds which absorb in the blue (\approx 400 nm) and emit in the yellow range [32]. The yellowing is correlated to an increase of the absorbance of the oil in the range of 300–400 nm and the increase of the fluorescence intensity towards 500 nm [33]. In the same way, egg yolk shows a maximum at 520 nm. The yellowing of the linseed oil is the result of a succession of oxidation and auto-oxidation phenomena which provoke the appearance of photo-unstable compounds, in particular combined polycetones during the oxidation [32,34].

The identification of the binders is more complicated when they are mixed together and combined with pigments, and is more difficult due to aging. We have now to proceed to the study of mixed materials and considering the aging effect.

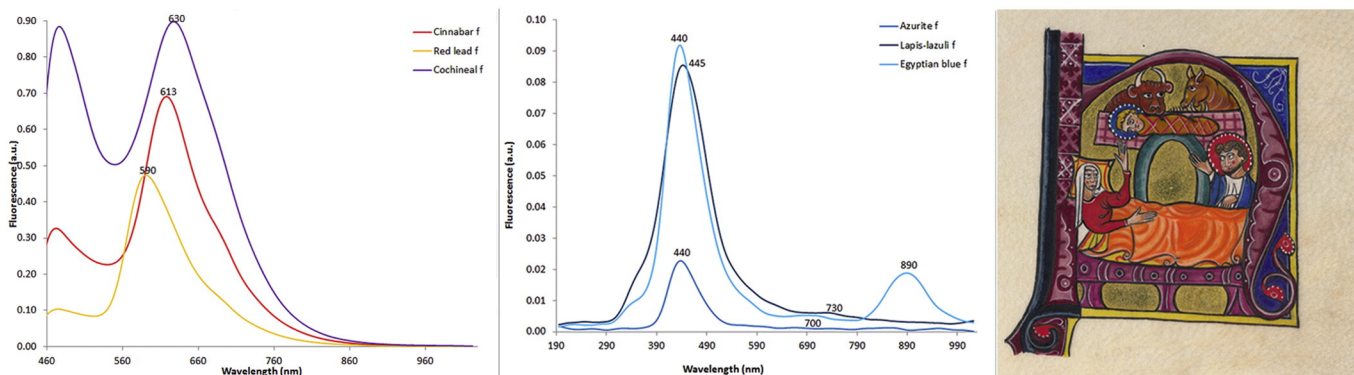


Fig. 8. Emission spectra of the three red pigments, (integration time: 30 s), from the facsimile measured with the LED μ SF (λ_{exc} 375 nm). Spectra match with the reference pigments: cinnabar for the red dress of Mary, red lead for the cover the bed, and cochineal for the frame of the bed. For blue spectra (λ_{exc} 275 nm) (integration time: 30s), azurite spectrum match with the spectra obtained on the blue in the left top corner and Egyptian blue for the Joseph blue coat. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Using the two excitation wavelengths, the system enables to distinguish the two families of binders. If the maximum wavelength is ≤ 500 nm: proteinic or sugar binder could have been used while if the max wavelength is ≥ 500 nm, it can refer to a lipidic binder.

4. Conclusions

This methodology allows us to validate parameters and the choice of LED and to collect emission spectra of most pigments and binders used in medieval times. Analyses were carried out on model samples with both benchtop and portable systems to demonstrate the consistency of the techniques and the good matching between them in regard to the maximum wavelength of fluorescence on emission spectra. However, the study of raw and mixed materials is needed mostly to solve the binders' identification which by its colorless nature is more difficult. The study of the emission and excitation spectra initially proved to be essential in choosing the most suitable excitation LED and has permitted the constitution of a database of reference spectra in order to assign the maximum wavelength of fluorescence emission measured with the LED μ SF. The LED μ SF presents the advantage of being mobile, light, and

easy to use and to implement. It allows in situ analyses and could be used on fragile artworks. Time for analyses is short. LED and filters are easily interchangeable and density filters could be added to minimize the power of the signal. However, the system only records emission spectra. Excitation spectra cannot be recorded to identify fluorophores at the origin of the fluorescence. Analyses on benchtop devices are required in order to explain and to determine the origin of the fluorescence (fluorophores...).

Acknowledgments

This project has received support from the Aquitaine region and the French State managed by the National Research Agency under the program Future Investments bearing the reference ANR-10-LabX-52.

Thanks to the "Aquitaine Science Transfert," the Society for Acceleration of Transfer of Technologies (SATT Aquitaine) who accompanied us in our administrative procedures to protect and develop the system.

We thank the cultural institutions of the "Direction Régionale des Affaires Culturelles" for their support and for providing access to the Marcadé collection of manuscripts and Charlotte Denoël, curator at the National Library of France.

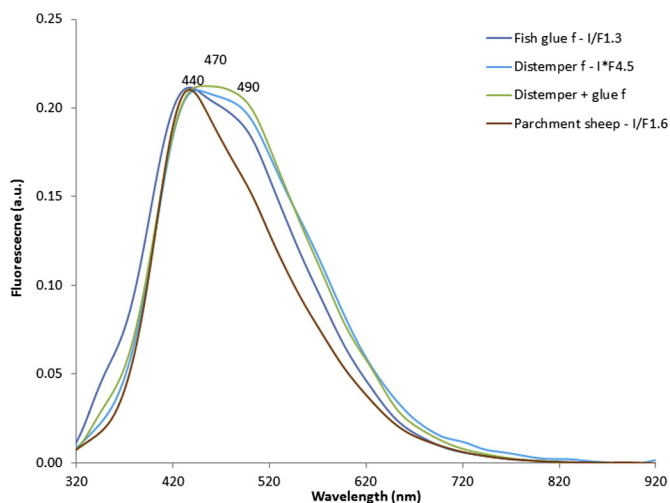


Fig. 9. Emission spectra of the three binders with an integration time of 30 s (fish glue, distemper, and distemper + glue) used on the facsimile obtained with the LED μ SF (λ_{exc} 275 nm). To facilitate the comparison, the 4 spectra were normalized. The fish glue spectrum intensity was divided by a factor 1.3, the distemper spectrum intensity was multiplied by a factor 4.5 and the parchment spectrum intensity was divided by a factor 1.6.

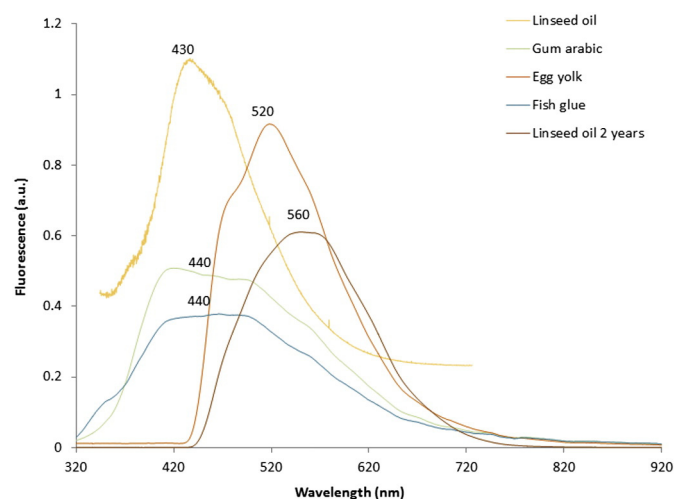


Fig. 10. Emission spectra on linseed oil (fresh (5 s) and 2 years old (50 ms)), gum Arabic (40 s), egg yolk (5 s), and fish glue (10 s) currently used in medieval times obtained with the LED μ SF (λ_{exc} 275 nm for proteinic or sugar binder and λ_{exc} 375 nm for oil). Each spectrum has well characteristic shapes which make them easily recognizable.

References

- [1] A. Mounier, G. Le Bourdon, C. Aupetit, C. Belin, L. Servant, S. Lazare, Y. Lefrais, F. Daniel, Hyperspectral imaging, spectrofluorimetry, FORS and XRF for the non-invasive study of mediaeval miniatures materials, *Herit. Sci.* 2 (24) (2014) TechnArt 2013, Amsterdam ICOM, Analytical Spectroscopy in Art and Archaeology at the Rijksmuseum Amsterdam, 23–27 sept. 2013.
- [2] A. Mounier, F. Daniel, Hyperspectral imaging for the study of two medieval Italian miniatures (XIIIth C.) in the "MARACADE Collection", *Stud. Conserv.* (2015) LACONA 10, University of Sharjah, United Arab Emirates, 9–13 June 2014, 12pp.
- [3] A. Mounier, C. Denoel, F. Daniel, Multidisciplinary study of medieval illuminations of Marcadé Collection (Treasury of Saint-Andre Cathedral of Bordeaux), Inside Illuminations - Art Technical Research & the Illuminated Manuscript, *Illuminare*, Centre for the Research of Medieval Art, 2015 Bruxelles, 5 June 2014. Série "Corpus of Illuminated Manuscripts, 23" (accepted).
- [4] G. Verri, C. Clementi, D. Comelli, S. Cather, F. Piqué, Correction of ultraviolet-induced fluorescence spectra for the examination of polychromy, *Appl. Spectrosc.* 62 (12) (2008) 1295–1302.
- [5] C. Clementi, B. Doherty, P.L. Gentili, C. Miliani, A. Romani, B.G. Brunetti, A. Sgamellotti, Vibrational and electronic properties of paintings lakes, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 92 (2008) 25–33.
- [6] L. Simonot, M. Thoury, J. Delaney, Extension of the Kubelka-Munk theory for fluorescent turbid media to a nonopaque layer on a background, *Opt. Soc. Am.* 28 (7) (2011) 1349–1357.
- [7] A. Claro, M.J. Melo, S. Schäfer, J.S. Seixas de Melo, F. Pina, K. Jan van den Berg, A. Burnstock, The use of microspectrofluorimetry for the characterization of lake pigments, *Talanta* 74 (2008) 922–929.
- [8] L. Moura, M.J. Melo, C. Casanova, A. Claro, A study on Portuguese manuscript illumination: the chapter of Vila Flor (flower town), 1512, *J. Cult. Herit.* 8 (2007) 299–306.
- [9] R.J.H. Clarks, P.J. Gibbs, K.R. Seddon, N.M. Brovenko, Y.A. Petrosyan, Non-destructive in situ identification of cinnabar on ancient Chinese manuscripts, *J. Raman Spectrosc.* 28 (1997) 91–94.
- [10] M. Aceto, A. Idone, A. Agostino, G. Fenoglio, M. Gulmini, P. Baraldi, F. Crivello, Non-invasive investigation on a VI century purple codex from Brescia, Italy, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 117 (2014) 34–41.
- [11] M. Oujja, A. García, C., R. Romero, J. Vázquez de Aldana, P. Moreno, M. Castillejo, UV laser removal of varnish on tempera paints with nanosecond and femtosecond pulses, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 4625–4631.
- [12] M. Oujja, M. Sanz, E. Rebollar, J.F. Marco, C. Domingo, P. Pouli, S. Kogou, C. Fotakis, M. Castillejo, Wavelength and pulse duration effects on laser induced changes on raw pigments used in paintings, *Spectrochim. Acta A* 102 (2013) 7–14.
- [13] E.R. De la Rie, Fluorescence of paint and varnish layers (part I), *Stud. Conserv.* 27 (1982) 1–7; (part II), *Stud. Conserv.* 27 (1982) 65–69; (part III), *Stud. Conserv.* 27 (1982) 102–108.
- [14] M.J. Melo, V. Otero, T. Vitorino, R. Araujo, V.S.F. Muralha, A. Lemos, M. Picollo, A spectroscopic study of brazilwood paints in medieval books of hours, *Appl. Spectrosc.* 68 (4) (2014) 434–444.
- [15] K. Stathopoulou, L. Valianou, A.L. Skaltsounis, I. Karapanagiotis, P. Magiatis, Structure elucidation and chromatographic identification of anthraquinone components of cochineal (*Dactylopius coccus*) detected in historical objects, *Anal. Chim. Acta* 804 (2013) 264–272.
- [16] P.L. Lang, M.V. Orna, L.J. Richwine, T.F. Mathews, R.S. Nelson, The visible and infrared microspectroscopic characterization of organic red pigments removed from three medieval byzantine manuscripts, *Microchem. J.* 46 (1992) 234–248.
- [17] D. Comelli, A. Nevin, G. Valentini, I. Osticioli, E.M. Castellucci, L. Toniolo, D. Gulotta, R. Cubeddu, Insights into Masolino's wall paintings in Castiglione Olona: advanced reflectance and fluorescence imaging analysis, *J. Cult. Herit.* 12 (2011) 11–18.
- [18] A. Nevin, I. Osticioli, D. Comelli, Galassi A. Gallone, G. Valentini, R. Cubeddu, Advances in the analysis of red lake from 15th and 16th C. paintings using fluorescence and Raman spectroscopy, 10th International Conference on Non-Destructive Investigations and Microanalysis for the Diagnostics and Conservation of Cultural and Environmental Heritage, 2011 Florence, Italy, 13–15 April 2011.
- [19] C. Miliani, A. Romani, G. Favaro, Acidichromatic effects in 1,2-di- and 1,2,4-trihydroxyanthraquinones. A spectrophotometric and fluorimetric study, *J. Phys. Org. Chem.* 13 (2000) 141–150.
- [20] A. Casini, F. Loti, M. Picollo, L. Stefani, A. Aldrovandi, Fourier transform interferometric imaging spectrometry: a new tool for the study of reflectance & fluorescence of polychrome surfaces, *Conserv. Sci.* 38 (2002) 248–252.
- [21] D. Cardon, *Le Monde Des Teintures Naturelles*, 2003 Belin, Paris.
- [22] F. Perego, *Dictionnaire des matériaux du peintre*, 2005 Paris. Édition Belin 895pp.
- [23] G. Cuoco, C. Mathe, C. Vieillescazes, Liquid chromatographic analysis of flavonol compounds in green fruits of three *Rhamnus* species used in stil-de-grain, *Microchem. J.* 115 (2014) 130–137.
- [24] A. Romani, C. Zuccaccia, C. Clementi, An NMR and UV-visible spectroscopic study of the principal colored component of stil-de-grain lake, *Dyes Pigments* 71 (2006) 218–223.
- [25] L. Larson, K. Shin, J. Zink, Photoluminescence spectroscopy of natural resins and organic binding media of paintings, *J. Am. Inst. Conserv.* 30 (1) (1991) 89–104.
- [26] A. Nevin, S. Cather, D. Anglos, C. Fotakis, Analysis of protein-based binding media found in paintings using laser induced fluorescence spectroscopy, *Anal. Chim. Acta* 573–574 (2006) 341–346.
- [27] A. Nevin, D. Comelli, G. Valentini, D. Anglos, A. Burnstock, S. Cather, R. Cubeddu, Time-resolved fluorescence spectroscopy and imaging of proteinaceous binders used in paintings, *Anal. Bioanal. Chem.* 388 (2007) 1897–1905.
- [28] A. Mounier, L. Dayet, C. Belin, F. Daniel, Etude de la fluorescence des liants employés dans les dorures sur peintures murales médiévales, *Arch. Sci. Rev. Arch. Met.* 35 (2011) 19–28.
- [29] A. Nevin, D. Anglos, S. Cather, A. Burnstock, The influence of visible light and inorganic pigments on fluorescence excitation emission spectra of egg-, casein- and collagen-based painting media, *Applied Physics a, Mater. Sci. Process.* 92 (5) (2008) 69–76.
- [30] S. Gaspard, M. Oujja, P. Moreno, C. Méndez, A. Garcia, C. Domingo, M. Castillejo, Interaction of femtosecond laser pulses with tempera paints, *Appl. Surf. Sci.* 255 (5) (2008) 2675–2681.
- [31] M. Oujja, P. Pouli, C. Domingo, C. Fotakis, M. Castillejo, Analytical spectroscopic investigation of wavelength and pulse duration effects on laser induced changes of egg-yolk based tempera paints, *Appl. Spectrosc.* 64 (2010) 528–536.
- [32] J. Malléol, J. Lemaire, J.-L. Gardette, Yellowing of oil-based paints, *Stud. Conserv.* 46 (2) (2001) 121–131.
- [33] A. Mounier, C. Belin, F. Daniel, Spectrofluorimetric study of the ageing of mixtures used in the gildings of mediaeval wall paintings, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 18 (Issue 5) (2011) 772–782.
- [34] M. Lazzari, O. Chiantore, Drying and oxidative degradation of linseed oil, *Polym. Degrad. Stab.* 65 (1999) 303–313.

Material Identification of Three French Medieval Illuminations of the XVth Century by Hyperspectral Imaging (Treasury of Bordeaux Cathedral, France)

Aurélie Mounier,^{1*} Charlotte Denoël,² Floréal Daniel¹

¹IRAMAT-CRPAA—Institut De Recherche Sur Les Archéomatériaux (IRAMAT), UMR CNRS 5060, Centre De Recherche En Physique Appliquée À L'archéologie (CRPAA) Université Bordeaux Montaigne, Maison De L'archéologie, Esplanade Des, Pessac, Antilles 33607, France

²Département des Manuscrits, Bibliothèque Nationale de France, Cedex 02, 75084 Paris, France

Received 2 October 2015; revised 7 January 2016; accepted 7 January 2016

Abstract: The Marcadé Collection (treasury of Bordeaux Cathedral) includes 42 illuminations dating from the XIIIth to the XVth century. Among them are three French medieval illuminations, dated about 1520–1530, never studied before. Beyond their iconographic, stylistic, and conservation study, the analysis of their materials is discussed here. Hyperspectral imaging technique is applied to characterize the pigments. The palette is composed of inorganic pigments such as azurite, red lead, cinnabar, yellow ochre, lead tin yellow, lead white, malachite, salt green and salts of copper, and also of organic pigments such as brazilwood lake, buckthorn, bucktooth and indigo. A shell gold technique is employed for the gildings. © 2016 Wiley Periodicals, Inc. *Col Res Appl*, 41, 302–307, 2016; Published Online 27 January 2016 in Wiley Online Library (wileyonlinelibrary.com). DOI 10.1002/col.22042

Key words: colour; hyperspectral imaging; French medieval illuminations; pigments; lake

INTRODUCTION

The art of illumination was the color art par excellence in medieval times. The materials used were diverse (parchment, binders, pigments, lacquer, gilding) and some required long preparation times. Many ancient treatises

describe illumination techniques and most of them are referenced by Merrifield (1967).¹ They represent valuable sources for better understanding the materials and their implementation, origin and preparation.

For 20 years, the development of non-invasive analytical techniques for fragile artworks has allowed us to get data results about their material nature. However, these methods use point analysis, and the interpretation of results depends on the choice of the analyzed area. Thus it is important to have a global vision of the constituents of the whole painting. This can be obtained by hyperspectral imaging (HSI). Recent research carried out mainly on paintings has proved that HSI can be used efficiently for material identification and mapping on works of art.^{2–8}

THE MARCADÉ COLLECTION

At the beginning of the XXth century, paintings, statues, objects and 42 illuminations were collected by Canon Jean Marcadé, who donated his collection to the French State in 1947.⁹ These illuminations were cut out of books to keep the paintings and the decorated initials and leave the text. They were taken from manuscripts, which were liturgical, books of hours, produced between the XIIIth and mid-XVth centuries. A large part of the Marcadé collection comes from France. On the occasion of the conservation–restoration of these illuminations and their exhibition at Bordeaux cathedral, a multidisciplinary study was set up to examine the history of the collection, the iconography of the paintings, the identification of materials—particularly coloring matters and their possible changes—and the techniques used.^{10,11}

*Correspondence to: Mounier Aurélie (e-mail: mounieraurelie33@yahoo.fr)

Contract grant sponsor: National Research Agency; contract grant number: ANR-10-LabX-52.

Illuminations

The three French historiated initials studied (15 cm × 15 cm), date from the XVIth century, and belonged to a choir book (MAR_97, 98) and to a liturgical book (MAR_68)⁹:

- a. MAR_97 represents the historiated letter S with an “Assembly of Saints” (MAR_97) [Fig. 1(a)].
- b. MAR_98 represents the historiated letter D with the “Pentecost” [Fig. 2(a)]. The scene is organized around the Virgin.
- c. MAR_68 represents a historiated letter G with an “Assembly of Virgin Martyrs” [Fig. 3(a)].

Conservation State

While the collection is fairly well preserved, some alterations have been observed. Green pigments appear powdered, with significant loss of material. There are many gaps in the pictorial layer and a network of cracks, especially for the organic materials. Shell gold is often incomplete, revealing the preparatory layer. Paint layers are characterized by deformations and by the presence of numerous ancient adhesives, spots, cracks and abrasions. Metallogallic ink was used to write the music and the red lines have been made with cinnabar. On the recto, where the red lines are present in the verso, the colored layers disappear and reveal the parchment. This was previously observed on two Italian miniatures in the Marcadé collection (MAR_95, 96).¹¹

Reference Pigments Chart

The quality of the hyperspectral data interpretation (images and spectra) is based on the CRP2A's database, which contains 150 organic and inorganic pigments used in medieval times and prepared on parchment according to known medieval recipes produced by the Renaud Marlier workshop.¹⁰

METHODS

The illuminations were observed under a binocular magnifier (Zeiss) and the images recorded with a Peltier cooled CCD camera (Olympus DP50).

The hyperspectral CCD camera (HS-XX-V10E), developed by SPECIM (Finland), has a 1600 × 840 pixel resolution, a spectral resolution of 2.8 nm and it operates in a wavelength range between 400 and 1000 nm. The painting is illuminated by two halogen lamps oriented at 45°.

The treatment of the data cube is performed with ENVI 5.2 + IDL software. This technique generates data which can be treated by selecting three wavelengths to obtain an RGB image ($R = 670$ nm; $G = 550$ nm; $B = 448$ nm). An infrared false color (IRFC) image can also be obtained by selecting an infrared band instead of a red band and by selecting two others in the visible range for the green and blue band ($R \rightarrow 900$ nm; $G \rightarrow 650$ nm; $B \rightarrow 550$ nm). The comparison of the IRFC

image of the reference pigments with those of the illumination and the database spectra allows us to hypothesize about the nature of the pigments used in the painting. By a procedure known as “supervised classification,” the software compares the reflectance of the reference spectra of our database with those obtained from the miniature. ENVI software proceeds to a mapping of the pigments used. To facilitate pigment identification when spectra are too close, the mappings are produced using a spectral angle mapper (SAM) algorithm (angle tolerance value: 0.4), allowing us to distinguish between two pigments more easily.^{6,12} The classification process assigns a color code for each pigment identified and gives a mapping of pigments used. Sometimes there are difficulties in connecting some of the spectra obtained with those of the reference spectra of the database.

X-ray fluorescence (XRF) spectroscopy is used for the identification of characteristic chemical elements of inorganic pigments. XRF analyses are carried out using a SEIKO, SEA 6000VX instrument equipped with a Rh tube. A helium flush is used to allow detection of light elements ($Z > 11$). Only qualitative analyses at 15 kV without filter for light elements ($Z \geq 11$) and 50 kV with a lead filter for the heavy elements ($Z \leq 92$) have been done on the medieval miniatures (in defocused mode).

RESULTS

Assembly of Saints (MAR_97)

Three red pigments [Fig. 1(a)] seem to have been employed, as they appear different on IRFC images. One green and three blue pigments have been used. The comparison of the IRFC images with those of a colour chart made in accordance with medieval treatises give an idea of the type of pigments used: azurite, green copper, cinnabar, red lead and red lakes [Fig. 1(b)].

The “classification” result is given in Fig. 1(c). Blue zones correspond to azurite, which is found in the dresses and the sky. Cinnabar (in red) is used for the dresses of important characters. Brazilwood lake is sometimes mixed with lead white for some dresses or for the letter S. The presence of brazilwood in an XVIth century illumination is possible as this organic pigment appeared in the XIIth century, its name coming from the Latin *brasilium*, “color of ember” (imported first from Southeast Asia and then from South America, with its discovery in 1492).¹³ From a chemical point of view, it is not possible to distinguish its origin.¹⁴

Lead white and calcite were used for the faces and dresses. Umber was used for hair, yellow ochre for some dresses and shell gold for highlights, corners and for haloes or crosses. Carbon black was identified in the black background.

These results were confirmed by XRF analysis (Table I). In the blue pigments, copper was identified, confirming the presence of azurite. In this illumination, faces were



Fig. 1. “Assembly of Saints” (MAR_97): RGB (a) IRFC (b), and classification (c) images. The palette is rich and counts about 12 pigments and a many variation of tones.

treated in two ways: in white or in light yellow. In both cases, lead white and calcite were mixed. For the yellow faces, yellow ochre was added. Bright red dresses were painted with cinnabar. Green dresses were painted with a copper pigment. Yellow dresses were produced with yellow ochre, and highlighted with shell gold on carbon black. In many point analyses, the iron identified corresponds to a metallogallic ink (probably iron gall ink) used in the musical notes and the text of the verso.

Pentecost (MAR_98)

The same methodology was applied to the Pentecost scene. The RGB and IRFC images [Figs. 2(a) and 2(b)] show that three different red pigments seem to have been used: for the letter D, for the canopy and for the bright red dresses.

Two green pigments appear in blue and dark blue hues in the IRFC image on the curtain of the throne. One or two yellow pigments have been employed and two blue pigments (for the Virgin’s dress and for other dresses) were observed.

The mapping [Fig. 2(c)] shows that azurite was also used as blue pigment. Differences observed on IRFC are due to a mixture of blue pigment with lead white to modify the blue tonality. Cinnabar is used on the canopy above the main character of the scene, the Virgin, and on the letter associated with the red lead. Brazilwood is only used as highlight on the cinnabar.

For the green hues, malachite, copper salts and “*vert au sel*” were identified. These three pigments are used to give volume and highlights on drapery and curtains.

Diverse types of green copper based pigment spectra are suggested by their reflectance spectra in the visible and near infrared (VNIR) range, probably “*vert au sel*,” copper salts and malachite. XRF elementary analysis shows the presence of copper (Table I). The differentiation of green copper based pigments is attempted by analyzing their reflectance spectra in the infrared range (between 1000 and 2000 nm)¹⁵ and by comparing them with several types of copper-based greens in our database, whose variability in the reflectance spectra is explained by the diversity of ancient recipes and the possible degradation of the pictorial layers. For example, the “*vert au sel*” consists in coating copper blades with honey, salt and vinegar in a closed bowl and leaving it to rest for a few days. Upon opening, the pigment is removed and then crushed with some vinegar before use.¹ Indeed, Theophilus, in his treatise dating from the XIIth century, describes a “*viride hispanicum*” and a “*viride salsum*”.¹⁶ The first is composed of copper salts of acetic acid, hence verdigris, while the second is formed when copper covered in honey and salt is exposed to the vapors of urine or acetic acid.¹⁷ Malachite contains Cu. The “*vert au sel*” pigment stands out from the others by the presence of Na, Cl (halide) for the major elements and Cu in less quantity.

Lead white is preferred for the faces and lead tin yellow for the dresses of the characters. The throne is



Fig. 2. “Pentecost” scene (MAR_98): RGB (a), IRFC (b), and classification (c). The palette is rich and count about 13 pigments.



Fig. 3. “Assembly of Virgin Martyrs” scene (MAR_68): RGB (a), IRFC (b), and classification (c). The palette is as rich as the previous but more organic pigments seem to have been employed such as bucktooth, buckthorn, and indigo.

painted with yellow ochre and umber is used for hair. Shell gold was employed in highlights and in the corners of the scene. Carbon black was identified on the robe of the monk on the left side of the image.

These results have been confirmed by XRF analysis (Table I). As the blue hue of the dresses is composed of copper, XRF analysis confirms the use of azurite. The yellow colours used for the throne are composed of iron, lead and calcium. The iron element refers to yellow ochre. Lead can originate from lead white. In the dresses, lead and tin were found suggesting the presence of lead tin yellow. The white, especially for the Holy Spirit, is lead white. For the letter D, analyses have been carried out on the dark and light reds. In both cases, lead was identified together with calcium for the light red. Red lead seems to have been employed, mixed with calcite in order to lighten the tone. For the green, copper was identified in all cases. Finally, for the red of the canopy or dresses, cinnabar (Hg, S) was identified.

Assembly of Virgin Martyrs (MAR_68)

The comparison of RGB and IRFC images [Figs. 3(a) and 3(b)] of the “Assembly of Virgin Martyrs” (MAR_68) reveals the use of three red pigments (for the letter G, the dresses and the arm of the character on the right). Three kinds of blue were used. Two appear in dark or light purple in the IRFC image for the sky and the dress of the character in the foreground. Another blue in the dress of the character on the left at the second row appears in red on the IRFC image. It could refer to indigo or lapis-lazuli, which appears in red colour on IRFC mode [Figs. 3(a) and 3(b)]. The green colour appears in blue on IRFC and is akin to copper pigments. The yellow employed in the dresses appears in light yellow and could refer to an organic pigment.

The classification process [Fig. 3(c)] shows that for the blue of the sky, azurite is identified.

For the red of the letter, cinnabar was used while the red of the robe of the character in the foreground is

TABLE I. XRF results obtained on miniatures MAR_97, 98 and 68 given in accordance with the HSI results.

Point analysis	Elements	Identification
MAR_97		
Blue tiara	Cu, (Fe)	Azurite
Yellow face	Pb, Ca, Fe	Lead white + calcite + yellow ochre
White face	Pb, Ca	Lead white + calcite
Red dress, cardinal	Hg, S, Fe	Cinnabar
Green of dresses	Cu	Green copper
Yellow dress	Fe, Au	Yellow ochre with shell gold for highlight
Gilding	Au	Shell gold
MAR_98		
Blue of Virgin coat	Cu, (Ca)	Azurite
Yellow, throne	Fe, (Pb, Ca, K)	Yellow ochre
Yellow, dresses	Pb, Sn, Ca	Lead tin yellow
White, the Holy Spirit	Pb, (Ca)	Lead white + calcite
Red, Letter	Pb, Ca	Red lead + calcite
Green	Cu, (Ca, Fe)	Green copper
Red, canopy	Hg, S	Cinnabar
Gilding	Au, (Ag, Ca, Fe)	Shell gold
MAR_68		
Dark blue the sky	Cu, (Ca, Fe)	Azurite.
Light blue in the sky	Cu, (Pb, Ca, Fe)	Azurite + lead white.
Yellow dress	Ca, (Au)	Organic pigment? highlights in shell gold
White dress	Pb, (Ca)	Lead white + calcite
Dark green	Cu, (Fe, Pb, Ca)	Green copper + lead white and calcite
Green of grass	Cu, Pb (Fe, Ca)	Green copper + lead white, calcite
Gold in coins	Au, (Ca, Fe)	Shell gold.

The iron presence is explained by the use of iron gall ink in the verso of the paintings. Minor elements are enclosed in parenthesis.

associated with a brazilwood lake (in purple in the mapping) mixed with lead white for the paler red (in pink on the mapping). For the arm of the character on the right, buckthorn was assigned.

For the yellow pigment of the dresses, the software associates the spectra with bucktooth and shell gold. Frequently there are some difficulties in attribution because spectra do not have specific inflection points, except for yellow ochre. Shell gold has been identified for highlights and in the corners of the miniature but the dresses were painted with an organic dye.

Nerprun or buckthorn is a shrub from temperate regions. *Nerprun* has been exploited in the South of France since the XVth century. The berries can be used in various degrees of maturity. Hence, a green nerprun berry does not give the same pigment tone as when it is harvested red or almost black, in full maturity. The berry of the *nerprun* has three or four pits which differentiate it from the bucktooth which only has two. The fermentation of berries over 2 or 3 days releases acetic acid which discolors the berry from purple to red. To clear up the tone and turn it yellow or green, alum is added. To complete the process, lime is added. Berries of the buckthorn are the base of the Stil-de-grain preparation.¹³

Three types of copper green pigments have been identified: malachite, salt of copper and “*vert au sel*”. Then, umber is used for hair or architecture and lead white for the dresses or faces.

These results have been confirmed by XRF analysis (Table I). For these three miniatures, azurite was used whereas lapis-lazuli was preferred in Italian and Flemish miniatures of the Marcadé collection, which were studied previously.¹¹ The large palette is closer to those of the two Flemish miniatures, dating from the XVth century, in the same collection.¹⁸

CONCLUSIONS

The palette of the three illuminations is very similar: azurite, cinnabar, red lakes, salt green and umber. Lead white and calcite were also identified in all miniatures.

Indigo was found in the dress of two characters in the “Assembly of Saints” illumination.

Red lead was used for the letters D of the “Pentecost” scene and G of the “Assembly of Saints” scene. Salts of copper and malachite were identified on two illuminations. For yellow-orange colours, we note the presence of organic pigments such as bucktooth and buckthorn. Yellow ochre and lead tin yellow were also identified.

The diversity of pigments used this palette approaches those of two previously studied XVth century Flemish miniatures in the Marcadé collection. However, the palette is larger for the French illuminations, and there are differences from a formal point of view and in the effort in giving volume and reality to the scene by employing many highlights and variation in tones. For those late illuminations, organic pigments were associated with shell

gold, whereas for older illuminations such as the Marcadé Italian miniatures, a gold leaf is employed and just one type of organic red lake is used. Lapis-lazuli has been identified on the Italian and Flemish miniatures, whereas azurite was found for the three French illuminations.

From a methodological point of view, hyperspectral analysis was a rapid and portable technique and presents the advantage of offering images and spectra of the entire miniature. HSI gives a good correlation with traditional techniques such as XRF or Raman spectroscopies, except for mixtures or white and black pigments as their relatively flat reflectance spectra are not easily characterized. HSI images give a state of its preservation (alterations) allowing us to follow the degradation process. Finally, the interest of this paper is that we have better knowledge of the Marcadé collection and illuminations from a general point of view and also we now have an improvement of the classification procedure for the HSI noninvasive identification of pigment on paintings.

ACKNOWLEDGMENTS

Authors thank Aquitaine region (France) and the LaS-cArBx Cluster of excellence. They also thank the cultural institutions (DRAC) for their support and for providing access to the Marcadé collection.

1. Merryfield M. *Original Treatises on the Arts of Painting*, éd. N.Y.: Dover, 1967.
2. Liang H, Keita K, Pannel C, Ward J. A SWIR hyperspectral imaging system for art history and art conservation, In: IX Congreso Nacional del Color, Universidad de Alicante, Alicante, 29 June–2 July 2010; 2010. p 189–192.
3. Liang H. Advances in multispectral and hyperspectral imaging for archaeology and art conservation. *Appl Phys A Mater Sci Process* 2011. DOI: 10.1007/s00339-011-6689-1.
4. Ricciardi P, Delaney J.K. Combining visible and infrared imaging spectroscopy with site specific, in-situ techniques for material identification and mapping. *Rev Hist Arte Série W* 2011;1:253–261.
5. Delaney JK, Ricciardi P, Deming Glinsman L, Facini M, Thoury M, Palmer M, René de la Rie E. Use of imaging spectroscopy, fiber optic reflectance spectroscopy, and X-ray fluorescence to map and identify pigments in illuminated manuscripts. *Stud Conserv* 2014;59:91–101.
6. Daniel F, Mounier A, Pérez-Arantegui J, Pardos C, Prieto-Taboada N, Fdez-Ortiz de Vallejuelo S, Castro K. Hyperspectral imaging applied to the analysis of Goya paintings in the Museum of Zaragoza (Spain), *Technart* 2015, 27-30 avril 2015, Catane. *MicroChim J* 2016;126:113–120.
7. Vitorino T, Casini A, Cuzzi C, Melo MJ, Picollo M, Stefani L. Hyperspectral acquisition on historically accurate reconstructions of red organic lakes. *Comput Sci* 2014;8509:257–264.
8. Picollo M, Aldrovandi A, Migliori A, Giacomelli S, Scudieri M. Non-invasive XRF and UV-VIS-NIR reflectance spectroscopic analysis of materials used by Beato Angelico in the manuscript graduate N°558. *Rev Hist Arte Série W* 2011;1:219–227.
9. Gauthier M-M. Enluminures découpées au Trésor de la cathédrale de Bordeaux. *Bull Soc Nat des Antiquaires de France* 1978–79;234–238.
10. Mounier A, Le Bourdon G, Aupetit C, Belin C, Servant L, Lazare S, Lefrais Y and Daniel F. Hyperspectral imaging, spectrofluorimetry, FORS and XRF for the non-invasive study of mediaeval miniatures materials. *TechnArt* 2013, Amsterdam ICOM, Analytical Spectroscopy in Art and Archaeology at the Rijksmuseum Amsterdam, 23–27 sept. 2013. *Heritage Sci* 2014;2:24.

11. Mounier A, Daniel F. Hyperspectral imaging for the study of two medieval Italian miniatures (XIIIth C.) from the Marcadé Collection, Treasury of the Saint-Andre Cathedral in Bordeaux, LACONA 10, University of Sharjah, United Arab Emirates, 9 – 13 June 2014. *Stud Conserv* 60, suppl. 1, 2015. DOI: 10.1179/0039363015Z.S200000000000225
12. Cesaratto A, Nevin A, Valentini G, Brambilla L, Castiglioni C, Toniolo L, Fratelli M, Comelli D. A novel classification method for multispectral imaging combined with portable Raman spectroscopy for the analysis of a painting by Vincent Van Gogh. *Appl Spectrosc* 2013;67:1234–1241.
13. Perego F. *Dictionnaire des matériaux du peintre*. Paris: Édition Belin; 2005. 895 p.
14. Kirby J, White R. The identification of red lake pigment dyestuffs and a discussion of their use. *Natl Gallery Tech Bull* 1996;17:56–80.
15. Ricciardi P, Pallipurath A, Rose K. ‘It’s not easy being green’: A spectroscopic study of green pigments used in illuminated manuscripts. *Anal Methods* 2013;16:3819–3824.
16. Theophilus (Monk), *Essais sur divers arts*, publié par le Cte Charles de l’Escalopier, réédition Laget. Nogent Le Roi. 12th, réédité en 1996:39–44.
17. Kühn H. Verdigris and copper resinate. *Stud Conserv* 1970;15:12–36.
18. Mounier A, Denoel C, Daniel F. Multidisciplinary study of medieval illuminations of Marcadé Collection (Treasury of Saint-Andre Cathedral of Bordeaux). In: *Inside Illuminations—Art Technical Research & the Illuminated Manuscript*. Bruxelles, 5 June 2014. Séries “Corpus of Illuminated Manuscripts, 23” (Illuminare, Centre for the Research of Medieval Art) 2016.

Comparison between non-invasive methods used on paintings by Goya and his contemporaries: hyperspectral imaging vs. point-by-point spectroscopic analysis

Floréal Daniel¹ · Aurélie Mounier¹ · Josefina Pérez-Arantegui² · Carlos Pardos² · Nagore Prieto-Taboada³ · Silvia Fdez-Ortiz de Vallejuelo³ · Kepa Castro³

Received: 22 March 2017 / Accepted: 29 March 2017 / Published online: 26 April 2017
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2017

Abstract The development of non-invasive techniques for the characterization of pigments is crucial in order to preserve the integrity of the artwork. In this sense, the usefulness of hyperspectral imaging was demonstrated. It allows pigment characterization of the whole painting. However, it also sometimes requires the complementation of other point-by-point techniques. In the present article, the advantages of hyperspectral imaging over point-by-point spectroscopic analysis were evaluated. For that purpose, three paintings were analysed by hyperspectral imaging, handheld X-ray fluorescence and handheld Raman spectroscopy in order to determine the best non-invasive technique for pigment identifications. Thanks to this work, the main pigments used in Aragonese artworks, and especially in Goya's paintings, were identified and mapped by imaging reflection spectroscopy. All the analysed pigments corresponded to those used at the time of Goya. Regarding the techniques used, the information obtained by the hyperspectral imaging and point-by-point analysis has been, in general, different and complementary. Given this fact, selecting only one technique is not recommended, and the present work demonstrates the usefulness of the combination of all the techniques used as the best non-invasive

methodology for the pigments' characterization. Moreover, the proposed methodology is a relatively quick procedure that allows a larger number of Goya's paintings in the museum to be surveyed, increasing the possibility of obtaining significant results and providing a chance for extensive comparisons, which are relevant from the point of view of art history issues.

Keywords Hyperspectral imaging · Raman · EDXRF · In situ · Non-invasive · Pigments · Goya

Introduction

The knowledge of an artist's palette is crucial not only from the artistic point of view but also for the economic aspects involved. In this sense, one of the most extended reasons for pigment identification is the possibility of authenticating artworks which can involve the gain or loss of a huge amount of money. However, it is also important to know the pigments used in an artwork in order to do restoration work in a respectful and efficient manner, without negative reactions between the original and added compounds [1]. Besides, pigment identification could even help to contextualize the painting, for example, understanding the economic position of the painter or the customer who ordered the artwork [2].

The analysis of pigments is not a new task, and there are a lot of analytical procedures for this purpose, many of them, based on microscopy techniques [3, 4]. However, these kinds of methodologies require a sampling procedure which is not recommended in order to prevent any damage to the artwork. For that reason, there has been an especial effort in the last few years to develop non-invasive techniques so as to avoid sampling. In this sense, the spectroscopic techniques are the ones most used for this purpose, and therefore, the development of in situ equipment with a good signal-to-noise ratio is notable.

✉ Floréal Daniel
fdaniel@u-bordeaux-montaigne.fr

¹ IRAMAT-CRP2A UMR 5060 CNRS-Université Bordeaux Montaigne, 33607 Pessac, France

² Instituto Universitario de investigación en Ciencias Ambientales de Aragón (IUCA) and Dpto. Química Analítica, Universidad de Zaragoza, C/Pedro Cerbuna 12, 50009 Zaragoza, Spain

³ Department of Analytical Chemistry, Faculty of Science and Technology, University of the Basque Country (UPV/EHU), 48940 Leioa, Spain

As a result, for the elemental analysis, portable X-ray fluorescence spectroscopy (XRF) has become a very valuable technique in the field of Cultural Heritage [5]. Regarding molecular analysis, portable and handheld Raman spectroscopy has demonstrated its versatility and adaptability, as well as a very promising performance [6–8]. Unfortunately, these kinds of analyses are, usually, based on the point-by-point analysis which can generate non-representative results of the whole painting. For that reason, a global analysis of the whole artwork is essential [9]. Besides, if representativeness has to be reached, an intensive, time-consuming and systematic procedure would be needed.

In contrast, hyperspectral imaging (HSI) and reflectance spectra in the VIS-NIR range allow the identification of pigments, binders and diverse materials as a general examination and not as an intermittent analysis [10, 11]. Whilst infrared (IR) imaging is used, for example, to find the preparatory drawing and to identify pigments [12], HSI is applied to fragile paintings for the location and identification of materials without causing any damage, not even because of the illumination [13]. In fact, HSI is an exciting new field for archaeometry and conservation science. For those reasons, there is an increase in new developments of studies of Cultural Heritage objects contributing to its improvement. However, HSI is not to be considered as an absolute technique for the identification of pigments because it presents some drawbacks that sometimes require the use of complementary techniques to solve them [14].

In a previous study [14], the pigments used by Goya and Bayeu on two canvas paintings (from 1758 to 1790, Zaragoza Museum, Spain) were studied with two different portable HSI systems based on reflection spectroscopy. In that research, it was proved that imaging spectroscopy techniques can be effectively used for material identification and mapping on the artworks under study. However, that work also showed the need for complementary techniques. The present work continues to explore the viability of this HSI technique and also the advantages over point-by-point spectroscopic analysis. For that purpose, three new Aragonese paintings from the Museum of Zaragoza were analysed by HSI, energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) and Raman spectroscopy in order to determine the best technique for pigment identification.

Materials and methods

The paintings studied

The first studied artwork was a well-attributed painting by Goya, “Spare the rod and spoil the child” (Fig. 1a) [15]. This artwork (school scene) was painted by Goya between 1780 and 1785. In thematic and chronological terms, this work is related to the Children’s Games series of paintings.



Fig. 1 a “Spare the rod and spoil the child”, 1780–1785. b “Portrait of Don Ramón de Pignatelli y Moncayo”, 1791, original; 1821, copy. c “The Ecstasy of San Antonio Abad”, 1753

On the left, we can see a teacher sitting on a large armchair whilst he strikes a student across the backside with a whip. On the right, other children are crying as they tidy up their clothing, obviously having just received this same punishment themselves. Behind them, the rest of the students are busily studying. The light coming through the window on the left-hand side falls selectively on the teacher and on the reddened buttocks of the pupil, leaving the rest of the scene in relative darkness. The little dog below the teacher is an allusion to submission. In this painting, Goya denounced the precarious state of child education in Spain, just as he would later do again in a number of etchings in his *Caprices* series. Goya may have been influenced by the painting by Michel-Ange Houasse (Paris, 1680–Arpajon, 1730) entitled “Interior of a School”, painted for the Royal Palace of La Granja (Spain).

The second painting was a possible nineteenth century copy of Goya’s “Portrait of Don Ramón de Pignatelli y Moncayo” (1734–1793), a Spanish engineer, politician and canon of the Metropolitan Chapter of Zaragoza (Fig. 1b) [16]. In recognition of his labour as defender of the main Aragonese hydraulic project at the end of the eighteenth century, the Imperial Channel of Aragon, his portrait was entrusted to Goya. Pignatelli is wearing a wig, a black dress coat and a clerical collar. Worn proudly on his chest is the Cross of the Royal Order of Charles III. The original portrait dates from 1791 when Goya was a painter in

the court in Madrid. Several copies of the full-length portrait are documented. Narciso Lalana was commissioned to make the copy under study in 1821, now in the Museum of Zaragoza. In 1984–1985, a restoration of the painting was carried out, and its technical quality led us to suspect that it could be the original Goya artwork repainted by Lalana. However, at present, most of the specialists think that the canvas is a copy of excellent quality.

Finally, the last painting studied was “The Ecstasy of San Antonio Abad” painted by Francisco Bayeu y Subías in 1753 (Fig. 1c) [17]. Bayeu was the brother-in-law of Goya and also his teacher between 1759 and 1763. In the scene, the Saint is sat down on a rock, admiring the appearance of the angel who, with his left hand, points to/shows him the sky. In the scene, there are symbols of asceticism and penance, such as a cavity with drinking water, an opened book and a skull on another, closed book. A clear diagonal line organizes the composition, in which the expressiveness of the face of the saint and the fluency of the brush stroke stand out. This painting is a copy of the canvas painted by Giaquinto for the San Giovanni di Dio church in Rome. There are three copies of the Giaquinto canvas, and one of these (in a private collection in Switzerland) is attributed to Goya.

Hyperspectral imaging

Our “push-broom” HSI system (SPECIM) and the operating conditions are described in a previous paper [14]. The system consists of a hyperspectral CCD camera (HS-XX-V10E, SPECIM, Finland) with a 1600×840 pixel resolution, a spectral resolution of 2.8 nm, a wavelength range between 400 and 1000 nm and a focal length of 23 mm. It is able to produce RGB and IRFC images and pigment mapping by a procedure named “classification”, the spectral mapping method is the Spectral Angle Mapper (SAM). In the present case, an angle (SAM) of 0.4° was applied to reduce errors of identification.

Point-by-point chemical analysis by X-ray fluorescence and Raman spectroscopy

In order to confirm the results obtained by HSI, elemental and molecular point-by-point analyses were carried out by handheld equipments: EDXRF (Oxford Instruments (UK) XMET 5100). The analyses done on each point were obtained as the average spectra of three replicated measurements. The acquisition time for each spectrum was 50 s to ensure a good signal-to-noise ratio. Unfortunately, as is described below, the preparation layer generated a spectral background characterized by a high concentration of lead, which distorted the peaks of the other chemical elements present in the collected spectra [14]. Due to this fact, the interpretation of the data, as well as the comparison among spectra, was quite difficult. In order to overcome this problem, to some extent, the spectra were Compton-scatter-corrected. The EDXRF system is controlled by only one operator thanks to an integrated PDA.

The molecular characterization was done by Raman spectroscopy using a handheld InnoRaman ultramobile spectrometer (B&W TEK Inc., USA) provided with a 785-nm excitation laser. A BWS5445-532s handheld ultramobile Raman spectrometer equipped with a 532-nm green laser was also used. The interpretation of the Raman results was accomplished by comparison with standard Raman spectra from the e-Visart and e-Visarch databases [18, 19] and spectra obtained from online databases such as RRUFF [20, 21]. The signal integration time as well as the number of scans varied depending on the signal-to-noise ratio. Sometimes, the presence of varnish in the paintings promoted background fluorescence. In those cases, photobleaching was tried in order to overcome this issue and improve the quality of the spectra. Fluorescence appeared more likely when using the 532-nm excitation laser.

Results and discussion

First of all, it is necessary to mention some aspects of the point-by-point measurements of the paintings studied. As was observed in a previous work [14], Goya and his contemporaries used a preparation technique in which lead white ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$) was crucial as undercoat. Due to the high X-ray absorption coefficient of this element, the obtained EDXRF spectra were totally conditioned by the presence of this large amount of lead. For example, some elements such as arsenic were difficult to observe, because of the overlapping of their X-ray lines, the production of artefacts or even the shifts of the characteristic X-ray lines. Besides, regarding point-by-point Raman spectroscopy analyses, an important fluorescence was observed. This fact was especially problematic in “Spare the rod and spoil the child” and “The Ecstasy of San Antonio Abad”, which had varnishes and/or protective layers. In the case of “Portrait of Don Ramon de Pignatelli y Moncayo”, although it also had a varnish layer, it was quite cracked due to the long time which had elapsed since the last restoration. This fact allowed us to obtain better results by Raman spectroscopy than in the other paintings as will be detailed below.

“Spare the rod and spoil the child”

In the painting “Spare the rod and spoil the child”, the classification of HS datacube spectra gave a very complex mapping of the different identified pigments. Only the reflectance spectra were used for the identification of pigments (Fig. 2). The background and the flesh (pink hand) are composed of a mixture of vermilion (HgS) and lead white. Pure vermilion was used for the red clothes, whereas ochre (iron oxides) was found for the yellow hair. The white parts (grey or white walls) of the painting are composed of lead white. Umber or burnt

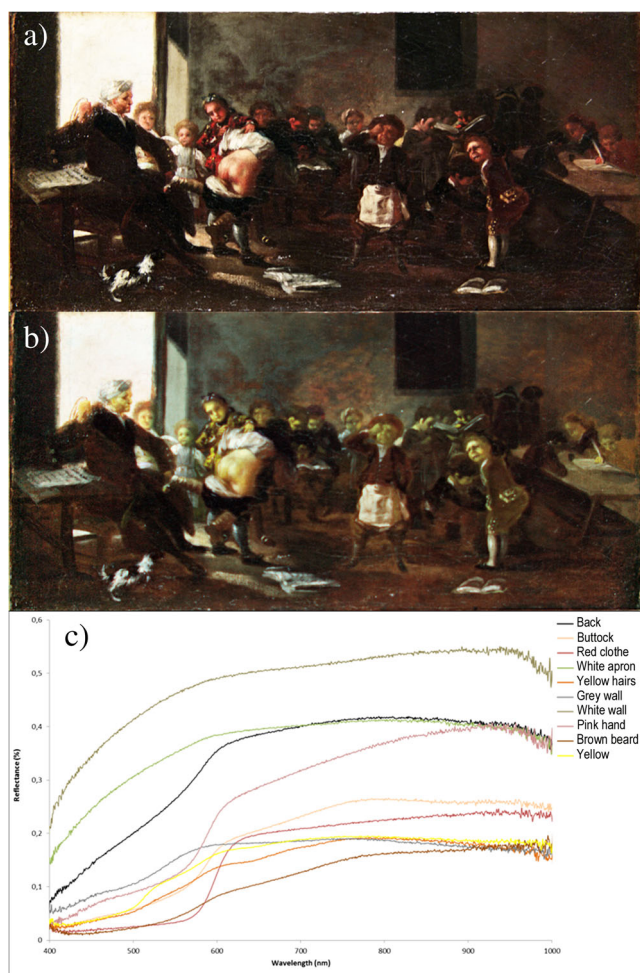


Fig. 2 a RGB. b FCIR. c Reflectance spectra on selected zones of the “Spare the rod and spoil the child”

sienna (iron and manganese oxides) was found in the brown beard. These results were confirmed by point-by-point analysis by Raman spectroscopy. For example, lead white ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$, main Raman band at 1049 cm^{-1}) was identified in white areas, whereas vermilion was observed (HgS , identified Raman bands at 254 vs. 343 cm^{-1}) in red details of the painting and, especially, in the skin areas. However, it was also detected in some unexpected points, for example, in the case of the white apron, maybe because the pigment located behind the white seems to be reddish.

With regard to EDXRF analysis, it confirmed the molecular results obtained in this artwork. Thus, in general, in the white areas, lead was identified as the main element. However, some whites were also related to calcium, thus, the use of calcite (CaCO_3) as a white pigment was suggested. In the case of mercury, it was identified in the areas where vermilion was observed by HSI and Raman spectroscopy. On the other hand, in the background, more iron and manganese were detected than in the other points. This fact can be related to the use of clay pigments such as umber or burnt sienna

usually used by Goya and consisted mainly of iron and manganese oxides [22, 23]. This finding fitted with the other paintings of Goya studied in previous works and the HSI analysis carried out [14].

Regarding the preparation layer, the lead presence was very high because of the use of lead basic carbonate as has been previously mentioned. However, this lead white was generally of worse quality than the one used as a white pigment [24], and therefore, some other elements found by EDXRF could be related to impurities in this compound, such as chloride, cadmium or tin. Taking this fact into account, the elemental analysis of this small painting ($19.7 \times 38.7 \text{ cm}$) was difficult due to the high concentration of lead, the impurities of the preparation layer and the significant size of the measuring spot (9 mm^2) of the EDXRF system.

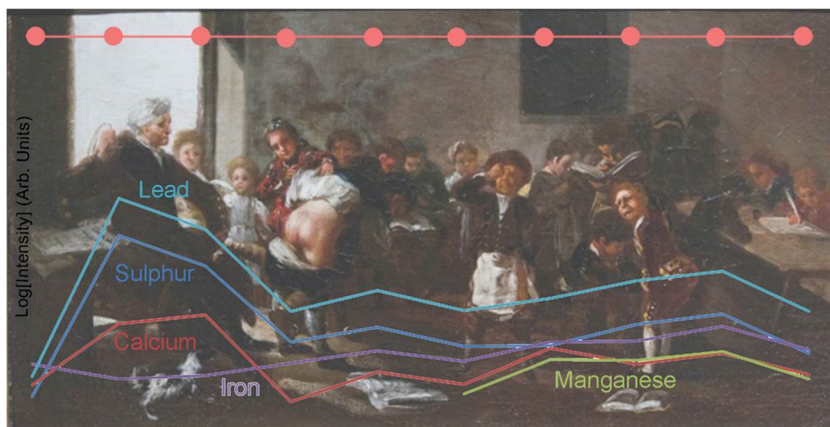
As the painting background seemed to be retouched in several areas, an EDXRF lineal point-by-point scan analysis was carried out to observe these differences better in the painting, supported with scientific evidences (Fig. 3). In this way, it was possible to see the clear correlation between sulphur and lead, the maximum being in the window represented in the painting. This correlation between both elements could be connected with decaying processes of the lead white, which can form sulphates or sulphides due to polluted atmospheres or even restoration processes [25–27]. However, the calcium pattern also seemed to be the same. That is to say, the combined use of calcium sulphate (CaSO_4) or CaCO_3 with lead white in the preparation layer and/or white pigment is also plausible.

“Portrait of Don Ramón de Pignatelli y Moncayo”

The RGB and IRFC images obtained from the hyperspectral datacube were recorded as can be seen in Fig. 4. They show restored zones displaying a strong contribution in the infrared range, as we can see in the IRFC image where these areas appeared in red (Fig. 4b). These observations allowed us to guide the choice for analysis of significant areas of the original painting for point-by-point analysis by Raman and EDXRF.

The identification of the pigments requires the exploitation of the reflectance spectra (Fig. 4d), and in the case of this artwork, the range of pigments was larger than that for the other two paintings studied. The classification of HS datacube spectra gave a mapping of the different identified pigments as can be seen in Fig. 4c, where each colour code corresponds to a different pigment. For example, vermilion was identified in the bright red areas, in particular, in the man’s lips (in red in Fig. 4c), whereas flesh (nose and cheek) was obtained by a mixture of vermilion and lead white in diverse proportions (in yellow in Fig. 4c). This mixture with lead white gave a low band at 450 nm (Fig. 4d). The HSI mapping showed that the end member that maps the skin (neck, nose and cheek) had a reflectance transition edge around 595 nm and an inflexion

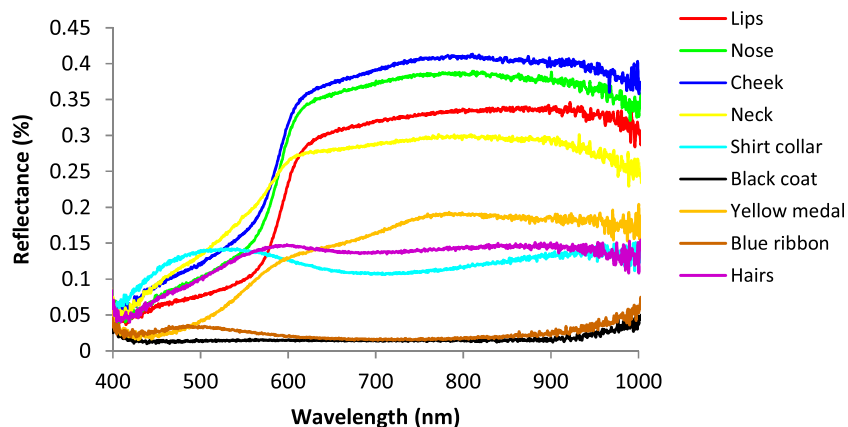
Fig. 3 EDXRF line analysis representation where the relation between lead, sulphur and calcium can be observed and also between iron and manganese. The analysed points on the top of the painting are marked with *red dots*



point at 620 nm. Vermilion has an inflexion point at 580–605 nm [28]. The report of this inflexion point at 620 nm is probably due to a mixture with other pigments (lead white and

an organic red one?) and/or by the presence of the varnish which can shift the characteristic bands. In order to confirm this fact, an EDXRF analysis was carried out at a site within

Fig. 4 **a** RGB. **b** FCIR. **c** HSI classification and *below* the reflectance spectra on selected zones of the “Portrait of Don Ramón de Pignatelli y Moncayo”



the mapped area confirming the presence of both mercury, which fitted with the vermilion assignment, and lead. Moreover, vermilion and lead white were also found by Raman spectroscopy. In this molecular analysis, vermilion was identified mainly in the lips and cheeks. In the flesh-coloured areas, vermilion was mixed with lead white and, sometimes, with calcium carbonate (CaCO_3 , main Raman band at 1082 cm^{-1}). Lead white was also identified in the white areas of the hair and shirt mixed with other pigments (orpiment for the yellow pigments and Prussian blue for the blue one), and as a pure compound in brilliant whites in the blouse, in the cartouche and in the light areas of the background.

Continuing with the HSI mapping, the violet zone represented in Fig. 4c corresponds to the hair of the character and identified as carbon black. Moreover, the green zone of the mapping which corresponds to the background in the lower part of the painting was composed of ochre and, possibly, manganese oxides. Moreover, the EDXRF analysis identified the presence of iron indicating, probably, the use of iron oxides.

The painting shows a beautiful medal on the breast of Don Ramón. The classification of HS datacube identified ochre in the yellow colour of it. However, EDXRF detected arsenic, which could be the indicator of orpiment. In fact, this bright-yellow pigment (As_2S_3 , observed Raman bands at 295 m , 312 vs and 357 s cm^{-1}) was found in the medal by Raman spectroscopy. What is more, orpiment was also used for the gold details in the shoe buckle of Don Ramón, confirmed in this case by both reflectance and Raman spectra. Turning to the medal analysis, the ribbon was painted using Prussian blue ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, main Raman bands at 2094 m and 2155 s cm^{-1}). Despite the fact that the HSI results agreed with the EDXRF and Raman data, the end members and associated map showed that the reflectance spectra from the same

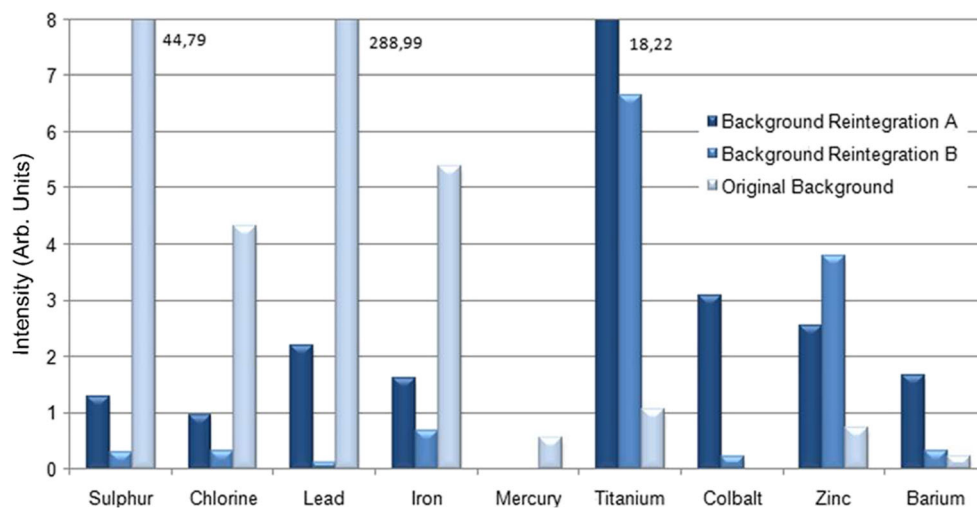
area did not show the usual shape of Prussian blue. However, the spectral assignment of this pigment was made based on the low reflectance in the red.

Finally, the human figures observed in the background of the painting were also painted by using Prussian blue and/or vermilion depending on the final colour of the clothes. This Raman spectroscopy analysis, as expected, was confirmed by the elemental analysis by EDXRF and suggested by HSI.

Leaving aside the original palette, in this painting, it was also possible to identify modern compounds by Raman spectroscopy, such as phthalocyanine green ($\text{Cu}(\text{C}_{32}\text{Cl}_{16}\text{N}_8)$, obtained Raman bands at 686 vs , 706 w , 740 s , 776 s , 819 s , 1215 s , 1285 s , 1345 m and 1539 vs cm^{-1}), barium sulphate (BaSO_4 , main Raman bands at 988 cm^{-1}) and titanium white (TiO_2 , identified Raman bands at 452 s and 613 w cm^{-1}). These compounds were always identified in reintegrated areas which were easily found because of the use of the “tratteggio” technique in the details or the different textures in the background. Regarding EDXRF analysis, the presence of cobalt was notable. In contrast, there was a lack of copper, which was not expected due to the identification of phthalocyanine green. The presence of cobalt was logical regarding the colour of the background, which seems to be blue in the representation of the sky, because cobalt is the base of many modern blue pigments. Unfortunately, no Raman signal could be obtained from this area due to fluorescence phenomena.

Focusing on the general elemental composition of the reintegrated areas (obtained by EDXRF), it was quite notable to observe the lack of lead, sulphur or mercury, among others, in these areas (Fig. 5). On the other hand, some elements appeared clearly in these areas, such as titanium, cobalt, zinc or barium. Thus, the reintegrated areas were easily differentiated, probably because of a

Fig. 5 The observed differences between the reintegrated areas and the original background. Both reintegration areas were in the *dark blue* sky at the top of the canvas; the differences between them correspond to the thickness of the reintegration layer, in which the reintegration area A was significantly thicker



significant lack of preparation and pictorial layers at the time of restoration.

“The Ecstasy of San Antonio Abad”

The analysis of the HSI results in this painting showed that the two end members that mapped to the brown zones and the reflectance spectra from the sites in this mapped region had the characteristic spectral features of iron oxides. According to the reflectance spectra (Fig. 6) and the pigments’ mapping, an iron oxide pigment (a minor reflection point at 590 nm and a major at 765 nm; transition edge at 555, two absorptions bands at 650 and 900 nm) [29] was identified in the dark yellow and in the San Antonio tunic. Besides, thanks to the EDXRF, it was possible to identify antimony in the yellow tunic, possibly due to the use of Naples yellow ($\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$), which was usual in Goya’s palette [24]. In this area, a high presence of antimony and mercury was found, probably as a mixture of Naples yellow and vermilion to obtain the colour observed. The flesh tones were made with vermilion (knees) and by a mixture of vermilion with lead white and iron oxide (chest). The presence of lead white was also corroborated by the reflectance and Raman spectra. In addition, the EDXRF

analysis of the brown tunic of San Antonio revealed a high presence of iron and calcium, probably because of the use of iron oxides. The reflectance spectra were characteristic of umber (ochre with manganese oxides). Finally, and surprisingly, the skin of the angel revealed a lack of mercury. Unfortunately, no pigment could be identified by Raman spectroscopy due to the varnish layer.

General remarks on the results obtained

The pigments found in the paintings (lead white and calcium carbonate in the preparation layers; carbon black, Naples yellow, yellow ochre, orpiment, Sienna, Prussian blue, vermilion, red ochre, brown ochre), which are collected in Table 1, were in a typical range of pigments for an eighteenth century palette and were the same as those found in The Royal Modello for the tapestry “La Boda” (“The Wedding”) by Goya [30].

Previous analysis of paintings also allowed us to specify precise Goya’s palette [24, 31, 32]. Schmid [33] reproduced a picture of Goya’s palette which showed the lead white as the main pigment used by the painter. This pigment has been found many times in the preparation layers, often as a mixture of lead white and a red pigment such as vermilion, red ochre or minium [24].

It must be taken into account that lead white is a very superior white pigment when compared with calcite. Because Goya was in frequent and direct contact with the toxic lead compound, it could explain the hypothesis about the illness of the painter [34]. The use of other white pigments was introduced later, in the second half of the nineteenth century or in the beginning of the twentieth century. Only barium sulphate was identified in Goya’s portrait of the “Condesa de Chinchón” (1800) [35].

Regarding the red pigment vermilion, it is very present in Goya’s and his contemporaries’ paintings. As in most eighteenth century palettes, vermilion was placed separately near white, as is described in de Piles’ palette [36].

There are very few blue or green pigments in Goya’s palette. Even if azurite was identified in frescoes [37], Goya used Prussian blue in canvas paintings, as has been identified in the copy of the “Portrait of Don Ramón de Pignatelli y Moncayo”. This pigment has been attested in other Goya paintings [35, 38]. Prussian blue was the first synthetic blue pigment that could be used in place of ultramarine. The main benefit of Prussian blue was the price, which was only a tenth of that of ultramarine, and it was, thus, very attractive to artists of the time.

Concerning yellow pigments, in the “Portrait of Don Ramón de Pignatelli y Moncayo”, orpiment was used as the yellow pigment. However, Naples yellow was more often identified in Goya’s paintings, as in the “Portrait of Moratin” (1799) [27], in the “Portrait of Ramón Satué” (1823) [39], in the Royal Modello for the tapestry “La Boda” (1791–1792) [30], in the “Portrait of the Condesa de Chinchón” (1800) [35], among others, and in “The Ecstasy of San Antonio Abad” (1753), a painting by

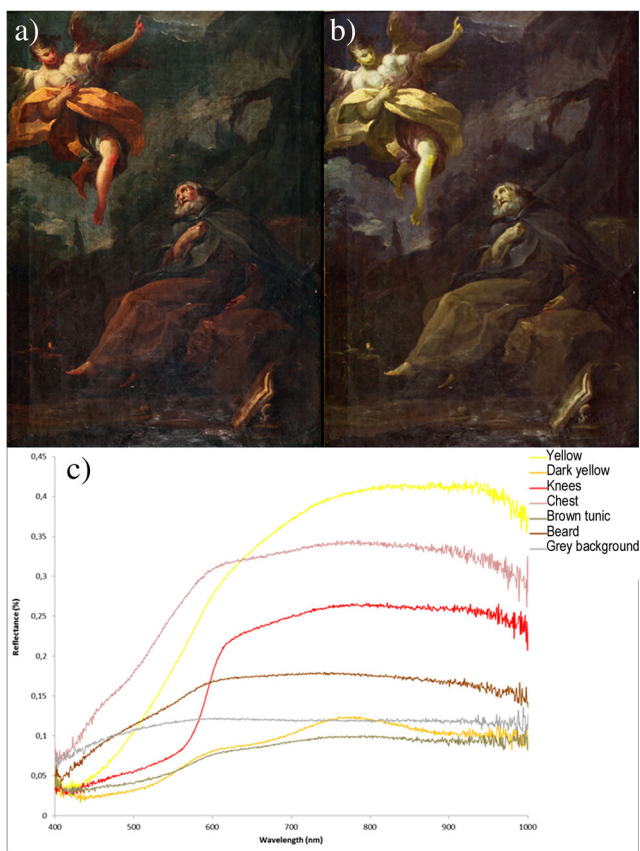


Fig. 6 a RGB. b FCIR images. c Reflectance spectra on selected zones of “The Ecstasy of San Antonio Abad”

Table 1 Palettes in five Aragonese paintings

Hue	Portrait of a young man with hat ^d	Spare the rod and spoil the child	Portrait of Don Ramon de Pignatelli y Moncayo	The ecstasy of San Antonio Abad	HSI reflectance spectra	XRF	Raman
Goya pigments							
Red	x	x	x	x	620 ^b	x	x
Red ochre	x	x	x	x	615 ^a , 740 ^a	x	n.i.
Brown					615 ^a , 740 ^a	x	n.i.
Brown ochre (burnt sienna)							
White	x	x	x		s. - ^e	x	x
Lead white	x	x	x		s. - ^e	s.	x
Calcite	x	x	x		s. - ^e	s.	x
Carbon black	x	x	x		n.i.	n.i.	x
Blue	x	x	x		s. 460 ^a	n.i.	x
Prussian blue					n.i.	x	n.i.
Naples yellow					n.i.	x	n.i.
Yellow					s. - ^e	x	x
Orpiment					650 ^a , 765 ^b , 900 ^a	x	x
Yellow ochre							
Phthalocyanine green					n.i.	s.	x
Titanium white					n.i.	x	x?
Barium sulphate						x	x?
Modern pigments (restoration)							

x colourant identified by the technique (for XRF: indication of key elements), s. colourant not identified by the technique

^a Apparent absorbance maximum

^b Inflection point

^c No clear spectral feature detectable

^d Results obtained in a previous work [14]

Bayeu, his teacher. Orpiment remained in use until the end of the nineteenth century, and at the beginning of the twentieth century, lead-tin yellow was practically replaced by other synthetic yellows. This choice of a different yellow pigment agreed with the fact that the painting is considered a copy of the original portrait by Goya.

Conclusions

Regarding the techniques used, the information obtained by the HSI and point-by-point analysis has been complementary. In fact, HSI imaging allowed us to make hypotheses about the nature of the pigments used in the whole painting by comparing the reflectance spectra with those of a reference database [40, 41]. It also allowed us to identify clearly non-restored areas, which is crucial for the point-by-point analysis, because it cannot identify restored areas by itself, and it can lead to incorrect conclusions. However, once identified, the point-by-point analysis could even help to evaluate the conservation state of the artwork prior to the restoration. HSI gives more general information which facilitates the representativeness of the results regarding the whole artwork. In contrast, the point-by-point analysis seems to provide more specific data. Nevertheless, HSI requires complementary methods to specify the undetermined pigments, and on this point, both EDXRF and Raman spectroscopy seem to be very useful. Moreover, these selected point-by-point techniques have some penetration capacity whereas HSI analyses the external layer. Thus, the information obtained in both cases is different.

Given all these facts, it is not recommended to select only one technique, and the present work demonstrates the usefulness of the combination of HSI with EDXRF and Raman spectroscopy as a good non-invasive methodology for the pigments' characterization. Moreover, the proposed methodology is a relatively quick procedure that allows a larger number of paintings in the museum to be surveyed, increasing the possibility of obtaining significant results and providing a chance for extensive comparisons, which are relevant from the point of view of art history issues. This approach can be a good alternative to a more recent but more expensive macro-XRF and macro-XRD systems [42, 43].

Finally, although it is well known that Goya and his contemporaries used a typical range of pigments for an eighteenth century palette (lead white, calcite, yellow ochre, brown ochre, burnt Sienna, carbon black, Prussian blue, Naples yellow) [22], the presence of some of them, such as lead white, red and brown ochre and Prussian blue and vermillion, was verified in this study. Besides this, the use of other modern pigments during the 1980 restoration process was also confirmed.

Acknowledgements This LaScArBx project is a research program supported by the ANR (ANR-10-LABX-52). This study was led within the framework of a 2013–2014 project financed by the *Communauté de Travail des Pyrénées–Comunidad de Trabajo de los Pirineos*, with the partnership of three regions: Aragón (UCA-Universidad de Zaragoza), Basque Country (Universidad del País Vasco, CTP2012-P10) and the Aquitaine region (IRAMAT-CRPA, CNRS-University Bordeaux Montaigne). Part of this research has been financially supported by the CTQ2011-24882 project of the Spanish Ministry of Science and Innovation. Thanks also to the Museum of Zaragoza, and especially to Marisa Arguis and Carmen Gallego from the Painting Department. N. Prieto-Taboada is grateful to the University of the Basque Country (UPV/EHU) for her post-doctoral contract.

Compliance with ethical standards

Conflict of interest The authors declare that they have no conflict of interest.

References

- Madariaga JM. Raman spectroscopy in art and archaeology. *J Raman Spectrosc.* 2010;41:1389–93.
- Duran A, Jimenez de Haro MC, Perez-Rodriguez JL, Franquelo ML, Herrera LK, Justo A. Determination of pigments and binders in Pompeian wall paintings using synchrotron radiation-high-resolution X-ray powder diffraction and conventional spectroscopy-chromatography. *Archaeometry.* 2010;52:286–307.
- Pérez-Arantegui J, Pardos C, Abad J, García J. Microcharacterization of a natural blue pigment used in wall paintings during the Romanesque period in northern Spain. *Microsc Microanal.* 2013;19:1645–52.
- Schreiner M, Melcher M, Uhlir K. Scanning electron microscopy and energy dispersive analysis: applications in the field of cultural heritage. *Anal Bioanal Chem.* 2007;387:737–47.
- Charlton MF. Handheld XRF for art and archaeology (studies in archaeological sciences 3). *J Archaeol Sci.* 2013;40:3058–9.
- Beck L, Rousselière H, Castaing J, Duran A, Lebon M, Moignard B, Plassard F. First use of portable system coupling X-ray diffraction and X-ray fluorescence for in-situ analysis of prehistoric rock art. *Talanta.* 2014;129:459–64.
- Simsek G, Casadio F, Colomban P, Bellot-Gurlet L, Faber KT, Zelleke G, Milande V, Moinet E. On-site identification of early BÖTTGER red stoneware made at Meissen using portable XRF: 1, body analysis. *J Am Ceram Soc.* 2014;97:2745–54.
- Vandenabeele P, Castro K, Hargreaves M, Moens L, Madariaga JM, Edwards HGM. Comparative study of mobile Raman instrumentation for art analysis. *Anal Chim Acta.* 2007;588:108–16.
- Mounier A, Denoël C, Daniel F. Material identification of three French medieval illuminations of the XVIth century by hyperspectral imaging (Treasury of Bordeaux Cathedral, France). *Color Res Appl.* 2016;41:302–7.
- Ricciardi P, Delaney JK. Combining visible and infrared imaging spectroscopy with site specific, in-situ techniques for material identification and mapping. *Revista de historia da arte.* 2011;1:253–61.
- Mansfield JR, Attas M, Majzels C, Cloutis E, Collins C, Mantsch HH. Near infrared spectroscopic reflectance imaging: a new tool in art conservation. *Vib Spectrosc.* 2002;28:59–66.
- Attas M, Cloutis E, Collins C, Goltz D, Majzels C, Mansfield JR, Mantsch HH. Near-infrared spectroscopic imaging in art conservation: investigation of drawing constituents. *J Cult Herit.* 2003;4:127–36.
- S. Michalski, The lighting decision. Fabric of an Exhibition, Canadian Conservation Institute, Ottawa, 1997.
- Daniel F, Mounier A, Pérez-Arantegui J, Pardos C, Prieto-Taboada N, Fdez-Ortiz de Vallejuelo S, Castro K. Hyperspectral imaging applied to the analysis of Goya paintings in the Museum of Zaragoza (Spain). *Microchem J.* 2016;126:113–20.
- Lomba C, Bozal V. *Goya y El Mundo Moderno.* Barcelona: Lunwerg; 2008.
- A. Ansón Navarro, *Goya y Aragón. Familia, Amistades y Encargos Artísticos, Caja de Ahorros de la Inmaculada, Zaragoza, 1995.*
- A. Ansón Navarro, B. Bartolomé, J.M. de la Mano, I. Gutiérrez Pastor, A.E. Pérez Sánchez, *Francisco Bayeu, 1734–1795. Exposición Zaragoza, 18 Abril - 19 Mayo 1996. Centro De Exposiciones y Congresos, Museo e Instituto De Humanidades Camón Aznar, Ibercaja, Zaragoza, 1996.*
- Castro K, Pérez-Alonso M, Rodríguez-Laso MD, Fernández LÁ, Madariaga JM. On-line FT-Raman and dispersive Raman spectra database of artists' materials (e-VISART database). *Anal Bioanal Chem.* 2005;382:248–58.
- Pérez-Alonso M, Castro K, Madariaga JM. Vibrational spectroscopic techniques for the analysis of artefacts with historical, artistic and archaeological value. *Curr Anal Chem.* 2006;2:89–100.
- Bell IM, Clark RJH, Gibbs PJ. Raman spectroscopic library of natural and synthetic pigments (pre- ~1850 AD). *Spectrochim Acta A.* 1997;53:2159–79.
- R.T. Downs, The RRUFF Project: an integrated study of the chemistry, crystallography, Raman and infrared spectroscopy of minerals, In: Anonymous Program and Abstracts of the 19th General Meeting of the International Mineralogical Association in Kobe, Japan, , 2006, pp. O03–13.
- Schmid FU. Some observations on Artists' Palettes. *The Art Bull.* 1958;40:334–6.
- Eastaugh N, Walsh V, Chaplin T, Siddall R. *The pigment compendium: a dictionary of historical pigments.* Oxford: Butterworth Heinemann; 2008.
- Bruquetas R, Antelo T, Arteaga Á, Borrego P, Bueso M, del Egido M, Gabaldón A, Gómez M, Martín de Hijas C, Vega C, Juanes D. Estudio técnico de Fernando VII a caballo de Francisco de Goya. *Bienes Cult.* 2008;8:117–32.
- Chillón Domínguez MC. Investigación científico-documental de un retrato de Agustina De Aragón. Barcelona: ACTIO Arte y Ciencia; 2013.
- Lussier SM, Smith GD. A review of the phenomenon of lead white darkening and its conversion treatment. *Stud Conserv.* 2007;52:41–53.
- Correia AM, Clark RJH, Ribeiro MIM, Duarte MLTS. Pigment study by Raman microscopy of 23 paintings by the Portuguese artist Henrique Pousão (1859–1884). *J Raman Spectrosc.* 2007;38:1390–405.
- Delaney JK, Ricciardi P, Deming Glinesman L, Facini M, Thoury M, Palmer M, de la Rie ER. Use of imaging spectroscopy, fiber optic reflectance spectroscopy, and X-ray fluorescence to map and identify pigments in illuminated manuscripts. *SiC.* 2014;59(2):91–101.
- R. N. Clark, 1999, Spectroscopy of rocks and minerals, and principles of spectroscopy, in: A.N. Rencz, ed. *Manual of Remote Sensing, Remote sensing for the Earth Sciences*, New York: John Wiley and Sons, 3, 3–58.
- Cohen R. *Goya, la Boda, the Royal Modelo.* London: Trafalgar Fine Art Publications Ltd.; 1988.
- M.T. Rodríguez Torres, Francisco de Goya, Retratos de amigos: Zapater y Moratín, B'06. 2 (2007) 145–179.
- M.B. Mena Marqués, G. Maurer, M.C. Garrido Pérez, J. García-Máiquez, E. Mora Sánchez, E. Quintana Calamita, C. Quintanilla Garrido, Goya: el “Dos” y el “Tres de mayo de 1808 en Madrid”. Estudio y restauración. *Bol. Mus. Prado.* 27 (2009) 129–149.
- D.C. Rich, F. Schmid, The art of Goya : paintings, drawings and prints, The Art Institute of Chicago, Chicago, 1941.
- Niederland WG. Goya's illness: a case of lead encephalopathy? *N Y State J Med.* 1972;72:413–8.

35. Garrido MC. El retrato de La condesa de Chinchón (1800): estudio técnico. *Bol Mus Prado*. 2003;21:44–55.
36. R. de Piles, *Les Premiers Eléments de Peinture Pratique*, Jombert's edition, 1767, Paris, 1684.
37. M.D. Gayo García, La azurita identificada en pinturas murales al fresco de Goya, in: *Investigación en Conservación y Restauración: II Congreso del Grupo Español del IIC*, Barcelona, 2005, pp. 18.
38. E. Jansson, A. Brown, 'Portrait of a Lady' or 'Portrait of Dona Joaquina Candado' by a follower of Francisco de Goya, 2014–15: *Conservation and Art Historical Analysis*. The Courtauld Institute of Art: Conservation and Art Historical Analysis (2014).
39. Bull D, Krekeler A, Alfed M, Dik J, Janssens K. An intrusive portrait by Goya. *Burlingt Mag*. 2011;153:668–73.
40. Institute of Applied Physics (IFAC), Fiber optics reflectance spectra (FORS) of pictorial materials in the 270–1700 nm range, <http://fors.ifac.cnr.it/index.php>. (2011).
41. Cosentino A. FORS spectral database of historical pigments in different binders. *e-conservation Journal*. 2014;2:57–68.
42. Legrand S, Vanmeert F, Van der Snickt G, Alfeld M, De Nolf W, Dik J, Janssens K. Examination of historical paintings by state-of-the-art hyperspectral imaging methods: from scanning infra-red spectroscopy to computed X-ray laminography. *Heritage Science*. 2014;2:13–23.
43. Alfeld M, Pedroso JV, van Eikema Hommes M, Van der Snickt G, Tauber G, Blaas J, Haschke M, Erler K, Dik J, Janssens K. A mobile instrument for in situ scanning macro-XRF investigation of historical paintings. *J Anal At Spectrom*. 2013;28:760–7.

Pigments & dyes in a collection of medieval illuminations (14th–16th century)

Aurélie Mounier  | Floréal Daniel

IRAMAT-CRPAA, Institut de Recherche sur les Archéomatériaux (IRAMAT), UMR CNRS 5060, Centre de Recherche en Physique Appliquée à l'Archéologie (CRPAA) Université Bordeaux Montaigne, Maison de l'archéologie, Esplanade des Antilles 33607 Pessac, France

Correspondence Mounier Aurélie, IRAMAT-CRPAA, Institut de Recherche sur les Archéomatériaux (IRAMAT), UMR CNRS 5060, Centre de Recherche en Physique Appliquée à l'Archéologie (CRPAA) Université Bordeaux Montaigne, Maison de l'archéologie, Esplanade des Antilles 33607 Pessac, France. Email: mounieraurelie33@yahoo.fr

Funding information

Aquitaine region (France); University of Bordeaux Montaigne/CNRS; LaScArBx Cluster of Excellence; French State managed by the National Research Agency under the program Future Investments; Grant number: ANR-10-LabX-52.

Abstract

The Marcadé Collection (Bordeaux Cathedral treasury) consists among other objects of 42 illuminations (14th to the 16th century) from five origins (France, Italy, Germany, the Netherlands, and Spain). For better knowledge of these miniatures, the pigments and dyes have been analyzed in ten illuminations chosen in order to represent the diversity of the collection. The aim of this study is to establish a panorama of the pigments and techniques used in medieval miniatures through the study of a set of manuscripts and to discuss the potentialities of the analytical techniques in order to reach this objective. Hyperspectral imaging is a rapid, mobile and noninvasive technique. It gives reflectance spectra for each pixel of the image. The datacube obtained was treated in order to visualize images and reflectance spectra. The software allows the mapping of the pigments by comparing spectra with those of our database. As some interpretation difficulties can appear for dyes or mixtures, to confirm the identification, point techniques such as Raman, X-ray spectroscopy, and Fiber Optic Reflectance Spectroscopy in the Near Infrared range were used. Analyses allowed access to the palette for each illumination and showed the colours diversity and pigments treatment. They increase knowledge about the materials used and the evolution of them during the time period: the use of dyes and shell gold became more important at the end of the period. The analytical choice respects the fragility and preciousness of these artworks and helps the fast data acquisition for the materials identification.

KEY WORDS

colours, dyes, hyperspectral imaging, miniatures, pigments

1 | INTRODUCTION

The art of illumination is probably the colour art *par excellence* in medieval times. The materials used are diverse (parchment, binders, pigments, lacquer, gilding) and some required long preparation. Many ancient treatises describe the illumination techniques and most of them are referenced in Merrifield.¹ The recipes for preparing animal skins or pigments, to fix the dyes and prepare the binders are described therein. These treatises are valuable sources for a better understanding of the materials, their implementation, their origin and preparation.

For 20 years, the development of noninvasive techniques for the analyses of artworks has allowed us to consider materials

from a physicochemical point of view and to compare the results obtained with the recipes described in the treatises. The quality of the information about the material nature of miniatures depends on the implementation of the analytical methods, essentially non-destructive ones (fiber optic reflectance spectroscopy (FORS), X ray-fluorescence (XRF), Raman spectroscopy...), allowing *in situ* analyses, thereby guaranteeing the integrity of the artworks studied.² Most of the time, these methods are used for point analysis and the quality of the results and their interpretation depends on the sampling, that is, the choice of the analyzed zone. It is thus important to have a global vision of the constituents of the whole painting beforehand. This preliminary stage is reached by hyperspectral imaging (HSI) which can give a map more rapidly than the other ones.

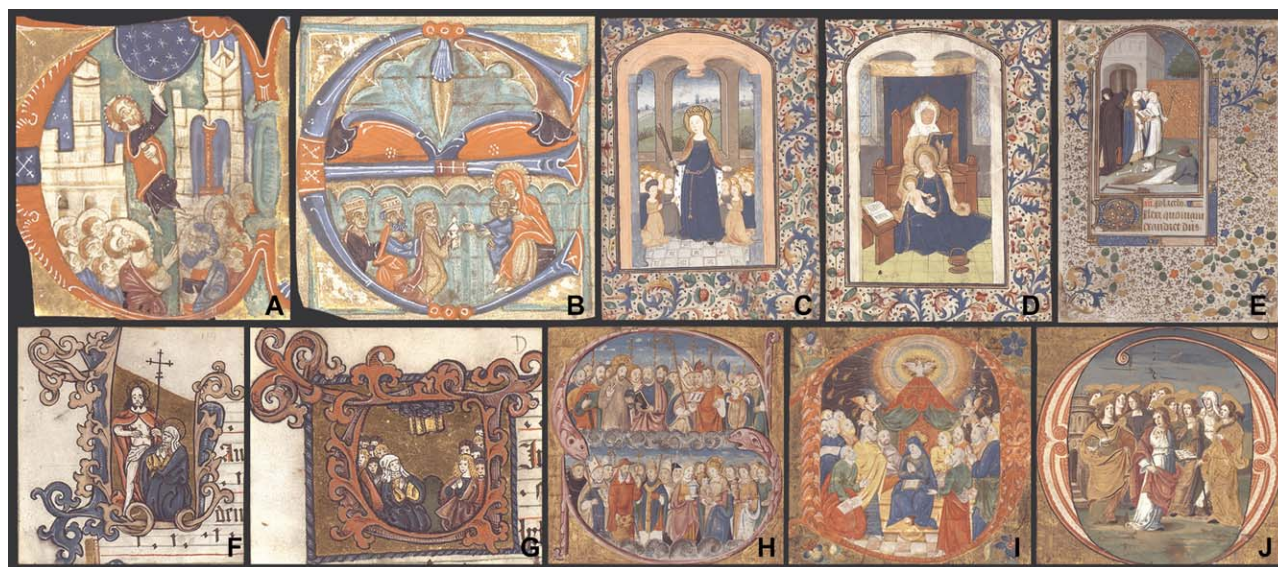


FIGURE 1 Selection of Miniatures in the Marcadé collection analyzed in this article: (A) MAR_95, (B) MAR_96, (C) MAR_103, (D) MAR_81, (E) MAR_84, (F) MAR_79, (G) MAR_93, (H) MAR_97, (I) MAR_98, (J) MAR_68

In recent years, research carried out mostly on paintings has proved that imaging spectroscopy techniques can be efficiently used for material identification and mapping on works of art.^{3–6} The development of such *in situ* tools capable of examining the entire surface of a painting, or at least of guiding the selection of zones for further study using point analytical methods (FORS, Raman, XRF, . . .), is of interest to the fields of history of art techniques and conservation.⁷ However, HSI reaches its limits in the case of mixtures and organic pigments, although an increasing number of studies attempt to differentiate the red dyes.⁸ Moreover, point analyses such as FORS in the NIR range (mainly 800–1700 nm) and SWIR give good complementary data in order to characterize some pigments.^{6,9}

1.1 | The marcadé collection

At the beginning of the 20th century, paintings, statues, objects of the silversmiths' trade and illuminations were collected by Canon Jean Marcadé.

Since September 1939, this collection has been placed under the protection of the Fine Arts administration. At the end of the Second World War, in October 1947, Canon Marcadé donated the collection to the French State. From then on it was intended to settle the Marcadé collection in the cathedral in Bordeaux to ensure both its protection and the exhibition to the public.¹⁰

Among the artworks of the collection, there are 42 illuminations representing detached folios containing, or not, written text and decorated initials. Almost all of these illuminations were taken from manuscripts which were liturgical—Bibles, breviaries, antiphonaries and choir books, or devo-

tional—books of hours especially, produced between the 13th century and the middle of the 16th century. In particular, Canon Marcadé acquired fragments of long dismembered manuscripts, which were deliberately marketed for “retail” sale.

Previous publications present some results obtained from some examples^{11,12} but the purpose of this article is to have a global vision in the characterization on the pigments and dyes used, by colour, with highlights in some of the ten miniatures analyzed and chosen because they were fairly representative of the entire collection (Figures 1 and 2).

1.2 | Illuminations of the Marcadé collection

The miniatures of the Marcadé collection were cut from their choir or liturgical book. Their stylistic and iconographic study allows us to classify them according to five geographical sources. They come from France, Italy, Germany, the Netherlands and Spain. Ten miniatures which are fairly representative of the collection were studied from an analytical point of view (Figure 1).

Among the oldest illuminations are two Italian historiated initials which origin can be localized to Tuscany, by 1300.¹⁰ One is an initial U associated with the *Ascension* scene (MAR_95) and the other is an initial E in the *Adoration of the Magi* scene (MAR_96). Their size is about $12 \times 12 \text{ cm}^2$.

Two others are taken from a Bruges book of hours in Vrelant style, dated around 1460–1470: *Saint Ursula and the eleven thousand Virgins* (MAR_103) and *Trinitarian Saint Anne* (MAR_81) (14 x 10 cm). They have been painted by an anonymous Flemish illuminator closely related to the



FIGURE 2 Details of some miniatures studied to appreciate the colours (blue, green, red, pink, purple, yellow, brown, black, white, and gold), their use and their treatment

Vrelant Master.^{13*} The blue acanthus leaves, the flowers drawn in relief and the marginal borders are typical of Flemish illumination in the second half of the 15th century. The legend of Saint Ursula and the eleven thousand virgins, was also a common subject in the 15th century, in particular in Bruges.¹⁴

In the Marcadé collection, five illuminations from Germany are dated from the 16th century. Two of them ($7 \times 9 \text{ cm}^2$), have been cut from the same liturgical book. These images represent an initial (the letter of the first word of the song) cut from the rest of the manuscript. Remains of staves, notes or words are visible on the recto of the cuttings. The verso contains text, ruled lines and notes. The first illumination (MAR_79) represents the *Christ of the Resurrection* in a Letter L with the *Noli me tangere* scene on a gold background. The second one (MAR_93) also on a gold background, represents the *Ascension* in a letter V.

A large part of the Marcadé collection comes from France. Among these illuminations, one represents a *burial scene* (MAR_84) ($17 \times 12 \text{ cm}^2$) extracted of a Book of Hours dated from the mid-15th century, designed in the

Loire Valley, perhaps in Angers.¹⁰ Three historiated initials belong to the same antiphony and come from the southern France.¹⁰ They are dated from the 16th century and measure about $15 \times 15 \text{ cm}^2$. The first one represents a historiated letter G with an *Assembly of virgin martyrs* (MAR_68), thirteen martyred saints recognized by their haloes and their palm of martyrdom. The poses, the drapery treatment, the presence of an ancient architecture in the background and the many highlights to give movement are characteristic of the beginnings of the Renaissance. The second one represents the historiated letter D with the *Pentecost* (MAR_98). The scene is organized around the Virgin sitting under a canopy held by angels, surrounded by the apostles. The third illumination represents the historiated letter S with an *Assembly of saints* (MAR_97). In the lower register, appear the Virgin and Child, in the upper part is the face of Christ.¹⁰

2 | METHODS

To analyze these fragile objects where sampling is prohibited, our methodology consists first in recording reflectance spectra in the visible range with a hyperspectral imaging system. The treatment of the datacube allows us to have a global vision of the pigments and dyes used on each miniature and of the entire image. To confirm the attribution of the

*Willem Vrelant is an illuminator from Utrecht who worked in Bruges from 1454 until his death in 1481. As a member of the Guild of St. John the Evangelist, he played an important role in the production of illuminated books in the second half of the 15th century¹².

reflectance spectra and to remove doubts, point analyses have been used by other methods such as X-ray fluorescence, Raman spectroscopy and fiber optic reflectance spectroscopy in the near infrared range in order to clarify the identification.

2.1 | Hyperspectral imaging (HSI)

Hyperspectral remote sensors collect image data simultaneously in hundreds of narrow, adjacent spectral bands. These measurements make it possible to derive a continuous spectrum for each image cell. In this research, the hyperspectral CCD camera (HS-XX-V10E), developed by SPECIM (Finland) has a 1600×840 pixel resolution, a 2.8 nm spectral resolution and a wavelength range from 400 to 1000 nm. The rail allowing the horizontal displacement of the camera measures 1.30 m and was controlled by the IDAQ software. The painting is illuminated by two halogen lamps oriented at 45° from the paint.

The treatment of the data cube is performed with ENVI 5.2 + IDL software. For the study of the illuminations, the experimental conditions are: working distance: 31.5 cm, scan speed: 3 mm s^{-1} for a total duration less than 30 s. At this distance, the exposure is about 6000 lux during <30 s which corresponds to 50 lux/hour. The light is equal to the recommended storage standards in museums fixed at 50 lux/h. Spectral IDAQ software provides data acquisition, storage and wavelength calibration.

