

Le laboratoire mobile au chevet des œuvres d'art

Quelques exemples

Philippe Colombar et Ludovic Bellot-Gurlet

- Résumé** L'étude des œuvres d'art, de par les contraintes inhérentes à ce type d'analyse – rareté et/ou caractère unique des objets, pas ou très peu de prélèvement, fragilité et impossibilité de déplacer les objets, variété des matières, etc. – a été l'un des premiers domaines où les instruments transportables puis portables ont été utilisés. Des exemples didactiques choisis au travers des campagnes d'analyses effectuées sur site depuis plus de quinze ans sont présentés, illustrant les difficultés et les progrès réalisés.
- Mots-clés** **Œuvres d'art, patrimoine culturel, analyses, dispositifs portables, spectroscopies.**
- Abstract** **Mobile instruments for works of art studies: some examples**
The study of works of art, due to the constraints inherent in this type of analysis – rarity and/or unique character of the objects, no or restricted sampling, fragility and impossibility of moving objects, variety of materials, etc. – has been one of the first fields where transportable and portable/handheld instruments have been used. Didactic examples chosen through the on-site analysis campaigns performed since more than fifteen years are presented, illustrating the difficulties and progress achieved.
- Keywords** **Masterpieces, cultural heritage, analysis, mobile instruments, spectroscopy.**

Si les premières analyses d'objets d'art remontent au début du XVIII^e siècle avec les travaux de R.A. Ferchault de Réaumur sur les porcelaines et les aciers [1] (voir encadré 1), l'analyse des objets du patrimoine se développe à partir des années 1950-1960 avec l'essor des méthodes analytiques et des instruments associés [2]. Les analyses des compositions chimiques et/ou des structures de la matière sont alors employées afin d'identifier les matériaux, les matières premières et de documenter les techniques anciennes.

Les premières techniques analytiques dont l'usage s'est développé dans le domaine sont d'une part, pour les analyses élémentaires, les spectroscopies d'émission atomique (dites aussi « de flamme »), la spectroscopie de fluorescence X (XRF, « X-ray fluorescence ») et l'activation neutronique (NAA, « neutron activation analysis »), et d'autre part, pour les analyses structurales, la diffraction des rayons X (XRD, « X-ray diffraction »). Par rapport aux méthodes chimiques en voie humide, ces nouvelles approches pour l'analyse élémentaire permettaient de doser simultanément et très efficacement de nombreux éléments chimiques en limitant la quantité de matière consommée. Mise à part l'analyse par activation neutronique qui est parfois réalisée directement sur un objet – ce qui implique ensuite un isolement de celui-ci le temps que son activité radioactive revienne à un niveau autorisant sa manipulation –, l'ensemble de ces mesures doivent alors être réalisées sur prélèvements.

Les aspects microanalyse sont eux très largement associés à la microscopie électronique avec, au-delà des études morphologiques, des analyses élémentaires réalisées grâce au couplage avec l'analyse EDS (« energy dispersive (X-ray) spectroscopy »). Dans les années 1990, le développement des faisceaux extraits pour les analyses utilisant

Encadré 1

Les origines de l'archéométrie

Les travaux de René Antoine Ferchault de Réaumur (1683-1757) sur l'analyse des porcelaines et la transformation du verre en porcelaine, comme ceux sur l'acier [1], peuvent être considérés comme les premières analyses scientifiques d'objets d'art. Quelques années auparavant, à Dresde et Meissen en Saxe, Ehrenfried Walther von Tschirnhaus (1651-1708) et Johann Friedrich Böttger (1682-1719) conduisirent une recherche systématique des matières premières (kaolins, sables, fondants) et développèrent les technologies de cuisson à très haute température nécessaires à la réalisation des premières porcelaines dures européennes, mais aucun recueil de leurs travaux ne nous est parvenu.

La démarche de Réaumur s'épanouit pour les céramiques et le verre avec des personnalités marquantes comme avec Alexandre Brongniart (1770-1847), le duc Honoré T. d'Albert de Luynes (1802-1867), L. Alphonse Salvétat (1820-1882), Théodore Deck (1823-1891)... qui analysèrent les compositions d'une grande variété d'objets céramiques ou en verre [2].

Ces analyses étaient totalement destructives : par exemple, en 1815, Humphry Davy (1778-1829) demandait de larges fragments de peintures murales trouvées à Pompéi et de pigment de bleu égyptien pour les analyser. Plus de cent ans plus tard, en 1922, Herbert A. Eccles et Bernard Rackham réclamaient encore plusieurs pièces d'un service de porcelaine pour en analyser la composition de la pâte et de l'émail. Les analyses étaient faites selon les techniques chimiques de mise en solution par broyage, attaque acide (HF + H₂SO₄ et/ou eau régale) et solubilisation en creuset de platine, précipitation et pesage sélectivement pour chaque élément. L'analyse des quelques dixièmes de millimètres de couches d'émail nécessitait donc de très grandes quantités d'objets ! Ces approches ont été utilisées jusque dans les années 1960.

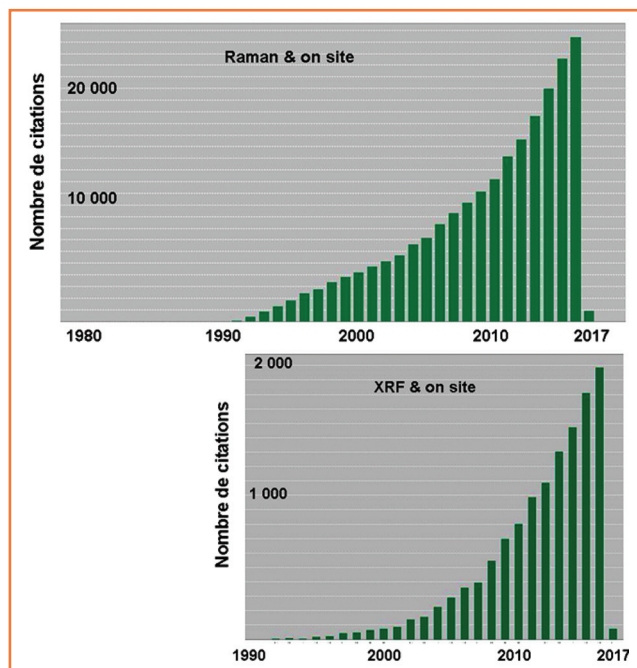


Figure 1 - Évolution du nombre de citations *Web of Science*™ pour les mots « Raman & on site » et « XRF & on site » visualisant le développement de l'usage des spectromètres mobiles XRF et Raman. Bien que les dispositifs mobiles XRF soient apparus en même temps que les dispositifs Raman, leur utilisation « académique » significative est plus tardive.

