

LA COULEUR DES ÉMAUX

Identification des céramiques anciennes par spectrométrie Raman

La spectroscopie Raman est une méthode optique qui analyse sans contact les pierres (semi)précieuses, les pigments picturaux, les verres et les céramiques... Grâce à leur source laser incorporée, les dernières générations de spectromètres sont transportables au cœur des musées. L'identification des objets peut se faire « *in situ* » à partir du spectre d'un tesson ou de la couverte d'une glaçure incolore¹, mais les informations les plus riches proviennent du spectre des émaux. L'équipe du Laboratoire de dynamique, interactions et réactivité² (LADIR), en collaboration avec le Laboratoire de la Manufacture nationale de Sèvres³, a permis de valider cette technique pour l'identification de porcelaines anciennes. Ils ont, en particulier, étudié des émaux de porcelaines tendres et dures des XVIII^e et XIX^e siècles.

La coloration d'un émail provient soit de la dissolution d'un ion dont la liaison chimique absorbe dans le visible (ion cuivreux par exemple), soit de la présence d'une phase colorée par des ions, (nano)cristalline dispersée dans l'émail incolore, cette phase ayant été incorporée dans l'émail (pigment). Pour un même ion, la couleur « exacte » dépend de la géométrie du site occupé par l'ion dans la phase cristalline ; de la présence dans son voisinage d'atomes ou de défauts spécifiques ; et de la cristallinité. C'est le cas par exemple du vert et du bleu égyptiens où le passage du turquoise au bleu se fait par cristallisation de la cuprorivaïte ($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$).

Identification Raman par les émaux colorés

La signature Raman identifie la ou les « phase(s) » colorante(s) (même pour des couleurs difficilement discernables à l'œil, obtenues en combinant différents éléments) par comparaison avec la « banque de spectres » élaborée à partir d'analyse de palettes d'émaux (voir photo ci-dessous). Toutes les phases à liaisons covalentes donnent des spectres Raman reconnaissables au premier coup d'œil et avec des temps de comptage allant de quelques secondes à quelques minutes, selon le spectromètre et l'échantillon. Le spectre Raman est très sensible à la taille et au degré de cristallinité des phases analysées.



Palette d'émaux.

- La couleur blanche peut résulter de la présence d'une sous-couche (engobe) ou d'un tesson blanc (l'émail surmontant étant transparent), ou bien provenir de la nano-précipitation d'une phase ayant un indice optique élevé : cassitérite (SnO_2), rutile (TiO_2), zircon (ZrSiO_4), voire zircone (ZrO_2).

¹ Voir CNRS-Info n° 387, octobre-novembre 2000, p. 11.

² CNRS-Université Paris 6.

³ Madame Françoise Trepoz et Messieurs Antoine d'Albis et Xavier Faurel.

• La couleur verte peut être due à la présence d'ions spécifiques (cuivre, chrome) ou de leur combinaison (ferreux, bleu et ferrique, jaune-rouge), ou bien de pigments (vert Victoria à base de chrome) seuls ou combinés (sous-couche d'émail bleu à base de cobalt).

• Le jaune peut être un jaune de Naples ($Pb_2Sb_2O_7$) un mélange d'oxydes de fer, un uranate de plomb.

Toutes ces combinaisons identifiables par leur spectre Raman constituent une signature caractéristique. Un spectre peut aussi être la démonstration claire d'une imitation, certains éléments chimiques et nombre de pigments datant du XIX^e ou même seulement du XX^e siècle.

Pour en savoir plus :

• Ph. Colomban et Françoise Treppoz. Identification of ancient and modern European porcelains by Raman macro- and micro-spectroscopy. *J. Raman Spectroscopy* 2001, 32, sous-presses.

• Philippe Colomban, Gérard Sagon et Xavier Faurel. Différentiation of ancient ceramics from the Raman spectra of their colored glazes and paintings. *J. Raman Spectroscopy* 2001, 32, sous-presses.

• Porcelaines vietnamiennes. *Pour la science*. n° 278 (Décembre 2000), p. 17.

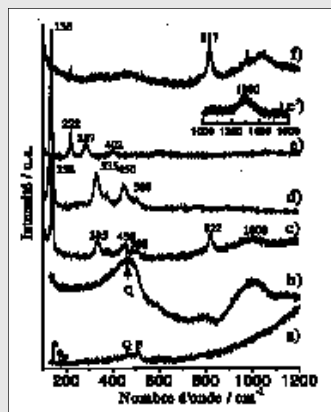
• Antoine d'Albis. *Dossier de l'Art*, « Sèvres », n° 54, 1999.

CE BOL DATE-T-IL DU XVIII^e SIÈCLE ?

La figure ci-dessous présente le jeu de spectres pour répondre à la question. À l'œil, ce bol (photo) semble être une pâte tendre. Or, le spectre du tesson (a) et celui de la couverte (b) sont vraiment ceux d'une pâte dure. Aucune des bandes caractéristiques d'une pâte tendre n'est observée. L'émail vert (c) est obtenu par superposition d'un émail bleu aussi utilisé pour la fleur bleue (f) et recouvert par des grains de jaune de Naples (d). Deux types de rouge sont utilisés : l'un plutôt rose (grosse fleur) ne donne pas de spectre caractéristique (c'est sans doute un rouge à l'or) alors que le second (festons près du bord, e-e') donne le spectre d'un rouge de fer (hématite). Tous ces émaux sont compatibles avec une production du XVIII^e siècle.



© CNRS, LADIR. Photo : Philippe Colomban.



Spectre Raman correspondant au bol.

Un bol du XVIII^e siècle ?

Contact chercheur :
Philippe COLOMBAN,
Laboratoire de dynamique,
interactions et réactivité
(LADIR),
CNRS-Université Paris 6,
mél : Philippe.Colomban@
glvt-cnrs.fr

Contact département
des Sciences chimiques
du CNRS :
Laurence MORDENTI,
tél. : 01 44 96 41 09
mél : laurence.mordenti@
cnrs-dir.fr