This technique generates data which can be treated, by selecting three wavelengths, to obtain an RGB image ($R = 650 \text{ nm}$; $G = 540 \text{ nm}$; $B = 450 \text{ nm}$) with a matrix of reflectance spectra (400 to 1000 nm) associated with each pixel of the image. An infrared false colour (IRFC) image can be also obtained by selecting an infrared band in place of the red band, and selecting two others in the visible range ($IR \rightarrow 900 \text{ nm}$; $G \rightarrow 650 \text{ nm}$; $B \rightarrow 540 \text{ nm}$). The comparison of the IRFC image of the reference pigments with those of the illumination and the database spectra allows us to hypothesize about the nature of the pigments used in the painting. By a procedure named “classification,” the software compares the reference spectra of the database with those obtained from the painting.^{6,7,15†} There are different algorithms to get the spatial distribution (supervised, unsupervised, endmembers collection...) of the pigments. One of the most common spectral mapping methods is the Spectral

Angle Mapper (SAM). This method considers each spectrum as a vector in an n-dimensional scatter plot (or n-D space). The mathematical treatment computes an angle between the reference and the observed spectrum. Smaller angles represent closer matches to the reference spectrum, and endmember spectra used by SAM can come from our spectral library. The number of pixels displayed as a specific class is a function of the threshold used to generate the classification. Just because a given pixel is classified as a specific pigment does not mean it actually is that pigment. SAM is a similarity measure, not an identifier. However, point methods are used to confirm the identification of the endmembers mapped. In this article, a supervised classification of the HSI data spectra was done using the SAM algorithm (with an angle of 0.4, a good compromise for the mapping of most of the pigments) in order to obtain the spatial distribution of the pigments. For interpretation, this method requires the previous creation of a reference spectra database of the components (pigments) of paintings. The quality of the hyperspectral data interpretation (images and spectra) depends on the quality of the database. HSI analysis may need confirmation by other analytical methods such as Raman Spectroscopy and X-ray fluorescence (EDXRF).

2.2 | X-ray fluorescence (XRF)

X-ray fluorescence spectroscopy allows the identification of characteristic chemical elements of inorganic pigments. Organic colorants (cochineal, kermes, brazilwood, madder) or binders are not recognizable by this technique. XRF analyses are carried out using a SEIKO, SEA 6000VX instrument equipped with a Rh tube. A helium flush is used in order to detect light elements ($> \text{Na}$). The SDD type detector (50 mm^2 ; resolution 155 eV) is cooled by Peltier effect. The specimen holder is motorized and the repositioning accuracy is about $5 \mu\text{m}$. This allows qualitative and quantitative analyses (with standards) and qualitative mapping. Only qualitative analyses at 15 kV without filter for light elements ($\geq \text{Na}$) and 50 kV with a lead filter for the heavy elements ($\leq \text{U}$) have been done on the medieval miniatures. Because of the reactivity of the parchment toward ambient relative humidity and its propensity to curl, we work in defocused mode which requires increasing the working distance (5 mm in normal mode to 15 mm in defocused mode). The analysis area was $1.54 \times 1.54 \text{ mm}^2$.

Whenever possible, areas for analysis are chosen so that no decoration is present in the corresponding area on the verso of the manuscript folio. This is done in order to avoid superimposing on the spectrum all those elements present in the thickness of the illuminations, which would be revealed by the depth of penetration of the X rays.

[†]The quality of the hyperspectral data interpretation (images and spectra) is based on that of the reference database. That of the CRP2A considers 150 organic and inorganic colorants used in medieval times and prepared on parchment according to the ancient recipes. These “palettes” of reference pigments also allowed us to define the optimum analytical parameters (exposition time, working distance, power of beams,...) for the study of these types of fragile objects.

2.3 | Raman spectroscopy

Most of inorganic pigments were identified by Raman spectrometry Renishaw RM 2000 including a CCD detector Leica DMLM confocal microscope, which permits a large range of magnifications for the analysis. A $\times 50$ lens and a red laser (633 nm) were used. The power of the laser was set at 1% giving, in this case, a sufficient signal and preserving the fragility of the artwork. The spectra were acquired between 50 and 2000 cm^{-1} at 0.5 mW to avoid thermal decomposition of some fragile mineral phases such as cinnabar. In spite of the fluorescence due to the presence of organic binders used to fix pigments, of the protein support itself and of some green pigments,¹⁶ most of the pigments were identified by comparing them with published databases.¹⁷ Some difficulties occur for the identification of green copper based pigments because of their fluorescence and for organic colorants, except for indigo which has a characteristic spectral signature.

2.4 | Fiber optic reflectance spectroscopy (FORS-NIR)

Fiber optic reflectance spectroscopy was used for the collection of the reflectance spectra in the near infrared range. The system is a portable ARCoPtiX FT-NIR Rocket, equipped with a photodiode InGaAs detector, with a working range of 11000–3800 cm^{-1} (900–2600 nm). The instrument is equipped with an HL2000 halogen lamp (Ocean Optic, 20 watts). Measurements were collected with an optical fiber bundle (Y shaped) which is constituted of seven optical fibers (400 μm diameter—six illumination fibers around one collecting fiber). The beam diameter was ~ 3 mm.

The probe was positioned perpendicularly upon the surface, at a distance of between 3 and 5 mm, in order to record the specular component of the reflected light.¹⁸ The spectra were the average of four scans for a time of acquisition close to 5 s with a resolution of 8 cm^{-1} . The instrument was calibrated using a white Spectralon® standard. Spectra were recorded in reflectance and expressed as pseudo-absorbance ($\log(1/R)$).

To overcome fluorescence problems in Raman spectroscopy, the FORS-NIR was used mostly for green pigments as copper green pigments have some characteristic bands in the near infrared range. The strength of this technique is its portability and the rapidity of the measure.

3 | RESULTS AND DISCUSSION

3.1 | Blue colours

In the miniatures of the Marcadé collection, analyses identified three blue pigments: azurite, lapis-lazuli and indigo. On

the illuminated manuscripts posterior to the 15th century, azurite is the most frequently used pigment especially for the Virgin's dress or mantle (MAR_79, 93, 98). The positive identification of lapis-lazuli and azurite by HSI was confirmed by XRF and Raman analyses. In all the reflectance spectra of the inorganic blue pigments, there is a peak between 460–480 nm which cannot be used for the identification because they just reflect the blue part of the spectrum. However, apparent absorbance maximum band could help us to distinguish them; lapis-lazuli has an absorption feature at 600 nm, azurite at 640 and indigo at 660 nm.¹⁹

For the oldest miniatures of the collection, such as the Italian ones, lapis-lazuli was identified unambiguously by their Raman and reflectance spectrum with its characteristic transition to high reflectance at ~ 700 nm⁶. Lapis lazuli was prepared in different ways to give three colours. Ancient treatises describe the techniques for obtaining a pure or a poor quality lapis-lazuli.²⁰ For example, for the representation of the *Ascension* (MAR_95) (Figure 1A), the highest quality is used for the representation of the sky, a worse quality (with presence of impurities) is preferred for the secondary elements of the iconography, such as the windows and the worst quality of lapis-lazuli is mixed with an organic dye probably of anthraquinonoid type. In this case, the presence of Al element could both refer to lapis-lazuli or alum used to fix the dye. This interpretation is suggested by the presence in the reflectance spectra of two absorption bands at 530 and 570 nm which could be attributed to an insect base lake.^{21,22} If the main reflectance band is the same than for the pure lapis-lazuli, the inflection point before at 700 nm decreases towards a short wavelength pointed at 695 nm in the case of the mixture. In accordance with the chronology of the painting (1300) and the outcomes of analyses, the pigments used lead to a mixture of a poor lapis-lazuli and insect based lake (kermes) for the colour of the robe of Christ. This very interesting combination is only visible on the two Italian miniatures of the collection.¹¹ In MAR_96, for the letter E, pure lapis-lazuli was mixed with lead white (Pb identified by XRF) to lighten the blue colour. So, medieval painters had a lot of possibilities to vary the tones.

In the example of a Flemish miniature (MAR_81), reflectance spectra indicate the presence of azurite on the blue dress of the Virgin, on the background of the scene and on the blue floral decorations (Figure 3). The reflectance spectra show a low reflectance from 600 to 900 nm with an absorption feature at 640 nm. The presence of copper (Cu) was indicated by XRF and the used of azurite was confirmed by Raman spectroscopy (Table 1). Indigo seems to have been mixed with azurite for the grey background of the scene. XRF indicates the presence of copper which refers to azurite with lead and calcite and Raman analyses shows the characteristic bands of indigo and calcite. Indigo was also indicated

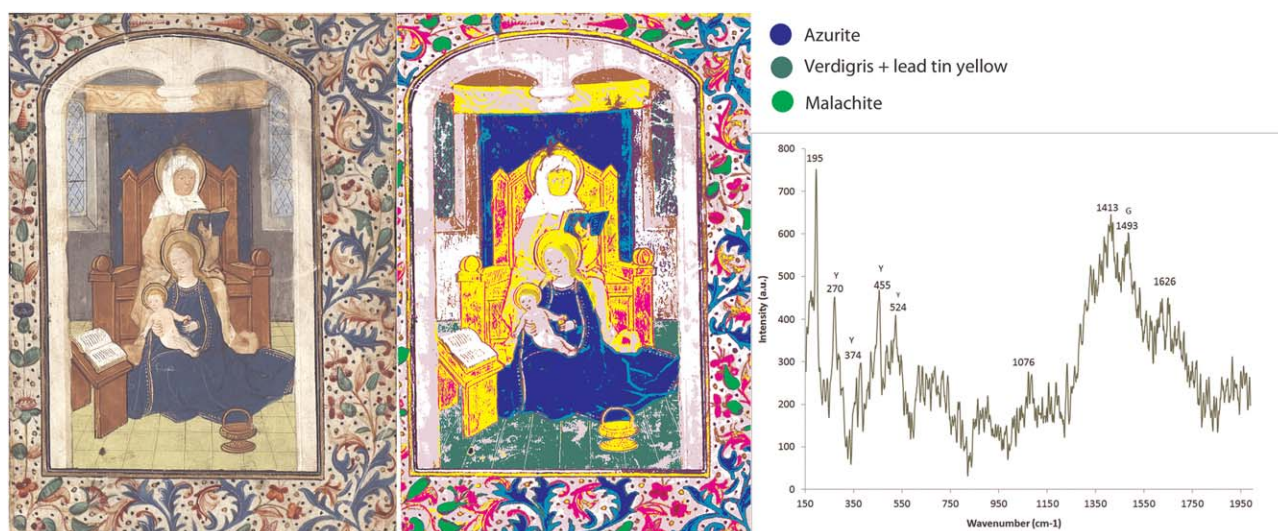


FIGURE 3 *Saint-Anne Trinitarian* (MAR_81) in RGB, classification with the indication of azurite, malachite and verdigris; Raman spectra of the mixture of lead tin yellow and verdigris for the green tiles

in the reflectance spectrum with an absorption band at 660 nm. This mixture of blue and white pigments was used to obtain a greyish colour. Azurite was also identified on the blue robe of the Virgin in the other Flemish miniature (MAR_103), on the two German miniatures (MAR_79, 93) and on the French ones (MAR_68, 97, 98). In MAR_79, some tests were performed with a FORS in the near infrared (NIR) range in the blue and green zones. For the blue, three narrow absorption features at 1494, 2283, and 2347 nm confirm the good matching with azurite.⁶

3.2 | Green colours

The green pigments could refer to green earth or green copper based pigments. All of them give a reflectance band between 518 and 540 nm on reference samples (Figure 4) and between 520 and 556 nm on the green in the miniatures analyzed (Table 1). The identification, only based on HSI analyses is difficult.

On the two Italian miniatures, the reflectance spectra indicate the presence of a reflectance band at 540 nm and one absorption band at 710 nm in MAR_95 and respectively one

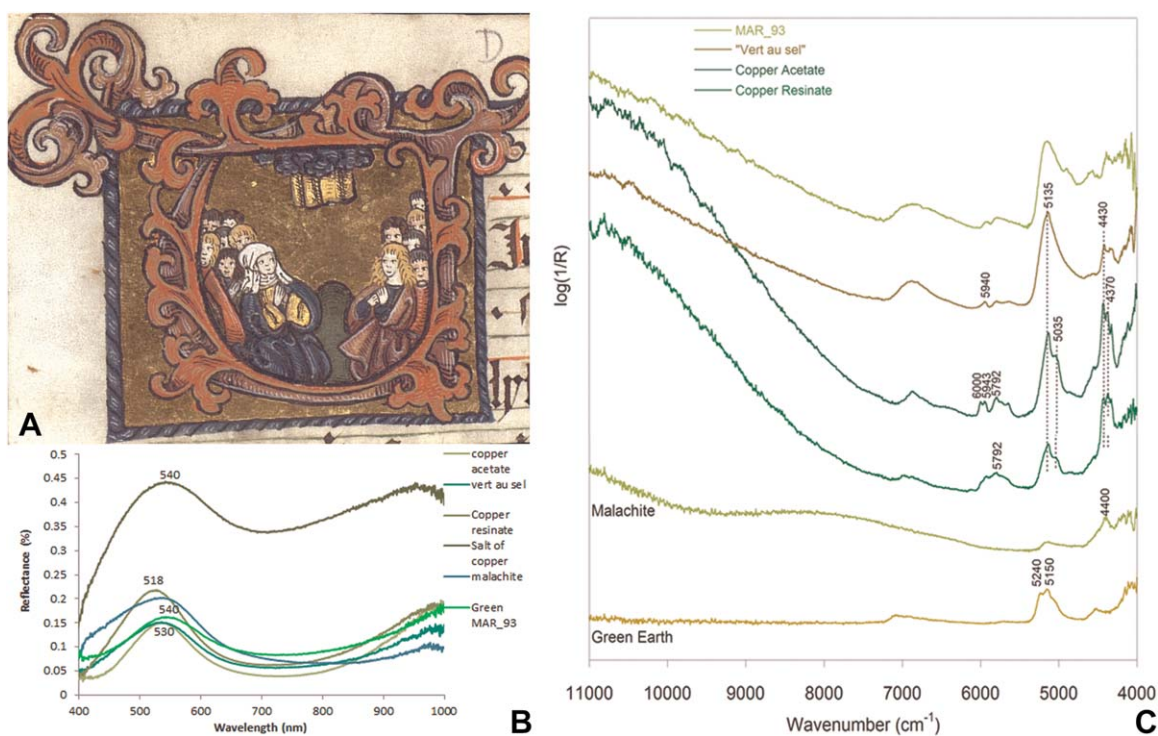


FIGURE 4 (a) *The Ascension of Christ* (MAR_93), Germany, 16th century with reflectance spectra (b) in the VIS range and (c) in the NIR range obtained on the green bush of the image and green copper pigments of our database. The spectrum of the green of the bush can be attributed to *vert au sel* pigment

at 520 nm and at 720 nm in MAR_96. The software attributes the first green to “vert au sel” otherwise the second is salt of copper. They belong to the family of verdigris pigments.

On the Flemish miniature (MAR_81) which represents the *Trinitarian Saint Anne*, dating from the 15th century, two types of green pigment were used. For the floral decorations that frame the scene, a dark green pigment was used. Reflectance spectra (reflectance band at 530 nm and mostly an absorption band at 800 nm) and Raman spectroscopy indicate the presence of malachite; Cu element is done by XRF.

For the pale green of the tiles, reflectance spectra in the VIS range indicate a reflectance band at 556 nm and an absorption feature at 720 nm which could correspond to a verdigris pigments, perhaps mixed with another pigment because a green copper pigment alone would show a band around 530–540 nm. XRF analyses indicate the presence of lead, tin and copper. Raman spectroscopy shows the presence of a mixture of verdigris with lead tin yellow type II (Figure 3).

Ancient treatises describe different recipes for the preparation of verdigris pigments and there are different associated names such as “vert au sel”, salt of copper. . .²⁰

The discrimination of the green copper based pigments is not easy.^{23,24} XRF analyses only attest the presence of copper. Sometimes, the presence of sodium and chlorine could indicate the presence of “vert au sel” which consists in copper blades coated with honey, salt and vinegar and left in a closed bowl for a few days before use.

In the case of the German miniature (MAR_93) (Figure 4A), the classification of hyperspectral data attributes the spectrum of the green colour in the bush to the “vert au sel” spectrum of our database. But the comparison of the reflectance spectrum of the green of the miniature with the spectra of green pigments of our database shows that the attribution is not so clear (Figure 4B). The main characteristic reflectance band for green copper pigments is from 530 to 540 nm (Table 1). It could refer to malachite, verdigris, salt of copper or “vert au sel”. If you consider the absorption features, verdigris pigments have its main absorption band in the range 700–720 nm while malachite has it at 780–800 nm (Table 1). To confirm the identification is to consider their infrared spectra (Figure 4C). The shape of the spectrum allows us to distinguish malachite, from copper acetate and resinate. The spectrum presents a characteristic CH bond at 5940 cm^{-1} (1683 nm), 5135 cm^{-1} (1947 nm), and 4430 cm^{-1} (2257 nm). It is similar to the spectrum of “vert au sel”. The exploitation of the band in the NIR range points in the same direction as the other results, such as the use of a “vert au sel” pigment.

3.3 | Red colours

On the ancient miniatures of the collection, red lead has been identified on the two Italian miniatures dating from

1300 (MAR_95 & 96). It was used to decorate the Letter E of the *Adoration of the magi*, for the red robes of the Virgin and for one of the three magi (MAR_96). Red lead appears (in turquoise blue) in the mapping done by the hyperspectral imaging (Figure 5). In the reflectance spectrum, red lead has one characteristic inflection point at 565 nm.¹⁹ XRF indicates the Pb element and Raman spectroscopy confirms without ambiguity the presence of the red lead pigment (Table 1).

Another red pigment is widely used. On the French miniature dating from the 16th century (MAR_97), cinnabar was identified by hyperspectral imaging on the robes of four characters.

The reflectance spectra on the cardinal's robe indicate an inflection point at 591 nm which is characteristic of cinnabar. This result was confirmed by XRF analyses (presence of mercury and sulfur) (Table 1).

3.4 | Pink and purple colours

Pink and purple colours are mostly organic colorants. In ancient times, dyes (plants and insects based lakes) are used in small areas or in mixture but from the 16th century, they will know a boom and a use in large areas and the palette seems to be larger. In two Italian miniatures (MAR_95 & 96), the fine and systematic study of reflectance spectra in the pink/purple colours show the presence of two absorption bands at 530 and 570 nm (Figure 5, Table 1). That could indicate the presence of an insect based lake, unlike a plant based lake, brazilwood, for example, is rather characterized by one absorption bands around 560 nm^{19} and madder at 510, 540 nm.^{19,21} The chemical means indicate the presence of Al and Ca which could refer to the substrate of the dye, such as alum, sometimes with the addition of calcite.^{1,20,21} The presence of calcite could be explained by a mixture or by the preparatory layer of the parchment. From historical information and from the presence of these two absorption bands, the use of kermes can be suggested.

In the miniatures of the Marcadé collection, inorganic pigments or, sometimes, a mixture of a red with a white pigment were used for pink colours. For example, on the Flemish miniature (MAR_103) dating from the 15th century, the architectural element which frames the scene was painted with a mixture of cinnabar and lead white identified by Raman and XRF (Hg, S, Pb). Mixtures of pigments make difficult the interpretation of the reflectance spectra. For example, cinnabar has one characteristic inflection point around 600 nm but in this case, we note a shift to 576 nm probably due to the presence of lead white or by the high dilution of cinnabar in the resulting painting.

From the 16th century, dyes were mostly used for pink and purple tones. In the French miniature which represents a

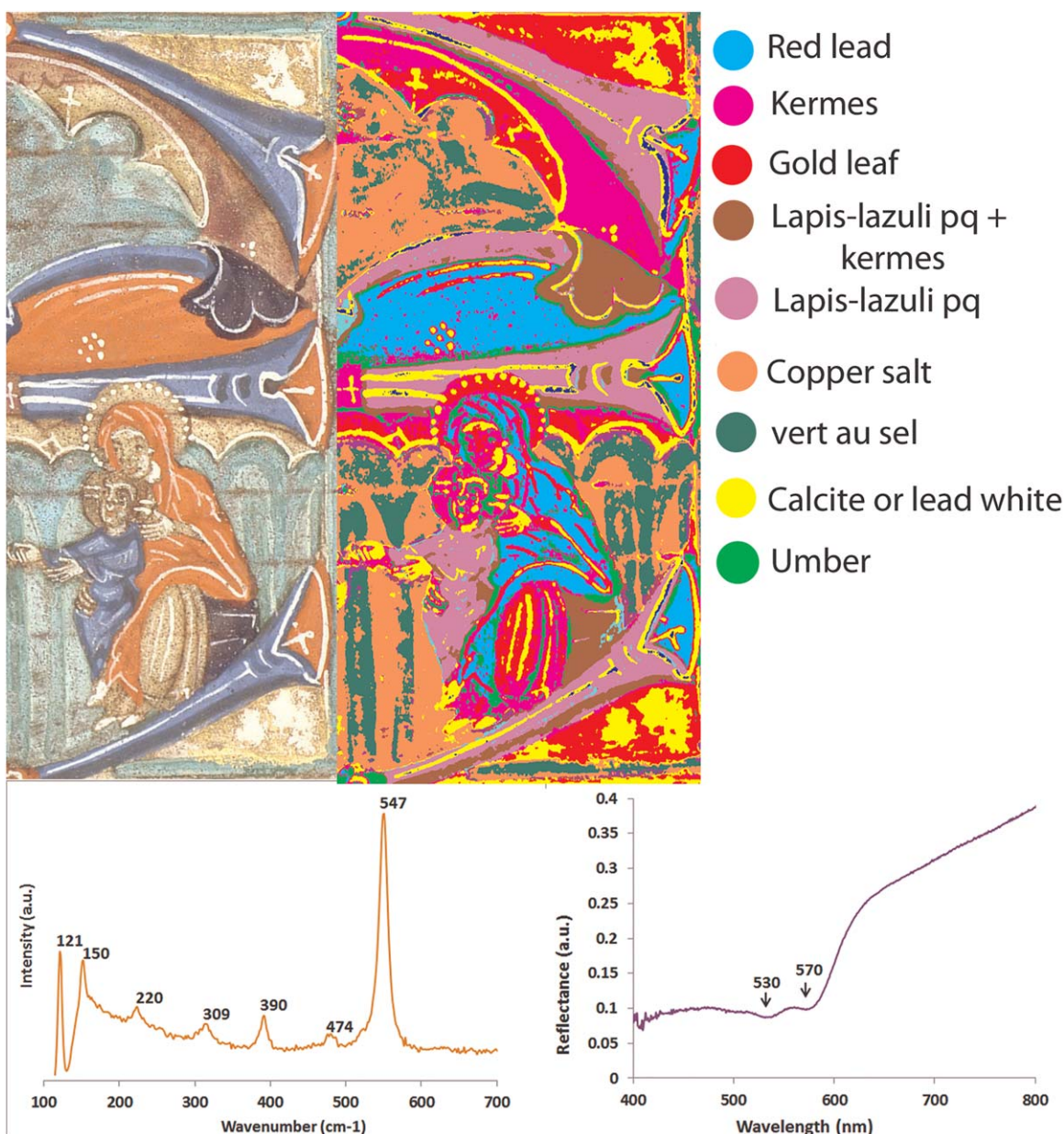


FIGURE 5 The *Adoration of the Magi* (MAR_96), Italy, 14th century. Detail of the Virgin with child in RGB and mapping of the pigments identified by HSI. The analyses point in the same direction: the red robe of the Virgin was realized with red lead (Raman spectrum). The reflectance spectrum of the dark red located, for example, on the outlines of the blue letter E, indicates the presence of an organic dye. The two absorption bands (530, 570 nm) could indicate the presence of an insect based lake such as kermes

letter S historiated with an *Assembly of Saints* (MAR_97), organic colorants seem to have been used for some draperies and for the letter S.

On a detail of the scene, the mapping with the hyperspectral imaging attributes a pink colour for the robes and a purple colour for the shading. For the robe, in the pink colour, reflectance spectra indicate an inflection point at 615 nm and two absorption features at 530 and 570 nm. An organic pigment such as cochineal was mixed with lead white and calcite, identified by XRF and Raman (Figure 6). In the dark pink shading on the pink robes, reflectance spectra show a reflectance band at 460 nm, an inflection point at 614 and

two absorption bands at 530 and 570 nm. Likewise, these two absorption bands indicate rather an insect based dye. Identification of carmine was not achieved by chemical means but its use is just assumed on the basis of the historical information. XRF analyses in shading just indicate the element Ca which could correspond to the preparatory layer of the skin or to an agent helping the precipitation or the fixation on the substrate.^{1,21} XRF analyses confirm the absence of an inorganic red pigment (Table 1).

In the *Assembly of virgin martyrs* (MAR_68), the dress of the virgin in the center is attributed to madder by the classification process. In the light pink, one reflectance

band points at 440 nm, an inflection point at 613 and two absorption bands point at 510 and 540 nm. In the dark pink of shading on the virgin's robe, a little reflectance band appears at 440 nm, an inflection point is present at 620 nm and an absorption band at 560 nm. XRF analyses just indicate the presence of Ca and Al elements so we can assume the used of an organic dye. In the light pink, the two absorption bands refer to a plant organic compound such as an alum-based madder lake.²¹ Calcite could be used to vary the pink tones. The dark pink seems to have been painted with brazilwood because of the presence of one absorption band at 560 nm.

In all cases, the identification of carmine or madder was not achieved by chemical means but it is assumed on the basis of the historical information and on the presence of aluminum which is extremely relevant. Al element can originate from alum, the inorganic substrate used to fix the dye, and reinforces the idea that an alum-based insect or plant lake was used. We must keep in mind that we must be cautious in interpreting the results because many factors influence the spectrum such as pH, binders and mixtures with others pigments. . .

3.5 | Yellow and brown colours

In medieval times, many types of inorganic and organic yellow pigments were used: ochre, orpiment, lead tin yellow, stil-de-grain. . . On the French miniature dating from the 15th century which represents *a burial scene* (MAR_84), two types of yellow pigments were identified, especially in the decoration around the scene. The reflectance spectra in the yellow plumage of the bird indicate an inflection point at 500 nm which could correspond at lead tin yellow type II¹⁹

or a yellow organic dye.⁶ The first hypothesis is confirmed as XRF analyses indicate the presence of lead and tin. For the second yellow pigment, reflectance spectra indicate the characteristic bands of an iron oxide. XRF analyses detect gold and iron. In fact, we are in presence of a gilding technique where shell gold, deposited on an iron oxide bole such as yellow ochre, was chosen for the fruits and floral decorations which frame the scene (Table 1).

Organic yellow pigments seem to have been used for the later miniatures of the Marcadé collection.

In a French one which represents an *Assembly of Virgin martyrs* (MAR_68), for example, the comparison of the reflectance spectra with our database indicates the presence of buckthorn for the orange sleeves (inflection point at 560 nm and absorption band at 540 nm) and bucktooth for the yellow robes (with just one inflection point at 580 nm) (Figure 7). Only calcite was identified by XRF. It could refer to the mordant or substrate but with reflectance spectra only it is impossible to confirm it (Table 1). The identification of the organic pigments is problematical using only HSI and one solution could be to study the fluorescence emission under UV light. Indeed, the spectrofluorimetric study of red and yellow lakes had proven that they could be identified or sometimes distinguished more easily.²⁵⁻²⁷

XRF analyses show that to highlight these yellow robes, gold was used according to the shell gold technique.

Brown colours were often used for hairs, shadows and outlines. In hair, hyperspectral imaging indicates the presence of umber that was confirmed by XRF analysis by the presence of manganese and iron (MAR_68) (Figure 7).

In a detail of a throne in a Flemish miniature (MAR_81), a mixture of various pigments seems to have been used for the representation of furniture. In case of a mixture of three or

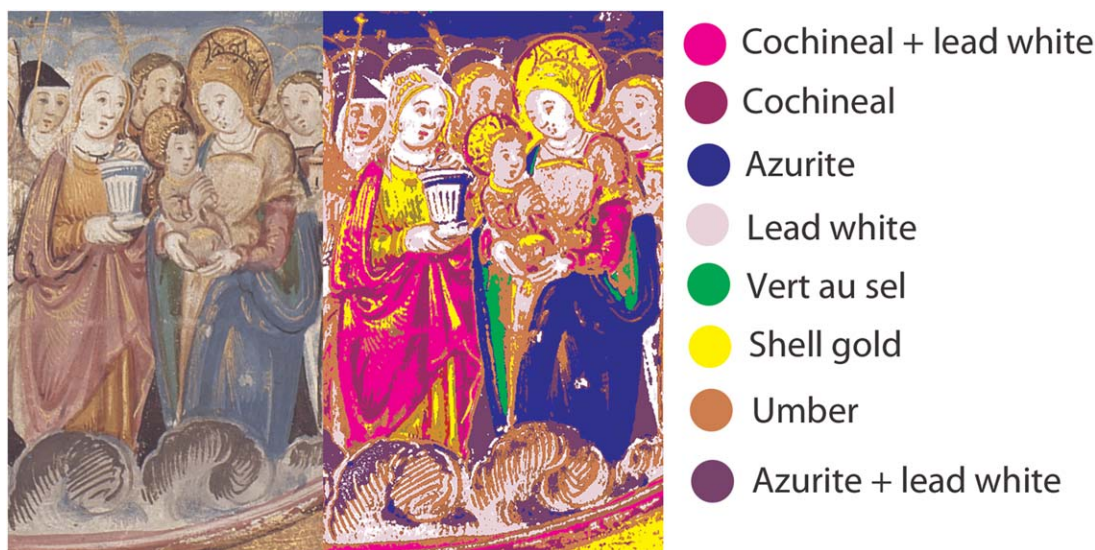


FIGURE 6 Detail of the *Assembly of saints* (MAR_97), France, 16th century, RGB and mapping of the distribution of the pigments identified with the HSI. For some robes a red organic dye perhaps cochineal seems to have been used, sometimes mixed with lead white to vary the tones and give a pink colour

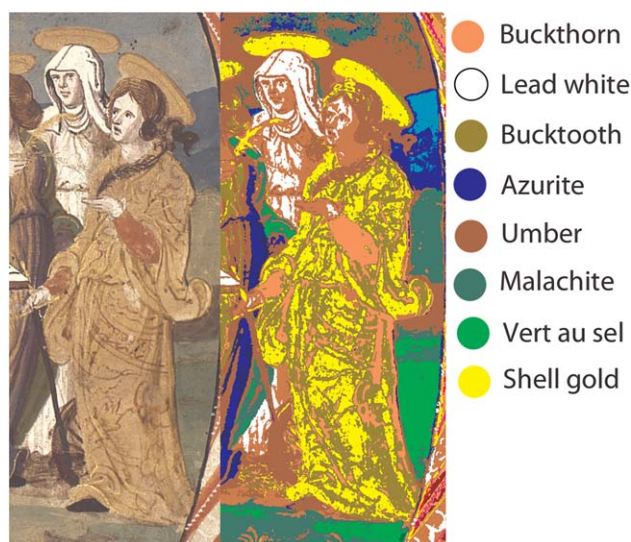


FIGURE 7 Detail of the *Assembly of the Virgin martyrs* (MAR_68), France, 16th century, RGB and mapping of the distribution of some pigments identified by HSI. For the representation of this saint, organic colorants such as bucktooth or buckthorn seem to have been used for the yellow and the orange of her robe

more pigments, reflectance spectra are very difficult to interpret. One transition is pointed at 590 nm which could indicate the presence of cinnabar. Others point analyses (Raman, XRF) are more adapted to identifying the pigments employed. Raman spectroscopy gives the spectrum of cinnabar, and elemental analysis indicates the presence of mercury and sulfur. Others elements are detected: iron, calcium and lead. They could refer to red ochre, lead white or red lead (Table 1).

3.6 | Black colours

Carbon black and manganese were identified in the black colours (Table 1). In the German miniature (MAR_79) which represents the *Resurrection of Christ* (16th century), carbon black is used to draw the lines which cut out the characters from the background. For the French miniature (MAR_84) which represents a burial scene, the carbon black is used for the robe of the monks. Manganese based pigments were often identified and preferred for the coloration of the hair of Christ (e.g., MAR_79). The exploitation of the reflectance spectra for the black pigments is not very interesting because for the carbon black, no band appears; the spectrum is flat and presents a low percentage of reflectance. For umber, an inflection point at 580 nm and an absorption band pointed at 875 nm are presents in MAR_79 (Table 1). For MAR_68 & 96, no clear spectral feature was detectable. XRF or Raman spectroscopies seem to be more adapted to characterize them, with the presence of manganese and iron.

Other pigments have been used to give a dark colour. In the Italian miniature (MAR_95), the robe of the Christ was

painted with a bad quality of lapis-lazuli mixed with an organic dye, perhaps kermes. This mixture could be used to give a very dark blue or black colour. The same is observed on the Virgin's seat and on the robe of one of the Magi of the other Italian miniature (MAR_96).

Sometimes, indigo was used to give a nearly black colour too. It is the case in the Flemish illumination (MAR_103) for the grey dresses of the saints. In the reflectance spectra one absorption band at 660 nm allows the matching with indigo. The presence of lead white was indicated by the Pb element and by Raman spectroscopy with also the characteristic bands of indigo.

3.7 | White colours

For the white colour, two pigments have been used: lead white and calcite and were clearly identified by XRF and Raman spectroscopies, no band appears in reflectance spectra in the visible, even the high percentage of reflectance indicate the use of a white pigment. The first one is the most frequently used, it is the white *par excellence*. Sometimes, it was used in a mixture with red (MAR_81) or yellow ochre (MAR_97) for the representation of the skin. The second one is calcite that was used for the preparation of the parchment. It can be mixed with lead white (MAR_95) or ochres and used as substrate for the dyes.²¹

3.8 | Gilding

In all the miniatures of the collection, XRF detects gold. A gold leaf is used for the Italian (14th century) and the German (16th century) miniatures (Table 1). On the Italian miniatures (MAR_95 & 96) it is deposited on a colored gesso, a mixture of gypsum and hematite identified by XRF and Raman spectroscopies. On the German ones (MAR_79 & 93), the gold leaf is glued on a tin leaf (Au and Sn elements were identified by XRF analyses). This technique is closer to the *zwichgold* technique which consists of gluing or beating a gold leaf on a silver leaf. This type of gilding is found on medieval wall paintings or on polychrome sculptures.²⁸

From the 15th century, shell gold is preferred and its use would become widespread in the 16th century where it was used as a pigment to give highlights on the paintings. In the French miniatures (MAR_97, 98, & 68), it was used on large surfaces to frame the scenes. The HSI classification process often misinterprets the spectra of gold as yellow pigments. However, the reflectance spectrum of gold is quite typical; it shows an inflection point at about 500 nm with a more rounded shape. XRF analyses are more adapted to the study of metallic decorations.

To resume the analytical results in accordance with the theme or images represented, Figure 2 constitutes a good

TABLE 1 Reflectance markers obtained with HSI, sometimes FORS-NIR (for copper pigments), chemical elements given by XRF and molecular composition by Raman spectroscopy obtained on the selection of miniatures in the Marcadé collection

Analyzed area/methods	(HSI, FORS-NIR)			Chemical elements (XRF)	Molecular composition (Raman)	Pigment assignment/hypothesis (?)
	Reflectance max (nm)	Inflection points (nm)	Absorption features (nm)			
Blue colours						
Sky (MAR_95)	470, 754	700	600	S, Na, Si, K	Lapis-lazuli	Lapis-lazuli
Beard (MAR_95)	480, 745	695	600	S, Na, Si, K, Ca, Cl	Lapis-lazuli	Lapis-lazuli poor quality
Christ's robe (MAR_95)	470, 740	695	530, 570	S, Na, Si, K, Ca, Al	Lapis-lazuli	Lapis-lazuli + organic dye (kermes?)
Virgin's robe (MAR_103)	470		640	Cu	Azurite	Azurite
Virgin's robe (MAR_81)	466		640	Cu, Ca	Azurite	Azurite
Grey background (MAR_81)	520	690	660	Cu, Al, Pb, Ca, Si, K	Indigo + azurite	Indigo + azurite + calcite + lead white?
Virgin's robe (MAR_93)	479		640	Cu	Azurite	Azurite
Virgin's robe (MAR_79)	461		640 1494 (6690cm ⁻¹), 2283 (4380cm ⁻¹), 2347 (4260cm ⁻¹)	Cu	Azurite	Azurite
Virgin's coat (MAR_98)	470		640	Cu, (Ca)	Azurite	Azurite
Green colours						
Background ((MAR_95, 96)	540	—	710	Cu, S	—	Green copper <i>Vert au sel?</i>
Floral decoration (MAR_81)	530	—	800	Cu	Malachite	Malachite
Tiles (MAR_81)	556	—	720	Cu, Pb, Sn	Verdigris + lead tin yellow tII	Verdigris + lead tin yellow type II
Bush (MAR_93)	540	—	720 1683 (5940cm ⁻¹), 1947 (5135cm ⁻¹), 2257 (4430cm ⁻¹)	Cu, Cl	No spectrum	Green copper <i>Vert au sel</i>
Red colours						
Christ's robe (MAR_95)	—	565	—	Pb	Red lead	Red lead
Virgin's robe (MAR_96)	—	565	—	Pb	Red lead	Red lead

(Continues)

TABLE 1 (Continued)

Analyzed area/methods	(HSI, FORS-NIR)			Chemical elements (XRF)	Molecular composition (Raman)	Pigment assignment/hypothesis (?)
	Reflectance max (nm)	Inflection points (nm)	Absorption features (nm)			
Cardinal's robe (MAR_97)	—	591	—	Hg, S	Cinnabar	Cinnabar
<i>Pink & purple colours</i>						
Apostle robe (MAR_95)	470, 550	595	530, 570	Al, Ca	(fluorescence)	Organic dye (kermes)
Magi's mantle & under blue letter E (MAR_96)	472, 549	595	530, 570	Al, Ca	(fluorescence)	Organic dye (kermes)
Architecture (MAR_103)	608	576	537	Hg, S, Pb	Cinnabar + lead white	Cinnabar + lead white
Robe (MAR_97)	—	615	530, 570	Ca, Pb	Lead white	Organic dye (cochineal) + lead white
Dark shading robe (MAR_97)	460	614	530, 570	Ca		Organic dye (cochineal)
Light pink Virgin's robe (MAR_68)	440	613	510, 540	Ca, Al		Organic dye (madder) + calcite
Dark shading virgin's robe (MAR_68)	440	620	560	Ca, Al		Organic dye (brazilwood)
<i>Yellow & brown colours</i>						
Bird's plumage (MAR_84)	—	500	—	Pb, Sn	Lead tin yellow	Lead tin yellow
Floral decoration (MAR_84)	—	—	—	Ca, Fe, Au	Yellow ochre	Shell gold on yellow ochre bole
Throne (MAR_81)	—	590	736	Ca, Fe, Hg, S, Pb	Cinnabar	Mixture: cinnabar, red ochre, red lead and/or lead white?
Dresses (MAR_68)	—	580	—	Ca		Organic dye (bucktooth?)
Sleeves (MAR_68)	—	560	540	Ca		Organic dye (buckthorn?)
Hair (MAR_68)	—	—	—	Mn, Fe		Umber
Brown (MAR_96)	—	—	875	Mn, Fe		Umber
<i>Black colours</i>						
Christ's hair (MAR_79)	—	580	875	Mn, Fe, S		Umber
Lines (MAR_79)	—	—	—		Carbon black	Carbon black

(Continues)

TABLE 1 (Continued)

Analyzed area/methods	(HSI, FORS-NIR)			Chemical elements (XRF)	Molecular composition (Raman)	Pigment assignment/hypothesis (?)
	Reflectance max (nm)	Inflection points (nm)	Absorption features (nm)			
Monk robe (MAR_84)	—	—	—		Carbon black	Carbon black
Grey robe (MAR_103)	—	—	660	Pb	Indigo	Indigo + lead white
<i>White colours</i>						
Skull (MAR_84)	—	—	—	Pb		Lead white
Architecture (MAR_81)	—	—	—	Ca, Pb		Lead white + calcite
Veil (MAR_79)	—	—	—	Pb		Lead white
Holy Spirit (MAR_98)	—	—	—	Pb, (Ca)	Lead white + calcite	Lead white + calcite
<i>Gilding</i>						
Corners (MAR_95, 96)	—	—	—	Au, S, Ca, Fe	Gypsum, Hematite	Gold leaf on gesso
Letter D (MAR_84)	—	—	—	Au		Gold leaf
Background (MAR_79)	—	—	—	Au, Sn		Gold leaf on tin leaf
Corners (MAR_97, 98)	—	—	—	Au		Shell gold
Highlights on yellow dresses (MAR_68)	—	—	—	Au		Shell gold

outlook of the diversity and the use of colours in some details in the selected miniatures of the Marcadé collection. Blue is very present in all the miniatures. Three types of blue pigments were widely used (azurite, lapis-lazuli, and indigo) for the representation of the sky, the dresses, for the stained glass or windows, for architectural elements or for the floral decoration that frames the images. The blue colours are easily identified, without ambiguity by all the techniques. Along with blue and red, green is one of the most used colours to represent nature, grass and trees but also architectural elements or curtains. From the 15th century, the use of two or three greens (“vert au sel,” malachite and copper salts) is frequent and green highlights are often present, like in curtains. The green copper colours are numerous and our methodology allows us to identify the pigment used as regards reflectance spectra in the near infrared range. In the visible range it is not so easy, XRF just indicates the presence of copper, sometimes of sulfur or chlorine and Raman presents fluorescence in green zones. The interpretation of the FORS-NIR

reflectance spectra is based on our reference pigments database which must be increased to refine the identification.

Red is another widely used colour. The red palette presents a lot of shades and is composed of various inorganic and organic pigments. For the inorganic red pigments, orange (red lead) or red colour tones (cinnabar) can be found. They were used for drapery, robes, veils, and hats or for the representation of tapestry. With our methodology there is no doubt on the identification of inorganic red pigments, easier than for organic colorants.

For pink and purple colours there are also a lot of tones and the use of dyes or pigment mixtures (madder, brazilwood, insects based lake such as kermes or cochineal, cinnabar + lead white). As far as dyes are concerned, the methodology and techniques used gives an idea to obtain reliable information on their accurate identification. However, the combination of HSI, Raman and XRF analyses is a good help to decide of the use of a specific dye. In an organic zone on the painting, Raman spectroscopy gives no

usable spectrum because of the fluorescence. XRF point analysis indicates the presence of the substrate or the mordant such as calcite or alum (Ca, Al). The reflectance spectra of insect based lake indicate clearly two absorption bands at 530 and 570 nm unlike plant based lake gives bands around 510 and 540 nm (madder) or 560 (brazilwood). The difficulty is the presence of mixtures, with lead white for example, which is mostly used to obtain pink/purple shades. The mixtures, the pH, the binder or the substrate can modify the spectra and shift the characteristic bands so the interpretation of the results is not so easy and we have to be cautious on them. Without sampling, the techniques used in this study just allow us to have indication of the use of a dye and the most likely used. Organic colorants were used for highlights or shading and to give volume or movement to the characters. They were mostly used for the recent miniatures (16th century).

More than brown, yellow is very present for animals, hair or floral decorations. There are organic (buckthorn, bucktooth, stil-de-grain) or inorganic pigments (yellow ochre, lead tin yellow). The yellow palette goes from pale yellow to an orange-brown colour. From an analytical point of view, the yellow dyes present the same difficulties that for the red dyes. With only the three techniques used, the identification of the essence trees, shrubs or berries is impossible. XRF just indicates the mordant (Al, Ca), Raman spectra are unworkable because of the strong fluorescence and reflectance spectra present a broad band, not enough characteristic. However, the proposition of allotment is given by HSI by comparison of the reflectance spectra of the painting with those of our database. Our rich database gives us the possibility to attribute the spectra but it remains a proposition and not reliable information.

Black (carbon black) is less frequent but it is used for hair, to enhance the outlines of the characters and sometimes for the robes, as a background or for dresses or caps with shades of grey. Raman spectroscopy allows easily the identification of carbon black. XRF is most interesting for umber. In the case of the HSI applied on the Marcadé Collection, the mapping process proposes a good matching for the black pigments. White (lead white) has been found in the representation of the Holy Spirit, often mixed with red or yellow pigments for the skin tones, and on the drapes, robes or veils. White calcite was mainly used for the preparation of the parchment. Calcite and lead were identified by XRF and Raman. Their identification only as regards reflectance spectra is not enough. Point analyses are required.

Gold is present in all miniatures of the collection and was revealed by XRF analyses. The observation under microscope allows us to see whether it is a foil or shell gold. For the oldest miniatures we are in presence of a gold leaf while shell gold is preferred for the recent ones. From the

16th century, it was used as a pigment to give highlights on the paintings.

From the preservation point of view, while the collection is fairly well preserved, some alterations have been observed. For example, on the three French cuttings and for the two Italian ones, the green pigment appears powdered and the loss of material is important. There are many lacunas in the pictorial layer. Organic binders or pigments applied to simulate highlights on the surface, often present a network of cracks. The gold leaf is often incomplete and reveals the preparatory layer. The condition of the paint layers is poor and characterized by deformations and by the presence of numerous ancient adhesives, spots, cracks and abrasions. Some antiphonaries present, in the verso, lines of musical notes. Metallogallic ink was used to write the music and the red lines were made with cinnabar. On the recto, where the red lines are present in the verso, the coloured layers disappear and reveal the parchment. This alteration which appears in black on the recto is visible to the naked eye and on the infrared images (850–1000 nm) obtained by HSI.

4 | CONCLUSIONS

The study of the pigments and dyes used in the miniatures had increased our knowledge of the Marcadé collection. The palette is diverse and the mixtures are often complex. Four blue (lapis-lazuli, lapis-lazuli poor quality, azurite and indigo), two red (cinnabar, red lead), four pink & purple (cinnabar + lead white, madder, (+lead white), kermes, cochineal, brazilwood), six yellow/brown (lead tin yellow, yellow ochre, cinnabar + red ochre + red lead + lead white, bucktooth, buckthorn, umber) and four green (malachite, verdigris + lead tin yellow type II, salts of copper and *vert au sel*) have been used. Furthermore, three black (indigo + lead white, umber and carbon black) and two white (calcite and lead white) are added to the palette. Finally, three types of gilding (gold leaf, gold on tin leaf and shell gold) embellish the paintings. The palettes of the painters are rich on inorganic pigments and only five organic colorants were used but the variety of the colour and tones is done by a lot of mixtures.

The analysis of the pigments has shown the evolution of their use and their application. For ancient illuminations, the colour was applied to large surfaces while for the most recent periods the colour was given in small touches with many highlights in order to model figures. In more recent period, colours were superimposed giving subtle shades of tone and detail. The colour richness is enhanced by the many highlights or shading made with the dyes.

Concerning the treatment of the gilding, in ancient illuminations, a gold leaf was used, sometimes the superposition of gold on tin. In the 16th century, the shell gold technique

seems to have been preferred. It was often employed as a pigment to do highlights on drapery, hair or attributes.

This materials study of such a collection shows that whatever the provenance of the miniatures, the same pigments were used and that the evolution of the palette is similar. Even if organic colorants were used since Antiquity (madder), their use on Western medieval painting is quite recent. The multiplication of the colours from 14th to 16th in the Marcadé collection can be explained by the introduction of new sources of pigments. This was favoured by the discovery of South America in the 16th century leading to the introduction from the New World of cochineal, the increase of brazilwood used or by the culture of buckthorn to obtain stil-de-grain in the south-east of France, for example.

The superimposition of a gold leaf on a tin leaf for the German miniatures, is a widely used technique known in the sculptures, altarpieces or mural paintings in the north of Europe especially since the 15th century. So the presence of this technique can indicate the origin of the miniatures. In the case of MAR_79 & 93, the presence of two metallic leaves glued together point in the same direction that of the stylistic study for a German origin.¹⁰

From a methodological point of view, hyperspectral spectroscopy is a rapid and portable technique that gives images and reflectance spectra for the entire miniature. Even if, in case of mixtures or for organic pigments, the post processing of the data needs to be completed with specific point techniques (such as FORS-NIR, spectrofluorimetry with LED (LED μ SF)...). HSI shows alterations and gives an image status at a time T that allows us to follow the degradation process of the illuminations and contributes to its preservation.

ACKNOWLEDGMENTS

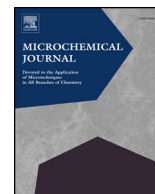
The authors thank the cultural institutions of the *Direction Régionale des Affaires Culturelles* for their support and for providing access to the Marcadé collection of manuscripts.

REFERENCES

- [1] Merryfield M. Original treatises on the arts of painting. éd. Dover. N.Y. 1967.
- [2] Mounier A, Le Bourdon G, Aupetit C, et al. Hyperspectral imaging, spectrofluorimetry, FORS and XRF for the non-invasive study of mediaeval miniatures materials. *Heritage Sci.* 2014;2:24.
- [3] Liang H, Keita K, Pannel C, Ward J. A SWIR hyperspectral imaging system for art history and art conservation in: IX Congreso Nacional del Color, Universidad de Alicante, Alicante, 29 June – 2 July 2010;2010:189–192.
- [4] Liang H. Advances in multispectral and hyperspectral imaging for archaeology and art conservation. *Appl Phys A Mater Sci Process.* 2011;106:309–323.
- [5] Ricciardi P, Delaney JK. Combining visible and infrared imaging spectroscopy with site specific, in-situ techniques for material identification and mapping. *Rev Hist Arte Sér W.* 2011;1:253–261.
- [6] Delaney JK, Ricciardi P, Deming Glinsman L, et al. Use of imaging spectroscopy, fiber optic reflectance spectroscopy, and X-ray fluorescence to map and identify pigments in illuminated manuscripts. *Stud Cons.* 2014;59:91–101.
- [7] Daniel F, Mounier A, Pérez-Arantegui J, et al. Hyperspectral imaging applied to the analysis of Goya paintings in the Museum of Zaragoza (Spain). *Mic Chem J.* 2016;126:113–120. doi:10.1016/j.microc.2015.11.044.
- [8] Vitorino T, Casini A, Cuzzi C, Melo MJ, Picollo M, Stefani L. Hyper-spectral acquisition on historically accurate reconstructions of red organic lakes. *Comp Sci.* 2014;8509:257–264.
- [9] Picollo M, Aldrovandi A, Migliori A, Giacomelli S, Scudieri M. Non-invasive XRF and UV-VIS-NIR reflectance spectroscopic analysis of materials used by Beato Angelico in the manuscript graduate N°558. *Rev Hist Arte Sér W.* 2011;1:219–227.
- [10] Gauthier M-M. Enluminures découpées au Trésor de la cathédrale de Bordeaux. *Bull Soc Nat Antiq France.* 1978;79:234–238.
- [11] Mounier A, Daniel F. Hyperspectral imaging for the study of two medieval Italian miniatures (XIIIth C.) in the “MARCADE Collection. *Stud Cons.* 2014;60(issue S1):S200–S209. DOI 10.1179/0039363015Z.S200 00000000225.
- [12] Mounier A, Denoël C, Daniel F. Hyperspectral imaging on three French medieval illuminations of the XVI century (Treasury of Bordeaux Cathedral, France). *Colour Res Appl J.* 2016;41:3. DOI: 10.1002/col.22042.
- [13] Bousmanne B, Delcourt T. Miniatures flamandes (1404–1482). BnF Ed. 2011; pp. 238–255.
- [14] Mounier A, Denoel C, Daniel F. Multidisciplinary study of medieval illuminations of Marcadé Collection (Treasury of Saint-Andre Cathedral of Bordeaux). Séries “Corpus of Illuminated Manuscripts, 23” (Illuminare, Centre for the Research of Medieval Art); 2016 (in press).
- [15] Cesaratto A, Nevin A, Valentini G, et al. A novel classification method for multispectral imaging combined with portable Raman spectroscopy for the analysis of a painting by Vincent Van Gogh. *Appl Spec.* 2013;67:1234–1241.
- [16] Couptry C. A la recherche des pigments. *Rev Hist Arte Sér W.* 2011; 1:127–136.
- [17] Bell IM, Clark RJH, Gibbs PJ. *Raman Spectroscopic Library of Natural and Synthetic Pigments (pre-~1850 AD)*. London: University College London; 1998.
- [18] Picollo M, Bacci M, Casini A, et al. Fiber optics reflectance spectroscopy: A non-destructive technique for the analysis of works of art. In: Martellucci S, Chester AN, Mignani AG, ed. *Optical Sensors and Microsystems: New Concept, Materials, Technologies*. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers; 2000:259–265.
- [19] Aceto M, Agostino A, Fenoglio G, et al. Characterization of colorants on illuminated manuscripts by portable fibre optic UV-visible-NIR reflectance spectrophotometry. *Anal Meth.* 2014;6:1488.

- [20] Cennini C. *Il libro dell'arte*. Berger-Levrault, Paris. 14th, réédité en 1991:188–313.
- [21] Kirby J. A spectrophotometric method for the identification of lake pigment dyestuffs. *Natl Gallery Techn Bull.* 1977;1:35–47.
- [22] Casini A, Cucci C, Picollo M, Stefani L, Vitorino T. Creation of hyper-spectral imaging reference database of red lake pigments. *COSCH e-Bull.* 2015;2:6.
- [23] Ricciardi P, Pallipurath A, Rose K. It's not easy being green': a spectroscopic study of green pigments used in illuminated manuscripts. *Anal Meth.* 2013;5:3819–3824.
- [24] Kühn H. Verdigris and copper resinate. *Stud Cons.* 1970;15:12–36.
- [25] Mounier A, Lazare S, Le Bourdon G, Aupetit C, Servant L, Daniel F. LED μ SF: a new portable device for fragile artworks analyses. Applications on medieval pigments. *Mic Chem J.* 2016;126C:480–487. DOI 10.1016/j.microc.2016.01.008.
- [26] Romani A, Zuccaccia C, Clementi C. An NMR and UV–visible spectroscopic study of the principal colored component of stil-de-grain lake. *Dyes Pigment* 2006;71:218–223.
- [27] Melo MJ, Otero V, Vitorino T, et al. A spectroscopic study of brazilwood paints in medieval books of hours. *Appl Spec.* 2014; 68:434–444.
- [28] Mounier A, Daniel F. Sgraffito, zwischgold et brocart appliqué. La dorure dans tous ses états au sein de quelques peintures murales (XIe - XVIe siècle) du Sud-Ouest de la France. *Archeosci Rev D'archéomét.* 2013;37:33–40.

How to cite this article: Mounier A, Daniel F. Pigments & dyes in a collection of medieval illuminations (14th–16th century). *Color Res Appl.* 2017;00:1–16. <https://doi.org/10.1002/col.22146>



Red and blue colours on 18th–19th century Japanese woodblock prints: *In situ* analyses by spectrofluorimetry and complementary non-invasive spectroscopic methods

A. Mounier^{a,*}, G. Le Bourdon^b, C. Aupetit^b, S. Lazare^b, C. Biron^a, J. Pérez-Arantegui^c, D. Almazán^d, J. Aramendia^e, N. Prieto-Taboada^e, S. Fdez-Ortiz de Vallejuelo^e, F. Daniel^a

^a IRAMAT-CRPAA. Institut de Recherche sur les Archéomatériaux (IRAMAT), UMR CNRS 5060, Centre de Recherche en Physique Appliquée à l'Archéologie (CRPAA) University Bordeaux Montaigne, Maison de l'archéologie, Esplanade des Antilles, 33607 Pessac, France

^b ISM. Institut des Sciences Moléculaires, CNRS/University of Bordeaux - UMR 5255 - Bâtiment A12, 351 Cours de la Libération, 33405 Talence, Cedex, France

^c Instituto Universitario de investigación en Ciencias Ambientales de Aragón (IUCA). Universidad de Zaragoza. Pedro Cerbuna, 12. 50009 Zaragoza, Spain

^d Departamento de Historia del Arte. Grupo "Japón", Universidad de Zaragoza, Pedro Cerbuna, 12. 50009 Zaragoza, Spain

^e Department of Analytical Chemistry, Faculty of Science and Technology, University of the Basque Country (UPV/EHU), 48940 Leioa, Spain

ARTICLE INFO

Keywords:

LED spectrofluorimetry
 Reflectance spectroscopy
 XRF
 Pigments
 Colorants
 Woodblock Japanese printings

ABSTRACT

The study of fragile artworks kept in museums requires mobile devices, short time of analysis and minimal disturbance to insure their good preservation. *In situ* reflectance spectroscopy and spectrofluorimetric studies are mostly developed for pigment characterization. A recently-designed μ spectrofluorimeter (LED μ SF) dedicated to *in situ* measurements, that uses UV-light emission diodes (LED) as excitation sources, was used to verify its potentiality for the identification of pigments and dyes. The colours of five Japanese woodblock prints from the Museum of Zaragoza (Spain) were studied by the combination of UV-VIS-IR spectroscopies and hand-held energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer (HHED-XRF), together with Raman Spectroscopy. This study focused on the analysis of red and blue colours in prints by Koryūsai, Utamaro and Eisen (18th–19th centuries). The interpretation of the *in situ* fluorescence emission spectra could be rather difficult because of the variety of pigment mixtures, natural ageing of colorants and fluorescence of the support (paper), that could lead to spectral changes or band shifts. The combination with diffuse reflectance spectroscopy (DRS), hyperspectral imaging techniques (HSI), and HHED-XRF completed the interpretation of these results. A specific database was built analyzing reference samples made in accordance with Japanese printings techniques and materials. Inorganic and organic red (vermilion, red lead, cochineal, red safflower) and blue (Prussian blue, indigo, dayflower) pigments were used alone or as a mixture to modify the hues. The identification of Prussian blue could be a clue about the relations existing between East and West and, its presence sometimes questioned the dating of some early printings.

1. Introduction

The Oriental-Asia art collection at the Museum of Zaragoza (Spain) counts about 143 printings, dated from the end of the 18th century AD to the beginning of the 20th century. Among them there are many examples in *ukiyo-e* style. This fact offers a good opportunity to improve the knowledge on painting materials in some woodblock printings from this collection.

Ukiyo-e style illustrates various facts of the Edo city (Tokyo) and scenes of everyday life (famous courtesans, Kabuki theatre, nature *etc.*). An important part of the collection is the prints representing *bijin-ga*

(beautiful women) from Edo period (1615–1868), a genre with noted artists as Isoda Koryūsai 磯田湖龍齋 (1735–1790), Kitagawa Utamaro 喜多川 歌麿 (1753–1806) and Keisai Eisen 溪斎英泉 (1790–1848) [1].

Five *ukiyo-e* woodblock prints (Fig. 1) were selected for the analytical study. The main characteristics of these prints are summarised in Table 1. In the selected *ukiyo-e* prints, there are many shades and colour tones. Among them, blue and red pigments are very common.

In *ukiyo-e* prints, there are red pigments and colorants with mineral or artificial origin (like vermilion and red lead), insect-based pigments (cochineal), or of vegetal origin [2]. In this last case, the pigments were prepared from petals (safflower), barks (Sappan wood), roots (madder),

* Corresponding author.

E-mail address: mounieraurelie33@yahoo.fr (A. Mounier).



Fig. 1. Japanese printings in the Federico Torralba collection (Museum of Zaragoza, Spain), with the point fluorimetric measurements. a) 49572, Koryūsai: The courtesan Takigawa of the *Ogi-ya* house with two kamuro. b) 49148, Koryūsai: The Mazan courtesan of the *Chōji-ya* house with the kamuro Utagi and Tasuta. c) 49225, Utamaro: O-ume and Kumenosuke. d) 49445, Utamaro: A wife of the middle rank. e) 49868, Eisen: Shuzaki on rakugan.

Table 1

Selected prints from the Oriental-Asia Art collection (Museum of Zaragoza, Spain).

Museum catalogue no.	Author	Print title	Chronology	Series title	Size (cm)
49572	Koryūsai	“The courtesan Takigawa of the <i>Ōgi-ya</i> house with two kamuro”	1776–1781	“Models for fashion: New designs as fresh as young leaves”	31 × 21.4
49148	Koryūsai	“The courtesan Mazan of the <i>Chōji-ya</i> house with the kamuro Utagi and Tasuta”	Meiji era (~1890)	“Models for fashion: New designs as fresh as young leaves”	25.1 × 17.2
49225	Utamaro	“O-ume and Kumenosuke”	Meiji era (1868–1912)	“True Feelings Compared: The Founts of Love”	38.2 × 26
49445	Utamaro	“A Wife of the Middle Rank”	Meiji era (1868–1912)	“A Guide to Women's Contemporary Styles”	37.4 × 25.4
49868	Eisen	A <i>bijin</i> (a beauty), with non-listed name	1825	“Lingering Fragrance of the Sleeve”	38.5 × 26.5

or from resin (dragon's blood).

Six blue pigments were used in Japanese woodblock engravings: inorganic (like azurite, Prussian blue, ultramarine or smalt) and organic (indigo and dayflower). Prussian blue was firstly introduced in the mid-18th century for the paintings and later for prints (at the beginning of the 19th c.). Since the introduction of Prussian blue (~1830), there are few references about mixtures with this pigment in the prints. Some researches revealed that it was mixed with yellow or red pigments, surely mixed with the same red colours as they used for indigo [3].

To obtain a purple colour, pure pigments or mixtures were used. Dayflower, the most characteristic Japanese pigment, is known to fade easily, becoming grey in contact with humidity. From about 1860, aniline, a synthetic dye, was used to obtain purple tones. Concerning the mixtures, the red pigments could be mixed with indigo and sometimes with dayflower or smalt. The combination of two or three pigments was usual and offered a large variety of hues and colours.

The study of easily-faded colorants, such as safflower or dayflower, is important for artwork conservation [4,5]. Recently, specific studies on the fluorescence of red and yellow organic colorants were done, allowing the better understanding of the main coloured species of safflower by laboratory studies [6]. Identification of madder, gardenia and berberine has been completed by *in situ* fluorimetric measurements [7].

Mobile devices are used when there is the impossibility to sample and to move artworks to the laboratories. We focused our research on the ability of three main techniques (fluorimetry, reflectance spectroscopy and X-ray fluorescence (XRF)) to draw, from ultraviolet to infrared range, the main features of the materials used in Japanese prints. Although Japanese artworks have always attracted high interest [8], materials on Japanese paintings and printings have been specially studied since 2000 by the works of Elizabeth West FitzHugh, Marco Leona and John Winter [2,9]. In their studies, the identification of pigments and dyes has been achieved by reflectance spectroscopy. Some examinations under UV light were also conducted by Fiske and Stider Morenus [10].

Although fibre optic reflectance spectroscopy (FORS) is currently used, spectrofluorimetric studies have also proved their potential for the identification of pigments and colorants on paintings, medieval manuscripts or codex [11–13]. For ten years, works have been done on mobile instrumentation, and instrumental systems for fluorimetric analysis have been especially adapted or developed [14,15]. The fluorescence study of materials used on Japanese paintings began thirty years ago by Miyoshi using a N₂ Laser for the study of some traditional pigments, recording reference spectra [16]. He analyzed an ancient painting where vermilion and gamboge were identified.

The present study focuses on the ability of combined methods as μ -spectrofluorimetry (LED μ SF), patented in 2014, and reflectance spectroscopy in the visible and infrared range to identify red and blue pigments used on a selection of five Japanese woodblock printings kept in the Museum of Zaragoza (Spain). Complementary methods have also been implemented, such as hyperspectral imaging in the visible range (HSI), XRF and portable Raman Spectroscopy.

2. Materials and methods

2.1. Materials

One of the most important steps for this study was to build a database of reference spectra. Forty samples were prepared in accordance with the Japanese woodblock printings techniques and materials. First, a mixture of pigments with a binder (rice starch) were deposited on wooden blocks, and then printed on pure cellulose paper by hand pressure. Several mixtures of pigments and colorants were done. Rice starch powder needs to be mixed with hot water to obtain the good viscosity. Most of the pigments (vermilion, red lead, cochineal, dragon's blood, madder lake, orpiment, gamboge, smalt, azurite, and indigo) and the rice starch were supplied by Kremer Pigmente. Brazilwood, red and yellow safflower are “homemade” pigments. Mixtures of pigments, such as indigo with vermilion and cochineal or indigo with orpiment, in

equal volume concentration, have been made to reproduce the mixtures described in the literature [2]. For the study of the support fluorescence, the paper was supplied by Atlantis-France, specialist in the distribution of permanent papers and cartons, equipment and supplies for preventive conservation, restoration and binding. The paper used in this study was made by paper makers from the natural fibers of *mitsumata* according the traditional methods of cooking, refining in piles and drying.¹

2.2. Instrumentation

2.2.1. LED μ -spectrofluorimeter (LED μ SF)

A detailed description of the device and its components is included in a previous article [15]. The fluorescence emission spectra were acquired using a system composed of a Thorlabs spectrometer (CCS200/M) with a spectral range from 200 to 1000 nm and a fibre optic (\varnothing 400 μ m). The UV excitation sources are composed of two low power LEDs: 285 nm (300 μ W) and 375 nm (5 mW), used with associated filters: a 320-nm filter for the first LED and a 455-nm filter for the second one, respectively. Filters allow removing the band due to the reflection of the LED and to the second order effects. Depending on the artworks to be analyzed, it may be necessary to lower the intensity of the UV sources. For fragile objects or when the signal is saturated, the source can be adjusted by neutral density filters (0.1, 0.3 or 0.6). A black occultation system can be added to exclude contributions from external light. One of the main advantages of the LED system is that it does not release heat during the measurement unlike the benchtop devices, which usually use xenon lamps requiring a cooling system.

The investigation area on the sample was about 1–2 mm in diameter for a working distance of 4 cm. Typical analysis time was set between 10 μ s to 50 s. Each spectrum was corrected taking into account the background during measurement to increase the signal-to-noise ratio. A spectral smoothing was performed.

The LED μ SF is light (weight < 1.5 kg), portable (15 \times 15 \times 8 cm) and is powered and controlled by USB connection to a portable computer and by means of a graphic interface. The prototype stand is a tripod on which a motorized translation system is easily adapted to provide a horizontal or vertical motion for accurate positioning without contact on fragile objects.

For the reference samples, the results obtained by LED μ SF were compared with those obtained using a benchtop device.

2.2.2. UV-illumination control on sensible materials

The question of the impact of UV light on the studied materials was essential. Considering the portable system, LEDs deliver low power and very short time of analysis is used (50 s maximum instead of 5 min for benchtop devices). Furthermore, density filters can be used to reduce the intensity of the incident beam on the sample. 375 nm is a commonly used excitation wavelength to observe repairs and damages on paintings that may be invisible in day light. Because LED at 285 nm is more harmful, the integration time is progressively increased, depending on the nature of the fluorescence. Iterations tests (between 5 and 10 iterations) on a same point of analysis showed that the maximum wavelength does not change.

2.2.3. Benchtop fluorescence system

Fluorimetric measurements were performed using a Horiba Jobin-Yvon Fluorolog-2 spectrofluorimeter, equipped with double monochromator on both excitation and emission beams. The excitation lamp is a 450-W high-pressure xenon lamp. A thermoelectrically cooled photomultiplier (Hamamatsu R928) is used for the signal detection, using the photon counting mode. The measurements were performed in the “front face” mode, so that, the emitted light was collected within an

angle of 22.5° in respect of the excitation beam. Fluorescence signals are expressed in “counts per second” (cps). Data acquisition and processing were computer controlled (SpectraAcq Datamax run by the Grams/32 software). Both excitation and emission spectra (recorded with 4-nm bandwidth) were corrected by instrumental factors.

2.2.4. Reflectance spectroscopy

2.2.4.1. Hyperspectral imaging (HSI). Hyperspectral remote sensors collect image data simultaneously in hundreds of narrow, adjacent spectral bands giving a continuous spectrum for each image cell. In this research, the hyperspectral CCD camera (HS-XX-V10E), developed by SPECIM has a 1600 \times 840 pixel resolution, a 2.8 nm spectral resolution and a wavelength range from 400 to 1000 nm. The painting was illuminated by two halogen lamps oriented at 45° from the paint. For the study of the Japanese woodblock printings, the experimental conditions were: working distance 80.5 cm, and analysis time about 30 s. Spectral IDAQ software provided data acquisition, storage and wavelength calibration. The treatment of the data cube was performed with ENVI 5.2 + IDL software. This technique generates data (reflectance spectra) which can be treated to obtain images (RGB, IRFC, grey colours...) [13]. In this study, only the reflectance spectra were considered.

2.2.4.2. Point-by-point diffuse reflectance spectroscopy. Colour and reflectance spectra were also measured in several points of the coloured areas of the prints. Reflectance UV–Vis spectra were recorded using a Minolta CM-2600d model portable spectrophotometer, equipped with a 52-mm barium sulphate integrating sphere (Konica Minolta), dual-beam geometry, di:8°, de:8°, a 360–740 nm wavelength range with 10 nm measurement intervals, and irradiating a 3-mm diameter area. The standard illuminant was D65, using a CIE 1964 10° standard observer. A plate of barium sulphate was used as white reference to calibrate reflectance spectra. From the dispersion of both reflectance measurements (RSCI, specular component included; and RSCE, specular component excluded), colour coordinates (L*, a*, b*) of the CIELab 1976 colour space were calculated.

2.2.4.3. Reflectance infrared spectroscopy. *In situ* infrared reflectance analyses were carried out using a portable instrument ALPHA Fourier Transform InfraRed (FTIR) Spectrometer (Bruker), equipped with a DTGS detector and an external reflection module. Spectra were obtained over 128 scans, at a resolution of 4 cm^{-1} in the 7500–400 cm^{-1} range and expressed as function of pseudo-absorbance ($\log(1/R)$). Colour chart and *ukiyo-e* prints were positioned vertically on an easel in front of the reflection module of the spectrometer to perform every measurement.

2.2.5. Hand-held energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer (HHED-XRF)

A Hand-held energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer HHED-XRF XMET5100 (Oxford Instruments, UK) equipped with a Rh tube working at a maximum voltage and current of 45 kV and 50 mA respectively, and 9 mm spot collimation was used for the *in situ* elemental characterization of the red and blue pigments of the five Japanese woodblock printings. The instrument includes: *i*) a Peltier cooled silicon drift detector (SDD) of high resolution that is able to provide an energetic resolution of 150 eV (FWHM value of the Mn K α line at -20°C) and *ii*) a PDA to control the conditions of the measurement and the spectrometer and also to save the spectral and semi-quantitative information. First, before of each *in situ* measurement day, spectra of an instrumental blank (a PTFE block) were acquired in the same conditions of the *in situ* measurements. The analyses were performed directly on the Japanese woodblock printings. The spectra (three replicates in each point of analysis) were acquired during 50 s (real time) and the voltage and current of the X-ray tube was set at

¹ www.atlantis-france.com.

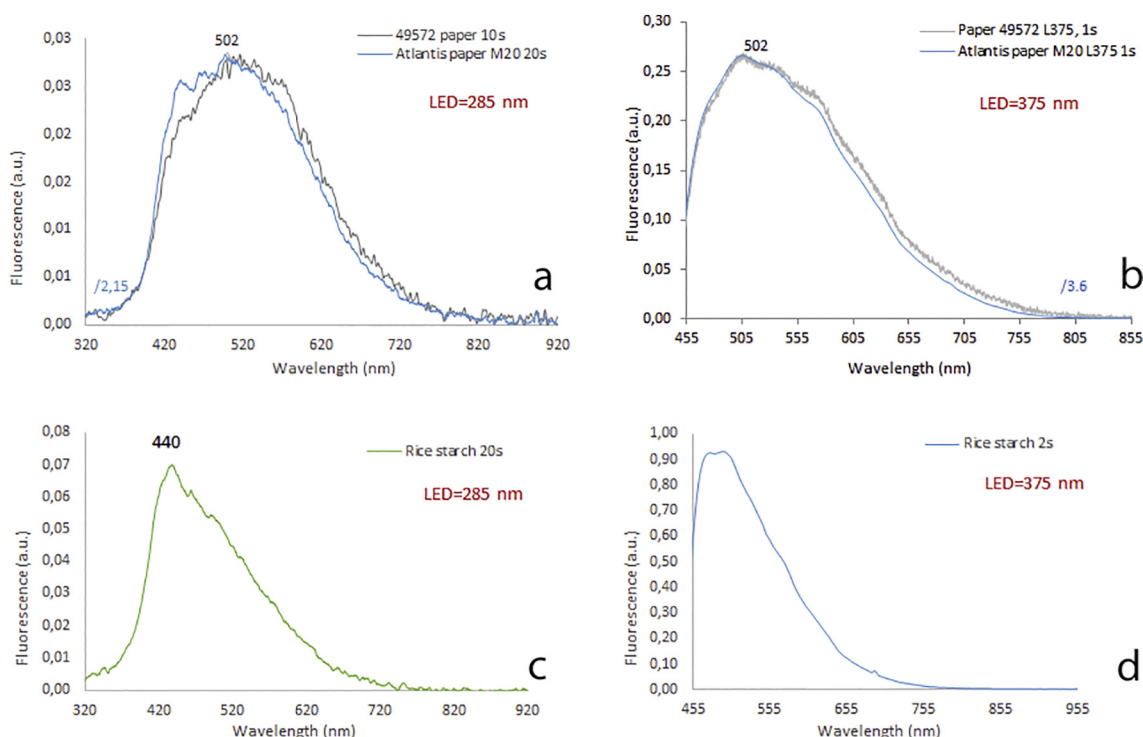


Fig. 2. Fluorescence emission spectra of the paper at λ_{em} 285 nm (a) and at λ_{em} 375 nm (b); fluorescence emission of the binder, rice starch at λ_{em} 285 nm (c) and at λ_{em} 375 nm (d), comparing the two LEDs. The paper emitted a large fluorescence band around 500 nm (a & b) and rice starch around 440 nm with the LED 285 nm (c), and the end of the diffusion with the LED at λ_{em} 375 nm was visible until 655 nm (d).

40 kV and 15 μ A respectively. The instrument implements different semi-quantification methods based on Fundamental Parameters. Considering the samples under study, two methods were used SoilFP method (for the determination of heavier elements, with atomic number higher than 18) and SoilLEFP method (for detection of lighter elements, with a lower atomic number, $Z \leq 17$). To compare the elemental results of the red and blue areas, instead of using the semi quantitative data given by the HHED-XRF, we used the normalized counts of the characteristics $K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$ or $L\beta$ lines of each element detected in the spectra.

2.2.6. Portable Raman spectroscopy

The *in situ* Raman analyses were carried out with a portable InnoRam spectrometer (B&WTEKINC., Newark, USA) equipped with a 785 nm diode laser. The spectrometer worked in a spectral range from 65 to 2500 cm^{-1} . The maximum laser power of the system is 300 mW at excitation source. For the analyzed samples, the laser power was adjusted to 1% of the total power. Spectra acquisition was done with the software BWSpec™ 3.26 (Newark, USA). The spectra were recorded with an integration time varying from 0.5 to 10 s, and with a number of accumulations varying between 10 and 50 (depending on the point of analysis in each Japanese woodblock printing, the presence of high fluorescence radiation due to the fluorescence of the Japanese paper and of the rice starch and the signal-to-noise ratio). The obtained Raman spectra were processed by the Nicolet Omnic 7.2 software (Madison, Wis., USA) and the identification was based on a comparison of the recorded spectra with standard Raman spectra from own databases as e-Visart and e-Visarch [17,18].

3. Results and discussion

3.1. Interferences in the fluorescence spectra

Before the identification of the pigments, the interferences in the spectra due to the fluorescence of the Japanese paper and of the rice

starch were examined (Fig. 2). The spectra obtained with both LED sources presented the same features. The paper of the printing (49572) emitted large fluorescence around 500 nm and it corresponded to that of the reference Japanese paper (Atlantis-France). For the rice starch, there was a fluorescence emission at about 440 nm. The fluorescence emission spectra, measured on the papers and rice starch with the LED at λ_{em} 375 nm, showed large spectra, until 655 nm. For the binder, the maximum was at 440 nm (λ_{em} 285 nm), the LED at 285 nm is more adapted to reveal this fluorescence because on the spectrum at λ_{em} 375 nm, just the end of the curve is represented due to the filter at 455 nm (Fig. 2d). Cellulose and rice starch consist of macromolecules of polysaccharides. Starch is composed essentially of polymers of anhydro-D-glucose with two fractions of glucosic polymers: amylose and amylopectin. Starch contains also < 2% of impurities (lipids, proteins and minerals) [19]. The observed fluorescence emission can be attributed to these impurities but also to the oxidation of cellulose and/or starch leading to double bonds (ketones, aldehydes). This can also be due to the remains of lignin, optical brighteners in contemporary papers, etc.

3.2. Red and blue pigment references

A fluorescence emission spectrum was recorded on each red and blue pigments mixed with rice starch and printed on pure cellulose (Fig. 3). The analysis time was very short (5 s maximum, except for madder-lake printing spectrum which required 20 s). For the red pigments, LED at 375 nm was the most adapted to excite the fluorophores which re-emit fluorescence in the visible range [13]. The binder had an influence on the spectra and it showed a large band between 400 and 555 nm (Fig. 3a). Despite the fluorescence of the paper and the binder, the red pigments showed different characteristic bands (Fig. 3a).

Vermilion (HgS), *shu* or *shin-sha*, had a maximum of fluorescence emission at 610 nm (Fig. 3a). The fluorescence of vermilion is well known and it is due to the HgS semiconductor [20,21]. The intensity was very low, therefore the band was embedded in the fluorescence caused by the binder.

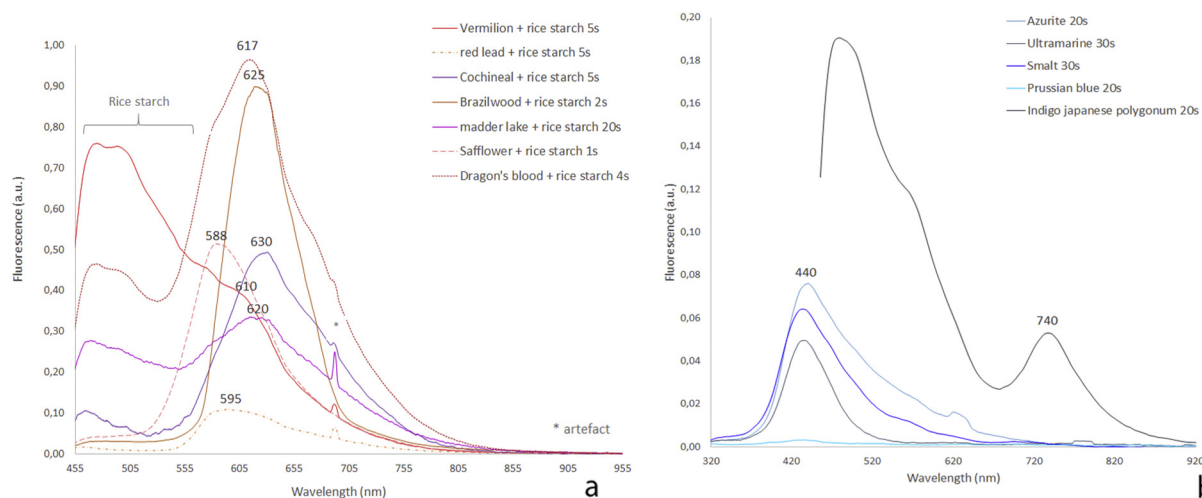


Fig. 3. a) Reference fluorescence emission spectra of the 7 reds (a) and 5 blues (b), currently used in Japanese woodblock printings, mixed with rice starch. For the red pigments ($\lambda_{em}375$ nm), the contribution of the binder was visible between 455 and 555 nm. The reds presented different spectra and features which allowed us to distinguish them. The inorganic blue pigments had the same maxima around 440 nm ($\lambda_{em}285$ nm), Prussian blue did not give any fluorescence while indigo had one specific band at 740 nm ($\lambda_{em}375$ nm). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

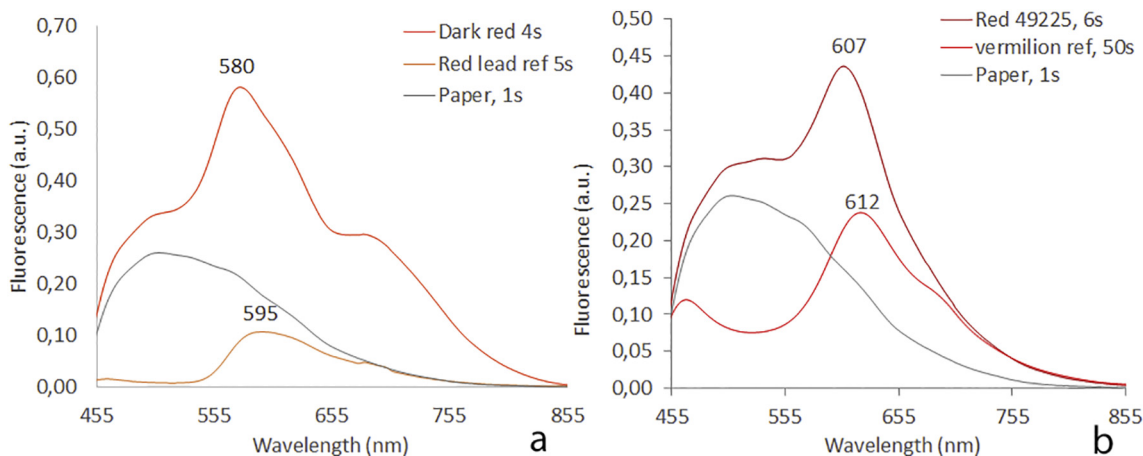


Fig. 4. Fluorescence emission of inorganic red pigments identified on the printings 49572 and 49225 ($\lambda_{em}375$ nm). Red lead (a) and vermilion (b) (in accordance with the reflectance spectra and the inflection points) seemed to have been used, even if the fluorescence of the paper shifted the characteristic band of the pigment towards shorter wavelengths. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Red lead (Pb_3O_4), *entan* or *tan*, presented a large band around 595 nm (Fig. 3a), and its fluorescence is due to irregularities in the crystal structure or to the presence of impurities [22].

It is known that Brazilwood (*Caesalpinia echinata*) existed in the Japanese palette, but Sappanwood (*Caesalpinia sappan*), imported from India, was more usual. The term “sappan” came to Europe through Dutch that named Sappan the brazilwood imported from Japan [19]. From a chemical point of view, in both cases, the main chromophore is an organic acid: brazilein [12]. The maximum fluorescence emission depended on the substrate used for the fixation of the dye, alum in our case. This maximum centred at 625 nm (Fig. 3a) can shift if other additives such as chalk or lead are used to fix the colorant [12]. Even if the analysis time was very short (2 s), the fluorescence intensity was very strong.

The fluorescence emission of cochineal can be attributed to its fluorescent anthraquinone-based constituents which are predominantly carminic, kermesic, and flavokermesic acids, and also other recently-identified minor anthraquinones [23,24]. Cochineal was known in Japan by 1800 [2]. The fluorescence maximum emission was located at 630 nm (Fig. 3a), which is in accordance with previous results obtained in pigments on medieval miniatures [15]. Several previously-published fluorimetric studies of anthraquinoid colorants showed the same

maximum (630 nm) [25–27], such as purpurin and alizarin currently used as madder lake [11,28]. In Europe madder lake was extracted from the rhizome of the *Rubia tinctorum*. Because it presents a low fluorescence, it needed an integration time of 20 s for analysis. The maximum was at about 620 nm (Fig. 3a) and it seemed to be shifted towards short wavelengths because of the fluorescence of rice starch.

Safflower (*Carthamus tinctorius*), *beni*, original from Eastern, is a sort of big thistle up to 1.5 m tall, with stiff and thorny leaves. Its composition includes two colorant groups: a yellow dye (carthamol, isocarthamol...), and a red one (the carthamone = carthamin, carthamin acid) [19]. The first presented a very intense fluorescence (Fig. 3a) and the spectrum acquisition needed an analysis time of 1 s. The wavelength of maximum fluorescence of the carthamin was about 588 nm, when it was mixed with rice starch on pure cellulose.

Dragon's blood is a resin of *Daemonorops* sp. (India, Sumatra or Malaysia). The resin is provided by the fruit, a small round berry with the size of a large cherry, covered with reversed scales. At maturity, it is covered with a layer of red resin that exudes between the scales. The dyes are flavonoids, the main of which is dracorubin, but dracorhodin, flavanes, chalcones, biflavonoids and a triflavonoid are also found as minor dyes [19]. The fluorescence intensity was very strong and the band presented its maximum at 617 nm with two small shoulders

Table 2
Spectrum features summary of reflectance spectra obtained by HSI and point-by-point diffuse reflectance spectroscopy in blue and red colours (abs.: absorption bands, infl.: inflection points, min.: minimum and max.: maximum of reflectance). The symbol * indicates doubtful assignment of a second pigment.

Museum no.	Analyzed area	Colour	Colour parameters (L*, a*, b*) (RSCE)	HSI	Diffuse reflectance spectra	Pigment
49572	Kamuro kimono	Orange	54.77; 26.27; 33.06	565 nm (infl.)	565 nm (infl.)	Red lead
49572	Courtesan kimono sleeve	Light red	52.23; 13.84; 20.2	530 nm (abs.)/570 nm (infl.)	515 nm (min.)/575 & 440 nm (infl.)	Red safflower
49572	Courtesan kimono	Light red	57.81; 11.65; 21.38	530 nm (abs.)/570 nm (infl.)	515 nm (min.)/575 & 440 nm (infl.)	Red safflower
49148	Kamuro kimono	Dark greenish blue	30.18; -4.59; 4.46	570 nm (max.)	670 nm (min.)/560 nm (max.)	Prussian blue + yellow As sulphide
49148	Man dress	Light greenish blue	44.08; -5.04; 8.26	635 nm (min.)/570 nm (max.)	670 nm (min.)/560 nm (max.)	Prussian blue + yellow *
49148	Courtesan obi flowers	Lighter greenish blue	48.17; -4.68; 10.85		670 nm (min.)/560 nm (max.)	Prussian blue + *
49148	Courtesan kimono folds	Violet blue	34.58; -2.87; 1.54	635 nm (min.)/540 nm (max.)	490-520-570-670 nm (min.)/510 nm (max.)	Prussian blue + red *
49225	Courtesan kimono folds	Pink red	46.84; 20.61; 18.24	530 & 565 nm (abs.)	600 nm (infl.)/530 & 570 nm (min.)	Vermilion + cochineal
49225	Woman kimono collar	Light red	49.47; 26.48; 24.54	590 nm (infl.)	600 nm (infl.)	Vermilion
49225	Small bow (woman)	Red	50.22; 23.42; 20.69	596 nm (infl.)	600 nm (infl.)	Vermilion
49225	Big bow (woman)	Red	46.63; 29.17; 24.89	596 nm (infl.)	600 nm (infl.)	Vermilion
49225	Woman kimono	Orange red	53.91; 10.55; 22.23	590 nm (infl.)/560 & 660 nm (abs.)	590 nm (infl.)/660 nm (min.)	Vermilion + indigo
49225	Woman kimono (decor.)	Light pink	61.09; 12.98; 25.33	590 nm (infl.)	595 nm (infl.)	Vermilion (diluted)
49225	Woman kimono sleeve	Blue + pink	39.94; 2.18; 11.48	590 nm (infl.)/560 & 660 nm (abs.)	590 nm (infl.)/660 nm (min.)	Vermilion + indigo
49445	Fan	Light blue	62.92; -4.61; 16.45	550 nm (max.)	670 nm (min.)/560 nm (max.)	Prussian blue + *
49445	Fan design	Dark blue	48.52; -4.04; 9.79	550 nm (max.)	670 nm (min.)/560 nm (max.)	Prussian blue + *
49445	Kimono flowers	Violet	40.19; 2.32; 4.15	525 nm & 660 nm (min.)	520 nm & 670 nm (min.)	Prussian blue + vermilion
49445	Lips	Red	48.45; 19.5; 20.54	590 nm (infl.)	595 nm (infl.)	Vermilion
49868	Kimono (bottom)	Light red	53.97; 25.54; 23.44	530 nm (abs.)/580 nm (infl.)	520 nm (min.)/450-460 & 585 nm (infl.)	Red safflower
49868	Sleeve edge	Light red	53.15; 25.86; 20.89	530 nm (abs.)/580 nm (infl.)	520 nm (min.)/450-460 & 585 nm (infl.)	Red safflower
49868	Obi flowers	Orange	52.61; 23.05; 25.76	530 nm (abs.)/580 nm (infl.)	520 nm (min.)/450 & 585 nm (infl.)	Red safflower + yellow pigment (As sulphide)
49868	Obi background	Green	49.08; -9.15; 9.88		660 nm (min.)/520 nm (max.)	Indigo + yellow pigment (As sulphide)
49868	Kimono (bottom)	Violet	48.06; 1.29; 4.31	594 & 645 nm (abs.)	540 & 590 & 640 nm (min.)	Dayflower

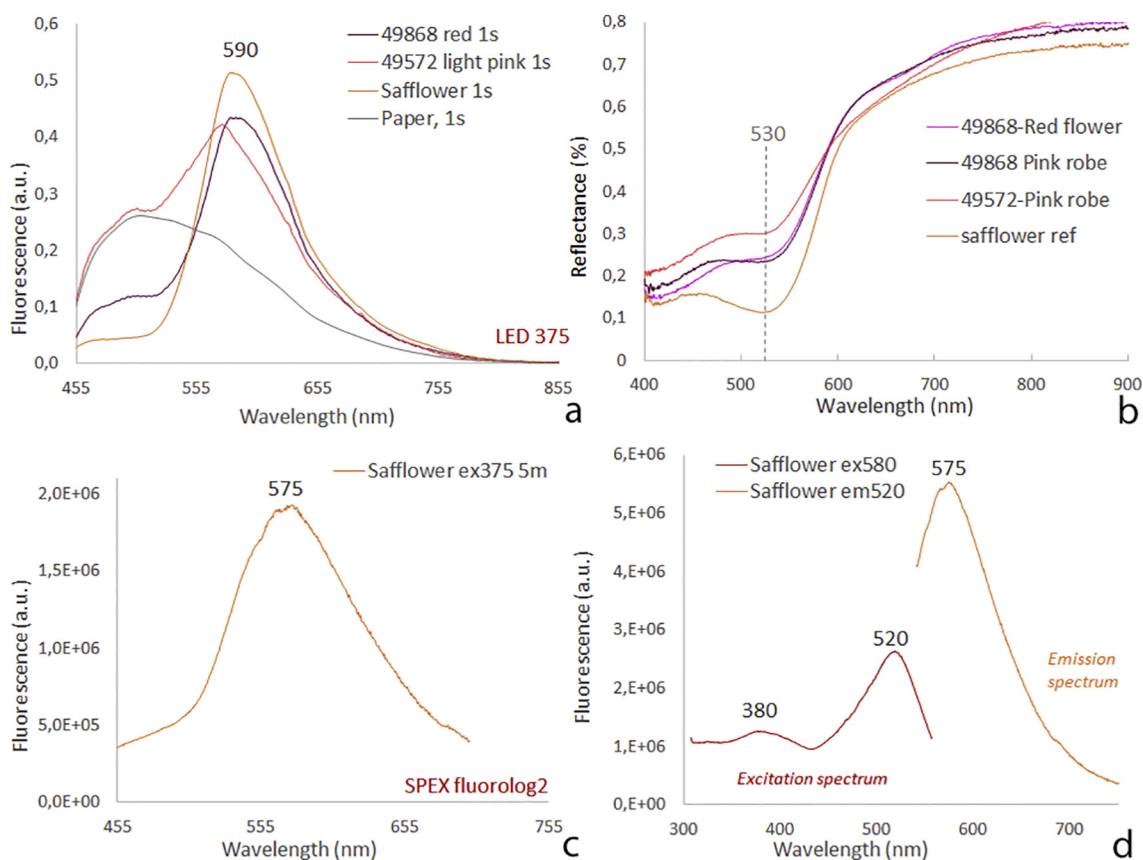


Fig. 5. Fluorescence spectra of organic red pigments of the printings 49868 and 49572 (λ_{em} 375 nm) (a) and reflectance spectra (b) in the same measurement point, with the absorption band at 530 nm which confirmed the presence of red safflower. Fluorescence emission spectrum of red safflower obtained in the benchtop device at λ_{em} 375 nm excitation wavelength (c). Excitation spectrum (observation wavelength λ_{obs} 580 nm) and emission spectrum at λ_{em} 520 nm measured in benchtop device (d), which allowed the identification of the fluorophore: the carthamin. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

around 580 and 675 nm, respectively (Fig. 3a). However, this maximum could be shifted towards short wavelengths because of the fluorescence of the binder.

Concerning blue colours, several products were used in Japanese printings. Azurite, *gunjo*, is a basic copper carbonate ($2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$). Even mostly imported from Germany, it is also Japan native. Natural ultramarine was commonly used in Japan since the 17th c. AD [2]. Ultramarine, *ruri*, is a sulphur-containing sodium aluminium silicate and its natural form is lazurite. Its identification is rare; no source is known in Japan and it was probably imported by the Dutch [2]. Artificial ultramarine was first produced in France in 1828. Smalt, *hana-konjo*, used since the 16 or 17th c., is an artificially-made pigment rich in potassium glass and its blue colour is due to cobalt [2]. Smalt and azurite have particles sized too coarse to yield smooth colours in woodblock printings, so Prussian blue was a good alternative pigment to obtain blue hues [3]. Prussian blue, *bero*, *bero-ai* or *beroin*, is an artificial pigment, a ferric ferro-cyanide ($Fe_4(Fe(CN)_6)_3 \cdot xH_2O$), first made in Germany at the beginning of the 18th c. It is not mentioned in the list of traditional Japanese palettes, but it was imported by Dutch and Chinese in mid-18th c. for paintings [2,3]. At the end of the 18th c., an increasing demand for Prussian blue in Japan was observed and its use for printings was attested around 1820–30 [3]. Prussian blue was more expensive than indigo or dayflower, but it appeared to be more resistant in time and therefore it replaced them quickly [3].

Azurite, smalt and ultramarine spectra showed bands at 440 nm when they were excited at 285 nm (Fig. 3b), which can correspond to

rice starch fluoresce. The intensity was very low. Prussian blue did not show any fluorescence, as iron is known to be a fluorescence inhibitor [29].

Indigo, *ai*, is an organic colorant and the blue constituent is indigotin ($C_{16}H_{10}O_2N_2$), extracted from several species of plants: *Polygonum tinctorium* (from China), *Indigofera tinctoria* (from India and south of Asia) and *Isatis tinctoria* (from Europe), imported later. Indigo was used in Japan in paintings since the 8th c. AD. In the 19th c., the best indigo was imported from China to Japan [2]. Indigo is known to be a stable pigment.

Indigo was revealed by using the 375 nm LED and the fluorescence spectrum presented an emission at 740 nm due to indigotin (Fig. 3b). The maximum of fluorescence emission can vary from 720 to 740 nm depending on the binder, the mixture, etc. Romani et al. showed that indigo fluoresces at 730 nm on a medieval folio dated around 800 AD, and their published spectrum was in agreement with the fluorescence-emission reference spectrum of indigo mixed with gum Arabic [30].