les accélérateurs de particules, PIXE (« particle induced X-ray emission ») et/ou PIGE (« proton induced gamma emission »), ont permis d'étendre les microanalyses non invasives sans limitations importantes sur la géométrie des objets, en particulier avec l'accélérateur AGLAE du CR2MF (Palais du Louvre, Paris) [3], le seul dispositif de cette nature consacré uniquement à l'analyse des objets d'art. C'est aussi à partir des années 1990 que se sont développées les analyses micro-invasives utilisant l'ablation laser combinée à l'analyse par plasma couplé par induction associée à la spectrométrie de masse (« laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry », LA-ICP-MS) [2]. De larges possibilités d'application sont ainsi offertes par cette miniaturisation de la prise d'échantillon pour une analyse multi-élémentaire de très grande sensibilité, possibilités qui s'étendent encore avec les dernières générations de ces instruments donnant accès à la mesure des rapports isotopiques.

Au-delà de la démocratisation de ces appareillages analytiques (baisse des coûts, convivialité d'utilisation, robustesse...), qui offre des accès de plus en plus larges pour les analyses des objets anciens, la révolution suivante arrive dans les années 2000 avec la diminution en taille des instruments qui autorise les analyses hors des laboratoires, comme le montre la *figure 1* présentant le nombre de citations *Web of Science*™ concernant les analyses Raman ou XRF sur site.

Au laboratoire, sur prélèvement ou sur de petits objets, toutes les techniques disponibles peuvent être utilisées [2-6]. Avec au départ des prototypes, puis de plus en plus des instruments commerciaux, l'analyse élémentaire par fluorescence X (pXRF) et par LIBS (« laser-induced breakdown spectroscopy »), une variante de la spectroscopie d'émission atomique [2], les analyses structurales par diffraction X, spectroscopies Raman et infrarouge [2], peuvent être effectuées sur site (bâtiments, abri sous roche...) ou au musée directement sur les objets, sans prélèvements. Bien que

certaines limites soient inhérentes à ces approches sur site sans prélèvements, comme des performances réduites pour certains instruments ou des analyses restreintes à la surface « accessible » des objets, elles ouvrent de nouvelles perspectives en élargissant le champ des objets étudiés et les problématiques pouvant être traitées.

Cette multiplication des possibilités analytiques permet de passer d'une analyse de quelques pièces à l'étude de séries, en d'autres termes, de passer d'une étude limitée de fragments d'objets ou de prélèvements à l'étude globale d'objets plus communs ou de plus larges représentativités des observations, mais aussi à l'analyse d'objets exceptionnels, trop précieux, fragiles ou rares pour être transportés hors de leur lieu de conservation. Ceci permet de développer des problématiques larges à l'échelle de productions, de régions, de périodes, pour documenter l'histoire des techniques ainsi que les sociétés anciennes et leurs interactions (l'histoire « connectée »). Ce sont aussi les études relatives à la conservation du patrimoine qui deviennent possibles, pour comprendre *in situ* les mécanismes de vieillissement/d'altération, diagnostiquer l'état des objets et évaluer des protocoles de restauration.

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

Nous illustrons ci-après au travers de quelques exemples le potentiel du travail sur site avec une sélection de travaux du LADIR (ex LASIR) et de son successeur MONARIS, laboratoires engagés dans l'étude des œuvres/objets d'art et des matériaux du patrimoine depuis une quarantaine d'années. L'origine de cette activité remonte à l'invention de la MOLE (« molecular laser examiner » : le microscope Raman) par le LASIR, en étroite collaboration avec la société Dilor [7], qui permit les premières caractérisations Raman pour une variété de problématiques concernant la connaissance et la conservation du patrimoine. Actuellement, quatre types d'instruments mobiles sont utilisés à MONARIS : des spectromètres Raman excités par des lasers verts (532 nm) ou proche infrarouge (785 nm), des spectromètres de réflectance UV-visible à fibre optique (FORS), des spectromètres de fluorescence X portables (pXRF) et des spectromètres de réflectance/absorption (ATR) infrarouge. Toutes ces techniques optiques permettent une analyse non invasive, sans ou quasi sans contact avec l'objet. La miniaturisation des dispositifs permet leur transport sur le lieu de conservation des objets, mais offre aussi une approche « non agressive » de l'analyse en favorisant l'accès aux œuvres sous la responsabilité des personnes en charge de leur conservation. Au-delà, transporter les mesures hors du laboratoire facilite la possibilité de rassembler les différents acteurs impliqués dans ces études interdisciplinaires. La *figure 2* montre l'un des tout premiers dispositifs mobiles d'analyse Raman issu de l'assemblage des parties développées pour l'analyse en milieu industriel : rack contenant un spectromètre sans partie mobile (donc sans besoin de réglage), fibres optiques de plusieurs mètres de



Figure 2 - En haut, premier dispositif mobile (2003, [8]) montrant le rack sur roulette comprenant le spectromètre (1, flèche noire), le laser YAG refroidi par air (2, flèche verte), les fibres optiques (3, flèche rouge) et la tête de mesure déportée analysant une porcelaine de Médicis (4, flèche mauve) au musée national de la Céramique (Cité de la Céramique, Sèvres). En bas, les différents composants (spectromètre, laser et dispositifs électroniques de commande) d'un système de dernière génération à haute détectivité tiennent sur les couvercles des caisses de transport. Noter le spectre (raies « fines » Raman sur le fond croissant de fluorescence) mesuré sur un bol de porcelaine émaillé produit pour un empereur Qing au musée national des arts asiatiques-Guimet ; un tissu noir doit recouvrir l'objet et la tête pendant la mesure pour éviter la « pollution lumineuse » des éclairages et assurer la protection des opérateurs (photos P. Colombar, DR).

longueur et tête de mesure déportée pour aller au plus près de l'objet [8].