Dayflower (*Commelina communis*), *tsuyukusa*, is a vegetable blue/purple dye. The colorant is extracted from the petals and stored in paper leaves known as *aigami* (“indigo paper”). It loses its colour and becomes grey in presence of moisture [5]. The flowering of dayflower, a hybridized dayflower (*Commelina communis* L. var. *hortensis*, Makino) occurs during summer [5]. Today the pigment is still produced using traditional techniques. The cultivation is rare in Europe and the picking season is only one month from middle July, because the flower needs relatively high temperature (30 °C) and, as blooming is in early

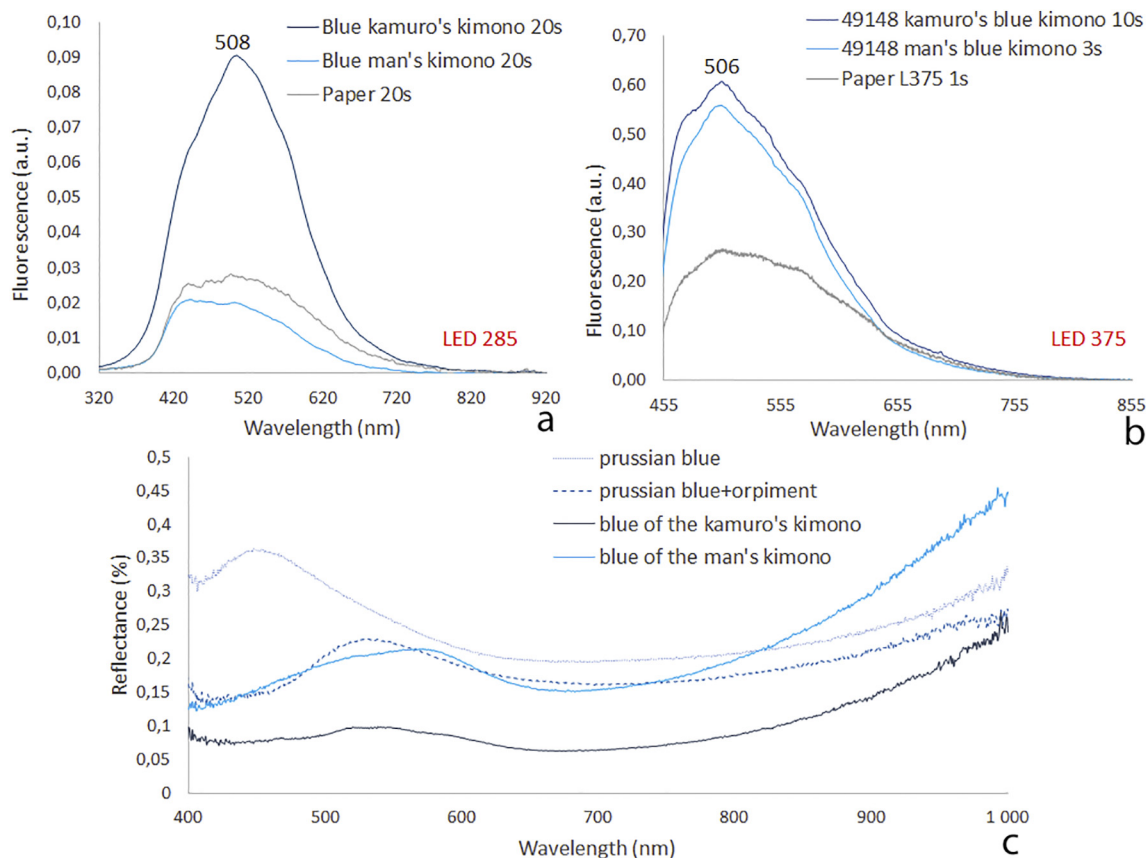


Fig. 6. Fluorescence emission obtained with both LEDs (a & b) and reflectance spectra (c) of the blue in the kimono of 49148 woodblock printing. No fluorescence due to a pigment was visible, only that of the paper appeared. Reflectance spectra indicated the presence of a mixture of Prussian blue, confirmed by infrared spectroscopy, and another red or yellow colour. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

morning, it is over before noon; the petals have to be picked from six o'clock in the morning [31]. For these limiting reasons, we have not been able to record its fluorescence spectrum yet. The pigment is a metalloanthocyanin (commelinin) composed of six molecules which have each an anthocyanin and a flavone and two atoms of magnesium [32]. In our knowledge, only reflectance spectra of dayflower have been published in an attempt to follow the fading of the dye in presence of light or moisture [4,5].

3.3. Red colours in the five woodblock printings selected for the study

Two red inorganic pigments were identified: vermilion and red lead. An orange-red pigment was used in the kamuro kimonos on a print by Koryūsai (49572). The artist is known for having used specially this colour [2]. The maximum of fluorescence emission band is at 580 nm, but it is located at 595 nm in the red lead reference (Fig. 4a). This shift towards shorter wavelengths can be explained by the important fluorescence due to the paper (455–555 nm). The use of this red pigment was confirmed by the reflectance spectra, obtained with both HSI and diffuse reflectance spectrometry, which showed an inflection point at 565 nm, attributed to red lead [33] (Table 2). The presence of Pb was also confirmed in the XRF spectra. Since, in the XRF spectra, the line at 10.5 keV could be considered as the $K\alpha$ line of As and an interference with the $L\alpha$ line of Pb, thus the $L\beta$ line at 12.5 keV for Pb was considered and the $PbL\alpha/PbL\beta$ intensity ratio was calculated in the red area and in the Japanese paper without red pigment. The ratio was

higher in the red pigment than in the Japanese paper, and then the presence of Pb was verified.

Another inorganic pigment concerned the printings by Utamaro, where bright red was used for a woman kimono (49225) and for the lips of the characters (49225 and 49445). Fluorescence spectra indicate a maximum at 607 nm, which can be attributed to vermilion (Fig. 4b). This was confirmed by the reflectance spectra which showed an inflection point near to 600 nm [33] (Table 2), and by the presence of Hg (Hg $L\alpha$ line, shown at 9.98 keV and Hg $L\beta$ line at 11.82 keV) in only the XRF spectra of the red area measurement.

Two red organic pigments had been found. The same pigment was identified in the pink edges of the kimono of the printing by Eisen (49868) and in the light pink of the courtesan kimono in that by Koryūsai (49572). The fluorescence-maximum bands (580–590 nm) (Fig. 5a) matched with red safflower, even if the fluorescence contribution due to the paper was higher for the light-pink pigment of the kimono (49572), and the paper fluorescence shifted the emission maximum towards shorter wavelengths. These results were confirmed by the reflectance spectra which showed an absorption band at 530 nm, characteristic of red safflower (Fig. 5b) [33].

In reference samples, red safflower mixed with rice starch on quartz slide showed a fluorescence maximum at 575 nm, obtained with both the portable and the benchtop devices (Fig. 5a and c). However, it is worth noting that the analysis time was 5 s with the mobile device, and 5 min with the benchtop system. Carthamin was identified as the main chromophore of safflower. This chromophore absorbed at 520 nm [6]

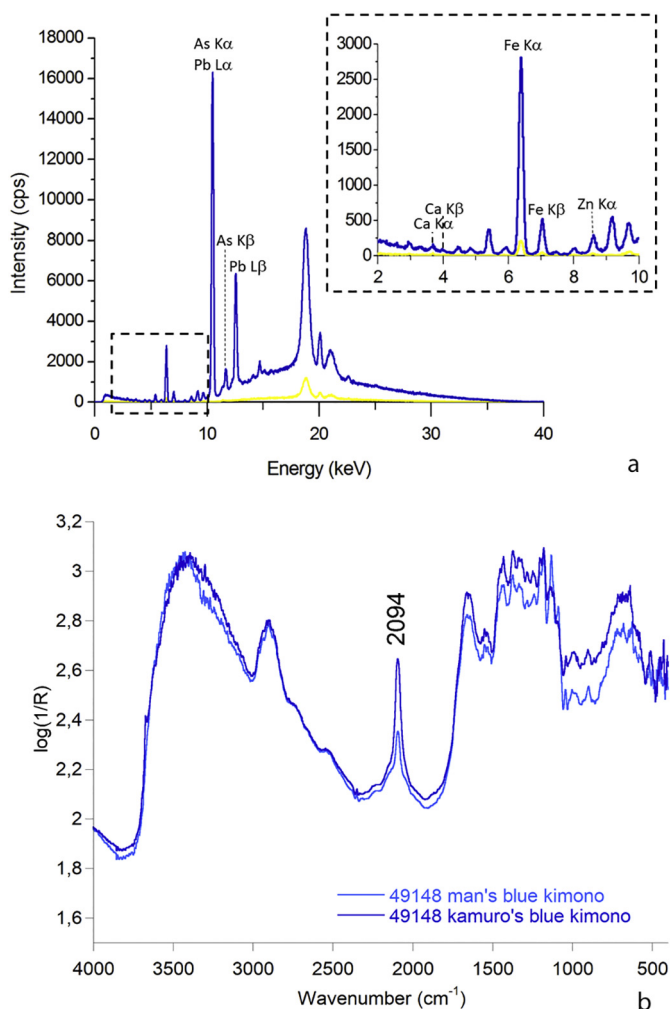


Fig. 7. a) ED-XRF spectra of the Japanese paper (yellow spectrum) and the blue of the woman kimono (blue spectrum) in the printing by Koryūsai 49148; b) infrared spectra in reflection mode of the blue in the kimono of 49148 woodblock printing. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

and, when it was excited at this wavelength, the maximum fluorescence in the emission spectrum was centred at 575 nm (Fig. 5c and d). This indicated that a LED at 520 nm would be more suitable to reveal the fluorescence of the safflower.

In the other printing by Koryūsai (49148), an insect-based colour seemed to have been used in the red-pink kimonos. The fluorescence of the paper shifted the characteristic band of the cochineal towards shorter wavelengths. The band maximum shifted from 640 nm in our reference to 610 nm. However, the reflectance spectra presented two absorption bands at 530 and 565 nm (Table 2), characteristic of this insect-based pigment, and thus they confirmed the use of cochineal [25,33].

3.4. Blue colours in the five woodblock printings selected for the study

On the second print by Koryūsai (49148), there were at least two different blue colours: a dark greenish blue in the kamuro kimono, and a light greenish blue in the man kimono. The fluorescence spectra obtained with both LEDs showed a maximum around 508 nm (Fig. 6a and b), which corresponded to the paper fluorescence. In the reference

samples, the maximum was pointed at 440 nm for azurite, smalt and ultramarine (Fig. 3b). Since no fluorescence band was observed at that position in the spectra acquired on these blue areas, Prussian blue or another blue pigment not yet registered in our database could have been used. Regarding the reflectance spectra, Prussian blue had a maximum of reflectance at 450 nm and no clear minimum band (Fig. 6c), that did not completely match with those spectra obtained on the printings. The spectra obtained in the blues of the kamuro kimono and in the man kimono presented a large absorption band, that started between 550 and 600 nm and finished slightly after 800 nm (Fig. 6c). However, the spectra matched better with the mixture of Prussian blue and a yellow pigment. The characteristic K α line at 6.4 keV and K β line at 7.08 keV of Fe, the L α line at 10.5 keV and L β line at 12.5 keV of Pb, the K α line at 10.5 keV and the K β line at 11.8 keV of As, and finally the line K α at 8.6 keV of Zn were found in the blue areas of the kamuro kimono measured by HHED-XRF. As it can be seen in Fig. 7a, As and Pb characteristic lines appeared only in the blue area (blue spectrum of Fig. 7a), not in the Japanese paper (yellow spectrum in Fig. 7a), and the K α and K β lines of Fe had lower intensity (around 210 cps for K α) on the Japanese paper than on the kamuro kimono of the print by Koryūsai (49148). The K α line of Zn was not found in ED-XRF spectra of the man kimono. Likely, in the two blue colours, Prussian blue seemed to be mixed with a yellow pigment. The presence of both characteristic lines of As in the ED-XRF spectra could refer to orpiment (As₂S₃). The presence of Pb can come from details in the drawing of the kimonos. Finally, the identification of Prussian blue was also confirmed by Raman spectroscopy which was identified for its characteristic Raman band at 2151 cm⁻¹, which is caused by the $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ stretch and mostly by infrared spectroscopic analyses. Indeed, Prussian blue (Fe₄[Fe(CN)₆]₃·xH₂O) exhibited a very specific signature in the infrared range. An intense band at about 2090 cm⁻¹ was observed in the IR reflectance spectra, ascribed to the cyano stretching vibration $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ (Fig. 7b) [34].

In conclusion, Prussian blue was identified by infrared reflectance and Raman spectroscopy; the ED-XRF spectra showed the presence of As and Fe, which confirmed the hypothesis based on reflectance spectra whose information was insufficient to verify the nature of the blue pigment. In this case, fluorimetry only made possible to propose an identification by exclusion.

Concerning the printing by Utamaro (49225), with both LEDs the fluorescence maximum around 500 nm could only be attributed to the paper (Fig. 8a and b). The absence of a band relative to a blue pigment could also suggest the presence of Prussian blue. However, a shoulder around 725 nm was observed with the 375 nm LED, which can be attributed to indigo (Fig. 8b). In this print, the reflectance spectra also suggested the use of several pigments, the blue colour being applied on a light-red pigment (Fig. 8c). The reflectance spectra could refer to the presence of indigo mixed with vermilion and another unidentified blue pigment (shoulder around 550 nm). The presence of the K α line at 8.04 keV of Cu in the ED-XRF spectra could be explained by the presence of azurite (Cu₃(CO₃)₂(OH)₂), but also by impurities coming from the board on which was placed the paper of this printing.

For the second woodblock printing by Utamaro (49445), two blue hues were employed: a dark-purple blue in the woman kimono, and a light blue in the fan. Despite the difficulty for interpreting fluorescence or reflectance spectra, ED-XRF analyses indicated the presence of Fe in both blue hues, which can be attributed to Prussian blue, and Hg in the dark-purple blue in the woman kimono, which could be a mixture of the Prussian blue with a red pigment such as vermilion, the mixture visible on the images under the microscope of Raman (Fig. 9) (Table 2). Thanks to the reflectance spectra and the elemental HHED-XRF analysis, this red pigment was identified as vermilion.

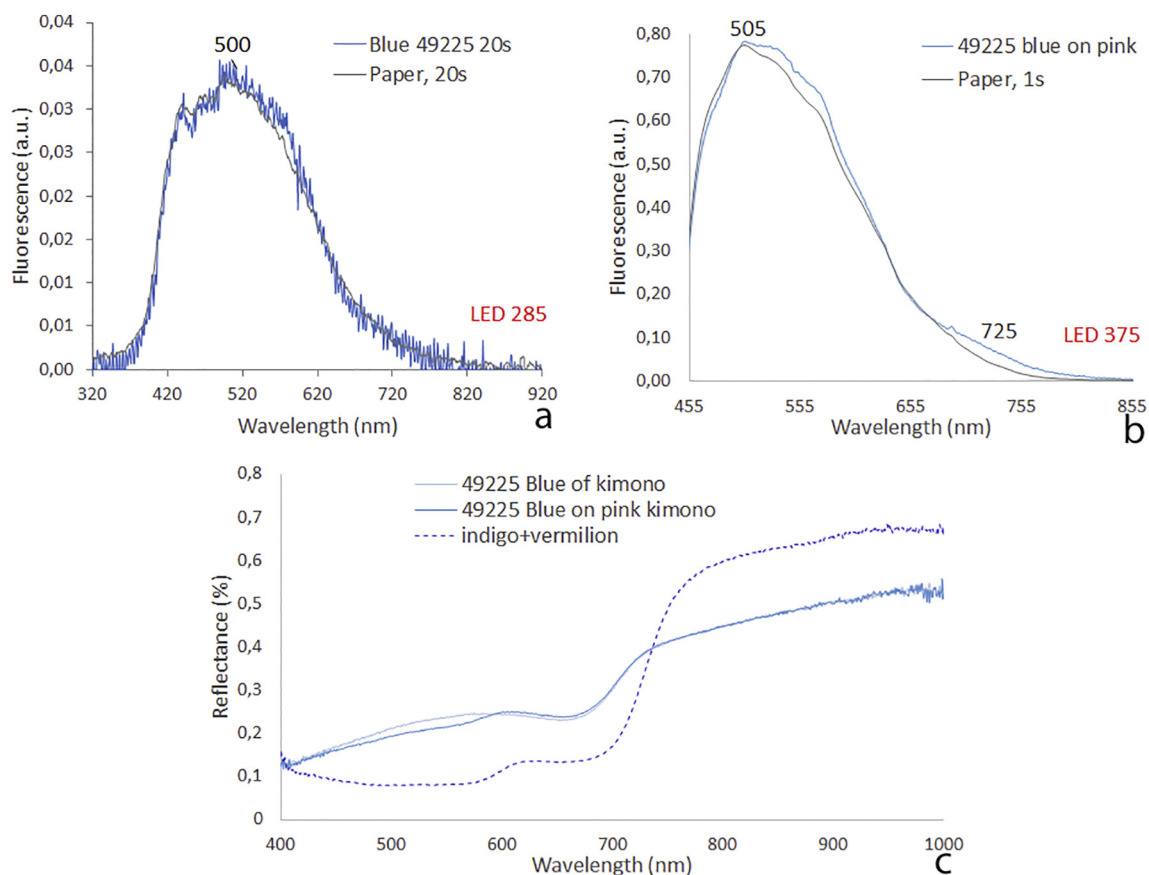


Fig. 8. Fluorescence emission obtained with both different LEDs (a & b) and reflectance spectra (c) of the blue in the kimono in the Utamaro printing 49225. A small fluorescence shoulder around 725 nm could refer to indigo. Reflectance spectra indicated a mixture of blue and red pigments, perhaps indigo, Prussian blue and vermilion. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

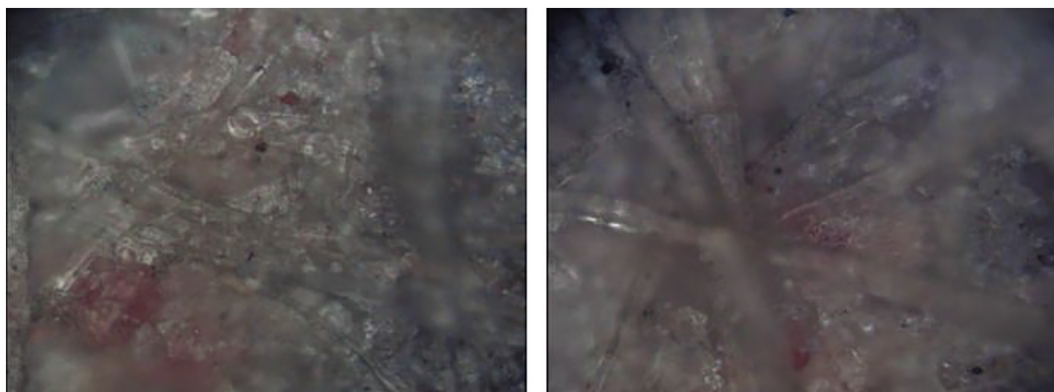


Fig. 9. Photomicrographs ($\times 50$) of the dark-purple blue surface of 49,148 woodblock printing (image length: 0.5 mm). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

3.5. Purple colours in the five woodblock printings selected for the study

Among the five printings, only that by Eisen (49868) presented a purple colour. The fluorescence spectrum obtained on the purple in the kimono bottom showed several bands (Fig. 10a). The band centred at 502 nm was due to the paper and the binder, and bands at 560, 610 and 685 nm were attributed to the pigments, surely shifted towards shorter

wavelengths due to the paper fluorescence (Fig. 10a). The band at 685 nm may be due to the fluorescence of chlorophyll residues coming from flavonoids of the leaves or flowers used during the making of the pigment [25,35]. As regards the reflectance spectrum, the two absorption bands at 594 and 645 nm indicated the presence of dayflower (Fig. 10b) [4,5,36]. At this moment, the reference fluorescence spectrum has not been recorded for this colorant, which does not allow to

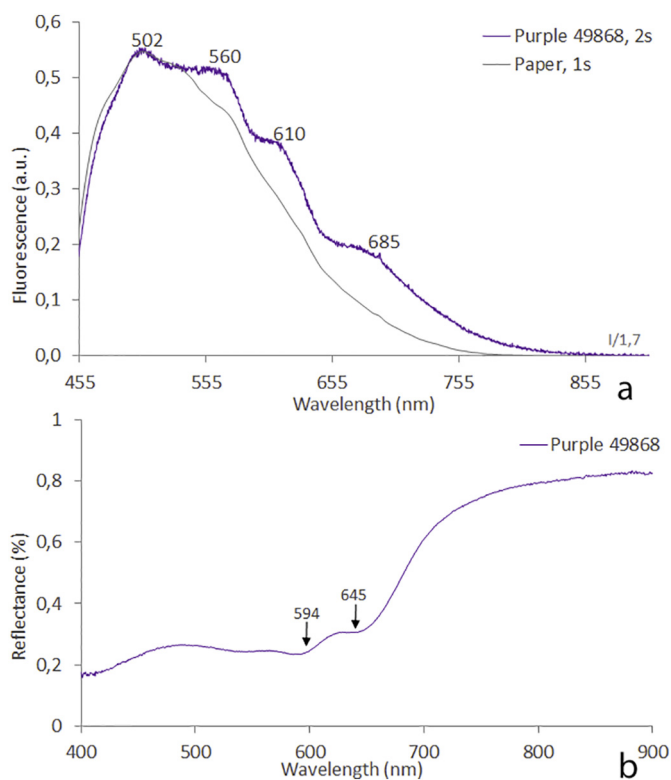


Fig. 10. Fluorescence emission $\lambda_{em}375$ nm (a) and reflectance spectra (b) of the purple colours of the Eisen printing 49868. Several bands appeared in the fluorescence spectrum and they could refer to the paper and the pigment. In the reflectance spectrum, the two absorption bands referred to dayflower [4,5]. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

certify the use of dayflower. However, the reflectance spectrum confirmed the identification of this dye in comparison with published spectra of previous studies where two absorption bands at 590 and 650 nm appeared [4,5]. In the ED-XRF spectra of this colour, the same elements that in the Japanese used paper were found, which could be attributed to an organic origin of this pigment.

To obtain a purple colour, several red and blue pigments combinations were possible. From an analytical point of view, mixtures made difficult the interpretation of fluorescence bands. For example, in vermilion/indigo mixtures excited at 375 nm, the fluorescence bands of each pigment were shifted towards shorter wavelengths. Comparing the reference fluorescence emission spectra of a single pigment and mixtures of two of them, the band at 730 nm of the indigo shifted towards 725 nm, and the band of vermilion at 612 nm shifted to 590 nm (Fig. 11a). For indigo/red safflower mixtures, the fluorescence maximum of indigo did not change, but safflower maximum shifted from 587 to 580 nm (Fig. 11b). To differentiate between vermilion (590 nm) and red safflower (580 nm) can be difficult considering only the fluorescence maximum. In this case, one solution was to consider also the fluorescence intensity and to compare the analysis time. For indigo/safflower mixture, the analysis time was short (1 s) and the band was intense, while for the indigo/vermilion mixture the time of analysis was longer (about 30 s) and the spectrum presented less fluorescence (Fig. 11c).

Some post-treatments were tested (Principal Component Analysis (PCA), subtraction, deconvolution, or Kubelka-Munk (K-M)) in order to distinguish pigments and to remove the contribution of the support and

the binder. The main treatment used for this type of analysis was the K-M theory, which consists in removing the contribution due to the absorption and auto-absorption of the pigments, it worked well when only one pigment was used and for an opaque layer. In the majority of the tests, a shift of about 10 nm towards shorter wavelengths was observed. This result was in accordance with observations in other researches [25,35,37] and it indicated a partial re-absorption by the pigment itself. This work was in progress to determine the best treatment to be applied on the case of the Japanese printings.

4. Conclusions

On this set of five Japanese woodblock printings, Prussian blue and indigo were used alone or in mixtures with red colours. The presence of Prussian blue was interesting because it can question the dating of the prints. Prussian blue was first introduced in Japan in the mid-18th c. for the paintings and in the beginning of the 19th c. for the prints. This information indicated that printings attributed to Koryūsai and Utamaro production could be reprints of the 19th or 20th c.

For the red colours, cochineal, red lead and red safflower were identified on Koryūsai printings. Vermilion was identified on Utamaro prints, on the lips and the kimono. Safflower was identified on kimonos on one by Koryūsai and on that by Eisen.

For purple colour, dayflower seemed to have been used on the Eisen print. Looking into details on the purple colour, it can be observed a grey colour which matched well with the hypothesis of the use of dayflower, known to become grey in presence of moisture.

Reflectance spectroscopy and spectrofluorimetry provided a good combination for the non-destructive analysis of fragile paintings. FORS and LED μ SF presented the advantage of being mobile and rapid techniques. As concerns LED μ SF, most of the measurements required 1 or 2 s for this application. It was a good complementary technique with reflectance spectroscopy and a good help for organic materials identification.

Finally, a special effort was done in this project to enlarge the database of fluorescence emission spectra of colorant mixtures and to improve data treatments. For a better identification of the materials, one solution would be to use a wider range of LEDs as excitation sources, to develop a post-treatment of the spectra to remove the fluorescence due to the paper and the binder, and then to correct the spectra in order to obtain the intrinsic fluorescence of the pigment.

There is no single non-invasive method for the identification of the materials in paintings. All analytical methods have advantages and limitations, *i.e.* fluorescence perturbs Raman spectra, XRF is a method for elementary analysis of inorganic compounds, IR spectroscopy does not always discriminate organic materials, and reflectance spectroscopy is difficult to interpret in the case of mixture of pigments, binders and varnishes. That is why the LED μ SF is a new method for the identification of organic and inorganic products and it is a good help in combination with more conventional non-invasive methods for the application on paintings materials.

The advantages of the method are: 1) a large database of materials can be built in similar conditions by LED μ SF, 2) in simple painting layers (one pigment type) the identification is rather good, as proved in some previous papers, 3) in complex paintings we get some information, which can be combined with other analytical techniques, and which can lead to accurate identification with data post-treatment, 4) a new device will be improved, *i.e.* having a wide choice of LED sources, in order to excite some specific fluorophores and then allowing a good discrimination between close materials.

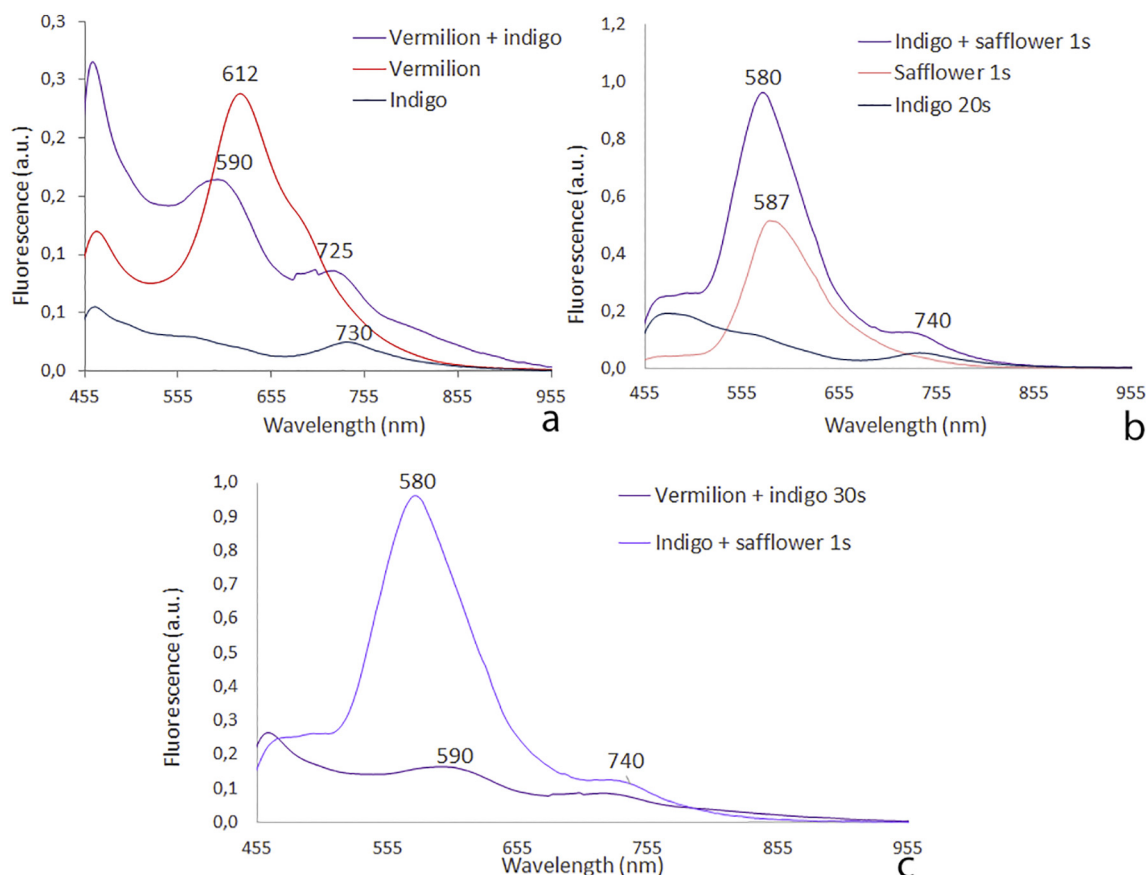


Fig. 11. Fluorescence emission spectra (λ_{em} 375 nm) of purple colours from mixtures: vermilion + indigo (a), indigo + red safflower (b), and the comparison of the two mixtures (c). To explain the difficulty of identification of each pigment in the case of mixtures, the fluorescence spectra of each pigment were also included. The mixture shifted the characteristic bands and it made difficult the identification. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Acknowledgements

The patent and realization of the LED μ SF were helped by the support of Aquitaine Science Transfert, an Aquitaine Acceleration Technology Transfer Company. Thanks to Nerea Diez-de-Pinos, curator of the Museum of Zaragoza, to authorize access to the collection.

Funding

This project has received support from the French State managed by the National Research Agency, under the program Future Investments bearing the reference ANR-10-LabX-52.

D. Almazán wants to thank the financial support of the Ministerio de Economía y Competitividad (Spain), research projects: HAR2014-55851-P and HAR2013-45058-P.

References

- [1] V.D. Almazán Tomás, El grabado japonés ukiyo-e del periodo Edo (1615–1868) en la Colección de Arte Oriental de Federico Torralba del Museo de Zaragoza: el género bijin-ga, *Artigrama*, 29 (2014), pp. 493–511.
- [2] W.E. FitzHugh, A database of pigments on Japanese Ukiyo-e paintings in the Feer Gallery of Art, in: FitzHugh, Winter, Leona (Eds.), *Studies Using Scientific Methods - Pigments in Later Japanese Paintings*, Freer Gallery of Art-occasional papers-New series, vol. 1, Smithsonian Institution, 2003, pp. 1–48.
- [3] H.D. Smith, Hokusai and the blue revolution in Edo prints, in: John T. Carpenter (Ed.), *Hokusai and His Age: Ukiyo-e Painting, Printmaking, and Book Illustration in Late Edo Japan*, Hotei Publishing, Amsterdam, 2005, pp. 234–269.
- [4] S.A. Connors, P.M. Whitmore, R.S. Keyes, E.I. Coombs, The identification and light sensitivity of Japanese woodblock print colorants: the impact on art history and preservation, Scientific research on the pictorial arts of Asia, in: Paul Jett, John Winter, Blyttie McCarthy (Eds.), *Proceedings of the Second Forbes Symposium at the Freer Gallery of Art, in association with the Freer Gallery of Art, Smithsonian Institution*, 2005, pp. 35–47.
- [5] S. Sasaki, E.I. Coombs, Dayflower blue: its appearance and lightfastness in traditional Japanese prints, Scientific research on the pictorial arts of Asia, in: Paul Jett, John Winter, Blyttie McCarthy (Eds.), *Proceedings of the Second Forbes Symposium at the Freer Gallery of Art, in association with the Freer Gallery of Art, Smithsonian Institution*, 2005, pp. 48–56.
- [6] C. Clementi, G. Basconi, R. Pellegrino, A. Romani, *Carthamus tinctorius* L.: a photophysical study of the main coloured species for artworks diagnostic purposes, *Dyes Pigments* 103 (2014) 127–137.
- [7] M. Derrick, R. Newman, J. Wright, Characterization of yellow and red natural organic colorants on Japanese woodblock prints by EEM fluorescence spectroscopy, *J. Amer. Inst. Cons.* (2017), <http://dx.doi.org/10.1080/01971360.2016.1275438>.
- [8] E.W. FitzHugh, A Pigment Census of Japanese Ukiyo-e Paintings in the Freer Gallery of Art, *Ars Orientalis*, Vol. 11 (1979), pp. 27–38.
- [9] M. Leona, J. Winter, Fiber optic reflectance spectroscopy: a unique tool for the investigation of Japanese paintings, *Stud. Conserv.* 46 (3) (2001) 153–162.
- [10] B. Fiske, L. Stiber Morenus, Ultraviolet and infrared examination of Japanese woodblock prints: identifying reds and blues, *The Book and Paper Group Annual*, 23 (2004), pp. 21–32.
- [11] A. Claro, M.J. Melo, S. Schäfer, J.S. Seixas de Melo, F. Pina, K. Jan van den Berg, A. Burnstock, The use of microspectrofluorimetry for the characterization of lake pigments, *Talanta* 74 (2008) 922–929.
- [12] M.J. Melo, V. Otero, T. Vitorino, R. Araujo, V.S.F. Muralha, A. Lemos, M. Picollo, A spectroscopic study of brazilwood paints in medieval books of hours, *Appl. Spectrosc.* 68 (4) (2014) 434–444.
- [13] A. Mounier, G. Le Bourdon, C. Aupetit, C. Belin, L. Servant, S. Lazare, Y. Lefrais, F. Daniel, Hyperspectral imaging, spectrofluorimetry, FORS and XRF for the non-invasive study of mediaeval miniatures materials, *Herit. Sci.* 2 (24) (2014).
- [14] M. Aceto, A. Idone, A. Agostino, G. Fenoglio, M. Gulmini, P. Baraldi, F. Crivello, Non invasive investigation on a VI century purple codex from Brescia, Italy, *Spectrochim. Acta A* 117 (2014) 34–41.
- [15] A. Mounier, S. Lazare, G. Le Bourdon, C. Aupetit, L. Servant, F. Daniel, LED μ SF: a new portable device for fragile artworks analyses. Applications on medieval pigments, *Microchem. J.* 126C (2016) 480–487.
- [16] T. Miyoshi, Fluorescence from colours used for Japanese paintings under N₂ laser excitation, *Jpn. J. Appl. Phys.* 27 (1988) 627–630.
- [17] K. Castro, M. Pérez-Alonso, M.D. Rodríguez-Laso, L.Á. Fernández, J.M. Madariaga,

- On-line FT-Raman and dispersive Raman spectra database of artists' materials (e-VISART database), *Anal. Bioanal. Chem.* 382 (2005) 248–258.
- [18] M. Pérez-Alonso, K. Castro, J.M. Madariaga, Vibrational spectroscopic techniques for the analysis of artefacts with historical, artistic and archaeological value, *Curr. Anal. Chem.* 2 (2006) 89–100.
- [19] F. Perego, *Dictionnaire des matériaux du peintre*, Édition Belin, Paris, (2005) (895 pp).
- [20] M. Oujja, A. García, C.R. Romero, J. Vázquez de Aldana, P. Moreno, M. Castillejo, UV laser removal of varnish on tempera paints with nanosecond and femtosecond pulses, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 4625–4631.
- [21] M. Oujja, M. Sanz, E. Rebollar, J.F. Marco, C. Domingo, P. Pouli, S. Kogou, C. Fotakis, M. Castillejo, Wavelength and pulse duration effects on laser induced changes on raw pigments used in paintings, *Spectrochim. Acta A* 102 (2013) 7–14.
- [22] E.R. De la Rie, Fluorescence of paint and varnish layers (part I), *Stud. Conserv.* 27 (1982) 1–7; (part II), *Stud. Conserv.* 27 (1982) 65–69; (part III), *Stud. Conserv.* 27 (1982) 102–108.
- [23] K. Stathopoulou, L. Valianou, A.L. Skaltsounis, I. Karapanagiotis, P. Magiatis, Structure elucidation and chromatographic identification of anthraquinone components of cochineal (*Dactylopius coccus*) detected in historical objects, *Anal. Chim. Acta* 804 (2013) 264–272.
- [24] P.L. Lang, M.V. Orna, L.J. Richwine, T.F. Mathews, R.S. Nelson, The visible and infrared microspectroscopic characterization of organic red pigments removed from three medieval byzantine manuscripts, *Microchem. J.* 46 (1992) 234–248.
- [25] C. Clementi, B. Doherty, P.L. Gentili, C. Miliani, A. Romani, B.G. Brunetti, A. Sgamellotti, Vibrational and electronic properties of paintings lakes, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 92 (2008) 25–33.
- [26] D. Comelli, A. Nevin, G. Valentini, I. Osticioli, E.M. Castellucci, L. Toniolo, D. Gulotta, R. Cubeddu, Insights into Masolino's wall paintings in Castiglione Olona: advanced reflectance and fluorescence imaging analysis, *J. Cult. Herit.* 12 (2011) 11–18.
- [27] A. Nevin, I. Osticioli, D. Comelli, Galassi, A. Gallone, G. Valentini, R. Cubeddu, Advances in the analysis of red lake from 15th and 16th C. paintings using fluorescence and Raman spectroscopy, 10th International Conference on Non-Destructive Investigations and Microanalysis for the Diagnostics and Conservation of Cultural and Environmental Heritage, (2011) Florence, Italy, April 2011, pp. 13–15.
- [28] C. Miliani, A. Romani, G. Favaro, Acidichromatic effects in 1,2-di- and 1,2,4-trihydroxyanthraquinones. A spectrophotometric and fluorimetric study, *J. Phys. Org. Chem.* 13 (2000) 141–150.
- [29] A. Casini, F. Loti, M. Picollo, L. Stefani, A. Aldrovandi, Fourier transform interferometric imaging spectrometry: a new tool for the study of reflectance & fluorescence of polychrome surfaces, *Conserv. Sci.* 38 (2002) 248–252.
- [30] A. Romani, C. Clementi, C. Miliani, B.G. Brunetti, A. Sgamellotti, G. Favaro, Portable equipment for luminescence lifetime measurements on surfaces, *Appl. Spectrosc.* 62 (12) (2008) 1395–1399.
- [31] S. Sasaki, P. Webber, A study of dayflower blue used in ukiyo-e prints, *Stud. Conserv.* 47 (sup3) (2002) 185–188.
- [32] T. Rondo, K. Yoshida, M. Yoshikane, T. Goto, Mechanism for color development in purple flower of *Commumelina communis*, *Agric. Biol. Chem.* 55 (11) (1991) 2919–2921.
- [33] M. Aceto, A. Agostino, G. Fenoglio, A. Idone, M. Gulmini, M. Picollo, P. Ricciardi, J.K. Delaney, Characterisation of colourants on illuminated manuscripts by portable fibre optic UV-visible-NIR reflectance spectrophotometry, *Anal. Methods* (2014), <http://dx.doi.org/10.1039/c3ay41904e>.
- [34] M. Derrick, D. Stulik, J.M. Landry, *Infrared Spectroscopy in Conservation Science*, The Getty Conservation Institute, Coll. Scientific Tools for Conservation, Los Angeles, (1999) (235 pp.).
- [35] A. Romani, C. Clementi, C. Miliani, G. Favaro, Fluorescence spectroscopy: a powerful technique for the noninvasive characterization of artworks, *Acc. Chem. Res.* 43 (6) (2010) 837–846.
- [36] S. Shimoyama, H. Matsui, Y. Shimoyama, Non-destructive identification of blue colorants in Ukiyo-e prints by visible-near infrared reflection spectrum obtained with a portable spectrophotometer using fiber optics, *Jap. Soc. Analyt. Chem. Bunseki Kagaku* 55 (2) (2006) 121–126.
- [37] C. Clementi, C. Miliani, G. Verri, S. Sotiropoulou, A. Romani, B.G. Brunetti, A. Sgamellotti, Application of the Kubelka-Munk correction of self-absorption of fluorescence emission in carmine lake paint layers, *Appl. Spectrosc.* 63 (12) (2009) 1323–1330.

LED μ SF : un nouvel outil pour l'étude de la fluorescence UV des matériaux du patrimoine culturel

Aurélie Mounier¹, Sylvain Lazare², Daniel Floréal¹

¹ Institut de recherche sur les archéomatériaux (IRAMAT), UMR CNRS 5060, Centre de recherche en physique appliquée à l'archéologie (CRPAA), Université Bordeaux-Montaigne, Maison de l'archéologie – Esplanade des Antilles 33607 Pessac, France
(contact : mounieraurelie33@yahoo.fr)

² ISM, Institut des sciences moléculaires, CNRS / Université Bordeaux, UMR 5255 – Bâtiment A12, 351 Cours de la Libération, 33405 Talence, Cedex, France

Introduction

La photoluminescence est un phénomène d'émission de photons par un atome ou une molécule dans un état électronique excité par l'absorption de photons. L'émission de fluorescence est un des processus de désexcitation radiatifs de la photoluminescence, avec des temps de vie de 10^{-10} - 10^{-7} s [1]. La fluorescence, connue depuis le XVI^e siècle, est théorisée par Stokes au milieu du XIX^e siècle [2].

Dans le domaine de l'examen des objets culturels, les méthodes qui s'appuient sur l'émission de fluorescence se sont développées après l'invention de la lampe de Wood (1913), notamment pour l'examen de surface des peintures anciennes : l'observation sous éclairage UV peut, par exemple, mettre en évidence, d'éventuels repeints ou restaurations récentes. Basée sur cette émission de fluorescence de certains matériaux, la spectrofluorimétrie est une technique d'analyse très sensible utilisée essentiellement pour l'étude de composés organiques. Dès la fin des années 1970, les travaux de René de La Rie [3] ont permis d'établir les propriétés de fluorescence de certains pigments, liants et vernis.

Ce chapitre se propose de rappeler les principes de la spectrofluorimétrie avant de développer les caractéristiques techniques des nouveaux instruments portables. Les méthodes de traitement et d'interprétation des données sont explicitées et illustrées par la présentation de spectres de produits purs frais et dégradés (pigments, colorants,

liants et supports). La difficulté de l'étude par spectrofluorimétrie des mélanges de composés et des produits dégradés est présentée sur la base d'exemples.

1 Principe de la spectrofluorimétrie

1.1 Rappel des principes physiques

On appelle *fluorimétrie* et *spectrofluorimétrie* les techniques d'analyse qui consistent à analyser le phénomène de fluorescence des molécules ou atomes. La fluorescence est un phénomène d'émission de rayonnement électromagnétique (ou photons) par une molécule (ou un atome) suite à l'excitation de cette dernière (ou de ce dernier) par absorption d'un rayonnement électromagnétique de plus forte énergie. Dans le cas de la fluorescence moléculaire, on utilise, afin d'exciter les molécules, un rayonnement monochromatique ultraviolet ou visible. On parle de fluorescence moléculaire ou de fluorescence UV. Toute molécule capable d'absorber dans l'UV-visible est appelée chromophore. Les groupes d'atomes étant capables de réémettre l'énergie absorbée sous forme de rayonnement électromagnétique sont appelés fluorophores. Il existe pour des molécules excitées par absorption de photons deux phénomènes distincts d'émission de lumière (photoluminescence) : la phosphorescence et la fluorescence. La différence entre les deux consiste en des différences de transitions électroniques, et se traduit par un phénomène plus lent dans le cas de la phosphorescence (Figure 1) [2].

L'excitation des molécules intervient par transition des électrons constituant la liaison entre deux atomes d'une molécule. L'énergie transportée par des photons UV-visible permet en effet de faire passer ces électrons d'un niveau fondamental, d'énergie basse, vers un niveau excité, d'énergie plus élevée. L'énergie des molécules augmente elle aussi, on dit alors qu'elles sont excitées. Ce phénomène est appelé *absorption*. Dans un second temps, la molécule perd son excès d'énergie. Cette perte d'énergie peut être accompagnée de l'émission de photons, on parle alors de *transitions radiatives*, et les photons émis sont à l'origine du phénomène de fluorescence [2].

1.2 Spectrofluorimètre de laboratoire « classique »

Il existe deux types généraux d'instruments : les fluorimètres à filtres et les spectrofluorimètres à monochromateurs réseaux. Dans les deux cas, la lumière excitatrice passe par le filtre ou le monochromateur, puis par l'échantillon qui peut absorber une partie du rayonnement, induisant la fluorescence de certaines molécules de l'échantillon. Une partie de la lumière de fluorescence est ensuite concentrée sur un filtre (ou un monochromateur), qui est parfois placé à un angle de 90° par rapport à la lumière d'excitation ce qui est souvent le cas pour les échantillons solides. La lumière émise par l'échantillon est ensuite captée par un détecteur.

Diverses sources lumineuses peuvent être utilisées comme sources d'excitation : les lasers (fluorimétrie induite par Laser ou LiF), les photodiodes et des lampes comme les arcs au xénon et lampes à vapeur de mercure.

En laboratoire, les spectrofluorimètres « classiques » sont des systèmes imposants, composés d'une lampe au xénon et d'un double monochromateur allant de l'UV à l'IR. À titre d'exemple, le spectrofluorimètre SPEX Fluorolog, modèle 212 (Horiba

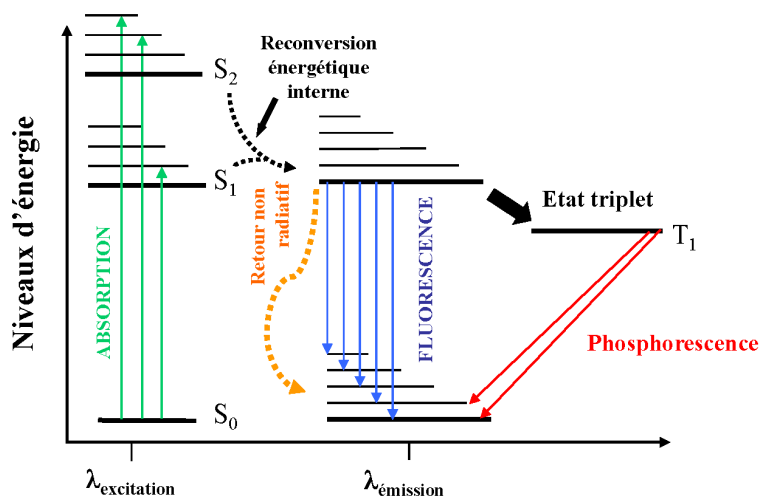


FIGURE 1 – Diagramme de Perrin-Jablonski et illustration des positions relatives des bandes d'absorption, de fluorescence et de phosphorescence.

Jobin-Yvon) utilisé pour nos recherches, se compose d'une source à arc au xénon de 450 W, donnant un rayonnement polychromatique continu, d'un double monochromateur constitué de réseaux plans pour l'excitation, d'un compartiment porte-échantillon, d'un second double monochromateur à réseaux pour l'émission et d'un photomultiplicateur.

Les appareils enregistrent soit le spectre d'excitation, soit le spectre d'émission de fluorescence¹, soit les deux simultanément ce qui permet d'obtenir des cartographies excitation / émission. Les spectres d'émission de fluorescence sont en général collectés à 90°.

Les appareils qui enregistrent les spectres d'excitation présentent l'avantage de compléter la caractérisation des fluorophores responsables de l'émission de fluorescence. Cependant, l'intensité du faisceau délivrée par l'ensemble lampe et monochromateur varie en fonction de la longueur d'onde d'excitation. Ces fluctuations perturbent donc la mesure d'un spectre d'excitation. Le spectre corrigé, sera donc égal au rapport entre le spectre mesuré et une fonction de correction qui peut être déterminée grâce au dispositif de comptage de photons. Le dispositif consiste en une cuve triangulaire contenant une solution de référence (généralement de la rhodamine) très concentrée et dont l'intensité du spectre d'émission ne dépend pas de la longueur d'onde d'excitation. La solution absorbe la totalité du faisceau exciteur et réémet vers le photomultiplicateur une image des fluctuations de la cellule d'excitation.

Ce système comporte une chambre d'analyse relativement petite permettant de travailler sur des lames de quartz ou des cellules avec une zone d'analyse de 1 cm x 5 mm. Il est donc, avec ce système, impossible d'analyser les objets de manière non invasive. Or, le déplacement d'œuvres de leur lieu de stockage (musée, réserves...) vers les

1. Illustration d'un spectre d'émission de fluorescence et d'un spectre d'excitation sur la Figure 4.

laboratoires reste souvent limité, voire exceptionnel. L'impossibilité de prélever, ou de déplacer ces œuvres rendait impossible leur analyse par ces systèmes classiques ; il est toutefois possible d'équiper l'instrument (par exemple dans notre laboratoire : iHR Fluorolog 320 [Horiba Jobin-Yvon]) d'une fibre optique et d'un microscope pour pouvoir étudier les objets qui peuvent être déplacés au laboratoire.

1.3 Spectres de fluorescence

Du fait de l'existence des phénomènes de relaxation vibrationnelle, la position du maximum d'émission de fluorescence d'une molécule se situe à une énergie plus basse que son maximum d'absorption, soit à une longueur d'onde plus grande. La bande d'émission se situe en général dans le domaine UV-visible-IR du spectre électromagnétique. Plusieurs paramètres sont importants dans l'étude d'un spectre, en particulier, la forme du spectre, l'intensité de luminescence, la longueur d'onde du maximum d'intensité, la largeur à mi-hauteur des bandes, etc. Dans certaines conditions (faibles concentrations, composés purs...) il existe, comme pour la spectrométrie d'absorption, une relation de proportionnalité entre l'intensité de fluorescence et la concentration de l'espèce considérée. La spectrofluorimétrie peut donc parfois permettre de faire de l'analyse quantitative.

La forme du spectre de fluorescence pour une molécule ne dépend pas de la longueur d'onde excitatrice. Cependant, dans le cas d'un mélange de composés, tous les composés ne sont pas excités de la même façon en fonction de la longueur d'onde excitatrice choisie. Le spectre de fluorescence d'un mélange de composés varie donc en fonction de la longueur d'onde excitatrice [2].

2 Spectrofluorimètres portables

2.1 Aperçu des systèmes existants

Le spectrofluorimètre portable permet d'abolir la limite de taille des objets analysés et de déplacer l'instrument auprès de l'objet. Le principe général est de miniaturiser le détecteur, de choisir des sources d'excitation LED avec des fibres optiques pour transmettre le signal lumineux d'excitation et d'émission de fluorescence.

B. Brunetti et C. Miliani ont, par exemple, effectué un développement dans le cadre du projet européen CHARISMA² afin de pouvoir, avec un même système, enregistrer les spectres de réflectance, de fluorescence et de durée de vie de fluorescence des composés [4]. Leur appareil comprend des sources diodes lasers (LEDs à 375, 455 et 650 nm) pour la mesure de fluorescence, une lampe halogène-deutérium pour les mesures d'absorption et des sources diode laser pulsées pour mesurer les durées de vie. Trois détecteurs sont nécessaires pour récolter le signal (des capteurs CCD). La zone d'analyse est d'environ 5 mm². Même si les composants étaient les plus petits disponibles sur le marché en 2011, le système est assez volumineux dans son ensemble et est plus transportable que portable puisqu'il nécessite l'emploi d'un chariot pour poser les différents composants. Les équipes italiennes ont montré l'intérêt de la

2. Cultural Heritage Advanced Research Infrastructures : Synergy for a Multidisciplinary Approach to Conservation/Restoration, FP7 Capacities – specific Programme Integrated Activities for Research Infrastructures, n° 228330.

fluorescence UV, notamment pour l'identification de l'indigo [5]. Ils ont intégré des traitements mathématiques à leurs données comme la formule de Kubelka-Munk afin d'éliminer les phénomènes d'auto-absorption permettant de visualiser uniquement la fluorescence émise [6].

D'autres systèmes sont disponibles sur le marché comme celui proposé par Ocean Optics (système Jazz). Il nécessite des modules spécifiques pour les différentes configurations de mesure et leur manipulation n'est pas toujours aisée, ce qui nous a amené à développer notre propre système en fonction des contraintes précisées plus haut. Le système devait être léger, portable, permettant des temps d'analyse très courts tout en maîtrisant la puissance des LEDs et le temps d'analyse afin d'adapter les conditions opératoires à tout type de matériau.

2.2 Développement d'un système original : le LED μ SF

Nous présentons ici les phases du développement du micro-spectrofluorimètre portable à LED (LED μ SF)³ (Figure 2a, b, c, d).

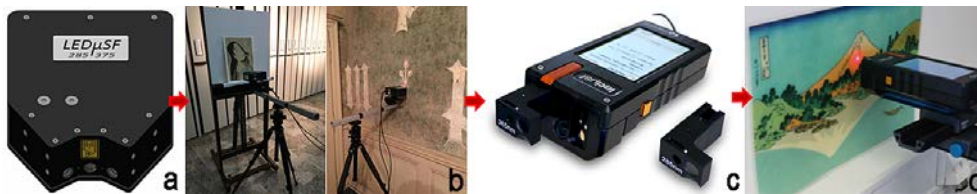


FIGURE 2 – (a) Premier prototype réalisé par une société locale, Erma Electronique avec deux LEDs excitatrices; (b) LED μ SF v1 en situation devant une estampe japonaise du musée de Saragosse (Espagne) et devant une peinture murale du château de Germolles en Bourgogne (France); (c) LED μ SF v2 augmenté de modules LED + filtres offrant une large gamme d'excitatrices allant de l'UV à l'IR et d'une LED blanche pour enregistrer à la fois les spectres d'émission de fluorescence et de réflectance. L'appareil est commercialisé par Freiberg Instruments (Allemagne); (d) LED μ SF v2 devant une estampe, le réglage de la mise au point est réalisé grâce à deux lasers rouge.

Le spectromètre Thorlabs, CCS200 / M qui équipait la 1ere version (Figure 2a et b) a été remplacé par un spectromètre Qmini Wide VIS (Pembroke Instruments) pour la version 2 (Freiberg Instruments, Figure 2c et d). La gamme spectrale de ce dernier s'étend de 200 à 1000 nm. Le signal entre dans le spectromètre par une fibre optique (\varnothing 400 μ m).

Pour l'excitation des matériaux, les sources UV sont dans la version 1, des LEDs de faible puissance et de différentes longueurs d'onde : 285 nm (300 μ W) et 375 nm

3. Le système LED μ SF a été conçu et développé en partenariat entre d'une part, le Centre de Recherche en Physique Appliquée à l'Archéologie, une des composantes de l'Institut de Recherche sur les ArchéoMAtériaux (IRAMAT-CRPAA) de l'Université Bordeaux Montaigne et, d'autre part, l'Institut des Sciences Moléculaires (ISM) de l'Université de Bordeaux. Grâce à l'accompagnement d'Aquitaine Science Transfert, le dispositif a fait l'objet d'un dépôt de brevet auprès de l'Institut National de Protection Intellectuelle (INPI) le 24 décembre 2014 (France n° 14 63318). L'extension géographique de la protection du brevet a été faite le 23 décembre 2015 par le dépôt d'une demande internationale au titre du Traité de Coopération en matière de Brevet (PCT/FR2015/053744). La SATT Aquitaine a conduit l'étude marketing et financé la réalisation d'un prototype industriel. Une société locale, Erma Electronique (Groupe Charbonnier, Lateste) a livré le premier prototype fin juillet 2015. Le second prototype, livré en 2018, a été réalisé en collaboration avec la société Freiberg Instruments (Allemagne) avec qui une licence d'exploitation a été signée en juillet 2018.

(5 mW) avec des filtres passe-hauts associés (respectivement 320 nm pour la première et 455 nm pour la seconde). La version 2 offre un nombre de modules (LED + filtres) plus importants et interchangeables. Ceux dont nous disposons actuellement émettent aux longueurs d'onde suivantes : 255, 285, 310 et 365 nm pour l'UV, 457, 525, 590 et 625 nm pour le VIS. Une LED blanche permet de plus, d'enregistrer les spectres de réflectance sur le même point d'analyse.

La gamme du spectromètre (200 à 1000 nm) est plus large que celle des appareils de laboratoire (200-720 nm).

La distance de travail, ajustée à l'aide de deux lasers rouges, est de 4 cm. Le diamètre du spot d'analyse sur l'échantillon est d'environ 2 mm. La tâche de lumière émettrice de la fluorescence est imagée sur l'entrée de la fibre d'analyse par une lentille de courte focale.

Pour les objets fragiles ou lorsque le signal est trop intense, la puissance des LED peut être modifiée afin de diminuer l'intensité des sources.

Un module (Arduino⁴ dans la version 1) permet l'activation et la désactivation des pointeurs laser pour obtenir la distance de travail adéquate, l'activation / désactivation des sources UV pour l'excitation de l'échantillon, le temps d'intégration et le début de l'analyse. Le logiciel permet de sélectionner le temps d'intégration de 10 μ s à 60 s et d'afficher la durée d'exposition programmée. Le temps d'analyse dépend de l'intensité de l'émission des matériaux étudiés. Dans le cas de signaux faibles, un lissage des spectres peut être nécessaire. Le temps d'analyse très court permet l'application de la méthode aux œuvres sensibles et notamment pour l'étude des peintures.

Le LED μ SF v1 pèse moins d'1,5 kg pour une dimension de la tête de mesure de 15 x 15 x 8 cm tandis que la version 2 pèse 0.8 kg pour une taille de 17 x 8 x 5 cm. Si le 1^{er} système était alimenté et contrôlé par connexion USB via un ordinateur portable et au moyen d'une interface graphique réalisée avec « Windows Forms⁵ », la version commerciale possède une alimentation électrique (ou éventuellement une batterie) et un écran tactile permettant d'ajuster les conditions opératoires et d'enregistrer les données. Afin de régler finement la distance de travail, l'appareil est fixé sur une platine millimétrique. Le positionnement horizontal ou vertical est également ajustable manuellement. L'ensemble est fixé sur un pied photo, réglable en continu. Il est doté d'une colonne centrale qui peut être inversée grâce à une rotule qui permet un pivot réglable à 90° pour ajuster l'inclinaison (Figure 2b et d). L'appareil (Figure 2c) peut aussi être tenu à la main lorsque les mesures sont faites dans des lieux difficiles d'accès.

Si le LED μ SF est globalement moins sensible que les appareils de laboratoire classiques, le rapport signal sur bruit est largement suffisant pour nos applications. Le LED μ SF n'enregistre que les spectres d'émission (et pas les spectres d'excitation), ce qui ne permet pas toujours de caractériser finement les fluorophores.

4. Cartes (matériellement libres) sur lesquelles se trouve un microcontrôleur pouvant être programmé pour l'analyse et la production de signaux électriques.

5. Interface réalisée avec l'IDE Arduino et MS Visual Studio Express C++.

Les corrections de fluorescence peuvent être envisagées, notamment grâce à l'ajout de la LED blanche qui permet l'enregistrement du spectre de réflectance⁶ dans le visible dans la même zone d'analyse.

Les principaux avantages du LED μ SF sont la portabilité, le poids et la facilité d'utilisation et de mise en œuvre. Sa rapidité d'analyse est aussi un véritable atout. Quelques secondes sont suffisantes pour collecter un spectre d'émission de fluorescence, 1 à 2 secondes pour un composé organique et de 10 à 20 secondes pour un pigment inorganique (environ 5 minutes avec un appareil fixe de laboratoire). Le temps d'analyse très bref et la qualité du signal permettent de travailler sur des œuvres fragiles et d'étudier les colorants et liants des peintures, textiles, estampes et plus généralement des œuvres du patrimoine culturel qui sont parfois peu étudiées du fait de l'impossibilité d'échantillonner ou de les déplacer vers les laboratoires.

3 Démarche pour l'interprétation des spectres d'émission de fluorescence

L'interprétation des spectres d'émission de fluorescence est facilitée par l'étude préalable des matériaux purs avec des instruments de laboratoire. Ceux-ci permettent d'enregistrer les spectres d'excitation afin de caractériser les fluorophores à l'origine de l'émission de fluorescence. Les maxima d'excitation propres à chaque composé guident notamment le choix de la LED excitatrice la plus adaptée pour révéler la fluorescence du matériau.

3.1 Longueur d'onde maximale d'émission de fluorescence

Certains matériaux possèdent des propriétés de fluorescence qui peuvent permettre, dans certaines conditions, de les identifier, notamment par leur longueur d'onde maximale de fluorescence.

Cependant dans le cas des instruments portables, ces maxima d'émission de fluorescence peuvent présenter des décalages de bandes qui s'expliquent par des paramètres expérimentaux (temps d'analyse, choix de la source) et par la reproductibilité des mesures [7].

Les spectres de fluorescence issus de l'expérience sont complexes à interpréter du fait de la composition des matériaux et de leur état : le support, le liant, les mélanges de pigments, leur préparation, l'épaisseur des couches et les altérations peuvent modifier le spectre et décaler les maxima d'émission mesurés sur les matériaux purs. Des phénomènes d'auto-absorption et d'absorption se produisent, notamment dans le cas de mélanges (pigments + liants) [6, 8, 9].

Des traitements, dont ceux reposant sur les théories de Kubelka-Munk (K-M), peuvent être appliqués pour minimiser les effets de ces phénomènes [8, 9].

Ce traitement K-M est généralement appliqué sur des spectres de mélanges de type pigment + liant, ce qui permet d'éliminer l'absorption par le pigment et de ne laisser apparaître que la fluorescence intrinsèque du liant. Or dans le cas de colorants en

6. Fraction du flux réémis dans toutes les directions pour chaque longueur d'onde.

couches non-opaques et transparentes, les conditions d'application de la théorie de K-M ne sont pas remplies. Cette correction doit donc être adaptée au cas de mélanges de divers fluorophores pour lesquels des déplacements de bandes caractéristiques ont été observés [6].

Outre ces traitements de données spectrales, il est possible d'interpréter les spectres de fluorescence par comparaison avec ceux d'une base de données de spectres d'émission de fluorescence intrinsèque des constituants seuls ou de mélanges de composés.

3.2 Création d'une base de données de spectres de composés de référence

Le travail essentiel de constitution de référentiels est un investissement à long terme dans le sens où tout matériau peut être étudié seul ou combiné, mélangé ou superposé, sur un support fluorescent ou non, vieilli selon différents modes (UV, humidité relative ou la conjonction des deux...) et que les applications débordent largement le champ des matériaux du patrimoine culturel. Chaque équipe établit ses propres échantillons de référence en fonction de son objet d'étude et enregistre ses propres spectres de références. La plupart des articles publiés présente l'étude d'un cas particulier de pigment (ou couleur), colorant ou laque [9, 10, 11]. En 2005, l'équipe italienne de Claudia Daffara avec Anna Pelagotti a publié une base de données sur l'étude de la fluorescence UV des matériaux de la peinture avec des spectres d'émission de fluorescence et de réflectance [12]. En 2017, Derrick et ses collègues ont publié un article traitant des colorants utilisés dans les estampes Japonaises et une base de données est présentée [13]. Nous disposons donc d'un certain nombre de données sur lesquelles nous pouvons nous baser pour confirmer nos résultats même si, la plupart du temps, ces données publiées ont été obtenues avec des appareils de configuration plus traditionnelle.

Nous avons constitué notre propre base de données de spectres de référence avec le système portable. Les résultats obtenus ont été validés avec un spectrofluorimètre classique. En ce qui concerne ce dernier, les paramètres d'acquisition choisis sont les suivants : angle de 22,5° entre le faisceau incident et le détecteur ; excitatrice de 366 nm, mode à flux excitateur constant. La largeur de fente est de 2,2 mm ce qui correspond à une bande passante de 4 nm, pour un pas de 0,5 nm et un temps d'intégration de 0,5 secondes. Notre base de données compte actuellement près de 200 spectres de référence. Elle a principalement été établie à partir de deux nuanciers réalisés selon les techniques anciennes. Le premier a été réalisé sur du parchemin, le second sur du papier de cellulose pure. Les pigments ou laques ont été mélangés à un liant (détrempe, gomme arabique ou amidon de riz) et déposés sur le support.

Nous présentons quelques spectres de référence dans la partie 4 de ce chapitre.

3.3 Complémentarité avec d'autres techniques d'analyse

La fluorimétrie portable est complémentaire des techniques d'analyse « traditionnelles » (Spectroscopie de Fluorescence de Rayons X [XRF], Spectrométries Raman ou de Réflectance par Fibre Optique [FORS] et Imagerie hyperspectrale [HSI]) qui aident à interpréter les résultats obtenus avec le LED μ SF. Les techniques couramment employées (XRF, Raman...) permettent de répondre essentiellement à l'identification

des pigments inorganiques en apportant des informations sur la composition élémentaire ou la structure moléculaire des minéraux, respectivement. Celle des matériaux organiques reste problématique mais possible, notamment grâce au LED μ SF.

Par exemple, la combinaison des spectres de fluorescence de rayons X, de réflectance et de fluorescence a permis de résoudre de nombreux questionnements sur l'identification des laques employées dans les estampes japonaises. L'analyse élémentaire (XRF) permet d'identifier le mordant (alun, calcium. . .) utilisé pour précipiter le colorant et de confirmer l'hypothèse de la présence d'une laque. Le spectre de réflectance permet, par exemple, de définir les bandes d'absorption et donc de mieux choisir la LED excitatrice pour la caractérisation du ou des fluorophores présents. L'intégration de ce nouveau système LED μ SF dans la gamme d'appareils portables disponibles ouvre de nouvelles pistes et objets d'études [14].

L'imagerie hyperspectrale sous UV peut bénéficier d'une base de données de spectres d'émission de fluorescence de pigments, de colorants et de liants de référence telles que celle que nous avons développée (Tableau 1) : il est ainsi possible de cartographier la fluorescence des matériaux en choisissant les longueurs d'onde d'observation *ad hoc*. Par exemple, on peut localiser la présence du cinabre qui émet une fluorescence à λ_{\max} 610 nm, grâce à l'imagerie obtenue en sélectionnant la longueur d'intérêt. Cette complémentarité des techniques a fait l'objet d'une publication dédiée à l'étude de miniatures médiévales par Mounier *et al.* [15].

Tableau 1 – Maximum d'émission de fluorescence caractéristique de pigments mélangés avec de la gomme arabique analysés avec la LED 375 nm (L375) ou la LED 285 nm (L285) ainsi que des mélanges de pigments.

Pigments	LED μ SF (λ_{max})	Mélanges de pigments	LED μ SF (λ_{max})
Cinabre	610 nm (L375)	Ocre rouge + indigo	592, 720 nm (L375)
Minium	590 nm (L375)	Ocre rouge + azurite	605 nm (L375) 430 nm (L285)
Ocre rouge	605 nm (L375)	Cinabre + indigo	590, 725 nm (L375)
Cochenille	640 nm (L375)	Cinabre + indigo + rouge organique	619, 720 nm (L375)
Bois brésil	630 nm (L375)	Cinabre + minium	620 nm (L375)
Azurite	440 nm (L285)	Cinabre + minium + rouge organique	615 nm (L375)
Lapis-Lazuli	440, 710 nm (L285)	Indigo + ocre jaune	560, 615, 730 nm (L375)
Bleu égyptien	440, 560, 710 & 890 nm (L285)	Indigo + orpiment	560, 720 nm (L375)
Indigo	730 nm (L375)	Vert-de-gris + indigo	560, 710 nm (L375)
Ocre jaune	575 nm (L375)	Malachite + azurite	440, 695 nm (L285)
Jaune de plomb et d'étain	545 nm (L285)		
Orpiment	525 nm (L285)		
Bourdaïne	520 nm (L285)		
Nerprun	570 nm (L285)		
Stil-de-grain	550 nm (L285)		
Malachite	430 nm (L285) 550 nm (L375)		

4 Applications

4.1 Produits purs frais

4.1.1 *Matières colorantes*

Nous présentons ici quelques spectres de référence obtenus sur un nuancier de 150 pigments réalisé par l'atelier Marlier⁷ selon les recettes décrites dans les traités anciens (Cennino Cennini, Moine Théophile...). Pigments et liants proviennent de divers fournisseurs (Kremer, Okhra, Marlier, préparés en laboratoire). Les pigments ont été mélangés avec les liants les plus employés dans les enluminures médiévales, tels que la gomme arabique, la colle de peau de lapin ou le blanc d'œuf, déposés sur des lames ou sur parchemin.

Les matières colorantes employées sont de nature inorganique ou organique. Dans les enluminures médiévales, par exemple, les colorants organiques sont le plus souvent utilisés en rehauts sur des pigments inorganiques (cinabre, lapis-lazuli, minium, malachite, ocres)⁸.

Pigments rouges

Cinq pigments rouges, fixés sur un support inorganique, classiquement employés dans les enluminures médiévales ont été étudiés par fluorimétrie. Chacun d'entre eux (minium, cinabre, ocre rouge, bois de brésil et cochenille sous forme de laques) a été lié avec de la gomme arabique et déposé sur une lame de quartz. Les études en laboratoire ont montré que la longueur d'onde d'excitation à 375 nm était bien adaptée pour exciter les fluorophores présents [7]. Les spectres d'émission de fluorescence ont été enregistrés avec le LED μ SF V1 en excitant à 375 nm avec le filtre de 455 nm, pour un temps d'analyse de 30 s. La Figure 3 présente les spectres d'émission de fluorescence de ces cinq pigments rouges. Le cinabre donne une longueur d'onde d'émission maximale vers 610 nm, le minium émet vers 590 nm, la cochenille à 640 nm et le bois de brésil à 630 nm. L'ocre rouge ne donne aucune bande caractéristique même si un épaulement est visible vers 600 nm. Ainsi, dans cet exemple, ces cinq pigments rouges dans les conditions les plus favorables peuvent être différenciés par leurs spectres d'émission de fluorescence.

L'allure des spectres et les valeurs de longueur d'onde d'émission de fluorescence ont été confirmées par les appareils de laboratoire sur ces mêmes échantillons pour des temps d'analyse plus importants (5 minutes environ par spectre).

La longueur d'onde maximale d'excitation (celle qui permet d'exciter le fluorophore avec le plus d'efficacité) peut être caractéristique des colorants et leur étude par des appareils classiques de spectrofluorimétrie peut s'avérer indispensable. Ainsi, par exemple dans le cas de la laque de cochenille, les maxima d'excitation à 540 et 580 nm correspondent au complexe d'acide carminique (Figure 4). Dans le bois de brésil,

7. <http://www.enluminure-peinture.fr/>. Renaud Marlier est spécialiste de l'enluminure médiévale. Il fabrique lui-même ses matériaux (pigments, liants, ...) et procède à la réalisation de *facsimile*.

8. Projets coordonnés par Floréal Daniel et financés par le Conseil Régional d'Aquitaine (ENLUMINURES) et le labex LaScArBx (HYPERSPEC).

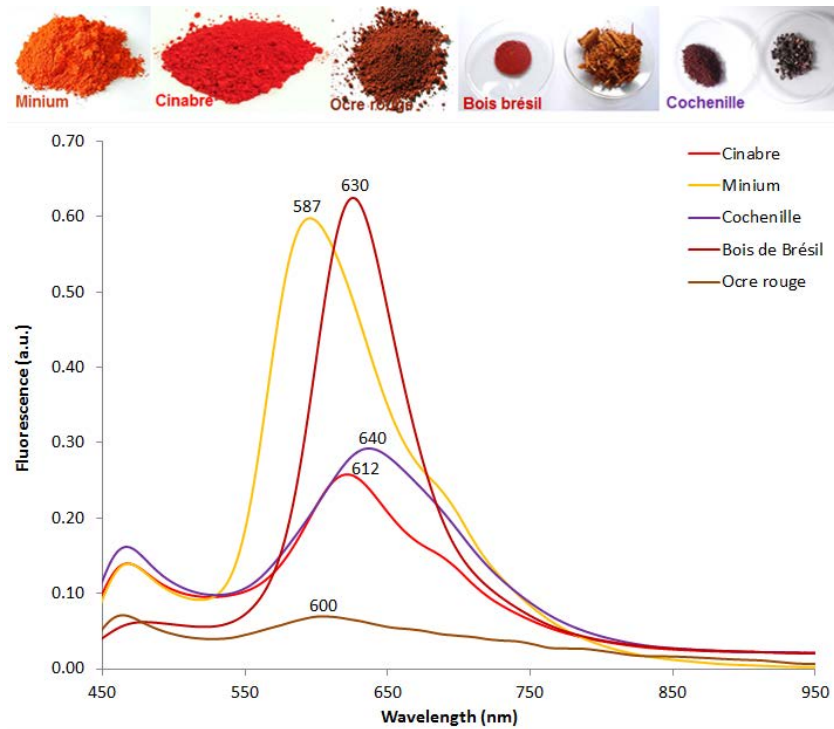


FIGURE 3 – Spectres d'émission de fluorescence de 5 pigments rouges mélangés à de la gomme arabique, déposés sur une lame de quartz, excités à 375 nm (filtre 455 nm), pour un temps d'analyse de 30 s avec le LED μ SF. Chaque pigment présente un spectre et un maximum d'émission spécifique, ce qui permet de le distinguer.

la braziléine est le seul fluorophore avec un maximum d'excitation centré à 510 nm [7]. Ces résultats sont confirmés par la littérature [16-20].

Reproductibilité

En ce qui concerne la réponse entre deux appareils de laboratoire calibrés et dont les courbes sont corrigées, on note un décalage de quelques nm pour chaque pigment rouge étudié. Le LED μ SF donne des *maxima* plus élevés pour tous les pigments rouges et le décalage est encore plus important pour les pigments organiques [15].

Pigments bleus

La même méthodologie a été appliquée sur des pigments bleus (azurite, lapis-lazuli, bleu égyptien) mélangés à de la gomme arabique avec une excitation à 285 nm. Tous les spectres présentent une bande commune centrée vers 440 nm [7]. Le lapis-lazuli a une bande supplémentaire à 730 nm et le bleu égyptien à 890 nm. L'ion Cu^{2+} , qui donne la couleur au bleu égyptien, absorbe vers 620 nm et est connu pour donner une fluorescence vers 900 nm [21].

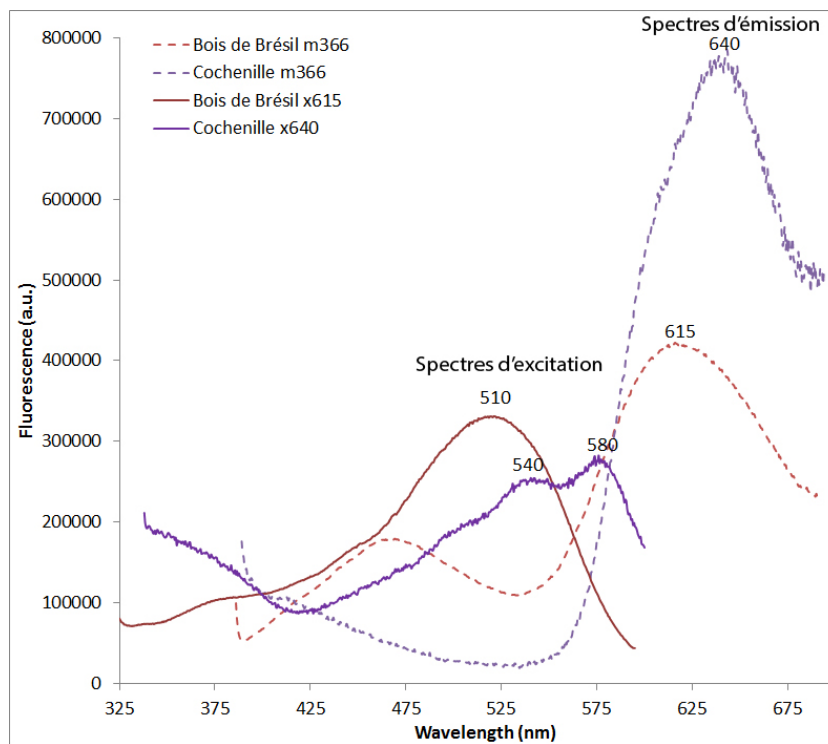


FIGURE 4 – Spectres d'émission de fluorescence du bois de brésil (émission à 615 nm) et de la cochenille (max à 640 nm) en excitant à 366 nm avec le système de laboratoire; les spectres d'excitation induisant des émissions à 615 et 640 nm, révèlent les fluorophores à l'origine de la fluorescence (510 nm pour la braziline et 540 et 580 pour les anthraquinones).

Pigments jaunes

Cinq pigments jaunes sont couramment utilisés dans les manuscrits médiévaux : orpiment, jaune de plomb et d'étain, nerprun, bourdaine et stil-de-grain. Les trois derniers sont fabriqués à partir des baies ou de l'écorce d'arbrisseaux de la famille des rhamnacées et, du point de vue chimique, les composés colorés sont des flavonoïdes (fruits verts), des anthraquinones (fruits rouges) et des anthocyanes (fruits noirs).

Les cinq pigments jaunes ont été excités à 285 nm avec le filtre à 320 nm pour un temps d'analyse de 50 s (Figure 5). Le jaune de plomb et d'étain donne un maximum de fluorescence autour de 545 nm et l'orpiment à 525 nm.

En ce qui concerne les trois colorants organiques issus du même végétal, la maturité des baies pourrait être à l'origine de variations sur la longueur d'onde maximale (jusqu'à 50 nm) observées sur les spectres de fluorescence. Plus la baie est mûre, plus la longueur d'onde maximale d'émission se déplace vers les grandes longueurs d'onde. En effet, le nerprun a une λ_{\max} à 570 nm, le stil-de-grain à 550 nm et la bourdaine à 520 nm. Pour fabriquer de la bourdaine, on utilise plutôt une baie verte, une baie plus mature pour le stil-de-grain et une baie rouge, bien mûre pour le nerprun [7].

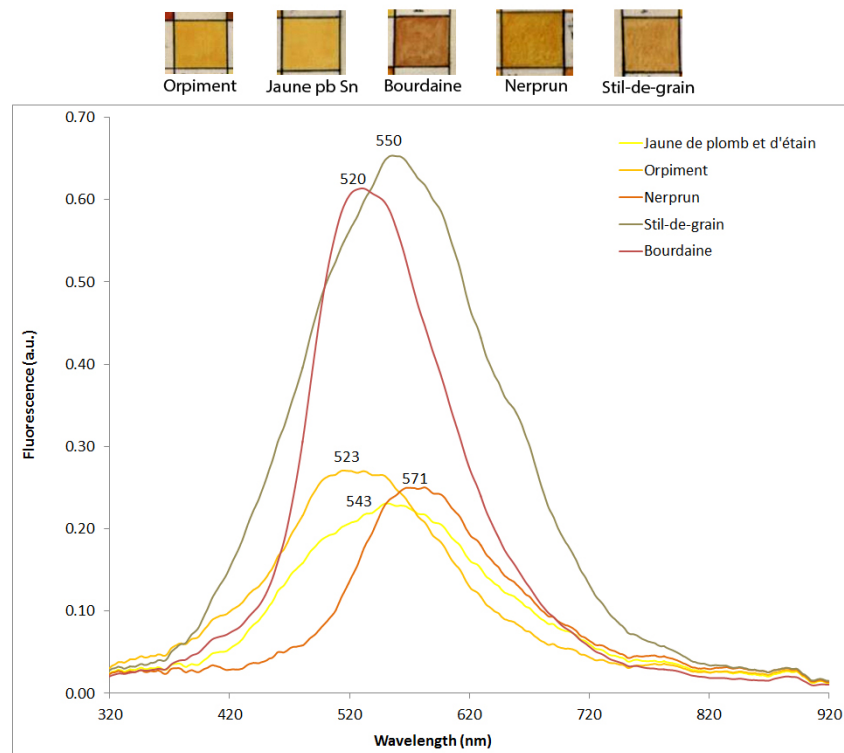


FIGURE 5 – Spectres d'émission de fluorescence obtenus avec le LED μ SF sur cinq pigments jaunes en excitant à 285 nm (filtre à 320 nm) pour un temps d'analyse de 50 s. Les 5 spectres sont différents et dans cet exemple, chaque pigment donne un maximum d'émission et une allure de spectre qui lui est propre.

Le système LED μ SF a permis de les distinguer et d'enregistrer les bandes caractéristiques pour ce cas précis. Si cette technique seule ne donne que des indices pour ce type de composés, notons qu'aucune autre technique non invasive n'est capable d'en donner une identification.

L'intensité de fluorescence, dans certains cas particuliers, peut aider à différencier les composés organiques de ceux inorganiques. Par exemple, l'intensité de fluorescence, pour un même temps d'analyse, est trois fois plus importante pour la bourdaine que pour l'orpiment. Dans tous les cas, l'analyse par XRF ou par spectroscopie de réflectance UV-Vis permet de lever les incertitudes.

4.1.2 Liants

Si les pigments et colorants peuvent avoir des bandes d'émission de fluorescence intrinsèques, ils sont en général mélangés à un liant organique qui, lui aussi, émet une fluorescence et contribue au spectre global enregistré. Dans les exemples précités, la gomme arabique et la détrempe ont peu d'impact car la LED excitatrice est choisie

en fonction du pigment à analyser (par exemple, 375 nm pour les pigments rouges) et pour minimiser la fluorescence du liant [22].

La fluorescence des liants (colles, huiles...) a largement été étudiée avec des spectrofluorimètres de laboratoire et leurs fluorophores ont été identifiés [3, 10, 22, 23]. La gomme arabique et la colle de poisson donnent un maximum d'émission de fluorescence à 440 nm. L'huile de lin fraîche émet à 430 nm et l'huile de lin vieillie présente une longueur d'onde maximale vers 560 nm. Cet effet bathochrome⁹ s'explique par la réticulation de l'huile lors de son séchage et de la formation du film solide, continu, dur et résistant, entraînant son jaunissement [3, 23, 24]. Le jaune d'œuf présente un maximum d'émission de fluorescence à 520 nm. La présence d'un liant et sa dégradation au fil du temps peut donc avoir une influence sur la fluorescence apparente du pigment ou du colorant mesurée dans le mélange composant la couche picturale.

L'étude en laboratoire par spectrofluorimétrie des liants employés dans les peintures a permis de montrer que les liants protéiniques (colles de peau de lapin, d'os, de nerf) ou glucidiques (gomme arabique) fluorescent dans le bleu tandis que les liants lipidiques (huile de lin, de noix...) donnent plutôt une fluorescence jaune.

Des vieillissements photochimiques accélérés menés sur ces liants ont montré que la longueur d'onde maximale d'émission se déplace vers les grandes longueurs d'onde (jaunissement) et que l'ajout d'un siccatif (pigment au plomb) augmente l'intensité de fluorescence [22, 23].

4.1.3 Supports

On ne saurait trop insister sur l'influence du support sur les spectres d'émission et en particulier sur le déplacement apparent des longueurs d'ondes maximales d'émission, critère que nous avons choisi pour l'identification.

Le support des peintures (parchemin, couche préparatoire, papier...) peut effectivement émettre une fluorescence et ainsi contribuer à la fluorescence totale enregistrée. C'est pourquoi les matières colorantes étudiées l'ont été sur un *facsimile*¹⁰ d'enluminure du XIV^e siècle réalisé par l'atelier Marlier [7]. Le parchemin émet une fluorescence très intense et une bande très large quelle que soit la longueur d'onde d'excitation. Cependant, dans les diverses mesures effectuées sur le *facsimile*, la fluorescence du parchemin a peu d'impact sur celles des pigments car la couche pigmentée est épaisse et opaque.

La variabilité des spectres dépend du procédé de préparation du pigment et de son application sur le support (épaisseur, concentration des couches, type de liant...). En revanche, pour une épaisseur faible du colorant la mesure est gênée par la superposition des spectres dus au pigment et au support.

9. Modification de la position de la bande spectrale vers les plus grandes longueurs d'onde (ou fréquences plus faibles).

10. Reproduction d'un antiphonaire Dominicain, XIV^e s. conservé à la bibliothèque municipale de Colmar (cod. 311, fol. 123), lettrine N avec la représentation de la Nativité, parchemin des Ets Lieutard. Les pigments et mélanges de pigments ou liants sont connus.

4.2 Mélanges de colorants

Dans le cas simple de l'acquisition de la fluorescence intrinsèque ou lorsque l'alun est utilisé en tant que mordant pour fixer le colorant, l'identification semble poser moins de difficultés. En revanche, dans le cas de mélanges ou de fixation du colorant sur une charge à base de calcium, la cochenille et le bois de brésil peuvent par exemple être confondus [7]. Seuls les spectres d'excitation peuvent lever l'ambiguïté. On a donc intérêt à utiliser le même type d'appareil pour réaliser la base de données et garantir la reproductibilité des mesures.

L'identification des matériaux dans le cas de mélanges est peu aisée si l'on ne considère que les spectres d'émission de fluorescence. Cependant des hypothèses peuvent être émises et la comparaison des résultats avec ceux obtenus par d'autres techniques (imagerie hyperspectrale, FORS, XRF...) peuvent aider à l'interprétation des bandes et à l'identification des pigments. En l'absence de traitement des données spectrales, il est parfois difficile, pour les systèmes complexes que sont les peintures, de distinguer certains pigments.

Si le pigment est souvent associé à un liant organique, les pigments et colorants peuvent être mélangés ou superposés. À titre d'exemple, dans les enluminures médiévales les colorants sont généralement apposés en rehauts sur une couche de pigment tandis que dans les estampes japonaises, le mélange de pigments / colorants est habituel. Les gravures sont colorées par superposition de couches ou mélanges de pigments afin de faire varier les tonalités. De plus, les colorants organiques sont très employés et complexifient l'identification car de nombreux fluorophores peuvent être présents. Ces colorants sont aussi connus pour être peu stables.

Nous avons produit en laboratoire les colorants spécifiques aux gravures japonaises du XVIII^e au XX^e siècle et réalisé des pseudo-estampes¹¹. Outre les pigments traditionnels employés dans les peintures occidentales (vermillon, minium, ocres, blanc de plomb, malachite...), l'usage de colorants spécifiques et/ou locaux viennent enrichir la palette (millepertuis, cochenille, garance, carthame, indigo, gamboge...). Ces colorants sont d'origine animale ou végétale. Ce matériel permet ainsi d'étendre notre base de données de spectres de référence d'émission de fluorescence. Une dizaine de mélanges de pigments (50/50 en pourcentage volumique) a été réalisée pour étudier leur effet sur les spectres de fluorescence mesurés.

Par exemple, le violet est une couleur très présente dans les estampes, plusieurs combinaisons de mélanges sont possibles pour l'obtenir. De même, il n'est pas rare de trouver en mélange du vermillon, du minium et un rouge organique pour faire varier subtilement les teintes des rouges [26].

Des mélanges ont été recréés en laboratoire pour obtenir un ton violet (vermillon + indigo ou vermillon + indigo + cochenille) (Figure 6) et déposés sur lames de quartz et sur un papier Whatman non fluorescent dans nos conditions opératoires (temps et longueurs d'onde d'excitation). Les spectres de référence du vermillon et de l'indigo

11. Projet INDIGO porté par Floréal Daniel (CRP2A) dont notamment une thèse en cours menée par Carole Biron, dirigée par Rémy Chapoulie (IRAMAT-CRP2A) et Laurent Servant (ISM) sur les applications de la spectroscopie infrarouge.

apparaissent dans la Figure 6 pour une comparaison directe des bandes (LED 375 nm, filtre 455 nm, temps d'analyse 30 s). Les maxima d'émission de fluorescence des mélanges étudiés sont donnés dans le Tableau 1. Dans le premier mélange, il apparaît un déplacement apparent de la longueur d'onde maximale due au vermillon vers les plus courtes longueurs d'onde (612 nm 590 nm), de même pour l'indigo (730 725 nm). Dans le second cas, trois pigments sont mélangés et analysés avec les mêmes paramètres expérimentaux. On note la présence d'une large bande maximale centrée à 620 nm avec un léger épaulement vers 720 nm. La bande principale se trouve entre celle du vermillon (612 nm) et celle de la cochenille (640 nm). La bande de l'indigo (référence à 730 nm) est présente mais décalée vers 720 nm. Le vermillon et l'indigo ont des λ_{\max} de fluorescence de 610 nm et 730 nm, respectivement. En mélange, la λ_{\max} des deux composants se déplace vers les plus courtes longueurs d'onde, de 20 nm pour le vermillon et de 5 nm pour l'indigo. En général, des émissions proches supplémentaires élargissent les bandes et l'apparition de nouvelles bandes est possible, probablement en raison de l'excitation de nouveaux fluorophores formés lors de l'interaction entre les pigments/laques mélangés. Il est également possible qu'il s'agisse de maxima d'émission apparents générés par les propriétés d'absorption du mélange global. Les raisons de ces déplacements ont été abordées plus haut. Les pigments sont susceptibles d'absorber et/ou de disperser le rayonnement émis par les matériaux environnants. Il peut se produire des phénomènes d'auto-absorption entre les molécules, ce qui déplace les bandes caractéristiques.

À titre d'illustration, voici un exemple d'attribution des bandes sur une estampe japonaise ukiyo-e (réf. 49868, Figure 7) qui montre toute la difficulté d'interprétation des spectres de fluorescence dans le cas de mélanges (pigments, colorants, liant) sur un support lui-même fluorescent. En effet, le spectre du colorant violet montre un certain nombre de bandes à 502, 566, 610 et 690 nm. Celles de longueurs d'onde inférieures à 550 nm correspondent à la fluorescence du papier. La bande à 610 nm semble s'apparenter à celle du vermillon mais d'autres hypothèses peuvent être avancées :

- Déplacement de la longueur d'onde maximale d'émission apparente du pigment en raison de la forte intensité de fluorescence du papier. Un traitement comme celui proposé par Pottier *et al.* [25] permettrait de distinguer la fluorescence des matières colorantes de celle du papier filtré par la couche picturale.
- Présence de cochenille ou d'un mélange de pigments rouge et bleu. Ce ne peut être l'indigo qui donne une bande caractéristique beaucoup plus haute vers 730-40 nm, absente sur le spectre. Or, un autre colorant bleu (dayflower ou aobana) extrait des pétales de la comméline commune, très fréquent dans les estampes pour sa couleur bleu-violet, a pu être utilisé. Nous ne disposons pas de référence pour ce colorant dans notre base de données. Cependant, les bandes d'absorption caractéristiques de ce pigment à 594 et 645 nm, décrites dans la littérature [14, 27], ont été mesurées par spectrométrie de réflectance. La spectrométrie de réflectance diffuse a rendu possible l'identification du colorant *aobana* dans cette estampe.

En fonction de la complexité des objets étudiés et des différents paramètres en jeu (objet multicouches, hétérogénéité des matériaux, organiques et inorganiques,

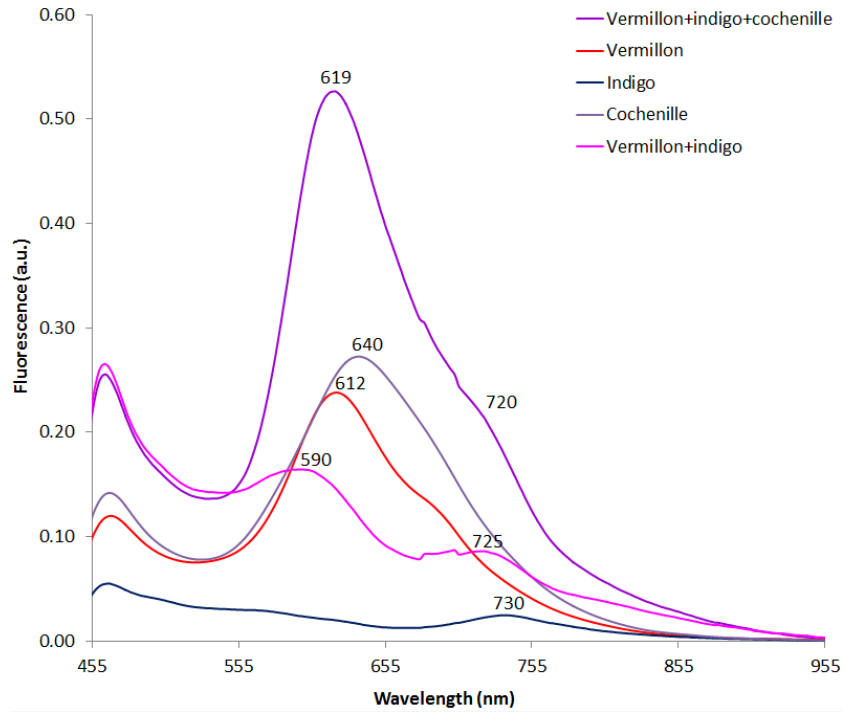


FIGURE 6 – Spectres d'émission de fluorescence de mélanges de pigments pour obtenir du violet : vermillon + indigo et vermillon + indigo + cochenille. Les spectres de référence des pigments seuls ont aussi été ajoutés afin de faciliter la comparaison des bandes. Dans le cas des mélanges, les bandes caractéristiques des pigments seuls sont décalés ou bien se superposent, rendant difficile l'identification des pigments; des traitements correctifs (Kubelka-Munk, déconvolution...) pourraient aider à cette dissociation.

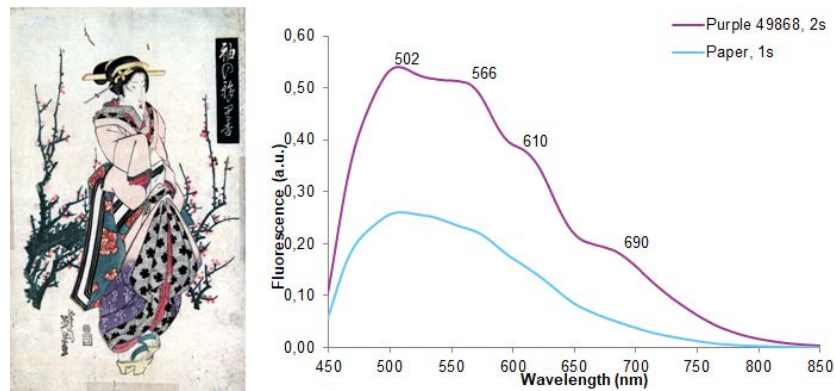


FIGURE 7 – Estampe japonaise de la collection Torralba (musée de Saragosse) référencée 49868 (artiste Eisen, XIX^e s.). Spectres d'émission de fluorescence mesurés dans le violet et dans le papier. Ce dernier présente une fluorescence très importante. Les bandes entre 500 et 550 nm peuvent donc provenir du support et non des pigments.

supports, liants, pigments...) des traitements correctifs (Kubelka-Munk, déconvolution...) pourraient aider à dissocier le signal dû aux différents constituants et en particulier, caractériser la fluorescence intrinsèque du pigment en éliminant, notamment, les phénomènes d'auto-absorption.

Ces aspects méthodologiques nécessitent encore le développement de modèles. Récemment, les procédures de correction standard (Kubelka-Munk) ont été appliquées aux données de fluorescence expérimentales recueillies sur la surface polychromatique d'un manuscrit aztèque du XVI^e siècle [25]. Ces résultats sont confrontés à une nouvelle méthode basée sur l'hypothèse de couches de peinture transparentes non diffusantes. Cette méthode permet d'établir l'origine de l'émission détectée et de distinguer la fluorescence du substrat transmise par la couche picturale de l'émission intrinsèque réelle générée par les matières colorantes étudiées.

4.3 Matières colorantes dégradées

L'étude des matériaux sensibles et en particulier des colorants organiques mène à considérer l'altération de ces matériaux et plus principalement le phénomène de décoloration [3].

La spectrofluorimétrie n'est pas, à partir d'un certain niveau de dégradation du colorant, adaptée pour l'identification de celui-ci, pas plus que les spectres d'excitation parce qu'il est probable que certains fluorophores sont dégradés au cours du vieillissement.

Il en est de même pour les liants seuls comme par exemple l'huile de lin dont la longueur d'onde d'émission passe de 440 nm au-delà de 500 nm au cours d'un vieillissement photochimique [23].

Pour vérifier l'évolution des spectres de fluorescence des matières colorantes en fonction de la dégradation, nous avons soumis des échantillons au flux d'une LED (275 nm, 1,6 mW) et suivi la décoloration de pigments (Figure 8) dans des conditions de puissance 5 fois supérieures à celle du LED μ SF en conditions d'analyse et des temps d'irradiation allant jusqu'à 12 heures, correspondant à une exposition énergétique de 5 870 mJ/cm². Les spectres de fluorescence ont été enregistrés régulièrement au cours du temps.

Les premiers tests ont été menés sur l'indigo et la cochenille mélangés à de la gomme arabique, liant fragile et très cassant. La dégradation des matières colorantes dépend de la concentration et de la nature du liant, du mode de préparation du colorant et de la charge sur lequel il est fixé. En effet, selon Saunders et Kirby [28], plus la concentration en liant est élevée, moins le spectre de fluorescence du pigment évolue. Par ailleurs, la cochenille se décolore plus rapidement lorsqu'elle est mêlée à la gomme arabique plutôt qu'à l'huile.