Quelques exemples d'œuvres analysées

La palette du peintre gothique (figure 3)

Les études des pigments utilisés dans les peintures sur panneau de bois restent rares, et en particulier celles concernant le XVI^e siècle et les périodes antérieures. La quasi-absence de liant organique dans les manuscrits illuminés fait que les pigments de ces ouvrages sont beaucoup mieux connus. Longtemps, les analyses ont été réalisées par fluorescence X, mais ces analyses élémentaires ne permettent pas toujours d'identifier l'ensemble des phases colorantes (comme les organiques) ou de préciser la nature exacte des phases utilisées. La possibilité offerte par un collectionneur d'analyser un panneau d'une *Lamentation du Christ Mort* du début du XVI^e siècle a permis l'identification complète de la palette utilisée par l'artiste : blanc de plomb ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$), calcite (CaCO_3), gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) pour les tons blancs ; vermillon (HgS), rouge de plomb (minium Pb_3O_4), litharge (PbO), hématite (Fe_3O_4) pour les rouges ; azurite ($2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$), indigo ($\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$),

Encadré 2

Art rupestre San : analyse et conservation

Le peuple San, appelé aussi Buschmann ou Boschiman, a vécu pendant des millénaires sur une grande partie de l'Afrique du Sud et de la Namibie. Depuis plus de 70 000 ans et jusqu'au milieu du XX^e siècle, il a réalisé des peintures rupestres d'abord non figuratives, puis figuratives, sur les parois de nombreux abris sous roche.

Dans le cadre d'une collaboration avec l'Université de Pretoria et le RARI (Rock Art Research Institute) de l'Université de Witwatersrand (Johannesburg), plusieurs sites de peintures rupestres, à Giant's Castle dans les montagnes de l'uKhahlamba-Drakensberg Park, province du KwaZulu-Natal, un site patrimoine mondial de l'UNESCO et à RSA, BUF1, un site dans la province est du Cap, les sites non gardés portant un nom codé pour leur protection, ont été étudiés *in situ*. Les objectifs étaient d'identifier les pigments et d'évaluer le degré de conservation des peintures par investigation de la couche minérale recouvrant les pigments. Ceci a nécessité un transport à dos d'hommes sur près de 5 km par un sentier de montagne de l'instrumentation scientifique (lasers, spectromètres, optiques et pied, environ 75 kg) et du générateur électrique (75 kg). La configuration du terrain rendait difficile le positionnement et la mise au point au micron près, avec en plus la difficulté de se protéger de la lumière ambiante. Cependant, la comparaison des spectres obtenus avec ceux enregistrés sur des répliques faites par un artiste sud-africain (Steve Bassett) selon les recettes recueillies auprès de peintres San a permis d'identifier les pigments et les problèmes de conservation.

Un film relatant le travail, réalisé par CNRS Images, a été primé au festival international du film archéologique de Bruxelles*.

*Disponible sur <http://videothèque.cnrs.fr/doc=2223>



À gauche : transport par porteurs de l'équipement Raman sur un sentier de montagne pour accéder aux peintures rupestres de Giant's Castle en Afrique du Sud [23]. À droite : la tête déportée analyse les pigments d'un théranthrope (personnage fantastique mi-homme mi-animal) ainsi que les couches d'efflorescence se formant sur la peinture. Photos : C. Paris et A. Tournié, DR.

lapis lazuli ($(\text{Na,Ca})_8[(\text{SO}_4, \text{S,Cl})(\text{AlSiO}_4)_6]$) pour les bleus, ces pigments étant identifiés avec des spectromètres Raman soit portables, soit transportables, excités par différents lasers [9]. Les lasers proche infrarouge (785 nm) et rouge (633 nm) apparaissent les plus efficaces car ils permettent d'identifier respectivement dix et douze agents colorants tandis que seuls trois sont identifiés avec un laser vert. Des examens complémentaires ont aussi été effectués par spectrométrie infrarouge en mode ATR et par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS). La spectrométrie infrarouge identifie plus de sept ingrédients : des pigments comme le smalt (verre contenant ~ 0,5 % en poids de cobalt), le gypse, la calcite, le blanc de plomb, le minium, l'(hydro)cérusite, mais aussi des

liants (triglycérides, protéines, oxalates, acides gras) indiquant l'utilisation d'œufs (technique tempera) et de résine terpénique, attribution confirmée par GC-MS. Comme à cette époque les peintres préparaient eux-mêmes leur matière picturale, l'utilisation de plusieurs agents donnant

des couleurs similaires est une signature de la palette de l'artiste.

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

La couleur bleue est difficilement obtenue dans les verres, l'ion Co^{2+} étant souvent considéré comme le seul colorant donnant un véritable bleu. Peu de minéraux présentent en effet cette couleur ; le principal est le lapis lazuli, une roche riche en lazurite $((\text{Na,Ca})_8(\text{SO}_4, \text{S,Cl})(\text{AlSiO}_4)_6)$, un feldspathoïde rare hébergeant quelques ions sulfure à l'origine de sa couleur : bleu outremer pour l'ion S_3^- et tirant sur le violet pour l'ion S_2^- . Jusqu'à la découverte des mines chiliennes au XVII^e siècle, la principale source de lapis lazuli se trouvait dans les montagnes du Badakhshan en Afghanistan. La céramique étant perçue en Europe comme un art mineur, de nombreux auteurs ont considéré que ce minéral était trop rare pour être utilisé comme pigment d'émail, l'approvisionnement étant difficile à certaines périodes du Moyen Âge et de la Renaissance. Ce pigment était alors réservé aux parties les plus nobles des tableaux destinés à de grands commanditaires. Cependant, en Arménie et le long de la route de la soie, des centaines de m^2 de fresques sont à base de lapis lazuli.

L'étude d'un objet commun, une verseau Lajvardina iranienne du XIII^e siècle, qui s'est avérée colorée en bleu à la fois par des ions cobalt et par des grains de lapis lazuli, nous incita à étudier les chromophores bleus de céramiques et de verres émaillés. En effet, la lazurite étant un silicate de composition très proche de celle du verre, les méthodes d'analyse élémentaire (XRF, LA-ICP-MS, SEM-EDS) faites sur tesson ou micro-prélèvement ne peuvent que noter la présence ou l'absence de cobalt sans discriminer dans la matrice vitreuse la présence du lapis lazuli. Or, excitée par un laser vert, le spectre Raman de la lazurite est résonant et donc la signature des chromophores S_n^- est remarquablement intense.

Nous avons ainsi montré l'utilisation du lapis lazuli pour colorer des verres bleus d'objets de régions et contextes variés, la lazurite étant stable jusqu'à près de 900 °C. C'est le cas de l'émail bleu des verres ptolémaïques du trésor de Begram du I^{er} siècle (musée national des arts asiatiques-Guimet), de rares fragments émaillés de la cour Normande/Souabe (château de Melfi, Soprintendenza ai Beni archeologici della Puglia) et des fameuses lampes émaillées Mamelouk (XIII^e/XIV^e siècles, musée du Louvre et musée des Arts décoratifs) [11-12] (figure 4). Dans certains cas, associé à un pigment jaune (pyrochlores Pb-Sb-Sn-Fe, aussi appelé jaune de Naples), le lapis lazuli est aussi utilisé pour produire la couleur verte.

La très grande rareté des objets émaillés et leur grande fragilité qui excluait tout prélèvement et déplacement pour des analyses ne sont plus des obstacles pour les méthodes mobiles non invasives qui viennent à l'objet.

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

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



Figure 3 - En haut : coupe d'un microfragment (en haut à gauche) montrant la stratigraphie dans une zone peinte en rouge du tableau du XVI^e siècle dont le détail est présenté au-dessus (Coll. privée) [9]. L'utilisation d'objectif de haute qualité à très longue distance de travail, comme ici un objectif x200 à grande ouverture donnant un spot au diamètre inférieur au micron, permet d'analyser un grain de pigment d'un dessin Renaissance (Coll. privée) sans que le spectre soit masqué par la forte fluorescence du support papier [10]. Au milieu et en bas : analyse d'un manuscrit illuminé avec une caméra hyperspectrale (milieu) et par diffusion Raman (bas), Bibliothèque Nationale de France, Paris (photos : P. Colombari, DR).



Figure 4 - Détails d'objets en verre émaillé : à gauche, une bouteille Mamelouk (milieu du XIV^e siècle, Syrie ou Égypte, Collection Département Islam, musée du Louvre) dont l'émail bleu est coloré au lapis lazuli [11] ; à droite, une lampe de mosquée de la fin du XIX^e siècle, attribuée à Philippe-Joseph Brocard (Coll. privée) où l'émail bleu est coloré au cobalt [12] (photos : P. Colombar, DR).

élargit les possibilités d'une connaissance analytique de ces objets.

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

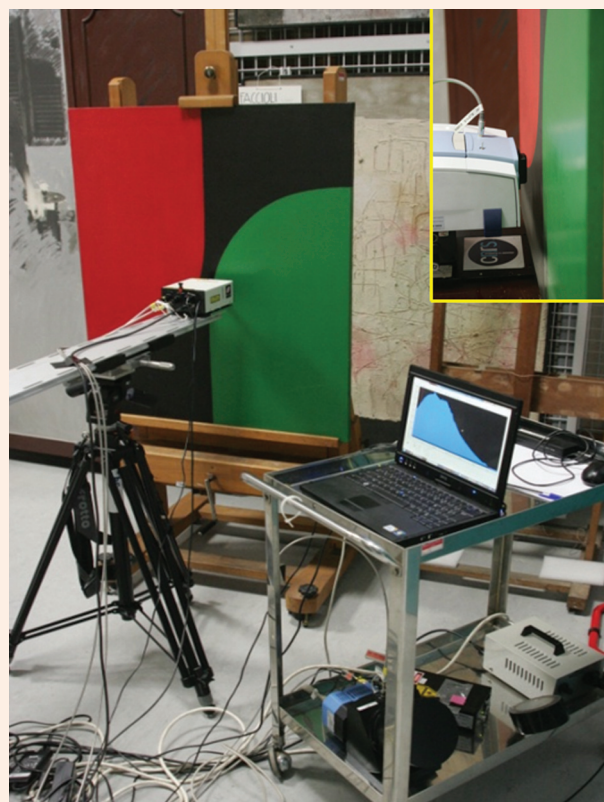
Au IX^e siècle, les difficultés d'approvisionnement en soude produite au Levant conduisirent au remplacement de la composition sodocalcique du verre romain au profit d'une composition potassocalcique préparée à partir de cendres de plantes (fougères, chêne ou algues). À la fin du Moyen Âge, la soude produite en Espagne et dans le sud de la France à partir de plantes permit le retour à une composition sodique. À la fin du XVIII^e siècle, la soude chimique, Leblanc puis Solvay, contribua au développement de la production vitrière. Chacun de ces types de verre a une signature Raman spécifique. La composition des éléments constitutifs d'un vitrail permet ainsi d'identifier les parties médiévales sans ambiguïté. La surface du verre étant lentement attaquée par une atmosphère humide et polluée (lixiviation et multi-fissurations associées), l'intensité du signal Raman mesuré est aussi affectée par cette dégradation et le signal

Encadré 3

Techniques mixtes en Art moderne

Dans les années 1960, de nouveaux matériaux polymères (acryliques, vinyliques) sont utilisés comme liants dans les peintures à usages industriels. Des artistes s'en emparent rapidement pour leurs œuvres. Avec des caractéristiques techniques et esthétiques nouvelles, ils offrent des alternatives aux peintures à base de liants traditionnels : l'huile et la gomme arabique (gouache). L'image de ces matériaux « modernes » est en résonance avec les démarches des artistes souhaitant renouveler l'art. Ces liants synthétiques sont associés à des charges (souvent des oxydes de titane comme le rutile) supportant les pigments à base notamment de phtalocyanines ou de Naphtol AS.

Reconnaître les types de peintures utilisés, c'est-à-dire les liants, n'est pas toujours trivial par une observation visuelle, ce qui impose le recours à des approches analytiques. Au-delà, ceci peut aussi permettre de préciser les charges et les pigments associés pour définir plus précisément les produits mis en œuvre. L'un des premiers enjeux de ces études est de caractériser les différents composants des peintures avec des mesures réalisées en musée ou en réserves, avec des instruments portables, et ceci sans aucun contact avec les œuvres. Deux problématiques complémentaires sont le moteur de ces recherches : d'une part préciser l'histoire de l'usage de ces matériaux nouveaux en regard des démarches et des pratiques des artistes ; d'autre part, la nature des composants des tableaux est une information nécessaire pour définir les conditions de conservation ou proposer des protocoles de nettoyage ou de restauration adaptés.