La Figure 8 présente les spectres d'émission de fluorescence de l'indigo et de la cochenille seuls avant irradiation, et après 12h d'irradiation à 275 nm. La bande caractéristique de l'indigo à 730-740 nm reste stable. Ce résultat est conforme à de précédentes études publiées [11]. Le spectre de la cochenille, avant irradiation, présente une bande à 640 nm et un petit épaulement à 575 nm. La fluorescence de la cochenille est due

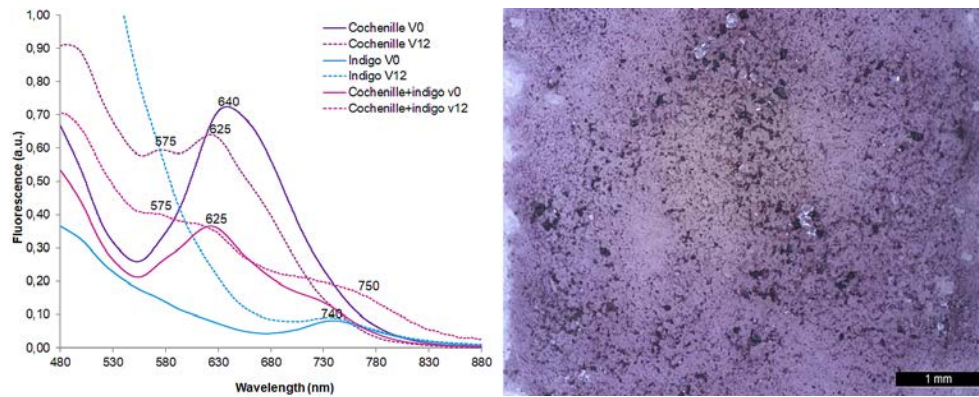


FIGURE 8 – Spectres d'émission de fluorescence obtenus à 375 nm sur la cochenille, l'indigo et le mélange des deux pigments avant irradiation (V0) et après 12h d'irradiation (V12, soit une exposition énergétique de 5870 mJ/cm^2) avec une LED à 275 nm. L'indigo est peu affecté par l'irradiation prolongée aux UV, contrairement à la cochenille qui se dégrade et se décolore. La bande principale à 640 nm se décale vers 625 nm et une bande à 575 nm croît sous l'irradiation. Dans le cas du mélange cochenille + indigo le même phénomène est observé. Après 12h d'irradiation UV, une tache orangée apparaît, ce qui montre bien la décoloration / altération du pigment.

aux anthraquinones qui la composent : l'acide carminique (composé rouge, bande à 640 nm) et l'acide laccaïque (composé jaune, bande vers 575 nm). Après 12h d'irradiation à 275 nm, on note une modification moléculaire. La bande principale se décale vers les plus courtes longueurs d'onde (de 640 à 625 nm) et on note une forte prédominance de la bande à 575 nm. Selon Saunders et Kirby, les composés rouges sont détruits par l'exposition aux UV [28]. Cette décoloration, mesurable par spectrométrie de réflectance (baisse de l'intensité du facteur de réflexion), commence même à être visible à l'œil nu à partir de 10h d'irradiation. Sous microscope, une tache jaune-orangée apparaît clairement dans la zone irradiée (Figure 8).

Dans le cas du mélange indigo + cochenille, avant irradiation, on relève deux bandes à 625 et 730-740 nm avec un léger épaulement vers 575 nm. Après 12h d'irradiation, l'intensité chute en raison de la destruction des composés rouges de la cochenille pour laisser place aux composés jaunes. La bande de l'indigo est décalée vers les grandes longueurs d'onde (750 nm) (Figure 8). La présence d'indigo semble accélérer la dégradation de la cochenille puisque la contribution des composés jaunes apparaît dès 3h d'irradiation. De plus, on assiste à une inversion des bandes, celle des composés jaunes est plus importante que celle des rouges. L'influence de l'indigo sur la cochenille dans son processus d'altération n'est pas établie mais quelques hypothèses peuvent être émises sur les facteurs en jeu comme la modification du pH, l'interaction avec les alcalins ajoutés lors de la préparation de l'indigo (la chaux) ou la présence d'oxygène, connu pour accélérer la dégradation des anthraquinones [29].

Par conséquent, les spectres de fluorescence évoluent en fonction de la disparition ou l'apparition des fluorophores modifiant les propriétés d'absorption au cours de la dégradation. L'interprétation des données est donc plus délicate, en particulier pour

les colorants organiques sensibles. La combinaison des résultats avec ceux obtenus en spectrométrie de réflectance permet de lever les ambiguïtés [14].

Conclusion

Les applications du LED μ SF pour l'étude des peintures et notamment pour l'identification de pigments et colorants présentent un intérêt certain dans les cas les plus simples (monocouches de pigment, peu de liant). Elles nécessitent de constituer une base de données de spectres de fluorescence de composés de référence. Dans les cas plus complexes (mélanges de matériaux), des traitements correctifs peuvent être appliqués aux données, quoique les protocoles dans ce domaine restent encore mal définis pour nos applications. Le développement de simulations de la fluorescence de produits purs frais, en mélange ou dégradés, permettrait de mieux comprendre les spectres.

Toutefois, les incertitudes peuvent être levées par des approches complémentaires : soit en jouant sur les longueurs d'onde des sources LED pour exciter sélectivement les fluorophores de l'espèce à identifier, soit en obtenant les spectres d'excitation par des fluorimètres classiques de laboratoire, soit en ayant recours à des techniques d'analyse élémentaires et moléculaires. En effet, l'expérience montre que la spectrofluorimétrie portable doit être intégrée dans une méthodologie analytique non invasive afin de confronter les résultats et les enrichir par des informations sur les matières organiques ou familles chimiques de composés organiques employés. C'est en cela que le LED μ SF est une technique complémentaire au FORS et aux spectrométries de fluorescence X et Raman.

Les résultats obtenus avec la première version du système portable présenté ici sont conformes à ceux obtenus avec les appareils de laboratoire. Notre collaboration avec Freiberg Instruments a permis de concrétiser les améliorations que nous avons testées en laboratoire, afin d'augmenter les possibilités, les champs d'application et un meilleur choix dans la longueur d'onde excitatrice. L'appareil produit et désormais commercialisé par cette société allemande propose plusieurs sources excitatrices et une LED blanche permettant à la fois la mesure de la fluorescence et de la réflectance.

Remerciements

Cette étude fait partie d'un projet soutenu par la Région Aquitaine, l'Université de Bordeaux-Montaigne / CNRS et le Cluster d'excellence LaScArBx. Ce projet a bénéficié du soutien de l'État français géré par l'Agence nationale de la recherche dans le cadre du programme « Investissements d'avenir » portant la référence ANR-10-LabX-52. Nous remercions les institutions culturelles de la Direction Régionale des Affaires Culturelles pour leur soutien et pour l'accès à la collection de manuscrits Marcadé ainsi que le conservateur du musée de Saragosse pour l'accès aux estampes japonaises de la collection Torralba.

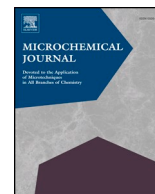
Le projet LED μ SF a été sélectionné par le CNRS pour être exposé au Salon Innovatives SHS 2015, ce qui a donné lieu à de nombreux communiqués de presse. Un film de 3 minutes réalisé par le labex LaScArBx est disponible sur le web¹².

12. <http://www.iramat-crp2a.cnrs.fr/spip/> et <https://www.youtube.com/watch?v=YdXTKyvNTxg>.

Références

- [1] B. Valeur, Invitation à la fluorescence moléculaire, de Boeck, Bruxelles, 201 pages, 2004.
- [2] G. Stokes, « On the change of refrangibility of light », Philosophical transactions, vol. 142, p. 463-562, 1852.
- [3] E.R. De La Rie, Fluorescence of paint and varnish layers (Part I), *Studies in Conservation* 27 (1982) 1-7.; E.R. de La Rie, Fluorescence of Paint and Varnish Layers (Part III), *Studies in Conservation* 27 (1982) 102-108. doi :10.2307/1506145.; E.R. de La Rie, Fluorescence of Paint and Varnish Layers (Part II), *Studies in Conservation*, 27 (1982) 65-69. doi :10.2307/1505989.
- [4] A. Romani, C. Grazia, C. Anselmi, C. Miliani, B.G. Brunetti, 2011, New portable instrument for combined reflectance, time-resolved and steady-state luminescence measurements on works of art. In : Pezzati L, Salimbeni R (eds) SPIE Proceedings vol. 8084 : O3A : Optics for Arts, Architecture, and Archaeology III. doi :10.1117/12.889529.
- [5] C. Miliani, F. Rosi, B.G. Brunetti, A. Sgamellotti. "In Situ Noninvasive Study of Artworks : The MOLAB Multitechnique Approach". *Accounts of Chemical Research*. 2010. 43(6) : 728-738.
- [6] G. Verri, C. Clementi, D. Comelli, S. Cather, F. Piqué, Correction of ultraviolet-induced fluorescence spectra for the examination of polychromy, *Appl. Spectrosc.* 62 (12), 1295-1302, 2008.
- [7] A. Mounier, S. Lazare, G. Le Bourdon, C. Aupetit, L. Servant, F. Daniel, LED μ SF : A new portable device for fragile artworks analyses. Applications on medieval pigments, *MicroChemical Journal*, 126C, 480-487, 2016. DOI 10.1016/j.microc.2016.01.008.
- [8] L. Simonot, M. Thoury, J. Delaney, Extension of the Kubelka-Munk theory for fluorescent turbid media to a nonopaque layer on a background, *Opt. Soc. Am.* 28 (7), 1349-1357, 2011.
- [9] C. Clementi, B. Doherty, P.L. Gentili, C. Miliani, A. Romani, B.G. Brunetti, A. Sgamellotti, Vibrational and electronic properties of paintings lakes, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 92, 25-33, 2008.
- [10] A. Nevin, D. Anglos, S. Cather, A. Burnstock, The influence of visible light and inorganic pigments on fluorescence excitation emission spectra of egg-, casein- and collagen based painting media, *Applied Physics A, Mater. Sci. Process.* 92 (5), 69-76, 2008.
- [11] M.M. Sousa, C. Miguel, I. Rodrigues, A. J. Parola, F. Pina, J. S. Seixas de Melo, M. J. Melo, A photochemical study on the blue dye indigo : from solution to ancient Andean textiles, *Photochem. Photobiol. Sci.* 7, 1353-1359, 2008.
- [12] A. Pelagotti, L. Pezzati, Bevilacqua N., V. Vascotto, V. Reillon, C. Daffara, 2005, A study of UV fluorescence emission of painting materials, proceedings of the 8th Int. Conf. on "Non-Destructive Testing and Microanalysis for the Diagnostics and Conservation of the Cultural and Environmental Heritage".
- [13] M. Derrick, J. Wright, R. Newman, 2017, Plant dye identification in Japanese woodblock prints, *Arnoldia* 74/3, 12-28.
- [14] A. Mounier, G. Le Bourdon, C. Aupetit, S. Lazare, J. C. Biron, Perez-Arantegui, D. Almazan, F. Daniel, 2018, Red and blue colours on 18th-19th century Japanese woodblock prints. In situ analyses by spectrofluorimetry and complementary noninvasive spectroscopic methods, TECHNART 2017, *Micro Chemical Journal* 140, pp129-141, DOI : 10.1016/j.microc.2018.04.023.
- [15] A. Mounier, G. Le Bourdon, C. Aupetit, L. Servant, F. Daniel, Hyperspectral imaging, spectrofluorimetry, FORS and XRF for the non-invasive study of mediaeval miniatures materials, Technart 2013, *Heritage Science*, 2 :24, 2014.
- [16] M. Oujja, A. García, C.R. Romero, J. Vázquez de Aldana, P. Moreno, M. Castillejo, UV laser removal of varnish on tempera paints with nanosecond and femtosecond pulses, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13, 4625-4631, 2011.
- [17] M. Oujja, M. Sanz, E. Rebollar, J.F. Marco, C. Domingo, P. Pouli, S. Kogou, C. Fotakis, M. Castillejo, Wavelength and pulse duration effects on laser induced changes on raw pigments used in paintings, *Spectrochim. Acta A* 102, 7-14, 2013.
- [18] A. Casini, F. Loti, M. Picollo, L. Stefani, A. Aldrovandi, Fourier transform interferometric imaging spectrometry : a new tool for the study of reflectance & fluorescence of polychrome surfaces, *Conserv. Sci.* 38, 248-252, 2002.
- [19] P.L. Lang, M.V. Orna, L.J. Richwine, T.F. Mathews, R.S. Nelson, The visible and infrared microspectroscopic characterization of organic red pigments removed from three medieval byzantine manuscripts, *Microchemical Journal*. 46, 234-248, 1992.

- [20] K. Stathopoulou, L. Valianou, A.L. Skaltsounis, I. Karapanagiotis, P. Magiatis, Structure elucidation and chromatographic identification of anthraquinone components of cochineal (*Dactylopius coccus*) detected in historical objects, *Anal. Chim. Acta* 804, 264-272, 2013.
- [21] G. Accorsi, G. Verri, M. Bolognesi, N. Armaroli, C. Clementi, C. Miliani, A. Romani, The exceptional near-infrared luminescence properties of cuprorivaite (Egyptian blue), *Chem. Commun.*, 3392-3394, 2009.
- [22] A. Mounier, L. Dayet, C. Belin, F. Daniel, Etude de la fluorescence des liants employés dans les dorures sur peintures murales médiévales. *Archéosciences – Revue d'archéométrie*, 35, 19-28, 2011.
- [23] A. Mounier, C. Belin, F. Daniel, Spectrofluorimetric study of the ageing of mixtures used in the gildings of mediaeval wall paintings, *Environmental Science and Pollution Research (ESPR)*, Vol.18, Issue 5, pp. 772-782, 2011.
- [24] A. Mounier, « *Aurum, argentum et aliae res innumerabiles*, Les dorures dans les peintures murales médiévales du Sud-Ouest de la France ». Thèse de doctorat de l'Université Michel de Montaigne de Bordeaux, 460 pages, 2010.
- [25] F. Pottier, A. Michelin, C. Andraud, F. Goubard, B. Lavédrine, 2018, Characterizing the Intrinsic Fluorescence Properties of Historical Painting Materials : The Case Study of a Sixteenth-Century Mesoamerican Manuscript, *Appl Spectrosc.* 72(4) : 573-583. DOI : 10.1177/0003702817747276.
- [26] E. West FitzHugh, J. Winter, M. Leona, Pigments in later Japanese paintings, *Freer gallery of art occasional papers new series vol. 1* Smithsonian Institution Washington, D. C., 87 p, 2003.
- [27] S. Sasaki, E. I. Coombs, Dayflower blue : Its appearance and lightfastness in traditional Japanese prints, Scientific research on the pictorial arts of Asia, in *Proceedings of the Second Forbes Symposium at the Freer Gallery of Art*, Edited by Paul Jett, John Winter, and Blytlie McCarthy, in association with the Freer Gallery of Art, Smithsonian Institution (2005) 48-56.
- [28] D. Saunders & J. Kirby, Light-induced colour changes in red and yellow lake pigments, *National Gallery technical bulletin* vol. 15, 79-97, London, 1994.
- [29] I. Degano, E. Ribechini, F. Modugno, M.P. Colombini, Analytical methods for the characterization of organic dyes in artworks and in historical textiles, *Applied Spectroscopy Reviews*, 44 :5, 363-410, 2009.



Colours of the « images of the floating world ». non-invasive analyses of Japanese ukiyo-e woodblock prints (18th and 19th centuries) and new contributions to the insight of oriental materials



Carole Biron^{a,b,*}, Aurélie Mounier^a, Josefina Pérez Arantegui^c, Gwénaëlle Le Bourdon^b, Laurent Servant^b, Rémy Chapoulié^a, Clodoaldo Roldán^d, David Almazán^e, Nerea Díez-de-Pinos^f, Floréal Daniel^a

^a Université Bordeaux Montaigne, IRAMAT-CRPAA. Institut de Recherche sur les Archéomatériaux (IRAMAT), UMR CNRS 5060, Centre de Recherche en Physique Appliquée à l'Archéologie (CRP2A), Maison de l'archéologie, Esplanade des Antilles, Pessac 33607, France

^b Université de Bordeaux, ISM, Institut des Sciences Moléculaires, UMR CNRS 5255 – Bâtiment A12, 351 Cours de la Libération, Talence, Cedex, 33405 France

^c Instituto Universitario de Investigación en Ciencias Ambientales de Aragón (IUCA), Universidad de Zaragoza, Zaragoza 50009, Spain

^d Instituto de Ciencia de Materiales (ICMUV), Universidad de Valencia, Catedrático José Beltrán, Paterna 2. 46980, Spain

^e Instituto de Patrimonio y Humanidades (IPH), Dep. Historia del Arte, Universidad de Zaragoza, Zaragoza 50009, Spain

^f Museo de Zaragoza, Zaragoza 50001, Spain

ARTICLE INFO

Keywords:

Pigments
Dyes
Non-invasive methods
Characterisation
Japanese woodblock prints

ABSTRACT

In the Edo (1615–1868) and Meiji (1868–1912) periods, Japanese woodblock prints were a commercial form of art that reproduced the everyday life of ordinary people (the *ukiyo-e* style). Since different dyes and pigments were used to produce these prints, changing over time, the knowledge of these materials can be very important for the history and the conservation of *ukiyo-e* prints.

This study will present the results of the investigation of several woodblock prints, produced between the 18th and 19th centuries. The artworks belong to the Asian art collection at the Museum of Zaragoza (Spain). The aim of the study is the identification of organic colorants and inorganic pigments employed by Japanese printers, specially emphasising the introduction of new synthetic compounds in the 19th and 20th centuries. Because prints are fragile artworks, several non-invasive methods in a multi-analytical approach were employed, as hyperspectral imaging in the visible and NIR range (HSI), in-situ point-by point Diffuse Reflectance Spectroscopy (DRS), LED μ -spectrofluorimetry, and Fiber Optic Reflectance Spectroscopy in the near-infrared range (FORS NIR) and mid-infrared spectroscopy (MIR), combined with X-ray Fluorescence to confirm the presence of some elements. The identification of the diverse materials was made upon a dedicated database involving Japanese pigments, dyes, mixtures (blue, green, orange, purple colours) and papers. By combining all these methods, all the inorganic compounds were identified, and also some organic colourants, especially for the blue and red areas. Finally, a chronology of the use of the colourants in the *ukiyo-e* woodblock prints between 1700 and 1900 is proposed.

1. Introduction

The first Japanese woodblock prints date back to the 7th-8th century thanks to the importation from China of the woodblock engraved technique. From the beginning of the Edo era (1615–1868), a new style of woodblock prints, the *ukiyo-e*, appears following the social and economic changes of this period of peace and prosperity, which sees the growth of an urban culture.

Ukiyo-e literally means the « picture of the floating world ». The term *ukiyo*, referring to the ephemeral side of life, was described by the 17th century Japanese writer Asai Ryoi. The *ukiyo-e* prints adopt a new iconography depicting scenes of everyday life and of the pleasures of life, such as beautiful women and courtesans, *kabuki*¹ actors or landscapes.

Following these new trends and evolutions, the techniques and materials used by artists were also changing. The first coloured prints

* Corresponding author.

E-mail address: carole.biron@u-bordeaux-montaigne.fr (C. Biron).

¹ *Kabuki* is a Japanese traditional and popular theatre



Fig. 1. Left: Suzuki Harunobu (1725–1770), “Ise” from the untitled series of Thirty-Six Poetic Immortals, 1767–1768 (Museum of Zaragoza, number 49571); Right: Utagawa Kunisada/Toyokuni III (1786–1865), Kabuki scene from the play ‘Sakura-hime’, 1855 (CRP2A Collection).

appeared in the early 18th century, first with few colours (red, green, yellow). In the second half of the 18th century, the *nishiki-e* technique allows the use of a large palette of colours and the production of brocade picture [1]. This technique involved several woodblocks used for printing, one for each colour, thanks to the presence of the *kentō*, guides engraved in the woodblock to maintain the paper sheets [2]. The traditional colour palette was mainly composed of natural organic dyes (safflower, madder, indigo, gamboge, etc.) and some inorganic pigments (orpiment, red lead, ochres, etc.). From the 19th century, with Japanese economic opening, various chemical pigments imported from the West enriched the available palette, such as Prussian blue [3].

Few studies have been conducted on the material aspect of these objects. Information on the kind of materials, either paper or colouring material, are, however, of interest for different reasons. Analyses conducted on these artworks mainly aimed to improve our knowledge on the history of art and techniques of the *ukiyo-e* by identifying the matters used to produce them. Thus, information such as technical, aesthetic or economic choices (for example natural or synthetic pigments, local or imported pigments) can be gathered and it may shed light on the artistic trends at that time and on politic and social history of Japan. Previous studies were focused on the identification of the pigments used in the *ukiyo-e* prints and paintings. However, they mainly considered some specific aspects or materials, such as colour (blue [4–8], yellow [9],[10]), for example), particular types of materials using specific analytical methods (organic colourants with spectrofluorimetry [[11],[12]]; synthetic organic dyes with Raman spectroscopy [13–15]), and sometimes considering limited time (early prints 1650–1800 [12] or from the second half of the 19th century [14]).

The main part of this work consisted in the global identification of the colouring matters employed to create the Japanese woodblock prints in order to follow the evolution of the use of pigments and dyes throughout the late 18th century to the second half of the 19th century. Non-invasive techniques, such as X-Ray fluorescence spectroscopy, visible reflectance spectroscopy, infrared spectroscopy or spectrofluorimetry have proven to be suitable for the identification of the colourants used on prints on paper and specifically *ukiyo-e* [16–19]. Thus, analyses have been conducted on a corpus of ten *ukiyo-e* prints belonging to the Museum of Zaragoza, Spain.

2. Material and methods

2.1. Prints of the Asian art collection (Museum of Zaragoza, Spain)

The “Federico Torralba” collection, kept in the Museum of Zaragoza (Spain), is a collection of Asian arts gathering more than a thousand of Asian artworks, such as bronze sculptures, Chinese

paintings, pieces of lacquerware and a hundred of Japanese woodblock prints. Among them, there are prints from the 18th and the 19th centuries signed by some of the greatest Japanese artists such as Harunobu, Utamaro or Koryūsai (Fig. 1). Among the selected woodblock prints to be studied (see supplementary material), as well as some artworks already described in previous works [[23],[24]], one of the most ancient woodblock prints in the collection by Suzuki Harunobu 鈴木春信 (1725–1770), dedicated to poetess Ise and dated 1767–1768 (n.°49571), was included (Fig. 1. left) [20]. In order to span the period from the second half of the 18th century to the end of the 19th c., also three other woodblock prints were studied: one by Teisai Senchō 貞齋 泉晃 (1812–?), *Sugatano Sugata Ebi-ya*, dated in the 1830s (n.°49909); another by Utagawa Kuniyoshi 歌川国芳 (1797–1861), *Shimazoroi onna Benkei*, in c.1844 (n.°49872); and the third one by Tsukioka Yoshitoshi 月岡芳年 (1839–1892), *Tsuki no haykushi*, published in 1885–1891 (n.°49861) [21]. To complete the corpus, a triptych print, designed by Kunisada/Toyokuni III during the year 1855 (collection of the IRAMAT-CRP2A laboratory), has been added to the study (Fig. 1. right).

2.2. Non-invasive analyses employed

2.2.1. X-Ray Fluorescence spectroscopy (XRF)

Non-destructive analysis of the paintings was made *in situ* at the building of the Museum of Zaragoza. The Energy Dispersive X-Ray Fluorescence (XRF) analyses were performed by means of a portable spectrometer equipped with a Peltier cooled semiconductor SDD (25 mm² detection area, 500 μm thickness, 12.5 μm Be window) with an energy resolution of 135 eV (FWHM at 5.9 keV). The spectrometer used included a low power X-ray transmission tube (silver anode) operating with an excitation potential of 30 kV and an acquisition time of 200 s. The X-ray beam impinges orthogonally on the sample surface and it is collimated by an aluminium pinhole, resulting an analysed area of about 15 mm² at the sample surface. The X-ray tube and detector were fitted on a mechanical device with excitation-detection geometry of 45° and a sample-detector distance of 1.5 cm. The focus of two laser beams controlled the sample position and the point of analysis. All XRF measurements were performed in ambient air and only qualitative identification of the elemental composition of the samples was accomplished. The fluorescence X-ray spectrum of every given measurement point was normalized to the total counts of the spectrum in order to facilitate the qualitative comparison with other spectra minimizing geometrical effects and fluctuations of the tube intensity. The XRF spectra process was performed by the PyMCA software [22].

Because the X-rays applied to the area of interest can penetrate through the layered structure of the analysed artworks (paint layers and paper backing), the discrimination between the characteristic elements

of the pigment and those of the paper backing was made by spectra comparison. XRF spectra of paper backings showed a similar elemental composition constituted by Ca, Fe, S and K. The relative intensity of these elements varied for each print. The XRF spectra of a painted surface were directly compared to those derived from the paper backing, and the detected elements were also correlated with the named 'key elements' in a list of plausible pigments [23–25]. Argon and silver were identified in all XRF spectra, but these elements were artefacts linked to the air (Ar) and the X-ray tube (Ag) and not to the sample composition. Several works make reference to the XRF pigment identification and are available by consulting scientific and academic publications (see bibliographic sections of the references [23–25] or online databases [26]).

For the analyses of the print of Kunisada (BDX), we used an energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer Seiko 6000vx equipped with a rhodium source (50 kV/mA) and a SDD Vortex detector. A helium flush is used in order to detect light elements ($> \text{Na}$). The SDD type detector (50 mm²; resolution 155 eV) is cooled by Peltier effect. The specimen holder is motorized and the repositioning accuracy is about 5 μm . This allows qualitative and quantitative analyses (with standards) and qualitative mapping. Only qualitative analyses at 15 kV without filter for light elements ($\geq \text{Na}$) and 50 kV with a lead filter for the heavy elements ($\leq U$) have been done on the woodblock print. Two collimators were used (3 \times 3 mm and 1.2 \times 1.2 mm) depending on the size of the analysed area. As for the *in-situ* data, the spectra recorded on the coloured areas were compared with the spectra of the underlying paper and a list of 'key elements' was established.

2.2.2. Hyperspectral imaging (HSI)

Hyperspectral remote sensors collect image data simultaneously in hundreds of narrow, adjacent spectral bands giving a continuous spectrum for each image cell. In this research, the hyperspectral CCD camera (HS-XX-V10E), developed by SPECIM, has a 1600 \times 840 pixels resolution, a 2.8 nm spectral resolution and a wavelength range from 400 to 1000 nm. The painting was illuminated by two halogen lamps oriented at 45° from the sample. Spectral IDAQ software provided data acquisition, storage and wavelength calibration. The treatment of the data cube was performed with ENVI 5.2 + IDL software. This technique generates data (reflectance spectra) which can be treated to obtain images (RGB, IRFC, grey colours...) [27]. By a procedure named "classification," the software compares the reference spectra of our database with those obtained from the painting [28–30].² Several algorithms allow to get the spatial distribution (supervised, unsupervised, endmembers collection...) of the pigments. One of the most common spectral mapping methods is the Spectral Angle Mapper (SAM). This method considers each spectrum as a vector in an n-dimensional scatter plot (or n-D space). The mathematical treatment computes an angle between the reference and the observed spectrum. Smaller angles represent closer matches to the reference spectrum, and endmember spectra used by SAM can come from our spectral library. SAM is a similarity measure, not an identifier. A supervised classification of the HSI data spectra was done using the SAM algorithm (with an angle of 0.4, a good compromise for the mapping of most of the pigments) in order to obtain the spatial distribution of the pigments. An example is given in complementary material. The database must be comprehensive to provide good mapping. Studies have shown that reflectance spectra vary with mixtures or mixing proportions, which sometimes makes

² The quality of the hyperspectral data interpretation (images and spectra) is based on that of the reference database. That of the CRP2A considers 200 organic and inorganic pigments used from medieval to contemporary times and prepared on parchment, Japanese paper... according to the ancient recipes. These "palettes" of reference pigments also allowed us to define the optimum analytical parameters (exposition time, working distance, power of beams, etc.) for the study of these types of fragile objects.

mapping difficult. Thus, other complementary methods (EDXRF, FORS-NIR, ...) are necessary to refine the results.

2.2.3. Diffuse reflectance spectroscopy (point-by-point)

Reflectance spectra and colour were measured in several points of the prints. Reflectance UV-Vis spectra were recorded using a Minolta CM-2600d model portable spectrophotometer, equipped with a 52-mm barium sulphate integrating sphere, dual-beam geometry, di:8°, de:8°, a 360–740 nm wavelength range with 10 nm measurement intervals, and irradiating a 3-mm diameter area. The standard illuminant was D65, using a CIE 1964 10° standard observer. A plate of barium sulphate was used as white reference to calibrate reflectance spectra. From the dispersion of the reflectance measurements, colour coordinates (L*, a*, b*) of the CIE Lab 1976 colour space were calculated.

2.2.4. Portable reflectance FTIR

In situ mid-FTIR reflectance analyses were carried out using a portable instrument ALPHA FTIR Spectrometer (Bruker) equipped with a DTGS detector and using an external reflection module. The spectra were obtained by averaging 200 scans, at a resolution of 4 cm⁻¹ in the 7500–400 cm⁻¹ range and expressed as function of pseudo-absorbance (log(1/R), R being the reflectance measured by calculating the ratio of the intensity of the beam reflected by the sample to the intensity of the beam reflected by a reference gold mirror). The colour charts were positioned vertically on an easel in front of the reflection module of the spectrometer.

2.2.5. Fibre optic reflectance spectroscopy in near infrared (FT-NIR FORS)

A portable FT-NIR Rocket spectrometer (ARCOptix), equipped with an InGaAs photodiode detector and an HL2000 halogen lamp (Ocean Optic, 20 Watts) was used. Measurements were collected through an optical fibre bundle constituted of seven optical fibres (400 μm diameter – 6 illumination fibres around one collecting fibre) resulting in a beam diameter of approximately 3 mm. The probe was positioned perpendicularly upon the surface at a distance between 3 and 5 mm. Spectra were measured in the 11,000–4000 cm⁻¹ range (900–2500 nm) by averaging 200 scans and at a resolution of 8 cm⁻¹. NIR reflectance (R) spectra were obtained using a white Spectralon® standard as reference. They were expressed as pseudo-absorbance *via* log(1/R) conversion.

2.2.6. Spectrofluorimetry

The fluorescence emission spectra were acquired using the LED μ SF. It is composed of a Thorlabs spectrometer (CCS200/M) with a spectral range from 200 to 1000 nm and an optical fibre (\varnothing 400 μm) [31]. The UV excitation sources are composed of two low power LEDs at 285 nm (300 μW) and 375 nm (5 mW). They are used with associated filters to remove the signal due to the reflection of the LED and the second order effects (320 nm for the first LED and 455 nm for the second one, respectively). The investigated area on the sample was about 1–2 mm in diameter for a working distance of 4 cm. The analysis time was set between 10 μs and 50 s. For each measure, a background was recorded and subtracted to the sample spectrum. This background constituted the environmental noise during measurement. The subtraction allowed to increase the signal-to-noise ratio. Then a spectral smoothing was performed. The LED μ SF is powered and controlled by USB connection to a portable computer and by means of a graphic interface. The instrument stands on a tripod equipped with a micrometric device and two red lasers in order to adjust the working distance and the positioning without any contact.

3. Results

The analytical results for each print are summarised in Table 1 (the localisation of the analysed zones is proposed in supplementary material). Three colours are predominant in Japanese woodblock prints: red,

Table 1
Summary of the analytical results by HSI, point-by-point diffuse reflectance spectroscopy, FT-NIR FORS, FTIR, spectrofluorimetry and XRF spectroscopy in the coloured areas of the studied prints.

Museum no.	Artist	Estimated date	Analysed Colour	L ^a ; a [*] ; b [*]	HSI VNIR (nm)						
49571	Harunobu	1767–1768	Bluish kimono	–	520, 560, 640 ^a						
			Greenish-blue <i>obi</i>	54.4; –1.27; 14.67	660 ^a						
			Greenish mountains	67.17; 0.55; 17.51	660 ^a						
			Grey mountains	55.7; 1.15; 13.03	660 ^a						
			Greyish-green floor	57.29; 1.30; 15.81							
			Brown kimono	41.1; 10.13; 15.84	~580 ⁱ						
			Pinkish-red balcony	66.5; 11.76; 17.33	560 ⁱ						
			Yellow courtesan's <i>obi</i>	54.42; 9.37; 29.61							
			Orange left <i>kamuro</i> 's kimono	54.8; 26.3; 33.06 [*]	565 ^{*,k}						
			Light-red courtesan's kimono sleeve	52.2; 13.84; 20.2 [*]	530 ^a & 570 ^{*,k}						
			Violet kimono (bottom)	48.06; 1.29; 4.31 [*]	530, 594 / 645 ^{*,k}						
			Green <i>obi</i> background	49.1; –9.15; 9.88 [*]	480 ⁱ , 660 ^a						
49572	Koryūsei	1776–1781	Red fold kimono	53.97; 25.5; 23.4 [*]	530 ^{*,k} , 580 ^{*,k}						
			Orange <i>obi</i> flowers	52.6; 23.05; 25.8 [*]	530 ^{*,k} / 580 ^{*,k}						
			Light-blue kimono	44.83; –8.79; –0.43	490 ⁱ						
			Dark blue kimono	24.75; –3.50; –13.5	455 ⁱ						
			Light red kimono	43.45; 23.17; 19.6	530 ^a						
			Dark red kimono	44.89; 26.47; 20.8	530 ^a						
			Yellow headdress	65.95; 4.78; 27.98							
			Yellow hand-mirror	65.66; 6.84; 35.91	520 ⁱ						
			Light-blue kimono	46.71; –4.61; 3.06	525 ⁱ , 690 ^a						
			Blue cartouche	39.72; –9.19; –13.0	465 ⁱ , 690 ^a						
			Greyish blue kimono	36.51; –2.66; 1.94	525 ⁱ , 690 ^a						
			49868	Eisen	c. 1825	Light green background	49.81; –9.99; 16.29				
Dark green stem	32.42; –9.47; –2.23										
Red lips	–	440, 530 ^a , 580 ⁱ									
Orange-red flower	38.83; 21.95; 18.1										
Light blue Sakura's headdress	–	525 ⁱ , 690 ^a									
Dark blue valet's kimono	–	460 ⁱ , 630 ^a									
Green floor	–	520 ⁱ , 690 ^a									
Khaki Seigen's kimono	–	550 ^a , 680 ^o									
Purple Seigen's kimono	–	530, 590, 640 ^a									
Light red cherry blossom	–	530 ^a									
Dark red Sakura's kimono	–	530 ^a									
49872	Kuniyoshi	c.1844				Yellow cherry blossom	–	530 ^a			
			Light-blue man's sleeve	47.90; 2.71; 14.91	505 ⁱ /440 ^a						
			Bluish-pink woman's sleeve	39.94; 2.18; 11.5 [*]	560 & 660 ⁱ , 590 ^{*,k}						
			Light-pink woman's sleeve	61.1; 12.98; 25.3 [*]	590 ^{*,k}						
			Red woman's kimono	53.9; 10.55; 22.2 [*]	590 ^{*,k}						
			Light blue fan	62.9; –4.61; 16.45 [*]	550 ^{*,k}						
			Blue fan	48.52; –4.04; 9.79 [*]	550 ^{*,k}						
			Purplish blue kimono	40.19; 2.32; 4.15 [*]	550 ^{*,k}						
			Red lips	48.45; 19.5; 20.5 [*]	525 & 660 ^{*,k}						
			Blue courtesan's kimono	34.58; –2.87; 1.54 [*]	590 ^{*,k}						
			Blue <i>kamuro</i> 's kimono	30.18; –4.59; 4.46 [*]	635 ^a , 540 ^{*,k}						
			49225	Utamaro	Meiji reprint, 2nd half 19th c. (1st edition 1798–1799)	Blue man's kimono	44.08; –5.04; 8.26 [*]	570 ^{*,k}			
Green courtesan's <i>obi</i>	48.2; –4.68; 10.85 [*]	635 ^a , 570 ^{*,k}									
Yellow <i>kamuro</i> 's <i>obi</i>	49.15; 12.6; 29.72										
Pink courtesan's kimono	46.8; 20.6; 18.24 [*]										
49445	Utamaro	Meiji reprint, 2nd half of 19th c. (1st edition 1801–1802)				Blue man's kimono	–	530 & 565 ^{*,k}			
						Green courtesan's <i>obi</i>	–				
						Yellow <i>kamuro</i> 's <i>obi</i>	–				
						Pink courtesan's kimono	–				
						49148	Koryūsei	Meiji reprint (~1880–1890)	Blue man's kimono	–	
									Green courtesan's <i>obi</i>	–	
									Yellow <i>kamuro</i> 's <i>obi</i>	–	
									Pink courtesan's kimono	–	
			Light blue man's sleeve	–							
			Bluish-pink woman's sleeve	–							
			Light-pink woman's sleeve	–							
			Red woman's kimono	–							
Light blue fan	–										
Blue fan	–										
Purplish blue kimono	–										
Red lips	–										

(continued on next page)

Table 1 (continued)

Museum no.	Artist	Estimated date	Analysed Colour	L*, a*, b*	HSI VNIR (nm)	
49861	Yoshitoshi	1886	Light-blue man's kimono Purplish-blue man's kimono Grey sky Dark-green upper fabric Light-green floor Brown monster's foot Yellow moon Yellow man kimono Light-pink man's face Red stamp Dark-red man kimono Dark-blue fan Blue child's kimono Flower green kimono Bright green kimono Yellow shoes Dark-purple kimono Pink kimono Light-violet kimono Red kimono Red cartouche	54.31; -14.8; -4.11 40.33; -1.64; -1.12 40.32; 0.66; 6.16 44.61; -19.8; 19.91 69.57; -2.33; 18.47 45.85; 3.95; 10.84 73.67; 3.25; 33.61 66.26; 10.0; 31.51 37.03; 35.81; 19.71 31.00; 39.90; 17.54 59.23; -13.7; -5.32 37.85; -8.73; -24.63 60.9; -10.73; 17.24 65.16; 7.60; 55.35 30.67; 15.95; -2.50 65.32; 36.03; 10.59 59.91; 4.01; -0.83 47.60; 48.93; 33.89 51.39; 43.91; 35.61	700 700	
49770 – January	Shuntei*	1898–1899			455 ^f 460 ^f ; 550 ^a , 590 ⁱ 540 ^f , 700 ^a 500 ⁱ 570 ^a 500 ^a , 540 ^a 470 & 570 ^f 535 & 600 ^a 590 ⁱ 590 ⁱ	
Museum no.	VIS DRS (nm)	FT-NIR FORS (cm ⁻¹)	FTIR (cm ⁻¹)	LEDµSF (nm)	XRF	Analyses interpretation
49571	600 ^f , 650 ^a 630 ^f , 650 ^a 650(?) ^a , 690 ⁱ 650(?) ^a , 690 ⁱ 575 ⁱ 560 ⁱ No Max., no Min.	11,000–8000 / 6950 4330	2960, 2920, 2850, 1740sh 1600sh, 1150, 1105, 1075 & 1025 ^{inv}	570, 690	- As, S - As, S, Fe Pb	indigo Indigo + orpiment Indigo + orpiment Indigo + black ink (?) Indigo + black ink (?) Orpiment + Ochre Red lead + red safflower Turmeric
49572	600 ^f , 650 ^a 630 ^f , 650 ^a 650(?) ^a , 690 ⁱ 575 ⁱ 560 ⁱ No Max., no Min.	11,000–8000 / 6950 4330	2960, 2920, 2850, 1740sh 1600sh, 1150, 1105, 1075 & 1025 ^{inv}	570, 690	- As, S - As, S, Fe Pb	indigo Indigo + orpiment Indigo + orpiment Indigo + black ink (?) Indigo + black ink (?) Orpiment + Ochre Red lead + red safflower Turmeric
49868	565 ^{a*} 515 ^a , 575 & 440 ^{h*} 540 & 590 & 640 ^{h*} 480 ⁱ , 660 ^{h*} 520 ^a , 455 & 585 ^{h*} 520 ^a , 450 & 585 ^{h*} 500 ^f 450 ^f 520 ^a , 440 & 580 ⁱ 520 ^a , 440 & 580 ⁱ 500 ⁱ	11,000–7500 11,000–7500, 4220	~2090 ~2090	595 [*] 595 [*] 560, 610, 685 [*] 590 [*]	Pb [*] As, S [*] As, S [*] Fe Fe - -	Red lead* Safflower* Dayflower ^h + red safflower Indigo + As sulphide* Red safflower ^a Red safflower + As sulphide* Prussian blue Prussian blue Red safflower Red safflower Organic yellow
49909	565 ^{a*} 515 ^a , 575 & 440 ^{h*} 540 & 590 & 640 ^{h*} 480 ⁱ , 660 ^{h*} 520 ^a , 455 & 585 ^{h*} 520 ^a , 450 & 585 ^{h*} 500 ^f 450 ^f 520 ^a , 440 & 580 ⁱ 520 ^a , 440 & 580 ⁱ 500 ⁱ	11,000–7500 11,000–7500, 4220	~2090 ~2090	595 [*] 595 [*] 560, 610, 685 [*] 590 [*]	Pb [*] As, S [*] As, S [*] Fe Fe - -	Red lead* Safflower* Dayflower ^h + red safflower Indigo + As sulphide* Red safflower ^a Red safflower + As sulphide* Prussian blue Prussian blue Red safflower Red safflower Organic yellow

(continued on next page)

Table 1 (continued)

Museum no.	VIS DRS (nm)	FT-NIR FORS (cm ⁻¹)	FTIR (cm ⁻¹)	LEDµSF (nm)	XRF	Analyses interpretation	
49872	510 ⁱ 525 ^r , 690 ^a 460 ^r , 690 ^a 525 ^r , 690 ^a 530 ^r , 680 ^a 450 ^r , 490 ^a – 520 ^a , 440 & 580 ⁱ	4220sh	2095 2100 2095 2095	550 590 515 570, 610, 680 591 595 540 725* 607*	(As) Fe, Ca Fe Fe, Ca Fe, As, S – Fe (Pb) S, As, Fe (Pb) As Fe Hg, S*	Organic yellow/gamboge (?)/traces of arsenic sulphide Prussian blue + calcite (?) Prussian blue Prussian blue + black ink (?) Prussian blue + As sulphide (?) Prussian blue + As sulphide Red safflower Red safflower Prussian blue Prussian blue + lead white (?) Prussian blue + As sulphide Prussian blue + As sulphide + lead white (?) Dayflower + red safflower (+ few particles of As sulphides, observed under the microscope) Red safflower Red safflower + red ochre ? Organic yellow (?) Prussian blue Vermilion + indigo* + Prussian blue Vermilion* Vermilion* Prussian blue* Prussian blue* Vermilion + Prussian blue* Vermilion* Prussian blue + red (?)* Prussian blue + orpiment* Prussian blue + indigo + yellow (?)* Prussian blue/Yellow ochre Yellow Ochre Vermillion + Cochineal* Prussian blue Methyl or crystal violet (?) Prussian blue (diluted) + black ink (?) Prussian blue + As sulphide Prussian blue (?) + ? Black ink (?) + Fe oxides (?) + traces of As sulphide Gamboge Synthetic (?) As sulphide White pigment + Fe oxides (?) Red lead Naphthol red (+ BaSO ₄) Prussian blue Prussian blue + ? Prussian blue + yellow pigment (?) Prussian blue + yellow pigment (?) Synthetic (?) As sulphide Prussian blue + vermilion (?) Eosin Synthetic violets Vermilion Vermilion	
BDX		11,000–8000 11,000–8000 11,000–8000 11,000–8000	2100 2100 2100 2100				
49225	No Max., no Min. 660 ^a , 590* 595 ^{sh} 595 ^{sh} 560 ^r , 670 ^a 560 ^r , 670 ^a 520 & 670* 595 ^{sh}		2100 2100		Hg, S*	Vermilion + indigo* + Prussian blue Vermilion*	
49445	560 ^r , 670 ^a 560 ^r , 670 ^a 520 & 670* 595 ^{sh}	11,000–8000 11,000–8000 11,000–8000	2100 2100 2100		Hg*	Vermilion* Prussian blue* Prussian blue* Vermilion + Prussian blue*	
49148	670 ^a , 510* 670 ^a , 560* 670 ^a , 560* 670 ^a , 560* 515 & 590 ⁱ 600 ^r , 530 & 570 ^{sh} 490 ^r , 690 ^a	11,000–8000 11,000–8000 11,000–8000 11,000–8000	2100 2100* 2100* / 1480–1460 2100–3700, 475, 540 3600–3700, 475, 540	610*		Fe, As* Fe*	Prussian blue + red (?)* Prussian blue + orpiment* Prussian blue + indigo + yellow (?)* Prussian blue/Yellow ochre
49861	585 ^a No Max., no Min. 490 ^r , 525 ^r , 690 ^a 580 ^r 570 ⁱ No Max., no Min. 490 & 560 ⁱ 565 ^r 585 ^r 615 ⁱ 460 ^{r*} 460 ^{r*} 480 ^r , 540 ^r , 690** 490 ^r , 540 ^r , 690** 500 & 550** 450 ^r , 550 ^a , 590** 440 ^r , 500(sh.) & 530** 470 & 570 ^r , 530 & 590** 595 ^{sh} 590**	11,000–8000 11,000–8000 11,000–8000	2100 2100 2100 1740, 1598		Hg* Fe – As, S Fe, (As) As, S (Fe) Pb, (Ba) Ba, S	Vermillion + Cochineal* Prussian blue Methyl or crystal violet (?) Prussian blue (diluted) + black ink (?) Prussian blue + As sulphide Prussian blue (?) + ? Black ink (?) + Fe oxides (?) + traces of As sulphide Gamboge Synthetic (?) As sulphide White pigment + Fe oxides (?) Red lead Naphthol red (+ BaSO ₄) Prussian blue Prussian blue + ? Prussian blue + yellow pigment (?) Prussian blue + yellow pigment (?) Synthetic (?) As sulphide Prussian blue + vermilion (?) Eosin Synthetic violets Vermilion Vermilion	
49770 – January		11,000–8000, 4220 11,000–8000, 4220					

r = reflectance maximum, a = absorbance maximum, i = inflexion point, sh = shoulder, inv = inverted; * Results already published in [[18],[19]].

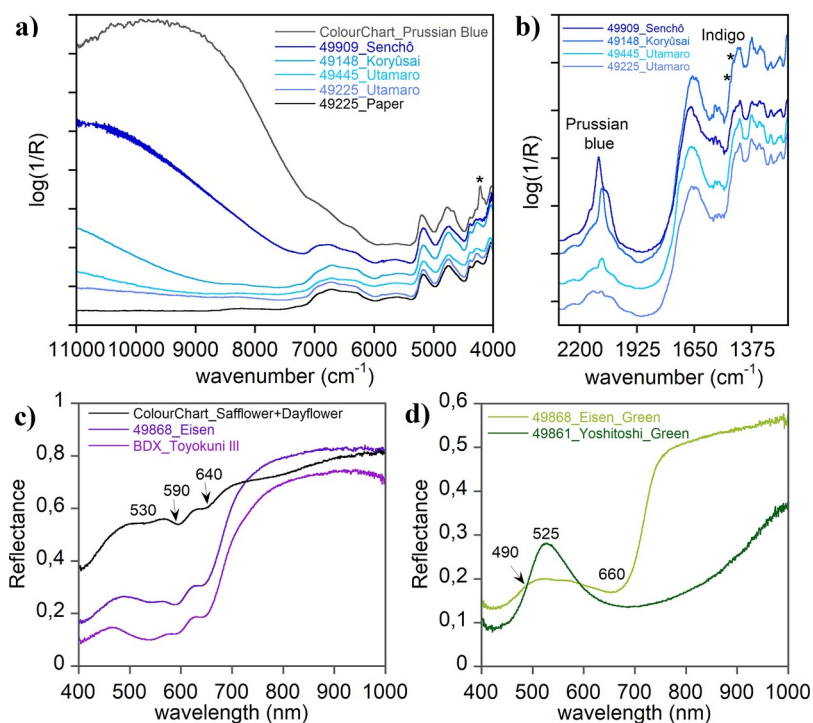


Fig. 2. (a) & (b) Near and mid infrared spectra of blue areas made with Prussian blue and indigo, (c) visible reflectance spectra of purple area obtained using a mixture of dayflower and red safflower, (d) visible reflectance spectra of green areas. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

blue and yellow. One or more colourants can be used to get the primary colours or different hues (green, violet, etc.).

3.1. Blue colours

Three different blues have been identified in the studied prints. Indigo, whose Japanese name is *ai*, was used in Japan since, at least, the ninth-century [[3],[32]]. It was obtained from the indigenous indigo plant *Polygonum tinctorium*, from dyed fabrics as described by Hokusai [33] or as already-made sticks, imported from China [34].

Indigo was identified thanks to its specific visible feature, a maximum of absorbance at around 660 nm, and infrared bands, a doublet at about 1480 and 1460 cm^{-1} (Fig. 2.b and 2.d). On each print where indigo was identified, it involved also at least another colourant (Table 1) as Prussian blue for blue areas (n°49148, Fig. 2. b), orpiment to obtain green hues (n°49571 and 49868, Fig. 2.d) or with vermilion (n°49225). Fluorimetry allowed also the identification of indigo (emission band at about 730 nm) sometimes mixed with Prussian blue, while the latter is not detected by UV fluorescence because of the iron presence [[18]]. Unfortunately, portable XRF is not a suitable technique to identify organic pigments, because working in air it does not detect light elements with Z lower than 13 (Al).

Prussian blue, or *bero-ai* ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$), was easily identified using mid-infrared spectroscopy thanks to the strong cyano stretching vibration $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ at around 2080–2100 cm^{-1} , combined with characteristic narrow near infrared bands, including the most intense about 4220 cm^{-1} (Fig. 2.a and 2.b) [16]. It was mainly used alone for blue areas thanks to its ability to provide very different hues of blue, from lighter sky blue to a dark, almost black, blue. Prussian blue was also employed in mixture to get mainly green shades, combined with orpiment (Table 1, n°49872, 49861, 49148 and BDX), identified thanks to visible reflectance spectra (Fig. 2.d, inflection point at about 490 nm) and confirmed by the presence in the XRF spectra of the K-lines of iron at 6.40 and 7.06 keV. Due to the high tinting strength of the Prussian blue, often present in low concentrations, the X-ray fluorescence lines of Fe may be weak. We have compared the intensity of the XRF lines of Fe from the blue zones with the XRF lines of Fe in the paper backing areas. In the case of the blue zones identified as Prussian blue, the intensity of

the XRF lines of Fe in the pigment is always higher than in the paper backing. Dayflower, also known as Japanese *tsuyukusa* (wild species) or *aobana* (hybridised species), gives a blue colourant, extracted with water from paper sheets soaking with the blue liquid (*aigami*), only used in Japan. Dayflower showed a characteristic visible spectrum with two apparent maxima of absorption at 590 and 640 nm (Fig. 2.c). In the studied prints, dayflower was not identified alone but always in mixtures with a red colourant to get a purple hue.

3.2. Red colours

Several red colourants have been found in the prints. Red safflower is an organic red obtained from the petals of the specie *carthamus tinctorius* and it showed an apparent absorption band at 530 nm in the visible range [35] as several bands in the mid-infrared range, principally at 1736 and 1603 cm^{-1} [16]. Red safflower was also identified by fluorimetry with a characteristic emission band at 580–590 nm on several prints (spectra not shown, n°49571, 49572, 49868, 49861, 49872, 49909, BDX). These spectral features have allowed the identification of red safflower on six of the woodblock prints studied. The mid infrared bands ascribed to red safflower (2920, 2850, 1730 and 1630 cm^{-1}) have also been highlighted using spectral subtraction of the paper signal, for example for the most ancient analysed print of the collection (print n°49571, Fig. 3.a). It was used alone to get pinkish red to red colours or in mixture with dayflower for the purple colours, as found in the prints n°49868 or BDX (Fig. 2.c). Three kinds of inorganic pigments were also identified thanks to visible reflectance spectroscopy and XRF analyses. Red lead (*tan* in Japanese, Pb_3O_4), vermilion (*shu*, HgS) and red ochre (*benagara*) were recognised using their specific visible reflectance features, which are inflection points at respectively 560 nm, 590–600 nm and 580 nm (Fig. 3.b) [35], and confirmed by the main XRF spectra L-lines of Pb in red lead at 10.54 and 12.63 keV, by the main XRF spectra L-lines of Hg in vermilion at 9.98 and 11.86 keV, and the K-lines of Fe at 6.40 and 7.06 keV in red ochre.

Finally, cochineal and synthetic red were identified in the recent prints.

Cochineal was revealed in a Meiji reprint, following a design by Koryūsai (n°49148). The organic pigment was mixed with vermilion

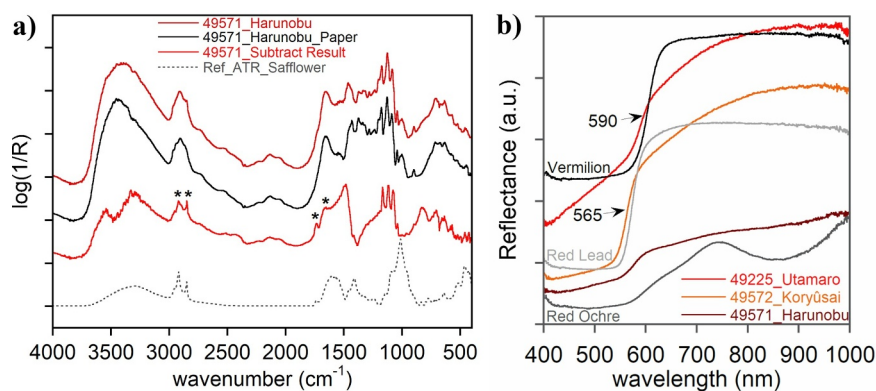


Fig. 3. (a) Mid infrared spectrum of the pinkish red area of the print designed by Harunobu (n° 49571) and result of the spectral subtraction of the paper signal, comparison with the reference ATR spectrum of safflower pigment, (b) visible reflectance spectra of some red areas made with vermilion, red lead and red ochre. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

[18]. The reflectance spectrum presented two absorption bands at 530 and 565 nm (Table 1), characteristic of this insect-based pigment. The ultraviolet (UV) excited fluorescence emission spectra were disturbed by the fluorescence emitted by the paper at about 500 nm and therefore the maximum of fluorescence emission of cochineal was shifted towards the short wavelengths (from 640 nm down to 610 nm), which limits the identification of the cochineal based only on the UV fluorescence emission spectra [18].

Among the most recent woodblock prints, new synthetic red pigments were also identified. Naphthol red was detected in the dark red of the Yoshitoshi design (n° 49861, dated in 1886) by its visible reflectance spectrum, with its characteristic inflection point at 615 nm. However, the use of this red pigment was mainly confirmed because of its association to the presence of barium sulphate (probably barium white) [18–20], a common ingredient of lithographic inks used as an extender or as a substrate of the lake pigment, detected by the presence of the characteristics XRF L-lines of Ba, at 4.46, 4.84 and 5.16 keV, and the K-line of S, at 2.31 keV (Fig. 4).

3.3. Yellow colours

As mentioned above, yellow pigments and colourants were employed in the *ukiyo-e* woodblock prints. Orpiment (or arsenic sulphide)

was mainly detected in mixtures with indigo and Prussian blue, using XRF, by the presence of the K-lines of As at 10.53 and 11.72 keV, and its inflection point around 490 nm on visible reflectance spectra (Fig. 2.d). Arsenic sulphide was found alone only in the most recent woodblock prints (Yoshitoshi n° 49861, Fig. 5.a, and Shuntei n° 49770). In both cases visible reflectance spectra exhibited two inflection points at 490–500 nm and 550–560 nm, suspecting a mixture of As pigments and then the use of synthetic As sulphides [[9],[19]].

Infrared analyses have revealed the presence of yellow ochre in one print (n° 49148) with the identification of the specific bands of kaolin, known as an accessory mineral of ochre (bands observed at 475 cm^{-1} , 540 cm^{-1} and between 3600 and 3700 cm^{-1}) (Fig. 5.b) [[36],[37]].

Organic colourants were also part of the palette of the woodblock printer and yellow dyes are challenging to discriminate. Indeed, all of them present almost the same spectral features in the visible range, as absorptions occur mainly between 200 and 400 nm [35]. However, this is a first step to characterise the nature of the yellow colourant as it is recognised as an organic one. In some cases, infrared can define the nature of the colourant used, when sufficient pigment was used to be detected and when the signal of the paper does not overlap entirely with the signal of the colourant [16].

Thus, organic yellow colourants were detected in five woodblock prints of the studied corpus. Among them, infrared analyses allowed the

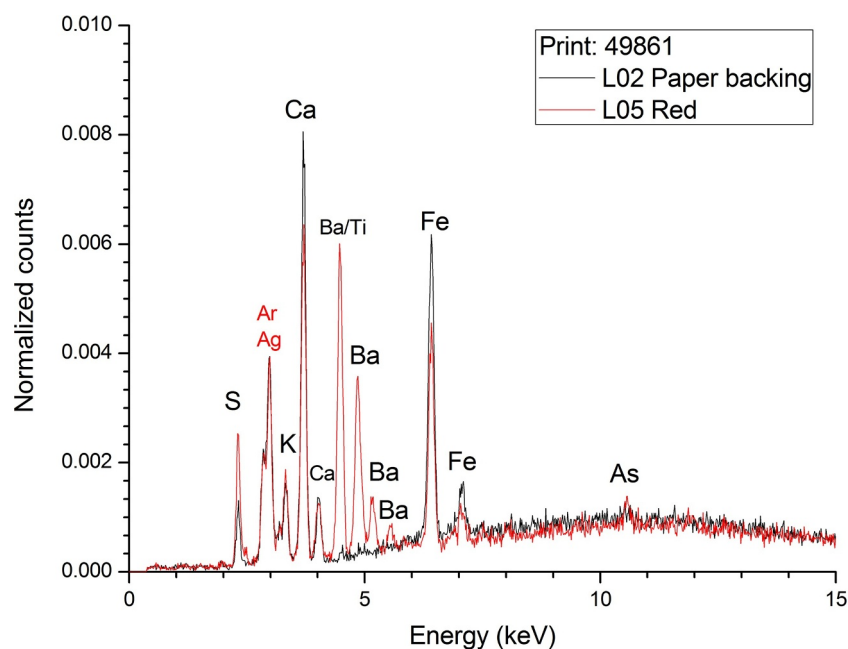


Fig. 4. X-ray Fluorescence spectrum measured in the dark red colour of the man kimono (Yoshitoshi, n° 49861). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

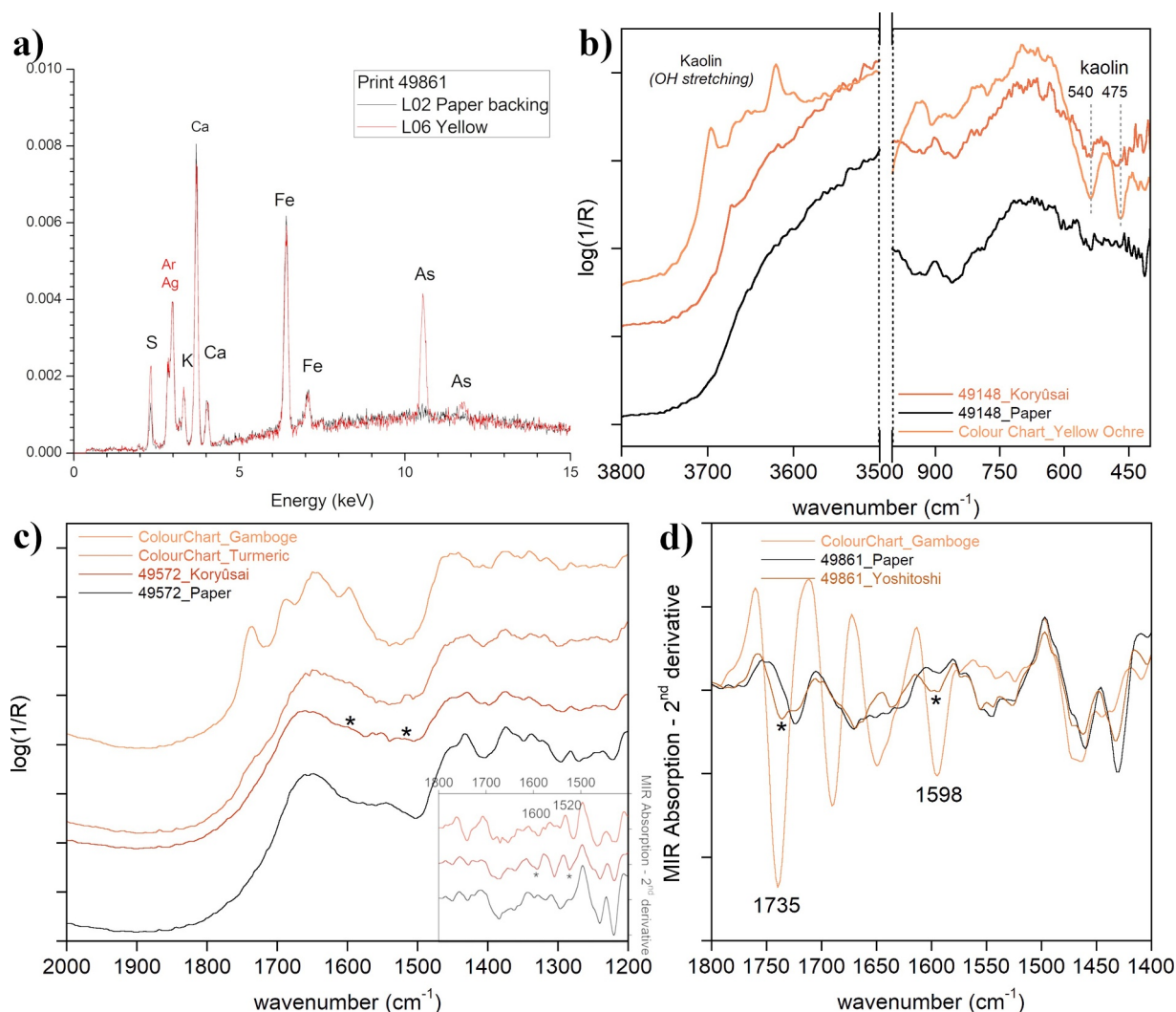


Fig. 5. (a) X-ray spectrum of the yellow kimono decoration, made with As sulphides, and paper backing, print n° 49861, (b) MIR spectra of print n°49148 yellow area and paper and yellow ochre reference; (c) MIR spectra of print n°49572 yellow area and paper and reference spectra of gamboge and turmeric, the insert corresponds to the 2nd derivative calculation (Savitzky–Golay, window: 17 points, polynomial order: 2) of the spectra (stars indicate the bands ascribed to the turmeric); (d) 2nd derivative spectra (Savitzky–Golay, window: 17 points, polynomial order: 2) of yellow area and paper of the print n°49861 and yellow ochre reference. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

particular identification of turmeric, bands at 1600 and 1520 cm^{-1} (n°49572, Fig. 5.c) and gamboge, bands at 1735 and 1598 cm^{-1} (n°49861, Fig. 5.d) [16]. The UV fluorescence spectra on yellow zones also suggested the presence of gamboge on the print n° 49872 with a maximum at about 550 nm (Table 1). Besides, visible reflectance spectra in yellow areas of this print (n° 49872) showed an inflection point at 510 nm , similar to that of gamboge, but undistinguishable from As sulphide spectrum; in fact, XRF analyses detected traces of As and S, proving that a mixture of organic and inorganic pigments has been employed. Another organic product such yellow safflower could have been used (maximum of fluorescence at $525\text{--}535\text{ nm}$, and visible reflectance spectrum with the inflection point around 500 nm), but it was not possible to confirm this attribution for the moment (n°49909, for instance).

4. Discussion

The prints studied exhibit vivid and varied hues of colours covering almost all the rainbow colours, from deep violet to bright red. The colour-skilled craftsmen obtained these shades using pure colourants or mixtures of pigments. The non-invasive analyses demonstrated the use

of a restricted palette, limited to around fifteen pigments and dyes. Only primary colours were used, except for the most recent woodblock prints and the possibility of getting pink and purple colours directly with synthetic dyes, like eosin, methyl violet or crystal violet (Shuntei, n°49770, see also [19]). No one of the green pigments as malachite or copper-based green pigments were employed. However, all the colours of the rainbow were obtained with these materials from purple to dark blue. Thus, the identification of the materials was less simple than it seemed, because of the presence of several mixtures and the possible combinations of various pigments. For instance, purple corresponded mainly to a mixture of dayflower and red safflower, whereas greens were obtained either with a mixture of orpiment with blue (indigo or Prussian blue) (n°49571, 49868, 49872, BDX, 49861, 49148) or by printing a layer of Prussian blue over a yellow ochre one (n°49148). Even for primary colours, mixtures were evidenced by the combined use of Prussian blue and indigo (n°49225 or 49148) or cochineal and vermilion (n°49148). Colourants were therefore used for their proper colours, and prepared and mixed in the printers' workshops for this purpose, following the artist or publisher directives.

Regarding the results obtained on the analysed woodblock prints, an evolution of the amount of hues chosen and the palette of colourants

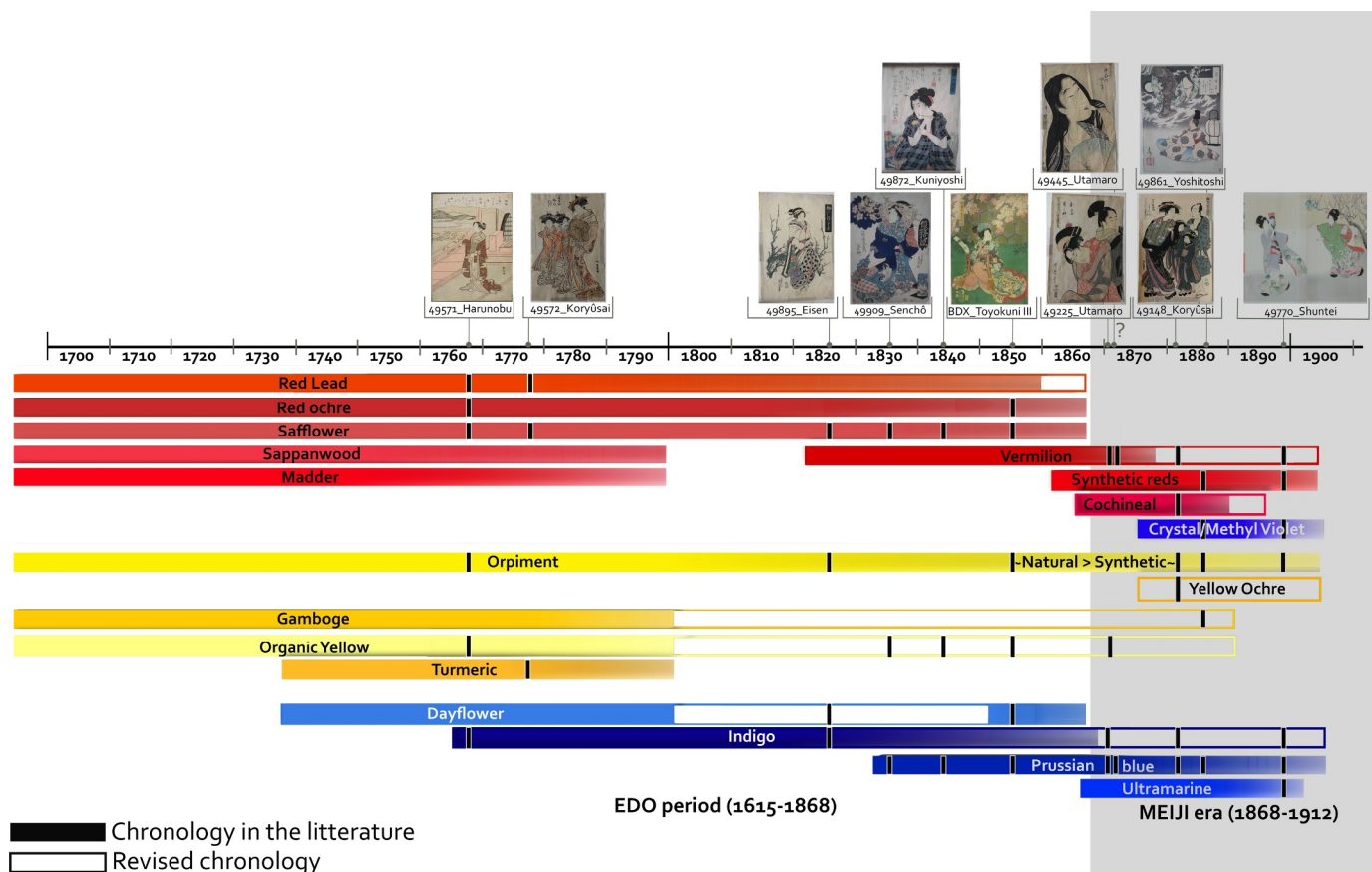


Fig. 6. Timeline summarising the pigments uses following the analyses published in the literature, revised with the results of the study. The black lines indicate the pigments identified for each print.

used is noticeable. Indeed, latest prints showed more complex colour associations and a larger palette of colourants, composed of five or more colourants identified, without taking into account black inks and white pigments. On the contrary, woodblock prints dated between 1780s and 1840s were achieved using no more than four pigments. This long period encompassed notably eras of austerity, Kansei era (1789 – 1801) and Tempō era (1830 – 1843), which hit also artistic production, so of course occurred in *ukiyo-e* production. Moral and artistic edicts were issued in order to forbid the production of *ukiyo-e*, considered luxurious products, by mainly limiting the authorised colours and colourants [[38],[39]]. To a certain extent, this might explain the limited palette encountered in the woodblock prints dated from this period.

The evolution of the palette of the printer can be summarised in Fig. 6, involving results of this study [[18],[19]] as well as summarised results from the literature [[3],[9],[10],[12],[14],[40–42]]. To complete the previous comments, only primary colours, except modern synthetic pink and violet dyes, were used by the *ukiyo-e* printmakers. The colourants considered as ‘traditional’ and part of the palette from the beginning of the *ukiyo-e* printing, namely red lead, ochre, red safflower, orpiment, organic yellow, dayflower and indigo [[38],[43]], were almost used until the end of the 19th century. The new imported pigments, as Prussian blue, organic red (cochineal and synthetic reds), did not replace the old ones, but enlarged the colour chart available. Even woodblock printers seemed to have conserved old practices for usual hues of colours, such as mixture of indigo and orpiment for green colours, until the second half of the 19th century and the arrival of new synthetic pigments [14], easy-to-use because of their high tinting power and their very-high water solubility, completely suitable for printing process. Changes occurred during this period, and especially from the 1870s. Some colourants turned out not to be used anymore, such as dayflower or red safflower. New synthetic red and violet dyes prevailed

in the palette, but used in the same way as the old colourants. These facts revealed the changes in the Japanese society between traditions (red and purple were important colours, generally associated with high-society clothes since the Heian period) and the westernisation process (new materials were considered as new technology and, by extent, progress) [44].

5. Conclusion

A holistic non-invasive analytical approach was proposed to study Japanese *ukiyo-e* woodblock print. Results obtained with this different method turned out to be complementary. Most of the identifications of the colourants remained based on the visible reflectance spectroscopy, whose results were extended and confirmed by XRF, near- and mid-infrared and fluorescence analyses. By combining all these methods, all the inorganic compounds were identified, even in the case of mixtures. Regarding the organic colourants, which were largely used in Japanese *ukiyo-e*, the results were also conclusive especially for the blue and red areas. Yellow organic pigments were also detected, but determining their nature remains challenging. Infrared investigations allowed to improve the assignments for the yellow colourants.

Finally, a general chronology of the use of the colourants in the *ukiyo-e* woodblock prints between 1700 and 1900 is proposed. Traditional Japanese organic pigments (red safflower and yellow dyes, such as gamboge, and to some extent dayflower), as well as inorganic pigments (red lead, orpiment) were used almost until the end of the 19th century, in other words, until the end of the production time of *ukiyo-e* woodblock prints. New colourants, such as Prussian blue, cochineal or synthetic red and violet dyes, enriched the palette. However, they did not entirely replace the old colourants and printmakers could use the available colours following their needs and the taste of the time.

Fundings

This project (INDIGO, coord. F. Daniel) has received support from LaScArBx, a research programme supported by the National Research Agency (ANR-10-LabX-52). This study was also part of the AOBANA and MURASAKI projects (2018–2020, Nouvelle Aquitaine/Aragon Region fundings), coordinated by Floréal Daniel (IRAMAT-CRP2A) and Josefina Pérez Arantegui (Zaragoza University).

Declaration of Competing Interest

The authors whose names are listed immediately below certify that they have NO affiliations with or involvement in any organization or entity with any financial interest (such as honoraria; educational grants; participation in speakers' bureaus; membership, employment, consultancies, stock ownership, or other equity interest; and expert testimony or patent-licensing arrangements), or non-financial interest (such as personal or professional relationships, affiliations, knowledge or beliefs) in the subject matter or materials discussed in this manuscript.

Acknowledgements

We are also grateful to A. Queffelec and to the laboratory PACEA (Université de Bordeaux-CNRS) for the access to portable mid-infrared spectrometer.

Supplementary materials

Supplementary material associated with this article can be found, in the online version, at [doi:10.1016/j.microc.2019.104374](https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.104374).

References

- N. Delay, *L'estampe Japonaise*, Hazan, 2012.
- T. Yoshida, R. Yuki, *Japanese print-making. a handbook of traditional & modern techniques*, Rutland, Vermont & Tokyo, 1966.
- J. Winter, *East asian paintings – Materials, structures and deterioration mechanisms*, Archetype Publications, London, 2008.
- M. Leona, J. Winter, Fiber optics reflectance spectroscopy: a unique tool for the investigation of Japanese paintings, *Stud. Conserv.* 46 (2001) 153–162.
- M. Leona, J. Winter, The identification of Indigo and Prussian blue on Japanese edo-period paintings, in: *Studies using scientific methods. Pigment in later Japanese paintings*, Freer gallery of Art/Smithsonian Institution 1 (2003) 57–80.
- S. Sasaki, E.I. Coombs, Dayflower Blue, Its appearance and lightfastness in traditional Japanese prints, in: P. Jett, J. Winter, B. McCarthy (Eds.), *Sci. Res. Pict. Arts Asia. Proc. Second Forbes Symp. Free. Gall. Art, Archetype, Freer Gallery of Arts, Smithsonian Institution, London, 2005*, pp. 48–57.
- S. Shimoyama, H. Matsui, Y. Shimoyama, Non-Destructive identification of blue colorants in ukiyo-e prints by visible-near infrared reflection spectrum obtained with a portable spectrophotometer using fiber optics, *Bunseki Kagaku* 55 (2006) 121–126, <https://doi.org/10.2116/bunsekikagaku.55.121>.
- K. Kida, M. Kitada, Deterioration of ferric ferrocyanide pigment in ukiyo-e printed in the late edo period, *J. Jpn. Inst. Met.* 74 (2010) 158–164.
- Y.B. Luo, E. Basso, H.D. Smith, M. Leona, Synthetic arsenic sulfides in Japanese prints of the Meiji period, *Herit. Sci.* 4 (2016) 17–23, <https://doi.org/10.1186/s40494-016-0087-0>.
- S. Zaleski, Y. Takahashi, M. Leona, Natural and synthetic arsenic sulfide pigments in Japanese woodblock prints of the late edo period, *Herit. Sci.* 6 (2018) 32, <https://doi.org/10.1186/s40494-018-0195-0>.
- S. Shimoyama, Y. Noda, S. Katsuhara, Non-destructive determination of colorants used for traditional Japanese ukiyo-e woodblock prints by the three-dimensional fluorescence spectrum using fibre optics, *Bunseki Kagaku* 47 (1998) 93–100.
- M. Derrick, R. Newman, J. Wright, Characterization of yellow and red natural organic colorants on Japanese woodblock prints by eem fluorescence spectroscopy, *J. Am. Inst. Conserv.* 56 (2017) 171–193, <https://doi.org/10.1080/01971360.2016.1275438>.
- A. Cesaratto, S.A. Centeno, J.R. Lombardi, N. Shibayama, M. Leona, A complete Raman study of common acid red dyes: application to the identification of artistic materials in polychrome prints, *J. Raman Spectrosc.* 48 (2017) 601–609, <https://doi.org/10.1002/jrs.5082>.
- A. Cesaratto, Y.B. Luo, H.D. Smith, M. Leona, A timeline for the introduction of synthetic dyestuffs in Japan during the late edo and Meiji periods, *Herit. Sci.* 6 (2018), <https://doi.org/10.1186/s40494-018-0187-0>.
- A. Cesaratto, M. Leona, F. Pozzi, The cultural meanings of color: raman spectroscopic studies of red, pink and purple dyes in late edo and early Meiji period prints, in: P. Vandenberghe, H.G.M. Edwards (Eds.), *Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History. Volume 2*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2019, pp. 271–288.
- C. Biron, G. Le Bourdon, J. Pérez-Arantegui, L. Servant, R. Chapoulie, F. Daniel, Probing some organic ukiyo-e Japanese pigments and mixtures using non-invasive and mobile infrared spectroscopies, *Anal. Bioanal. Chem.* 410 (2018) 7043–7054, <https://doi.org/10.1007/s00216-018-1305-2>.
- C. Biron, F. Daniel, G. Le Bourdon, R. Chapoulie, L. Servant, Characterisation of organic colourants in ukiyo-e prints by fourier transform near infrared fibre optics reflectance spectroscopy, Proceedings of the 18th International Conference on Near Infrared Spectroscopy, 2019, pp. 15–22, <https://doi.org/10.1255/nir2017.015>.
- A. Mounier, G. Le Bourdon, C. Aupetit, S. Lazare, C. Biron, J. Pérez-Arantegui, V.D. Almazán, J. Aramendia, N. Prieto-Taboada, S. Fdez-Ortiz de Vallejuelo, F. Daniel, Red and blue colours on 18th–19th century Japanese woodblock prints: in situ analyses by spectrofluorimetry and complementary non-invasive spectroscopic methods, *Microchem. J.* 140 (2018) 129–141, <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.04.023>.
- J. Pérez-Arantegui, D. Dupérez, V.D. Almazán, N. Díez-de-Pinos, Colours and pigments in late ukiyo-e art works: a preliminary non-invasive study of Japanese woodblock prints to interpret hyperspectral images using in-situ point-by-point diffuse reflectance spectroscopy, *Microchem. J.* 139 (2018) 94–109, <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.02.015>.
- V.D. Almazán, El grabado japonés ukiyo-e del periodo edo (1615-1868) en la colección de arte oriental de federico torralba del museo de zaragoza: el género bijin-ga, *Artigrama* 29 (2014) 493–511.
- V.D. Almazán, El grabado japonés ukiyo-e de era meiji (1868-1912) en la colección de arte oriental de federico torralba del museo de zaragoza, *Artigrama* 26 (2011) 785–815.
- V.A. Solé, E. Papillon, M. Cotte, P. Walter, A multiplatform code for the analysis of energy-dispersive X-ray fluorescence spectra, *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 63–68.
- C. McGlinchey, Handheld XRF for the examination of paintings: proper use and limitations, Éd. in: A.N. Shugar, J.L. Mass (Eds.), *Handheld XRF Art Archaeol.* Leuven University Press, Leuven, Belgium, 2012, pp. 131–158.
- C. Roldán, L. Juanes, L. Ferrazza, J. Carballo, Characterization of Sorolla's gouache pigments by means of spectroscopic techniques, *Radiat. Phys. Chem.* 119 (2016) 253–263.
- K. Janssens, G. Van der Snickt, F. Vanmeert, S. Legrand, G. Nuyts, M. Alfeld, L. Monico, W. Anaf, W. De Nolf, M. Vermeulen, J. Verbeeck, K. De Wael, Non-Invasive and non-destructive examination of artistic pigments, paints, and paintings by means of X-ray methods, *Top. Curr. Chem.* (2016) 374–381.
- R. Larsen, N. Coluzzi, A. Cosentino, Free XRF spectroscopy database of pigments checker, *Int. J. Conserv. Sci.* 7 (2016) 659–668.
- A. Mounier, G. Le Bourdon, C. Aupetit, C. Belin, L. Servant, S. Lazare, Y. Lefrais, F. Daniel, Hyperspectral imaging, spectrofluorimetry, FORS and XRF for the non-invasive study of medieval miniatures materials, *Herit. Sci.* 2 (2014) 24–36, <https://doi.org/10.1186/s40494-014-0024-z>.
- A. Cesaratto, A. Nevin, G. Valentini, L. Brambilla, C. Castiglioni, L. Toniolo, M. Fratelli, D. Comelli, A novel classification method for multispectral imaging combined with portable Raman spectroscopy for the analysis of painting by Vincent van Gogh, *Appl. Spectrosc.* 67 (2013) 1234–1241.
- J.K. Delaney, P. Ricciardi, L. Glinsman, M. Facini, M. Thoury, M. Palmer, R. de la Rie, Use of imaging spectroscopy, fiber optic reflectance spectroscopy, and X-ray fluorescence to map and identify pigments in illuminated manuscripts, *Stud. Conserv.* 59 (2014) 91–101.
- F. Daniel, A. Mounier, J. Pérez-Arantegui, N. Prieto-Taboada, S. Fdez-Ortiz de Vallejuelo, K. Castro, Hyperspectral imaging applied to the analysis of Goya paintings in the Museum of Zaragoza (Spain), *Microchem. J.* 126 (2016) 113–120.
- A. Mounier, S. Lazare, G. Le Bourdon, C. Aupetit, L. Servant, F. Daniel, LEDuSF: a new portable device for fragile artworks analyses. application on medieval pigments, *Microchem. J.* 126 (2016) 480–487, <https://doi.org/10.1016/j.microc.2016.01.008>.
- K. Yamasaki, Y. Emoto, Pigments used on Japanese paintings from the protohistoric period through the 17th century, *Ars Orient.* 11 (1979) 1–14 <http://www.jstor.org/stable/4629293>.
- J. Perrin, *Le traité illustré du coloris de Hokusai*, You Feng, Paris, 2008.
- T. Takamatsu, *On Japanese pigments*, Tokio Daigaku, 1878, <http://ci.nii.ac.jp/naid/110003357382%5Cnhttp://ci.nii.ac.jp/lognavi?name=nels&lang=en&type=pdf&id=ART0003828717%5Cnhttp://ci.nii.ac.jp/pdfthumbnail/11/1100/110003/110003357382.jpg>.
- M. Aceto, A. Agostino, G. Fenoglio, A. Idone, M. Gulmini, M. Picollo, P. Ricciardi, J.K. Delaney, Characterisation of colourants on illuminated manuscripts by portable fibre optic UV-visible-NIR reflectance spectrophotometry, *Anal. Methods.* 6 (2014) 1488, <https://doi.org/10.1039/c3ay41904e>.
- C. Miliani, F. Rosi, A. Daveri, B.G. Brunetti, Reflection infrared spectroscopy for the non-invasive in situ study of artists' pigments, *Appl. Phys. A.* 106 (2012) 295–307, <https://doi.org/10.1007/s00339-011-6708-2>.
- C. Zaffino, V. Guglielmi, S. Faraone, A. Vinaccia, S. Bruni, Exploiting external reflection FTIR spectroscopy for the in-situ identification of pigments and binders in illuminated manuscripts. Brochantite and posnjakite as a case study, *Spectrochim. Acta – Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 136 (2015) 1076–1085, <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.09.132>.
- S. Takahashi, R., *The evolution of ukiyo-e: the artistic, economic and social significance of Japanese wood-block prints*, H. Yamagata, Yokohama, 1955.
- E. Tinios, Diversification and further popularization of the full-colour woodblock

- print, c. 1804-1868, in: A. Reigle Newland (Ed.), *Hotei Encycl. Japanese Woodblock Prints*, Hotei Publishing, Amsterdam, 2005, pp. 187–220.
- [40] R.S. Keyes, R.L. Feller, M. Curran, C. Bailie, *Japanese woodblock prints. a catalogue of the Mary A Ainsworth Collection*, Allen Memorial Art Museum, Oberlin College, Ohio, Oberlin, 1984.
- [41] E.W. Fitzhugh, A database of pigments on Japanese ukiyo-e paintings in the freer gallery of art, *Studies using scientific methods. Pigments in later Japanese Paintings*, 1, Freer Gallery of Art/Smithsonian Institution, 2003, pp. 1–56.
- [42] S.A. Connors, P.M. Whitmore, R.S. Keyes, E.I. Coombs, The identification and light sensitivity of Japanese woodblock print colorants: the impact on art history and preservation, in: P. Jett, J. Winter, B. McCarthy (Eds.), *Sci. Res. Pict. Arts Asia. Proc. Second Forbes Symp. Free. Gall. Art, Archetype publications Ltd./Freer Gallery of Art, Smithsonian Institution, London, 2005*, pp. 35–47.
- [43] S. Sasaki, Materials and techniques, in: A Reigle Newland (Ed.), *Hotei Encycl. Japanese Woodblock Prints*, Hotei Publishing, Amsterdam, 2005, pp. 325–350.
- [44] P.A. Parmal, The impact of synthetic dyes on the luxury textiles of Meiji Japan, *Texttile Society of America Symposium Proceedings*, 2004, pp. 397–405.

RESEARCH ARTICLE

In search of the lost polychromy of English medieval alabaster panels in the Southwest of France

Aurelie Mounier¹  | Markus Schlicht² | Maud Mulliez² |
Romain Pacanowski³ | Antoine Lucat³ | Pascal Mora⁴

¹IRAMAT-CRPAA (UMR 5060 CNRS/ Université Bordeaux Montaigne), Pessac, France

²Ausonius (UMR 5607 CNRS/ Université Bordeaux Montaigne), Pessac, France

³LP2N (UMR 5298 CNRS/ Université de Bordeaux), Institut d'Optique Graduate School (IOGS), Talence, France

⁴Archeovision Production, UMS 3657, SHS 3D, Université Bordeaux Montaigne & de Bordeaux, Pessac, France

Correspondence

Aurelie Mounier, IRAMAT-CRPAA (UMR 5060 CNRS/ Université Bordeaux Montaigne), Pessac, France.
Email: aurelie.mounier@u-bordeaux-montaigne.fr

Funding information

National Research Agency, Grant/Award Number: ANR-10-LabX-52; Aquitaine region

Summary

Polychrome alabaster carvings, representing religious scenes, constitute England's major contribution to European mediaeval sculpture. During the period between 1350 and 1550, large number of alabaster carvings were produced in the Midlands. Despite their massive destruction during the English Reformation (ca.1534), more than 2500 of them still survive, either legally exported or sold clandestinely to the Continent. With more than 100 panels still existing, the Bordeaux region holds one of the largest concentrations of these reliefs. Most of them have unfortunately lost their medieval polychromy, but 20 can still provide valuable information. They are currently studied in our multidisciplinary research program "ALBATRES" (Polychromie, pigments, perception: les albâtres anglais de la fin du Moyen Âge conservés sur le territoire aquitain. Labex LaScArBx project [2018-2020]). Focused on the panels' polychromy, the project links art history, archaeometry, optical and 3D engineering, and experimental archeology. The first aim is to obtain complete information on the materials and techniques used by medieval painters. The second consists in studying the functions of polychromy and its perception, by determining and interpreting the selection criteria and aesthetic uses of colors and gilding. The polychrome remains of the Aquitaine corpus are studied by means of visual examination, macrophotographic documentation, and noninvasive portable spectroscopic analyses (reflectance spectroscopy by fiber optics in visible and infrared ranges, fluorimetry, etc.). They reveal, among others, the presence of cinnabar, red lead, red ochre, copper green pigments, yellow ochre, gold, lead white, and others. The results allow the production of model samples to help understand the medieval color organization before proposing the coloring of a real copy of one of the studied panels (Virgin's Assumption, Musée d'Aquitaine, Bordeaux). The shape and the appearance of the color rendering could be improved thanks to a special device built at the IOGS to develop a shader that approximates as closely as possible the appearance of the panels. Finally, all information will be integrated on 3D model panels for better appreciation of the carvings and the artistic taste of medieval spectators.

KEYWORDS

characterization, digital reconstruction, English alabaster, pigment, polychromy

1 | INTRODUCTION

English alabaster has been a subject of research since the end of the 19th century. Most of the art historical scholarly works are focused on their iconography,¹⁻³ surviving medieval written references,⁴ dating,^{5,6} their “industrial” or mass production,⁷ their commercialization and trade^{8,9} and their function as “objects of devotion.”¹⁰ Surprisingly, their polychromy does not make part of the fundamental aspects investigated. Although the polychromy of the panels is a fundamental element of their final appearance and therefore their perception, it has seldom been studied by art historians.

For a long time, prejudice against polychromy prevented its correct study. French scholars, like A. Rostand in the 1920s, qualified the colors of English alabasters as being “criardes et vulgaires,”¹¹ that is, garish and vulgar. In the 1970s and 1980s, researchers like Jacques Gardelles¹² and Pascale Gorguet¹³ were convinced that polychromy was intended to mask the technical faults of the panels produced by the alabaster sculptors. Others tentatively suggested that polychromy helped in masking the veins and faults of alabaster slabs of poorer quality.¹⁴ Sometimes, the application of colors was considered as a time-saving device for the sculptors, who therefore were not constrained to work out all the details.¹⁵ Even a superficial examination of the polychromy makes it clear that these “explications” for the presence of colors on alabaster are not true. In more recent studies, polychromy is treated in a more objective way and has begun to arouse real interest. For instance, a recent PhD thesis on *English Statues of the Virgin Cut in Alabaster* treats this subject in seven pages.¹ However, detailed observations of the panel's polychromy remain sometimes inaccurate even in recent publications.¹⁰ Among the different articles edited in 2019 in Zuleika Murat's book *English Alabaster Carvings*, only a single paper is dedicated to the archaeometric analysis of the painted coating of these artworks, and most of the illustrations are black and white.^{16,17}

De Beer and Speakman¹⁸ noted that the study of ancient polychromy could be “challenging” for art historians, who are not equipped for properly discriminating ancient from new polychromy, and often ignore how to take into account the processes of pigment alteration. Cheetham² expressed the same concern.

For these aspects, archaeometric analyses need to be applied. While some work has been done on this subject, most of the time, analyses have been done on micro

samples to get access to the superimposition of the layers.

The first analytical studies date from the 1960s. Cheetham relies on unpublished archaeometric works during the years 1960–1980 and dressed a very exhaustive palette in appendix IV of his book *English medieval alabasters. Catalogue of the collection in the Victoria and Albert Museum* 1984. This constitutes a good overall study of the pigments and binders used. Among others, he finds cinnabar, red lead, red iron, yellow massicot, azurite, copper resinate glaze, carbon black, and others. The media are glue, glue and egg, resin varnishes (Venetian turpentine), and oil. In a French study on the polychromy of the alabaster panels of the Rouvray altarpiece, the palette consists of lead white, red lead, vermilion, a red lake, copper green pigment, yellow ochre, and a mixture for the gilding technique.¹⁹ The constituents identified in the polychromy of the five fragments of the Rouvray altarpiece are comparable with those used by 15th century painters, whatever the nature of the support. The techniques described overlap those of Cheetham,² especially the absence of a preparatory layer.

Spain counts also several medieval English alabasters, especially in the Basque region. Colleagues from the University of the Basque Country published some studies on the identification of pigments and the composition of layers using sampling. For example, on the altarpiece of Santa Catalina de Hondarribia, the palette seems to be very rich with the presence of cinnabar, red lead, red ochre, lake, lead white, green copper pigment, lead tin yellow, carbon black, indigo, and azurite. A glue as binder was found and, sometimes, a tempera technique (glue and egg white).²⁰ Two other articles from the same university^{21,22} deal with the identification of materials on English panels preserved in Bilbao with the objective to propose a virtual reconstruction of the polychromy. In situ and sampling analyses revealed the presence of red lead, vermilion, lead white, carbon black, red ochre, and altered copper green. Traces of an adhesive and a varnish have also been identified by Fourier transform infrared spectroscopy. A team from the British Museum also published a paper on the polychromy of English medieval alabasters. They identified the painting materials of a small group of alabaster panels discovered at Kettlebaston and a statue of the Virgin and Child recently acquired by the British Museum. For each of the panels, as well as for the statue, the team proposed a reconstruction of the initial polychromy. Thanks to sophisticated equipment and analyses carried

out in their laboratory, the team obtained very complete and interesting results (presence of oil, vermilion, red lead, red ochre, verdigris, copper resinate, green glaze, gold leaf, lead white, carbon black, and kermes).²³

Other archaeometric papers on alabasters are not directly related to the study of polychromy. They examine their provenance by comparing the composition of alabaster quarries and that of the panels preserved in France and Switzerland, based on the dosage of trace elements such as strontium and sulfur.²⁴

These recent papers on polychromy illustrate the benefits of a deeper knowledge of medieval polychromies by a multidisciplinary approach, namely the collaboration of art historians and archaeometrists. This collaboration seems essential in order to avoid misinterpretations in examining colors that have generally altered over time. Yet, our research team also comprises an artist painter as well as 3D and optic engineers. Their roles are crucial in order to improve the visual qualities of the reconstructions of polychromy, which constitutes our research project. The Bordeaux University site is one of the few to combine these complementary skills and the team has already published papers on the reconstruction of the polychromy of the Royal Portal of Bordeaux's cathedral.^{25,26}

The aim of the "ALBATRES" program is to obtain images, as accurate as possible, of the colored initial appearance of several mediaeval English alabaster panels. This will allow us to enlarge our understanding of the materials and techniques used by the painters, but also of the aesthetic and symbolic principles that guided their work in choosing and applying the colors. Finally, we also aim to develop hypotheses about the perception of the panels by medieval spectators. In order to achieve this goal, two complementary methods of investigation have been retained. First, the analysis of a relatively large number of panels has been undertaken; the aim was to acquire a more comprehensive vision of the pigments used by the painters, and the way they distributed the different colors over the surfaces (cloths, faces, hair, arms, etc.) of a given panel. One of the main topics we were interested in was to know whether there were as many practices as there are polychromed panels, or whether there was some kind of standardization (as one observes frequently as to the composition of a given scene, such as the Flagellation of Christ). Our second aim was to reconstruct the complete polychromy of two panels selected from our Aquitaine corpus.

The organization of this article will be articulated around a brief inventory of English alabaster panels showing traces of polychromy, the presentation of the methodological approach implemented, the determination of the color palette identified during the in situ analyses, and the proposal for a real and a digital rendering of the colors of

one of the panels. Finally, the role of the distribution of colors on the panels preserved in Aquitaine will be discussed, in particular as regards the reactions of the contemporary spectator raised by the colored reconstructions.

2 | STUDY OF THE CORPUS

2.1 | The Aquitaine corpus

The corpus of our study comprises most of the English alabaster panels kept in the region "Aquitaine," which counts a total of about 130. Most of the panels—more than 100—are concentrated in and around Bordeaux in the Gironde department (Figure 1). These large numbers of English alabasters are due to the strong historical bonds between the Gascon capital and England up to the end of the Hundred Years' war in 1453, and even later. Our aim being to observe and analyze a network of colored surfaces as rich and as complex as possible, we focused on the narrative scenes—about 70 of them—excluding the statues and reliefs of single saints. Unfortunately, most of these scenes—which initially were all painted—have now lost their ancient polychromy. Only 20 panels have retained sufficient remains of their medieval colors. Table 1 lists the Aquitaine sites keeping narrative English alabaster panels.