Étude par spectroscopies infrarouge et Raman de peintures des années 1960 (ici une œuvre de Lia Drei, 1922-2005) à la Galleria Nazionale d'Arte Moderna, Rome [24]. Le spectre infrarouge est recueilli en mode réflexion spéculaire (encart). Photos : P. Colombar, DR.

« brut » permet de comparer l'ancienneté des éléments. Les résultats analytiques permettent une attribution fiable des pièces à l'une des périodes de réalisation au XIII^e ou au XIX^e siècle.



Figure 5 - Détail d'une verrière de la Sainte-Chapelle aux armes de Blanche de Castille en cours d'analyse [13]. La couleur rouge est obtenue par la dispersion de nanoparticules de cuivre, tandis que la couleur jaune vient de la dispersion de nanoparticules d'argent [15-16]. © C. Lebedinsky/CNRS Photothèque.

Au Moyen Âge, la réalisation de certaines couleurs était très délicate, comme le rouge et le jaune des armes de la mère de Saint-Louis, Blanche de Castille. Le rouge est obtenu par du verre flashé alternant des couches de quelques dizaines de microns contenant ou non une dispersion de nanoparticules de cuivre (Cu^0) sur un support transparent « épais » [2]. Cette couleur rouge est due principalement à l'absorption à la résonance plasmon des électrons de la surface des nanoparticules de cuivre. La couleur jaune est de même nature, mais du fait de nanoparticules d'argent créées par diffusion au travers d'une face du morceau de verre à partir d'une pâte argileuse contenant différents ingrédients (figure 5).

Ce n'est qu'au XIX^e siècle que le développement de la synthèse des sulfures et séléniures fournit aux artistes une gamme de couleurs complète et vive allant du rouge (séléniure) au jaune (sulfure). L'incorporation à une matrice vitreuse, brevetée par Welz en 1892, se développa avec les créations Art nouveau. Dans ce contexte, des analyses peuvent aussi permettre de caractériser les productions Art nouveau et les différencier des répliques ou réparations modernes. En effet, les rouges/oranges/jaunes sont obtenus par la dispersion de quelques pourcents de nanoparticules de la solution solide $\text{Cd}_{1-x}\text{M}_x\text{S}_{1-y}\text{Se}_y$ (M : Ba, Zn...), la taille et la composition ajustant la couleur [14]. La signature résonnante Raman, le gap et le seuil d'Urbach (dédduit des mesures de

réflectance UV-visible) identifient avec précision la composition des nanoparticules et caractérisent les techniques et les périodes de production [14].

Les porcelaines des Médicis : l'Europe réinvente la porcelaine

La découverte de la voie maritime vers l'Inde et la Chine par les Portugais provoqua l'arrivée de la porcelaine de Chine en Europe, et la beauté de cette nouvelle matière incita les cours d'Europe à collectionner ces objets. Les textes rapportent qu'à Venise (1519) et à Ferrare (vers 1570), des tentatives de production de porcelaines furent faites, mais aucun objet ne nous est parvenu. De 1575 à 1587, au château de San Marco à Florence, sous la direction du Duc Francesco 1^{er} de Medici, une soixantaine de porcelaines furent produites d'après les sources textuelles et quarante-cinq restent actuellement attribuées à cette production. Il est possible que la production continuât épisodiquement à Florence et à Pise jusque vers 1620. Cette production est contemporaine des faïences de Bernard Palissy en France et des « fritwares » d'Iznik en Turquie. Il faudra attendre plus d'un siècle pour que la porcelaine tendre (une fritware très bien densifiée) soit inventée à Rouen, Saint-Cloud, Chantilly, à la fin du XVII^e siècle, et que vers 1710, la première porcelaine dure (c'est-à-dire avec du kaolin et du feldspath) européenne soit obtenue en Saxe.

Les connaissances concernant la porcelaine de Médicis restaient très limitées car seuls quelques tessons étaient conservés, au Musée de Faenza (Italie) et au British Museum, et avaient pu faire l'objet d'analyses avant l'avènement de mesures non destructives. Le grand céramiste W.D. Kingery réalisa la première analyse en 1985 sur un des trois tessons connus. Le musée national de Céramique de Sèvres possède dix pièces et deux pièces sont au musée Adrien Dubouché à Limoges. Ces pièces décorées en bleu dans le style des porcelaines Ming, présentant des variations de couleurs de pâte et d'émail, ont fait l'objet de la première analyse avec un dispositif Raman portable [8] (figure 6). On observe dans la pâte la présence de quartz et de feldspath, comme dans les porcelaines dures, mais aussi de wollastonite (CaSiO_3), comme dans les porcelaines tendres et les fritwares. On observe aussi la présence d'anatase, ce qui indique une température de cuisson inférieure à 1 200 °C. L'émail est opacifié par des précipités de phosphates de calcium, une technique utilisée pour opacifier les verres islamiques. Le décor bleu est obtenu par un minerai de cobalt riche en arsenic recouvert d'un émail au plomb. Aucune différence notable n'est observée entre les quatre objets analysés à Sèvres et celui analysé à Limoges, malgré les différences de teintes observées visuellement. La porcelaine de Médicis apparaît donc être une pâte hybride entre la porcelaine dure (utilisation de feldspath) et la porcelaine tendre (formation de wollastonite), en accord avec les textes rapportant l'usage d'une terre blanche de Vicence et l'aide d'un artisan Levantin (l'émail est proche de ceux utilisés pour certains verres mamelouk).

Originaux et copies de porcelaines et grès de l'époque moderne

Avec le développement des cabinets de curiosités, les souverains des différentes cours, fascinés par les porcelaines et grès chinois (« *boccaro* »), collectionnèrent ces objets de grand prix, alors inimitables. À Meissen, au tournant des XVII^e-XVIII^e siècles, la production des premières porcelaines



Figure 6 - Assiette et flacon en porcelaine de Médicis en cours d'analyse (Coll. Cité de la Céramique, Sèvres et Limoges) (photo : P. Colombar, DR).

blanches et rouges concurrençaient les productions chinoises. Le succès de ces céramiques auprès des amateurs fit qu'au XIX^e et au XX^e siècles, de nombreuses imitations furent fabriquées et de nombreux musées et collectionneurs se posent aujourd'hui la question de l'authenticité de leurs objets [17-18]. Des critères analytiques permettant de distinguer les régions et périodes de production sont donc recherchés.