Among these 20 narrative and polychromed panels, two have been selected to be discussed in this article. The first slab, kept at St Martin's church of Lormont, exemplifies the in situ approach of this project and presents the results of the physicochemical analyses, as well as the visual analysis of the distribution of colors. Its protocol is representative of the investigations conducted on the



FIGURE 1 Map of the localisation of the alabaster panels preserved in the Aquitaine region in the south-west of France and more precisely in the department of Gironde

TABLE 1 List of the sites with English alabasters in the Nouvelle Aquitaine region

Sites	Date	Number of panels	Iconography	Traces of polychromy
Avensan, St Peter's ^a	c. 1430-50	4	Life of St Peter	—
Bordeaux, St Andrew's cathedral	End of 14th c. and second quarter of 15th c.	2	Resurrection and assumption	—
Bordeaux, Saint-Michel	End of 15th c. (?)	7	Joys of the virgin	xxx
Bordeaux, Saint-Seurin ^a	End of 14th c.	14	Lives of St Martialis and St Severinus; Annunciation; Crucifixion	—
Bordeaux, Saint-Seurin ^a	c. 1440	12	Scenes from the life of the Virgin	—
Bordeaux, Musée d'Aquitaine	14th and 15th c.	5	Assumption; Flagellation; Ascension; Birth of the Virgin; Crucifixion	xx
Cambes, Saint-Martin	15th c.	3	Flagellation; Entombment; Throne of Mercy	xx
Castelnau, Saint-Jacques	15th c.	1	Throne of Mercy	x
Génissac, Saint-Martin	Middle of the 15th c. (?)	10	Life of St. Martin (5 panels); Life of the Virgin (5 panels) (16 small panels representing various saints).	—
Libourne, Musée des Beaux-Arts	Second quarter of the 15th c.	3	Last judgment	xxx
Lormont, Saint-Martin	c. 1430-50	1	Adoration of the Magi	xxx
Saint-Caprais-de-Bordeaux, Saint-Caprais	End of 14th; 15th c.	5	2 × Annunciation; Adoration of the Magi; Ascension; Resurrection	Repainted 19th or 20th c.
Saint-Emilion, former collegiate church	End of 14th c.?	2	Adoration of the Magi; Resurrection	Stolen
Soussans, Saint-Romain	15th c.	1	Crucifixion (including a Pietà)	—
Périgueux, Museum	15th c.	2	Crucifixion; Entombment	xx
La Rochelle, Museum	15th c.	1	Assumption (fragments)	xx

^aThe panels are considered to be of French and not English origin by Francis Cheetham^{27(p51)}. It would take too much room here to refute this opinion, but for us their English origin is not in doubt.

other Aquitaine panels. The second slab, kept in the Musée d'Aquitaine of Bordeaux, serves as an example for the detailed and precise reconstruction of the ancient polychromy undertaken.

2.2 | The Adoration of the Magi at Lormont

The alabaster panel of St Martin's at Lormont had probably been purchased and offered to the church by Archbishop Pey Berland of Bordeaux in the 1430s or 1440s.²⁸ It represents the Adoration of the Magi, combined with some elements traditionally figuring in the Nativity. The scene is based on Matthews' Gospel, chapter 2: 1 to 12. Three wise men came from the east to Bethlehem in order to worship the new-born king of the Jews, miraculously revealed to them by a star that had risen in the sky. The three Magi, traditionally represented as crowned kings of different ages (youth: the king without a beard;

maturity: the king with dense hair and a short beard; and old age: the king in the foreground, with a long beard and less dense hair), figure at the right-hand side of the panel. Whereas one of the Magi in the background points to the star, the elder of them, in the foreground, bows his knees to venerate the new-born Jesus. The Virgin, haloed by a large nimbus, sits on her delivery bed and holds the child on her lap. In the lower part of the panel, the sculptor has represented Joseph, the ox, and the ass.

Even though the polychromy of the panel presents many lacunae, it still constitutes a satisfactory sample of most of the pigments found on alabasters.

2.3 | The assumption of the Musée d'Aquitaine, Bordeaux

The Assumption panel of the Musée d'Aquitaine of Bordeaux (accession no. 11775) certainly dates back to the 14th century, maybe to the second third of it. We ignore its

medieval location as well as any other element of its original context. In comparison with other English alabaster panels, the iconography of this slab is quite unusual. The center of the panel is occupied by the large figure of the standing Virgin, her hands spread in prayer. Unlike most other English Assumptions, the Bordeaux panel does not show the salient mandorla that currently surrounds the Virgin Mary. Four busts of angels are disposed on each side of the edges of the panel. They emerge out of stylized clouds, their hands joint in prayer. A ninth angel, seen from above, grasps the shoed feet of the Virgin and lifts her up to Heaven.^a Saint Thomas, bowing down in the lower left corner of the panel, receives the loosened girdle of the Virgin.

This panel, currently kept in the museum's storage area, has been reassembled in the 1960s after having been broken in seven pieces; its upper border is lost. This panel has been selected in collaboration with the museum's staff, not only because of the good state of conservation of its polychromy, but also because their stone carver, Amandine Bély, agreed to execute a (real) copy of it in alabaster. This material copy is a three-dimensional support well suited to test the painting of an alabaster as medieval artists may have executed. Additionally, this painted copy will be confronted to a digital *facsimile* in order to verify to what extent these two copies do match visually.

3 | METHODOLOGY

The remains of polychromy on alabaster panels were studied in their conservation site, namely in museums (Musée d'Aquitaine Bordeaux and Musée des Beaux-Arts of Libourne) and a series of churches, mostly located in the French department of Gironde (Figure 1 and Table 1). This *in situ* approach implied the use of portable analysis techniques. With the exception of four microsamples on the Musée d'Aquitaine's Assumption panel, we used only non-invasive methods. Museum curators and the French cultural heritage agency (DRAC) were very reluctant to sampling, and we share their concern for preserving the artworks intact. These circumstances offered a good occasion to test the feasibility of studying a larger corpus by means of these methods which are easy and rapid to use, and to evaluate the results that are possible to obtain with them.

3.1 | In situ observations and analyses

3.1.1 | Macrophotography

The remnants of color on the panels were recorded using a Nikon D7200 SLR camera with a sensor of 24 MB of

pixels, a Micro Nikkor 60 mm lens allowing a magnification of 1:1, and, when necessary, a Kenko extension tube that doubles the focal length. In order to overcome the changing lighting conditions, pictures were taken with the camera's built-in flash. The use of the extension tubes required the employment of external flashes (Nikon SB-R200). The photos were taken at 125 ISO, to ensure the best possible resolution, and in the native RAW format of the manufacturer, which offers a wide range of possibilities to improve the pictures. The number of photographs taken depended on the quantity of polychromy still preserved on the panel—from some dozens to more than 200.

The results were synthesized in the form of pencil drawings in order to obtain a “mapping” of the color's distribution on each of the panels. They form a working tool, a visual basis for developing hypotheses on the perception of the panels by the medieval spectator.

3.1.2 | Wood lamp

A wood lamp was used to observe the surface. It allowed revealing re-paintings or the presence of organic compounds. The model was a VL-215 BLB (Vilbert Lourmat-215 Black Light Blue) with a UV tube emitting 365 nm. The power was 60 W (230 V, 50 Hz). The fluorescence emissions were just photographed, and the picture in this paper has not been treated.

3.1.3 | Dino-lite (AM7915MZT)

A portable microscope was used to observe the surface of the painting, the overlapping of layers, the alterations of surfaces, and the colors. This model offers a magnification range from $\times 10$ to $\times 220$ and has a 5-megapixel resolution. The lights are white LEDs, and it works with a USB power connection to the laptop.

3.1.4 | Fiber-optic reflectance spectroscopy in the visible

Reflectance spectra were recorded using a CCS200 spectrometer from Thorlabs (200–1000 nm range) with an optical fiber (\varnothing 400 μm) at a distance of about 5 mm from the painting. The resolution was less than 2 nm. The instrument was equipped with an HL2000 halogen lamp (Ocean Optic, 20 W) and was calibrated using a white Spectralon standard. Spectra were compared with those in our database.

3.1.5 | Fiber-optic reflectance spectroscopy in the near-infrared

For the collection of the reflectance spectra in the near-infrared range, we used a portable ARCOptix FT-NIR Rocket instrument, equipped with a photodiode (InGaAs) detector, with a working range of 11 000–4000 cm^{-1} (900–2500 nm), by averaging 200 scans and at a resolution of 8 cm^{-1} . The instrument was equipped with an HL2000 halogen lamp (Ocean Optic, 20 W). Measurements were made with an optical fiber bundle (Y-shaped) that consisted of seven optical fibers (400 μm diameter; six illumination fibers surrounding a collecting fiber). The beam diameter was approximately 3 mm.

The probe was positioned perpendicularly to the surface, at a distance between 3 and 5 mm, in order to record the specular component of the reflected light.²⁹ The instrument was calibrated using a white Spectralon standard. Spectra were recorded in reflectance and expressed as pseudo-absorbance ($\log[1/R]$).

3.1.6 | LED micro-spectrofluorimeter

The fluorescence emission spectra were acquired using a system composed of a Thorlabs spectrometer (CCS200/M) with the spectral range 200–1000 nm. The UV excitation source used was a low-power LED emitting 375 nm (5 mW), combined with a filter at 455 nm to cut off the reflection of the LED. The investigated area on the sample was about 2 mm in diameter for a working distance of 4 cm. A detailed description of the components of the device is given in our previous article.³⁰ The measurement time varied between 10 μs and 50 s. Each spectrum was corrected taking into account the background noise during the measurement to increase the signal-to-noise ratio. The spectra were then smoothed. For the reference samples, the results obtained by the LED micro-spectrofluorimeter (LED μ SF) were compared with those obtained on model samples; the results also improved using a bench-top device.³¹

3.2 | Laboratory work for polychrome reconstruction

3.2.1 | Experimental archeology (model samples)

Several panels of cut alabaster were purchased in order to test the application of colors and the visual effects produced by each of them. English alabaster is no longer exploited; that is why we had to order the slabs from the

Zaragoza region in Spain. The disadvantage of Spanish alabaster is that it is very translucent, whereas, in comparison, English alabaster is more opaque and of a milky aspect.

The results of the physicochemical analyses performed upon the Aquitaine alabaster corpus determined the samples that had to be experimented upon and their distribution on the several panels available (10 panels measuring 10 \times 10 cm, three measuring 15 \times 15 cm). For instance, when the analyses found the presence of two pigments without a possible identification of the process, that is, if they were applied with two different layers superimposed or mixed in one layer, both cases were experimented. And when the same pigment had several shades (such as red ochre that can be brownish, near-purple, or orange, etc.), these shades were taken into account on different samples in order to obtain a range as representative as possible. So, the different kinds of layers identified (single ones, overlapping strata, and more rarely mixed pigment layers) were re-created. Five panels were used for solid color blocks (4 with 6 samples, and 1 with 12), 2 panels of 6 samples each for a comparison of linseed oil undercoating and lead-white undercoating (with the same pigment layers applied upon it), 1 of 12 samples for gilding, and finally 1 of 6 samples for patterns and ornaments applied on several background colors. In total, 66 samples (3 \times 4 cm each) were created; some others, the usefulness of which appeared during the process of re-creation or new visual analysis, will be realized later, taking particularly into account the treatment of the alabaster surfaces (more or less smooth, polished, grainy, scratched, etc.).

The distribution of the samples is shown in Table 2 where “+” means pigments applied on different layers, and “&” means different pigments mixed in a single layer.

Except the pigments whose origin is indicated in Table 2, when mentioned for the first time, linseed oil was provided by Vermolen De Kat, the mixture from Charbonnel-Lefranc & Bourgeois, gold leaves from Horus (Boesner), skin glue from Laverdure, and Venetian turpentine from Kremer.

3.2.2 | Three-dimensional (3D) modeling by photogrammetry

The 3D forms of two alabaster panels were obtained using photogrammetry. Two different cameras were used, the Nikon D800E DSLR (36 MP) with a definition of 7360 \times 4912 for the Assomption panel, and the Nikon D850 (47 MP) with a definition of 8256 \times 5504 for the Libourne panel. A ring flash (Godox AR400) was employed to

TABLE 2 Distribution of the samples implemented with the indication of the origin of the pigments

1-Red (red single flat color)	2-Red	3-Brown & yellow	4-Blue	5-Green	6-Pattern	7-Gilding	8-Undercoating of linseed oil	9-Undercoating of lead white
1.1 Red ochre (1) (Pozzuoli, Okhra)	2.1 Red ochre (3) (Rouge de France, Color-Rare) + Cinnabar	3.1 Yellow ochre (1) (Puyasaie; Color-Rare)	4.1 Indigo (Marlier); <i>proportion oil: pigment = 1:1</i>	5.1 Copper resinate (1):1 layer	6.1 Cinnabar + lead white patterns	7.1 Red ochre (with some grains of red lead) mixture + shell gold	8.1 Linseed oil (with some grains of red lead)	9.1 Lead white
1.2 Red ochre (2) (red oxide, Okhra)	2.2 Minium + cinnabar	3.2 Yellow ochre (2) light shade (La Compagnie des Ocres)	4.2 Indigo and verdigris (in proportion 1:2)	5.2 Copper resinate (2): 1 layer	6.2 Cinnabar + lead white + carbon black patterns	7.2 Yellow ochre (with some grains of red lead) mixture + shell gold	8.2 Linseed oil (with some grains of red lead) + carbon black	9.2 Lead white + carbon black
1.3 Cinnabar (Kremer)	2.3 Red ochre (4) (Ercolano, Okra) + glaze of red ochre (1)	3.3 Stil de grain	4.3 Yellow ochre (3) (Okhra) + indigo	5.3 Verdigris	6.3 Cinnabar + carbon black patterns	7.3 Red ochre (with some grains of red lead) mixture	8.3 Linseed oil (with some grains of red lead) + cinnabar	9.3 Lead white + cinnabar
1.4 Red ochre (1) + glaze of red ochre (1)	2.4 Cinnabar & red ochre mixed	3.4 Brown ochre (Okhra)	4.4 Indigo <i>Proportion oil: pigment = 2:1</i>	5.4 Verdigris + glaze of verdigris	6.4 Copper resinate (1): 2 layers + cinnabar and lead white patterns	7.4 Red ochre (with some grains of red lead) mixture + gold leaf + copper resinate + copper resinate or cinnabar + lead white	8.4 Linseed oil (with some grains of red lead) + copper resinate	9.4 Lead white + copper resinate
1.5 Minium (Kremer)	2.5 Cinnabar & minium mixed	3.5 Raw Umber (La Compagnie des Ocres)	4.5 Verdigris <i>Proportion oil: pigment = 1,5:1 + indigo</i>	5.5 Copper resinate (1):2 layers	6.5 Pink + carbon black and cinnabar, red lead and red ochre	7.5 Red ochre (with some grains of red lead) mixture + gold leaf	8.5 Linseed oil (with some grains of red lead) + verdigris	9.5 Lead white + verdigris

(Continues)

TABLE 2 (Continued)

1-Red (red single flat color)	2-Red	3-Brown & yellow	4-Blue	5-Green	6-Pattern	7-Gilding	8-Undercoating of linseed oil	9-Undercoating of lead white
1.6 Cinnabar + glaze of cinnabar	2.6 Red ochre (4) + glaze of cinnabar	3.6 Bucktooth (Marlier)	4.6 Azurite (Kremer)	5.6 Resinate (2); 2 layers	6.6 Pink (cinnabar & lead white) + lead white lines	7.6 Yellow ochre (with some grains of red lead) mixture + gold leaf	8.6 Linseed oil (with some grains of red lead) + lead white & indigo mixed	9.6 Lead white + lead white & indigo mixed
				5.7 Verdigris + glaze of copper resinate (1)		7.7 Yellow ochre (with some grains of red lead) mixture		
				5.8 Verdigris + glaze of copper resinate (2)		7.8 Yellow ochre (with some grains of red lead) mixture + carbon black		
				5.9 Copper resinate (1); 3 layers		7.9 Gesso dots + red ochre (with some grains of red lead) mixture + gold leaf		
				5.10 Resinate (2); 3 layers		7.10 Gesso dots + yellow ochre (with some grains of red lead) mixture + gold leaf		
				5.11 Copper resinate (1) + glaze of verdigris		7.11 Gesso dots + red ochre mixture and red lead mixture onto the dots + gold leaf		
				5.12 Copper resinate (2) + glaze of verdigris		7.12 Gesso dots + red lead mixture (with a little bit of red ochre) + gold leaf		

allow uniform lighting. The pictures were saved in RAW format. Nearly 250–300 pictures were taken for each panel. The images were then demosaiced with the camera RAW software (Adobe). Photoscan software (Agisoft) was used for photogrammetry, and calculations, processing of the point cloud, and meshing were done with Warp (3D system). Then, the model was imported in Mudbox (Autodesk) to restore the damaged parts of the alabaster sculpture. After that, using Unfold 3D software (Rizom-Lab), we created the optimized UV coordinates necessary for the further painting processes in Mudbox.

3.2.3 | Tools related to digital painting

The colors of the model samples were converted to digital values ($L^*a^*b^*$) using a Minolta CM-2600D spectrophotometer operating under an illuminant standard D65. It has an integrating sphere that offers homogeneous lighting. Calibration of the system on a reference white and a black eliminated external disturbances. Its spectral range was 400–700 nm (360–740 nm). The parameters chosen for this experiment were as follows: observation angle of 10° for an analyzed surface of 3 mm in diameter, and a measurement time of 1.5 s with an interval of 3 s between each measurement. The average value of three measurements on the same analyzed point is given.

Digital models were painted using the colorimetric measurements done on real model samples transposed to the software Mudbox. The first step was to create a palette using the color values measured on representative samples on the alabaster experimental panels using the Minolta spectrophotometer. All the color data were transcribed from $L^*a^*b^*$ values to RGB values and copied in a text file corresponding to the useful information for the creation of a color palette in Mudbox and then imported directly in the software to obtain the whole range of shades for each color. Then, in order to re-create precisely the painted^b areas, and to be as close as possible to the appearance of the experimental samples, several painting tools available in Mudbox were used. Some of the digital brushes of the software permitted visible brushstrokes, for example, for red ochres, whereas they were not suitable for the copper resinate which is more diffuse and quite transparent (in particular on gilded areas). Concerning the gilding, a uniform color was first applied, as measured on the samples, and then by varying different material parameters (reflection, specular, gloss, bump), a tentative reproduction of the appearance of the original gilding was proposed (Section 5.3).

3.2.4 | Optical equipment/engineering

The appearance of the model samples was measured using a special device built at the LP2N-IOSG. The appearance of an object depends on its shape and its optical properties (e.g., reflection, transmission, scattering), which depend intrinsically on the matter (atoms) that constitutes it. However, since the human eye is limited in terms of its angular (0.05°) and spatial (100 μm) resolution, one does not need to acquire the reflectance behavior of each atom, but only their collective behavior on a larger scale. Their collective behavior is encoded in a 4D (two dimensions for the view direction, two for the light direction) reflectance function called the bidirectional reflectance distribution function (BRDF).³⁶

As in the previous works,^{37–39} this device (Figure 2A) consists of a robotic arm that moves a high-speed camera (100 frames per second) and a “dome” containing 1080 LEDs, which allows sampling the light directions. The alabaster samples were disposed on a table that could be moved by a high-precision rotation stage. The rotation stage was used to increase the azimuthal resolution of the light directions. Our acquisition process consisted of two steps. First, the robotic arm was equipped with a 3D scanner (Creaform Handy-Scan) in order to acquire the shape of the models. The shape was stored and represented as a triangular mesh. Then, the spatially varying BRDF was acquired by taking 100,000 pictures (one picture per camera position and LED) of the object. By precise geometric and radiometric calibration of the camera, as well as of the LEDs, reflectance properties could be retrieved by projecting the pictures on the acquired shape.

Since the number of acquired data (around 10 terabytes of pictures and 4 gigabytes for the shape) became too large to be loaded on a regular PC, different numerical treatments were applied to convert the raw acquired data (pictures) to efficient representations that were more suited for real-time rendering.

To acquire an average color of the alabaster, we either took pictures using four flat LED panels that were located at four corners of the dome (Figure 2B), or we numerically summed each image taken with a single LED. The full reconstruction of the virtual alabaster used one color per vertex. The number of triangles of the acquired mesh was about 40 million.

Compared to RTI⁴⁰ and other approaches based on photogrammetry, our acquisition device has two important benefits: (a) it is a fully automatized setup with a very controlled environment, and (b) it can assess the different uncertainties of our measurements. Therefore, our approach is much more suitable for scientific purposes.

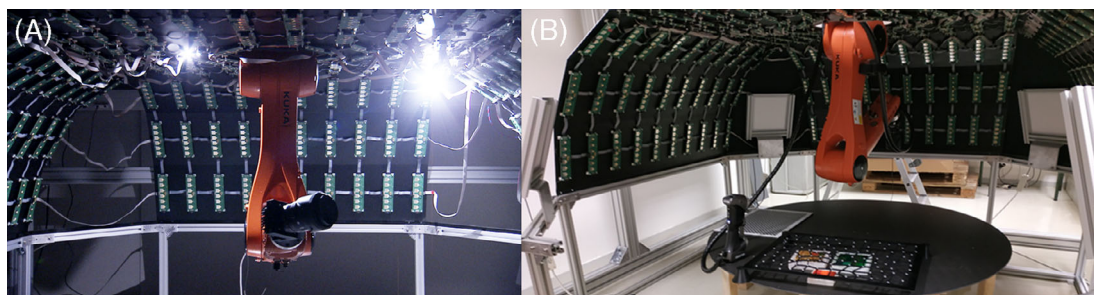


FIGURE 2 A, The Dome. An acquisition device that can acquire the shape and the spatially varying reflectance of an object. Spatial resolution: 50 microns. Angular resolution: 0.5 degree. B, General view of the Dome with its 1080 LEDs and 4 LED panels. Each LED can be turned on separately in order to acquire the spatially varying reflectance of an object of interest. White LED panels are used to acquire the average colour of the object

4 | RESULTS

Noninvasive portable analysis techniques were applied to a dozen panels—presenting sufficient remains of their medieval polychromy—of our Aquitaine corpus. In this paper, the example given is quite representative of all the others examined, that is, the Adoration of the Magi in St Martin's of Lormont (near Bordeaux).

4.1 | The pigment analyses of the Lormont alabaster panel

4.1.1 | Observations

The panel of Lormont is in a relatively well-preserved state (Figure 3A). There are no major losses or destructions. Some of the finials of the crowns of the Magi and of the Virgin have disappeared. The stone surfaces are worn. Yet, there remain significant traces of the medieval polychromy—which means, by the way, that in these areas the initial surfaces of the alabaster are still intact. Images taken under UV light reveal some characteristic yellow fluorescence. They are visible on the gilded background and, for example, on the ox and the ass (Figure 3B). In previous papers, this type of yellow fluorescence was attributed to a lipidic binder^{41,42} so this UV fluorescence can indicate the presence of oil as a binder. The images obtained with the Dino Lite microscope reveal the presence of important lacunae of the gold leaf (Figure 3C) and an important network of cracks on the top of the green layer (Figure 3D).

Examinations of this panel with fiber-optic reflectance spectroscopy in the near-infrared (FORS-VIS-NIR) and/or fluorimetry are indicated by red numbers (Figure 3A).

4.1.2 | The painter's palette

Our instruments detected two types of red pigments. Cinnabar with an inflection point around 600 nm in the VIS reflectance spectrum⁴³ appears on the tester of the bed, the nimbus of the Virgin, the shoes of the elder king in the foreground, the lips of the ass, the border of the garment of the younger king to the right, and the red dots at the center of the daisies (Figure 4A). This result is confirmed by the fluorescence emission spectrum taken in the Virgin's halo. It indicates an emission band at 610 nm, which corresponds to cinnabar in our database of reference spectra (Figure 4B). This UV fluorescence is well known and can be attributed to the semiconductor HgS.^{31,44,45} Cinnabar (mercury[II] sulfide, HgS) was the most extensively used red pigment. This is also true of the English alabaster panels studied by Sarmiento et al²² and Pereira-Pardo et al.²³

For the tester and the bottom of the panel on the sides, the red-brown is akin to red ochre, which takes its color from hematite (an iron oxide, Fe₂O₃) (Figure 4A). In the visible reflectance spectra, the inflection point at 580 nm and the absorption band at 875 nm match with those of red ochre.⁴³

The lining of Joseph's coat is painted with a dark blue color. The absorption band on the reflectance spectrum in the visible range around 680 nm and the inflection point around 720 nm may indicate a pigment mixture, as suggested by the data of our database (Figure 4C). Indigo and verdigris may have been mixed to obtain a dark bluish-green.

Green is used to cover the lower part of the backgrounds, that is, the grass (under the feet of the Magi and in the manger). The same pigment was used at the three points that were analyzed. The visible reflectance spectrum, showing an absorption band at 695 nm, seems to indicate the presence of copper resinate. The reflectance

FIGURE 3 A, The Lormont's panel with the analysis points in red; (B) yellow fluorescence emission on the animals obtained under a UV light; (C) image of the Magi's gilded crown obtained by microscope x50; (D) "Daisy" on the green grass showing a network of cracks



maximum band in the green is around 560 nm, which suggests the use of a copper resinate or verdigris mixed with oil that has aged. The aging of green copper pigment is well known and often found on microsamples. The products of degradation (atacamite, moolooite, weddellite)^{18,46} have already been studied by other teams, but could not be revealed by our in situ methods. However, these degradations influence the analysis results by modifying the spectra obtained, making them difficult to identify. Fiber-optic reflectance spectroscopy in the visible (FORS-VIS) is not the best method for the identification of green copper pigments.^{47,48} FORS-NIR, however, could give some other clues. The near-infrared absorption spectrum indicates bands due to CH at about 4344 cm^{-1} , which can indicate the presence of a lipidic binder or a resin. The literature indicates the common use of copper resinate, and the degradation of this color turning brown/black is a characteristic clue for the use of a copper resinate green pigment.^{21,49} The observations with the Dino Lite microscope of the green zones show a more transparent and glossy effect and go in the same direction, namely that of the use of a copper resinate pigment ($\text{Cu}[\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{CO}_2]_2$).² The other bands can be attributed to the gypsum from alabaster stone (Figure 4D, in gray).

As the FORS-VIS analysis showed, the color appearing under the gold is due to yellow ochre (coloring agent: the goethite, an iron hydroxide, FeOOH). It has been used as a preparatory layer and an adhesive for gold. Yellow ochre, in the visible range, has an inflection

point at 545 nm and two absorption bands at 640 and 900 nm.⁴³ Given the observations of yellow fluorescence under UV light, a gilding mixture (yellow ochre plus oil) seems to have been used. Anyway, the gilding mixture technique is the most frequently used in wall paintings,⁵⁰ so it suits for the gilding techniques on stones.

The upper zones of the panel have been gilded. The precious metal presents the characteristic inflection point in the visible range, at 510 nm.⁴³ Given the bad state of conservation, it is not entirely clear whether the gilding has been done with gold leaves or with shell gold.

For the white color, in the visible, the reflectance spectra recorded on the alabaster support, on the white of the Virgin's halo, on the dots of the daisy pattern, and on the red lining of the cloak of the elder king give a flat spectrum, which indicates a white pigment. The white is probably lead white, which was identified on the other panels studied in our project by FORS-NIR, and by other teams.²³

The yellow fluorescence observed under UV light suggests the use of a lipidic binder, especially for the coloring of the ox and the ass, for the gilding and the gesso knobs in the background, and for the white rays adorning the red nimbus of the Virgin. For the green pigment, no fluorescence was observed. However, the CH bands detected in infrared suggest the use of a lipid-type organic binder.⁵¹ Cheetham² mentions several binders: glue, oil, resins, mixtures, and Castro et al²¹ identified glue for an English alabaster dating from the 15th century. So we have to assume that more than one binder may have been used.

TABLE 3 Results obtained with FORS-VIS–NIR and fluorimetry (LED μ SF) in the different areas studied

N°	Analysis zone	FORS-VIS	FORS-NIR	LED μ SF
1	Alabaster stone at the bottom	—	Gypsum	
2	White of the Virgin's halo	—		
3	White of the daisy pattern, bottom right	—		
4	White on the red lining of the elder king's cloak	—		
5	Blue-black of the lining of Joseph's cloak	Indigo + verdigris		
6	Red of the tester of the Virgin's bed	Cinnabar		
7	Gilding on a gesso dot	Gold	X	
8	Gilding under the left hand of the mature king	—		
9	Gilding under the right hand of the elder king	—		
10	Gilding of the crown of the young king			Lipidic binder
11	Chalice under the hand of Jesus	Yellow ochre (underlayer for gilding)		
12	Yellow of the Virgin's hair	Yellow ochre (underlayer for gilding)		
13	Black/green on trough	Copper resinate?		
14	Orange ox's cheekbone	?		
15	Orange behind Jesus	?		
16	Ox's ear		CH bands (oil?)	
17	Red of the bottom of the curtain in left	Red ochre		
18	Red of the Virgin's halo 1	Cinnabar		Cinnabar
19	Red of the Virgin's halo 2	Cinnabar		
20	Red of the central dot of a "daisy"	Cinnabar		
21	Red on the shoe of the elder king	Cinnabar		X
22	Red of the lips of the ass	Cinnabar		
23	Red border of the Magi's dress to the right	Cinnabar		
24	Red Magi's dress to the right	?		
25	Red at the bottom of the right edge of the panel	Red ochre		
26	Under the gilded gesso dot between the two kings in the background	?	Gypsum	
27	Green on the right edge of the panel	Copper green (resinate?)	Resinate or verdigris + oil	
28	Green on the rock 1	Copper green (resinate?)	Resinate or verdigris + oil	—
29	Green on the rock 2	—	Resinate or verdigris + oil	?
30	Pale green under the trough	Copper green (resinate?)	Resinate or verdigris + oil	

4.2 | Pigments of the other polychrome panels in Aquitaine

To summarize, the pigments used on the Lormont alabaster panel are the following: cinnabar, red ochre, yellow ochre, gilding with gold leaf or shell gold, copper resinate, and verdigris (Table 3). Most of these pigments have

been found on the other panels of our corpus, and a form of standardization can be observed. For the red, the most famous pigment used is cinnabar. Its price and its bright color can explain a use reserved for the important zones where the symbolic value is strong. For example, it colors the nimbus of the Virgin (Lormont) or of Godfather (Cambes), the lips of the figures (Libourne) or, in one

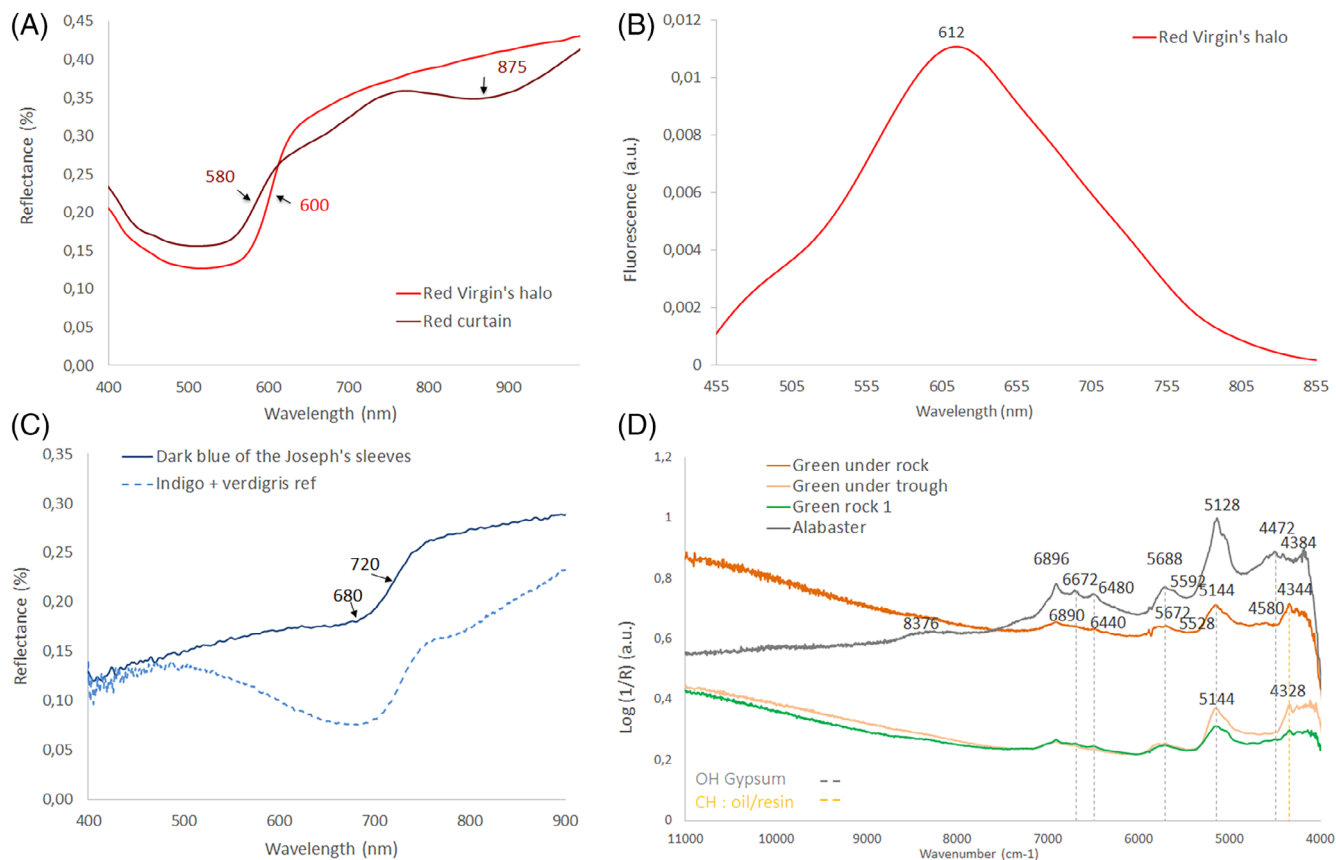


FIGURE 4 A, Reflectance spectra of cinnabar (inflection point at 600 nm and red ochre at 580 nm & absorption band at 875 nm; (B) fluorescence emission spectrum of the red halo of the Virgin which corresponds to cinnabar; (C) reflectance spectra of the dark blue lining of Joseph's cloak; they indicate the presence of a mixture of indigo and verdigris; (D) near infrared absorption spectra showing the gypsum bands and the presence of an oil binder or a green pigment made of copper resinate

case, the faces and cheeks of the important characters, being mixed with lead white to obtain a pink color (Assumption of the Musée d'Aquitaine; wall of the Heavenly Jerusalem at Libourne). This red is also used on all the angels' wings (Bordeaux Cathedral, St. Michael's Bordeaux, Castelnau, Lormont, etc.). The HgS pigment was found on some clothing such as the lining of the cloak of Christ (Bordeaux cathedral), St Anne (Musée d'Aquitaine), an executioner (Cambes), the dress of the Virgin (Musée d'Aquitaine), and on shoes (Saint-Michel of Bordeaux). Finally, the accessories were colored by cinnabar, such as the veil of the Virgin (Cambes), the stuffs of holy persons (Saint-Michel of Bordeaux), the whip of an executioner (Cambes), or decorative patterns (friezes at the Musée d'Aquitaine or the daisy pattern on all panels). Red ochre is another red pigment used for secondary zones or for the underlayer (bole) of gold (Saint-Michel of Bordeaux). The brown color of red ochre is used to paint tree trunks (Libourne), handles of swords or whips (Libourne, Cambes, Saint-Michel of Bordeaux, etc.), hair (Musée d'Aquitaine, Libourne, etc.), and eyebrows and eyes (Libourne, Saint-Michel of Bordeaux). Finally, red

lead was found under gold and was used for the preparatory layer of the gilding on the background and for the inside of crowns (Saint-Michel of Bordeaux, Musée d'Aquitaine).

In most panels, yellow ochre was used as an underlayer to vary the tones of gilding between the background, the crowns (Libourne, Cambes), the hair of Christ and of the Virgin (Castelnau), or on accessories, but also on the lining of coats (Musée d'Aquitaine). Less frequently, an organic yellow pigment (not determined yet) was detected on the three panels kept at Libourne: the yellow hair of the damned led to Hell and of the saved entering Paradise, as well as a sarcophagus in the resurrection of the dead.

Green counts among the other characteristic colors traditionally used on English alabaster panels. It represents landscapes or grass in all panels, and the results show the spectra of a green copper pigment. A copper resinate or/and verdigris have been used. On all panels, the green turns dark and the layer seems thick, which indicates the use of glaze, as reported in the literature.² Only one panel presents a green copper pigment in the

clothing of the angels (Assumption of the Musée d'Aquitaine). Green was also used in what seems to be rays of colored light flanking the Virgin during her Assumption (Musée d'Aquitaine), on some of the rays emanating from the clouds that partially hide several angels (Libourne), or on the angel's wings on the panels from Libourne. In the latter case, the green was used above a gold layer. If the presence of green copper pigments was common, a mixture or superposition of indigo and yellow ochre was also revealed by analyses. It was found on the embattlement of the Flagellation's panel of the Musée d'Aquitaine and on the sleeves' lining of a cloak in the entombment of Christ at Cambes.

The use of blue is rather rare. Azurite and indigo were identified in some restricted areas. For example, azurite was found on Christ's cross (Castelnau-de-Médoc), on the cloak's lining of St Peter (Libourne: the saved entering Paradise), and on various zones on the panels of Saint-Michel of Bordeaux (clouds, Virgin's nimbus of the Annunciation, and the lining of the cloak's sleeves of one of the kings of the Adoration). Indigo was used for the lining of the Virgin's cloak on the Assumption panel of Bordeaux cathedral and, mixed with verdigris, for the blue lining of Joseph's cloak at Lormont. Finally, ultramarine blue was identified on the Assumption and on the Virgin's halo of the Coronation panel of Saint-Michel of Bordeaux, but this blue seems to be a re-paint. The blue layers are rather transparent, poorly laid, and seem to cover an older blue.

The white pigment could be identified in some panels with the FORS-NIR, and the bands indicate the presence of lead white. The white is used for the daisy pattern (Saint-Michel of Bordeaux, Castelnau or Libourne) and is probably mixed with cinnabar, for example, to obtain pink tones.

Black color was only rarely used; it seems to be in all cases carbon black.

The synthesis of analyses shows that the palette is often identical, with the systematic use of cinnabar, red and yellow ochre, and a copper-based green pigment associated with gilding. This traditional palette and the generally codified color organization do not exclude the occasional use of other pigments such as indigo, azurite, or an organic yellow. Moreover, it can be assumed that other organic pigments (cochineal or red wood) may have been used for highlights but have now disappeared in view of the conservation state of the layers, which is sometimes very poor.

4.3 | Selection criteria of colors by the medieval painter

The colors found on English alabaster panels in Aquitaine show distinctive features that allow interesting

insights into the aesthetic considerations of both medieval painters and spectators. Painters selected only a small number of pigments and colors, mostly only those that they considered beautiful. As shown by their use of colors, they distinguished at least three categories, which can be termed true colors, vile colors, and hidden colors.

The first class of colors, that is, "true" or "full colors," refers to a concept developed by Pastoureau, who translates the latin "*colores pleni*" by "*couleurs véritables*." These (mediaeval) true colors are characterized by their purity, vividness, and brightness.^{52c} Without any doubt, the red color of cinnabar belongs to this category, being the most intense red available during the Middle Ages.^{53d} The green obtained by verdigris or resinate is also of great purity. The vivid and intense blue of azurite also belongs to this class of colors. It is not as easy to conclude on the blue of indigo. If this pigment is applied pure, its color is a dark, almost black blue. In order to obtain the clearer blue shade that occurs usually on the panels, white pigments must have been mixed in. Nevertheless, the shades of blue generated by indigo, as we see them today on alabaster panels, are not exactly what we would qualify as intense or luminous blue. Maybe the medieval eye did not appreciate these shades in the same manner as we do. As Bartholomaeus Anglicus (Bartholomew the Englishman, before 1203–1272) points out in his treatise *On the Properties of Things*, "Indigo is the colour of heaven which is very beautiful..."^{53e} So Bartholomew and his contemporaries might have considered indigo as a "true color."

Probably the most pure, vivid, and bright color found on alabaster panels has not yet been mentioned, that is, gold. It may seem inappropriate to include gold—a metal—in the list of "veritable colors." However, for the Middle Ages, gold was also a color. Albert the Great (ca 1200–1280) stated that gold had even two colors, one being the brilliance, and the other a yellowish shader.^{54f} As Michel Pastoureau noted, gold replaces all other kinds of yellow hues on paintings of the later Middle Ages.^{52g}

Finally, the glossy white of alabaster has to be included in this list of "veritable colors." White pigments (lead white) do exist on the panels, but only where the stone surfaces had already been covered by another color (e.g., the white "daisies" on the green ground). In all other cases, white has been "painted" by means of polished alabaster. During the Middle Ages, this stone was valued for different reasons, one of which was its bright color. Albert the Great stated on it: "But among marbles, the white [kind] called alabaster is undoubtedly composed of a great deal of transparent [material...]; the result is a most noble, sparkling colour in it."^{54h}

This selection of "veritable colors"—red, green, blue, gold, and white—matches quite exactly with the most

widespread medieval classification scheme of colors, which in turn was based on the “Aristotelian” classification of colors, that is, white, yellow, red, green, blue, and black (Figure 5A).⁵⁵ⁱ It is just black that is (almost entirely) lacking on most alabaster panels. The main reason for this is certainly that black does not so much pertain to the “veritable colors,” but to another category that can be called “vile colors.”

This term is to designate the colors that English medieval painters avoided using; they are generally reserved for vile characters, such as traitors, the devil, etc. Black, a brownish orange, and yellow belong to this category. One of the panels kept at Libourne, “The Damned led into Hell,” shows most of these colors (Figure 5B). The devil tearing the damned into hell, the Hellmouth, and the little demon sitting on its nostrils show large black surfaces. The same characters are also painted with a brownish orange-red color. According to some medieval writers, this was the ugliest of colors.^{52j} Even if this is not the case on alabasters, it was often attributed to the traitor Judas, who was supposed to have had red hair.⁵² The brownish orange-red can also be found on the camail and the blades of swords and other arms of negative characters such as the Roman guards who figure in the Resurrection scene of Saint-Michel of Bordeaux.

With the exception of ochre, yellow virtually does not exist on English alabaster panels, be it on those kept in Aquitaine or elsewhere. Significantly, one of the rare exceptions seems to be a modern re-paint: the horned headdress of Salomé in the scene of the beheading of St John the Baptist, kept at the Victoria & Albert Museum of London (A 70-1946).⁵⁶ During the Middle Ages, yellow was the most used color for visual signs intended to discriminate reprobated people such as prostitutes, Jews, Saracens, lepers, or heretics.⁵⁷ This may explain why yellow was considered a “vile color.”

There is a third category of colors, the “invisible colors.” Red lead and yellow ochre pertain to this category. In fact, these two pigments have been extensively used on medieval English alabaster panels. But most of the time they are not visible because they are “hidden” behind gold leaves. The various colors of the bole or underlayer (red, orange or yellow) were intended to confer different hues to the gilding.

Be they veritable, vile, or hidden, the colors on English alabaster panels usually are highly saturated. Most colors are obtained by one kind of pigment, and not by a mixture of several pigments. Usually, the colors are not brightened or clouded by mixing them with white or black pigments. As the example of pink carnation shows, the mixing of pigments does exist (here: white lead and cinnabar), but painters rarely resorted to it. The

predilection for “pure” colors was therefore clearly a matter of choice, and not of capacity.

With the exception of red, which may be composed of cinnabar or red ochre, there do not seem to exist different hues of the same color on a given panel.^{23k} Blue objects are painted by using indigo or azurite pigments, but both never occur on the same slab.

The very peculiar selection of colors found on English alabasters creates a highly artificial pictorial universe that must have been appreciated by medieval spectators. Colors are not applied to objects by following a logic of *mimesis*, that is, the imitation of Nature. This becomes evident when one considers how the heavens are represented. The sky does not appear blue—even though it does on contemporary miniatures or paintings on wood—but golden. Best known from byzantine mosaics and icons, but also from many European painted panels dating mostly to the 14th century, golden skies portray the scenes depicted on alabasters in a world radically different from ours. Color is used to create a symbolic language peculiar to Holy history and the plan of God to save humanity.

The lower part of the background of the scenes is always painted green and adorned with white and red “daisies,” as if to represent a flowered meadow. This decoration does not have to be understood literally, as shown by the fact that numerous scenes with such “meadows” are located in interior spaces, for example, the Annunciation. Nature is represented in a very stylized and symbolic way. The aspect of trees illustrates this very clearly. They are composed of a trunk with three or five branches arranged symmetrically and bearing spheres (or sometimes polyhedra). Their “leaves” are not green, as natural leaves would be, but white or red (Figure 5C).

The abstract use of color sometimes bears moral connotations. Evil characters, such as torturers or Roman soldiers, show systematically pink carnations¹ and red cheeks, black or brown hair, and cinnabar-red irises. On the other hand, saintly persons have resplendent alabaster-white faces, golden hair, and blue-green hazel eyes. This moral distinction by colors is, however, limited to the corporeal aspects of the characters, and generally does not apply to their vestments. Be they evil or saintly, the persons all wear cloaks and gowns that are white (alabaster) on their obverse side, and monochrome red, or less often blue, on their reverse side. Armors do not show the gray or silver color of polished iron and steel, but they are alabaster-white. Both garments and armors are systematically edged with gold. This abstract use of colors on vestments thus seems mainly guided by the desire to create a coherent and homogeneous aesthetic pictorial universe, largely composed of white and gold.



FIGURE 5 A, “True colours”: lead white (top) and alabaster (bottom), gold, cinnabar, copper resinate, indigo mixed with lead white (top) and azurite (bottom), pure indigo (M. Mulliez). B, Libourne, *The damned led into hell*, detail: small devil sitting on the top of the Hellmouth. C, Libourne, alabaster panel representing the resurrection of the dead, detail: tree with white and red leaves

Surprisingly, these different principles observed as to the coloring of backgrounds, nature, faces and garments do not seem to vary during the 15th and the first third of the 16th centuries. They are apparently the same for the numerous workshops located in different towns, such as Nottingham, Burton-on-Trent, Chellaston, but maybe also London, York, Leicester, Lincoln, Norwich, Bristol, or Pool.^{2m}

As far as we can see, there are only a few exceptions to these decorative patterns and aesthetic principles. In the Aquitaine alabaster corpus, only the Assumption kept in the Musée d'Aquitaine does not follow the same “painting rules.” All the characters on this panel show pink carnations (even though they are holy); the obverse side of their robes is painted red or green (and not left white). Furthermore, the lining of the cloak of the Virgin is painted with yellow ochre, a color that does not seem to have been chosen for the lining of garments on any other panel we know.

Even if English alabasters kept elsewhere than in Aquitaine are taken into account, the same decorative patterns dominate very largely. This is true for the panels kept at the Musée de Cluny at Paris, the Musée départemental de la Seine-Maritime at Rouen, the Musée des Augustins at Toulouse, the church of Montgeard near Toulouse, or the altarpieces of Nailloux, Saint-Nicolas-du-Bosc, etc. The Kettlebaston alabasters of the British Museum in London, the polychromy of which has recently been reconstructed, constitute a notable exception.²³ⁿ On all the three panels, the Virgin's cloak is covered with gold leaves. The lower backgrounds are not exclusively painted green and decorated with daisies, but show also large golden areas.

Maybe, these divergent decorative patterns are due to the precocious date of both the panels from Kettlebaston and the Assumption of the Musée d'Aquitaine. Whereas the alabasters in the British Museum are dated to c. 1375, the Assumption has been assigned a date of c. 1340–1380. In that early period, the standardization we observe on later panels regarding the use of color may not yet have existed.

5 | VIRTUAL (AND MATERIAL) RECONSTRUCTION OF THE MEDIEVAL POLYCHROMY

The identification of the pigments used on the panels, as well as the determination of the main selection criteria according to which colors were applied by the painters, makes it possible to attempt the reconstruction of their supposed initial aspect. This synthesis of the analytical results seemed necessary to us in order to appreciate the visual effect a medieval panel may have produced—an effect that is very different from the one we have today in front of us.

In order to get as close as possible to their initial look, two panels of the Aquitaine corpus have been scanned and are currently being digitally painted. Despite the accuracy with which the colors have been transcribed digitally, some of them—such as the white of alabaster and the yellowish tones of gold—cannot be simulated satisfactorily on a computer. In order to overcome this problem, specific shaders are currently being developed. This part of our project is still work in progress, so we will focus on the methodological aspects.



FIGURE 6 Experimental samples: recreation of the different kinds of layers (single ones, superposition of several layers, mixed pigment layers) with several pigments and gilding, copy of the Assumption of the Musée d'Aquitaine, Bordeaux, being painted and gilded

5.1 | 3D model

The first panel selected to receive a complete reconstruction of its medieval polychromy represents the Assumption of the Virgin (14th century, Musée d'Aquitaine of Bordeaux). The second example shows the saved entering Paradise (15th century, Musée des Beaux-Arts of Libourne). Both panels have been scanned in order to obtain a digital 3D model. Two different methods were combined to acquire these models: 3D scanning and photogrammetry. The damaged parts have been virtually “repaired,” such as the breaks of the panel or the lost fingers of the Virgin of the Assumption panel. In fact, it makes no sense to apply colors to broken or damaged elements, which normally would show the white color of alabaster. Fresh colors—as a medieval spectator might have seen them—can only be applied to intact and “new” surfaces. In this article, only one of the two panels is presented, that is, the Assumption of the Virgin.

5.2 | Experimentation on model samples: The creation of “medieval” paints and panels

The virtual painting required careful preparation. The remains of the existing polychromy of the two selected panels having been frequently—more or less—altered, it was necessary to create new color samples. The creation of these color samples was not only meant to convert the altered colors into new ones, but also to generate very interesting results on both the technical and artistic aspects of the work of the painters.

5.2.1 | Model samples

As described in the Methodology section, 66 model samples were produced, based on the analysis of the remains of colors on the Aquitaine corpus (Figure 6). This stage is supposed to help us understand more precisely how layers of colors were combined and what visual effect they rendered in terms of appearance and light reflection. Indeed, those effects are to be reproduced in the 3D model reconstruction. We also record colorimetric coordinates of each sample in order to apply the accurate tint in the digital painting.

Generally speaking, unless otherwise indicated in Table 2 or in the following description, the proportion pigment/binder was approximately 1:1. Brushes used were soft (like marten or kirrel brushes), and pigments were mixed to the binder on a glass plate (though sometimes it was useful to insist upon grinding them very strongly to help the mixture) using a flexible metal spatula or, exceptionally, in a small mortar. The surface of alabaster supports was not specially worked, neither to polish it nor to give it a grip.

It is very interesting to notice that during the application of the different layers of colors onto the alabaster, the sensation could be so different. Some pigments are very easy to apply, whereas others are very difficult to mix with the binder. Some of them stick easily to the support and form a quite homogeneous layer, whereas some have to be ground for a long time. We can imagine that these properties played a key role in the choice by painters whether to use them or not.

The appearance of each sample is also very dissimilar. From one pigment to another, using the same technique and tools, very different aspects of surfaces can be

obtained. The paint is more or less covering or transparent, more or less grainy or smooth, more or less shiny or dull. But even with the same pigment, differences show: for example, with a red oxide, a dull appearance easily occurs with a single layer whereas a satin aspect will be obtained applying two layers.

Concerning the red samples, we can summarize the results of experimentation as follows: they are all quite easy to mix into the binder on the glass plate and to apply on the alabaster support, producing—only in one passage—a covering layer.

For the brown and yellow samples, the classical shade of yellow (Puisaie Ochre), raw amber (very fine granulometry), and brown ochre (once this one has been ground sufficiently due to its rough granulometry) were rather less easy than the several reds to apply on the alabaster support and produce a sufficient covering layer, whereas bright ochre is much less covering but quite easy to apply, and organic yellows (still the grain and buck-tooth) are very difficult to apply because their granulometry is very irregular and trying to grind them into the binder does not seem very efficient. They absorb the binder instead of dispersing into the liquid homogeneously. Then it is nearly impossible to obtain a homogeneous layer. So, we can imagine that ancient painters had a more efficient technique for their use, but maybe it was also difficult for them and that could be the reason they did not use an organic yellow color very often. We have only a few cases of its use in our Aquitaine corpus, and the creamy shade of those examples indicates that it was mixed with another compound, maybe calcium carbonate.

For the samples of blue color, indigo is very dark, nearly black. It does not easily mix with the binder—the grains are quite big—but after some waiting, the binder takes slowly a blue shade and it becomes easier to use. If used with more binder (1:2 instead of 1:1), it is more transparent and therefore less dark because of the white of the alabaster. Verdigris is used as an undercoat or mixed with indigo. All those samples are very rough. Maybe the pigments should have been ground more. Indeed, the indigo, more finely ground, on a yellow ochre undercoat, is more homogeneous and less grainy. The blue shade of the azurite sample is much brighter and homogeneous: a second layer might have helped getting a more covering layer.

As copper resinate is not available anymore, it had to be re-created from verdigris and Venetian turpentine using old recipes, as done by de Mayerne (17th century).⁵⁸ Variations in temperature and the duration of cooking during the process produces varied shades of green, but all of them are very brilliant and transparent. This raises the question of the real necessity to

superimpose a glaze upon the green surfaces, as is frequently mentioned in scholarly works.²

Mixtures for the gilding of the mediaeval panels show frequently two or more different colors, such as yellow and red ochre, but also red lead; these combinations were thus re-created. Gilding has also been experimented using the gold leaf technique as well as the shell gold one, respectively, with a mixture and a bole colored with red ochre, yellow ochre, or red lead. This is interesting, because the aspect of the gilding varies depending on the color of the underlayer or the gold application technique: in the case of the shell gold technique, the bole is more visible, whereas it is more or less shiny and plain with the gold leaf technique. The different shades of gold have certainly been used for different purposes (Figure 6). The panels of Saint-Michel in Bordeaux, for instance, show a red mixture in the background, whereas the characters in the foreground are gilded with a brown underlayer. We also experimented gilding on surfaces covered with relief pellets. Those “gesso dots” were re-created using alabaster dust (from sanding or cutting) mixed with organic glue (skin glue). As this glue must be warm to be employed, it is necessary to work fast, but it is not easy to create the round little shape (about 5 mm in diameter) and to make it adhere to the alabaster background. Once dry, it has to be smoothed—and sometimes it comes off under the pressure. When the shape is correct, the mixture can be applied and this certainly consolidates the adhesion. After the correct drying of the mixture, which must still remain sticky—it is said to be in the “*amoureux*” state—gold leaves can be applied.

5.2.2 | The real copy of the assumption panel

In order to compare the results obtained—the visual aspect of the virtually repainted 3D model—with that of a real object, a physical copy of the Assumption panel of the Musée d'Aquitaine was created by the museum's stone carver, Amandine Bély. According to the results of physicochemical analyses, pigments and binders, as well as gold leaf, are being deposited on the alabaster copy (Figure 6). After a first mistake, namely starting with a layer of red ochre on the wings of four angels, gilding was carried out. Indeed, if one starts with the application of colors on other parts, they must be absolutely dry when applying gold leaf lest they stick to those other color layers as well as to the mixture. Yet, colors bound with linseed oil take many days to dry. The adhesion onto the alabaster surface is really good even though it had been heavily polished by the carver Amandine Bély,

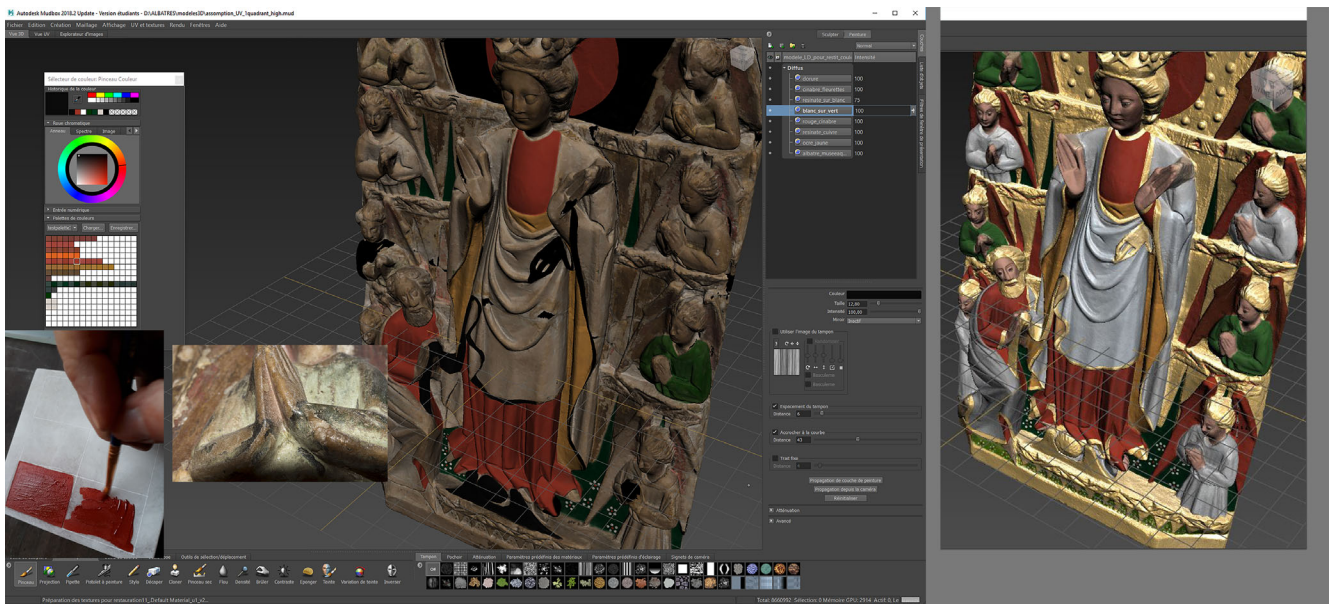


FIGURE 7 Digital Painting with Mudbox using the information of the original alabaster panel, The Virgin's Assumption preserved in the Musée d'Aquitaine in Bordeaux (accession number 11775) and the colours measured on the experimental samples, work in progress

unlike the experimental panels that had been left smoothed but not polished, so that they were a bit grainier, which should favor adhesion of the pictorial layer. But it seems two layers can be useful to get a homogeneous effect.

5.3 | Digital painting on 3D models

Digital painting is naturally very different from material painting. In terms of manipulation of the alabaster panel, one can say that it is easier to turn around the sculpture to gain access to all parts of the carved details with the 3D model: in reality it is the model that turns, whereas with the real panel it is often (but not always) the painter himself who goes around it. Concerning the time management and the order of the layers, there is more freedom with the 3D model because it is possible to invert the order of the layers whenever one wants; and it is not necessary to allow a particular timing for a layer to be dry. Yet, there is something similar, namely the necessity to work with layers (also in the 3D model) in order to be able to define which layer is above which, and to modify only a particular layer when necessary, but also to apply different appearance effects according to the material imitated: gilding must be very bright, alabaster is quite shiny, whereas the painting areas are more matt (but with shade of shine), except copper resin, which is particularly shiny and rather transparent (Figure 7).

5.4 | Future work: Toward a complete reflection model for gold, alabaster, and glaze materials

Even though the colorimetric measures allow a high degree of fidelity of the transcription from real to digital paint, the convincing rendering of painted and gilded surfaces on a computer is still challenging because alabaster, gold, and glaze materials exhibit complex view-dependent behavior (aka shininess for the computer graphics community). The shininess of a material cannot be summarized with only three scalar values (i.e., RGB color) but requires a complete reflection model (i.e., BRDF). BRDF is four-dimensional function that encodes how much energy is reflected given a view and a light direction.

Thanks to our acquisition device, which measures the spatially varying BRDF on the alabaster, we will develop, in the near future, an appropriate BRDF model to optimize and improve the first virtual reconstruction (Figure 8). Furthermore, our new BRDF model will be suited for commercial rendering engines such as Unity.

6 | CONCLUSIONS

The digital reconstruction of the polychromy necessitates the development of robust systems and a specific methodology to improve the 3D models and obtain a good restitution proposition. The analyses of the pigments were a



FIGURE 8 Digital reconstruction of the alabaster manufactured by A. Bély and M. Mulliez. The presented model contains 40 million triangles and with one colour per vertex. To generate the model, 30 000 of high dynamic range images were acquired

first step to get a notion of the materials used and to return to new pigments and colors (devoid of any alteration or effect of time). Then, the production of model samples was unavoidable to appreciate the colors, their appearance, brilliance, etc. and to record the colorimetric data in order to convert them into a virtual palette. The measure and control of all parameters were made possible thanks to the development of systems, software, and shaders improving the virtual result. The study of alabaster polychromy needed different and complementary skills, making this project very interesting and stimulating to apply the methodology to other polychrome objects.

ACKNOWLEDGMENTS

This 2-year Laboratory of Excellence LaScArBx project has received financial funding from the Aquitaine region and from the French Government by the National Research Agency under the program “Future Investments” reference ANR-10-LabX-52. We thank the curators/directors and their teams at the Museums of Libourne and Bordeaux, as well as the parish of Lormont. We also thank the curators of several museums for having allowed us to examine the alabaster panels in their collection, in particular Charlotte Riou (Toulouse), Damien Berné (Paris, Musée de Cluny), and Nicolas Hatot (Rouen).

CONFLICT OF INTEREST

The authors declare no conflicts of interest.

AUTHOR CONTRIBUTIONS

A.M. carried out the spectroscopic analyses on English alabaster, analyzed the results, wrote the text of this part, supervised and coordinated the text and the team for this paper. M.S. wrote the iconographic and symbolic interpretations of the panels’ polychromy. M.M. prepared the model samples from the analytical results obtained on

ancient panels and digital painting. She also participated in the colorimetric measurements on the model samples and writing of this part. R.P. supervised the appearance measurements and the development of shaders. He scanned one alabaster panel and wrote the “appearance part” of this paper. With A.L., he developed the different software necessary to present the results of Figure 8. A.L. worked with R.P. to develop and construct the acquisition device at the Institut d’Optique Graduate School (IOGS). P.M. performed the photogrammetry of two alabaster panels and prepared the digital 3D model. He also wrote methodology part.

ORCID

Aurelie Mounier  <https://orcid.org/0000-0001-7649-2927>

ENDNOTES

^aA similar angel appears on two of the Assumption panels of the Musée National du Moyen Âge à Paris (CI 19 333 and CI 19 341). In a letter addressed by Francis Cheetham in 1976 to the Musée d’, he signals other examples in the Victoria and Albert Museum and at La Selle (now in the Musée d’art, histoire et archéologie of Evreux).

^bThe methodology has been tested during the Research Program Retro-Color 3D, especially concerning a medieval sculpture, an angel from the tympanum of the Cathedral Saint-André in Bordeaux (http://archeovision.cnrs.fr/retrocolor3d/index_portail.html); but also on roman wall paintings.³²⁻³⁵

^cSee p. 143.

^dBartholomew the Englishman declares on that proposal (in its French version as translated in 1372 by Jean Corbechon): “Vermeillon est une couleur près de rouge et qui reluit et resplandist comme feu, car ceste couleur a en soy molt de clarté du feu et est sa matiere bien clere, et pour ce est elle si luisant et agüe.” Quoted here according to the electronic edition of Corbechon by Salvat 1988: §88.

^eBartholomeus Anglicus, *De proprietatibus rerum*, book XIX, 32. Jean Corbechon translated in 1372 this passage as follows: “Inde est la couleur du ciel qui est molt belle...” Salvat 1988: §122.

^fSee book III, tractate ii, chapter 3 (ed. Wyckoff 1967:191).

^gSee pp231–232.

^hsee book I, tractate ii, chapter 3 (ed. Wykoff 1967:44).

ⁱSee p. 151.

^jSee p. 228.

^kPerreiro et al. pp. 6–7 signal the existence of different hues of pink on the Kettlebaston panels, obtained by mixing in different pigments (vermillion and carbon black). This kind of mixture was not observed among the panels of the Aquitaine corpus, but the noninvasive methods used are not very suitable for detecting mixed pigments.

^lAlmost all authors writing on English alabasters qualify the faces of torturers or soldiers as “blackened” or dark. In our Aquitaine corpus, as well as on other panels we examined, the complexion is definitely pink, and not blackish (even though black spots or lines exist on some of them). The darkening of the lead white used in the composition of the pink color may be responsible for this widespread inaccuracy.

^mFor the different locations where alabaster workshops are documented, see Cheetham, 1984:14–16 and 24.

ⁿPereiro et al. see Fig. 6C.

REFERENCES

- [1] Land K. *Die englischen Alabastermadonnen des späten Mittelalters*. Düsseldorf, Germany: Düsseldorf University Press; 2011.
- [2] Cheetham F. *English Medieval Alabasters: with a Catalogue of the Collection in the Victoria and Albert Museum*. Oxford: Phaidon & Christie's; 1984.
- [3] Cheetham F. *Alabaster Images of Medieval England*. Woodbridge: Boydell Press; 2003.
- [4] Hope WHSTJ. On the Early Working of Alabaster in England. *Archaeological Journal*. 1904;61:220-240.
- [5] Prior E, Gardner A. *An Account of Medieval Figure-Sculpture in England*. Cambridge, Cambridge University Press; 1912.
- [6] Prior E. The sculpture of alabaster tables. *CEMA*. London Society of Antiquaries. 1913;16-50.
- [7] Bouillet A. La fabrication industrielle des retables d'albâtre (XIV^e-XV^e siècles). *Bulletin Monumental*. 1901;65:45-62.
- [8] Murat Z. Medieval English alabaster sculptures: trade and diffusion in the Italian peninsula. *Hortus Artium Medievalium*. 2016;22:399-413. <https://doi.org/10.1484/J.HAM.5.111359>.
- [9] Ramsay N. La production et l'exportation des albâtres anglais médiévaux. In: Barral Y, Altet X, eds. *Artistes, artisans et production artistique au Moyen Âge*. Fabrication et consommation de l'œuvre. Vol 3. Paris: Picard; 1990:610-619.
- [10] Williamson P, ed. *Object of Devotion. Medieval English Alabaster Sculpture from the Victoria and Albert Museum*. Alexandria, Virginia: Art Services International; 2010.
- [11] Rostand A. Les albâtres anglais du XV^e siècle en Basse-Normandie. *Bulletin Monumental*. 1928;87:257-309.
- [12] Gardelles J. L'apport anglais: les albâtres, dans: *Sculpture médiévale de Bordeaux et du Bordelais* (catalogue de l'exposition, Musée d'Aquitaine). Bordeaux. 1976;181-217.
- [13] Gorguet P. Répertoire des albâtres anglais du XIV^e et du XV^e siècles dans le Sud-Ouest, Mémoire de maîtrise, 2 vols: Université de Toulouse le Mirail; 1984.
- [14] Prigent C. *Les sculptures anglaises d'albâtre (Musée national du Moyen Âge Thermes de Cluny, Paris)*. Paris: Réunion des musées nationaux; 1998.
- [15] Ryde C. *An alabaster standing angel with shield ad Lowick—a Chellaston shop pattern*. Vol XCVII. *Derbyshire Archaeological Journal*; 1977:36-49.
- [16] Murat Z, ed. *English Alabaster Carvings and their Cultural Contexts*. Woodbridge: The Boydell Press; 2019.
- [17] Philipps S, de Roemer S. Conservation study of three alabaster carving from the Burrell Collection, Glasgow Museums. In: Murat Z, ed. *English Alabaster Carvings and their Cultural Contexts*. Woodbridge: The Boydell Press; 2019:194-213.
- [18] De Beer L, Speakman N. A Question of Style. *Apollo*. 2013;66:66-71.
- [19] Colinart S, Klein P. La polychromie des fragments du retable de Rouvray, in: *D'Angleterre en Normandie, cat. Expo*. Rouen; 1998: 99ss.
- [20] Martiarena LX. Los alabastros ingleses en Gipuzkoa. El retablo de Santa Catalina De Hondarribia. *Bilduma ARS*. 2012;2:35-47.
- [21] Castro K, Sarmiento A, Maguregui M, et al. Multianalytical approach to the analysis of English polychromed alabaster sculptures: μ Raman, μ EDXRF, and FTIR spectroscopies. *Anal Bioanal Chem*. 2008;392:755-763.
- [22] Sarmiento A, Castro K, Angulo M, Martinez-Arkarazo I, Fernandez LA, Madariaga JM. Characterization and virtual reconstruction of polychromed alabaster sculptures. In: Castillejo M, Moreno P, Oujja M, Radvan R, Ruiz J ed. *Lasers in the Conservation of Artworks*; Broken sound parkway, NW, 2008:441-445.
- [23] Pereira-Pardo L, Tamburini D, Dyer J. Shedding light on the colours of medieval alabaster sculptures: scientific analysis and digital reconstruction of their original polychromy. *Colour Res Appl*. 2018;44(2):1-13. <https://doi.org/10.1002/col.22323>.
- [24] Kloppmann W, Leroux L, Bromblet P, et al. Tracing medieval and renaissance alabaster works of art back to quarries: a multiisotope (Sr, S, O) approach. *Archaeometry*. 2014;56(2):203-219.
- [25] Daniel F, Mounier A, Aramendia J, et al. Raman and SEM-EDX analyses of the « Royal Portal » of Bordeaux cathedral for the virtual restitution of the statuary polychromy. *J Raman Spectrosc*. 2016;47:162-167. <https://doi.org/10.1002/jrs.4770>.
- [26] Schlicht M, Mounier A, Daniel F, Mora P. Polychromie médiévale et photogrammétrie 3D: la restitution des couleurs d'origine d'un ange du portail Royal (vers 1250) de la cathédrale de Bordeaux. In: Vergnieux R, Delevoie C, eds. *Virtual Retrospect*. Bordeaux, France: Actes du colloque Pessac; 2013:63-71.
- [27] Cheetham FW. *English medieval alabasters: with a catalogue of the collection in the Victoria and Albert Museum*. Vol 51. Oxford: Phaidon-Christie's; 2005.
- [28] Schlicht M. L'archevêque Pey Berland et la commande des albâtres anglais en pays bordelais au XV^e siècle. In: Borlée D, Rivière Ciavaldini L, eds. *Faire et bien faire. Commande et création artistiques au Moyen Âge, special edition of the Rivista d'Arte, 5th series*. Florence, Leo S. Olschki; Vol 7; 2017:333-346.
- [29] Picollo M, Bacci M, Casini A, et al. Fiber optics reflectance spectroscopy: a non-destructive technique for the analysis of

- works of art. In: Martellucci S, Chester AN, Mignani AG, eds. *Optical Sensors and Microsystems: New Concept, Materials, Technologies*. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers; 2000:259-265.
- [30] Mounier A, Lazare S, Le Bourdon G, Aupetit C, Servant L, Daniel F. LED μ SF: a new portable device for fragile artworks analyses. Applications on medieval pigments, Technart 2015, 27-30 avril 2015, Catane. *Micro Chem J*. 2016;126C:480-487. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2016.01.008>.
- [31] Mounier A, Le Bourdon G, Aupetit C, et al. Hyperspectral imaging, spectrofluorimetry, FORS and XRF for the non-invasive study of medieval miniatures materials. *Herit Sci*. 2014;2:24.
- [32] Mulliez M. La restitution polychrome de l'ange porteur de lune, in: La grâce d'une cathédrale, Bordeaux, éd. La Nuée Bleue; 2017:286-287.
- [33] Dardenay A, Mulliez M, Mora P. Reconstruction of ancient wall paintings: digital painting and three-dimensional restoration of the House of Neptune and Amphitrite in Herculaneum. In: Mulliez M, ed. Paper presented at: Proceedings of the conference "Restituer les couleurs/Reconstruction of Polychromy"; November 29. December 31, 2017 at the Archéopôle d'Aquitaine, Virtual Retrospect Meeting, Bordeaux, Ausonius Edition, Collection Archeovision, 2019 (forthcoming).
- [34] Mulliez M, Mounier A, Mora P, Espinasse L, Daniel F, Daniel F. La couleur des peintures murales antiques dans les restitutions 3D: observations, mesures et retranscriptions virtuelles. *Le triclinium 7 de la Maison de Neptune et Amphitrite à Herculaneum*. In: Boislève J, Dardenay A; Monier F (eds). *Peintures et stucs d'époque romaine. Études toichographologiques*. Actes du 29e colloque de l'AFPMA, Louvres, 18 et November 19, 2016, Ausonius Editions, 2018: 377-392.
- [35] Laboury D, Mulliez M, Daniel F. Étude du buste d'Akhénaton du Musée du Louvre par restitution 3D polychrome. In: Mulliez M. (ed.) *Restituer les couleurs, Reconstruction of Polychromy*. Paper presented at: Proceedings of the conference "Restituer les couleurs/Reconstruction of Polychromy" November 29. December 31, 2017 at the Archéopôle d'Aquitaine, Virtual Retrospect Meeting, Edition Ausonius, Collection Archeovision, 2019 (forthcoming).
- [36] Nicodemus FE, Richmond JC, Hsia JJ, Ginsberg WI, Limperis T. *Geometrical considerations and nomenclature for reflectance, United States*. Vol 9. United States: National Bureau of standards, Government Printing Office; 1977:1474-1475.
- [37] Filip J, Vávra R, Haindl M, Zid P, Krupička M, Havran V. BRDF slices: accurate adaptive anisotropic appearance acquisition. Paper presented at: Proceedings of the IEEE Computer Society Conference on Computer Vision and Pattern Recognition; 2013. Doi: <https://doi.org/10.1109/CVPR.2013.193>.
- [38] Schwartz C, Sarlette R, Weinmann M and Klein R, *DOMÉ II: A Parallelized BTF Acquisition System*, 2013. Eurographics Association, Zaragoza, Spain. <https://doi.org/10.2312/MAM.MAM2013.025-031>
- [39] Nöll T, Köhler J, Reis G, Stricker D. Fully automatic, omnidirectional Acquisition of Geometry and appearance in the context of cultural heritage preservation. *J Comput Cult He*. 2015; 8:1-28. <https://doi.org/10.1145/2629693>.
- [40] Malzbender T, Gelb D, Wolters H. Polynomial texture maps. Paper presented at: Proceedings of the 28th annual conference on Computer graphics and interactive techniques (SIGGRAPH 01). 2001; ACM; New York, NY:519-528. DOI: <https://doi.org/10.1145/383259.383320>
- [41] Mounier A, Dayet L, Belin C, Daniel F. Etude de la fluorescence des liants employés dans les dorures sur peintures murales médiévales. *Archéosciences—Revue d'archéométrie*. 2011; 35:19-28.
- [42] Mounier A, Belin C, Daniel F. Spectrofluorimetric study of the ageing of mixtions used in the gildings of mediaeval wall paintings. *Environ Sci Pollut Res*. 2011;5(18):772-782.
- [43] Aceto M, Agostino A, Fenoglio G, et al. Characterisation of colourants on illuminated manuscripts by portable fibre optic UV-visible-NIR reflectance spectrophotometry. *Anal Methods*. 2014;6:1488-1500. <https://doi.org/10.1039/c3ay41904e>.
- [44] Oujja M, García A, Romero C, Vázquez de Aldana JR, Moreno P, Castillejo M. UV laser removal of varnish on tempera paints with nanosecond and femtosecond pulses. *Phys Chem Chem Phys*. 2011;13:4625-4631.
- [45] Oujja M, Sanz M, Rebollar E, et al. Wavelength and pulse duration effects on laser induced changes on raw pigments used in paintings. *Spectrochim Acta A*. 2013;102:7-14.
- [46] Castro K, Sarmiento A, Martínez-Arkarazo I, Madariaga JM, Fernández LA. Green copper pigments biodegradation in cultural heritage: from malachite to moolooite, thermodynamic modeling, X-ray fluorescence, and Raman evidence. *Anal Chem*. 2008;80(11):4103-4110. <https://doi.org/10.1021/ac800255w>.
- [47] Mounier A, Daniel F. Pigments & dyes in a collection of medieval illuminations (14th-16th century). *Colour Res Appl*. 2017; 00:1-16. <https://doi.org/10.1002/col.22146>.
- [48] Ricciardi P, Pallipurath A, Rose K. "It's not easy being green": a spectroscopic study of green pigments used in illuminated manuscripts. *Anal Meth*. 2013;5:3819-3824.
- [49] Thompson DV. *The Materials and Techniques of Medieval Paintings*. London: George Allen & Unwin; 1956:163-168.
- [50] Mounier A, Daniel F, Bechtel F. Gilding techniques in mural paintings: three examples in the Romanesque period in France. Paper presented at: Proceedings of the 37th International Symposium for Archaeometry Archeometry 2008, May 12-16, 2008; Sienna, Italie, (dir.) Isabella Turbanti-Memmi, Springer, 2011, 273-278.
- [51] Vagnini M, Miliani C, Cartechini L, Rocchi P, Brunetti BG, Sgamellotti A. FT-NIR spectroscopy for non-invasive identification of natural polymers and resins in easel paintings. *Anal Bioanal Chem*. 2009;395(7):2107-2118. <https://doi.org/10.1007/s00216-009-3145-6>.
- [52] Pastoureau M. *Une histoire symbolique du Moyen Âge occidental*. Paris: du Seuil; 2012.
- [53] Salvat M. Le traité des couleurs de Barthélemi L'Anglais (XIIIe s.). *Senefiance (Aix-en-Provence)*. Vol 24; 1988:359-385. <https://books.openedition.org/pup/3667>.
- [54] Wyckoff D. *Albertus Magnus, Book of Minerals*. Oxford: Clarendon Press; 1967.
- [55] Pastoureau, M. Voir les couleurs au XIII^e siècle. In: La visione e la sguardo nel Medio Evo/View and Vision in the Middle Ages (Micrologus, vol. VI), Sismel, Edizioni del Galluzzo; 1998:147-165.

- [56] See the Museum's website: <http://collections.vam.ac.uk/item/O70186/the-beheading-of-st-john-panel-unknown/>. Accessed on 25 October 2019.
- [57] Robert U. *Les signes de l'infamie au Moyen Age: Juifs, Sarasins, hérétiques, lépreux, cagots et filles publiques*. Paris, HONORÉ CHAMPION, LIBRAIRE; 1891.
- [58] Turquet de Mayerne T. *Pictoria Sculptoria & Quae Subalternarum Artium, (MayePS fol. 31)*, 1620.

AUTHOR BIOGRAPHIES

Aurelie Mounier is a French National Centre for Scientific Research (CNRS) research engineer developing noninvasive spectroscopic methods for the study of ancient paintings, pigments, dyes, polychromy, and textiles. She is author of a patent concerning a portable fluorimeter (LED μ SF), helping in the identification of organic materials.

Markus Schlicht is a research fellow at CNRS. He is an art historian having extensive publications on French gothic architecture, sculpture, and its polychromy.

Maud Mulliez received a PhD degree in art history and archeology on Roman wall paintings. Over a number of years now, she has been working on scientific projects (research programs or exhibitions) based on experimental archeology linked to ancient polychromy.

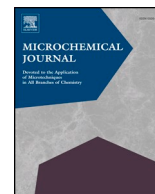
Romain Pacanowski is a CNRS research engineer. He research interest is on material appearance

representation from acquisition to rendering by developing new acquisition devices. He is interested in improving the quality and speed for acquiring spatially varying reflectance quantities. His research interests also include work on new mathematical representation and parameterization of reflectance space suited to achieve predictive rendering.

Antoine Lucat is pursuing the PhD degree at the Institut d'Optique Graduate School (IOGS) under the supervision of Xavier Granier and Romain Pacanowski. His research work focuses on the conception, realization, and analysis of high-speed, high-reliability, automatic opto-numerical devices capable of scanning the appearance of a wide variety of objects, especially cultural heritage.

Pascal Mora is the 3D digitization project manager at Archeovision-Production. He specializes in photogrammetry and realization of virtual models.

How to cite this article: Mounier A, Schlicht M, Mulliez M, Pacanowski R, Lucat A, Mora P. In search of the lost polychromy of English medieval alabaster panels in the Southwest of France. *Color Res Appl.* 2020;1–23. <https://doi.org/10.1002/col.22482>



Revealing the colours of *ukiyo-e* prints by short wave infrared range hyperspectral imaging (SWIR)



Carole Biron^{a,b,*}, Aurélie Mounier^a, Gwénaëlle Le Bourdon^b, Laurent Servant^b, Rémy Chapoulié^a, Floréal Daniel^a

^a Université Bordeaux Montaigne, IRAMAT-CRPAA. Institut de Recherche sur les Archéomatériaux (IRAMAT), UMR CNRS 5060, Centre de Recherche en Physique Appliquée à l'Archéologie (CRPAA) Maison de l'archéologie, Esplanade des Antilles, 33607, Pessac, France

^b Université de Bordeaux, ISM, Institut des Sciences Moléculaires, UMR CNRS 5255 - Bâtiment A12, 351 Cours de la Libération, 33405, Talence, Cedex, France

ARTICLE INFO

Keywords:
SWIR
PCA
Hyperspectral imaging
Japanese prints
Pigments

ABSTRACT

Japanese woodblock prints, also known as *ukiyo-e* prints, were mainly produced during the 18th and the 19th centuries. Japanese printers, colours-skilled craftsmen, used a palette composed of traditional pigments (indigo, red safflower or orpiment for instance). This palette was enriched during the 19th century with new pigments such as Prussian blue or, later, with aniline red and violet.

Ukiyo-e generally display a vivid and varied hues of colours, obtained from pure colourants or mixtures of pigments. In order to reveal the colouring materials used by Japanese printers, hyperspectral imaging, in both visible and near-infrared ranges (400–1000 nm and 1000–2500 nm) was performed on a triptych designed by Kunisada/Tokugawa III, edited in 1855. This print, composed of three distinct panels, offers a dozen hues from light red to a deep violet.

The aim of this work is to assess the information obtained by the hyperspectral camera in the near-infrared range and reinforce data acquired in the visible range. Indeed, the visible spectra are generally useful for the identification of pure colours but are less relevant in the case of mixtures or for some pigments, as for example Prussian blue. Usually used for the identification of binders, near-infrared spectra are also of interest for the colours and may be useful to support and complete hyperspectral data in the visible range, such as Prussian blue mapping.

1. Introduction

Japanese woodblock prints, also known as *ukiyo-e* prints, were mainly produced during the 18th and the 19th centuries. The palette used by the printers, colours-skilled craftsmen, was composed of traditional pigments, such as indigo, red safflower or orpiment, and enriched during the 19th century with new pigments such as Prussian blue or, later, with aniline red and violet [1–4].

Ukiyo-e generally show a vivid and varied hues of colours, obtained from pure colourants or mixtures of pigments. However, they are fragile objects and their investigations are generally limited by the impossibility to move the artworks out of the museum and to collect samples in order to perform measurements. Thus, non-invasive, contactless and portable analytical techniques are requested. Moreover, the possible degree of complexity of the pigments mixtures used to obtain the desired colours requires the use of methods that are selective enough to discriminate all the compounds probed, including ideally

inorganic and organic materials. Three main methods provide an answer to the constraints imposed on Japanese paintings analyses and are commonly used: X-ray fluorescence spectroscopy (XRF), Raman spectroscopy and visible reflectance spectroscopy [5–12]. At present, studies have demonstrated the capability to identify inorganic pigments but the identification of organic compounds remains challenging due in part to the limitations of these methods. XRF is an elemental method that cannot be used for the identification of organic compounds; Raman signal can be significantly hidden by the fluorescence phenomenon and UV–vis absorption is not selective enough to discriminate all pigments [13]. Some solutions have been proposed, such as Surface Enhanced Raman Scattering (SERS) for the identification of organic colourants [8,14–18], but the method remains micro-invasive, or fluorescence spectroscopy, firstly applied on Japanese *ukiyo-e* prints by Shimoyama et al. [19] and more recently on two collections of *ukiyo-e* [20,21].

For more than a decade, hyperspectral imaging, in the visible range (400–1000 nm) has proven to be suitable for the *in-situ* study of

* Corresponding author.

E-mail address: carole.biron@u-bordeaux-montaigne.fr (C. Biron).

museum artworks such as paintings [22–24], medieval illuminations [13,25,26] or graphic documents [27–29]. Hyperspectral imaging is a powerful tool that enables the acquisition of images where each pixel contains chemical information (spectrum). Visible range is useful to identify a large part of the colouring materials used in painting, however, as mentioned above, it may be insufficiently selective to allow an accurate discrimination between compounds involved in some mixtures [3,30] or even between yellow organic colourants, such as safflower, weld or gamboge and buckthorn [31]. For some years, hyperspectral imaging in the near-infrared (NIR) range has been available. Due to broad combination and overtone bands or to the overlapping of the paper substrate signal, the interpretation of near-infrared spectra can turn out to be challenging. Some studies using NIR hyperspectral imaging (1000–2500 nm) were conducted but are generally limited to provide complementary information on the identification of binders [32–34], inorganic pigments that have intense NIR signatures (azurite or gypsum) [29,35,36] or on the nature of the substrate, such as fibres in fabrics [37]. However, the few point-by-point reflectance NIR spectroscopy analysis conducted on artworks has proven its efficiency due to its fast time of acquisition, regarding FTIR analyses for example, and due to the additional chemical information that permits the identification, in some case, of binders, inorganic and organic pigments [33,38–41]. Hyperspectral imaging in this spectral range has already been applied recently with success on paintings for the identification and classification of the pigments and binders used in cross section or painting layers [42–44]. However, these studies mainly focused on inorganic pigments mixed with different binders.

Thus, the aim of this work is to assess information obtained by the hyperspectral camera in the near-infrared range and supplement the data acquired in the visible range on the specific case of the study of some Japanese prints. In order to reveal the colouring materials used by Japanese printers, hyperspectral imaging, in both visible and near-infrared ranges (400–1000 nm and 1000–2500 nm) was performed on a triptych designed by Kunisada/Tokugawa III, edited in 1855, that shows a dozen different hues from a light red to a deep violet.

2. Materials and methods

2.1. Reference colour charts

A reference colour chart (40 depositions) was prepared using 28 pigments and dyes. All the pigments were purchased as powders from Kremer Pigmente, except for emerald green only available as oil paint and for safflower.

Red and yellow safflower were prepared from raw petals (*Carthamus tinctorius*) following the indications given by Riffault et al. [45]. After removing the soluble yellow safflower colourant by immersing the petals in distilled water, the petals were plunged in a sodium carbonate solution and pressed in order to extract the red dye. Acetic acid was then added to promote the precipitation of the red pigment. The pigment was filtered, washed with distilled water, dried and ground in an agate mortar.

They were mixed with a drop of rice starch glue. The mixtures were applied on wooden blocks and printed on paper, previously slightly moistened with distilled water. The selected paper for this experiment is made of 100% cellulose (Whatman n°1 without coating or sizing) in order to avoid the contribution from other compounds like lignin or inorganic fillers to the infrared spectra. Pigments could be used alone or mixed in Japanese *ukiyo-e* until the desired hue was obtained. Three different cases (pigment alone, mixture of inorganic pigments or mixture of inorganic and organic pigments) were considered in this work and are summarised in Fig. 1.a. The mixtures involving two pigments (mixture volume ratio of 1:1) were chosen on the basis of the literature and the results of analyses previously conducted on several *ukiyo-e* [9,11,12,46,47].

2.1.1. Japanese *ukiyo-e* woodblock print

The *ukiyo-e* studied was designed by Toyokuni III, also known as Kunisada (1786–1864) (Fig. 1.b). The censure seal (*kiwame*) allows to date the prints to year 1855. The subject depicted is related to a kabuki play, entitled *Sakura-hime*. Seigen, the priest (middle panel), fell in love with Princess Sakura (left panel, *Sakura* also means cherry blossoms). He looks at her while she is reading a poem. On the right, Seigen's valet is waiting, looking worried.

2.2. Instrumentation

2.2.1. Visible-near Infrared hyperspectral imaging (VNIR HSI)

Remote hyperspectral sensors collect image data simultaneously in hundreds of narrow, adjacent spectral bands giving a continuous spectrum for each image cell. In this research, the hyperspectral CCD camera (HS-XX-V10E), developed by SPECIM, has a 1600 × 840 pixels resolution, a 2.8 nm spectral resolution and a wavelength range from 400 to 1000 nm. The samples were illuminated by two halogen lamps oriented at 45° from the normal to the sample. Spectral IDAQ software provided data acquisition, storage and wavelength calibration. The treatment of the data cube was performed with ENVI 5.2 + IDL software (Harris Geospatial).

2.2.2. Short wave infrared hyperspectral imaging (SWIR HSI)

In this research, the hyperspectral SWIR camera, developed by SPECIM and recently acquired by the IRAMAT-CRP2A, equipped with a cryogenically cooled MCT (Mercury-Cadmium-Telluride) detector and an OLES 30 lens (focal length of 30 mm, field of view (FOV) of 17°), has been used. The detector consists of 384 (spatial direction) × 288 (spectral direction) pixels (pixel size of 24 × 24 μm), and the camera provides a spectral resolution of 12 nm (120 cm⁻¹ at 10,000 cm⁻¹ (1000 nm) and 20 cm⁻¹ at 4000 cm⁻¹ (2500 nm)). The NIR spectral range available is 1000–2500 nm. The samples were illuminated with two halogen lamps oriented at 45° from the normal to the sample. Spectral LUMO scanner software (Specim) provided data acquisition. Normalisation and data processing of the data cube and spectral images were performed with ENVI 5.2 + IDL software (Harris Geospatial). Spectra used for visual interpretation were averaged on a window of 10 × 10 pixels. Calculation of PCA was performed using the PCA Rotation tool available in ENVI software toolbox on the entire datacube (264,960 points, 20 principal components, X/Y Resize Factor 1.0).

2.2.3. Fibre optic reflectance spectroscopy in near infrared (FT-NIR FORS)

A portable FT-NIR Rocket spectrometer (ARCOptix), equipped with an InGaAs photodiode detector and a HL2000 halogen lamp (Ocean Optic, 20 Watts) has been used. Measurements were collected through an optical fibre bundle constituted of seven optical fibres (400 μm diameter - 6 illumination fibres around one collecting fibre) resulting in a beam diameter of approximately 3 mm. The probe was positioned perpendicularly upon the surface at a distance between 3 and 5 mm. Spectra were measured in the 11,000–4000 cm⁻¹ range (900–2500 nm) by averaging 200 scans and at a resolution of 8 cm⁻¹ (1 nm at 10,000 cm⁻¹ (1000 nm) and 5 nm at 4000 cm⁻¹ (2500 nm)).

NIR reflectance (R) spectra were obtained using a white Spectralon® standard as reference. They were expressed as pseudo-absorbance via log(1/R) conversion.

3. Results and discussion

3.1. Colour chart

Hyperspectral imaging is a powerful tool that enables the acquisition of a reflectance spectrum for each pixel, allowing the recombination of images.

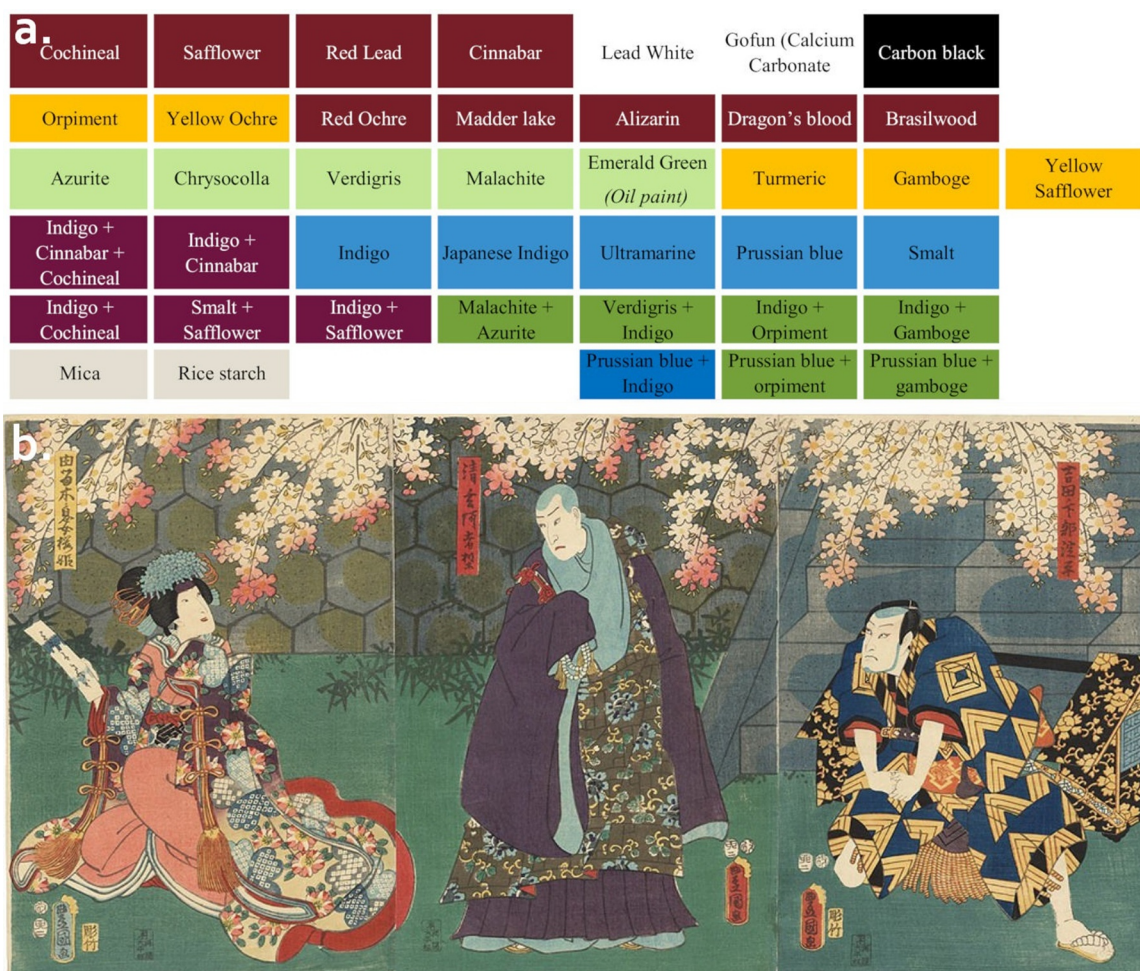


Fig. 1. (a). Schematic representation of the Colour chart; (b). Kunisada/Toyokuni III (1786-1864), *Scene from the kabuki play "Sakura-hime"*, 1855, Property of the IRAMAT-CRP2A laboratory (UMR5060 CNRS – Université Bordeaux Montaigne).

3.1.1. Spectral information

One of the greatest advantages of the HSI analyses is the short time of acquisition, even regarding point-by-point reflectance spectroscopy. However, one significant difference between the two devices lies in the spectral resolution in HSI, resolution (12 nm for the HSI system, 1–5 nm for the FT-NIR system). Thus the spectral information has preliminary been assessed by comparing spectra obtained with a portable FT-NIR FORS (Fibre Optic Reflectance Spectroscopy) with spectra measured with the HSI device. Some spectra are presented on Fig. 2.

Despite the lower spectral resolution, the results show that most of the spectral information is preserved when hyperspectral imaging is used, even for organic pigments such as gamboge and dragon's blood. However, the weakest bands could not be detected on the HSI spectra as for example the bands at 5050 and 4845 cm^{-1} in the case of azurite (stars on the Fig. 2). However, bands of organic pigments are more difficult to highlight in the NIR range than in the VIS range due to the overlapping of paper and binder bands [3,4].