L'analyse des toutes premières porcelaines blanches réalisées par Böttger vers 1710 montre une pâte très riche en mullite (seule phase stable du diagramme alumine-silice de composition comprise entre $3 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ SiO}_2$ et $2 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), mais un peu grise. L'émail n'est opacifié que par des microbulles, ce qui ne permet pas d'avoir une porcelaine blanche pouvant rivaliser avec les productions Ming. L'analyse Raman montre que Böttger utilisait une astuce que sa formation de lapidaire lui suggérait : il dispersait sur le tesson avant dépôt et cuisson de l'émail des grains de lapis lazuli, bleus, qui en azurant donnent la blancheur à ses pièces.

Dans le cadre d'une collaboration avec la Cité de la Céramique de Sèvres et l'Art Institute de Chicago, une étude d'un large corpus (70 pièces « rouges » dites « *boccaro* » de collections françaises et américaines) de porcelaines de Böttger a été réalisée en combinant des analyses portables par fluorescence X et spectroscopie Raman. Sachant que la plupart des pièces de la collection de Sèvres ont été obtenues au début du XIX^e siècle par échange entre les manufactures de Sèvres et de Meissen, elles constituent des références de choix. Les contraintes inhérentes à l'analyse non invasive sur site nécessitent de développer des procédures adaptées (mesures d'objets ou d'échantillons référence, travail sur signaux bruts et traitements avancés des données). La figure 7 montre par exemple que les intensités normalisées au silicium des signaux XRF du titane et du fer (comme aussi ceux du manganèse, du rubidium et du strontium) permettent de différencier les objets réalisés par Böttger de ses modèles chinois ou de copies plus récentes. D'un autre côté, l'étude par XRF des « dorures » décorant une partie des pièces montre qu'en fait la plupart ne sont pas à base d'or, mais de poudre de laiton ou bien de sels de mercure.

État de l'art et perspectives

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

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

Les analyses en spectroscopie infrarouge permettent d'accéder à des informations similaires, cependant moins précises sur le plan structural mais plus représentatives des proportions relatives des phases présentes. Pour ces analyses, il est possible de s'affranchir d'un prélèvement avec des mesures en mode « réflexion totale atténuée » (ATR, « attenuated total reflectance ») par contact d'un cristal à haut indice optique (diamant, germanium...) avec la surface à analyser. Si un contact correct entre le cristal et l'échantillon est obtenu – ce qui nécessite une certaine pression qui peut marquer un échantillon « malléable » ou à l'inverse dégrader

le cristal –, les spectres obtenus sont alors quasiment aussi informatifs que les spectres classiquement mesurés en mode transmission. Afin d'éviter tout contact avec l'objet, le mode de mesure en réflexion est aussi possible si la surface à analyser est suffisamment plane. Les appareillages sont généralement conçus pour recueillir préférentiellement le signal concernant soit la réflexion diffuse, soit la réflexion spéculaire, la première étant prédominante pour les échantillons « rugueux », la seconde pour les échantillons « lisses ». Comme le spectre résultant contient à la fois les informations sur l'état optique de la surface et sur la chimie de l'échantillon, calculer l'un nécessite de connaître l'autre. Puisque la qualité de surface des objets typiquement étudiés est très variable, il n'est en principe possible de calculer des spectres d'absorbance significatifs à partir des spectres de réflexion que dans le cas où l'approximation d'une surface totalement réfléchissante ou totalement diffusante est valide. Selon les situations, ces mesures sans contact en mode réflexion peuvent donc donner des signatures délicates à interpréter. Généralement, c'est grâce à des comparaisons avec des bases de données de spectres de composés de référence présentant des caractéristiques semblables que sont réalisées les identifications. Du côté des dimensions des zones analysées en spectroscopie infrarouge, elles vont au mieux de quelques centaines de μm^2 pour le mode ATR, à la centaine de mm^2 pour les modes réflexion.

Pour les mesures de réflectance dans le domaine UV-visible-NIR à l'aide de sondes utilisant des fibres optiques (FORS, « fiber optics reflectance spectroscopy ») [14, 19-20], les identifications de composés nécessitent aussi de disposer de références. Les identifications des arrangements moléculaires/transitions électroniques sont très efficaces pour l'identification des chromophores (ions de transitions, plasmons, gaps... [19-20]), mais pas toujours spécifiques/univoques

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

Du côté des analyses par fluorescence X (XRF), selon les dispositifs, les mesures sont effectuées avec un quasi-contact ou une distance pouvant aller jusqu'à quelques centimètres [17]. Cela dépend des compromis/choix réalisés pour garantir la reproductibilité d'une distance de travail et/ou les éléments (énergies des rayons X) à détecter et du besoin de limiter l'absorption de la fluorescence dans l'air (avec l'utilisation possible d'une petite pompe à vide ou d'un flux d'hélium pour exclure l'air de l'essentiel du chemin de collection des rayons X). Selon les échantillons analysés, l'obtention de mesures quantitatives peut s'avérer délicate en raison des interactions entre les excitations/émissions X et l'échantillon (avec toutes ses hétérogénéités) qu'il faut correctement modéliser. Mais ces dernières années, les savoir-faire nécessaires se sont développés avec la multiplication des études. Les surfaces d'analyse minimales en XRF sont largement millimétriques pour les dispositifs courants, mais il faut aussi considérer les profondeurs sondées qui varient selon l'élément mesuré, les caractéristiques des objets et l'instrument utilisé.

D'une façon générale, les technologies des instruments cités ici sont actuellement matures, et même si des progrès réguliers sont toujours d'actualité pour encore élargir des performances ou potentialités d'application, ces nouvelles potentialités techniques de « mesures mobiles » renouvellent déjà complètement le champ des potentiels d'analyse et, point important, les stratégies analytiques possibles [2, 21-22].

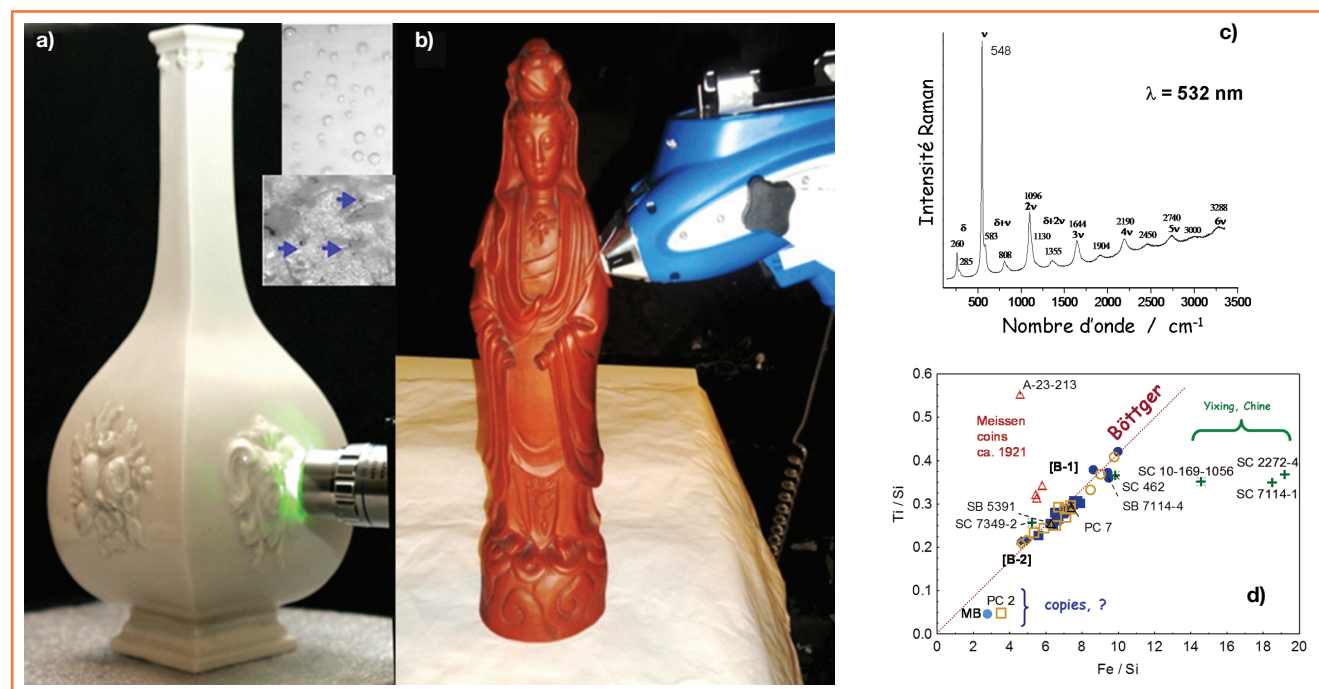


Figure 7 - Exemples de premières porcelaines blanches (a) [14] et rouges « boccaro » (b) [18] réalisées par J.F. Böttger à Meissen au tout début du XVIII^e siècle, analysées au musée national de Céramique (Sèvres) avec un microspectromètre Raman (a) et un spectromètre XRF (b) ; les inserts montrent en (a) les microbulles opacifiant l'émail et la dispersion de grains de lapis lazuli (flèches) ; un spectre Raman résonnant caractéristique du lapis lazuli est montré en (c), et en (d) un exemple de diagramme binaire (signaux des éléments Ti et Fe normalisés par rapport à celui de l'élément Si) identifiant les productions Böttger (alignées sur une droite à l'origine car faites avec les mêmes matières premières) parmi des productions chinoises, des copies ou des productions de Meissen du XX^e siècle (photos : P. Colombar, DR).

Les auteurs remercient toutes les personnes ayant permis l'accès aux œuvres, ainsi que les nombreux collègues, post-docs, doctorants et étudiants ayant contribué à ces travaux.