3.1.2. Imaging

Hyperspectral imaging allows to obtain RGB ($R = 650 \text{ nm}$, $G = 540 \text{ nm}$, $B = 450 \text{ nm}$) and infrared false colour images (IRFC, $R = 900 \text{ nm}$, $G = 650 \text{ nm}$, $B = 540 \text{ nm}$). InfraRed False Colours imagery (IRFC) can complement the spectral information obtained with the HSI camera. It is commonly used in the visible range and helps for the preliminary classification of pigments [48–50]. Our results are in accordance with previous papers regarding the colour appearance of the pigments in IRFC (Fig. 3.b) [27,48]. However, in some cases, the

colours cannot provide the discrimination between pigments: such as for the white pigments or for blues that all appear red in IRFC, except for Prussian blue that appears almost black (Fig. 3.a and b, grey and blue rectangles). The extension in the SWIR range for hyperspectral imaging can complete the spectral information and support data from the visible range for the identification of the various pigments.

SWIR False Colours (SWIRFC) image has been obtained choosing wavelength for RGB coordinates in the SWIR range. Here, coordinates at 2458, 1945 and 1006 nm were chosen. Indeed, they are located in the more absorbing ranges for a majority of pigments and allow a better discrimination between them. On the resulting image (Fig. 3.c), white pigments can be distinguished (grey rectangle): calcium carbonate appears blue whereas white lead remains white. Distinction between the different blue pigments is also possible. Except Prussian blue which appears black in IRFC image (Fig. 3.b), the other blues are red. In SWIRFC, smalt appears violet, ultramarine white and indigo in grey-blue colour allowing their discrimination (Fig. 3.c, blue rectangles).

Besides, orpiment and cinnabar are known to show no signal in infrared range. If the spectra do not exhibit specific bands in the near-infrared range, this specificity can be used in imaging, as the two depositions appear in a brilliant white colour, clearly different from the appearance of the other depositions of red and yellow pigments (Fig. 3.c).

Regarding organic pigments, the SWIRFC image does not permit their differentiation as they all appear blue (red, yellow and blue). In order to extract more information of the data, a Principal Component Analysis (PCA) has been calculated. The calculation of principal

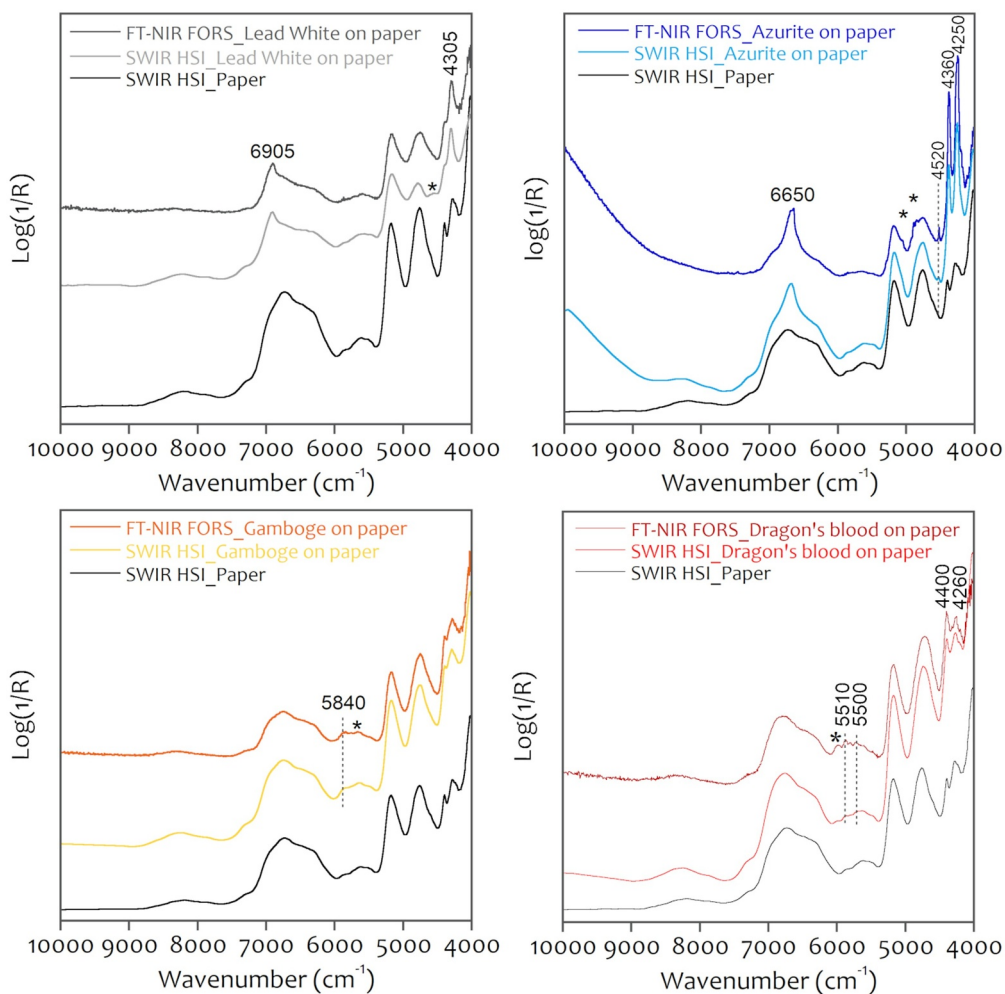


Fig. 2. Typical near infrared spectra obtained with FT-NIR Fibre Optic Reflectance Spectroscopy (FT-NIR FORS, 30 scans) and SWIR HSI on some colours of the Colour chart (average spectral window: 10 × 10). Stars indicate the bands appearing only on one of the two spectra.

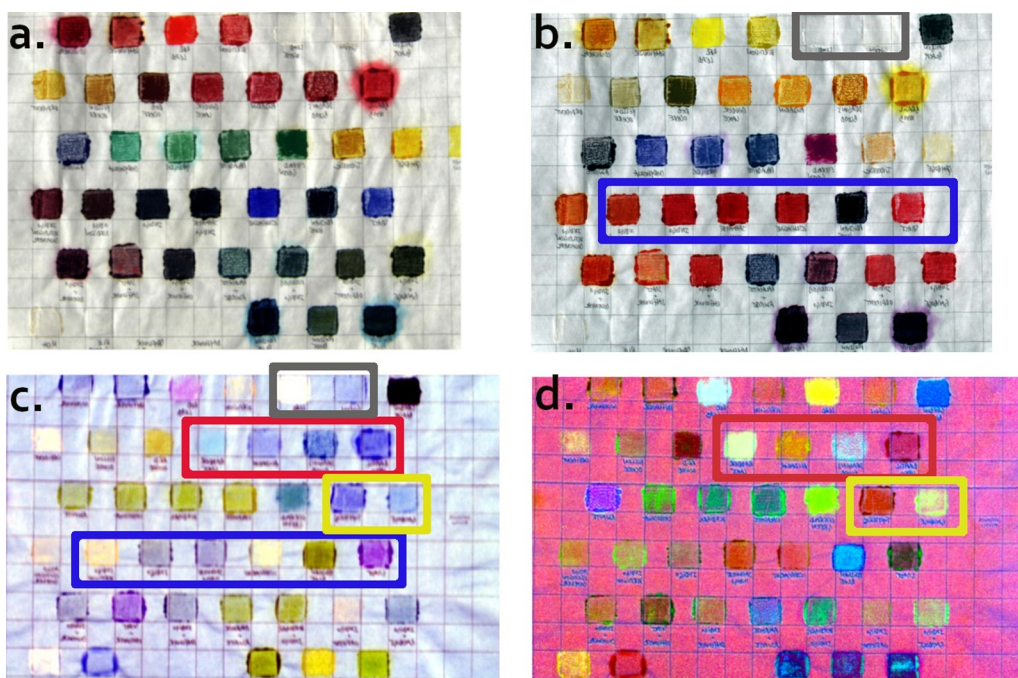


Fig. 3. (a). RGB image (650-540-450 nm), (b). Infrared False Colour (IRFC) image (900-650-540 nm, VNIR HSI), (c). SWIR False Colours (2458 - 1945 - 1006 nm / 4058 - 5141 - 9940 cm⁻¹), (d). Image obtained using calculated principal components (PC) as RGB coordinates ($R > PC1$, $G > PC15$, $B > PC20$, total variance explained: 77,75%).

components (PC) aims at reducing the dataset while maximising the statistical difference between the data (spectra). It has already been applied with success on hyperspectral data used in archaeological remote detection to enhance the distinction of archaeological structures from the soil or, recently on paintings (cross sections, stability of paintings sample) mainly based on inorganic pigment [42,51,52]. The PCA was calculated on the entire colour chart. 20 PC were obtained. This number of PC was chosen after several tests on the dataset as it appears to be a good compromise between the extraction of useful information (absorptions of the different material) and that of useless information (noise). They were used as RGB coordinates to generate a new image of the colour chart, using the PC displaying the greatest variability in the distinction of the deposits (Fig. 3.d). The PC1, PC15 and PC20, that explained a percentage of 77,75% of variability, were chosen in this case. The PC1 explains 77,61% of the total variance whereas PC15 and PC20 account for respectively 0,11 and 0,03% of the total variance. However, these two latter PCs make possible the extraction of information on pigments, notably on the organic ones. The inspection of the corresponding loading plots for each PC allows to specify the spectral ranges and vibrations weighing in the construction of the PCA model (Fig. 4). Some examples of the assignments of vibrations or spectral range of the loading plot to specific kinds of pigments are given in the Fig. 4.

The loading plot of PC1 (Fig. 4.a) highlights a strong contribution of cellulosic material. The different vibrations observed, reversed on the loading plot, correspond to the specific vibration of the paper, mainly ascribed to OH groups ($2\nu\text{OH}$ between 7000 and 6200 cm^{-1} , combination of OH stretching and OH bending vibrations at about 5185 cm^{-1} , combination of OH stretching and CO stretching vibrations at 4755 cm^{-1}) and CH groups (combination of CH stretching and CH bending vibrations at 4275 cm^{-1}) [53]. This result appears in red hues in the resulting image (Fig. 3.d), as the PC1 was used as the “red coordinate”. Regarding the loading plots of PC2 and PC3, the vibration modes are different from those of the paper substrate and are mainly related to the pigments, inorganic and organic. For example, for copper-based pigments, such as copper green or azurite, contributions assigned to specific contributions of these pigments are noted at about 4410 cm^{-1} for copper green (Fig. 4.b) and around 6690 and 4250 cm^{-1} for azurite (Fig. 4.c). Contribution of the lead white also can be identified on the PC2 loading at about 6900 cm^{-1} . In addition to the information on inorganic pigments, these loading plots also indicate the contribution of organic compounds with specific vibrations between 6000 and 5500 cm^{-1} , mainly ascribed to the first overtone of CH groups, and between 4800 and 4200 cm^{-1} , assigned to combination of CH groups. Some of these vibrations can be ascribed to specific

pigments such as gamboge (around 5840 and 4335 cm^{-1}) and dragon's blood (between 5600 and 5400 cm^{-1}). The resulting image thus shows that the organic deposits, already distinguished from the inorganic one on the SWIRFC image, can also be discriminated (Fig. 3.d). Gamboge and turmeric appear in blue hues on the SWIRFC image (Fig. 3.c. yellow rectangle) whereas, using PCA, both the yellow organic colourants clearly have distinct colours allowing their distinction (Fig. 3.d. yellow rectangle): gamboge appears in light green colour (PC2 contribution, used as the “green coordinate”) and turmeric appears in red. The same observation is made for the red colourants (Fig. 3.c and d. red rectangles): madder lake appears in greenish hue as well as alizarin, brazilwood in red and dragon's blood in light blue. Calculation of PCs on the dataset clearly extracts spectral information that allows the discrimination of the various components on the colour chart.

3.2. Application to an ukiyo-e

HSI SWIR measurements have also been performed on an *ukiyo-e* (Fig. 1.b). Results have been complemented by fluorimetry, visible and mid-infrared (MIR) reflectance spectroscopies and X-ray fluorescence spectroscopy and a comprehensive pigment identification has been published elsewhere [4]. Results are summarised in Table 1. The palette is composed of both organic and inorganic pigments and is consistent with the printing date. The spectra recorded in the blue and green areas with the SWIR camera show a band around 4210 cm^{-1} (combination band of the $2\nu\text{CN}$ group with other vibrations [54]) and a large absorption between 7500 and $10,000\text{ cm}^{-1}$ allowing the identification of Prussian blue, used in mixture with a yellow pigment (orpiment) to obtain a green hue (Fig. 5.a). Regarding the purple colour, no Prussian blue was detected. Complementary analyses revealed the use of dayflower blue, certainly in association with safflower red. The red colours were more difficult to identify with near-infrared spectra due to the overlapping of the bands of the paper substrate (Fig. 5.a). Safflower, for the light red and dark red, and red ochre, for the dark red, were detected thanks to visible and X-ray fluorescence spectroscopy. Regarding red ochre, no side minerals such as quartz or kaolin, could be detected with near and mid infrared spectroscopy [55]. This suggests that the red ochre used for this print contained very few impurities or that pure red iron oxides have been used.

False colours images in both spectral ranges (Fig. 6.b and c) distinguished between several areas on the print: in IRFC, Prussian blue is well isolated and appears light to dark purple (blue areas of the three kimonos, green floor, bluish grey of the wall and stairs). As expected, red areas appear yellow, and purple appears red (organic mixture of dayflower and safflower), preventing any discrimination of the

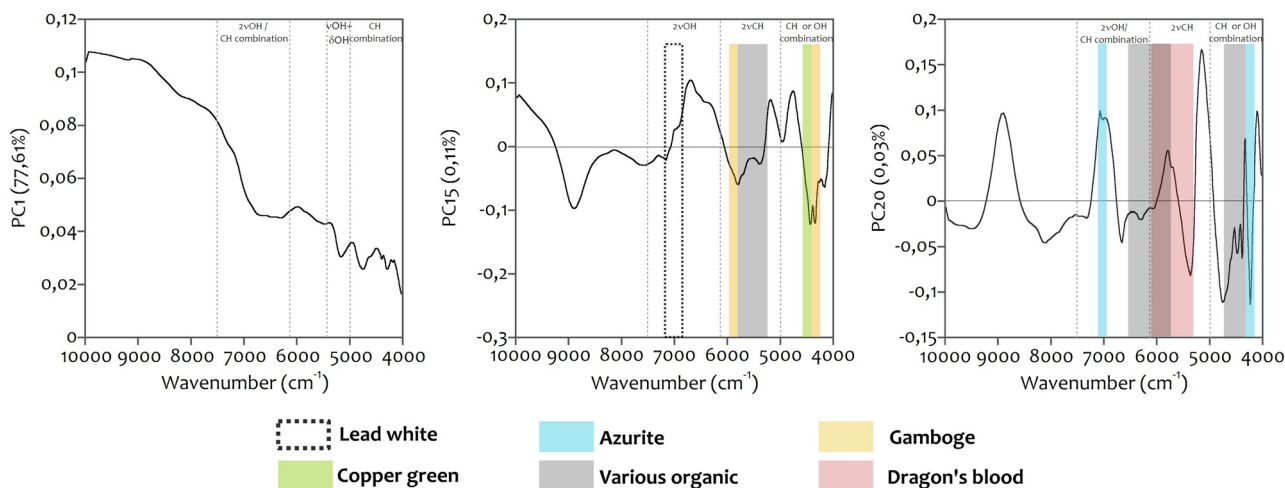


Fig. 4. (a). Loading plot of PC1, (b). Loading plot of PC15, (c). Loading plot of PC20.

Table 1
Summary of the main spectral features observed on the reflectance spectra obtained by fluorimetry, HSI VIS and SWIR, Mid-infrared (MIR) spectroscopy and XRF on blue, green, purple and red coloured areas.

Colours	Fluorimetry (nm, emission band)	VIS (nm)	NIR/SWIR (cm ⁻¹)	MIR (cm ⁻¹)	XRF	Attribution
Light red (Sakura's kimono)	595	530 (max. absorbance)	-	1730 (shoulder)	-	Safflower
Dark red (Sakura's kimono)	610	545 (max. abs.), 590 (inflection point), 835 (max refl.)	-	1730 (shoulder)	Fe	Safflower + red ochre
Blue (Valet's kimono)	-	450 (max. reflectance)	4210	2100	Fe	Prussian blue
Green (floor)	-	520 (max. reflectance)	4210	2100	S, As, Fe,	Prussian blue + As Sulphide
Purple (Seigen's kimono)	570,610,680	530,590,645 (max. absorption)	-	-	-	Dayflower + safflower

pigments and even of the components of the mixture. In addition to these results, SWIR False Colours image allows to map areas made with organic components (see blue areas on the Fig. 6.c). The light blue obtained with Prussian blue also appears in blue on the SWIRFC image, this could be explained by the low amount of Prussian blue needed to get this hue. Indeed, as shown on a reference colour chart of the deposition of Prussian blue at different proportions (see [3] for a complete description of the making process), the clearest blue deposition made with the lowest amount of pigment (2 mg for 0,2 mL of water, Fig. 7.a) appears blue in SWIRFC, contrary to the other depositions, that appear yellow (Fig. 7.b). The detection limits are certainly reached as the absorptions of the paper and of the binder seem to overlap with the signal of the colouring agent. PCA was also performed on the data recorded on the print, and a first attempt to generate an image was made (Fig. 6.d). First of all, it allows to discriminate black areas (bright red), the organic pigments (dark blue, as for the red of the cherry tree flowers), and Prussian blue areas including the mixtures of Prussian blue and arsenic sulphides (dark to bright green). Moreover, information on the mixtures is highlighted as the ground appears in different hues of green for the Seigen panel (middle), probably meaning that the composition of the green mixture is slightly different from the other two panels.

4. Conclusion

Hyperspectral imaging appears as a valuable tool for the study of artworks on paper. HSI in the visible range has already proven its efficiency for the identification of a great number of colouring materials. However, imaging is often limited by the similar appearance of pigments of the same kind of colour. In this work, the benefit of using HSI in the SWIR range is investigated in the case of Japanese woodblock prints. Comparison of the spectra obtained by HSI with FORS analyses has shown that no loss of spectral information is noticeable even though the spectral resolution of the FORS is better. Images can be generated using raw and post-treated spectra to map the use of different materials. The results on the colour chart showed that near-infrared data permit the distinction between different pigments. Statistical manipulations are, however, necessary to enhance the distinction between the different organic pigments and to overcome the problem of the overlapping of the substrate spectral signature. Regarding the artworks, Prussian blue has been identified thanks to the near-infrared spectra. A mapping of its presence is also obtained in SWIRFC. HSI SWIR procures complementary information regarding visible data such as the location of organic materials. Identification and discrimination of organic materials are challenging but these first results demonstrate that useful spectral information is contained in the near-infrared spectra. The SWIR image post-treatment of the colour chart allowed the distinction between different inorganic and organic colouring agents. These results are complementary with those obtained with visible hyperspectral imaging. Work still needs to be done on data and image post-treatments that appear relevant to extract spectral information.

Funding

This project (INDIGO, coord. F. Daniel) has received support from LaScArBx,a research programme supported by the National Research Agency (ANR-10-LabX-52).

CRedit authorship contribution statement

Carole Biron: Methodology, Validation, Formal analysis, Investigation, Data curation, Writing - original draft. **Aurélie Mounier:** Methodology, Investigation, Writing - review & editing. **Gwénaëlle Le Bourdon:** Methodology, Writing - review & editing. **Laurent Servant:** Methodology, Writing - review & editing, Supervision. **Rémy Chapoulié:** Writing - review & editing, Supervision. **Floréal Daniel:** Conceptualization, Methodology, Writing - review & editing,

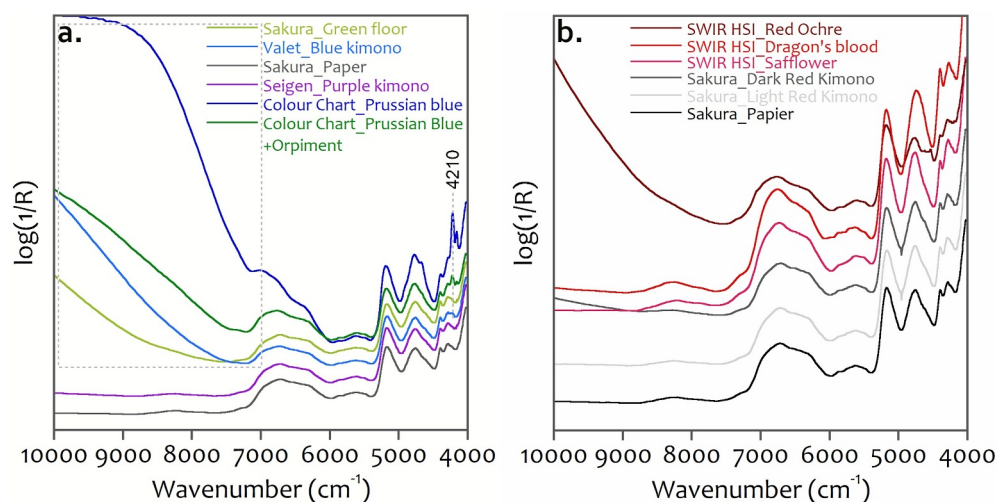


Fig. 5. (a). SWIR spectra of blue and green colours compared with those of Prussian blue and mixture of Prussian blue and orpiment of the colour chart, (b). SWIR spectra of red colours compared with those of safflower, dragon's blood and red ochre of the colour chart. (For interpretation to the reference to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

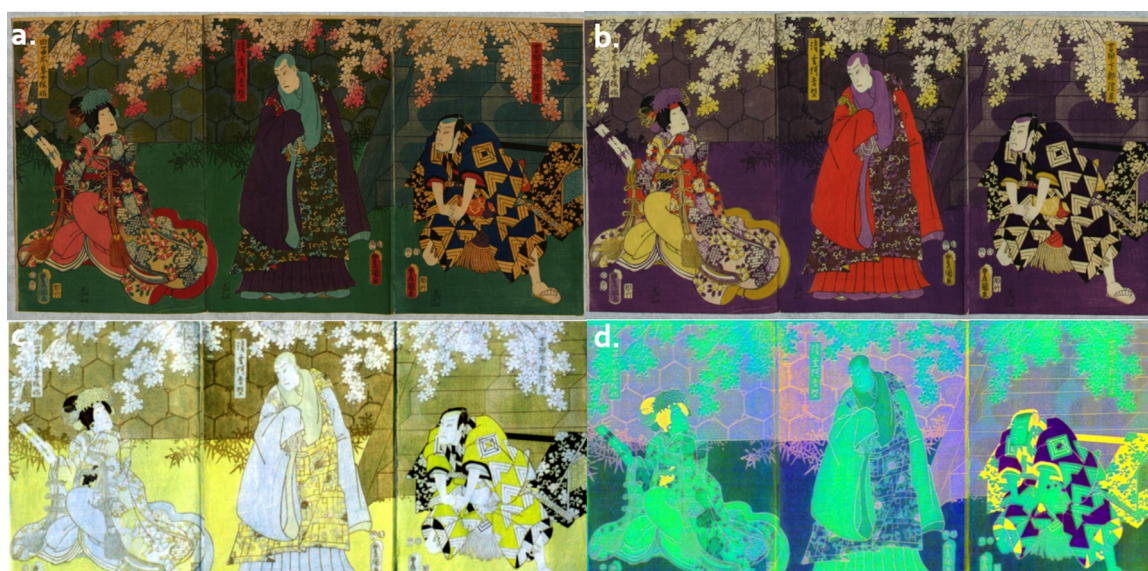


Fig. 6. (a). RGB image (650-540-450 nm), (b). Infrared False Colour (IRFC) image (900-650-540 nm, VNIR HSI), (c). SWIR False Colour image (2458 - 1942 - 1005 nm / 4058 - 5141 - 9940 cm^{-1}), (d). Image obtained using calculated principal components (PC) as RGB coordinates ($R > PC1$, $G > PC2$, $B > PC7$, total variance explained: 92,9%).

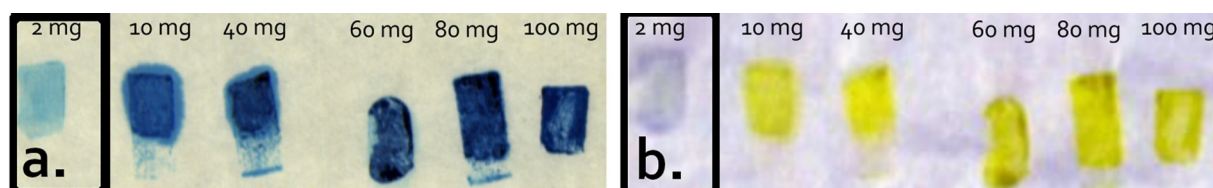


Fig. 7. (a). RGB image (650-540-450 nm) of the specific Prussian blue colour chart; (b). SWIRFC image (2458 - 1945 - 1006 nm / 4058 - 5141 - 9940 cm^{-1}). The indicated masses correspond to the amount of powder of pigment mixed with 0,2 mL of distilled water and a drop of rice starch glue before printing [3].

Supervision, Project administration.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no conflict of interest.

Acknowledgements

We would like to acknowledge Philippe Walters and Laurence de Viguerie (UMR 8220 LAMS, Université Pierre et Marie Curie - CNRS) who introduced us to the HSI SWIR measurement process during

preliminary tests.

References

- [1] A. Mounier, G. Le Bourdon, C. Aupetit, S. Lazare, C. Biron, J. Pérez-Arategui, V.D. Almazán, J. Aramendia, N. Prieto-Taboada, S. Fdez-Ortiz de Vallejuelo, F. Daniel, Red and blue colours on 18th–19th century Japanese woodblock prints: in situ analyses by spectrofluorimetry and complementary non-invasive spectroscopic methods, *Microchem. J.* 140 (2018) 129–141, <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.04.023>.
- [2] J. Pérez-Arategui, D. Rupérez, V.D. Almazán, N. Díez-de-Pinos, Colours and pigments in late *ukiyo-e* art works: a preliminary non-invasive study of Japanese woodblock prints to interpret hyperspectral images using in-situ point-by-point

- diffuse reflectance spectroscopy, *Microchem. J.* 139 (2018) 94–109, <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.02.015>.
- [3] C. Biron, A. Mounier, G. Le Bourdon, L. Servant, R. Chapoulie, F. Daniel, A blue can conceal another! Non-invasive multi-spectroscopic analyses of mixtures of indigo and Prussian blue, *Color Res. Appl.* (2019) 1–13, <https://doi.org/10.1002/col.22467>.
- [4] C. Biron, A. Mounier, J. Pérez-Arantequi, G. Le Bourdon, L. Servant, C. Roldán, V.D. Almazán, N. Diez-de-Pinos, R. Chapoulie, F. Daniel, Colours of the « images of the floating world ». Non-invasive analyses of Japanese *ukiyo-e* prints (18th and 19th centuries) and new contributions to the insight of oriental materials, *Microchem. J.* 152 (2020) 104374, <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.104374>.
- [5] K. Kida, M. Kitada, Deterioration of ferric ferrocyanide pigment in *ukiyo-e* printed in the Late Edo period, *J. Jpn Inst. Met.* 74 (2010) 158–164.
- [6] Y.B. Luo, E. Basso, H.D. Smith, M. Leona, Synthetic arsenic sulfides in Japanese prints of the Meiji period, *Herit. Sci.* 4 (2016) 17–23, <https://doi.org/10.1186/s40494-016-0087-0>.
- [7] A. Sakamoto, S. Ochiai, H. Higashiyama, K. Masutani, J.I. Kimura, E. Koseto-Horyu, M. Tasumi, Raman studies of Japanese art objects by a portable Raman spectrometer using liquid crystal tunable filters, *J. Raman Spectrosc.* 43 (2012) 787–791, <https://doi.org/10.1002/jrs.3080>.
- [8] D.P. Benedetti, J. Zhang, T.J. Tague Jr, J.R. Lombardi, M. Leona, In situ micro-analysis of organic colorants by inkjet colloid deposition surface-enhanced Raman scattering, *J. Raman Spectrosc.* 45 (2014) 123–127, <https://doi.org/10.1002/jrs.4424>.
- [9] M. Leona, J. Winter, Fiber optics reflectance spectroscopy: a unique tool for the investigation of Japanese paintings, *Stud. Conserv.* 46 (2001) 153–162.
- [10] S. Shimoyama, H. Matsui, Y. Shimoyama, Non-Destructive identification of blue colorants in *ukiyo-e* prints by visible-near infrared reflection spectrum obtained with a portable spectrophotometer using fiber optics, *Bunseki Kagaku* 55 (2006) 121–126, <https://doi.org/10.2116/bunsekikagaku.55.121>.
- [11] E.W. Fitzhugh, A database of pigments on Japanese *ukiyo-e* paintings in the freer gallery of art, *Paint. Later Japanese Paint.*, Freer Gall, Smithsonian Institution, Washington, D.C., 2003, pp. 1–56.
- [12] M. Leona, J. Winter, The identification of indigo and prussian blue on Japanese Edo-period paintings, *Stud. Using Sci. Methods. Pigment. Later Japanese Paint.*, Freer Gall, Smithsonian Institution, 2003, pp. 57–80.
- [13] A. Mounier, C. Denoël, F. Daniel, Material identification of three French medieval illuminations of the XVth century by hyperspectral imaging (Treasury of Bordeaux Cathedral, France), *Color Res. Appl.* 41 (2016) 302–307, <https://doi.org/10.1002/col.22042>.
- [14] M. Leona, Microanalysis of organic pigments and glazes in polychrome works of art by surface-enhanced resonance Raman scattering, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 106 (2009) 14757–14762, <https://doi.org/10.1073/pnas.0906995106>.
- [15] M. Leona, P. Decuzzi, T.A. Kubic, G. Gates, J.R. Lombardi, Nondestructive identification of natural and synthetic organic colorants in works of art by surface enhanced Raman scattering, *Anal. Chem.* 83 (2011) 3990–3993.
- [16] F. Pozzi, M. Leona, Surface-enhanced Raman spectroscopy in art and archaeology, *J. Raman Spectrosc.* 47 (2016) 67–77, <https://doi.org/10.1002/jrs.4827>.
- [17] A. Cesaratto, S.A. Centeno, J.R. Lombardi, N. Shibayama, M. Leona, A complete Raman study of common acid red dyes: application to the identification of artistic materials in polychrome prints, *J. Raman Spectrosc.* 48 (2017) 601–609, <https://doi.org/10.1002/jrs.5082>.
- [18] A. Cesaratto, Y.B. Luo, H.D. Smith, M. Leona, A timeline for the introduction of synthetic dyestuffs in Japan during the late Edo and Meiji periods, *Herit. Sci.* 6 (2018), <https://doi.org/10.1186/s40494-018-0187-0>.
- [19] S. Shimoyama, Y. Noda, S. Katsuhara, Non-destructive determination of colorants used for traditional Japanese *ukiyo-e* woodblock prints by the three-dimensional fluorescence spectrum using fibre optics, *Bunseki Kagaku* 47 (1998) 93–100.
- [20] M. Derrick, R. Newman, J. Wright, Characterization of yellow and red natural organic colorants on Japanese woodblock prints by EEM fluorescence spectroscopy, *J. Am. Inst. Conserv.* 56 (2017) 171–193, <https://doi.org/10.1080/01971360.2016.1275438>.
- [21] A. Mounier, G. Le Bourdon, C. Aupetit, S. Lazare, J. Pérez-Arantequi, V.D. Almazán, F. Daniel, Red and blue colours on 18th–19th century Japanese woodblock prints (Federico Torralba collection, Museum of Zaragoza, Spain). Combination of in situ analyses by spectrofluorimetry and reflectance spectroscopy, *Microchem. J.* (2017).
- [22] J.K. Delaney, J.G. Zeibel, M. Thoury, R. Littleton, M. Palmer, K.M. Morales, R. de la Rie, A. Hoenigswald, Visible and infrared imaging spectroscopy of picasso's harlequin musician: mapping and identification of artist materials in situ, *Appl. Spectrosc.* 64 (2010) 584–594, <https://doi.org/10.1366/000370210791414443>.
- [23] F. Daniel, A. Mounier, J. Pérez-Arantequi, N. Prieto-Taboada, S. Fdez-Ortiz de Vallejuelo, K. Castro, Hyperspectral imaging applied to the analysis of Goya paintings in the Museum of Zaragoza (Spain), *Microchem. J.* 126 (2016) 113–120.
- [24] L. de Viguier, M. Alfeld, P. Walter, La lumière pour une imagerie chimique des peintures, *Refls la Phys.* 47 (48) (2016) 106–111, <https://doi.org/10.1051/refdp/20164748106.209>.
- [25] P. Ricciardi, J.K. Delaney, Combining visible and infrared imaging spectroscopy with site specific, in-situ techniques for material identification and mapping, *Rev. Hist. da Arte* 1 (2011) 252–261.
- [26] A. Mounier, F. Daniel, Hyperspectral imaging for the study of two mediaeval Italian miniatures (XIIIth c.) in the MARCADE collection, *Stud. Conserv.* 60 (2015) S200–S206.
- [27] R. Mulholland, D. Howell, A. Beeby, C.E. Nicholson, K. Domoney, Identifying eighteenth century pigments at the Bodleian library using in situ Raman spectroscopy, XRF and hyperspectral imaging, *Herit. Sci.* 5 (2017) 1–19, <https://doi.org/10.1186/s40494-017-0157-y>.
- [28] F. Pottier, S. Kwimang, A. Michelin, C. Andraud, F. Goubard, B. Lavédrine, Independent macroscopic chemical mappings of cultural heritage materials with reflectance imaging spectroscopy: case study of a 16 th century Aztec manuscript, *Anal. Methods* 9 (2017) 5997–6008, <https://doi.org/10.1039/C7AY00749C>.
- [29] F. Pottier, A. Michelin, S. Kwimang, C. Andraud, F. Goubard, B. Lavédrine, Macroscopic reflectance spectral imaging to reveal multiple and complementary types of information for the non-invasive study of an entire polychromatic manuscript, *J. Cult. Herit.* (2018) 24–31, <https://doi.org/10.1016/j.culher.2018.06.001>.
- [30] T. Cavaleri, A. Giovagnoli, M. Nervo, Pigments and mixtures identification by visible reflectance spectroscopy, *Procedia Chem.* 8 (2013) 45–54, <https://doi.org/10.1016/j.proche.2013.03.007>.
- [31] D. Tamburini, J. Dyer, Dyes and pigments fibre optic reflectance spectroscopy and multispectral imaging for the non-invasive investigation of Asian colourants in Chinese textiles from Dunhuang (7th–10th century AD), *Dye. Pigment.* 162 (2019) 494–511, <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.10.054>.
- [32] A. Jurado-López, M.D.L. de Castro, Use of near infrared spectroscopy in a study of binding media used in paintings, *Anal. Bioanal. Chem.* 380 (2004) 706–711, <https://doi.org/10.1007/s00216-004-2789-5>.
- [33] M. Vagnini, C. Miliani, L. Cartechini, P. Rocchi, B.G. Brunetti, A. Sgamellotti, FT-NIR spectroscopy for non-invasive identification of natural polymers and resins in easel paintings, *Anal. Bioanal. Chem.* 395 (2009) 2107–2118, <https://doi.org/10.1007/s00216-009-3145-6>.
- [34] K.A. Dooley, S. Lomax, J.G. Zeibel, C. Miliani, P. Ricciardi, A. Hoenigswald, M.H. Loew, J.K. Delaney, Mapping of egg yolk and animal skin glue paint binders in early renaissance paintings using near infrared reflectance imaging spectroscopy, *Analyst* 138 (2013) 4838–4848, <https://doi.org/10.1039/c3an00926b>.
- [35] M. Aceto, A. Agostino, G. Fenoglio, A. Idone, M. Gulmini, M. Picollo, P. Ricciardi, J.K. Delaney, Characterisation of colourants on illuminated manuscripts by portable fibre optic UV-visible-NIR reflectance spectrophotometry, *Anal. Methods* 6 (2014) 1488, <https://doi.org/10.1039/c3ay41904e>.
- [36] J.K. Delaney, P. Ricciardi, L. Glinsman, M. Facini, M. Thoury, M. Palmer, R. de la Rie, Use of imaging spectroscopy, fiber optic reflectance spectroscopy, and X-ray fluorescence to map and identify pigments in illuminated manuscripts, *Stud. Conserv.* 59 (2014) 91–101.
- [37] J.K. Delaney, P. Ricciardi, L. Glinsman, M. Palmer, J. Burke, Use of near infrared reflectance imaging spectroscopy to map wool and silk fibres in historic tapestries, *Anal. Methods* 8 (2016) 7886–7890, <https://doi.org/10.1039/C6AY02066F>.
- [38] A. Pallipurath, J. Skelton, P. Ricciardi, S. Bucklow, S. Elliott, Multivariate analysis of combined Raman and fibre-optic reflectance spectra for the identification of binder materials in simulated medieval paints, *J. Raman Spectrosc.* 44 (2013) 866–874, <https://doi.org/10.1002/jrs.4291>.
- [39] S. Kogou, A. Lucian, S. Bellesia, L. Burgio, K. Bailey, C. Brooks, H. Liang, A holistic multimodal approach to the non-invasive analysis of watercolour paintings, *Appl. Phys. A* 121 (2015) 987–1002, <https://doi.org/10.1007/s00339-015-9425-4>.
- [40] C. Biron, G. Le Bourdon, J. Pérez-Arantequi, L. Servant, R. Chapoulie, F. Daniel, Probing some organic *ukiyo-e* Japanese pigments and mixtures using non-invasive and mobile infrared spectroscopies, *Anal. Bioanal. Chem.* 410 (2018) 7043–7054, <https://doi.org/10.1007/s00216-018-1305-2>.
- [41] C. Biron, F. Daniel, G. Le Bourdon, R. Chapoulie, L. Servant, Characterisation of organic colourants in *ukiyo-e* prints by Fourier transform near infrared fibre optics reflectance spectroscopy, *Proc. 18th Int. Conf. Near Infrared Spectrosc.* 2019, pp. 15–22, <https://doi.org/10.1255/nir2017.015>.
- [42] G. Capobianco, M.P. Bracciale, D. Sali, F. Sbardella, P. Belloni, G. Bonifazi, S. Serranti, M.L. Santarelli, M. Cestelli Guidi, Chemometrics approach to FT-IR hyperspectral imaging analysis of degradation products in artwork cross-section, *Microchem. J.* 132 (2017) 69–76, <https://doi.org/10.1016/j.microc.2017.01.007>.
- [43] B. Grabowski, W. Masarczyk, P. Glomb, A. Mendys, Automatic pigment identification from hyperspectral data, *J. Cult. Herit.* 31 (2018) 1–12, <https://doi.org/10.1016/j.culher.2018.01.003>.
- [44] A. Daveri, S. Piazani, M. Marmion, H. Harju, A. Vidman, M. Azzarelli, M. Vagnini, New perspectives in the non-invasive, in situ identification of painting materials: the advanced MWIR hyperspectral imaging, *TrAC Trends Anal. Chem.* 98 (2018) 143–148, <https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.11.004>.
- [45] J.-R. Riffault, A.-D. Vergnaud, C.-J. Toussaint, Nouveau manuel complet du fabricant de couleurs et de vernis, Encyclopédie, Librairie encyclopédique de Roret, Paris, 1862. <http://books.google.fr/books?id=a4gPAAAAQAAJ>.
- [46] J. Winter, East Asian Paintings - Materials, Structures and Deterioration Mechanisms, Archetype, London, 2008.
- [47] K. Eremin, J. Stenger, M. Li Green, Raman spectroscopy of Japanese artists' materials: the tale of Genji by Tosa Mitsunobu, *J. Raman Spectrosc.* 37 (2006) 1119–1124, <https://doi.org/10.1002/jrs.1002>.
- [48] T. Moon, M.R. Schilling, S. Thirkettle, A note on the use of false-color infrared photography in conservation, *Stud. Conserv.* 37 (1992) 42–52.
- [49] A. Cosentino, Identification of pigments by multispectral imaging: a flowchart method, *Herit. Sci.* 2 (2014) 8, <https://doi.org/10.1186/2050-7445-2-8>.
- [50] A. Mounier, G. Le Bourdon, C. Aupetit, C. Belin, L. Servant, S. Lazare, Y. Lefrais, F. Daniel, Hyperspectral imaging, spectrofluorimetry, FORS and XRF for the non-invasive study of medieval miniatures materials, *Herit. Sci.* 2 (2014) 24–36, <https://doi.org/10.1186/s40494-014-0024-z>.

- [51] A. Sarris, N. Papadopoulos, A. Agapiou, M.C. Salvi, D.G. Hadjimitsis, W.A. Parkinson, R.W. Yerkes, A. Gyucha, P.R. Duffy, Integration of geophysical surveys, ground hyperspectral measurements, aerial and satellite imagery for archaeological prospection of prehistoric sites: the case study of Vésztó (Mágor Tell, Hungary), *J. Archaeol. Sci.* 40 (2013) 1454–1470, <https://doi.org/10.1016/j.jas.2012.11.001>.
- [52] G. Bonifazi, G. Capobianco, C. Pelosi, S. Serranti, Hyperspectral imaging as powerful technique for investigating the stability of painting samples, *J. Imaging*. (2019) 5, <https://doi.org/10.3390/jimaging5010008>.
- [53] J. Workman Jr, L. Weyer, *Practical Guide and Spectral Atlas For Interpretative Near-Infrared Spectroscopy*, CRC Press, London, 2012.
- [54] M. Sut, T. Fischer, F. Repmann, T. Raab, T. Dimitrova, Feasibility of field portable near infrared (NIR) spectroscopy to determine cyanide concentrations in soil, *Water Air Soil Pollut.* 223 (2012) 5495–5504, <https://doi.org/10.1007/s11270-012-1298-y>.
- [55] C. Miliani, F. Rosi, A. Daveri, B.G. Brunetti, Reflection infrared spectroscopy for the non-invasive in situ study of artists' pigments, *Appl. Phys. A* 106 (2012) 295–307, <https://doi.org/10.1007/s00339-011-6708-2>.



Investigating the materials used in eighteenth-century tapestries from the three French Royal Manufactories: inputs of hyperspectral approaches

Hortense De La Codre^{1,2,a} , Floréal Daniel¹, Rémy Chapoulie¹, Laurent Servant², Aurélie Mounier¹

¹ IRAMAT-CRP2A- UMR 5060 CNRS, University Bordeaux Montaigne, Pessac, France

² Institut des Sciences Moléculaires- UMR 5255 CNRS, University of Bordeaux, Talence, France

Received: 6 May 2021 / Accepted: 15 November 2021

© The Author(s), under exclusive licence to Società Italiana di Fisica and Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2021

Abstract At the end of the seventeenth century, three “Royal” tapestry Manufactories existed thanks to Louis XIV’s first minister, Jean-Baptiste Colbert: Aubusson, Gobelins and Beauvais. This newly acquired title gave rise to the establishment of numerous rules concerning the quality of the materials used for the production of tapestries. These quality standards were ensured by inspectors of the Crown and renowned cartoon painters sent to work in the Manufactories, which led to the birth of the so-called *Tapisseries de Grand Teint*. To facilitate the study of these high-quality tapestries, a colour chart consisting of more than 600 references based upon formulations from eighteenth-century treatises was created including spectra recorded with two hyperspectral cameras, in the visible–near infrared and short-wave infrared ranges. This reference database was then used in comparison with the spectra recorded in situ on the three tapestries included in the present study. Ultimately, this method allows for the identification of the specific materials used for tapestry fabrication. This paper presents the results of a comparative analysis of tapestries produced in each of the three Royal Manufactories through the use of two distinct and widely used approaches (i.e. through external and internal databases). The first approach relies upon comparisons with an external database via the Spectral Angle Mapper for the classification and mapping of the tapestry materials. The second method classifies the data by first extracting endmembers (reference spectra of pure materials) directly from the tapestry and then creating an internal database using the ENVI-Spectral Hourglass Wizard. This study emphasises the efficiency of each method as well as noting their limitations due to the specificities of the materials studied in the identification of tapestry textiles and dyes. The investigations revealed, for example, differences between the Manufactories in how different textiles were used in the production of tapestries. This comparison thus sheds light on the technical and aesthetic choices of the Manufactories and how they differ.

^a e-mail: hortense.de-la-codre@u-bordeaux-montaigne.fr (corresponding author)

1 Introduction

At the end of the seventeenth century, Louis XIV's first minister, Jean-Baptiste Colbert, reorganised the "Arts" in France to better compete with foreign nations. Among other things, he created several Royal tapestry production establishments that would receive support from the Crown. The Gobelins Manufactory was the first to benefit from this newfound support and saw the most talented artists, painters, and dyers come together. This was followed by the Beauvais Manufactory and finally the numerous Aubusson workshops. This new royal endorsement led to the implementation of strict rules concerning the quality of the materials used for the production of tapestries. To maintain the high royal standards, quality control was carried out by inspectors of the Crown and renowned cartoon painters sent to work in the Manufactories [1]. Among the regulations put in place was a list of authorised dyes, called *Grand Teint* dyes. These dyes were deemed strong enough to withstand the passage of time by the chemist of the Royal Academy of Sciences [2, 3] and produced fairly bright hues. In a somewhat schematic view, it is typically generalised that the Gobelins made tapestries for the King, Beauvais for the aristocracy, and Aubusson for foreign exportation. This perception must nevertheless be qualified, however, because the use of a particular tapestry was dependent upon the subject matter of its design. Moreover, Aubusson did, in fact, produce high quality tapestries in the eighteenth century, some of which can still be seen at the *Cité Internationale de la Tapisserie* in Aubusson, notably including those displaying the arms of the Polish-Saxon statesman, Count Heinrich von Brühl (Fig. 1).

Generally speaking, tapestries are composed of three main compounds: mordant, dye, and textile. The dyes were fixed to the substrate, in our case the fabric, with the help of mordants. These are metal salts that allow the formation of an organometallic complex between the dye and the textile to facilitate adhesion. In the eighteenth century, the fabrics authorised for the *Grand Teint* were dyed silk and wool yarns. These were woven around a warp yarn, generally of cotton, which would no longer be visible once the tapestry was completed. Formulations for *Grand Teint* dyeing used during this period were gathered from old treatises [2–8] and then recreated in a colour chart made of several hundred samples.



Fig. 1 Tapestry (3,44 m × 7,32 m) with the arms of Count von Brühl from a cartoon by J-J. Dumons, Aubusson Manufactory, 1753. © Cyril Fressillon-CNRS Photothèque

These samples allowed for the subsequent recording of a spectral database with different non-invasive techniques, notably via hyperspectral imaging in the visible–near infrared (V-NIR) and short-wave infrared (SWIR) ranges. In the present study, the data from the tapestries were acquired under these same conditions to allow for a comparison, leading to the potential identification of the materials used.

Two cameras were used for the spectra acquisitions, one in the V-NIR (400–1000 nm) and the other in the SWIR range (1000–2500 nm). The visible range allows the identification of dyes or pigments via molecular absorption bands and has been previously used by many teams either with a hyperspectral camera or for point analysis with fibre optic reflectance spectroscopy (FORS) [9–12]. In a complementary way, the SWIR domain provides signatures of molecular vibrations [13, 14] that in our case appear specific to the particular textiles used in tapestries [15]. Hyperspectral imaging allows for the collection of a large amount of data from a single image. Thus, this technique provides the opportunity to map the materials used to produce an artwork by means of various classification methods. Indeed, while the relevance of each of these methods can be debated, they have each previously proven their effectiveness on certain materials. The method which uses an external database through the Spectral Angle Mapper (SAM) supervised classification works by associating an angle between each spectrum of the hyperspectral image and a reference spectrum from external samples. This method allowed Aurélie Mounier’s team [16] in 2014 and Floréal Daniel [17] in 2016 to successfully classify pigments of miniatures and paintings. John Delaney in 2010 [13] and later Tania Kleynhans [18] also discuss this classification method by comparing it with the internal database method. Through numerous steps, they extracted reference spectra data directly from the artwork through the “ENVI-Spectral Hourglass Wizard” (SHW) for utilisation as reference spectra for SAM classification. Though these two methods clearly have their advantages, they also feature limitations when identifying and mapping the material used in tapestries.

The following study compares the material choices in the production of three different tapestries, one from each of the three Royal Manufactories. Their comparison raises questions about the economic and artistic realities surrounding the Manufactories in the eighteenth century, as some dyes and textiles were undoubtedly more expensive than others. Therefore, the identification of the quantity of specific materials used to produce the tapestries from certain Manufactories makes it possible to place the producers and their products within a broader French and overall European context.

This study also highlights the differences between two hyperspectral imaging data cube classification systems (i.e. through internal versus external databases). Ultimately, the use of a classification system permits us to map some of the tapestry materials used in the eighteenth century and thus better understand differential production techniques in the French Manufactories. Furthermore, the detailed study of the materials is possible due to the complementarity of hyperspectral imaging in the V-NIR and SWIR domains.

The paper is organised as follows:

First, reference material and the tapestries studied will be introduced as well as the specifics of the two hyperspectral imaging cameras which were used for data collection. Following the materials and equipment descriptions, the two methods of data classification employed in this work, i.e. the external and the internal database, will be presented and discussed. The tools (SAM and SHW) used to map the data are also described below.

Our results are then presented in three parts. The “Textile identification” section details three methods used to map the textile composition: a simple “visualisation” method of the HSI image and then the two classification methods, respectively, based upon internal and external databases. Once the most relevant method to map the textile composition in the

SWIR range has been identified, we then apply it to the selected three artworks in order to discuss the type of textiles used in tapestry production. The identification and classification of the dyes in the tapestries are then addressed in terms of the madder colour chart using the external database method in the V-NIR range.

Finally, we discuss the application of this method for the analysis of tapestries through the example of one Aubusson tapestry and note the observations raised from such mapping.

2 Materials

2.1 Colour chart

The reference colour chart was constructed by selecting dyes from the *Grand Teint* for each colour formerly known as “primitives”: blue, red, yellow, tawny and black. Each dye was prepared according to eighteenth-century formulations [2–7, 19], but also through varying the proportions of the different compounds and mixing the dyes. This resulted in a colour chart of over 600 distinct samples. These comparative reference samples were dyed at the Myrobolan dye workshop in Brussels. In our analysis, we will then take one example from our analytical approach through the madder dye colour chart. Those formulations of madder on wool are described in Table 1.

The 600 samples of the colour chart were used to record reference spectra to constitute the external database. Moreover, these reference spectra give specific absorption bands for each dye. Thus, they allow for the attribution of absorption bands for the endmembers extracted from the tapestries (which constitute the internal database).

2.2 Archaeological materials

To facilitate a comparative study of the Aubusson Manufactory with the Gobelins and Beauvais Manufactories in the eighteenth century, one tapestry from each was selected according to several parameters. The Aubusson tapestry (Fig. 1) was made after a renowned cartoon painter, Jean-Joseph Dumons. It is thus essential to compare tapestries made after the most prestigious painter of Gobelins and Beauvais as well, namely François Boucher. With *Verdures* (vegetal designs) being a particular speciality of Aubusson, it was necessary to study subjects which likewise made the other two factories famous, but were also creations similar to the work of Aubusson. The choice fell on two tapestries (Fig. 2) representing mythological scenes, including some elements of *Verdures*.

Table 1 Formulations of model samples (for 100 g of wool)

Sample number	Mordant	Dye (Madder)
01A	31 g alum; 6 g tartar; 12 g citric acid	50 g
01B to 01F	These samples were successively soaked for 45 min in the dye bath of sample 01A without adding more dye	
01 BIS PHy	31 g alum; 6 g tartar; x g citric acid*	100 g
02	31 g alum; 6 g tartar; 12 g citric acid	30 g

*The citric acid mass was added until the desired pH was achieved in the dye bath

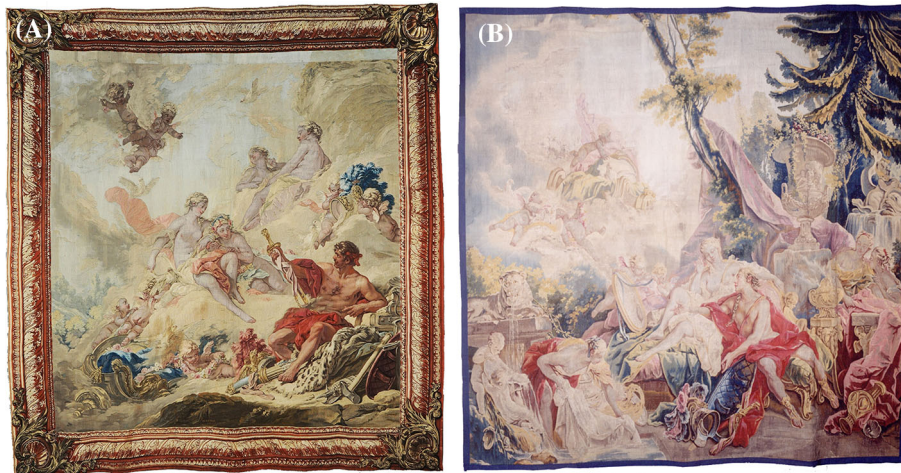


Fig. 2 A «Amours des Dieux Venus et Vulcain» (GMTT-205-002) (3.25 m × 3.5 m) from a cartoon by F. Boucher, Gobelins Manufacture —1759. Photograph © Isabelle Bideau; B «Amours des Dieux Mars et Vénus» (GMTT-388-00) (3.21 m × 3.23 m) from a cartoon by F. Boucher, Beauvais Manufacture-1750—Photograph © Mobilier National

2.2.1 Aubusson manufacture

This Aubusson tapestry (Fig. 1) was woven in 1753 after a cartoon by Jean-Joseph Dumons, famous painter to the King in Aubusson Manufactory. Largely due to Dumon’s paintings of great quality, the manufactory achieved great fame from 1731. This high-quality tapestry depicts a landscape, a speciality of Aubusson at that time, and belongs the category of “*Verdures fines*”. It also has the particularity of bearing the arms of Count Heinrich von Brühl, first minister of August III, King of Poland, which is a testament to the high quality and the prestige of this tapestry.

2.2.2 Gobelins and Beauvais manufactures

Both of the Gobelins and Beauvais tapestries were made after the cartoons of the same painter: François Boucher. He was a famous French painter of the eighteenth century who directed the Beauvais Manufactory from 1734 onwards alongside Jean-Baptiste Oudry. Following Oudry’s death in 1755, he became inspector of the Royal Gobelins Manufactory until 1765. In his capacity as painter at the Royal Academy and his functions in the Manufactories, he painted many tapestry cartoons leading to the realisation of many *Grand Teint* tapestries.

The «*Amours des Dieux Venus et Vulcain*» tapestry (Fig. 2a), kept at the *Mobilier National* in Paris, was woven at the Gobelins Manufactory in 1759. This work represents Vulcan presenting a sword to Venus surrounded by three nymphs and is signed “F. Boucher, 1757” [20, 21].

The third tapestry (Fig. 2b) is also curated at the *Mobilier National*. It was woven at the Beauvais Manufactory and was similarly created from a cartoon by François Boucher [22]. This tapestry represents the love affair between the gods Venus and Mars and is dated 1750 [23].

3 Methods

3.1 Hyperspectral imaging (HSI)

Hyperspectral imaging sensors collect image data in hundreds of narrow adjacent spectral bands simultaneously, giving a continuous reflectance spectrum for each pixel of the hyperspectral image. Data were recorded using a line scanner with the camera placed upon a 1.30-m-long rail. A Spectralon fluoropolymer (99% reflectance) was used to cover the entire field of view of the detector. Captured during the data acquisition, this served as a white reference object. A second acquisition with the shutter closed was also performed and used as a dark reference to quantify the detector electronic noise. Overall, these black and white references were used for flat-fielding and to convert the data to reflectance factors. The artworks were illuminated with two halogen lamps oriented at 45° from the sample. The analyses were performed at a working distance of 1.1 m under 2200 lx illumination, resulting in a total exposure dose of 55 lx.h for both cameras.

In this research, two complementary cameras, developed by SPECIM (Finland), were used.

The visible–near infrared (V-NIR) camera is a CCD camera (HS-XX-V10E) with a 2.8-nm spectral resolution (FWHM), a spectral sampling of 0.7 nm, and a pixel size of 54.7 μm^2 . This moving camera allows for the building of a data cube where the first two dimensions are spatial (1600 pixels \times X pixels) (with X corresponding to the number of pixels in the width of the image). The third dimension is a spectral dimension (840 bands). The wavelength range extends from 400 to 1000 nm.

The short-wave infrared (SWIR) camera is equipped with a cryogenically cooled mercury Cadmium telluride (MCT) detector with a 12-nm spectral resolution (FWHM), a spectral sampling of 5.6 nm, and a pixel size of 576 μm^2 . The dimensions of the data cube are 384 pixels \times X pixels \times 288 spectral bands, with a spectral range of 1000–2500 nm.

Spectra acquisition, storage, and calibration were performed using IDAQ software. The data cube's creation and analysis were completed using ENVI 5.2 + IDL software. False colour images can be generated by assigning red, green, and blue colours to three different spectral bands in the ENVI software. A reflectance spectrum for each pixel can then be exported. In most of the reflectance spectra presented, the Y axis represents the reflectance factor, but the spectra were offset to ensure a better readability of the data. To create the external database, a reflectance spectrum for each sample of the colour chart was extracted by averaging the spectra of a window of 10 by 10 pixels (size: 547 μm^2). To ensure better results, the spectra of the data cube were cut from 1000 to 850 nm. This was necessary due to a bad signal: noise ratio and resulted in the consideration of only the best resolved data.

3.2 Classification methods

Two methods of classification were used for analysis, the external or internal database. With the first method, a database of spectra is recorded from samples independent of the work. In our case, the colour chart of recreated eighteenth-century samples was used as a comparative database. These reference spectra were then compared with the spectra of the tapestry sample and mapped via SAM. The second method is to extract reference spectra directly from the item in question. In this analysis, these spectra were extracted through a series of steps using ENVI's Spectral Hourglass Wizard, the steps of which are explained in Sect. 3.2.2. Once these reference spectra were defined, the SAM application was also used to map the materials onto the work.

3.2.1 Spectral angle mapper (SAM)

This supervised classification method, the Spectral Angle Mapper, evaluates the angle between each spectrum at each pixel with the spectra of reference (endmembers) [24]. Reference spectra can be obtained from an external (colour chart created) database or internally (extracted from the image). Each spectrum is considered as an n -dimensional vector (n being the number of spectral bands), allowing the calculation of the angular difference α between the associated spectrum and the reference vectors [25]. The maximum angle α allowed is defined by the user, while smaller angles indicate greater similarity between the spectrum and the reference. This classification makes it possible to obtain maps of the dyes by associating a colour code with each “group” of spectra.

3.2.2 ENVI's spectral hourglass wizard (SHW)

First, the spectral data are reduced (minimum noise fraction (MNF) transforms) using two main component transforms to separate the noise from the data. Next, a search for the most spectrally pure pixels is performed via the Pixel Purity Index using 10,000 reflectance spectra with a threshold of 3 (it should be approximately two to three times the noise level) [26]. These pixels are then grouped and visualised to allow manual selection of endmembers. In this paper, the term endmember is used to name the reference spectra (spectra of pure materials) from the internal classification method. Those endmembers are created by averaging the pixels of the selected cluster in a 3-D-scatter-plot. Once these endmembers are extracted from the image, a SAM classification is performed. The tolerance angle α between the endmember and spectra in the artwork is determined by averaging the spectra of each pixel assigned to that endmember. Once the average spectra of those pixels have the same spectral characteristic of the endmember compared, the angle α is considered appropriate. In our analysis, the tolerance angle varied for each endmember (from 0.1 to 0.18 radians).

4 Results and discussion

For all of the results, the two classification techniques and the application methodologies were first compared and illustrated using the Aubusson tapestry as an example. In the end, the HSI in the SWIR turned out to be the most sufficient method to identify the fabrics. However, the V-NIR range was useful for probing the dyes. Subsequently, applying this methodology to the three tapestries allowed for a discussion on the comparison of the materials used in the eighteenth-century Royal Manufactories.

4.1 Textile identification

Hyperspectral imaging in the short-wave infrared range allowed us to obtain the spectral signature from the substrate, in this case the textile. According to eighteenth-century writings, *Grand Teint* tapestries were produced from only wool and silk. Although both wool and silk are proteinaceous materials, a difference in structure and the presence of sulphur-free amino acids in silk allows us to differentiate them [27]. Figure 3b shows the distribution of the two fabrics making up the Aubusson tapestry. The RGB channels have been fixed in the software on the signature bands of the silk [15, 28]: 2205 nm, 1575 nm, and 1536 nm (4531 cm^{-1} , 6349 cm^{-1} , and 6510 cm^{-1} , respectively). The band at 2205 nm indicates the presence of protein β -sheet typical of the silk structure, while the bands at 1575 and 1536 nm are



Fig. 3 A Photographs of the top right corner of the Aubusson tapestry; black rectangle: analysed area of the tapestry (0.83 m \times 0.3 m); B false colours hyperspectral image in the SWIR range ($R = 2205$ nm; $G = 1575$ nm; $B = 1536$ nm)

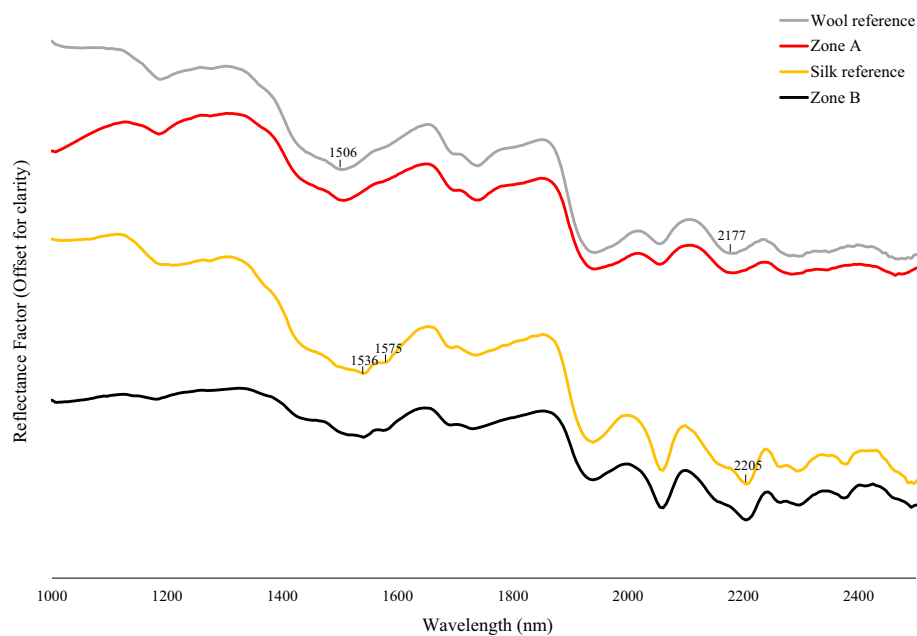


Fig. 4 Grey and yellow lines: reflectance spectra of silk and wool references with their characteristic bands. Red and black: spectra of zones A and B from the Aubusson tapestry (respectively, red and black circles in Fig. 3B)

associated with the amide groups of the β -sheet. The significant bands of the wool occur at 2177 nm and 1506 nm and are associated with the α -helical structure of the textile. In Fig. 3b, the areas made of wool appear green–blue, while the areas made of silk are white. Figure 4 shows typical reflectance spectra obtained in the SWIR range on a green–blue zone (Zone A, Fig. 3). They are compared with reference spectra where signature bands are pointed for silk and wool. This method thus appears to be effective in identifying and mapping textiles.

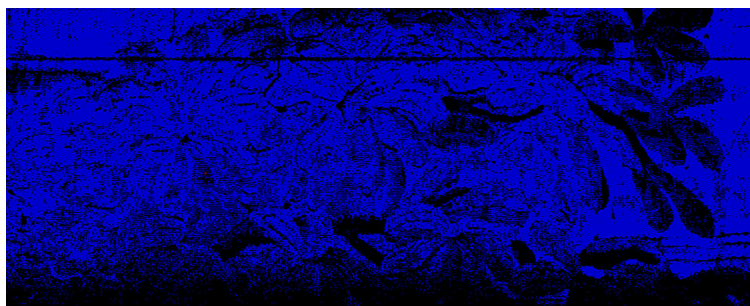


Fig. 5 Classification performed with the SAM (maximum angle: 0.1) with our colour chart as a reference (analysed area: 0.83 m × 0.3 m)

In order to validate this approach based upon the mapping of the specific reflectance textile bands, two different tests were performed. First, the external database method with a SAM classification was performed. The external reference database was composed of one undyed wool sample and one undyed silk sample. The result obtained with an angle $\alpha = 0.1$ radians of the SAM classification is displayed in Fig. 5. In this figure, the unclassified pixels are shown in black (*i.e.* the pixels where the SAM angle was outside of the chosen maximum angle). Blue pixels are associated with the reference corresponding to silk spectrum. When checking this result with the real spectra on the hyperspectral image and comparing it with Fig. 3b, it is observed that all of the wool areas were either attributed to silk or not attributed at all. Results with a slightly higher or lower α value give a similar result. Indeed, when the angle is increased, all pixels end up being attributed to the silk reference. On the contrary, when α is decreased, the pixels are no longer classified. In the end, despite the angle chosen, no pixel is ever attributed to the wool. This method therefore does not seem to be reliable for the identification of textiles given the constraints of our reference sample.

For comparison, a classification with extraction of the endmembers beforehand was performed and is displayed in Fig. 6. This treatment allowed the extraction of two reference endmembers from the image. The spectra of these endmembers, shown in Fig. 6b, exhibit the significant bands of silk for endmember #1 and wool for endmember #2. Furthermore, the results of the textile mapping correspond well to those obtained in Fig. 3b and thus allow for a very precise separation between wool and silk.

Of the two, the extraction of endmembers (*i.e.* internal database) appears to be a more reliable method. As our raw textile reference spectra are too different from those of the tapestry, it appears that the classification with an external database reference is not possible. The reasons for the difference between our reference material and the archaeological sample will be detailed later. However, these tests have shown that the technique of pointing at the vibrational features of the silk with the RGB channels is sufficient in mapping the textiles. This technique was applied to all of the areas analysed in the studied tapestries. Ultimately, observations matching the false colour hyperspectral images in the SWIR and photographs of the tapestries allowed a comparison of patterns of the textiles used in the Manufactories.

False colour images in the SWIR range allowed us to “map” the textiles on the Aubusson tapestry (Fig. 7a and b). This mapping revealed that the silk is only used for areas of lighter shades (beige, ivory and yellow), while the darker colours (blue, red or green) are dyed on wool. The silk is used sparingly and only on small areas or in the middle of a wool area to add dimension to the design. In the Aubusson Manufactory, the choice of the fabric used seems to be dictated by the colour which it had been dyed. In contrast, the Beauvais Manufactory

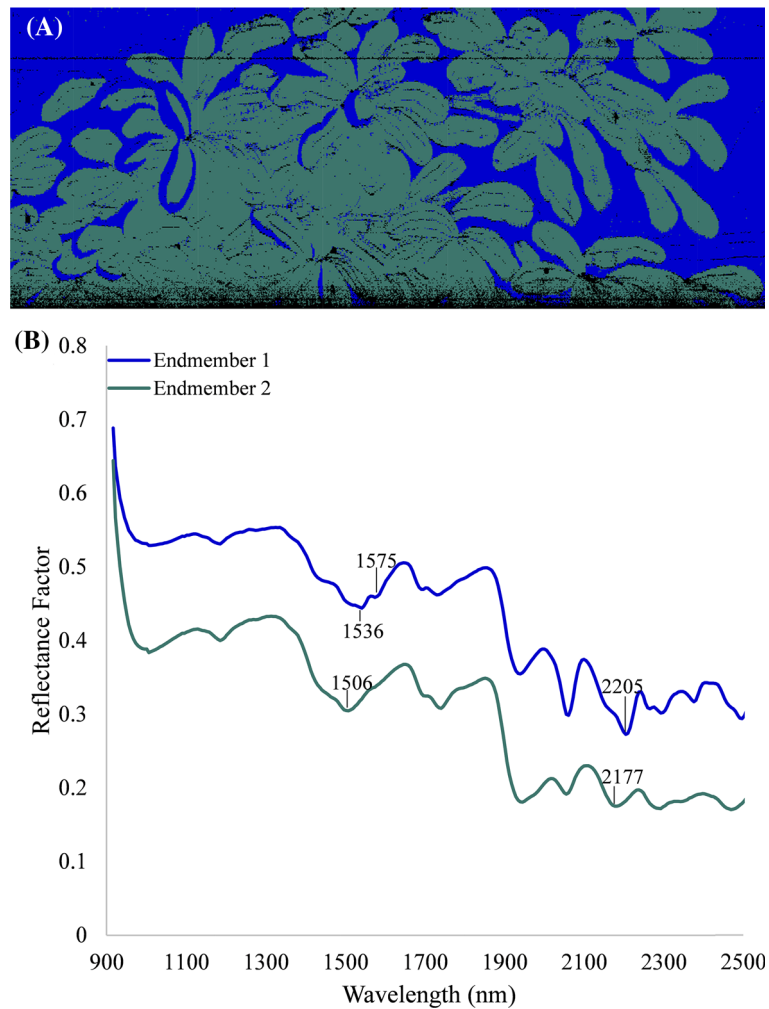


Fig. 6 A Classification performed with the SAM (maximum angle: 0.1) after SHW and endmembers extractions. (MNF dimensionality: 15, PPI threshold value: 3, PPI number of iterations: 10.000) (analysed area: 0.83 m \times 0.3 m); B reflectance spectra of the two extracted endmembers

seems to have used a different technique. This is apparent in Fig. 7c, which shows that the type of textile used was selected based upon design area without consideration of colour. To this point, the beige hair and the red or ivory dresses are made of silk, while the light flesh-coloured bodies and the dark blue-green bush in the background are woven from wool. Finally, the tapestry from the Gobelins Manufactory presents a textile distribution using the characteristics of the two other tapestries. Indeed, Fig. 7b shows that the textile is distributed without distinction of the colour used but rather according to the imagery of the drawing itself. In this example, the wool is used for the beige body skin or the red dress. Silk is therefore used in large areas but also in small zones such as in Vulcan's hair to symbolise the reflections, thus adding dimension as is similarly observed in the Aubusson tapestry. The

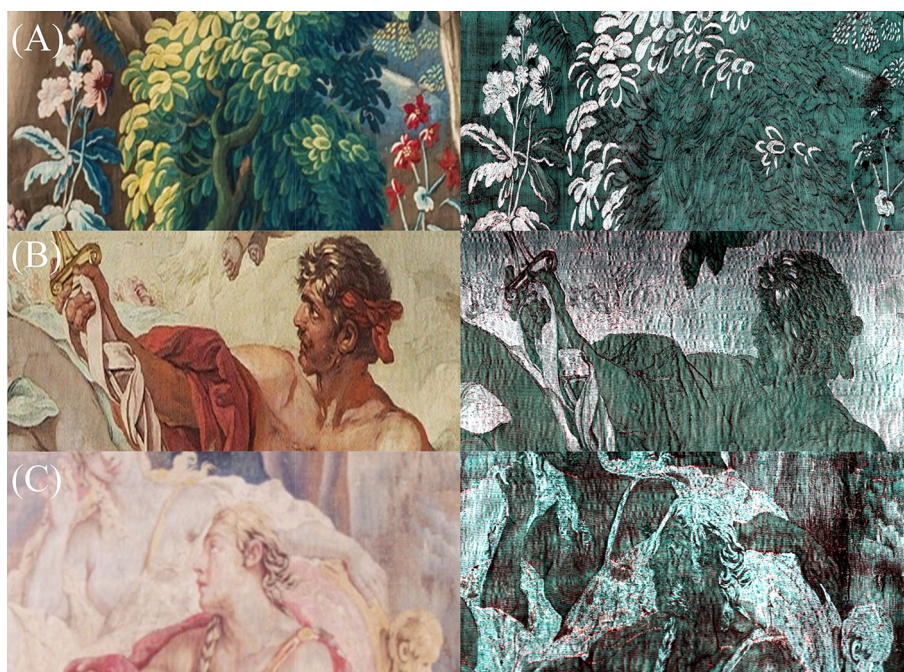


Fig. 7 Left: photograph of an area of the tapestry; right: hyperspectral imaging false colours in the SWIR range ($R = 2205$ nm; $G = 1575$ nm; $B = 1536$ nm). A Aubusson; B Gobelins; C Beauvais

observations made on these detail images shown in Fig. 7 can likewise be found for the entirety of each respective tapestry.

These technical and aesthetic choices may reflect an economic consideration by the Aubusson Manufactory. In this regard, they may have reduced the quantity of silk used, perhaps due to this fabric being more expensive than wool. Conversely, it could also highlight the greater prestige of the Gobelins and Beauvais Manufactories, whose tapestries contain large quantities of the more expensive silk.

4.2 Dye identification through the example of madder colour chart

The reflectance spectra in the V-NIR range have proven to be more suitable for dye identification. Because several factors can influence the classification of tapestry materials, it is important that the treatment of the data be conscientious. Firstly, the state of conservation of the tapestry can have an impact on the identification of the materials. In our sample, the artwork has, in fact, been damaged in certain areas, and the layer of dust accumulated over time modifies the colour of the threads, particularly when colours are light. This phenomenon warrants the need to extract end members directly from the image, rather than using an external database. In addition, problems with differences in reflectance can be induced by the structure of the material itself. The tapestry is not a completely flat surface due to its conservation state and because it is woven with wool or silk threads. As these threads are curved, the light received during an analysis is not exactly identical between the top, the middle, and the bottom of the thread. This structure creates some differences in absorption between these zones and consequently between different pixels. Finally, a colour can be optically created

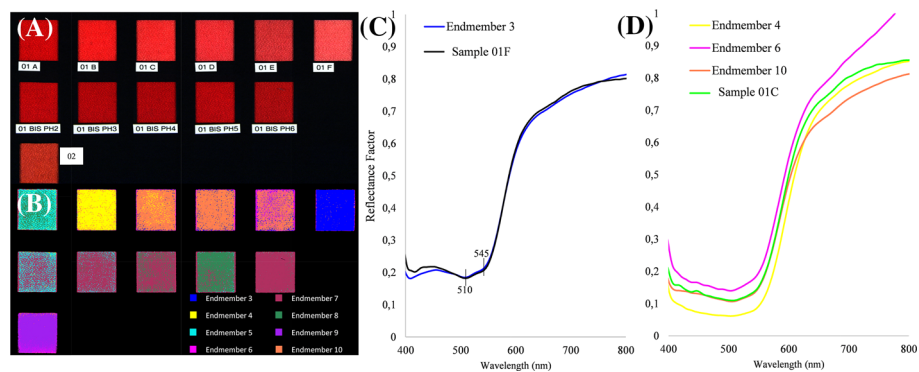


Fig. 8 A Photographs of the madder colour chart, B classification SAM ($\alpha = 0.2$) after SHW of the madder colour chart (endmembers 1 and 2 are linked to the black paper and labels and are therefore not shown in this representation) (MNF dimensionality: 23, PPI threshold value: 3, PPI number of iterations: 10.000), C endmember 3 and reflectance spectrum of sample 01F, D endmember 10 and reflectance spectra of samples 01C, 01D and 01E

by the interweaving of several threads of different colours. To account for this would require very fine spatial resolution and thus the search for dyes and their accurate identification can become quite complicated.

In order to assess these issues, a test of the internal database system via the ENVI-SHW was carried out on a colour chart of madder. From this colour chart (Fig. 8a), the endmembers were internally extracted with the SHW process. A SAM classification was then performed to associate the endmember with pixels of the colour chart (Fig. 8b), giving each endmember a defined colour.

Figure 8 shows that some endmembers are very well defined and can indeed map an area as is evidenced on sample 01F. In Fig. 8b, the classification shows that sample 01F is almost entirely (95%) associated with blue pixels (59,588 out of 63,200 pixels analysed are blue). Figure 8c shows the spectrum directly extracted from sample 01F (Fig. 8a) and endmember #3 associated with the blue pixels on the SAM classification (Fig. 8b). The two spectra are indeed very close and have the same characteristic absorption bands of madder at 510 and 545 nm [11]. Those absorption maxima are due to $n \rightarrow \pi^*$ transitions of carbonyl groups present in the molecules of alizarin, of which madder is mainly composed [29]. The spectra also show a rather strong reflection band between 420 and 450 nm which has likewise been observed in other cases [30]. Figure 8b shows, on the other hand, that the assignment via the internal database is not always homogeneous even when the spectra are extracted from the object itself. For the same formulation, the processing associates up to three endmembers (e.g. sample 01C and 01E). Figure 8d illustrates the fact that when the spectrum does not contain any specific bands but only a broad absorption band and a difference in intensity, it is difficult to discriminate one area from the other. Indeed, sample 01C shows mostly a strong broad absorption band from 410 to 560 nm, thus masking the two specific bands of madder (510 and 545 nm), a phenomenon previously observed elsewhere [30, 31]. This is due to the higher madder concentration of this sample and to the colour being darker. Thus, sample 01C is associated with 4 different endmembers, with the majority of the pixels being attributed to endmember #10, similar to samples 01D and 01E. This can be problematic, especially for yellow dyes or tannins which have broad absorption bands but a different shade on the tapestry. Fortunately, other clues are present with some yellows dyes and can

assist in identification [32]. Moreover, this process identifies the zones differently according to the flatness of the surface which can cause erroneous attributions. As stated above, these problems are found on the tapestry as the weave is not completely flat. The selection of the correct α is therefore very important because, when increased, it can avoid the problems related to the flatness of the sample. However, if it is too high, it risks associating pixels with close spectra but different shades.

4.3 Identification of other dyes

For the purposes of identifying dyes, the internal method was applied on the tapestry. In doing so, a classification with the SAM algorithm (Fig. 9b) was performed after the extraction of 10 endmembers with ENVI-SHW. The endmembers were divided into three categories: green, yellow/brown, and red shades.

Figure 9c displays 4 endmembers whose corresponding pixel shades on the tapestry are green. It is known that green shades were composed of fabrics dyed initially with a base of blue, from either indigo or woad for the *Grand Teint* dyes [3]. In this case, spectra exhibit an absorption maximum at 660 nm and an inflection point at 720 nm, as a result of the presence of indigotin that is the main constituent of indigo and woad [11, 30]. Next, the blue textile is soaked in a yellow dye bath, the formulation and soaking time being determined by the shade desired. The list of *Grand Teint* yellow dyes was made up of weld, dyer's broom, safflower, fenugreek, and old fustic. The first four species are mainly composed of molecules such as luteolin or genistein belonging to the flavonoid family. This makes their absorption and therefore their reflectance spectrum very similar, with an absorption band between 400 and 460 nm depending on their shade. Old fustic, which is mainly composed of maclurin of the ketone family, also displays a broad band in the same spectral range [32]. Further, in the spectra of endmembers #3, #6, #7, and #8, the existence of a second absorption maximum at 415 nm confirms the presence of a yellow dye. This study therefore highlights the diversity of shades used in the tapestry as this relatively small area appears to be composed of at least four different greens.

Figure 9d shows the spectra of endmembers corresponding to yellow, white, or brown pixels. The spectrum of endmember #1 displays the typical relatively flat shape of a brown obtained from tannins of the polyphenol family. *Grand Teint* dyes authorized to dye tawny and brown included walnut stain, sumac, alder bark, and walnut root. Endmembers #5, #9, and #10 are examples of the problems specific to tapestries that can be caused by weaving and by the numerous shades used. First, in the area in the green square in Fig. 9a, only one shade of white is present. Yet, the distance between the threads creates a shadow and consequently darker pixels, thus creating a "fake" endmember, (*i.e.* #10). Indeed, the inauthenticity of this endmember is demonstrated in the green square in Fig. 9b. Here, the grey pixels assigned to endmember #10 are arranged in a line between the pixels assigned to endmember #5, thus indicating a shadow between threads. Spectra from the yellow pistil, white petal, and white leaf areas were also extracted for comparison with endmembers #5 and #9. Results suggest that, despite the appearance, the white area of the leaf is in fact a green. In this case, the degradation of the tapestry has turned this colour from a green to a very light yellow to white in terms of its appearance to the human eyes. Indeed, the spectrum (Fig. 9d) shows an absorption band at 660 nm, which is significant for indigotin and a maximum at 415 nm whose likely provenance is from flavonoids. The spectrum extracted from the white zones of petals also shows a maximum at 415 nm, while there is a maximum at 420 nm for the pistils. The latter two areas would have therefore originally been two different shades of yellow. Endmember #5 appears to be a mixture of spectra from the two white areas (leaf and petal),

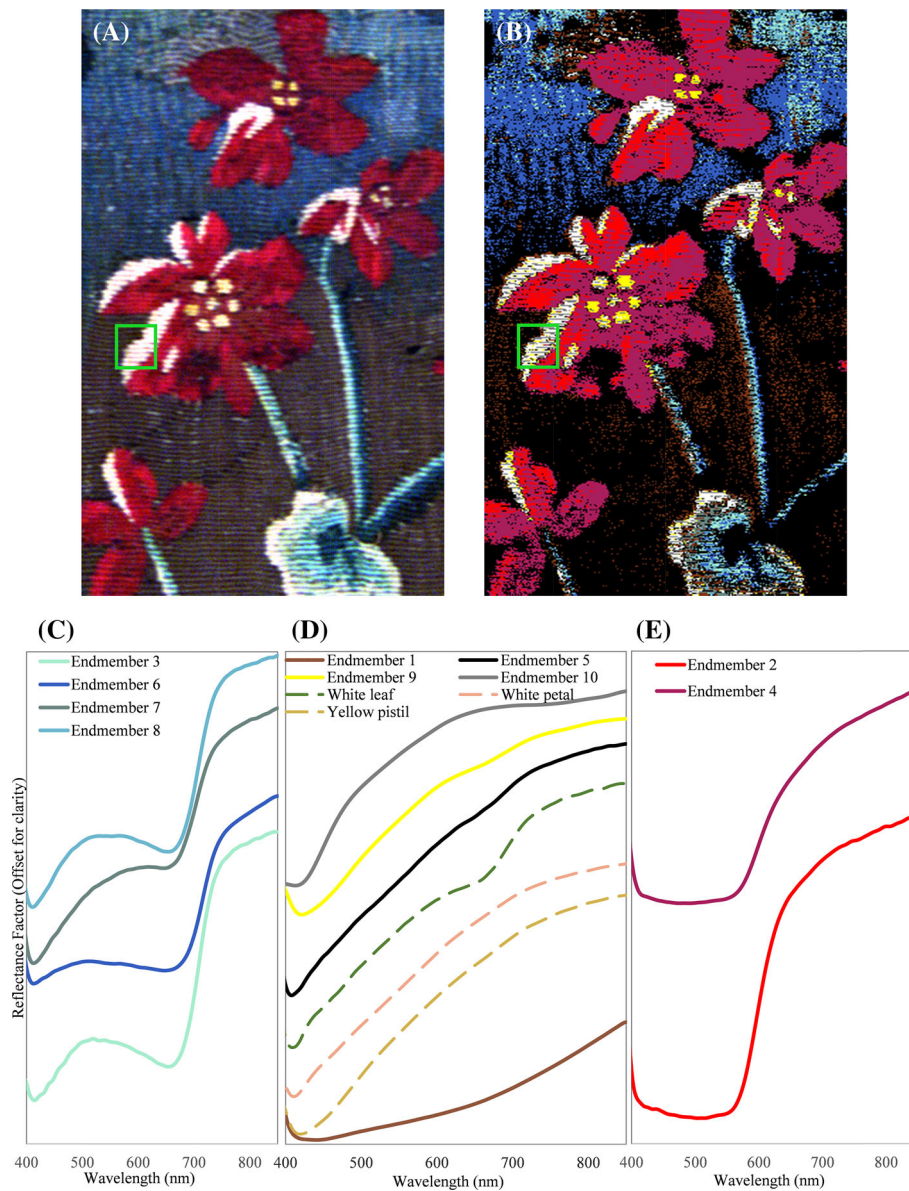


Fig. 9 A Visible hyperspectral imaging (R : 650 nm; G : 540 nm; B : 450 nm) of a detail of the Aubusson tapestry ($8,3 \times 24,8$ cm), B SAM classification after ENVI-SHW (MNF dimensionality: 12, PPI threshold value: 3, PPI number of iterations: 10.000, angle α : 0.12–0.18 radians.); reflectance spectra of the endmembers extracted, C green, D yellow and brown, E red (pixels corresponding to endmember 5 (grey line) appears white on (B))

which is confirmed by the classification in Fig. 9b, where the white pixels of endmember #5 are found in both areas. In the case of very close shades, it is therefore critical to double-check the data directly on the hyperspectral image. This highlights one of the limitations of internal endmember extraction in this particular material.

Finally, Fig. 9e illustrates that spectra of endmembers #2 and #4 show a broad absorption band from 560 nm, indicating a high concentration of madder. In addition, spectrum #2 exhibits a very weak band at 515 nm, further confirming the use of this dye. The absence of the two specific bands (505–515 nm and 540–550 nm) [11, 30] on the spectrum of endmember #4 highlights the phenomenon already observed on the colour chart.

Figure 9b shows that some endmembers have not been extracted, such as the dark blue of the leaf centre or the almost-black red of the petals. This absence can sometimes be attributed to the pixels selection by the PPI algorithm. Clearly, if no pixels are selected in these areas, the clusters determining the endmembers will not contain the associated spectra. This phenomenon, although already observed elsewhere by Kleynhans [18], is not the origin of the problem in our case, however. Upon further inspection, one pixel in the blue area and two pixels in the dark red petal area were in fact found. Subsequently, after another observation of the 3-D-scatter-plot, these pixels were identified and the endmembers could be successfully extracted. It is worth noting that this seems to occur on the darkest, almost black colours. But this example nonetheless demonstrates the importance of a very thorough and accurate cluster selection.

Comparing the results from the three tapestries reveals an important similarity. Notably, they have the common characteristic of having a blue sky dyed with indigo on silk. Today, the skies in the tapestries appear to be almost white or grey to the naked eye, with a very light blue tint. In the Aubusson tapestry, the sky is the only place where indigo alone is used to dye the silk. In all the other areas, yellow is also used. On the other hand, indigo is used alone and as a mixture when dyeing wool. The Gobelins tapestry, by contrast, shows numerous areas of indigo dyed on silk (*e.g.* the quiver of arrows at Vulcan's foot (Fig. 2a)). Although the reflectance spectra do not differentiate between indigo and woad, ancient treatises instruct the dyer not to dye silk with the woad tank, as this plant does not dye this textile quickly enough [4]. This information leads to the hypothesis that all of these blues on silk were in fact dyed with indigo. It is also observed that all of the blues dyed upon silk are degraded and appear almost white today. These observations therefore raise the question of whether the Gobelins artists were aware of this phenomenon of degradation. If so, did they choose the luxury of silk to the detriment of the colour holding?

Another notable difference is the use of cochineal. Indeed, this red insect-based dye is more common at Gobelins and Beauvais, in comparison with the Aubusson Manufactory, which uses mainly madder. The Aubusson tapestry that displays the arms of Count von Brühl features only two very restricted zones (pink flowers) that used cochineal, both of which only use this dye to obtain a pink. All other shades from red to purple found on this tapestry are made of madder (mixed with another dye). The two other tapestries, however, feature numerous pinkish shades and use madder only for the red in Vulcan's robe (Fig. 2a) and that of Mars (Fig. 2b). All other shades of red were created through the use of cochineal.

Finally, the Aubusson tapestry seems to present an overall greater variety of shades. For example, green is expressed in at least five different shades in one area alone. However, given that the image themes presented are different, the variety of shades utilised may be due to aesthetic choices and/or because of the subject matter being portrayed. For a fuller understanding of the hyperspectral results, in the future it could also be beneficial to take a multi-analytical approach such as through the use of portable X-Ray Fluorescence (pXRF) [33–35] for mordants or microspectrofluorimetry [36, 37] for flavonoids [32]. Further, these

data may also be complemented, in some cases, with invasive methods that have been established for the identification of dyes, such as chromatography coupled with mass spectrometry [10, 38–40].

5 Conclusion

The analyses performed in this paper raised many observations concerning the use of materials in the three Royal Manufactories of tapestry during the eighteenth century. Indeed, the mapping from hyperspectral imaging, as opposed to point methods, allowed for the rapid visualisation of the dyes and textiles used as well as the identifying the correlation between textile use and colour. Both wool and silk were used for tapestry production, but were dyed in different ways. For example, textiles were dyed with madder and indigo on wool and weld or light colours on silk in Aubusson, whereas cochineal and indigo were dyed either on wool or silk at the Gobelins and Beauvais Manufactories. Our analyses also highlight the less frequent use of silk or cochineal in Aubusson.

HSI in V-NIR and SWIR proved to be effective methods for the identification and mapping of materials (dyes and fibres) of old tapestries. However, in the case of tapestries, there are certain complexities due to light degradation and the non-planarity of the surface. This paper shows the consequences of those material particularities on the classification methods. Indeed, the external method is less efficient due to the use of “fresh” (not degraded) samples with the colour chart. The classification methods with internal reference used through ENVI-SHW, on the other hand, provide a more effective first approach to identifying the distribution of textiles used in the SWIR range (as well as indicating the vibrational features via the RGB channels). This method also allows us to map the different dyes and to identify dyes with an easily recognisable spectra in the V-NIR range. In the future, this treatment should be further developed to facilitate the differentiation of areas where the same dye is used but in different shades. Presently, the effects of degradation and/or material geometry can cause misleading classifications due to the separation of pixels that have been dyed using the same formulation.

Finally, the power of hyperspectral imaging and its use in two domains (V-NIR and SWIR) has enabled many observations that may indicate a real economic difference between the different manufactories. Furthermore, the results indicate that sometimes the imagery, the richness of the theme, and/or the materials may have taken precedence over technical considerations. For example, one can wonder if the use of indigo, which fades quickly when used as a silk dye, is indicative of more than a simple desire to show the luxury of the Gobelins Manufactory as compared to others. Overall, given these results, this analysis thus allows for a better understanding of the place that the Aubusson Manufactory occupied within the French economic and artistic landscape.

Acknowledgements Thanks are due to Emmanuel Gérard, director, and Bruno Ythier, curator at the time of this study, and Alice Bernadec new curator of the *Cité Internationale de la Tapisserie* in Aubusson, who gave us access to the collection. We are also grateful of Hélène Gasnault, curator of *Mobilier National et Manufactures Nationales*, who authorised access to the collection. The authors would like to thank Charlotte Marembert, master dyer at the *Myrobolan workshop*, for creating the colour chart samples.

Funding This project has received support from the French State managed by the National Research Agency under the programme Future Investments bearing the reference ANR-10-LabX-52. The Conseil Régional Aquitaine also provided funding for this research with a grant numbered “2019-IRM0401”. This project also received a donation from a patron (Galerie Chevalier) as well as receiving financial support from the French government in the framework of the University of Bordeaux’s IdEx “Investments for the Future” program/GPR “Human Past”.

Data availability The data that support the findings of this study are available from the corresponding author upon reasonable request.

Declarations

Conflict of interest The authors have no conflicts of interest to declare that are relevant to the content of this article.