Références

- [1] Ferchault de Réaumur R.A., Idée générale des différentes manières dont on peut faire la porcelaine et quelles sont les véritables matières de celle de la Chine, *Mémoires Académie des Sciences*, Paris, **1727** ; Second mémoire sur la porcelaine ou suite des principes qui doivent conduire dans la composition des porcelaines de différents genres et qui établissent les caractères des matières fondantes qu'on ne peut choisir pour tenir lieu de celle qu'on emploie à la Chine, *ibid.*, **1729** ; Mémoire sur l'art de faire une nouvelle espèce de porcelaine par des moyens extrêmement simples et faciles ou de transformer le verre en porcelaine, *ibid.*, **1739**.
- [2] Colombar P., Analyse non destructive des objets d'art par méthodes spectroscopiques portables, *Techniques de l'Ingénieur, Recherche*, **2012**, RE217, p. 1.
- [3] <http://c2rmf.fr/analyser/un-laboratoire-de-haute-technologie-pour-les-collections-des-musees/aglae>
- [4] Colombar P., Analyse sans contact des céramiques anciennes par diffusion Raman, *L'Act. Chim.*, fév. **2003**, 263, p. 12.
- [5] Mialocq J.-C. (coord.), Chimie et patrimoine culturel, vol. 1, *L'Act. Chim.*, **2007**, 312-313, p. 5-117 ; Matières picturales, pigments, colorants et substances organiques, vol. 2, *L'Act. Chim.*, **2008**, 318, p. 7-57.
- [6] Dinh-Audouin M.-T., Jacquesy R.A., Olivier D., Rigny P. (coord.), *La Chimie et l'Art*, EDP Sciences, **2013**.
- [7] Delhaye M., Dhamelincourt P., Raman microprobe and microscope with laser excitation, *J. Raman Spectrosc.*, **1975**, 3, p. 33 ; Dhamelincourt P., Wallart F., Leclercq M., Nguyen A.T., Landon D.O., Laser Raman molecular microprobe, *Anal. Chem.*, **1979**, 51, p. A414 ; Colombar P., Une nouvelle technique d'analyse : la microsonde Raman, *L'Industrie Céramique*, **1979**, 734, p. 815 ; Numéro spécial « Compte rendu des Premières journées d'étude sur les applications de la microsonde Mole », *L'Act. Chim.*, avril **1980**, 71, www.lactualitechimique.org/numero/294-294?var_mode=calcul
- [8] Colombar P., Milande V., Lucas H., On-site Raman analysis of Medici porcelain, *J. Raman Spectrosc.*, **2004**, 35, p. 68 ; Vandenebee P., Edwards H.G.M., Jehlicka J., The role of mobile instrumentation in novel applications of Raman spectroscopy: archaeometry, geosciences, and forensics, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43, p. 2628.
- [9] Stanzani E., Bersani D., Lottici P.P., Colombar P., Analysis of artist's palette on a 16th century wood panel painting by portable and laboratory Raman instruments, *Vib. Spectrosc.*, **2016**, 85, p. 62.
- [10] Caggiani M.C., Colombar P., Testing of Raman spectroscopy as a non-invasive tool for the investigation of glass-protected pastels, *J. Raman Spectrosc.*, **2011**, 42, p. 790.
- [11] Colombar P., Tournié A., Caggiani M.C., Paris C., Pigments and enamelling/gilding technology of Mamluk mosque lamps and bottle, *J. Raman Spectrosc.*, **2012**, 43, p. 1975.
- [12] Caggiani M.C., Valloteau C., Colombar P., Inside the glassmaker technology: search of Raman criteria to discriminate between Emile Gallé and Philippe-Joseph Brocard enamels and pigment signatures, *J. Raman Spectrosc.*, **2014**, 45, p. 456.
- [13] Colombar P., La Sainte-Chapelle au laser, *La Recherche*, **2006**, 398, portfolio p. 68-73 ; Colombar P., Tournié A., On-site Raman identification and dating of ancient/modern stained glasses at the Sainte-Chapelle, Paris, *J. Cult. Herit.*, **2007**, 8, p. 242.
- [14] Fornacelli C., Colombar P., Turbanti Memmi I., Toward a Raman/FORS discrimination between Art Nouveau and contemporary stained glasses from Cd₂Se_{1-x} nanoparticles signatures, *J. Raman Spectrosc.*, **2015**, 46, p. 1129.
- [15] Colombar P., The use of metal nanoparticles to produce yellow, red and iridescent colour, from Bronze Age to present times in lustre pottery and glass: solid state chemistry, spectroscopy and nanostructure, *J. Nano Research*, **2009**, 8, p. 109.
- [16] Colombar P., Nano-optique, céramiques et verres nano-structurés, des pratiques millénaires, in *Regards croisés : quand les sciences archéologiques rencontrent l'innovation*, M. Balasse, P. Dillmann (coord.), Éditions des Archives Contemporaines (EAC), collection Sciences archéologiques, Paris, **2017** p. 99.
- [17] Simsek G., Casadio F., Colombar P., Faber K., Bellot-Gurlet L., Zelleke G., Milande V., Moinet E., On-site identification of earlier Meissen Böttger red stonewares using portable XRF: 1, body analysis, *J. Am. Ceram. Soc.*, **2014**, 97, p. 2745 ; Simsek G., Colombar P., Casadio F., Bellot-Gurlet L., Faber K., Zelleke G., Milande V., Tilliard L., On-site identification of earlier Böttger red stonewares using portable XRF/Raman instruments: 2, glaze and gilding analysis, *J. Am. Ceram. Soc.*, **2015**, 98, p. 3006.
- [18] Colombar P., Milande V., On site analysis of the earliest known Meissen porcelain and stoneware, *J. Raman Spectrosc.*, **2006**, 37, p. 606.
- [19] Panayotova S., Jackson D., Ricciardi P., *Colour, the art & science of illuminated manuscripts*, Harvey Miller Publishers, Londres, **2016**.
- [20] Vieira Ferreira L.F., Casimiro T.M., Colombar P., Portuguese tin-glazed earthenware from the 17th century: pigments and glazes characterization, *Spectrochim. Acta, Part A*, **2013**, 104, p. 437.



Dedicated Raw Material Analyzer

BRAVO - A new era of Handheld Raman Spectroscopy

- SSE™ – Sequentially Shifted Excitation mitigates fluorescence
- Duo LASER™ provides the highest sensitivity throughout a large spectral range including the CH-stretching region
- IntelliTip™ – automated recognition of measurement tips
- Class 1M Laser safe in all modes of operation
- Intuitive and guided safe touch screen operation

BRAVO makes Raman analysis accessible to everybody. New technologies especially designed for BRAVO provide an efficient verification of the widest range of materials. BRAVO supports the complete manufacturing process from raw material verification to finished product inspection with functionality that meets your requirements.

Contact us for more details www.bruker.com/bravo

Innovation with Integrity

RAMAN

- [21] Colombar P., The on-site/remote Raman analysis with portable instruments: a review of drawbacks and success in cultural heritage studies and other associated fields, *J. Raman Spectrosc.*, **2012**, 43, p. 1529.
- [22] Casadio F., Daher C., Bellot-Gurlet L., Raman spectroscopy of cultural heritage materials: overview of applications and new frontiers in instrumentation, sampling modalities, and data processing, *Top. Curr. Chem.*, **2016**, 374, p. 1.
- [23] Prinsloo L.C., Tournié A., Paris C., Colombar P., Smith B., The first *in-situ* Raman spectroscopic study of Bushman/San rock art in South Africa: procedures and preliminary results, *J. Raman Spectrosc.*, **2011**, 42, p. 399.
- [24] Mancini D., Percot A., Colombar P., Bellot-Gurlet L., en cours de rédaction.



P. Colombar

Philippe Colombar

(auteur correspondant)
est directeur de recherche au CNRS ; il co-dirige le pôle « Du nanomatériau au solide » du Laboratoire MONARIS (« De la Molécule au Nano-objets, Réactivité, Interactions et Spectroscopies »), UPMC Paris*.



L. Bellot-Gurlet

Ludovic Bellot-Gurlet

est professeur à l'UPMC ; il anime l'activité « Matériaux et Objets du Patrimoine » au Laboratoire MONARIS*, et est président du Groupe des Méthodes Pluridisciplinaires Contribuant à l'Archéologie (GMPCA).

* Laboratoire MONARIS, UMR 8233, Sorbonne Universités, Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, F-75252 Paris Cedex 05*.
Courriel : philippe.colombar@upmc.fr