References

1. P. Bertrand, Aubusson, tapisseries des lumières: splendeurs de la manufacture royale, fournisseur de l'Europe au XVIIIe siècle. Snoeck, Heule (2013)
2. C.-F.C. Du Fay, Observations physiques sur le mélange [sic] de quelques couleurs dans la teinture. In: *Histoire de l'Académie Royale des sciences avec les Mémoires de Mathématique & de Physique pour la même Année* (Imprimerie Royale, Paris, 1737), p. 253–268
3. J. Hellot, L'art de la teinture des laines et des étoffes de laine en grand et petit teint, avec une instruction sur les déboüillis. Paris (1750)
4. P.-J. Macquer, Art de la teinture en soie. Paris (1761)
5. C.-L. Berthollet, Éléments de l'art de la teinture. Paris (1791)
6. D. Cardon, Le monde des teintures naturelles. Belin (2003)
7. C. Viel, Colorants naturels et teintures du XVIIe siècle à la naissance des colorants de synthèse. *Pharm* **93**, 327–348 (2005). <https://doi.org/10.3406/pharm.2005.5848>
8. D. Diderot, J. L. R d' Alembert, *L'Encyclopédie, ou Dictionnaire Raisonné Des Sciences, Des Arts et Des Métiers*. 306–315. Paris (1751)
9. D. Tamburini, J. Dyer, Fibre optic reflectance spectroscopy and multispectral imaging for the non-invasive investigation of Asian colourants in Chinese textiles from Dunhuang (7th-10th century AD). *Dyes Pigm.* **162**, 494–511 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.10.054>
10. J. Dyer, D. Tamburini, E.R. O'Connell, A. Harrison, A multispectral imaging approach integrated into the study of Late Antique textiles from Egypt. *PLoS ONE* **13**, e0204699 (2018). <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0204699>
11. M. Aceto, A. Agostino, G. Fenoglio, A. Idone, M. Gulmini, M. Picollo, P. Ricciardi, J.K. Delaney, Characterisation of colourants on illuminated manuscripts by portable fibre optic UV-visible-NIR reflectance spectrophotometry. *Anal. Methods* **6**, 1488 (2014). <https://doi.org/10.1039/c3ay41904e>
12. L. de Viguerie, N.O. Pladevall, H. Lotz, V. Freni, N. Fauquet, M. Mestre, P. Walter, M. Verdager, Mapping pigments and binders in 15th century Gothic works of art using a combination of visible and near infrared hyperspectral imaging. *Microchem. J.* **155**, 104674 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.104674>
13. J.K. Delaney, J.G. Zeibel, M. Thoury, R. Littleton, M. Palmer, K.M. Morales, E.R. de la Rie, A. Hoenigswald, Visible and infrared imaging spectroscopy of Picasso's *Harlequin Musician*: mapping and identification of artist materials *in Situ*. *Appl. Spectrosc.* **64**, 584–594 (2010). <https://doi.org/10.1366/000370210791414443>
14. C. Cucci, J.K. Delaney, M. Picollo, Reflectance hyperspectral imaging for investigation of works of art: old master paintings and illuminated manuscripts. *Acc. Chem. Res.* **49**(10), 2070 (2016)
15. J.K. Delaney, P. Ricciardi, L. Glinsman, Use of near infrared reflectance imaging spectroscopy to map wool and silk fibres in historic tapestries. *Anal. Methods* **8**, 7886–7890 (2016). <https://doi.org/10.1039/C6AY02066F>
16. A. Mounier, G. Le Bourdon, C. Aupetit, C. Belin, L. Servant, S. Lazare, Y. Lefrais, F. Daniel, Hyperspectral imaging, spectrofluorimetry, FORS and XRF for the non-invasive study of medieval miniatures materials. *Herit. Sci.* **2**, 24 (2014). <https://doi.org/10.1186/s40494-014-0024-z>
17. F. Daniel, A. Mounier, J. Pérez-Arantegui, C. Pardos, N. Prieto-Taboada, S. Fdez-Ortiz de Vallejuelo, K. Castro, Hyperspectral imaging applied to the analysis of Goya paintings in the Museum of Zaragoza Spain. *Microchem. J.* **126**, 113–120 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.microc.2015.11.044>
18. T. Kleynhans, D.W. Messinger, J.K. Delaney, Towards automatic classification of diffuse reflectance image cubes from paintings collected with hyperspectral cameras. *Microchem. J.* **157**, 104934 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.104934>
19. M. Delormois, Le teinturier parfait. Paris (1716)

20. M. Fenaille, F. Calmettes, *État général des tapisseries de la manufacture des Gobelins depuis son origine jusqu'à nos jours, 1600–1900. Tome IV/publié par M. Maurice Fenaille (1903)*
21. TAPISSERIE DE LICE – Amours des Dieux Vénus et Vulcain, <https://collection.mobilinternational.culture.gouv.fr/objet/GMTT-205-002>
22. TAPISSERIE DE LICE – Les Amours des Dieux Mars et Venus, <https://collection.mobilinternational.culture.gouv.fr/objet/GMTT-388-000>
23. E.A. Standen, *The « Amours des Dieux »: A Series of Beauvais Tapestries after Boucher (1985)*
24. Spectral Angle Mapper, <https://www.13harrisgeospatial.com/docs/SpectralAngleMapper.html>
25. F.A.F.A. Kruse, A.B. Lefkoff, J.W. Boardman, K.B. Heidebrecht, A.T. Shapiro, P.J. Barloon, A.F.H. Goetz, The spectral image processing system (SIPS)-interactive visualization and analysis of imaging spectrometer data. *Remote Sens. Environ.* **44**, 145–163 (1993)
26. Pixel Purity Index, <https://www.13harrisgeospatial.com/docs/PixelPurityIndex.html>
27. K. Mahall, *Quality Assessment of Textiles* (Springer, Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2003)
28. J. Workman, L. Weyer, *Practical Guide and Spectral Atlas for Interpretive Near-Infrared Spectroscopy* (CRC Press, London, 2012)
29. L. de Ferri, R. Tripodi, A. Martignon, E.S. Ferrari, A.C. Lagrutta-Diaz, D. Vallotto, G. Pojana, Non-invasive study of natural dyes on historical textiles from the collection of Michelangelo Guggenheim. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **204**, 548–567 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.06.026>
30. M. Gulmini, A. Idone, E. Diana, D. Gastaldi, D. Vaudan, M. Aceto, Identification of dyestuffs in historical textiles: strong and weak points of a non-invasive approach. *Dyes Pigm.* **98**, 136–145 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2013.02.010>
31. T. Vitorino, A. Casini, C. Cucci, M.J. Melo, M. Picollo, L. Stefani, Hyper-spectral acquisition on historically accurate reconstructions of red organic lakes (2014)
32. H. de Lacodre, C. Marembert, P. Claisse, F. Daniel, R. Chapoulie, L. Servant, A. Mounier, Non-invasive characterization of yellow dyes in tapestries of the 18th century: influence of composition on degradation. *Color Res. Appl.* (2021). <https://doi.org/10.1002/col.22646>
33. M. Radepon, J.-P. Échard, M. Ockermüller, H. de la Codre, O. Belhadj, Revealing lost 16th-century royal emblems on two Andrea Amati's violins using XRF scanning. *Herit. Sci.* **8**, 112 (2020). <https://doi.org/10.1186/s40494-020-00460-6>
34. Z. Szökefalvi-Nagy, I. Demeter, A. Kocsonya, I. Kovács, Non-destructive XRF analysis of paintings. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* **226**, 53–59 (2004). <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2004.03.074>
35. A. Kriznar, M. del Valme Muñoz, M.Á. Respaliza, M. Vega, Materials applied in Bernardo Martorells painting analysed by portable XRF. *Archeosciences* **36**, 37–46 (2012)
36. G. Verri, C. Clementi, D. Comelli, S. Cather, F. Piqué, Correction of ultraviolet-induced fluorescence spectra for the examination of polychromy. *Appl Spectrosc.* **62**, 1295–1302 (2008). <https://doi.org/10.1366/000370208786822296>
37. M.J. Melo, A. Claro, Bright light: microspectrofluorimetry for the characterization of lake pigments and dyes in works of Art. *Acc. Chem. Res.* **43**, 857–866 (2010). <https://doi.org/10.1021/ar9001894>
38. I. Degano, E. Ribechini, F. Modugno, M.P. Colombini, Analytical methods for the characterization of organic dyes in artworks and in historical textiles. *Appl. Spectrosc. Rev.* **44**, 363–410 (2009). <https://doi.org/10.1080/05704920902937876>
39. E. Ferreira, A. Quyes, A.N. Hulme, H. McNab, LC-Ion Trap MS and PDA-HPLC- Complementary techniques in the analysis of flavonoid dyes in Historical textiles: the case study of an 18th century Herald's Tabard. *Présenté à Dyes in History and archaeology (2003)*
40. F. Pozzi, G. Poldi, S. Bruni, E. De Luca, V. Guglielmi, Multi-technique characterization of dyes in ancient Kaitag textiles from Caucasus. *Archaeol. Anthropol. Sci.* **4**, 185–197 (2012). <https://doi.org/10.1007/s12520-012-0092-5>

Lightfastness of Blue Indigo in 18th-century French Tapestries

Hortense De La Codre,^{1,2,*} Christian Aupetit,² Rémy Chapoulie,¹ Laurent Servant² and Aurélie Mounier¹

Abstract In France, at the end of the 17th century, the three major tapestry workshops of Gobelins, Beauvais and Aubusson were given the title of Royal Manufacture. As such, they were expected to follow a shared system of rules to produce high quality tapestries described as ‘*Grand Teint*’. As part of this initiative, a list of fast dyes was compiled, which included indigo, involved in creating blue, green and purple shades. This paper studies the light stability of indigo used in two different 18th-century tapestries from the Gobelins and Aubusson manufactories. The potential degradation of indigo induced by natural and xenon light is investigated using several non-invasive spectroscopic methods and a model indigo-based colour chart prepared according to 18th-century formulations.

Introduction

At the end of the 17th century, Jean-Baptiste Colbert, Louis XIV’s First Minister of State, paid particular attention to French artistic life to compete more significantly with foreign nations. He created several Royal tapestry manufactories that would receive support from the king. The Gobelins Manufactory, the first to benefit from this newfound support, was followed by the Beauvais Manufactory and the numerous Aubusson workshops. This new royal endorsement led to strict rules regarding the quality criteria of the materials used in the production of tapestries.¹ For example, chemists at the Royal Academy of Sciences drew up a list of authorised and mandatory dyes, called *Grand Teint* dyes, which were expected to be used; dyes that were strong enough to be long lasting and to produce fairly bright hues.² Previous observations on two tapestries which originated from the Aubusson and Gobelins manufactories, however, have led to questions about the stability of indigo, traditionally known as one of the most durable dyes.

Indigo, insoluble in water, is called a ‘vat’ pigment. The dyeing process involves a reduction of the indigo chromophore from its keto-, water-insoluble form to its *leuco* form which is water-soluble.³ The mechanisms and degradation products of indigo dyed on silk or wool caused by fading have already been reported by other teams. Analyses have often been carried out using high performance liquid chromatography (HPLC) or UV-visible absorption spectroscopy, allowing the identification of isatin as a photodegradation product of indigo and its derivative indigo carmine.⁴ More recently, a team has modelled the photodegradation mechanism of indigocarmine.⁵ Recent studies by Tello-Burgos also identify dehydroindigo as a photodegradation product, resulting in an increase of sample lightness (L^* value in the colorimetric system) when exposed to ultraviolet and visible light.⁶

According to 18th-century dye treatises, green shades were obtained by soaking the textiles first in an indigo vat and then, after mordanting, in a yellow dye bath. This paper presents the study of weld-based green samples as this is the most frequently mentioned yellow dye in 18th-century dyeing literature. Weld is a mordant dye. The mordant forms a coordination complex

between the fabrics and the dye. Yellow dyes are reputed to be unstable to light exposure and many studies on their identification and degradation have been carried out.⁷ Cotton or linen was generally used for the warp, while the two yarns used for the weft for the *Grand Teint* tapestries were wool and silk. These are both proteinaceous materials with a similar fixating mechanism, that is, an interaction between amino and carboxylic groups of the fibre and the metallic cation of the alum mordant. Many hypotheses on those complexes have been made over the years.⁸ The aim of this study is thus to investigate the colour changes of green and blue shades taking place on the tapestries in comparison with dyed reference samples. Laboratory observations were therefore carried out with non-invasive methods.

Materials

Gobelins Manufactory

The first tapestry to be studied was made after the cartoons of the painter François Boucher by the Gobelins workshop. In his capacity as one of the official painters of the Royal Academy and his role in the manufactories, Boucher painted many cartoons for numerous *Grand Teint* tapestries. *Les forges de Vulcain* (Fig. 1A), painted in 1757 (Musée du Louvre, Paris), was the model for the cartoon of the tapestry *Amours des Dieux Vénus et Vulcain* (Fig. 1B), kept at the Mobilier National in Paris. The tapestry was woven at the Gobelins Manufactory in 1759 and signed 'F. Boucher, 1757'.⁹ The colours of the original cartoon appear much more vivid – and certainly much closer to the intentions of the commissioner or the painter than those observed today on the tapestry in its current state of degradation – and provide an idea of how it might have looked when just completed by the workshop.



Figure 1 (A) François Boucher, *Les forges de Vulcain*, 1757, oil on canvas, 3.2 × 3.2 m, Musée du Louvre, INV 2707 bis. (Photo © 2008 RMN-Grand Palais (Musée du Louvre)/Jean-Gilles Berizzi). (B) *Amours des Dieux Vénus et Vulcain* from the cartoon by François Boucher, Gobelins Manufactory, Atelier d’Audran, 1759, tapestry, 3.25 × 3.5 m, Collection du Mobilier national, GMTT-205-002. (Photo © Isabelle Bideau)

Aubusson Manufactory

The second tapestry studied is from the Aubusson workshops (Fig. 2), woven around 1753 after a cartoon by Jean-Joseph Dumons, a renowned history painter appointed by the king. This high quality and prestigious tapestry depicts a landscape, a speciality of Aubusson at that time, and belongs to the category known as *Verdures fines*. It bears the arms of Count Heinrich von Brühl, prime minister of August III, King of Poland.



Figure 2 Tapestry with the arms of Count von Brühl after a cartoon by J-J. Dumons, 1753 (date of purchase), 3.44 × 7.32 m, Aubusson Manufactory. (Photo © Cyril Fressillon – CNRS Photothèque)

Reference samples

Dyed cloth samples of wool and silk were investigated to compare with similar colours on the tapestries: (i) indigo on wool (REF 1); (ii) indigo and weld (resulting in green) on wool (REF 2); (iii) indigo on silk (REF 3) and (iv) indigo and weld (resulting in green) on silk (REF 4). The comparative reference samples were dyed at the Myrobolan dye workshop in Brussels. The blue shades were prepared from *Indigofera suffruticosa* Mill. from Central America, used as pigment with fructose as a reductant. Once these were well mixed, lime was used to increase the pH to 12. The textiles were then soaked in the dye solution once the pH had naturally decreased to 11. Both fabrics were soaked in the solution four times – the wool samples for 15 seconds each and the silk for 30 seconds – at a bath temperature of respectively 40 °C and 20 °C. The samples were exposed to air between each soaking, allowing oxidation to take place to develop the blue shade and rinsed between each soaking in water at a neutral pH water. White vinegar was added to the last rinse water.

Weld was chosen for the yellow component of the green dye with indigo. For the green shades, the reference sample was first dyed in an indigo bath (dye bath 1) according to the indigo vat protocol and then mordanted with potash alum ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) before

undergoing a second dye bath (dye bath 2) with weld. Weld dyeing was carried out as follows. After dissolving the alum and cream of tartar (potassium hydrogen tartrate, $\text{KO}_2\text{CCH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$) in water at room temperature, the blue textiles were soaked in this aqueous solution for 7–8 hours so that the textile became mordanted. The dye bath was then set up by adding the necessary proportion of dye when the water reached 75 °C and the mordanted textile was soaked in the bath for 45 minutes, keeping the water at a constant temperature of 75 °C. The formulations of the mordant and dye baths are summarised in Table 1.

	Textile	Dye bath 1	Mordant	Dye bath 2
REF 1	Wool	Indigo	–	–
REF 2	Silk	Indigo	–	–
REF 3	Wool	Indigo	24 g alum/ 6 g tartar	550 g weld
REF 4	Silk	Indigo	35 g alum	200 g weld

Table 1 Dye bath formulations of samples from the reference colour chart (per 100g of textile).

Methods

A study of colour changes upon exposure to light was carried out on the reference samples in order to provide a comparison with the results obtained from the tapestries. The samples were exposed to both natural and artificial light using the same non-invasive experimental protocols as on the tapestries.

Spectrocolorimetry

Colour coordinates ($L^*a^*b^*$) of the CIEL^{*}a^{*}b^{*} 1976 colour space were measured on several locations of the reference samples and on the tapestries, both on the front (facing the source of illumination) and the back (facing the exhibition support) to investigate any colour change. A Minolta CM-2600d spectrophotometer was used (360–740 nm) with a spectral resolution of 10 nm and examining a circular 3 mm diameter probing area. The standard illuminant was D65, using a CIE 1964 10° standard observer. Three measurements were recorded at each location and repeated three times on each analysed area, resulting in nine measurements for each zone investigated. Thus, an average of these colorimetric coordinates was obtained to limit the measurement uncertainties. The colour difference, ΔE , gives a precise idea of the observed difference in colour between the front and back of the samples. Finally, the three colorimetric coordinates (L^* , a^* and b^*) provide an estimate of ΔE :

$$\Delta E = \sqrt{(L_1^* - L_2^*)^2 + (a_1^* - a_2^*)^2 + (b_1^* - b_2^*)^2}$$

L*: corresponds to the lightness, value between 0 (black) and 100 (white); a*: value on the green to the red axis; b*: value on the blue to the yellow axis.

Natural light ageing

To mimic typical light conditions, 2 cm² pieces of the dyed textile reference samples (REF 1, REF 2, REF 3 and REF 4) were hung on the wall. Aluminium foil was used to protect part of each sample from the light to act as a control during light exposure. The amount of illumination on the reference sample was measured using a power meter several times during the day under controlled conditions (e.g. sunny, cloudy etc.). This resulted in an average of 3 mW/cm².

Artificial ageing: the xenon light

Accelerated ageing was performed using a xenon arc lamp (OSRAM, model XBO 75 W/2) with a focused beam directed at 180° to the sample. At a working distance of 30 cm, the reference samples received a light power of 30 mW/cm². The Xenon lamp is considered the most suitable light system for mimicking daylight.¹⁰

Fibre optic reflectance spectroscopy (FORS)

Reflectance spectra were recorded in the visible range using a THORLABS portable spectrometer (200–1000 nm) and an HL2000 halogen lamp (Ocean Optic, 20 W). Measurements were recorded through an optical fibre bundle consisting of seven optical fibres, 400 µm in diameter – six illumination fibres around a collecting fibre, each having a 400 µm diameter, forming a 3 mm bundle. The probe was positioned facing the surface at a distance between 3 and 5 mm with a spectral resolution of 2 nm. A blank reference measurement was obtained during 30 ms on a Spectralon diffuse reflectance standard. Measurements for reference samples were made under the same conditions. A ratio was made between the sample spectra and the blank spectra.

Microspectrofluorimetry

The fluorescence emission spectra were obtained with the portable LEDµSF spectrofluorometer (Rotunda Scientific Technologies LLC) from 200 to 1000 nm with low power LED providing a 375 nm excitation wavelength (5 mW), filtered above 455 nm. The investigated area on the sample is typically a 2 mm diameter disc for a working distance of 4 cm.¹¹ The analysis time is 4 s for materials of low fluorescence, that is, indigo-dyed textiles and 200 ms for highly fluorescent materials, that is, raw textiles.

Hyperspectral imaging in the visible-near infrared and shortwave infrared range

Hyperspectral setups have been fully described in a previous paper.¹² Data were recorded using a line scanner with the camera placed on a 1.30 m-long rail. A Spectralon

fluoropolymer (99% reflectance) was used as a reference signal to cover the entire field of view of the detector. Captured during the data acquisition, this served as a white reference object. With the camera shutter closed, a second acquisition was also performed and used as a dark reference to quantify the electronic detector noise. Spectra acquisition, storage and calibration were performed using IDAQ software. The data cube's creation and analysis were completed using ENVI 5.2+IDL software.

The visible-near infrared (VNIR) camera is a CCD camera (HS-XX-V10E) with a 2.8 nm spectral resolution (FWHM), a spectral sampling (spectral resolution) of 0.7 nm, and a pixel size of 54.7 μm^2 . The shortwave infrared (SWIR) camera is equipped with a cryogenically cooled mercury cadmium telluride (MCT) detector with a 12 nm spectral resolution (FWHM), a spectral sampling of 5.6 nm and a pixel size of 576 μm^2 .

Results and discussion

The Gobelins tapestry

The opportunity to compare the present colours of the Gobelins tapestry to those on the original cartoon led to several observations. There were differences between various dyed blue areas on the tapestry which caught our eye (Fig. 1B). For example, the shade of blue in the quiver at Vulcan's feet appears light blue (see black square in the figure), almost white-grey, while the wave nearby is a bright blue (see red square). The cartoon in Figure 1A shows a blue tint of the same intensity in both the wave (red square) and the quiver of arrows (black square). Analyses made by hyperspectral imaging in the shortwave infrared range (SWIR) have allowed us to identify the textiles used in those areas (Fig. 3). This textile mapping was performed by setting the three RGB (red-green-blue) channels in the HSI software on the signature bands of the silk: R: 2205 nm, G: 1575 nm and B: 1536 nm. These absorption bands are characteristic of the protein β -sheet structure and their associated amides. The method used to map the textile on tapestries has been fully described in a previous paper.¹³

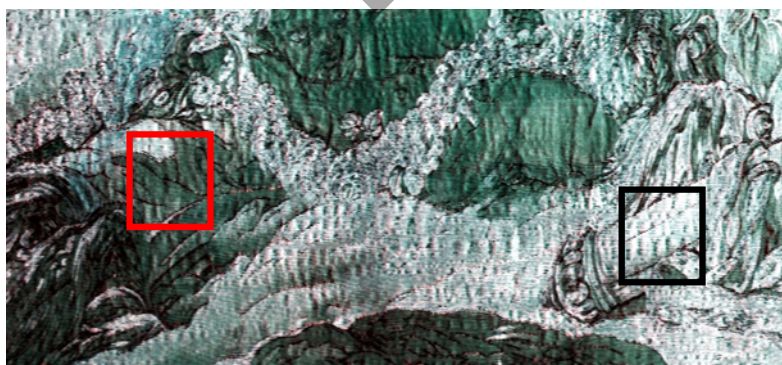


Figure 3 False-colour imaging in the SWIR range (R: 2205 nm; G: 1575 nm; B: 1536 nm) of the wave and quiver in the *Amours des Dieux Venus et Vulcain* tapestry, indicated by the red and black squares respectively (wool threads shown as green, silk threads white).

Figure 3 shows the wool as green-blue and the silk as white. Based on our hyperspectral imaging in the visible range, this mapping allows us to link the dyes to the specific textile used with its resulting colour today. The observation is made that the quiver has been dyed on silk (black square) and the wave on wool (red square). It was also observed that all blue dyed on silk in the tapestry appears almost white today, as in the sky. This led to the first hypothesis that indigo on silk is less stable than indigo on wool.

The Aubusson tapestry

The lining protecting the reverse of the Aubusson tapestry was removed for restoration. Spectroscopic experiments were performed to investigate differences in colour between the face area exposed to light and the back, which was protected. Differences were significant and visible to the naked eye. Indeed, the colours on the reverse appear much more vivid and saturated than on the front. This difference, called ΔE , visible to the naked eye when above 3, is measured between the front and back of the tapestry. It should be borne in mind that other causes than exposure to light can also alter the colours of the back, such as temperature, relative humidity or enzymatic reactions.¹⁴

Several observations have been made from the data in Figure 4. Between the front and the reverse of the tapestry, the average ΔE is about 11. However, this measure calls for some nuance and does not always represent a loss of colour (fading). It can also denote a shade change. Indeed, it can be observed that the red shades (red 1 and pink 1) are darker on the front than on the back. Given the $L^*a^*b^*$ values (Table 2), where the L^* coordinate shows a significant decrease, this phenomenon could be attributed to dust on the tapestry which can lead to a darkening of the colours. In the blue and green shades, only the dark blue shows a low ΔE of 1.5. Here the same dust phenomenon seems to occur since the L^* value loses one unit.

Green 1 and 2 show a different change. A dark green on the reverse appears to have become a dark blue on the face of the tapestry. As a result, all 3 $L^*a^*b^*$ coordinates are changed. It can be observed that the light colours (light blue 1, light blue 2, yellow 1, light green 1 and light green 2) are much less dark on the front than on the back, including a very significant change in the L^* coordinate. Therefore, the effect of dust seems negligible compared to the loss or change of colour in those shades.

	Front			Back			ΔE	Textile
	L^*	a^*	b^*	L^*	a^*	b^*		
Light blue 1	64	-7	-1	47	-6	-9	18.8	Silk
Light blue 2	54	-5	-6	37	-5	-6	17	Wool

Dark blue 1	23	-4	-9	24	-4	-8	1.4	Silk
Yellow 1	67	5	45	64	8	52	8.2	Silk
Light green 1	63	-3	20	56	-6	24	8.6	Silk
Light green 2	53	-8	23	49	-8	30	8	Silk
Green 1	34	-7	-4	29	-9	6	11.3	Wool
Green 2	29	-7	7	33	-8	15	9	Wool
Red 1	35	48	28	48	48	30	13.1	Wool
Pink 1	43	12	23	55	20	21	14.6	Silk

Table 2 Colorimetric coordinates obtained on the front and back of the Aubusson tapestry and associated textiles.

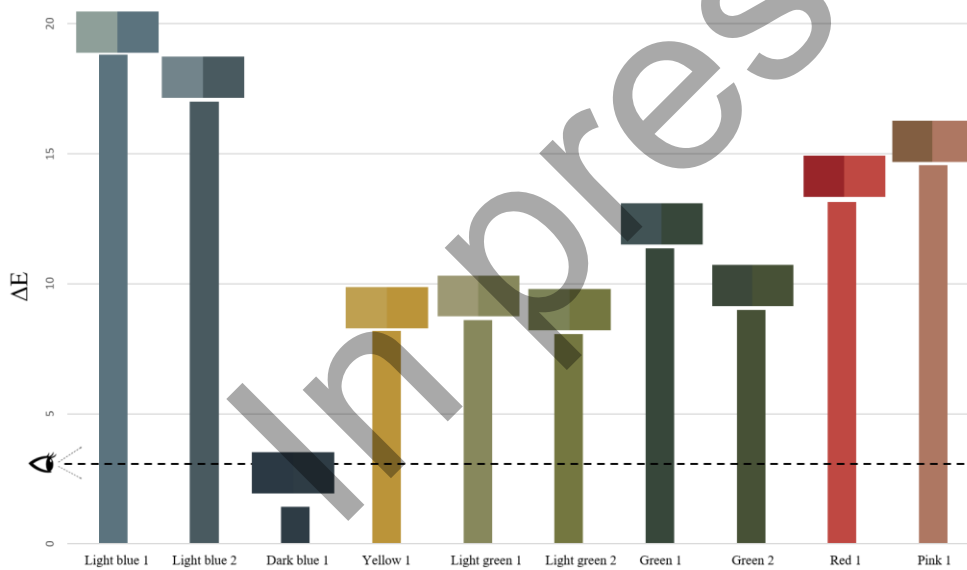


Figure 4 Colour difference (ΔE) between the front and back of the Aubusson tapestry. The coloured squares represent the colour of the tapestry at the front (left-hand square) and the back (right-hand square). $\Delta E = 3$ (colour difference perceptible to an average viewer) indicated by dashed line.

As on the Gobelin tapestry, a mapping of textiles was performed (Table 2). This shows that for the green and blue shades, the light colours are dyed on silk whereas dark blue 1, dark green 1 and dark green 2 are dyed on wool. The change of colour can be divided into two groups depending on the textile used.

As a result of these analyses, a question arose when reviewing the data of yellow 1. The reflectance spectrum of the yellow areas shows the broad absorption band between 400 and 450 nm due to the flavonoid molecules present in yellow dyes (Fig. 5).¹⁵ However, this spectrum also shows a weak absorption band at 660 nm, characteristic of the presence of indigo. This is due to a strong $\pi \rightarrow \pi^*$ transition in the indigotin molecule, the colouring molecule of indigo.¹⁶ Absorption bands are slightly more intense on the reverse of the tapestry. Indigo is known to be a very stable dye, especially when protected from light. Considering this information, it is legitimate to ask if yellow 1 has always been a slightly greenish-yellow with a low concentration of indigo present on the reverse.

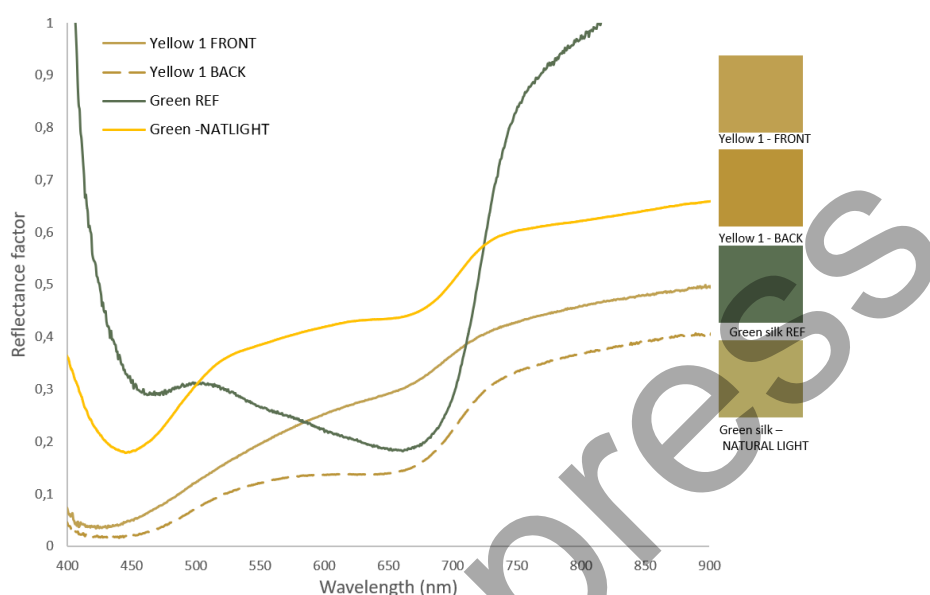


Figure 5 Reflectance spectra of yellow areas on the tapestries. On the front: solid, dark yellow line; on the back: dashed dark yellow line. Reflectance spectra of the green silk colour chart reference sample, before and after natural light exposure.

Investigation of degradation processes on reference samples

A light exposure study was conducted on the reference samples in order to understand the colour changes observed in the blue and green shades on the tapestries.

Natural light ageing

The samples were hung for two months using the configuration described above. As expected, the ΔE value of indigo on wool is low after 60 days of exposure to natural light and lower than 3 (not visible to the naked eye: see Fig. 6, dark blue curve). This result validates that indigo on wool is a stable dye, even when exposed to light, at least in the first months of exposure. On the other hand, the colour difference (ΔE) observed for indigo on silk is equal to 9.3 (Fig. 6, light blue curve), the consequence of an increase in lightness and therefore of the L^* coordinate. The fading of the samples suggests photolysis of the molecular bond and is a consequence of light oxidation of the dye.¹⁷ This ΔE is relatively high, especially for only

two months of exposure, which is a short time in the life of the tapestries studied here, and reflects the instability of indigo on silk when exposed to light.

The green samples seem to behave similarly, with dyed samples on wool degrading less quickly than those on silk. It is noteworthy that in the early days of degradation, the sample dyed on wool seemed to degrade faster than the one on silk before stabilising. In contrast, dyed silk appears to show an induction time before deteriorating. However, unlike indigo on wool, green on wool has a ΔE greater than 3 (Fig. 6, dark green curve), resulting from the presence of yellow. Indeed, yellow dyes are known to be fugitive as demonstrated by our previous degradation study on yellows.¹⁸ The silk undergoes a significant loss of blue, giving a very high ΔE value of 27.5 (Fig. 6, light green curve). In this observed change, L^* is no longer the only coordinate to interact: a^* and b^* are also involved since there is a change in hue. This loss of indigo on green results in a complete change of shade, from green to yellow. The results also show the fragility of indigo on silk compared to indigo on wool, where the ΔE value remains relatively low.

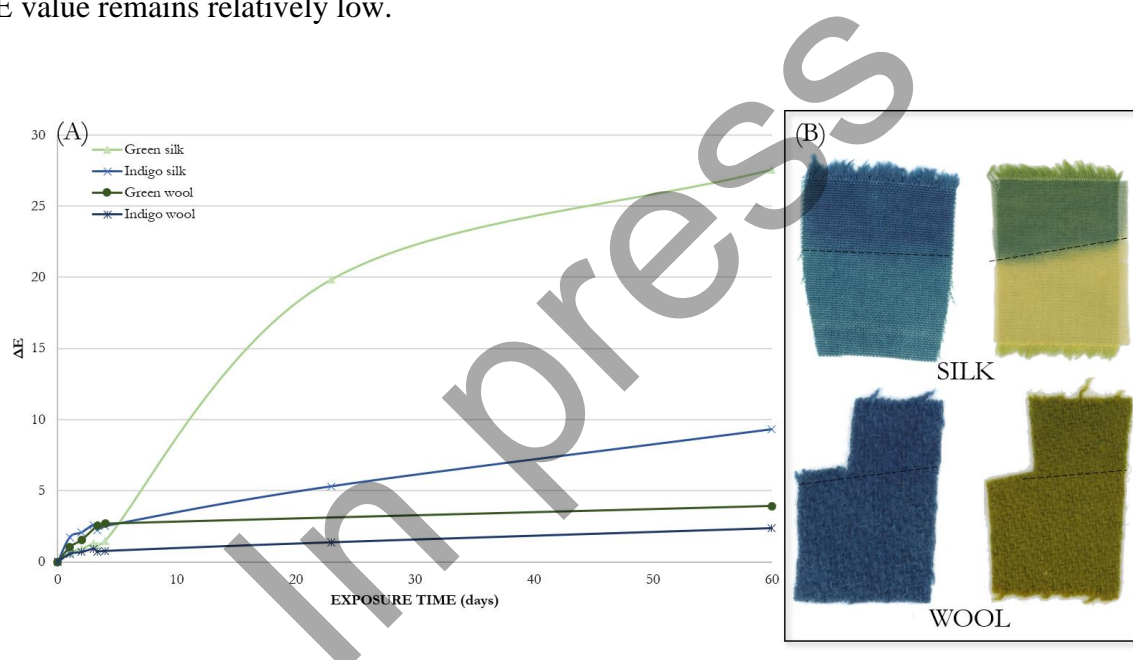


Figure 6 (A) Colour change (ΔE) as a function of exposure time of samples of indigo and green (indigo + weld) on wool and silk exposed to natural light for 60 days. (B) Reference samples of indigo and green (indigo + weld) on wool and silk after 60 days of natural light exposure. Above the dotted black line: area protected from light with aluminium foil.

Microspectrofluorometry experiments were performed to observe the chromophores present in the textile samples to determine if the degradation is visible in the emission spectra. Figure 7A shows the emission spectra obtained on indigo samples before and after light exposure. Emission bands observed around 500 nm are attributed to wool and silk textiles (see reference spectra of textiles Fig. 7A). The data are normalised to compare the emission of dyes or degradation products. Indigo is identified thanks to the presence of indigotin at 720 nm.¹⁹ The emission bands are similar before and after degradation on both textiles and show only a slight shift, even though the ΔE of indigo on wool is 9.3. We observe two new

emission bands other than the textiles around 500 nm and indigotin on green textiles at 724 nm, already identified. Flavonoids in weld show a significant band characterised by a shoulder at 570 nm.²⁰ At 675 nm, chlorophyll *a* from crushed green weld leaves, used in the recipe of the dye bath, fluoresces.²¹ On both textiles, chlorophyll *a* disappears rapidly after light exposure, a phenomenon already observed in a previous study of the degradation of yellow dyes. Unlike the samples where indigo is dyed alone, indigotin is no longer observable on the silk after exposure to light. The fluorescence emission of the flavonoids seems to cover this signal when indigo is in low concentration and could be due to phenomena such as self-absorption or quenching.²²

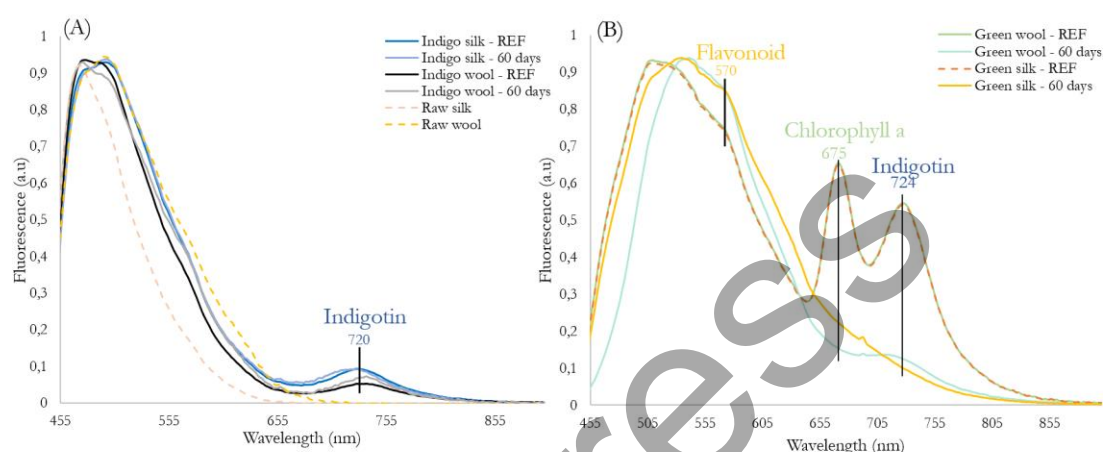


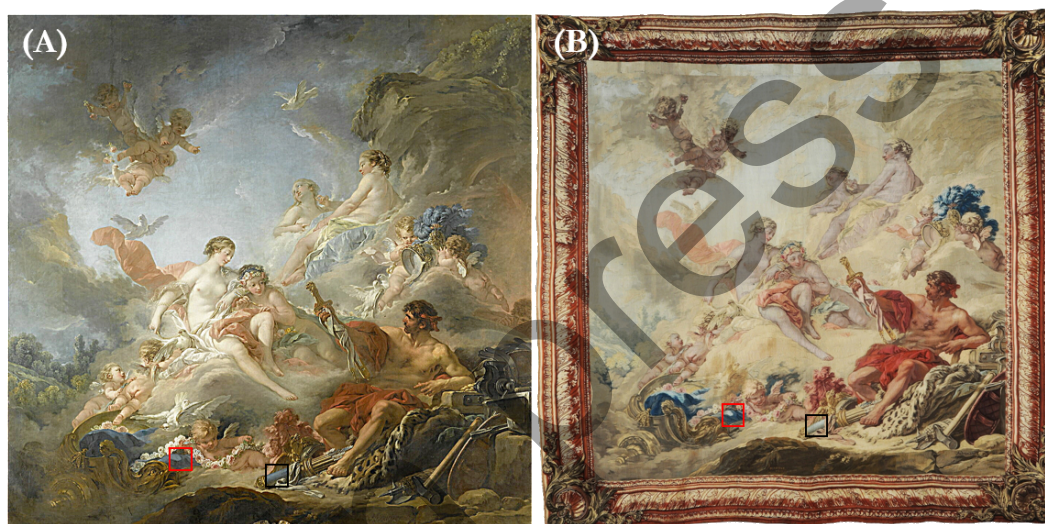
Figure 7 (A) Emission fluorescence spectra ($\lambda_{ex} = 375$ nm, analysis time = 4s) of indigo on wool and silk, before (REF) and after exposure to natural light for 60 days. (B) Emission fluorescence spectra ($\lambda_{ex} = 375$ nm, analysis time = 4s) of green (indigo + weld) on wool and silk, before (REF) and after exposure to natural light for 60 days.

Xenon light ageing

Accelerated ageing experiments were mainly carried out using a xenon lamp and the results compared to those obtained under natural light illumination to check its reliability. As observed in natural light, indigo on silk degrades much faster than indigo on wool. In the same way as observed in natural light exposure, the green wool initially degrades more rapidly than the green silk before significant later degradation of the silk. The emission fluorescence analyses after exposure to xenon light give the same results as analyses after natural light exposure, in other words, the disappearance of the chlorophyll *a* band and a reduction of the indigo band for the greens on silk. The similarity of the results obtained under degradation by the xenon lamp and those obtained under natural light exposure suggests that to define an ‘equivalence time’ between the two types of light degradation would be useful. Indeed, the ΔE of indigo on silk reaches 6.7 in three days when exposed to the xenon lamp, whereas it takes 35 days to reach the same value under natural light exposure.

Hypotheses on the colour of the tapestry

The observations made on the tapestries and the reference samples have provided useful information on the degradation of the indigo and green shades. It is tempting to believe that the colours on the back of the tapestries are close to the original ones, as they were not exposed to light. To investigate this further, colorimetric measurements were carried out on the reverse of the reference samples. As these have not been exposed to sunlight, their behaviour can be compared to the backs of the tapestries. Two very different phenomena were observed on the samples. The colorimetric coordinates of the back of the wool samples differed from those of the front. The ΔE between the face and back of these reference samples represents 36% of the total ΔE , an indication that exposure to light has not impacted the areas made of wool on the reverse side of the tapestry. On the other hand, there is a slight colour difference on the reverse of the silk reference samples. The ΔE between the face and back of the green silk samples is only 7% of the total ΔE . This implies that due to the thinness of the textile, the silk a



reas on the reverse of the tapestries have been impacted by the light. Table 3 summarises the differences in degradation observed between the face and back of the samples.

	Original shade	Front	Back	Major changes in colorimetric coordinates
Wool	Yellow	Light	Bright	Increase in L*
	Blue (indigo)	Bright	Bright	–
	Green	Dark blue	Green	a* and b*
Silk	Yellow	Light	Light +	Increase of L*

	Blue (indigo)	Light	Light +	Increase of L*
	Green	Yellow	Greenish-yellow	L*, a* and b*

Table 3 Shades obtained on samples after degradation on the front and back of samples exposed to natural light.

This study allowed us to observe a significant difference in behaviour between indigo dyed on wool and on silk: on wool, indigo behaves as a very stable dye when protected from light on the back of the tapestry or when exposed to light on the face. When dyed on silk, however, the loss of colour is significant, whether or not it is protected from the light. In the case of yellow shades, this information is of great interest: given that the green on silk degrades very quickly on both sides, the yellow areas found on the tapestry would show a darker green when the tapestry was woven. The reflectance spectra of our green silk sample from the colour chart seems to validate this suggestion, as shown in Figure 5. Before degradation, the reflectance spectrum of the sample shows a significant indigo band at 660 nm and a flavonoid band from the weld at 450 nm. After degradation, the decrease in intensity of the indigo absorption results in a shift in the flavonoid absorption band to 440 nm. Before degradation, the reflectance spectrum had a very different shape from the spectrum of the tapestry; the shape of the spectra of the reference sample degraded during 60 days in daylight could show an intermediate state between the reference and the tapestry spectra.

Taking into consideration the deterioration kinetics of indigo on silk, it seems possible that dyers and weavers were aware of this phenomenon at the time. Yet many areas of indigo on silk were dyed on the Gobelins tapestry. It is known that at the time, dyers would enhance the desired final colour by one or two shades to compensate for potential fading. However, given the importance of this degradation, the decision to use luxurious silk yarns despite a lack of colourfastness might be questionable.

Conclusion

The combination of HSI, fluorimetry and colorimetry coupled with laboratory degradation studies allowed us, using non-invasive techniques, to reproduce the observations made on tapestries on our model samples. This study has shown a significant difference in behaviour under light illumination between indigo dyed on silk and on wool. Could this difference be related to their structures? Both fibres are protein materials and dye fixation mechanisms are thus very similar. However, silk shows a smooth triangular section of 10–20 μm , whereas wool presents a scale structure with a fibre diameter of 20–60 μm . As the dye is adsorbed to the fibre, differences in structure and size could explain the different behaviours, a hypothesis that will be investigated through microscopic examination of the cross-sections of the threads from the indigo and green reference samples. At the present time, it is apparent that the green shade on wool degrades into blue and, on the contrary, the yellow on silk showing a very

weak band of indigo reflectance was potentially a much darker green. These observations will be used to recolour the tapestry digitally, giving us a more realistic view of its appearance after weaving. It is also hoped to study degradation over a more extended period and on a larger range of colours. This would make it possible to understand the stability or otherwise of the dyes used on the tapestry in the first few months after completion. In addition, chromatographic analyses coupled with mass spectrometry could investigate degradation products found at the various stages of degradation.

Editor's note and authors' addresses

*Author for correspondence: University Bordeaux Montaigne, Archéosciences Bordeaux-UMR 6034 CNRS, Pessac, France; hortense.de-la-codre@u-bordeaux-montaigne.fr; ORCID: 0000-0002-0038-1929. Paper received by 21 December 2021, revised version received by 14 February 2022. This paper was presented at *Dyes in History and Archaeology* 40, online conference hosted by the British Museum, London, 15–19 November 2021.

¹ University Bordeaux Montaigne, Archéosciences Bordeaux-UMR 6034 CNRS, Pessac, France

² University of Bordeaux, Institut des Sciences Moléculaires-UMR 5255 CNRS, Talence, France. }

Notes and references

1. Bertrand, P. (2013) *Aubusson, tapisseries des lumières: splendeurs de la manufacture royale, fournisseur de l'Europe au XVIIIe siècle*, Aubusson, Snoeck, pp. 27–56.
2. Du Fay, C.F. (1737) 'Observations physiques sur le meslange de quelques couleurs dans la teinture', *Histoire de l'Académie Royale des sciences avec les Mémoire de Mathématique & de Physique pour la même Année* (Paris, 1740) 1737, pp. 253–68; Hellot, J. (1750) *L'art de la teinture des laines et des étoffes de laine en grand et petit teint, avec une instruction sur les déboüillis*, Paris.
3. Chavan, R.B. (2015) 'Indigo dye and reduction techniques', in R. Paul (ed), *Denim: Manufacture, Finishing and Applications* (Woodhead Publishing Series in Textiles No. 164), Cambridge, Woodhead Publishing, pp. 37–67.
4. Sousa, M.M., Miguel, C., Rodrigues, I., Parola, A.J., Pina, F., Seixas de Melo, J.S. and Melo, M.J. (2008) 'A photochemical study on the blue dye indigo: from solution to ancient Andean textiles', *Photochemical and Photobiological Sciences* 7, pp. 1353–9; Poulin, J. (2007) 'Identification of indigo and its degradation products on a silk textile fragment using gas chromatography–mass spectrometry', *Journal of the Canadian Association for Conservation* 32, pp. 48–56.
5. Filho, A.H. da S., Candeias, F.S., da Silva, S.C., Vicentini, F.C., Assumpção, M.H.M.T., Brown, A. and de Souza, G.L.C. (2020) 'Photoinduced degradation of indigo carmine: insights from a computational investigation', *Journal of Molecular Modeling* 26, 11, no. 309.
6. Tello Burgos, N., López-Montes, A., Valero, E.M., Nieves, J.L. and Blanc, M.R. (2022) 'Characterization of the evolution of indigo blue by multispectral imaging', *Color Research*

- and Application* 47, 2, pp. 486–97; Tello-Burgos, N., López-Montes, A.M., Ballesta-Claver, J., Collado-Montero, F.J. and Blanc García, M.D.R., (2021) ‘Identification of indigo dye (*Indigofera tinctoria*) and its degradation products by separation and spectroscopic techniques on historic documents and textile fibers’, *Studies in Conservation* 66, pp.7–22.
7. Smith, G.J., Thomsen, S.J., Markham, K.R., Andary, C. and Cardon, D. (2000) ‘The photostabilities of naturally occurring 5-hydroxyflavones, flavonols, their glycosides and their aluminium complexes’, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 136, 1–2, pp. 87–91; Favaro, G., Clementi, C., Romani, A. and Vickackaite, V. (2007) ‘Acidichromism and ionochromism of luteolin and apigenin, the main components of the naturally occurring yellow weld: a spectrophotometric and fluorimetric study’, *Journal of Fluorescence* 17, 6, pp. 707–14; Tamburini, D. and Dyer, J. (2019) ‘Fibre optic reflectance spectroscopy and multispectral imaging for the non-invasive investigation of Asian colourants in Chinese textiles from Dunhuang (7th–10th century AD)’, *Dyes and Pigments* 162, pp. 494–511; Villela, A., van Vuuren, M.S.A., Willemsen, H.M., Derksen, G.C.H. and van Beek, T.A. (2019) ‘Photo-stability of a flavonoid dye in presence of aluminium ions’, *Dyes and Pigments* 162, pp. 222–31; De La Codre, H., Marembert, C., Claisse, P., Daniel, F., Chapoulie, R., Servant, L. and Mounier, A. (2021a) ‘Non-invasive characterization of yellow dyes in tapestries of the 18th century: influence of composition on degradation’, *Color Research and Application* 46, 3, pp. 613–22; Veneno, M., Nabais, P., Otero, V., Clemente, A., Oliveira, M.C. and Melo, M.J. (2021) ‘Yellow lake pigments from weld in art: investigating the Winsor & Newton 19th century archive’, *Heritage* 4, pp. 422–36.
8. Önal, A. (1996) ‘Extraction of dyestuff from onion (*Allium cepa* L.) and its application in the dyeing of wool, feathered-leather and cotton’, *Turkish Journal of Chemistry* 20, pp. 194–203; Uddin, M.G. (2014) ‘Effects of different mordants on silk fabric dyed with onion outer skin extracts’, *Journal of Textiles* 2014, no. 405626.
9. Fenaille, M. (1903–23) *État général des tapisseries de la manufacture des Gobelins depuis son origine jusqu’à nos jours, 1600–1900*, 5 vols, Paris, Librairie Hachette et Cie, vol 4, *Dix-huitième siècle, deuxième partie, 1737–1794* (1907), p. 193; ‘Tapisserie de lice – Amours des Dieux Vénus et Vulcain’ [online]. Available at: <https://collection.mobiliernational.culture.gouv.fr/objet/GMTT-205-002> (accessed 2 September 2022).
10. Whitmore, P.M., Pan, X. and Bailie, C. (1999) ‘Predicting the fading of objects: identification of fugitive colorants through direct nondestructive lightfastness measurements’, *Journal of the American Institute for Conservation* 38, pp. 395–409; Renard, G. and Leid, J. (2016) ‘Les dangers de la lumière bleue: la vérité !’, *Journal Français d’Ophtalmologie* 39, pp. 483–8; Beltran, V.L. (2018) *Advancing Microfading Tester Practice*, Los Angeles, Getty Conservation Institute: see especially p. 13.
11. Mounier, A., Daniel, F. and Lazare, S. (2019) ‘LED μ SF: un nouvel outil pour l’étude de la fluorescence UV des matériaux du patrimoine culturel’, in C. Benech, N. Cantin, M.-A. Languille, A. Mazuy, L. Robinet and A. Zazzo (eds), *Instrumentation portable: quels enjeux pour l’archéométrie?*, Paris, Editions des Archives Contemporaines, pp. 99–121. Available at: <https://doi.org/10.17184/eac.2460> (accessed 2 September 2022).
12. De La Codre, H., Daniel, F., Chapoulie, R., Servant, L. and Mounier, A. (2021) ‘Investigating the materials used in eighteenth-century tapestries from the three French Royal

Manufactories: inputs of hyperspectral approaches', *European Physical Journal Plus* 136, 11, no. 1193.

13. De La Codre *et al.* 2021 (see note 12 above).

14. Ezrati, J.-J. (2013) 'Les effets de la composition spectrale des sources électriques sur la conservation des objets du patrimoine', *La Lettre de l'OCIM* 146, pp. 5–11.

15. De La Codre *et al.* 2021 (see note 12 above); Gulmini, M., Idone, A., Diana, E., Gastaldi, D., Vaudan, D. and Aceto, M. (2013) 'Identification of dyestuffs in historical textiles: strong and weak points of a non-invasive approach', *Dyes and Pigments* 98, pp. 136–45.

16. Aceto, M., Agostino, A., Fenoglio, G., Idone, A., Gulmini, M., Picollo, M., Ricciardi, P. and Delaney, J.K. (2014) 'Characterisation of colourants on illuminated manuscripts by portable fibre optic UV-visible-NIR reflectance spectrophotometry', *Analytical Methods* 6, pp. 1488–500; Leona, M. and Winter, J. (2001) 'Fiber optics reflectance spectroscopy: a unique tool for the investigation of Japanese paintings', *Studies in Conservation* 46, pp. 153–62; Amat, A., Rosi, F., Miliani, C., Sgamellotti, A. and Fantacci, S. (2011) 'Theoretical and experimental investigation on the spectroscopic properties of indigo dye', *Journal of Molecular Structure* 993, 1–3, pp. 43–51.

17. Önal 1996 (see note 8 above).

18. De La Codre *et al.* 2021 (see note 7 above).

19. Miliani, C., Romani, A. and Favaro, G. (1998) 'A spectrophotometric and fluorimetric study of some anthraquinone and indigoid colourants used in artistic paintings', *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 54, pp. 581–8.

20. De La Codre *et al.* 2021 (see note 7 above).

21. Favaro *et al.* 2007 (see note 7 above); Nodin, L., Meallet-Renault, R. and Piard, J. (2014) 'Séparation et étude des pigments des épinards par spectrofluorimétrie', *BUP physique chimie* (Union des professeurs de physique et de chimie) 108, no. 961, pp. 293–310; Daveri, A., Vagnini, M., Nucera, F., Azzarelli, M., Romani, A. and Clementi, C. (2016) 'Visible-induced luminescence imaging: a user-friendly method based on a system of interchangeable and tunable LED light sources', *Microchemical Journal* 125, pp. 130–41.

22. Romani, A., Clementi, C., Miliani, C., Brunetti, B.G., Sgamellotti, A. and Favaro, G. (2008) 'Portable equipment for luminescence lifetime measurements on surfaces', *Applied Spectroscopy* 62, pp. 1395–9; Verri, G., Clementi, C., Comelli, D., Cather, S. and Piqué, F. (2008) 'Correction of ultraviolet-induced fluorescence spectra for the examination of polychromy', *Applied Spectroscopy* 62, pp. 1295–302; Clementi, C., Miliani, C., Verri, G., Sotiropoulou, S., Romani, A., Brunetti, B.G. and Sgamellotti, A. (2009) 'Application of the Kubelka-Munk correction for self-absorption of fluorescence emission in carmine lake paint layers', *Applied Spectroscopy* 63, pp. 1323–30.

Analysis of Artworks by Handheld Spectrofluorimeter (LED μ SF)



Aurélie Mounier, Sylvain Lazare, Floréal Daniel, Hortense De La Codre, Christian Aupetit, and Gwénaëlle Le Bourdon

Contents

- 1 Introduction
 - 1.1 Handheld Spectrofluorimeters for Measuring the Luminescence of the Pigments and Dyes
 - 2 Case Studies
 - 2.1 Miniatures of the Marcadé Collection, Treasury of the Bordeaux Cathedral (Fourteenth to Sixteenth Century)
 - 2.2 Japanese Engravings from the Torralba Collection (Zaragoza Museum, Spain) (Eighteenth to Twentieth Century)
 - 2.3 Aubusson French's Tapestries (Eighteenth Century): (Cité Internationale de la Tapisserie, Aubusson, France)
 - 2.4 Siberian Fish Skins Clothes (Nineteenth to Twentieth Century)
 - 3 Discussion
 - 3.1 Influence of the Type of Collections on the Analysis and Data Interpretation
 - 4 Conclusions
- References

A. Mounier (✉) and F. Daniel
Archéosciences Bordeaux. Matériaux, Temps, Images, Sociétés (UMR 6034 CNRS/University Bordeaux Montaigne/University of Bordeaux), Maison de l'Archéologie, Esplanade des Antilles, Pessac, France
e-mail: aurelie.mounier@u-bordeaux-montaigne.fr

S. Lazare, C. Aupetit, and G. Le Bourdon
ISM (UMR 5255 CNRS/Université de Bordeaux): Institut des Sciences Moléculaires, Talence, France

H. De La Codre
Archéosciences Bordeaux. Matériaux, Temps, Images, Sociétés (UMR 6034 CNRS/University Bordeaux Montaigne/University of Bordeaux), Maison de l'Archéologie, Esplanade des Antilles, Pessac, France

ISM (UMR 5255 CNRS/Université de Bordeaux): Institut des Sciences Moléculaires, Talence, France

Aldo Romani, Austin Nevin, Daniela Comelli and Maria J. Melo (eds.),
Molecular Luminescence in Cultural Heritage,
Springer Ser Fluoresc, https://doi.org/10.1007/4243_2022_42,
© The Author(s), under exclusive license to Springer Nature Switzerland AG 2022

Abstract The study of organic materials used on fragile artworks (manuscripts, tapestries. . .) needs fluorimetric studies for their identification. Especially when the sampling is prohibited and when the artworks cannot be brought to the laboratory. However, laboratory systems have a limited analysis chamber making it very difficult to make measurements on artworks. A portable spectrofluorimeter using LED sources (LED μ SF) was therefore designed, patented, and its performances have been proven for the characterization of materials of artworks of Cultural Heritage. The development of the LED μ SF demonstrates to be a good solution to record quickly in situ fluorescence emission spectra and a good complementary method beside hyperspectral imaging.

To facilitate the interpretation of the results, a database including reference fluorescence emission spectra was built. The work was done on a large selection of pigments and dyes deposited on various supports such as quartz slides, parchment, and fibres. The samples were often made according to recipes described in old treatises. The ageing of materials is also considered while taking into account the advantages and limitations of the method.

The efforts of development of this handheld fluorimeter, its applications and the complementarity with other portable spectroscopic techniques are summarized here through some examples of applications on case studies (mediaeval miniatures, Japanese engravings, tapestries, and Siberian clothes).

Keywords Artworks · Dye · Fluorescence emission · Pigment · Portable fluorimeter

1 Introduction

The diversity of the type of Cultural Heritage collections requires analytical approaches, post-processing, specific databases to interpret the data acquired by spectrofluorimetry.

The experience acquired on various objects by the time when they were designed, for their storage conditions, their often complex composition, or the geographical location from which the raw materials come, allows to develop a discussion around the practice of a method.

In molecular chemistry-physics (isolated organic molecules) we will talk about fluorescence for transition $S1 \rightarrow S0$ and about phosphorescence for a transition $T1 \rightarrow S0$. The peaks are narrow and the assignments are generally easy and well known. In the solid state, things are less clear-cut, so you have to adapt the language by choosing slightly different terms to account for the broadenings of the spectra. We will talk about: luminescence, light signal, light scattering, photon emission, reflection with change in wavelength. In the solid state, complex processes are involved, unlike the case of molecular physics which deals more with the cases of isolated molecules, and photon emissions are not as well characterized, with respect to the emitting sites, the molecules involved and their location. An excited molecule

has many possible choices of deactivation other than returning to its fundamental state. For a more detailed discussion, see chapters “Fundamentals of Photoluminescence” and “Solid-State Photoluminescence in Cultural Heritage: Important Issues to be Considered When Dealing with Photoluminescence from Solid-State Samples/Surfaces”.

Adding to this, in the case of many inorganic materials, we must be careful because we record a signal but not specifically a fluorescence. It can be affected by an absorption, an auto-absorption, a luminescence due to crystal impurity. . . Whereas for dyes or organic materials, in most of the cases, fluorophores are at the origin of the collected light. That is why this method which is seldom sufficient on its own to answer the questions asked by the analysis of cultural heritage objects and of which, consequently, the data often need to be supplemented by other techniques.

You can refer to chapters “Portable Instrumentation” and “Laboratory Instrumentation” of this book, which discuss the different types of portable and benchtop instruments: filter spectrofluorimeters and monochromator grating spectrofluorimeters (used in some examples described below).

1.1 Handheld Spectrofluorimeters for Measuring the Luminescence of the Pigments and Dyes

In 2014, our team filed a patent for a small spectrofluorimeter allowing in situ and fast analyses with a minimum of disturbance of the artworks by using UV light-emitting diodes (LED) as key component. The need was to study fragile objects in their conservation site (museum, cave, castle. . .) and to have information on organic material such as binder, dyes. . . generally difficult to identify without sampling. The lack of handheld devices prompted the teams to develop one, taking into account of the conservation constraints as MOLAB/Eu-ARTECH did in 2006 by developing a portable spectrofluorimeter using a xenon lamp, a monochromator, and a fibre optics system [1, 2]. The aim was to design a handheld device with components that allow a quick analysis in small areas with a good signal to noise ratio. In the end, the collaboration with industrial companies permits the development of two prototypes, one of which is now marketed (Freiberg Instruments). The description of the handheld spectrofluorimeter developed by the authors (LED μ SF) is found in Mounier et al. [3]; miniaturizing was possible by using LED as excitation sources and an optical fibre link to a small spectrometer that transmits the light signal of excitation and fluorescence emission [3]. It has also a white LED to record in the same point the reflectance spectrum.

It is known that some pigments and more generally dyes give rise to fluorescence when excited by UV–Vis radiation. This fluorescence emission can help in the identification of the artwork materials and its individual components. In this chapter, the system used to record the emission fluorescence spectra, the LED μ SF, has two low-power UV LEDs at 285 (300 μ W) and 375 nm (5 mW). Filters, respectively, at 320 and 455 nm, allow to cut the band due to the reflection of the LED and the

second-order effects. The spot size is about 1–2 mm in diameter. In general, the analysis time is less than 30 s and the working distance has been fixed at 4 cm. To avoid ambient light interferences, a black occultation fixed on the analyses head was also machined to protect the signal from external light. Another possibility is to measure in the dark. In both cases, data treatment is done to subtract the contribution of the external light, recording a black spectrum without any excitation source. The focalization of two red lasers allows to rapidly adjust this working distance. The spectrometer records from 200 to 1,000 nm the spectra (CCS200/M from Thorlabs). The signal is treated by the software of the spectrometer to improve the S/N and to smooth the spectra. The LED μ SF is light (weight <1.5 kg), portable (15 × 15 × 8 cm), and is powered and controlled by USB connection to a laptop and by means of a graphical Windows 10 application. The prototype stand is a tripod on which a motorized translation system is easily adapted to provide a horizontal or vertical motion for accurate positioning without contact on fragile objects.

The main advantages of the LED μ SF are portability, weight, and ease of use. Its speed of analysis is also a real asset. Due to its high sensitivity a few seconds are sufficient to collect a fluorescence emission spectrum. The very short analysis time and the quality of the signal make it possible to work on fragile works and to study the dyes and binders of paintings, textiles, prints and more generally works of cultural heritage which are sometimes little studied due to the inability to sample or move them to laboratories.

2 Case Studies

2.1 *Miniatures of the Marcadé Collection, Treasury of the Bordeaux Cathedral (Fourteenth to Sixteenth Century)*

This collection dated from the fourteenth to the sixteenth century comes from five origins: France, Italy, Germany, the Netherlands, and Spain and was studied in 2013–2014 by non-invasive fluorescence methods [4].

The interpretation of the spectra of mediaeval miniatures pigments was done thanks to a database of reference spectra, designed in order to help the characterization of the materials used on the miniatures.

2.1.1 Constitution of a Specific Mediaeval Database: Red Pigments

Reference spectra of 150 pigments produced by the Marlier workshop according to the recipes described in old treatises [5, 6] and some suppliers (Kremer, ôkhra. . .) are assembled on a colour chart. The pigments were mixed with the binders used in mediaeval illuminations, such as gum Arabic, rabbit skin glue, or egg white, deposited on slides or on parchment. The proteinaceous binders are known to give

a fluorescence in the blue region of visible spectrum and were studied in previous papers [7, 8]. The LED at 285 nm is more adapted to the study of the proteins. The fluorescence of collagen (tryptophan-free) can be attributed to the products of photo-oxidation, combinations, and modifications of amino acids [8]. The LED at 375 nm can excite both binder and pigments, and the contribution of the fluorescence of the binder (as the parchment or the support) can interfere with the pigment signal. However, previous studies show that whatever the binder (gum Arabic or rabbit skin glue), the wavelength of the band is observed at the same position.

Some examples of results on red and yellow pigments/lakes are presented. Three red pigments and two red lakes were studied by fluorimetry. Each of them (red lead, cinnabar, red ochre, brazilwood, and cochineal lakes) was bound with gum Arabic and deposited on a quartz slide. Laboratory studies have shown that the excitation wavelength at 375 nm is well suited to identify the present fluorophores [9]. The spectra were recorded with the LED μ SF by exciting at 375 nm with the 455 nm filter, for an analysis time of 30 s. Figure 1 shows the spectra of these five red pigments. Cinnabar gives a maximum signal wavelength around 610 nm [10, 11] and red lead

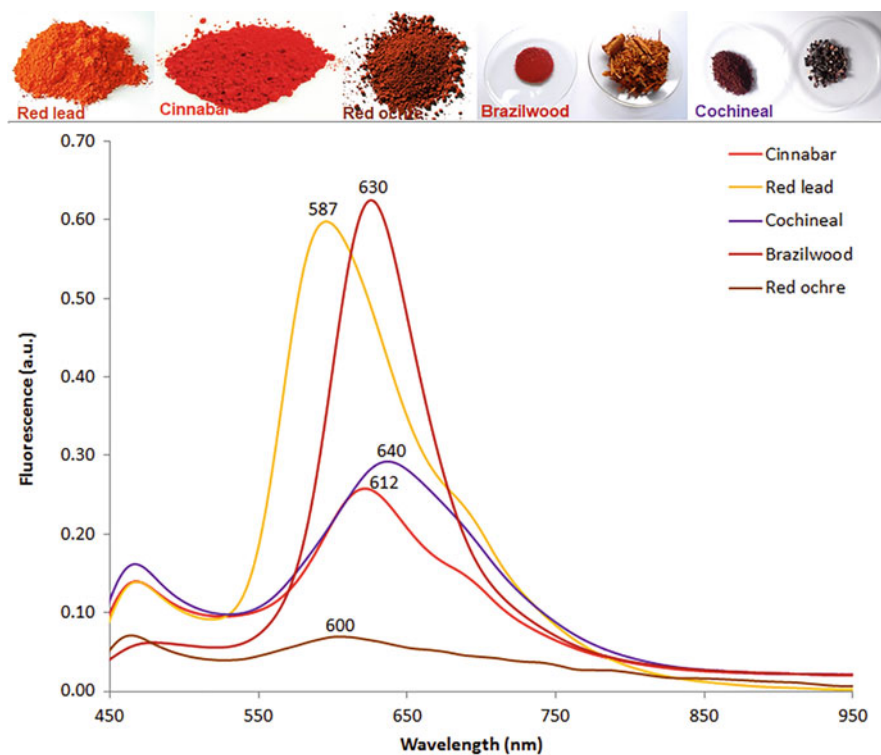


Fig. 1 Fluorescence emission spectra of 5 red pigments mixed with gum Arabic, deposited on a quartz slide, excited at 375 nm (filter 455 nm), for an analysis time of 30 s with the LED μ SF. Each pigment/lake has a specific spectrum and maximum emission, which makes it possible to distinguish them

at around 590 nm; these signals cannot be a result of fluorescence emission, but we think it is possible to use them to assume the presence of these pigments. The red ochre gives no characteristic band even if a shoulder is visible around 600 nm, because it does not emit [12]. Cochineal emission maxima is at 640 nm and brazilwood at 630 nm. Thus, in this example, these five reds under the most favourable conditions can be differentiated. For red lead and cinnabar, the signal can be due to irregularities of the crystalline structure or to the presence of impurities [12]. For red ochre, the absence of fluorescence is well known and attributed to the presence of iron [13]. Finally, for red lakes, the fluorescence is due to the chromophores (brazilein for brazilwood and anthraquinones as carminic acid for cochineal) [14, 15].

The shape of the spectra and their maxima were confirmed by traditional laboratory equipment on these same samples for longer analysis times (approximately 5 min per spectrum). For the brazilwood lake's emission spectrum obtained with the benchtop device, the binder (Arabic gum) is also visible at *ca* 460 nm [8]. The study of the five reds mixed with different binders showed that the bands from 380 to 540 nm are related to the binder and features from 540 to 700 nm are more characteristic of the pigments/lakes [8]. Fortunately, other techniques such as hyperspectral imaging can help us to strengthen the results obtained with the LED μ SF. For example, for red, yellow, and blue inorganic pigments, the reflectance spectra have specific features in the visible range. They can be used to infer the presence of: cinnabar due to its inflexion point at *ca* 610 nm, red lead at *ca* 585 nm. The complementarity of the methods is essential [3, 4, 8, 16].

The maximum excitation wavelength¹ (the one which excites the fluorophore most effectively) may be characteristic of dyes and their study by conventional spectrofluorimetry devices is essential. In our laboratory, "classical" large spectrofluorimeters, made up of a xenon lamp and a double monochromator ranging from UV to IR were used (SPEX Fluorolog spectrofluorimeter, model 212 Horiba Jobin-Yvon) for most of our studies [7, 8]. The device records either the excitation spectrum or the fluorescence emission spectrum that allow the identification of the fluorophores. However, the analysis chamber only allows to work on quartz slides or cells with an analysis area of 1 cm \times 5 mm.

Thus, for example in the case of cochineal lake, the excitation maxima at 540 and 580 nm correspond to the carminic acid complex (Fig. 2). In brazilwood lake pigment, the complex formed with brazilein is the only fluorophore with maximum excitation centred at 510 nm [9]. These results are confirmed by the literature [10, 13–15]. However, other papers showed different values for the maxima in emission and excitation spectra and can be explained by the preparation of the mixture (lake + binder) or due to the fluorescence of the support (paper, parchment. . .) [17].

¹Here are only presented the emission and excitation spectra of the cochineal and brazilwood as an illustrative example since they present an intense fluorescence but the same study was carried out on all the pigments, lakes, and dyes.

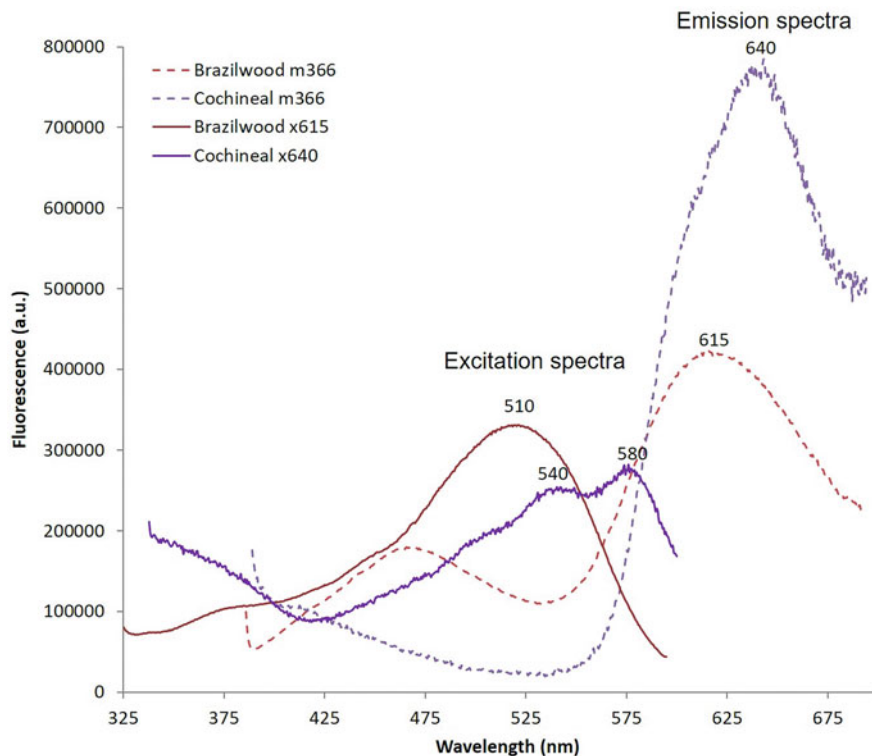


Fig. 2 Fluorescence emission spectra of Brazilwood (emission at 615 nm) and cochineal (max at 640 nm) lakes deposited on quartz slides with Arabic gum by exciting at 366 nm with the laboratory system; the excitation spectra inducing emissions at 615 and 640 nm, reveal the fluorophores which cause the fluorescence (510 nm for brazilin and 540 and 580 for anthraquinones)

2.1.2 Constitution of a Specific Mediaeval Database: Yellow Pigments

Five yellow pigments were studied among those commonly used in mediaeval manuscripts: orpiment (As_2S_3), lead tin yellow ($\text{Pb}(\text{Sn},\text{Si})\text{O}_3$), buckthorn, buck-tooth, and stil-de-grain. The last three are made from the berries or bark of shrubs of the Rhamnaceae family, and chemically the coloured compounds are flavonoids (green fruits), anthraquinones (red fruits), and anthocyanins (black fruits).

The five yellow pigments were excited at 285 nm with the filter at 320 nm for an analysis time of 50 s (Fig. 3). The lead tin yellow gives a signal around 545 nm and the orpiment at 525 nm; these signals cannot be a result of fluorescence emission, but we think it is possible to use them to infer the presence of these pigments. Analysis by X-ray fluorescence or by UV-Vis reflectance spectroscopy makes it possible to remove the uncertainties regarding the three yellow lakes produced from the same plant, the maturity of the berries could be the cause of variations in the maximum wavelength (up to 50 nm) observed in the fluorescence spectra. The more mature the

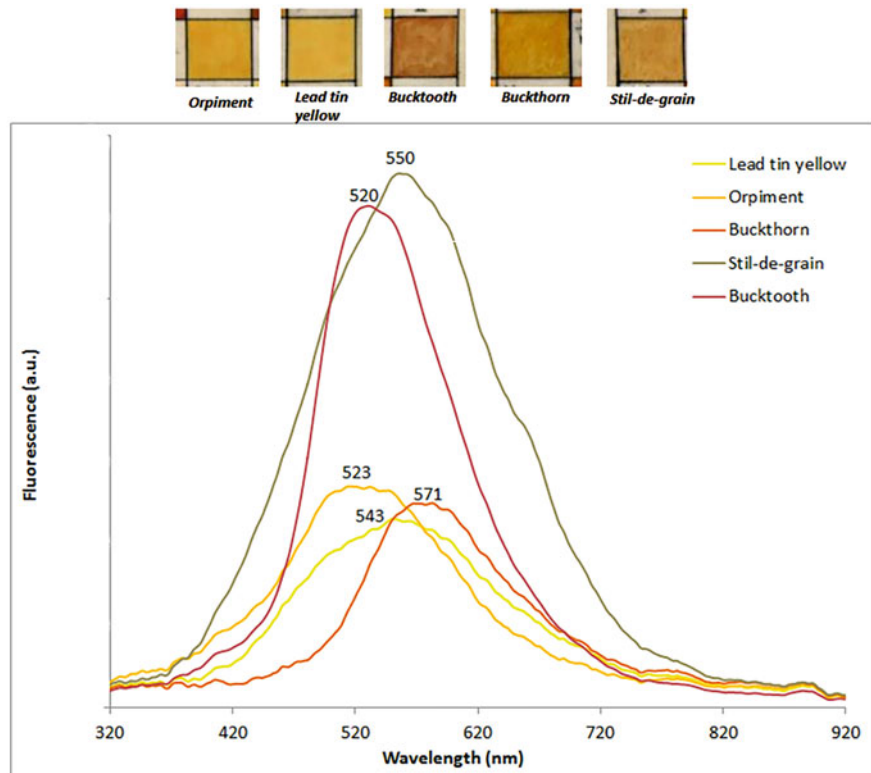


Fig. 3 Fluorescence emission spectra obtained with the LED μ SF on five yellow pigments (inorganic) and lakes (dyes + aluminium complexes) mixed with Arabic gum and deposited on parchment by exciting at 285 nm (filter at 320 nm) for an analysis time of 50 s. The 5 spectra are different and in this example, each pigment gives a maximum emission and a spectrum appearance of its own

berry fruit, the more the maximum emission wavelength shifts towards longer wavelengths. Indeed, buckthorn has a λ_{\max} at 570 nm, stil-de-grain at 550 nm, and bucktooth at 520 nm. To make bucktooth, a green berry is used instead, a more mature berry for stil-de-grain, and a red berry, ripe for buckthorn [9]. The LED μ SF system made it possible to distinguish them and record the characteristic bands for this specific case. While this technique alone only gives clues for this type of compound, note that no other non-invasive technique is able to identify them.

The application of the LED μ SF on miniatures can complete the results obtained with other more traditional techniques and often help in the interpretation and the characterization of organic materials such as binders, lakes, or dyes [8]. In this case, HSI (hyperspectral imaging) has proven to be a very good complementary method for the red materials identification. For the yellows it is more difficult because the reflectance spectra are not distinguishable. X-ray fluorescence (XRF) turned out to

be more adapted to identify inorganic yellows such as orpiment by the presence of arsenic and lead or tin for the lead tin yellow.

2.2 *Japanese Engravings from the Torralba Collection (Zaragoza Museum, Spain) (Eighteenth to Twentieth Century)*

The Torralba collection of Japanese engravings kept in the Zaragoza Museum was studied within the framework of a SAKURA research project. One of the aims was to identify the materials used with non-invasive, without contact, and handheld devices. Hyperspectral imaging in the visible (400–1,000 nm) and near infrared (900–2,500 nm) ranges was used in addition to fluorometric measurements.

2.2.1 Constitution of a Specific Japanese Colour Chart Database

A colour chart was produced with the principal materials used in Japan for these artworks [18] and a specific database of reference spectra with all the techniques implemented was built.

Indeed, in addition to the traditional pigments used in Western paints (vermilion, red lead, ochres, lead white, malachite, etc.), the use of specific and/or local dyes enrich the palette (St. John's Wort, cochineal, madder, safflower, indigo, gamboge. . .). These dyes are of animal or vegetable origin. This material thus allows us to extend our database of reference fluorescence emission spectra. In Japanese engravings, a lot of mixtures have been employed. In many cases, the combination of the LED μ SF and the reflectance spectra allows us to determine the complex palette.

2.2.2 Main Results for the Japanese Colour Chart Database

For example, a specific Japanese dye was identified in many engravings: the safflower. Red safflower is an organic red obtained from the petals of the species *Carthamus tinctorius*. Its colour can be very light (Fig. 4a) or darker (Fig. 4b). All the fluorimetric spectra show an emission band at 590 nm with a very small analysis time of 1 s using the LED 375 nm (Fig. 4c). This characteristic emission band at 590 nm is due to the presence of the red dye include in safflower: the carthamone = carthamin, carthamin acid. In the light zones, the fluorescence of the paper (large emission band at *ca* 500 nm) has an influence on the fluorescence emission due to the dye which is deposited in a very thinner layer. The fluorescence of the paper is more intense than that of the dye and shifts the fluorescence maximum emission band of the dye (590 nm) towards short wavelengths at about 570 nm

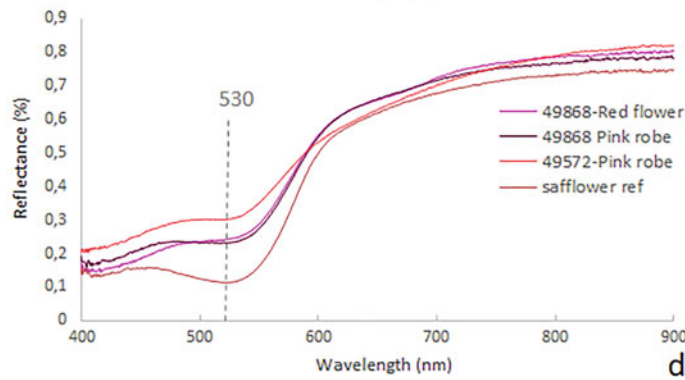
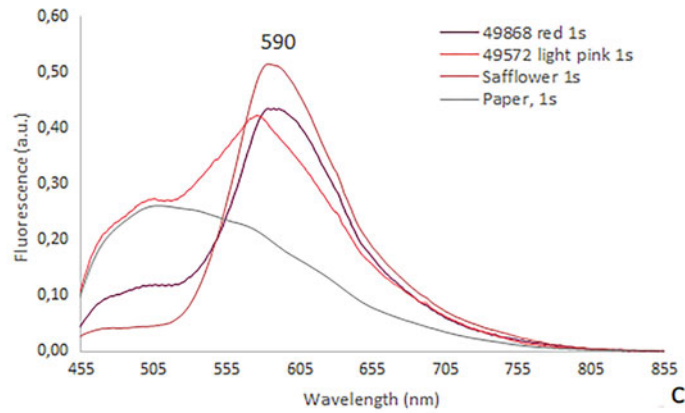


Fig. 4 (a) Engraving of Koryusai (49572) dated from the eighteenth century and (b) of Eisen (49868) from the nineteenth century. with red square indicating the analysis zones on red-pink colours; (c) Fluorescence emission spectra of red zones, paper and safflower reference; (d) Reflectance spectra in the same zones

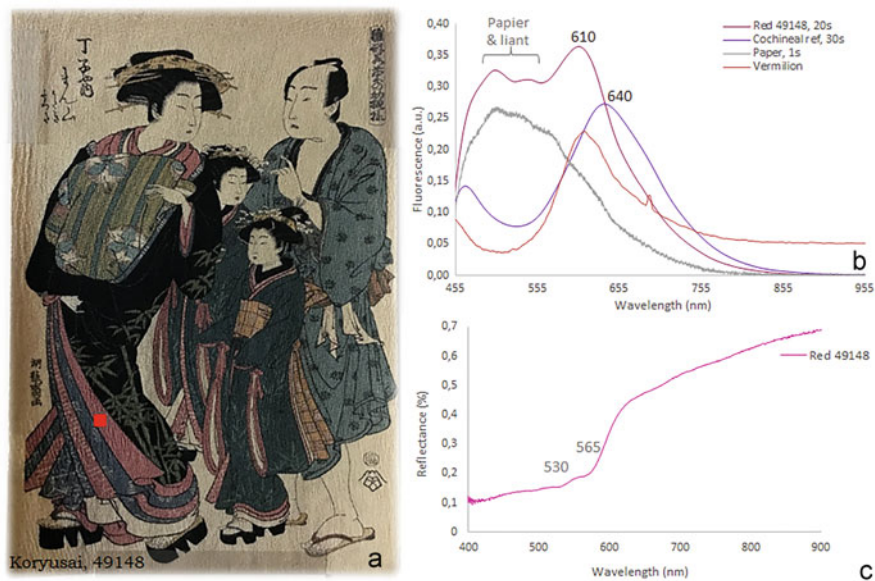


Fig. 5 (a) Engraving of Koryusai (49148), eighteenth century, with red square point analysis; (b) fluorescence emission spectra with the LED375 nm, indicating the presence of vermilion; (c) Reflectance spectrum obtained in the same zone showing the presence of cochineal

therefore 20 nm less (Fig. 4c). To confirm the results obtained by fluorimetry, reflectance spectra have been recorded in the visible range and in the same zones with a hyperspectral imaging system. All the reflectance spectra given on pink-red zones present the same absorption band at *ca* 530 nm (Fig. 4d) which is specific to safflower [19–21]. In this case, the two techniques confirm the identification of the dye but sometimes, they were complementary.

In another red example, the two techniques allow to point out a mixture pigment + dye. In an engraving of Koryusai (Figure 5a), we obtain a signal (*ca* 610 nm) for the vermilion (Fig. 5b) whereas the reflectance spectrum presents the two characteristics absorption bands of the cochineal, an insect based dye (525 and 565 nm) (Fig. 5c) [20, 21]. The XRF indicates the presence of HgS. The combination of three methods allows to propose a mixture of vermilion + cochineal for the representation of the red/pink of this engraving.

The study of about 15 Japanese engravings, with the combination of non-invasive and portable methods, allowed us to propose attributions for most pigments and dyes [19]. The LED μ SF associated with hyperspectral imaging permits to propose the use of red lead, vermilion, safflower, indigo, dayflower, and eosin for the most recent paintings [19, 21]. In blue zone, the experience has taught us that the absence of fluorescence emission may indicate the possibility of the use of Prussian blue that can be confirmed by other techniques such as hyperspectral imaging in the short wave infrared (SWIR) range, by a strong cyano stretching vibration $\nu(\text{C} \equiv \text{N})$ at around 2,080–2,100 cm^{-1} , combined with characteristic narrow near infrared bands,

including the most intense about $4,220\text{ cm}^{-1}$ and by XRF (presence of Fe) [13, 19, 21, 22]. The difficulties were in the presence of mixtures and sometimes due to the contribution of the binder (rice starch) or the paper which gave rise to fluorescence, which shifted the maximum fluorescence emission band.

2.3 *Aubusson French's Tapestries (Eighteenth Century): (Cité Internationale de la Tapisserie, Aubusson, France)*

Through our experience, the LED μ SF is a good alternative method to analyse rapidly fragile and reactive artworks to their environmental conservation conditions (light, heating...) such as textiles. In a research project on tapestries kept in the *Cité Internationale de la Tapisserie* in Aubusson, through the reflectance and fluorescence spectra, it was possible to propose which dyes were used in the colour palette, without sampling the tapestry.

2.3.1 Constitution of a Specific Textile Database

The reference colour chart was constructed based on the *Grand Teint* dyes list established in the eighteenth century for each colour formerly known as “primitives”: blue, red, yellow, fawn, and black. Each dye was prepared according to the eighteenth century recipes, but also by varying the proportions of the different compounds such as the concentration of the dyes or the mordants. Samples mixing the dyes were also made, up to mixtures of four dyes. Model samples were provided on wool and silk by a dyer workshop in Brussels (Myrobolan) resulting in a colour chart of over 600 samples.

2.3.2 Composition of Constituents and Degradation Studies of Textiles Dyes

The strength of the fluorescence and the mobile systems offer the possibility to follow the degradation of the dyes. Several studies have been conducted to follow the degradation of some dyes such as cochineal [3] or yellow dyes [23, 24] according to a specific light ageing methods. A specific ageing protocol has been carried out using a xenon lamp. Different measurements have been done to follow the degradation of the yellow dyes used in tapestries. All the parameters of this experience are given in previous studies provided by the authors [23, 24]. Before and after each duration ageing, the colour was measured with a spectrophotometer. The reflectance spectrum was recorded with a fibre optics reflectance spectrometer in the visible range (FORS-VIS) and the emission spectrum with the LED μ SF. The study demonstrates that some clues exist to distinguish them and to have an idea of their

Analysis of Artworks by Handheld Spectrofluorimeter (LED μ SF)

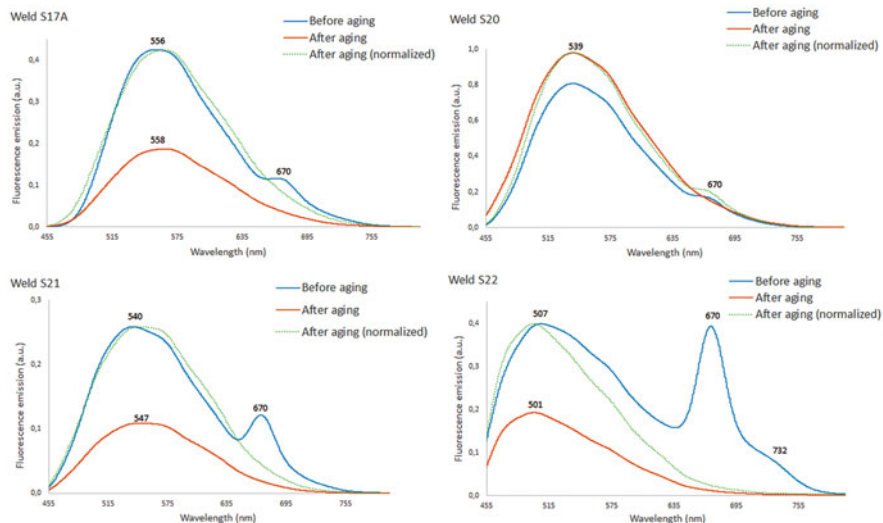


Fig. 6 Fluorescence emission of the 4 weld recipes before and after ageing obtained with the LED at 375 nm. The intensity decreases after ageing and the characteristic band of the chlorophyll “a” disappears

degradation state. For example, analyses show that the chlorophyll band “a” is present on some yellow of our colour chart: weld and broom because of the green leaves used to prepare the dye. This chlorophyll band “a” is visible in the fluorescence emission spectra at 670 nm. It is absent from the other yellows of the database such as fenugreek, saw-wort, or old fustic. On the example of weld, after ageing, [23, 24] the chlorophyll “a” disappears very quickly, only after 10 min on weld, whatever the recipe used (S17A: 550 g weld for 100 g of wool, 24 g alum +6 g tartar; S20: 80 g of weld for 100 g wool, 24 g alum +6 g tartar; S21: 80 g of weld for 100 g of wool, 15 g alum +15 g tartar; S22: 80 g of weld for 100 g of wool, 0 g of alum +15 g of tartar) (Fig. 6). The tapestry studied in its two faces shows that the chlorophyll band is occasionally still present but only on the back, the face preserved to light by a lining. In the case where the tapestry can be studied in both faces, the presence of the chlorophyll “a” band can be an indication of the presence of a specific yellow dye but also of a state of dye degradation.

2.3.3 Main Results for the Textile Database

The tapestry with the Brühl count coat of arms is dated from the mid-eighteenth century. The dyes, and types of fibres have been studied and mostly identified. The LED μ SF allows to infer the presence of madder for the red in a flower (Fig. 7a) with a fluorescence emission at 620 nm characteristic of the anthraquinones alizarin and

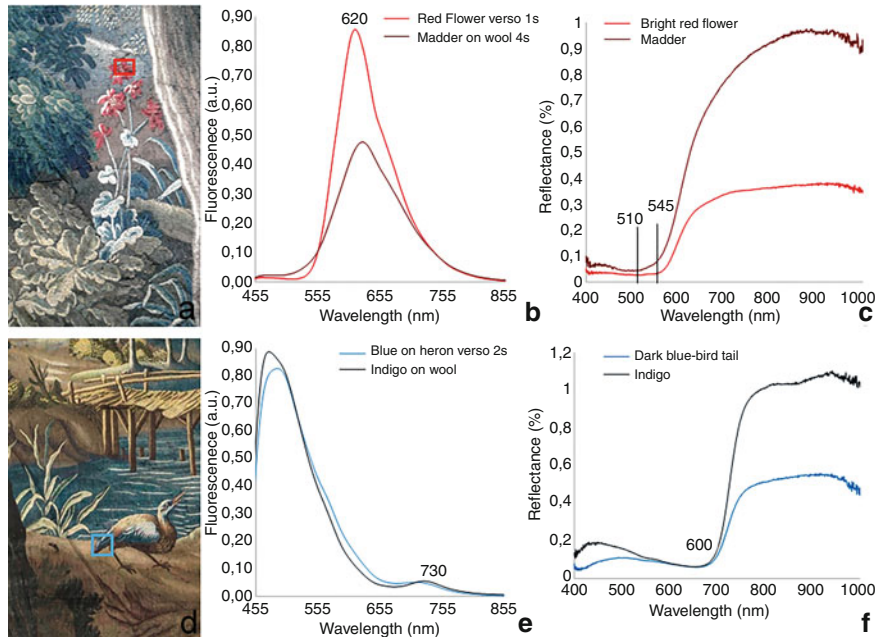


Fig. 7 (a) Red flower with the red square indicating the analysis zone; (b) fluorescence emission spectra of the red flower petal and the madder reference; (c) Reflectance spectra in the same red samples; (d) Blue zone analysed in the blue square; (e) Fluorescence emission spectra of the blue bird tail and indigo reference; (f) Reflectance spectra in the same blue samples

purpurin [25] (Fig. 7b). This result was strengthened by the reflectance spectra which show the two absorption bands of madder at 510 and 545 nm (Fig. 7c) [22].

Indigo presents a fluorescence emission band of indigotin at 730 nm (Fig. 7d, e) and was identified for blue water or bird tail (Fig. 7d). The reflectance spectra have an absorption band at 660 nm effectively attributed to indigo (Fig. 7f). In the analysed zone, weld and/or broom have been identified for the yellow tint (455 or 437 nm and 670 nm) of the grass and leaves [23]. A mixture of indigo plus a yellow dye (weld? broom?) was also found for the green tints.

2.4 *Siberian Fish Skins Clothes (Nineteenth to Twentieth Century)*

The last case study concerns Siberian fish skins clothes preserved in the Ethnographic Museum of Bordeaux (France). A Nanaï coat (Fig. 8a, b) from the Leroi-Gourhan collection dated from the nineteenth century. The skin fish was painted and embroidered.

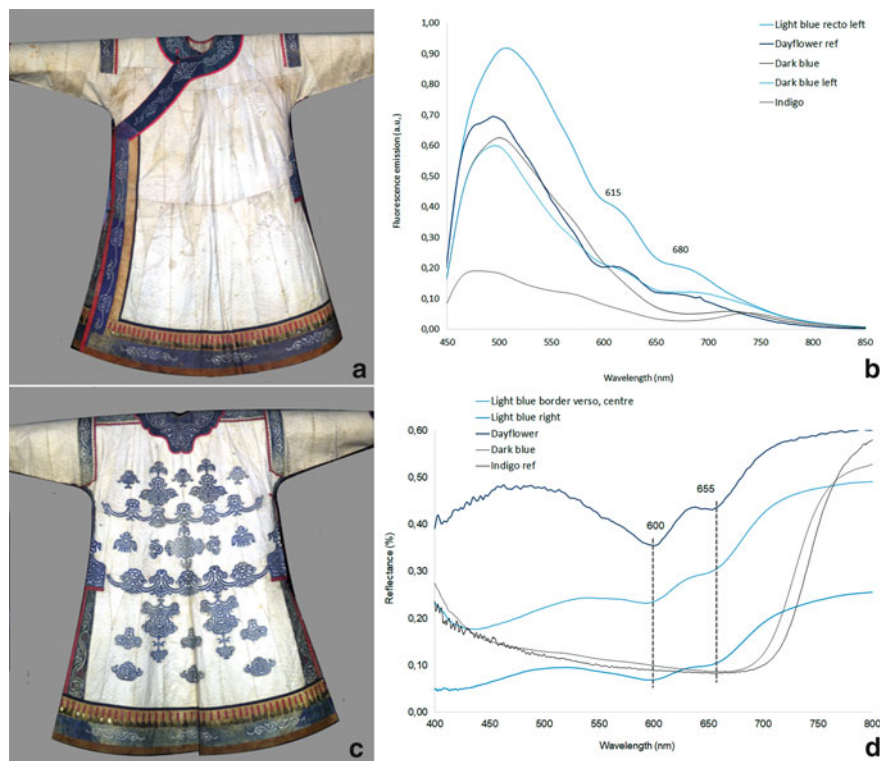


Fig. 8 (a) Front face of a Siberian coat realized with fish skin; (b) Back face of the coat; (c) Fluorescence emission spectra of blue zones and pigment/dye references; (d) Reflectance spectra of blue zones and pigment/dye reference

2.4.1 Constitution of a Database

The database of Japanese engravings and tapestries were used to study the colours used in these clothes. A specific focus on dayflower (*Commelina communis*) was done because it was very little studied. Dayflower is a blue/purple dye found in some parts of the world (Japan, Siberia). The colourant is extracted from the petals and impregnated in paper sheets known as *aigamiin* Japan (“indigo paper”). The cultivation is rare in Europe and the picking season is only 1 month from middle July, because the flower needs relatively high temperature (30°C) and, as blooming is in early morning, it is over before noon; the petals have to be picked from six o’clock in the morning [26]. The pigment is a metallo-anthocyanin composed of six molecules each having an anthocyanin and a flavone and two atoms of magnesium [27]. To our knowledge, only reflectance spectra of dayflower have been published. To obtain reference spectra, dayflower was cultivated and petals were collected in the morning. Reflectance spectra on the same blue zones confirm the presence of dayflower with the two absorption bands (600 and 655 nm) characteristic of this plant (Fig. 8d) as

Connors et al. [28] and Sasaki and Coombs [29] pointed them out. Other works treat of the blue dyes identification such as Maya blue [30] or commelinin from other species (*Commelina coelestis*) with absorption bands at 470, 590, and 645 nm in Mesoamerican or Mexican codex [31] or dayflower mixed with others dyes such as safflower [32]. And these other blues or combination of dyes shift the specific bands so it is difficult to better interpret the bands.

2.4.2 Main Results

Among the objectives, one was to identify the colour materials used. For example, for the blue zones, many variations of tint were observed (light and darker blue). In the front face of the coat, the “light blue” zone and the “dark blue left” spectra indicate two fluorescence emission bands at *ca* 615 and 680 nm (Fig. 8c). Comparing with the fluorescence emission of the dayflower reference sample, we can assume that dayflower was used in blue zones. The same was observed for the collar dark blue. These two bands can be attributed to the dayflower dye [21, 33]. The first large band between 450 and 550 nm can be attributed to the fluorescence of the support (fish skin or paper for the reference dye).

Another blue pigment was observed in the darker zones (“dark blue spectrum”) by the presence of the fluorescence emission at *ca* 730 nm which is a characteristic of the indigo [20]. The large band *ca* 450 to 550 nm can be attributed to the support of the dye (fish skin for the coat or paper for reference dye). Also in this case, the reflectance spectra have proven to be very useful to confirm the attribution. For the “dark blue” sample, the reflectance spectra indicate the 660 nm absorption band characteristic of the indigo (Fig. 8b, d). In the nineteenth century, the best indigo was imported from China to Japan [34] and the dye probably circulated to Siberia. The harsh climate and the difficulty of the Siberian peoples in cultivating plants for dyeing their clothes have led them to use the local resources of neighbouring countries like Japan and China.

For the other blue zones, the two absorption bands with maxima at *ca* 600 and 655 nm can refer to the absorption of the metal-anthocyanin compound present in dayflower [28, 29].

3 Discussion

3.1 Influence of the Type of Collections on the Analysis and Data Interpretation

Each type of collection has its own specificities. We have seen that each case study first required the creation of a specific database. It is therefore necessary to adapt the operating mode, the data acquisition, the constitution of references, the data

processing according to the types of supports, the concentration of dyes (low for engravings/miniatures), the type of objects (matrix), environmental conditions of conservation (for example, the tapestries are exposed and subjected to dust and alterations by light while this is not the case of illuminations...). These different points are discussed below.

3.1.1 Pigments Mixtures and Complex Compositions (Pigments, Mordants, Binders, Varnishes. . .)

Depending on the complexity of the objects studied and the various parameters involved (multilayer object, heterogeneity of materials, organic and inorganic, supports, binders, pigments, etc.) corrective treatments (Kubelka–Munk, deconvolution, etc.) could help to dissociate the signal due to the different constituents and in particular to characterize the intrinsic fluorescence of the pigment by eliminating, for example, the self-absorption phenomena. Self-absorption and absorption phenomena occur, especially in the case of mixtures (pigments + binders) [35–37]. Treatments, including those based on Kubelka–Munk (K-M) theories, can be applied to minimize the effects of these phenomena [36, 37]. However, in the case of dyes in non-opaque and transparent layers, the conditions for applying the theory of K-M are not met. This correction must therefore be adapted to the case of mixtures of various fluorophores for which characteristic band shifts have been observed [35]. These methodological aspects still require the development of models. Recently, standard correction procedures (Kubelka–Munk) have been applied to experimental fluorescence data collected from the polychromatic surface of a sixteenth century Aztec manuscript [38]. These results are compared to a new method based on the hypothesis of transparent non-diffusing paint layers. This method makes it possible to establish the origin of the detected emission and to distinguish the fluorescence of the substrate transmitted by the pictorial layer from the real intrinsic emission generated by the colouring matters studied.

3.1.2 Pigments and Dyes Concentration: The Engraving Case

In the Japanese engravings by Koryusai and Eisen (Fig. 4), we have seen that the concentration of the dye, possibly safflower, can modify the spectra and make the interpretation difficult. No significant modification was observed on the reflectance spectra whether the safflower was concentrated or diluted. On the other hand, on the fluorescence emission spectra, the interpretation of the spectra is less easy. When the safflower is used for a light pink, the paper support will give a very important fluorescence emission around 500 nm and will cause a shift of the maximum wavelengths of fluorescence emission due to the dye towards the short wavelengths (Fig. 4c). The advantage of being able to compare the reflectance and fluorescence spectrum is therefore essential.

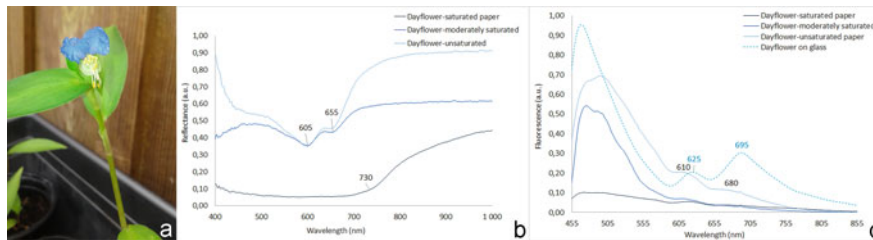


Fig. 9 (a) Dayflower cultivation (July 2018); (b) Reflectance spectra of dayflower on paper (saturated, moderately saturated, and unsaturated); (c) Fluorescence emission spectra of dayflower on paper (saturated, moderately saturated, and unsaturated) and on glass

The same difficulties can be observed with the dayflower (Fig. 9a). The reflectance spectrum of the dayflower depends on the concentration of the dye.

For commelin heavenly blue, the blue colour is only stable in concentrated solutions. When diluted the solution quickly becomes colourless due to decomposition of the supramolecular complex.

During its extraction, the dye is soaked in Japanese paper in order to preserve it. For its use, just cut a piece of paper and soak it in water to extract the dye. When the dye is saturated, it takes on a dark blue, almost black hue. Its reflectance spectrum indicates an absorption band around 730 nm with a rise in the spectrum in the infrared. It then presents the same shape as the indigo reflectance spectrum. As soon as the dye is less saturated, two absorption bands around 605 and 655 nm appear, thus making it possible to identify it (Fig. 9b).

The same is true for the fluorescence emission spectra. When the dye is saturated, the analysis time is lengthened (10 s) and it is difficult to point out bands relating to the dye or to the support (here Japanese paper). When the dye is not saturated, two bands appear at around 615 and 690 nm with an analysis time reduced to 3 s, making it possible to characterize the dye. However, since the coloured layer is no longer opaque, the fluorescence emission band of the paper support is also obtained at around 500 nm. The strong intensity of this band generates a shift of the bands due to the dye towards the short wavelengths since the dayflower deposited on a glass slide indicates bands at 625 and 695 nm (Fig. 9c). The band around 688–695 nm could correspond to the fluorescence of chlorophyll residues in the presence of flavonoids [2, 37].

3.1.3 Nature of the Support: Cellulosic (Cotton, Paper. . .), Proteinic (Wool, Silk, Fish Skin, Parchment. . .)

In all the examples cited, the support exhibits fluorescence which can sometimes mask the bands of the dye, shift them or modify the appearance of the spectrum, thus making it difficult to interpret the results and identify the dyestuffs. One of the possibilities is to choose the excitation source, here the LED, according to the suspected fluorophore [8]. For example, the chromophore of the safflower absorbs

at 530 nm (Fig. 4d), so a LED at 530 nm would be better to record the fluorescence emission spectrum. If we want to have the spectrum of a protein support (parchment or fish skin), a LED at 285 nm could be better to excite proteins (tyrosine and tryptophan) [7]. Of course, it is difficult to be generalized, as it strongly depends on the relative absorbed light fraction by each component. In fact, excitation performed only in the UV does not allow to select the species to excite as binder and dye may absorb. For coloured materials, excitation in the visible is extremely useful. The addition of light sources (LED or others) in the visible range can be a good solution to increase the possibilities for a more accurate identification of colours pigments/dyes/lakes.

This is why the constitution of an exhaustive database and extensive study on laboratory devices is essential to have both fluorescence emission and excitation spectra allowing a better selection of the excitation wavelength.

3.1.4 Degradation State of the Artwork: Dusts, Pollution, Exposure to Light. Degradation Monitoring (Cochineal and Yellow Dyes)

As the implementation and the analysis times are very short, the LED μ SF is a good technique to follow the degradation of a dye. Two previously published studies have been done on cochineal, indigo, and weld and the fluorescence emission spectra coupled to reflectance spectra allowed to follow the degradation of the dyes [23, 24]. For example, the fluorescence emission spectrum before ageing of the cochineal + Arabic gum displays an emission band at 640 nm (carminic acid = red component) and a shoulder at 575 nm (lacaic acid = yellow component). After 12 h exposed to the light of a LED at 275 nm, the band at 640 nm shifts towards short wavelengths (625 nm) and the band at 575 nm becomes more important [3]. This phenomenon can be explained by the destruction of the red component by excitation with the UV radiation [39]. Concerning yellow dyes, a study of the degradation of weld on wool allowed us to observe the disappearance of the chlorophyll “a” band (Fig. 8) when exposed under a xenon lamp. This study also permits us to compare the difference of kinetics and colour change in the degradation of this dye when dyed on wool or silk [24].

Remark: Sometimes colours are partially covered by dust, salts, or fungi and these alterations products can fluoresce and alter the response of the fluorescence sample making it difficult to interpret the results (Part 5, chapter “Fluorescence of pigments in early 20th C. paintings: Picasso, Matisse, Munch and Futurism”).

3.1.5 Organic Pigments or Colourants

The constitution of a database is time consuming and it can be criticized to compare spectra because the reference spectra are done on new and fresh samples and according to recipes described in old treatises. Perhaps, they omitted information, addition of a component or a step in the preparation which can have an influence on

fluorescence phenomenon making difficult the interpretation of spectra. Fortunately, the combination with hyperspectral imaging, as well as with the reflectance spectra, was enough to identify most of the dyes and the interpretation was confirmed. The interpretation of fluorescence emission spectra is also facilitated by the preliminary study of pure materials with laboratory instruments. These make it possible to record the excitation spectra in order to characterize the fluorophores at the origin of the fluorescence emission. The excitation maxima, specific to each compound, notably guide the choice of the most suitable excitation LED to reveal the fluorescence of the material. In fact, this is normally true only for measurements on pure compounds while, when we have complex mixtures, the excitation wavelength choice becomes always a compromise among the relative fraction of absorbed light of each component.

Indeed, the constitution of an exhaustive database is a long-term investment, in the sense that any material can be studied alone or combined, mixed or superimposed, on a fluorescent support or not, aged according to different modes (UV, relative humidity, or the conjunction of both . . .) and that the applications go far beyond the field of cultural heritage materials. Each team establishes its own reference samples according to its object of study and records its own reference spectra. Most of the published articles present the study of a particular case of pigment (or colour), dye, or lake [37, 40, 41]. In 2005, Claudia Daffara's Italian team with Anna Pelagotti published a database on the study of UV fluorescence of paint materials with fluorescence and reflection emission spectra [42]. In 2017, Derrick and his colleagues published an article discussing dyes used in Japanese prints and a database is presented [43]. We therefore have a certain amount of data on which we can rely to confirm our results.

The constitution of our own database of reference spectra with the handheld system is in progress and increases with each new object or collection studied. Most of the results obtained were validated with a conventional spectrofluorimeter. Our database currently has nearly 600 reference spectra. The first colour chart was prepared on parchment according to mediaeval miniatures techniques. The second, on pure cellulose paper such as Japanese's engravings craftsman. The pigments or lakes were mixed with a binder (tempera, gum Arabic, or rice starch) and deposited on their support. The third colour chart consists of 400 other reference spectra recorded on dyes fixed on textiles (silk and wool) according to the different techniques used for the French Royal Manufacture of tapestries in the eighteenth century. Through these three examples, the application of the LED μ SF, the advantages of its use, and its complementarity with other techniques such as hyperspectral imaging recording the reflectance spectra have been discussed.

3.1.6 Culture, Geography: Raw Material Supply

Depending on the type of object studied, it is often necessary to know the local resources and the modes of production of colouring matters as was the case for the study of Japanese prints. Indeed, a certain number of dyes were only produced in

Asia (dayflower, amur cork tree.). An immersion in the countries of culture was therefore very enriching to understand the manufacturing of the dye and to be able to obtain the materials in order to record the reference spectra in the laboratory and complete the database. Also, the diversity of the objects studied made it possible to show the exchanges in terms of materials (dayflower imported from Japan to Siberia) or the supplanting of some for synthetic dyes (indigo and dayflower supplanted by Prussian blue in the eighteenth century when the borders of Japan have opened ...) [19].

4 Conclusions

The development of a handheld spectrofluorimeter helped us to study new objects where samples are very difficult to be obtained. The diversity of applications showed that the main advantages of the LED μ SF are its portability, its weight, its ease of use, and the installation. Its speed of analysis is also a real asset.

The applications of LED μ SF for the study of paints and especially for the identification of pigments and dyes are of interest in the simplest cases (single-coats of pigment, little binder). They require the creation of specific databases of fluorescence spectra of reference compounds. In more complex cases (mixtures of materials), corrective treatments can be applied to the data, although the protocols in this field are still poorly defined for our applications. The development of fluorescence simulations of pure fresh products, mixed or degraded, would make it possible to better understand the spectra.

However, the uncertainties can be removed by complementary approaches: either by playing with the wavelengths of the LED sources to selectively excite the fluorophores of the species to be identified by obtaining the excitation spectra by conventional laboratory spectrofluorimeters or by using elementary and molecular analysis techniques. Indeed, the experience shows that handheld spectrofluorimetry must be integrated into a non-invasive analytical methodology in order to compare the results and enrich them with information on the organic materials or chemical families of organic compounds used. The principal limitation is about the incapacity to record the excitation spectra but only the emission spectra. To overcome this issue, hypotheses can be made and the comparison of the results with those obtained by other techniques (hyperspectral imaging, FORS, XRF. . .) can help in the interpretation of the bands and the identification of the pigments. In the absence of spectral data processing, it is sometimes difficult for complex systems such as paints to distinguish certain pigments. Our collaboration with Freiberg Instruments has made it possible to materialize the improvements that we had tested in the laboratory, in order to increase the possibilities, the fields of application, and a better choice in the excitation wavelength. The device produced and now marketed by this German company offers several excitation sources and a white LED allowing both fluorescence and reflection measurement. Improvements and treatment processes have to be tested on real case study and extended to other objects.

Acknowledgements This project has received support from the Aquitaine Region and the French State managed by the National Research Agency under the programme Future Investments bearing the reference ANR-10-LabX-52. This study received financial support from the French government in the framework of the University of Bordeaux's IdEx "Investments for the Future" programme/GPR "Human Past".

The patent and the realization of the LED μ SF were helped by the support of Aquitaine Science Transfert, an Aquitaine Acceleration Technology Transfer Company, Erma Electronique & Freiberg Instruments. Thanks to the teams of the museums whose welcome us many times (Zaragoza Museum, Bordeaux Ethnographic museum, International City of Tapestry in Aubusson) and to the cultural institutions (DRAC).

References

1. Clementi C, Favaro G, Miliani C, Romani A, Santamaria U (2006) In-situ fluorimetry: a powerful non-destructive diagnostic technique for natural dyes used in textiles. Part I: spectral characterization of orcein in solution, on silk and wool laboratory standards and fragments of original tapestry. *Spectrochim Acta A* 64:906–912
2. Romani A, Clementi C, Miliani C, Favaro G (2010) Fluorescence spectroscopy: a powerful technique for the noninvasive characterization of artwork. *Acc Chem Res* 43(6):837–846
3. Mounier A, Daniel F, Lazare S (2019) LED μ SF: un nouveau système pour l'étude de la fluorescence UV des matériaux. Le cas des peintures anciennes à l'épreuve d'un spectrofluorimètre portable. In: *Instrumentation portable. Quels enjeux pour l'archéométrie? sous la dir. De Benech, Christophe; Cantin, Nadia; Languille, Marie-Angélique; Mazuy, Arnaud; Robinet, Laurianne; Zazzo, Antoine, Editions des Archives Contemporaines, coll. Sciences Archéologiques, France, pp 99–121, ISBN: 9782813003294, <https://doi.org/10.17184/eac.9782813003294>*
4. Mounier A, Daniel F (2017) Pigments & dyes in a collection of medieval illuminations (14th–16th century). *Color Res Appl* 42:807–822. <https://doi.org/10.1002/col.22146>
5. Cennini C (1991) XIVth, *Il libro dell'arte*, Berger-Levrault, Paris, pp 188–313 (re edited in 1991)
6. Theophilus (Monk), *Essais sur divers arts*, publié par le Cte Charles de l'Escalopier, réédition Laget. Nogent Le Roi. 12th, 39–44 (re edited in 1996)
7. Mounier A, Belin C, Daniel F (2011) Spectrofluorimetric study of the ageing of mixtions used in the gildings of mediaeval wall paintings. *Environ Sci Pollut Res* 18(5):772–782
8. Mounier A, Le Bourdon G, Aupetit C, Belin C, Servant L, Lazare S, Lefrais Y, Daniel F (2014) Hyperspectral imaging, spectrofluorimetry, FORS and XRF for the non-invasive study of mediaeval miniatures materials. *Herit Sci* 2:24
9. Mounier A, Lazare S, Le Bourdon G, Aupetit SL, Daniel F (2016) LED μ SF: a new portable device for fragile artworks analyses. Applications on medieval pigments. *Microchem J* 126C:480–487. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2016.01.008>
10. Oujja M, García A, Romero CR, Vázquez de Aldana J, Moreno P, Castillejo M (2011) UV laser removal of varnish on tempera paints with nanosecond and femtosecond pulses. *Phys Chem Chem Phys* 13:4625–4631
11. Oujja M, Sanz M, Rebollar E, Marco JF, Domingo C, Pouli P, Kogou S, Fotakis C, Castillejo M (2013) Wavelength and pulse duration effects on laser induced changes on raw pigments used in paintings. *Spectrochim Acta A* 102:7–14
12. De la Rie ER (1982) Fluorescence of paint and varnish layers (part I). *Stud Conserv* 27:1–7. (part II). *Stud Conserv*, 27, 65–69; (part III). *Stud Conserv*, 27, 102–108

Analysis of Artworks by Handheld Spectrofluorimeter (LED μ SF)

13. Casini A, Loti F, Picollo M, Stefani L, Aldrovandi A (2002) Fourier transform interferometric imaging spectrometry: a new tool for the study of reflectance & fluorescence of polychrome surfaces. *Conserv Sci* 38:248–252
14. Lang PL, Orna MV, Richwine LJ, Mathews TF, Nelson RS (1992) The visible and infrared microspectroscopic characterization of organic red pigments removed from three medieval byzantine manuscripts. *Microchem J* 46:234–248
15. Stathopoulou K, Valianou L, Skaltsounis AL, Karapanagiotis I, Magiatis P (2013) Structure elucidation and chromatographic identification of anthraquinone components of cochineal (*Dactylopius coccus*) detected in historical objects. *Anal Chim Acta* 804:264–272
16. Mounier A, Daniel F (2014) Hyperspectral imaging for the study of two medieval Italian miniatures (XIIIth C.) in the “MARCADE Collection”, LACONA 10, University of Sharjah, United Arab Emirates, 9–13 June 2014, *Studies in conservation*, vol 60(S1), pp S200–S209. <https://doi.org/10.1179/0039363015Z.S200.00000000225>
17. Nabais P, Melo MJ, Lopes JA, Vitorino T, Neves A, Castro R (2018) Microspectrofluorimetry and chemometrics for the identification of medieval lake pigments. *Herit Sci* 6(13)
18. Biron C (2019) Pigments et colorants dans l'art de l'estampe japonaise ukiyo-e (XVIIIe - XIXe siècles): apports de l'imagerie hyperspectrale et de la spectroscopie infrarouge, PhD thesis, Université Bordeaux Montaigne
19. Biron C, Mounier A, Perez-Arantegui J, Le Bourdon G, Servant L, Chapoulie R, Roldán GC, Almazan D, Díez-de-Pinos N, Daniel F (2020) Colours of the “images of the floating world”. Non-invasive analyses of Japanese ukiyo-e woodblock prints (18th and 19th centuries) and new contributions to the insight of oriental materials. *Micro Chem J* 152:104374. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.104374>
20. Aceto M, Agostino A, Fenoglio G, Idone A, Gulmini M, Picollo M, Ricciardi P, Delaney JK (2014) Characterisation of colourants on illuminated manuscripts by portable fibre optic UV-visible-NIR reflectance spectrophotometry. *Anal Methods* 6:1488. <https://doi.org/10.1039/c3ay41904e>
21. Mounier A, Le Bourdon G, Aupetit C, Lazare S, Biron C, Perez-Arantegui J, Almazan D, Daniel F (2018) Red and blue colours on 18th-19th century Japanese woodblock prints. In situ analyses by spectrofluorimetry and complementary noninvasive spectroscopic methods. *Micro Chem J* 140:129–141. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.04.023>
22. Biron C, Mounier A, Le Bourdon G, Servant L, Chapoulie R, Daniel F (2019) A blue can conceal another! Non-invasive multi-spectroscopic analyses of mixtures of indigo and Prussian blue. *Color Res Appl* 45(3). <https://doi.org/10.1002/col.22467>
23. Mounier A, De la Codre H, Marembert C, Claisse P, Daniel F (2020) Rediscover the faded colours of an 18th century tapestry kept in the Cité Internationale de la tapisserie in Aubusson (France). In: *Proceedings of the international colour association (AIC) symposium natural colours – digital colours 20*, 24–26/11/2020, Avignon, France, pp 147–154
24. De la Codre H, Marembert C, Claisse P, Daniel F, Mounier A (2021) Non-invasive characterization of yellow dyes in tapestries of the 18th century. Influence of composition on degradation. *Color Res Appl*. <https://doi.org/10.1002/col.22646>
25. Melo MJ, Claro A (2010) Bright light: microspectrofluorimetry for the characterization of lake pigments and dyes in works of art. *Acc Chem Res* 43(6):857–866. <https://doi.org/10.1021/ar9001894>
26. Sasaki S, Webber P (2002) A study of dayflower blue used in ukiyo-e prints. *Stud Cons* 47 (Suppl 3):185–188
27. Kondo T, Yoshida K, Yoshikane M, Goto T (1991) Mechanism for color development in purple flower of *Commelina Communis*. *Agric Biol Chem* 55(11):2919–2921
28. Connors SA, Whitmore PM, Keyes RS, Coombs EI (2005) The identification and light sensitivity of Japanese woodblock print colorants: the impact on art history and preservation, Scientific research on the pictorial arts of Asia. In: Jett P, Winter J, McCarthy B (eds) *Proceedings of the second Forbes symposium at the freer gallery of art, in association with the Freer Gallery of Art, Smithsonian Institution*, pp 35–47

29. Sasaki S, Coombs EI (2005) Dayflower blue: its appearance and lightfastness in traditional Japanese prints, *Scientific research on the pictorial arts of Asia*. In: Jett P, Winter J, McCarthy B (eds) *Proceedings of the second Forbes symposium at the Freer gallery of art, in association with the Freer gallery of art, Smithsonian Institution*, pp 48–56
30. Domenici D (2018) Coloring materials, technological practices, and painting traditions. In: Élodie Dupey García e María Luisa Vázquez de Ágredos Pascual (eds) *Painting the skin. Studies on the pigments applied on bodies and codices in Pre-Columbian Mesoamerica*, UAP, pp 129–143
31. Pottier F (2017) *Etude des matières picturales du Codex Borbonicus – Apport des spectroscopies non-invasives à la codicologie*, Doctorat Université Cergy-Pontoise, 314 p
32. Vermeulen M, Tamburini D, Müller EM, Centeno SA, Basso E, Leona M (2020) Integrating liquid chromatography mass spectrometry into an analytical protocol for the identification of organic colorants in Japanese woodblock prints, *Sc. Reports* 10, No. 20921
33. Gulmini M, Idone A, Diana E, Gastaldi D, Vaudan D, Aceto M (2013) Identification of dyestuffs in historical textiles: strong and weak points of a non-invasive approach. *Dyes Pigments* 98(1):136–145
34. FitzHugh WE (2003) A database of pigments on Japanese Ukiyo-e paintings in the Feer gallery of art, in studies using scientific methods – pigments in later Japanese paintings. FitzHugh, Winter, Leona, *Freer Gallery of art-occasional papers-new series*, vol 1, Smithsonian Institution, pp 1–48
35. Verri G, Clementi C, Comelli D, Cather S, Piqué F (2008) Correction of ultraviolet-induced fluorescence spectra for the examination of polychromy. *Appl Spectrosc* 62(12):1295–1302
36. Simonot L, Thoury M, Delaney J (2011) Extension of the Kubelka-Munk theory for fluorescent turbid media to a nonopaque layer on a background. *Opt Soc Am* 28(7):1349–1357
37. Clementi C, Doherty B, Gentili PL, Miliani C, Romani A, Brunetti BG, Sgamellotti A (2008) Vibrational and electronic properties of paintings lakes. *Appl Phys A Mater Sci Process* 92:25–33
38. Pottier F, Michelin A, Andraud C, Goubard F, Lavédrine B (2018) Characterizing the intrinsic fluorescence properties of historical painting materials: the case study of a sixteenth-century Mesoamerican manuscript. *Appl Spectrosc* 72(4):573–583. <https://doi.org/10.1177/0003702817747276>
39. Saunders D, Kirby J (1994) Light-induced colour changes in red and yellow lake pigments, vol 15. *National Gallery Technical Bulletin*, London, pp 79–97
40. Nevin A, Anglos D, Cather S, Burnstock A (2008) The influence of visible light and inorganic pigments on fluorescence excitation emission spectra of egg-, casein- and collagen based painting media. *Appl Phys A Mater Sci Process* 92(5):69–76
41. Sousa MM, Miguel C, Rodrigues I, Parola AJ, Pina F, Seixas de Melo JS, Melo MJ (2008) A photochemical study on the blue dye indigo: from solution to ancient Andean textiles. *Photochem Photobiol Sci* 7:1353–1359
42. Pelagotti A, Pezzati L, Bevilacqua N, Vascotto V, Reillon V, Daffara C (2005) A study of UV fluorescence emission of painting materials, proceedings of the 8th international conference on “Non-Destructive Testing and Microanalysis for the Diagnostics and Conservation of the Cultural and Environmental Heritage”
43. Derrick M, Wright J, Newman R (2017) Plant dye identification in Japanese woodblock prints. *Arnoldia* 74/3:12–28



Original and restored materials revealed by contactless and micro-invasive methods of the Lady and the Unicorn tapestry “*Mon seul désir*”

Pauline Claisse^{1,2,a} , Hortense de La Codre¹, Witold Nowik², Floréal Daniel¹, Rémy Chapoulie¹, Mohamed Dallel², Aurélie Mounier¹

¹ Archéosciences Bordeaux (UMR 6034 CNRS - UBM), Maison de l'archéologie, Esplanade des Antilles, 33607 Pessac Cedex, France

² Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques (CRC, UAR 3224, MC-MNHN-CNRS), 29 rue de Paris, 77420 Champs-Sur-Marne, France

Received: 15 October 2022 / Accepted: 2 September 2023

© The Author(s), under exclusive licence to Società Italiana di Fisica and Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2023

Abstract The Lady and the Unicorn tapestry, supposedly manufactured at the end of the fifteenth century, was acquired in 1882 by the National Museum of Middle Ages, *Musée de Cluny*, in Paris (France). Since their acquisition, these six tapestries have undergone over a dozen restoration campaigns. The invasive action of some of these restoration treatments has contributed to the degradation, which is still visible today. This study focused on *Mon seul désir* tapestry. The aim was to understand better the restorations, particularly the materials used (fibres and dyes), and to discriminate them from the original medieval ones. The analyses were performed using contactless methods (optical microscopy, hyperspectral imaging [VNIR (400 to 1000 nm) and SWIR (1000 to 2500 nm)] and fluorimetry). A database of reference materials was built to interpret the spectra obtained on the old tapestry. The *Myrobolan* workshop made a colour chart according to the recipes described in ancient books to facilitate the identification of the dyes. Natural and synthetic dyes were fixed on wool to measure reflectance and fluorescence spectra to constitute a specific database. The restoration zones were mapped in the tapestry thanks to the chemical difference in the materials. The analyses showed wool in the restoration areas and the presence of silk thread to fix the lining. For the red dyes, madder was detected in both medieval and 1889's restored areas, but cochineal and weld were only found in the latter. A mixture of weld and indigotin was identified in both green areas (medieval and 1889's restoration) but in a different state of degradation. HPLC–UV–VIS analyses validated the identification of the dyes in both zones. If the same molecules seemed to have been used in both areas, their combination and the weaving were revealed to be different. A *chiné* technique was employed to approach the colour of the medieval area. Moreover, a different red dye (alizarin) was detected in a more recent restoration area of the tapestry. These new results contributed to further knowledge of this precious tapestry.

1 Introduction

Textile heritage objects comprise various materials (fibres, mordants, dyes), making them complex to analyse. Several studies have focused on one of the components, such as fibres [1–3] or dyes [4–7]. Previous researches have provided material identification [8] and led to a better understanding of its behaviour over time [9–11], proving crucial in the study of the integrity of a textile or tapestry. Complete studies often enrich our knowledge of the history of the work [12–18] and its conservation [19–21].

The present study focused on the Lady and the Unicorn wall hanging. Little is known about this wall hanging, but it was supposedly woven in the fifteenth century [22]. This tapestry comprises 6 pieces representing an allegory of the five senses: sight, hearing, smell, taste and touch. The theme of the sixth tapestry, *Mon seul désir*, the topic of this paper, is still open to interpretation [23]. The tapestry was commissioned by the *Le Viste* family from Lyon (France), as suggested by the family crest on the tapestry itself. The artist could be Jean d'Ypres, active in Paris between 1490 and 1508, as symbolic similarities with his miniatures have been noted in the book “*Les Très Petites Heures d'Anne de Bretagne*”. *Mon seul désir* tapestry was discovered in 1841, by Prosper Mérimée, *inspecteur général des Monuments Historiques*, in Boussac castle (Creuse, France). It was bought 40 years later, in 1882, by the French State for the benefit of the *Musée de Cluny* after numerous negotiations [22].

^a e-mail: pauline.claisse@u-bordeaux-montaigne.fr (corresponding author)

Table 1 Restoration campaigns and interventions on the Lady and the Unicorn tapestry

Date	Restores	Interventions
1882 ^{a,b}	Widow Plistat (tapestry weaver) in the Manufacture des Gobelins	- Filling in the holes - Repairing certain parts of the tapestry background → There is no trace of this intervention today
1883 ^a	Charles Lameire (painter, member of the Commission des Monuments Historiques)	- Reducing the impact of previous touch-ups and white paint marks - Added a strip of purple painted reps decorated with flowers corresponding to the current widths of the tapestries
1889–1894 ^a	Jules André Lavaux	- Reweaving of the missing parts of the six tapestries
1941–1944 ^{a,b}	Atelier Bregère	- Lining removed and tapestry cleaned - Repaired the silks by inserting new wefts into the gaps between the old wefts - Rewove missing wefts with a needle - Holes to chain and reweave - Reweaving blacks and browns - Relay seams - Linen lining with vertical reinforcement webs - Attaching rings or hooks → The modifications are listed in the quotation for each tapestry and the reports of the restoration commission
1975 ^b	Atelier Bobin	- Washing the tapestries - Installation of a new lining with hooks on straps
1978 ^b	Maison Brazet	- Installation of a new lining
1992 ^b	Maison Chevalier	- Vacuuming the obverse and reverse sides - Velcroing the lining
2001 ^b	Mrs Lucini and Alice Vrinat	- Dusting the obverse - Local consolidation work - Closure of relays
2011–2012 ^b	Group of restorers: Cécilia Aguirre, Thalia Bajon-Bouزيد, Raphaëlle Déjean and Sylvie Forestier	- Removing the lining - Micro-suctioning of the tapestry - Washing by De Wit manufacture in Mechelen (Belgium) - Consolidating the most fragile areas - Installation of a new lining - Installation of a suspension system
2020 ^c	Group of restorers: Cécilia Aguirre, Thalia Bajon-Bouزيد, Raphaëlle Déjean and Sylvie Forestier	- Examination of the 6 tapestries - Complete dusting of the 6 tapestries - Closure of open relays and seams
2021 ^d	Group of restorers: Cécilia Aguirre, Thalia Bajon-Bouزيد, Raphaëlle Déjean and Sylvie Forestier	- Closing the relays

^aJoubert F (1987) La tenture de la Dame à la Licorne. In: La tapisserie médiévale au Musée de Cluny. Ministère de la culture et de la communication, Editions de la Réunion des musées nationaux, pp 66–92 ^bTaburet-Delahaye E (2013) Rapport général de restauration. Tenture de la Dame à la Licorne—Fin du 15^{ème} siècle. Musée de Cluny—Musée national du Moyen Age ^cBajon-Bouزيد T, Breugnot A (2020) Rapport d'intervention. Dépoussiérage et constat d'état des 6 tapisseries de la tenture de la «Dame à la licorne». Musée de Cluny—Musée national du Moyen Age ^dBajon-Bouزيد T, Aguirre C, Forestier S (2021) Rapport d'intervention. Fermetures de relais sur les 6 tapisseries de la tenture de la «Dame à la licorne». Musée de Cluny—Musée national du Moyen Age

The poor conservation state of the tapestry, such as the moisture and rats damages on the edges, required a restoration which was held in the year of the purchase [24]. Several restoration campaigns followed (Table 1). From the intervention of the *Maison Brazet*, restorations have gone from invasive to minimal (minimal conservation phases). The reweaving that the tapestry has undergone appears invasive particularly the band woven between 1889 and 1893. The numerous restorations and interventions on the Lady and the Unicorn resulted critical in its understanding. Therefore, our study of this tapestry focused on the materials from the various restorations including the ones of the medieval period.

In the medieval period, wool and more rarely, silk and metallics threads (gold and silver) were both used in tapestry making, and the dyes were only of natural origin [25]. The nature of the dyes employed has changed over the centuries. Gradually, with the discovery of new raw materials, dyes became more intense, brighter and more resistant [26]. In medieval times, plants such as madder (*Rubia tinctorium L.*), brazilwood (*Caesalpinia spp.*) or insects such as kermes (*Kermes vermilio Planchon*) were used to dye red [27]. To obtain a yellow shade, weld (*Reseda luteola L.*), safflower (*Serratula tinctoria L.*) or dyer's broom (*Genista tinctoria L.*) were used [27]. According to Michel Pastoureaux, the dyers were specialised in one or two colour ranges [26]. Some red dyers were also allowed to produce yellow dyes and blue dyers used the woad (*Isatis tinctoria L.*) and then indigo (*Indigofera*

tinctoria L.) with its gradual arrival in the sixteenth century [28, 29]. Blue dyers were also authorised to dye green and violet with orcein (*Roccella spp.*) and, more rarely, with cudbear (*Ochrolechia tartarea L.*) for the violet [26, 27].

Always seeking to evolve, dyes have kept pace with industrial and scientific progress. In the eighteenth century, colours obtained by chemical treatment of indigo were developed. These are known as artificial dyes since they are chemically modified from natural compounds. They include indigo carmine (C.I. 73015) and picric acid (C.I. 10305) [30]. It was not until the middle of the nineteenth century that the first “fully” synthetic dye appeared, mauveine (aniline violet, C.I. 50245), discovered by William Perkin in 1856 [31]. These discoveries heralded a new era in the art of dyeing [32]. Many dyes in different shades were synthesised and facilitated the printing and dyeing of textiles. Synthetic dyes gained attention due to low-cost production, large availability, easy application and strong colouring capacity [33]. Throughout the nineteenth century, they were used as an alternative or in combination with natural dyes. During the twentieth century, synthetic dyes replaced natural dyes in commerce [32]. The gradual emergence of synthetic dyes raised questions about using synthetic dyes to restore the Lady and the Unicorn. Thus, this study aimed to understand better the restorations carried out by identifying the materials used (fibres and dyes) and differentiating them from the original medieval ones. Given the importance of this tapestry, it was decided to perform the analytical investigation using contactless methods.

Contactless techniques have been developed and used to study heritage objects for several years now. However, studies of textiles and tapestries have been explored only recently by portable or transportable methods [12, 13, 34]. This is due to the composite nature of the materials (dyes, fibres and mordants) and the strong influence of textile products on the measured signal, especially in UV fluorescence experiments. Despite these challenges, Fiber Optic Reflectance Spectroscopy (FORS) and HyperSpectral Imaging (HSI) have been demonstrated to be successful in identifying dyes in tapestries through molecular absorption bands in the near-visible range. Researchers used them for point or global analyses, classification and mapping materials [35–37]. The hyperspectral Short Wave InfraRed (SWIR) analysis can highlight molecules’ vibrational signatures, allowing conclusive identification of the nature of textiles [2, 38]. One complementary method to the reflectance spectroscopy is spectrofluorimetry. The benchtop systems proved to be capable in detecting dyes and lacquer pigments [39]. More recently, portable devices or systems have been developed and used, for example, for the study of manuscripts [40] and tapestries [41, 42]. The combination of these methods allowed scanning over a large part of the electromagnetic spectrum (UV–VIS–NIR, 200–2500 nm) and greatly contributed in the identification of dyes in tapestries [36]. Other non-invasive methods, such as vibrational Fourier Transform Infrared (FTIR) and Raman spectroscopies were highly implemented in tapestry studies, following some methods developments to limit the size and number of samples taken from the object under investigation. For the FTIR, better extraction methods were applied to reduce the size of the sample while maximising the amount of material detectable by the instrument [43–45]. The recent improvements of Surface-Enhanced Raman spectroscopy (SERS) limited the phenomenon of fluorescence, leading to better results when analysing organic dyes. However, the method requires the deposit of a colloid on the sample’s surface, making it invasive [46–49]. High-performance liquid chromatography (HPLC) is a highly resolving method that can improve the identification of dyes by separating compounds prior to their characterisation, an advantage over direct spectrometric techniques. Although, it is a point analysis that requires the sample’s physical disintegration [50–52].

This research implemented a contactless methodology, composed by hyperspectral imaging spectroscopy in the visible-near-infrared (VNIR) and shortwave infrared (SWIR) ranges, spectrofluorimetry and optical microscopy observations, combined with HPLC–UV–VIS analysis on one of the six tapestries from the Lady and the Unicorn *Mon seul désir*.

2 Materials

2.1 Creation of the colour chart

2.1.1 Medieval colour chart

A colour chart based on the *Grand teint* recipes used in 18th-century tapestries was used as a reference database for the natural dyes. This exhaustive chart was realised by our team and *Myrobolan* workshop for another study (Aubusson tapestries) [13]. The chart was chosen for the study since several dyes in this database, such as madder, weld and woad [27], are likely to have been used in the realisation of the Lady and the Unicorn tapestry.

2.1.2 Synthetic colour chart

Due to the restorations initiated in the late nineteenth century, it was reasonable to anticipate the presence of synthetic dyes, indicating the necessity of a new colour chart. Following an extensive research in the archive “*Atelier de teinture—Registre des formules et procédés employés pour la préparation des couleurs et des matières textiles avec instructions pour la tenue du registre et procédés*” by Jules Guiffrey in 1903 of the *Manufacture nationale des Gobelins* in Paris (G*/378) and bibliography [53, 54], materials and recipes have been listed to proceed to an experimental phase. A first selection was made to include a variety of colours (red, yellow, blue, orange, violet and black) based on the most referenced recipes in the literature. Table 2 gives an overview of the selected dyes provided by Sigma-Aldrich. Synthetic dyes can be divided into three main families: acid dyes, basic dyes and mordant dyes.

Table 2 Synthetic dyes used to make the colour chart

Colour	Name of dye	Colour Index
Red	Alizarin	Mordant Red 11 (C.I. 58000)
	Basic Fuschin	Basic Red 9 (C.I. 42500)
	Acid Fuschin	Acid Violet (C.I. 42685)
Blue	Alizarine Blue	Mordant Black 13 (C.I. 63615)
	Indigo Carmine	Acid Blue 74 (C.I. 73015)
Yellow	Naphthol Yellow	Acid Yellow 1 (C.I. 10316)
	Quinoline Yellow	Acid Yellow 3 (C.I. 47005)
	Tartrazine Yellow	Acid Yellow 23 (C.I. 19140)
	Alizarin Yellow	Alizarin Yellow 2G (C.I. 14025)
Orange	Orange II	Acid Orange 7 (C.I. 15510)
Purple	Orcein	Natural Red 28 (C.I. 1242)
Black	Naphthol Blue Black	Acid Black 1 (C.I. 20470)

Table 3 Ingredients proportions of different alizarin samples (for 100 g of wool)

Sample	Number	Mordant	Dye (Alizarin)	Textile
Alizarin 01	401	20 g Alun 3 g Tartar 2 g Oxalic acid	20 g	Wool
Alizarin 05	405	20 g Alun 3 g Tartar	20 g	Wool
Alizarin 06	406	5 g Alun 5 g Sodium sulphate	5 g	Wool

Mordant dyes were dyed in the same way as most natural dyes, i.e. with a mordant and then a dye bath as is the case for alizarin, one of the main molecules in madder. Supplementary recipes, listed in Table 3, were developed and used in this study. They were prepared to study the factors influencing dye's colour and fastnesses, such as the proportion of acid or the mordants employed. Different acids were applied depending on the textile and the dye. Oxalic acid was used for dyeing wool with mordant dyes such as alizarin, whereas acetic acid was used for dyeing silk. Sulphuric acid was used to acidify the dyeing of acid colorants like orcein or naphthol yellow. Alum ($\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$), tartar ($\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_5\text{K}$), potassium dichromate ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) or chromium chloride (CrCl_3) were employed as mordants when necessary.

2.2 The Lady and the Unicorn tapestry: *Mon seul désir*

The tapestry *Mon seul désir* was chosen for this study (Fig. 1). Indeed, it is the largest of the six tapestries (376 cm × 456 cm) and its symbolism still raises questions today [24]. It could be seen as a metaphor for love, both philosophical and human, which extends beyond material pleasures [23]. We focused on two areas of the tapestry, the face of the lady carrying the jewellery box and the lower right corner (visible in Fig. 2). The latter was of particular interest as it was restored by Jules André Lavaux between 1889 and 1893. Two strips were added at the bottom of the tapestry and in the upper right corner. For all six tapestries, the two strips appeared easily distinguishable because of the lost or faded colours. This loss of colours, very visible to the naked eye, has always been explained by the use of synthetic dyes which would have faded under the light. The methodology developed in this paper aimed to respond to this oral statement.

2.3 Sampling for HPLC–UV–VIS

Samples of fibre from the Lady and the Unicorn tapestry were collected during the 2012 restoration campaign at the *Musée de Cluny*. The aim of characterising these samples was twofold: identifying the dyes in the original parts and in the restored areas. This enabled to document the history of the tapestry and anticipate the possible risks of discharging the dyes if the tapestry would be washed. Removing the lining allowed samples to be taken from the back of the tapestry in areas that were better protected from light. The areas to be sampled were defined to have the broadest range of colours and periods (medieval and various restorations). At the same time, the sampling was limited to places where it was possible to do without damaging the tapestry. The access to the tapestry and the number of samples collected were defined to ensure the restoration work and to enable the analyses before the washing. The sampling areas discussed in this paper have been categorised in Table 4 and Fig. 1.

Fig. 1 Photography of *Mon seul désir* – Tapestry the Lady and the Unicorn (376 × 456 cm) ©Musée de Cluny. The numbers correspond to the sampling locations for HPLC–UV–VIS analyses

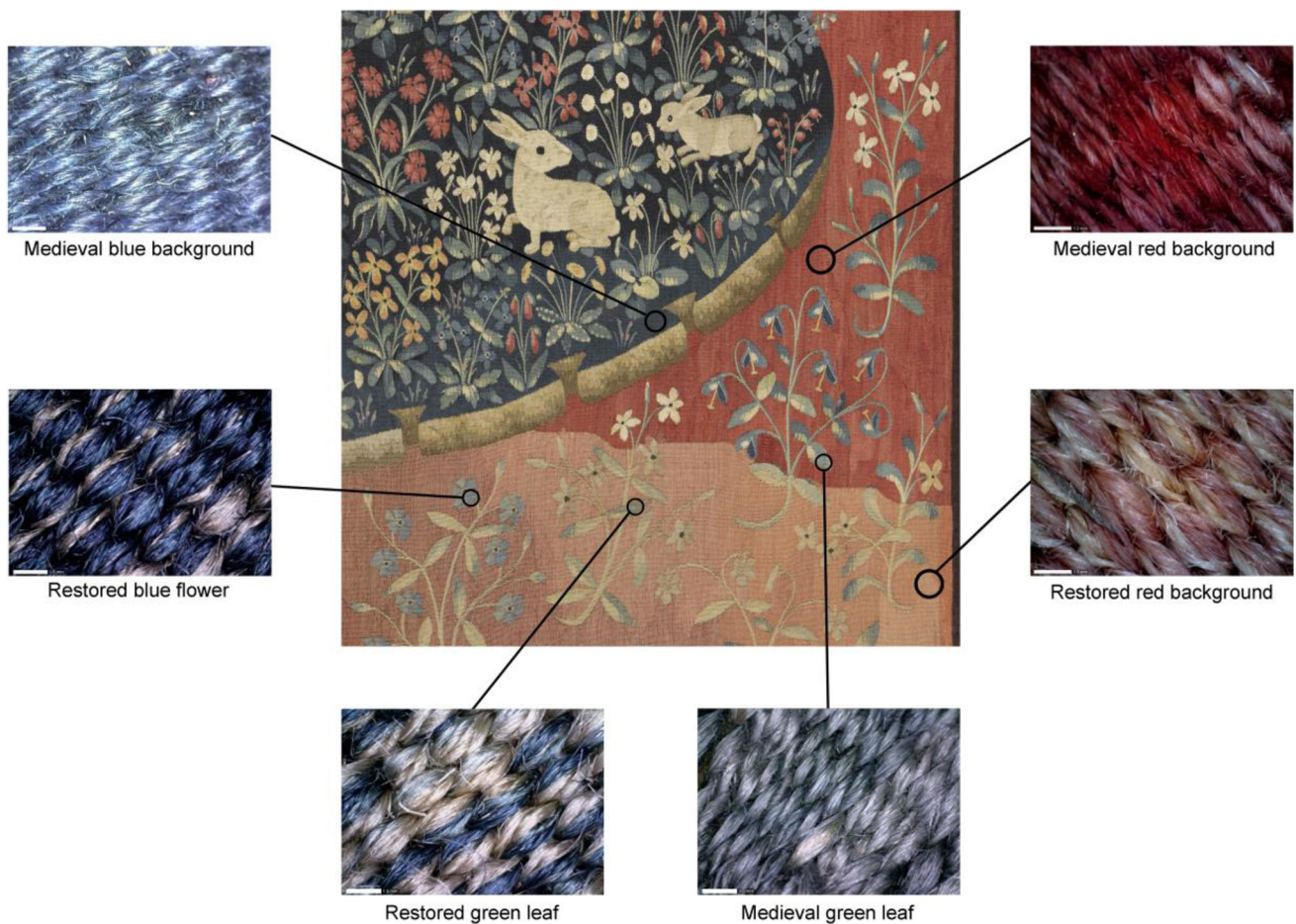


Fig. 2 Optical microscopy observations were made with a hand-held DinoLite in the lower right-corner of *Mon seul désir*. The weaves of the medieval areas were compared with the restored areas of the tapestry (scale bare = 1.0 mm)

Table 4 Description and information about the HPLC–UV/Visible sampling

No	Name	Location	Colour	Zone
1a	First thread of restored red background	Background of the tapestry, bottom right-hand corner	Red	Restored
1b	Second thread of restored red background	Background of the tapestry, bottom right-hand corner	Red	Restored
2	Medieval red background	Background, straight edge	Red	Medieval
3	Medieval green leaf	Orange tree foliage	Green	Medieval
4	Restored green area	Green leaf on the blue island	Green	Restored

3 Methods

3.1 Handheld optical microscopy

A handheld microscope (Dinolite AM7915MZT) was used to observe the surface of the tapestries, the threads, the alterations of the materials, and the colours. Magnification ranges from 10 to 220, with 5-megapixel resolution. Lighting was provided by white LEDs. The images were recorded using DinoCapture 2.0 software.

3.2 Colorimetry

Colour coordinates (L^* , a^* , b^*) of the CIEL^{*} a^*b^* 1976 colour space were measured in several points of the tapestry to measure the colour difference between restored and medieval areas. Minolta CM2600d spectrophotometer (360–740 nm) was used with a spectral resolution of 10 nm and an investigated area of 3 mm diameter. The standard illuminant was D65, using a CIE 1964 10° standard observer. The spectrophotometer registered three measurements at each point, this was repeated three times per point resulting in nine measurements for each zone. An average of these colorimetric coordinates was calculated to limit the measurement uncertainties. The colour difference or ΔE^* provided an accurate idea of the difference of colour observed between the original colours (mediaeval) and restored colours. To calculate ΔE^* , the following formula was used:

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

Data was acquired and processed using SpectraMagicNX[®].

3.3 Hyperspectral imaging spectroscopy (HSI)

The hyperspectral camera, placed on a 1.30 m long rail, recorded the data using a line scanner. A Spectralon fluoropolymer (99% reflectance) was used to cover the entire field of view of the detector. Captured during the data acquisition, this served as a white reference object. A second acquisition with the shutter closed was also performed and used as a dark reference to quantify the electronic noise of the detector. These black and white references were used to flatten the field and convert the data into reflectance factors. The tapestry and samples were illuminated by two halogen lamps oriented at 45°. The analyses were carried out at a working distance of approximately 1.1 m under the illumination of 2200 lx. This research used two complementary cameras developed by SPECIM (Finland).

The used visible-near-infrared (VNIR) CCD camera (HS-XX-V10E) had a spectral resolution of 2.8 nm (FWHM) and a spectral sampling of 0.7 nm and a pixel size of 54.7 μm^2 . This camera was used to construct a data cube in 3 dimensions (1600 pixels \times X pixels \times 840 bands) with X corresponding to the number of pixels in the image's width. Wavelength range from 400 to 1000 nm. The acquisition, storage and calibration of the spectra were performed using IDAQ software.

The used shortwave infrared (SWIR) camera has a cryogenically cooled mercury cadmium telluride (MCT) detector with a spectral resolution (FWHM) of 12 nm, a spectral sampling of 5.6 nm, and a pixel size of 576 μm^2 . The dimensions of the data cube resulted to be 384 pixels \times X pixels \times 288 spectral bands, with a spectral range of 1000 to 2500 nm.

In both cases, the data cube creation and analysis were completed using ENVI 5.2 + IDL software. A reflectance spectrum for each pixel can then be exported. In most of the reflectance spectra presented, the Y-axis represents the reflectance factor. For a point analysis, the reflectance spectrum for each sample or area of interest in the tapestry, was extracted by averaging the spectra of a 10-by-10-pixel window for the larger areas and 1 by 1 pixel for the smaller areas. For this study, false colour images (such as infrared false colour [IRFC]) were generated by assigning red, green and blue colours to three selected different spectral bands in ENVI software to reconstruct images.

3.4 LED μ -spectrofluorimetry (LED μ SF)

The fluorescence emission spectra were acquired using the LED μ SF, a Thorlabs spectrometer (CCS200/M) with a spectral range from 200 to 1000 nm and an optical fibre (\varnothing 400 μ m). The UV excitation source used in this study is a low-power LED (5 mW) emitting 375 nm and filtered at 455 nm. The investigated area of the sample was about 1–2 mm in diameter for a working distance of 4 cm. The analysis time was set between 0.2 s and 5 s. A background was recorded and subtracted for each measure to the sample spectrum to improve the signal-to-noise ratio. Then, spectral smoothing was performed. The LED μ SF is powered and controlled by a USB connection to a laptop and uses a graphical interface made with Windows Forms with the Arduino IDE and MS Visual Studio Express C++ [55]. The instrument was fixed on a tripod with a micrometric approach and two red lasers led the adjustment of the working distance and the positioning without any contact with the artwork.

3.5 High performance liquid chromatography UV–Visible (HPLC–UV–VIS)

The dyestuff was extracted from a few millimetres of fibres with 200 μ l of MeOH/H₂O/oxalic acid 0.2 M (8:2:1) solution, heated for 15 min at 60 °C with sonication and put into Eppendorf PP tubes before being vacuum dried for 12 h. The residue obtained was dissolved in 10 μ l of dimethyl sulfoxide (DMSO), where contact was maintained for a couple of minutes with sonication at 60 °C. The solution was filtered through 0.2 μ m PTFE membrane filters into a glass tube, and 10 μ l of this was injected into the chromatographic system.

The analysis was carried out on an Agilent HP1100 modular system composed of a vacuum degasser, a quaternary pump, a thermostatically regulated automatic injector and column compartment, and a photodiode-array detector (PDA). A column of 100 \times 2.1 mm with a 3 μ m particle size stationary phase was used (Hypersil C-18 BDS). It was thermostatically regulated at 30 °C, and the eluent flow rate was 0.3 ml/min. The mobile phase was composed of water, acetonitrile and 0.1% formic acid. The elution was done in 42 min gradient of acetonitrile from 5 to 60%. The detector covered a wavelength range from 190 to 900 nm. The chromatograms were acquired and processed with ChemStation (Agilent). The compounds in chromatograms were identified by a comprehensive homemade database on dyestuffs using retention time and UV–VIS spectra.

4 Results and discussion

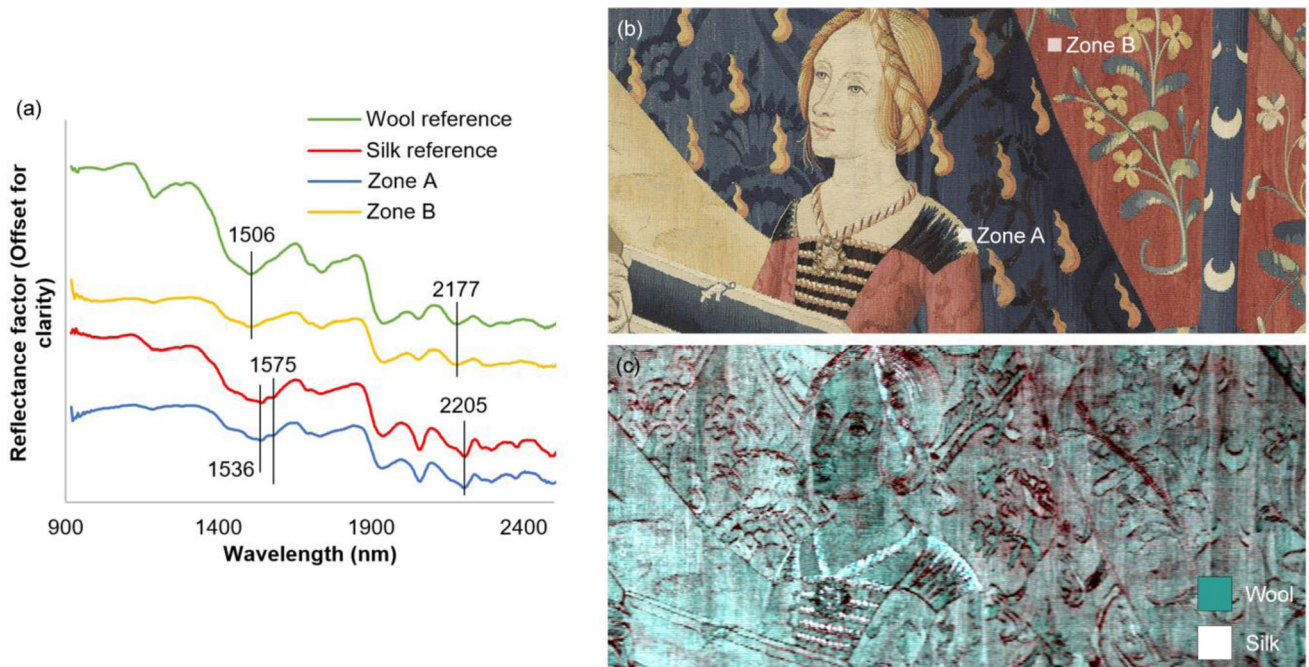
4.1 Observation of the weaving technique and colour of the 1889 restoration

Jules André Lavaux, the weaver at the *Manufacture des Gobelins*, conducted the restoration from 1889 to 1893, one of the most visible on all six tapestries. The study of the archives showed that this restoration concerned the bottom of the tapestries and, for some of them, the upper corners. The difference in colour between the original medieval part and the restored area is evident. Easily noticeable the differences. According to the archives kept at the *Musée de Cluny*, Alfred Darcel, director of the *Musée et des Thermes de Cluny* (between 1885–1893), asked the *Ministre de l'instruction publique, des Beaux-Arts et des Cultes* the permission to take 12 kg of wool from the shops of the *Manufacture des Gobelins* to do this restoration. It is stated in this letter that Jules André Lavaux chose only red, blue, green and brown wool.

Optical microscopy observations were made in the lower right part of the tapestry (Fig. 2). The weaves of the medieval area were compared with the blue, green and red restored area of the tapestry. A significant difference of intensity or hue between the two areas has been detected for all colours. For a more in-deep comparison, colorimetric measurements were carried out on the red colour in two areas (Table 5). The observed colour difference (ΔE^*) of 19 was determined significant (the ΔE^* above approximately 3 is commonly considered visible by naked eyes [56]). The blues and greens also appeared lighter in the restored area than in the medieval area (for example, ΔE^* green was 23.7). The weave of the restored areas appeared coarser than the original areas. The images revealed a specific restoration technique that consists of a *chiné*, i.e. a single thread obtained by alternating several threads of different colours. The red part was made with red and yellow threads, the blue one with non-coloured and blue threads, and the green one with blue and yellow threads. This technique raised questions about the original state of the scrap wools that were chosen in the *Manufacture des Gobelins'* shop: potentially they were too dark to match the shade of the tapestry. The nature of the dyes used to colour these scrap wools was not mentioned. The weaver might have based his selection solely on the colour of the wool. The mixing of red, blue or green threads with yellow or white counterparts, attenuated the desired colour. This technique may have been used to harmonise the restoration with the medieval part, damaged by exposure to light for four centuries. This approach seems to fit with current restoration ethics, which include the possibility of differentiating between the original and the restorations. The *chiné* technique allows this. A special effort was made to integrate the restored strip more naturally with the tapestry as a whole so that the restoration was visible up close but not from a distance in the manner of the *tratteggio* in the painting. This restoration technique could explain the significant difference between the background and the rest of the tapestry.

Table 5 Colorimetric data of the medieval and restoration of red and green areas of the tapestry

Areas	L^*	a^*	b^*	ΔE^*
Medieval red	32.4	28.8	15.9	19.4
Restored red	46.2	15.9	19.9	
Medieval green leaf	25.2	- 4.3	- 8.7	23.7
Restored green leaf	40.2	- 3.4	9.6	

**Fig. 3** a SWIR reflectance spectra of the wool and silk references and the A and B zones of the tapestry; b detail of *Mon seul désir* tapestry (72 cm × 34 cm) ©Musée de Cluny; c False colours hyperspectral image in the SWIR range ($R = 2205$ nm; $G = 1575$ nm; $B = 1536$ nm)

4.2 Textile identification

The SWIR hyperspectral camera was used to identify the nature of the tapestry's fibres. In medieval times, silk and wool were the primary materials used. Wool can be identified by the significant absorption bands at 2177 nm and 1506 nm (4593 cm^{-1} and 6640 cm^{-1} , respectively), associated with the α -helical structure [2, 57], as can be seen in Fig. 3a made from point analyses over the area studied (Fig. 3b) by the hyperspectral camera. False colour imaging helped in understanding the distribution of the textile fibres can be undertaken (Fig. 3c). The RGB channels were set on the silk absorption bands: 2205 nm, 1575 nm, and 1536 nm (4535 cm^{-1} , 6349 cm^{-1} , and 6510 cm^{-1} , respectively) [36] (Fig. 3c). The band at 2205 nm suggested the presence of the β -sheet protein typical of the silk structure, while the bands at 1575 and 1536 nm were associated with the amide groups of the β -sheet [2]. This methodology, which was developed and proven effective for textile identification in a previous study [36], resulted useful also in the *Mon seul désir* tapestry. In Fig. 3c, the wool areas appear green–blue, while the silk areas look white. Mapping of fibres (silk and wool) allowed to correlate the fiber chosen with the iconography or colours used. In the present case, the imaging highlighted the areas of the tapestry with silk. The observations suggested that raw or dyed silk with light colours (beige) were used to add shine to the lady's hair and clothing. However, the rest of the tapestry appeared to be made solely from wool.

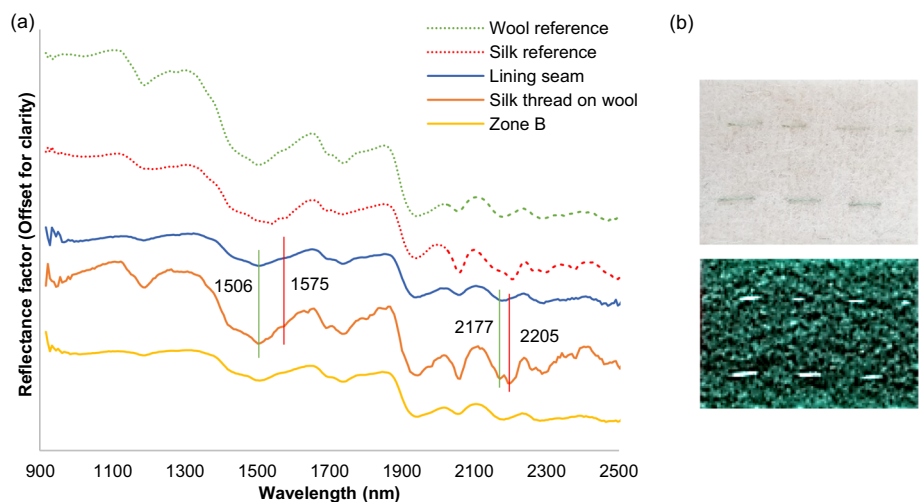
The false colour image in the SWIR range shown in Fig. 4 was taken from the bottom right-hand corner of *Mon seul désir*. In this image is visible a difference between the original medieval area and the one restored in 1889. However, wool fabric was identified in both areas. The difference observed in IRFC may be due to the use of different dyes or a different weave. As the *chiné* was identified in the restored band by the optical microscope observations, the difference in IRFC rendering can be explained by a difference in the weave. Alternatively, it might be due to the advanced state of degradation of the wools. During its ageing, structural changes can occur and modify the intensity of the absorptions bands [9], visible in IRFC.

The sensitivity of the approach allowed the observation of discrete lines of white dots that seem to be made at regular intervals. These dots correspond to the seams of the lining on the back of the tapestry done in 2011 during restoration work. These silk made stitches, invisible to the naked eye, were dyed with natural dyes to blend in with the tapestry's design.



Fig. 4 On the left, detail on the bottom right of *Mon seul désir* tapestry (33 cm × 29 cm) ©Musée de Cluny. On the right, false colours hyperspectral image in the SWIR range ($R = 2205$ nm; $G = 1575$ nm; $B = 1536$ nm)

Fig. 5 a Reflectance spectra of reference wool (green dots) and silk (red dots), lining seam (blue), woven silk on wool (orange) and area B alias the tapestry background (yellow); **b** Up, an undyed silk thread was sewn onto the wool reference. Below, the corresponding false colours hyperspectral image in SWIR range ($R = 2205$ nm; $G = 1575$ nm; $B = 1536$ nm)



The white colour of the imagery indicates that they were stitched silk. However, the point analysis showed characteristic bands of silk (2205, 1575 and 1536 nm) and wool (2177, 1506 nm) (Fig. 5a). In order to better understand, in laboratory the phenomenon was reproduced by sewing an undyed silk thread onto a wool reference. Then, a hyperspectral SWIR analysis on the object was performed following the same conditions as the tapestry run (Fig. 5b). The achieved image showed great analogies with the previous one, with the silk thread in white and the wool in green, and with the point analysis showing a mixture of the silk and wool spectrum (Fig. 5a). Because the small thickness of the yarn and the minimal surface area, the signal of the yarn was mixed with that of the fabric in the lower layer. The spectral resolution of the camera was sufficiently accurate to discriminate between the different materials and map them, instead the point analysis failed to do so.

4.3 Dyes and restoration identification

The red and green dyes of the medieval areas were compared with those of the 1889 restoration by using the hyperspectral camera in the visible range and the portable fluorimeter. The databases of reflectance and absorbance spectra ($\log [1/R]$) allowed us to distinguish between the dyes by identifying maximum absorption and inflexion points. It was more reliable to search for absorption features whose wavelength positions are known to remain more constant [58].

Fig. 6 **a** Absorbance and **b** fluorescence spectra of the medieval red background (3 s exposure), the restored red background (3 s exposure), the madder reference (0.2 s exposure) and the cochineal reference (1 s exposure)

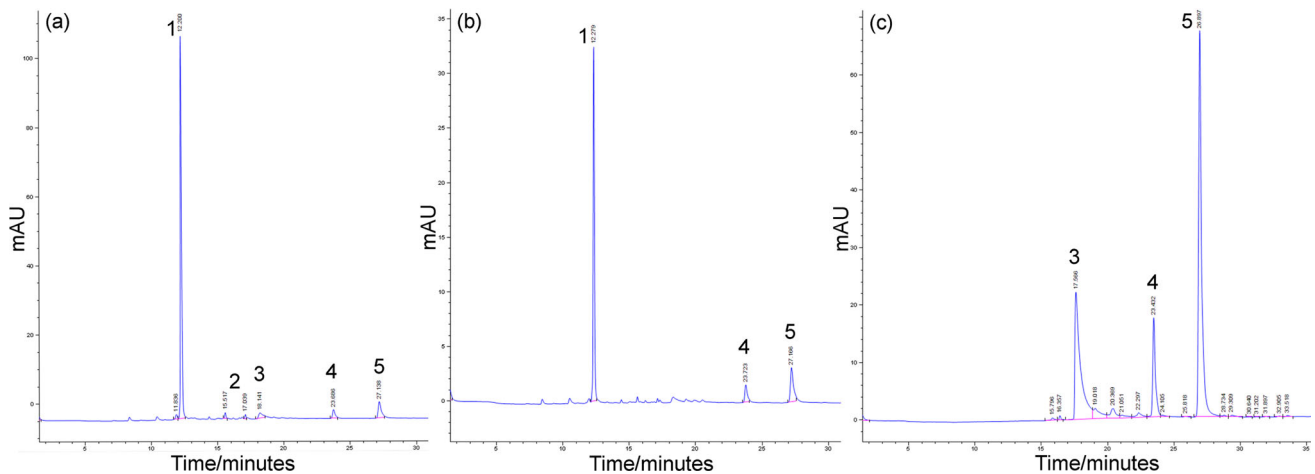
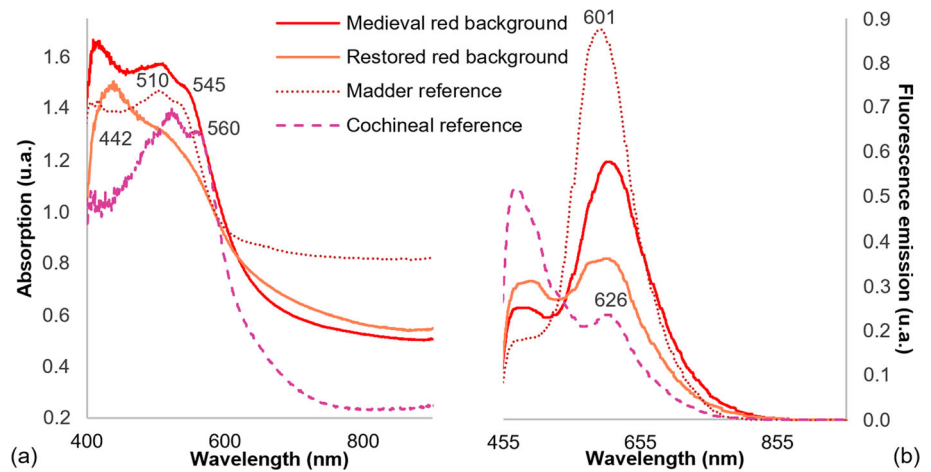


Fig. 7 **a** Chromatogram of the first thread of restored red background; **b** Chromatogram of the second thread of restored red background; **c** Chromatogram of the medieval red background. All traces @485 nm. Compounds: 1 carminic acid, 2 luteolin, 3 pseudopurpurin, 4 alizarin, 5 purpurin

The spectrum acquired on the red dye in the medieval area showed the characteristic absorption bands of madder (510 and 545 nm) [58] (Fig. 6a). Fluorimetry confirmed this result even though we observed a short wavelength shift due most likely to the fluorescence emission of the textile (before 500 nm) [40] (Fig. 6b). The red used for the restored part resulted more difficult to characterise due to a mixture of dyes. The spectral characteristics of reflectance spectra can vary considerably following the addition of another dye. However, the absorbance characteristics of individual components of a mixture can sometimes be distinguished due to the additivity of absorbance [58]. The band of a yellow dye at 442 nm was observed overlapping the red absorbance signal (Fig. 6a). Fluorimetry suggested a mixture of two reds, madder and cochineal, with a broad band between 576 and 615 nm [40] (Fig. 6b). The hypothesis of a mixture of two reds and a yellow in the part restored in 1889 can be confirmed by the chromatographic analyses carried out in 2012. Indeed, the chromatograms in Fig. 7a, b allowed the identification of several madder components (alizarin, purpurin and pseudopurpurin) and carminic acid, which is the main colouring molecule of cochineal [52, 59]. A peak of luteolin, one of the main colouring molecules of weld [59], was also seen at trace level at 485 nm (Fig. 7a). The presence of luteolin was confirmed on the chromatogram at 345 nm (not shown). On the other hand, the chromatogram corresponding to an original red part of the tapestry led to the characterisation of only colouring molecules belonging to madder (Fig. 7c), thus confirming the results obtained with the contactless methods.

Commonly, the green colour in the tapestries was obtained with two dye baths, a blue one and a yellow one. In this study, the reflectance spectra seemed to indicate a mixture of indigotin (absorption band at about 670 nm) [58] and a yellow dye (at about 420 nm) (Fig. 8a). The fluorescence observed at 720 nm (Fig. 8b) is distinctive of compounds found in the indigo dye, such as indirubin [40, 60] or indigo itself [40, 61]. For the medieval part, the blue was probably made from woad (*Isatis tinctoria L.*), according to the archives “*Observation et quelques moyens d’épreuves pour reconnaître les couleurs employées dans la teinture des laines et soies de tapisserie en France*” of the *Mobilier National* in Paris (MM/827 Portefolios n°1: Teinture 1939–1965), while indigo (*Indigofera tinctorial*) was preferred in the nineteenth century. In the medieval period, the yellow could have been made from weld, broom, yellow wood or saw-wort [27].

Fig. 8 **a** Reflectance and **b** fluorescence of the medieval green leaf (5 s exposure), the restored green leaf (3 s exposure) and the green reference (1 s exposure)

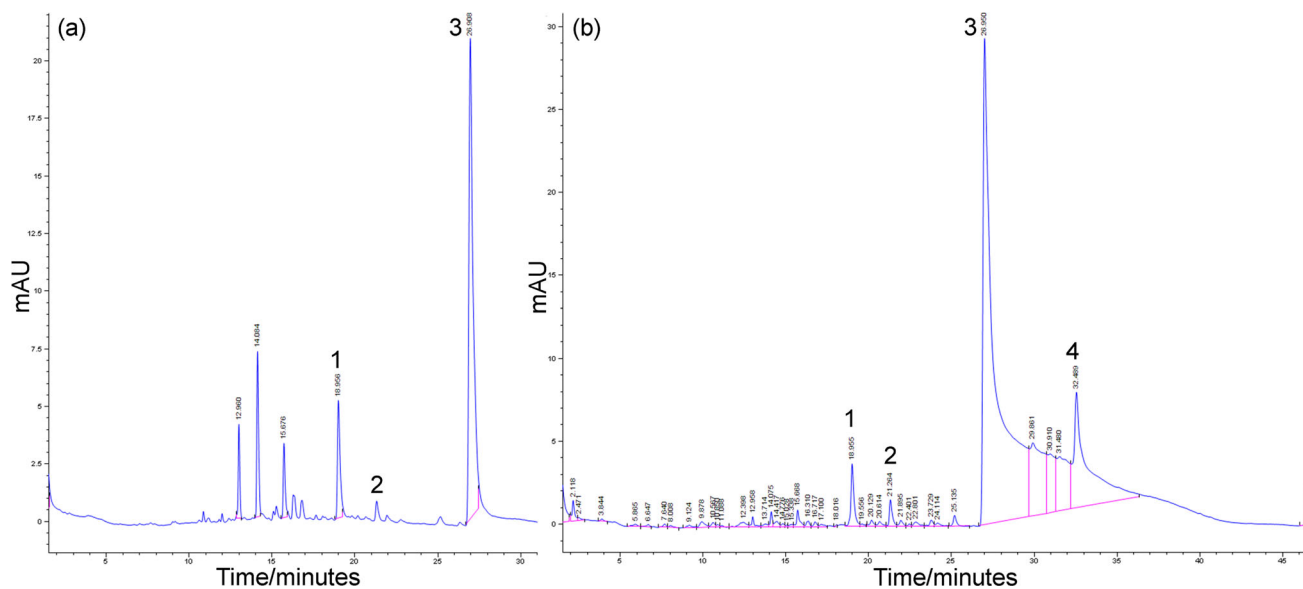
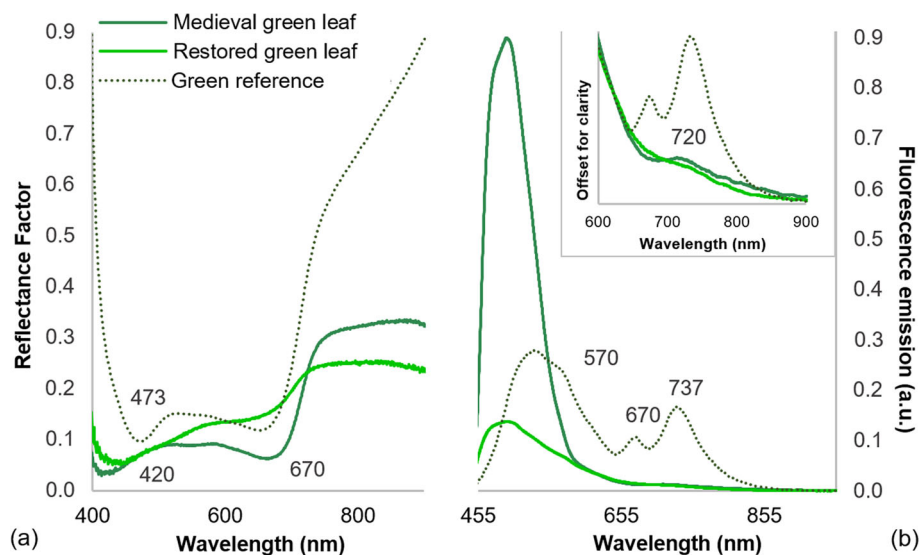


Fig. 9 **a** Chromatogram of the medieval green leaf; **b** Chromatogram of the restored green area. All traces @345 nm; Compounds: 1 Luteolin, 2 Apigenin, 3 Indigotin, 4 Indirubin

Chromatography made possible the identification of the dyes used for green shade. Figure 9a shows the chromatogram of an original green area of the tapestry. Both luteolin (with apigenin and a series of its glycosides) and indigotin (with some indirubin) were observed. These results suggested respectively the use of weld and a blue (preferentially woad) for this green colour [59]. The same colouring molecules can be found in the restored part (Fig. 9b). However, luteolin seems less present. This could be due to the advanced state of degradation of the tapestry since it is known that yellow dyes on wool degrade faster than blue on wool [10].

The elaboration of infrared false colour images from the hyperspectral spectroscopy in the visible range allowed further observations of the tapestry. The IRFC image revealed orange spots corresponding to an old restoration, probably different from the one carried out in 1889 (Fig. 10a). The comparison with the colour chart showed that the original red part of the tapestry appeared yellowish in the same way as the madder (Fig. 10b), as identified with HPLC–UV–VIS above. Moreover, the synthetic alizarin in the colour chart appears orange in IRFC. Thus, IRFC imaging could be used to distinguish the madder from the synthetic alizarin. This fact is quite remarkable since alizarin is one of the madder's main colouring molecules, with purpurin and pseudopurpurin. However, it was currently impossible to confirm that alizarin was used to restore this area of the tapestry, based solely on comparing the colours of the samples in our database and the restored areas under IRFC.

The analysis showed that the absorption spectrum of alizarin differs from the one of madder (Fig. 11). Although, the alizarin spectrum did not match completely with the spectrum of the restored area. The shoulder at 560 nm could correspond to cochineal, but in IRFC cochineal appears yellowish and not orange as in the case of this restoration. In the spectra obtained from 3 of the

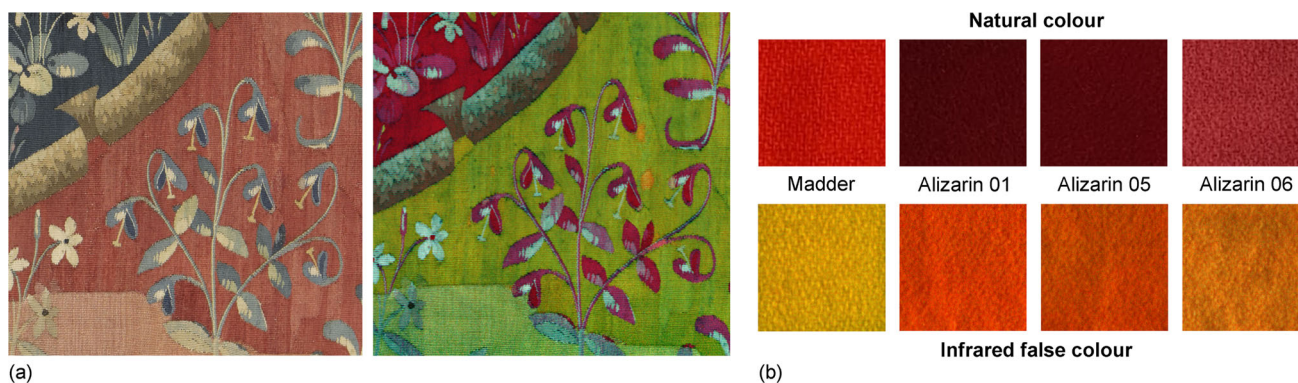
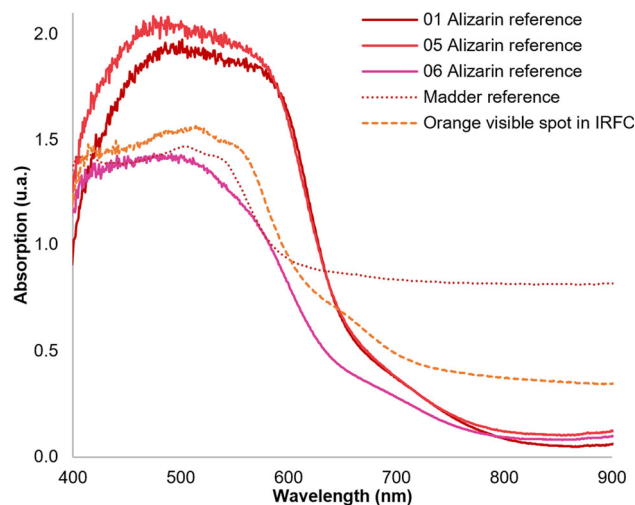


Fig. 10 **a** Detail of *Mon seul désir* tapestry (37 cm × 34 cm) ©Musée de Cluny in visible range and in false colour hyperspectral image in VIS range ($R = 900$ nm; $G = 650$ nm; $B = 540$ nm); **b** Photography of 3 different recipes of Alizarin in visible range and in false colours hyperspectral image in the VIS range ($R = 900$ nm; $G = 650$ nm; $B = 540$ nm)

Fig. 11 Absorption spectra of 3 different recipes of Alizarin, the madder reference (dotted line red) and the visible orange spot in IRFC hyperspectral image (dotted line orange)



alizarin recipes, the absorption bands of alizarin (between 414 and 610 nm) seemed to change significantly depending on the recipe studied (Fig. 11). Many studies have mentioned this phenomenon, mainly when the pH varies [62, 63]. It is also essential to consider the effect of potential impurities and alterations to the tapestry, which may have had an impact on the measured spectra. Indeed, the spectra in our database were based on new and recent samples, whereas the tapestry has suffered the effects of time. The tapestry's lack of natural white wool hampered the possibility to confirm the hypothesis of the use of alizarin [64] and further analyses are needed.

5 Conclusion

This study highlighted the importance of contactless methods (hyperspectral imaging in the VNIR and SWIR ranges, along with portable fluorimetry [LED μ SF]) combined with HPLC–UV–VIS for identifying both the original materials and those employed during the restoration of the tapestry *Mon seul désir*.

Microscopic examination of the lower section of the tapestry, restored in 1889, uncovered the use of the *chiné* technique in its weaving. This enhanced our understanding of the restoration process and enabled a more accurate identification of materials through spectroscopic techniques. It is interesting for the history of the restoration to know that, instead of dyeing new fibres with the desired colour of the medieval part, the restorer mixed two or three threads of different colours to achieve shades close to the medieval ones. This could be for economic reasons (choosing thread already dyed in the Gobelins store) or aesthetic ones, such as to create the illusion of an old tapestry.

The imaging capabilities provided by the SWIR hyperspectral camera once again demonstrated its proficiency in mapping textiles. The distribution of wool and silk within the tapestry was revealed, including those invisible to the naked eye, such as the silk stitches employed to secure the lining. The combined use of hyperspectral VNIR and LED μ SF successfully led to the spectral identification of dye mixtures in the *chiné* technique, such as madder, cochineal, and yellow dye (with weld being the most prevalent) for the red regions associated with the Jules Andrés Lavaux restoration. A combination of weld and indigoid was identified in the green

areas. Natural dyes, therefore, have been employed in this restoration, as in the medieval sections where madder was used for the red background and a combination of weld and indigoid for the green. HPLC–UV–VIS validated the results obtained. So, natural dyes were used to reweave the restored band in the bottom of the tapestry, not synthetic dyes, as has been said for a long time.

Thanks to IRFC imaging, we proposed an initial hypothesis regarding the presence of a synthetic red dye (alizarin appears to be a plausible candidate) in some of the reweaving of medieval areas.

This research emphasises the importance of a multi-method approach that combines initial screening by contactless techniques with punctual invasive methods (fibre extraction) only in areas defined to be representative. The proposed method successfully characterised the materials from different periods constituting the Lady and the Unicorn tapestry. The ongoing examination of mordants employed in the restored section of this tapestry, using portable XRF, will complement the current data improving the understanding of its materials.

Acknowledgements Thanks to Béatrice de Chancel-Bardelot, curator at the time of this study of the *Musée de Cluny* in Paris, for authorizing access to the collection. Thanks to the *Musée des Abattoirs* in Toulouse for their welcome during the analysis campaign. Many thanks to Charlotte Marembert for exchanges and initiation to dyeing during the colour chart sample creation. We are also grateful to Emmanuel Pénicaut, curator at the *Mobilier National* and *Manufactures Nationales*, for the access to the dyeing and restoration workshops of the *Manufactures des Gobelins*, as well as to all his team. Thanks to the *Archives Nationales* for their welcoming and enabling us to consult the different sources. The authors would also like to sincerely thank Raphaëlle Déjean and Thalia Bajon-Bouزيد, private textile conservators-restorers, for their help and availability for this study. We want to thank Francesca Galluzzi for her help and encouragement. Finally, this study received financial support from the French government in the framework of the University of Bordeaux's IdEx "Investments for the Future" program/GPR Human Past.

Funding None.

Data Availability Statement This manuscript has associated data in a data repository. [Authors' comment: All data included in this manuscript are available upon request by contacting with the corresponding author.]

Declarations

Conflict of interest The authors have no conflicts of interest to declare that are relevant to the content of this article.

References

1. J. Zhou, L. Yu, Q. Ding, R. Wang, Textile fiber identification using near-infrared spectroscopy and pattern recognition. *Autex Res. J.* **19**, 201–209 (2019). <https://doi.org/10.1515/aut-2018-0055>
2. J.K. Delaney, P. Ricciardi, L. Glinsman, M. Palmer, J. Burke, Use of near infrared reflectance imaging spectroscopy to map wool and silk fibres in historic tapestries. *Anal. Methods* **8**, 7886–7890 (2016). <https://doi.org/10.1039/C6AY02066F>
3. A.-M., Hacke, C.M. Carr, A. Brown, Characterisation of metal threads in Renaissance tapestries. *Proc Met* 415–426 (2004)
4. M.A. Maynez-Rojas, E. Casanova-González, J.L. Ruvalcaba-Sil, Identification of natural red and purple dyes on textiles by fiber-optics reflectance spectroscopy. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* **178**, 239–250 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.02.019>
5. A. Baroni, V. Comite, V. Guglielmi, M. Casanova, P. Redegalli, P. Fermo, Identification of natural dyes in historical tapestries, a LC-MS/MS approach. *J. Phys. Conf. Ser.* **2204**, 012065 (2022). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2204/1/012065>
6. I. Degano, J.J. Łucejko, M.P. Colombini, The unprecedented identification of Safflower dyestuff in a 16th century tapestry through the application of a new reliable diagnostic procedure. *J. Cult. Herit.* **12**, 295–299 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.culher.2011.02.003>
7. D. Tamburini, J. Dyer, Fibre optic reflectance spectroscopy and multispectral imaging for the non-invasive investigation of Asian colourants in Chinese textiles from Dunhuang (7th–10th century AD). *Dyes Pigments* **162**, 494–511 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.10.054>
8. L. Troalen, A. Hulme, Analysis of historical dyes in heritage objects. *Anal. Methods* **13**, 558–562 (2021). <https://doi.org/10.1039/D0AY90167A>
9. A. Vasileiadou, I. Karapanagiotis, A. Zotou, UV-induced degradation of wool and silk dyed with shellfish purple. *Dyes Pigments* **168**, 317–326 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.04.068>
10. H. de La Codre, C. Aupetit, R. Chapoulie, L. Servant, A. Mounier, Lightfastness of Blue Indigo in 18th-century French Tapestries, in *Dyes in History and Archaeology 37/40*. (Archetype Publications, London, 2023), pp.131–142
11. M.-Y. Li, Y. Zhao, T. Tong, X.-H. Hou, B.-S. Fang, S.-Q. Wu, X.-Y. Shen, H. Tong, Study of the degradation mechanism of Chinese historic silk (*Bombyx mori*) for the purpose of conservation. *Polym. Degrad. Stab.* **98**, 727–735 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.12.021>
12. C. Chavanne, Les couleurs de la Tapisserie de Bayeux. Ph.D. in Chemistry, Sorbonne University (2022)
13. H. de La Codre, Textiles et colorants des tapisseries : développement d'une méthodologie d'analyses sans-contact. Le cas des tapisseries fines dites "Verdures" d'Aubusson. PhD in the physics of archaeomaterials, University of Bordeaux Montaigne [in press] (2023)
14. M. Hacke, *Investigation into the Nature and Ageing of Tapestry Materials* (University of Manchester, Doctor of philosophy, 2006)
15. F. Pozzi, G. Poldi, S. Bruni, E. De Luca, V. Guglielmi, Multi-technique characterization of dyes in ancient Kaitag textiles from Caucasus. *Archaeol. Anthropol. Sci.* **4**, 185–197 (2012). <https://doi.org/10.1007/s12520-012-0092-5>
16. F. Sabatini, M. Bacigalupo, I. Degano, A. Javér, M. Hacke, Revealing the organic dye and mordant composition of paracas textiles by a combined analytical approach. *Herit. Sci.* (2020). <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-50791/v1>
17. T. Ferreira, H. Moreiras, A. Manhita, P. Tomaz, J. Mirão, C.B. Dias, A.T. Caldeira, The liturgical cope of D. Teotónio of Braganza: material characterization of a 16th century pluviale. *Microsc. Microanal.* **21**, 2–14 (2015). <https://doi.org/10.1017/S1431927614013440>
18. D. Tamburini, J. Dyer, C. Cartwright, First evidence and characterisation of rare chrome-based colourants used on 19th-century textiles from Myanmar. *Dyes Pigments* **218**, 111472 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2023.111472>

19. D. Tamburini, A. Davit, B. Turina, G. Vandenbeusch, Compositional and micro-morphological characterisation of red colourants in archaeological textiles from Pharaonic Egypt. *Molecules* **24**, 3761 (2019). <https://doi.org/10.3390/molecules24203761>
20. A. Enas Abo El Enen, Technical investigation and conservation of a tapestry textile from the Egyptian textile museum. Cairo (2018). <https://doi.org/10.5281/zenodo.1409804>
21. N. Fahim, Conservation of a Coptic Tapestry Fragment from Red Monastery Excavation, in *Handbook of Museum Textiles*, 1st edn., ed. by S. Jose, S. Thomas, P. Pandit, R. Pandey (Wiley, 2022), pp.303–318
22. F. Joubert, La tenture de la Dame à la Licorne. In: *La tapisserie médiévale au Musée de Cluny*. Ministère de la culture et de la communication, Editions de la Réunion des musées nationaux, pp 66–92 (1987)
23. Musée de Cluny - Musée national du Moyen Âge (2013) La Dame à la Licorne comme vous ne l'avez jamais vue. Les six tapisseries restaurées, présentées dans leur nouvel écrin
24. E. Taburet-Delahaye, La dame à la licorne. Réunion des musées nationaux, Paris (France) (2007)
25. J. Guiffrey, Histoire de la tapisserie : depuis le moyen âge jusqu'à nos jours. Alfred Mame et fils (1886)
26. M. Pastoureau, DU BLEU AU NOIR : Éthiques et pratiques de la couleur à la fin du Moyen Âge. pp 9–21 (1988)
27. M. Harsch, *La teinture et les matières tinctoriales à la fin du Moyen Âge - Florence, Toscane* (PhD in History and Civilisation, Medieval History, University of Paris, Méditerranée, 2020)
28. A. Varichon, Couleurs: pigments et teintures dans les mains des peuples. Seuil (2005)
29. D. Cardon, Le monde des teintures naturelles. Belin (2014)
30. D. Tamburini, C.M. Shimada, B. McCarthy, The molecular characterization of early synthetic dyes in E. Knecht et al's textile sample book "A Manual of Dyeing" by high performance liquid chromatography–Diode array detector—Mass spectrometry (HPLC–DAD–MS). *Dyes Pigments* **190**, 109286 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2021.109286>
31. L. Lalonger, La transition des colorants naturels aux colorants synthétiques et ses répercussions. *Mater. Cult. Rev.* **40**, 19–28 (1994)
32. R.M. Baker, *Nineteenth Century Synthetic Textile Dyes* (Doctor of philosophy, University of Southampton, Their History and Identification on Fabric, 2011)
33. F. Fol, *Guide du teinturier: manuel complet des connaissances chimiques indispensables à la pratique de la teinture* (Lacroix, Paris, 1872)
34. C. Vlachou-Mogire, J. Danskin, J.R. Gilchrist, K. Hallett, Mapping materials and dyes on historic tapestries using hyperspectral imaging. *Heritage* **6**, 3159–3182 (2023). <https://doi.org/10.3390/heritage6030168>
35. J. Dyer, D. Tamburini, E.R. Oonnell, A. Harrison, A multispectral imaging approach integrated into the study of Late Antique textiles from Egypt. *PLoS ONE* **13**, e0204699 (2018). <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0204699>
36. H. de La Codre, F. Daniel, R. Servant, A. Mounier, Investigating the materials used in eighteenth-century tapestries from the three French Royal Manufactories: inputs of hyperspectral approaches. *Eur. Phys. J. Plus* **136**, 1193 (2021). <https://doi.org/10.1140/epjp/s13360-021-02184-3>
37. H. de La Codre, C. Marembert, P. Claisse, F. Daniel, R. Chapoulie, L. Servant, A. Mounier, Non-invasive characterization of yellow dyes in tapestries of the 18th century: influence of composition on degradation. *Color Res. Appl.* **46**, 613–622 (2021). <https://doi.org/10.1002/col.22646>
38. J.K. Delaney, J.G. Zeibel, M. Thoury, R. Littleton, M. Palmer, K.M. Morales, E.R. de la Rie, A. Hoenigswald, Visible and infrared imaging spectroscopy of Picasso's *Harlequin Musician*: mapping and identification of artist materials *in Situ*. *Appl. Spectrosc.* **64**, 584–594 (2010). <https://doi.org/10.1366/000370210791414443>
39. A. Claro, M.J. Melo, S. Schäfer, J.S.S. de Melo, F. Pina, K.J. van den Berg, A. Burnstock, The use of microspectrofluorimetry for the characterization of lake pigments. *Talanta* **74**, 922–929 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2007.07.036>
40. A. Mounier, S. Lazare, G. Le Bourdon, C. Aupetit, L. Servant, F. Daniel, LED μ SF: a new portable device for fragile artworks analyses Application on medieval pigments. *Microchem. J.* **126**, 480–487 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.microc.2016.01.008>
41. C. Clementi, C. Miliari, A. Romani, U. Santamaria, F. Morresi, K. Mlynarska, G. Favaro, In-situ fluorimetry: a powerful non-invasive diagnostic technique for natural dyes used in artefacts. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* **71**, 2057–2062 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.saa.2008.08.006>
42. C. Zaffino, M. Bertagna, V. Guglielmi, M.V. Dozzi, S. Bruni, In-situ spectrofluorimetric identification of natural red dyestuffs in ancient tapestries. *Microchem. J.* **132**, 77–82 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.microc.2017.01.002>
43. R.D. Gillard, S.M. Hardman, R.G. Thomas, D.E. Watkinson, The detection of dyes by FTIR microscopy. *Stud. Conserv.* **39**, 187–192 (1994). <https://doi.org/10.2307/1506597>
44. O.O. Nnorom, G.C. Onuegbu, Authentication of Rothmannia whitfieldii dye extract with FTIR spectroscopy. *J. Text. Sci. Technol.* **05**, 38–47 (2019). <https://doi.org/10.4236/jtst.2019.52004>
45. M. Vagnini, C. Miliari, L. Cartechini, P. Rocchi, B.G. Brunetti, A. Sgamellotti, FT-NIR spectroscopy for non-invasive identification of natural polymers and resins in easel paintings. *Anal. Bioanal. Chem.* **395**, 2107–2118 (2009). <https://doi.org/10.1007/s00216-009-3145-6>
46. M. Fernandez, Développement du SERS pour l'analyse des colorants et des tanins sur des matériaux du patrimoine. INP-ENSIACET (2022)
47. F. Casadio, C. Daher, L. Bellot-Gurlet, Raman Spectroscopy of cultural heritage materials: overview of applications and new frontiers in instrumentation, sampling modalities, and data processing. *Top. Curr. Chem.* **374**, 62 (2016). <https://doi.org/10.1007/s41061-016-0061-z>
48. M. Leona, J. Stenger, E. Ferloni, Application of surface-enhanced Raman scattering techniques to the ultrasensitive identification of natural dyes in works of art. *J. Raman Spectrosc.* **37**, 981–992 (2006). <https://doi.org/10.1002/jrs.1582>
49. J. Liu, L. Ji, L. Chen, K. Pei, P. Zhao, Y. Zhou, F. Zhao, Identification of yellow dyes in two wall coverings from the Palace Museum: evidence for reconstitution of artifacts. *Dyes Pigments* **153**, 137–143 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.01.057>
50. E.S.B. Ferreira, A.N. Hulme, H. McNab, A. Quye, The natural constituents of historical textile dyes. *Chem. Soc. Rev.* **33**, 329 (2004). <https://doi.org/10.1039/b305697j>
51. N. Kahraman, R. Karadag, Characterization of sixteenth to nineteenth century ottoman silk brocades by scanning electron microscopy-energy dispersive x-ray spectroscopy and high-performance liquid chromatography. *Anal. Lett.* **50**, 1553–1567 (2017). <https://doi.org/10.1080/00032719.2016.1236264>
52. J. Wouters, C.M. Grzywacz, A. Claro, A comparative investigation of hydrolysis methods to analyze natural organic dyes by HPLC-PDA - nine methods, twelve biological sources, ten dye classes, dyed yarns, pigments and paints. *Stud. Conserv.* **56**, 231–249 (2011). <https://doi.org/10.1179/204705811X13110713013353>
53. J. Garçon, *La pratique du teinturier Tome III Les recettes types et les procédés spéciaux de teinture* (Gauthier-Villars & Fils, Paris, 1897)
54. E. Knecht, *Manual of dyeing: for the use of practical dyers, manufacturers, students and all interested in the art of dyeing* (Charles Griffin and company, London, 1917)
55. A. Mounier, S. Lazare, F. Daniel, LED μ SF : un nouvel outil pour l'étude de la fluorescence UV des matériaux du patrimoine culturel. In: *Instrumentation portable. Quels enjeux pour l'archéométrie ?*, Éditions des Archives Contemporaines. pp 99–121 (2020)
56. J.-J. Ezrati, Les effets de la composition spectrale des sources électriques sur la conservation des objets du patrimoine. *Lett L'OCIM* 5–11 (2013). <https://doi.org/10.4000/ocim.1193>

57. J. Workman, L. Weyer, *Practical Guide and Spectral Atlas for Interpretive Near-Infrared Spectroscopy*, 2nd edn. (CRC Press, Boca Raton, 2012)
58. M. Aceto, A. Agostino, G. Fenoglio, A. Idone, M. Gulmini, M. Picollo, P. Ricciardi, J.K. Delaney, Characterisation of colourants on illuminated manuscripts by portable fibre optic UV–visible–NIR reflectance spectrophotometry. *Anal. Methods* **6**, 1488 (2014). <https://doi.org/10.1039/c3ay41904e>
59. W. Nowik, Dyes | Liquid Chromatography. In: Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering. Elsevier (2013)
60. A. Romani, C. Clementi, C. Miliani, B.G. Brunetti, A. Sgamellotti, G. Favaro, Portable equipment for luminescence lifetime measurements on surfaces. *Appl. Spectrosc.* **62**, 1395–1399 (2008). <https://doi.org/10.1366/000370208786822250>
61. C. Miliani, A. Romani, G. Favaro, A spectrophotometric and fluorimetric study of some anthraquinoid and indigoid colorants used in artistic paintings. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* **54**, 581–588 (1998). [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(97\)00240-0](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(97)00240-0)
62. C. Miliani, A. Romani, G. Favaro, Acidichromic effects in 1,2-di- and 1,2,4-tri- hydroxyanthraquinones. A spectrophotometric and fluorimetric study. *J. Phys. Org. Chem.* **13**, 141–150 (2000). [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-1395\(200003\)13:3%3c141::AID-POC220%3e3.0.CO;2-J](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1395(200003)13:3%3c141::AID-POC220%3e3.0.CO;2-J)
63. H.-Y. Jiang, X.-D. Hu, J.-J. Zhu, J. Wan, J.-B. Yao, Studies on the photofading of alizarin, the main component of madder. *Dyes Pigments* **185**, 108940 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2020.108940>
64. C. Chavanne, L.G. Troalen, I.B. Fronty, P. Buléon, P. Walter, Noninvasive characterization and quantification of anthraquinones in dyed woolen threads by visible diffuse reflectance spectroscopy. *Anal Chem* **94**, 7674–7682 (2022). <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.2c01073>

Springer Nature or its licensor (e.g. a society or other partner) holds exclusive rights to this article under a publishing agreement with the author(s) or other rights holder(s); author self-archiving of the accepted manuscript version of this article is solely governed by the terms of such publishing agreement and applicable law.